

03060

7

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**DIRECCIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
ENTIDAD: INSTITUTO DE GEOFÍSICA**

**INTERACCIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS CON  
ARSÉNICO CON ROCAS CALIZAS DE ZIMAPAN, HIDALGO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**(GEOLOGÍA AMBIENTAL)**

**PRESENTA:**

**FRANCISCO MARTÍN ROMERO**

2000

281075



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **AGRADECIMIENTOS:**

Manifiesto mi agradecimiento a:

A la Organización de los Estados Americanos (OEA), por su apoyo económico para la realización de estudios al nivel de maestría, dentro del Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra, en el Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Dra. María Aurora Armienta Hernández por su asesoría, dirección y todo el apoyo que me brindó para la realización de este trabajo de tesis.

A los miembros del jurado examinador, por sus valiosas observaciones durante la revisión de la tesis:

Dra. Ofelia Morton B.

Dr. Ramiro Rodríguez

Dr. Alejandro Carrillo Ch.

Dr. Rafael Huizar

A la Q.F.B. Olivia Cruz Ronquillo y la M. en C. Nora Cisneros por su apoyo en el trabajo de laboratorio, par la determinación de arsénico.

Al Quím. Rufino Lozano S. y a la M. en C. María Angélica Arias H., del Instituto de Geología por su apoyo en los análisis de Fluorescencia y Difracción de rayos X.

# INDICE

Páginas

Resumen

## I. INTRODUCCIÓN

1.1	Ubicación del área de estudio	1
1.2	Planteamiento del problema	2-3
1.3	El arsénico	3-4
1.4	Hipótesis de trabajo	4-7
1.5	Síntesis de estudios realizados en el área de Zimapán	7-8
1.6	Aspectos económicos	8-10
1.7	Objetivos	10-11
1.8	Metodología	11

## II. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL ÁREA DE ESTUDIO

2.1	Topografía y red de drenaje	12
2.2	Geología	12-18
2.3	Rasgos estructurales	19-21
2.4	Aspectos hidrogeológicos	21-25

## III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL FENÓMENO DE ADSORCIÓN

3.1	Generalidades	26-27
3.2	Modelos de adsorción	27-29
3.3	Minerales con propiedades adsorbentes	29-38
3.4	Adsorción química de aniones y cationes	38-44

## IV. MÉTODOS Y EXPERIMENTACIÓN

4.1	Muestreo	45
4.2	Trabajos de laboratorio	45-54

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1	Composición química y mineralógica de las muestras M1, M2 y M3	55-56
5.2	Identificación de posibles superficies de adsorción, mediante la determinación del pH del punto de carga cero (PZC), a través de titulaciones ácido-base en las muestras de interés	57-63
5.3	Resultados y discusión de los experimentos de adsorción en lotes	64-76

## VI. MODELACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN

6.1	Datos requerido por el programa MINTEQA2, para la modelación	77-79
-----	--	-------

6.2	Resultados de la modelación de los datos experimentales Modelo de Capacitancia Constante (MCC)	79-85
VII.	CONCLUSIONES	86-88
VIII.	RECOMENDACIONES	88
IX	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89-93
X.	ANEXOS	94
Anexo No. 1	Análisis de contenido de As por Absorción Atómica con Horno de Grafito (contenido de As total para muestras de roca M1, M2 y M3)	
Anexo No. 2	Análisis de contenido de As, por Absorción Atómica con Horno de Grafito (Experimentos de adsorción a diferente relación agua – material para las muestras M1, M2 y M3)	
Anexo No. 3	Análisis de contenido de As por Absorción Atómica con Horno de Grafito (experimentos de adsorción a diferente pH de adsorción para las muestras M1 y M2 )	
Anexo No. 4	Análisis de contenido de As por Absorción Atómica con Generación de Hidruros (experimentos de adsorción a diferente pH de adsorción para las muestras M3 y MIII)	
Anexo No. 5	Análisis de contenido de As por el método de Colorimetría (experimentos de adsorción a diferente pH del agua para la muestra M2)	
Anexo No. 6	Modelación de resultados experimentales de adsorción en M1, M2 y M3 a diferente relación agua – material.	
Anexo No. 7	Modelación de resultados experimentales de adsorción en M1, a diferente pH de adsorción	
Anexo No. 8	Modelación de resultados experimentales de adsorción en M2, a diferente pH de adsorción.	
Anexo No. 9	Modelación de resultados experimentales de adsorción en M3, a diferente pH de adsorción	
Anexo No. 10	Modelación de resultados experimentales de adsorción en M2, a diferente pH del agua	

## Índice de Figuras

No.		páginas
1	Esquema de Ubicación del Valle de Zimapán	1
2	Diagrama Eh-pH de especies de As, en muestras de aguas subterráneas del Valle de Zimapán	7
3	Mapa topográfico del área de Zimapán	16
4	Mapa geológico del área de Zimapán	17
5	Columna estratigráfica del área de Zimapán	18
6	Rasgos hidrogeológicos y ubicación de actividad minera en el Valle de Zimapán	25
7	Modelos de complejos de superficie	29
8	Representación esquemática de una sección transversal de un óxido metálico	29
9	Gráfica de cargas de superficies en dependencia del pH y la fuerza iónica (I)	35
10	Titulación para determinar el PZC de un material heterogéneo	36
11	Adsorción de algunos aniones en función del pH en superficies de oxi-hidróxidos de Fe	38
12	Adsorción de algunos aniones en función del pH en superficies de calcita	39
13 a, b	Adsorción de arseniatos en función del pH en superficies de oxi-hidróxidos de Fe	40
13 c, d	Adsorción de arseniatos en función del pH en superficies de arcillas	42
14	Adsorción de cationes en función del pH en superficies de oxi-hidróxidos de Fe	44
15	Adsorción de cationes en función del pH en superficies de calcita	44

No.		páginas
16	Curvas de titulación para muestra M1 a diferentes fuerzas iónicas	59
17	Curvas de titulación para muestra M2 a diferentes fuerzas iónicas	60
18	Curvas de titulación para muestra MII a diferentes fuerzas iónicas	61
19	Curvas de titulación para muestra M3 a diferentes fuerzas iónicas	62
20	Curvas de titulación para muestra MIII a diferentes fuerzas iónicas	63
21	Gráfica de adsorción de As en dependencia de la relación agua - material para diferentes muestras (M1, M2 y M3)	65
22 a, b	Gráfica de adsorción de As en dependencia del pH para diferentes muestras (M1, M2, M3 y MIII)	69, 72
23	Gráfica de adsorción de As en dependencia del pH del agua antes de entrar en contacto con el material (M2)	76
24	Resultados de la modelación de los datos experimentales de adsorción en M1, M2 y M3 para diferentes escenarios de relación: agua material	80
25	Resultados de la modelación de los datos experimentales de adsorción en M1, M2 y M3 en dependencia del pH	82
26	Resultados de la modelación de los datos experimentales de adsorción en M2 para diferentes pH del agua antes de entrar en contacto con el material	84

## Índice de Tablas

No.		páginas
1	Valores de conductividad hidráulica para rocas carbonatadas fracturadas en el área de Zimapán y valores reportados en la literatura	23
2	Recopilación de valores de PZC de diferentes minerales	33
3	Diferentes escenarios de relación resultados de relación agua-material para experimentos de adsorción	53
4	Composición química y mineralógica de M1, M2 y M3	56
5	Posibles superficies de adsorción en las muestras analizadas	57
6	Resultados de la titulación ácido-base para la muestra M1	59
7	Resultados de la titulación ácido-base para la muestra M2	60
8	Resultados de la titulación ácido-base para la muestra MII	61
9	Resultados de la titulación ácido-base para la muestra M3	62
10	Resultados de la titulación ácido-base para la muestra MIII	63
11 a	Condiciones de los experimentos de adsorción en M1, M2 y M3	64
11 b	Resultados de adsorción en dependencia de la cantidad de material utilizado en los experimentos (M1, M2 y M3)	65
12 a, b	Resultados de adsorción en M1, M2, M3 y MII en dependencia del pH	68, 71
13	Resultados de adsorción con aguas a diferentes pH antes de entrar en contacto con el material (M2)	75
14	Posibles reacciones necesarias para la formación de complejos de superficie	78
15	Valores de área de superficie en dependencia del tamaño de de las partículas	79
16	Resultados de la modelación en M1, M2 y M3, en dependencia de la relación agua – material	79

## RESUMEN

Las rocas calizas de las formaciones Tamaulipas y Soyatal, presentan una amplia distribución en el área de Zimapán y poseen características geoquímicas que las hacen capaces de retener arsénico disuelto en agua, por lo que podrían ocupar un lugar importante en el control de la contaminación de las aguas subterráneas por arsénico en el Valle de Zimapán.

La determinación del pH del punto de carga cero ( $pH_{PZC}$ ) mediante titulaciones ácido-base y los resultados de los experimentos de adsorción en lotes, indican que lo más probable es que las superficies de minerales de calcita y oxi-hidróxidos de Fe, sean las responsables de la retención del arsénico, disuelto en agua, en las rocas calizas de Zimapán.

En el presente trabajo ha sido demostrado que:

- La retención del arsénico en las rocas calizas es directamente proporcional a la cantidad de material que está en interacción con el agua contaminada: la mayor cantidad de arsénico retenido en las muestras (65.9 % – 92.2 %, de 3.46 mg/l de As), ocurre en la relación de 20 ml agua – 10 g de material. En la relación de 20 ml de agua – 1g de material, ocurre una adsorción intermedia de 46.5 % - 65.9 % (de 3.46 mg/l de As). La menor cantidad de arsénico retenido en las muestras ( 1.2 – 17.1%, de 3.46 mg/l de As) ocurre en la relación de 20ml de agua – 0.1 g de material.
- El proceso de retención de arsénico en las rocas calizas de Zimapán depende del pH y de la composición de las mismas: En la muestra M1 (1.8% de calcita y 17.2% de oxi-hidróxidos de Fe) la adsorción alcanza el valor máximo (90%, de 4.2 mg/l de As) a  $pH = 8.3$  y el mínimo (0%, de 4.2 mg/l de As) a  $pH = 10.5$ . En la muestra M2 (90.58% de calcita y 0.57% de oxi-hidróxidos de Fe) la adsorción alcanza el valor máximo (99%, de 4.2 mg/l de As) a  $pH = 10.8$  y el mínimo (75.4%, de 4.2 mg/l de As) a  $pH = 7.4$ . En la muestra M3 (59.13% de calcita y 1.847% de oxi-hidróxido de Fe) la adsorción alcanza el valor máximo (99.7% de 3.9 mg/l de As) a  $pH = 10.5$  y el mínimo (35.3% de 3.9 mg/l de As) a  $pH = 7.0$
- El Modelo de Capacitancia Constante (MCC) refleja muy bien los datos experimentales para las muestras M1 y M3, pero para la muestra M2 (con mayor contenido de calcita: 90.58%), indica que la retención experimental es mayor que la adsorción teórica (modelado) hasta un 20%; lo cual sucede en los diferentes experimentos realizados. De esto se interpreta que en la retención del arsénico en las muestras M1 y M3, el mecanismo fundamental corresponde a la adsorción, y en la muestra M2, además de la adsorción puede tener lugar otro mecanismo como por ejemplo el de la precipitación.

El objetivo principal de este trabajo ha sido demostrar que las rocas calizas de Zimapán son eficientes para retener el arsénico disuelto en agua, pero no ha sido demostrado el mecanismo por el cual lo hacen, sin embargo desde el punto de vista teórico, la adsorción puede ser el mecanismo principal para hacerlo.

# I. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Ubicación del área de estudio

El área del presente estudio se ubica entre las coordenadas geográficas  $20^{\circ} 40'$  -  $20^{\circ} 50'$  latitud norte y  $99^{\circ} 20'$  -  $99^{\circ} 30'$  longitud oeste (2287000 - 2302000 N y 450000 y 465000 E en coordenadas UTM), que corresponde al Valle de Zimapán, situado sobre la carretera México-Laredo a unos 200 Km. al N de México D.F., en el occidente del estado de Hidalgo y al SE de la parte central de la República Mexicana (Fig. 1).

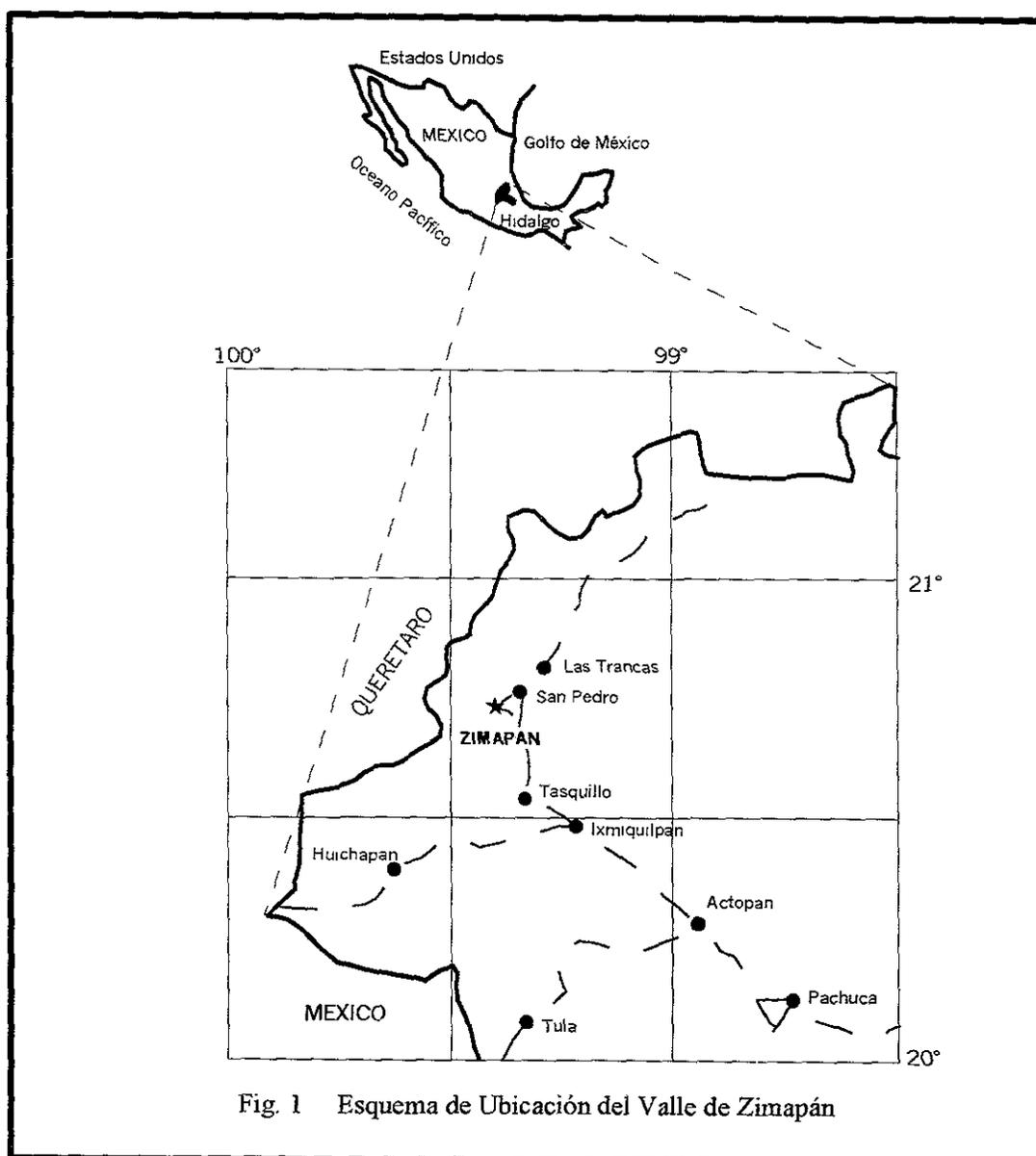


Fig. 1 Esquema de Ubicación del Valle de Zimapán

## 1.2 Planteamiento del problema:

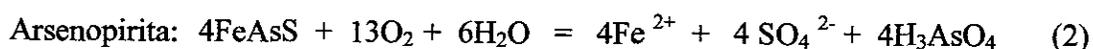
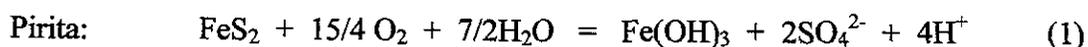
En principio, cualquier material geológico que contiene sulfuros es una fuente potencial de Drenaje Ácido (DA). Hay registros de existencia de DA en sitios donde han sido explotadas minas de cobre, zinc, plata, plomo y de carbón. (Gray, 1997). El Drenaje Ácido se forma al estar en contacto el material que contiene sulfuros con aguas subterráneas o superficiales en presencia de oxígeno. El DA consiste en aguas ácidas que son producto de reacciones químicas de oxidación, las cuales son propiciadas y aceleradas por la presencia de oxígeno y la acción bacteriológica. La oxidación de los sulfuros, provoca la generación de acidez y la liberación de los metales pesados que originalmente se encuentran inmóviles en la estructura cristalina de los sulfuros tales como: pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}_2$ ), bornita ( $\text{CuFeS}_4$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), etc.

El distrito minero de Zimapán, se caracteriza por la abundante presencia de cuerpos mineralizados ricos en sulfuros emplazados en formaciones calcáreas fracturadas y distribuidos en un radio de unos 12 Km. alrededor del centro del poblado del Valle de Zimapán. Esta característica ha determinado que la principal actividad económica sea la minería, la cual dio inicio en los años de 1576 (Yta y Moreno, 1997), lo que significa que durante más de 400 años se han explotado los yacimientos de la zona (Ag, Cu, Pb y Zn).

A inicios de 1992, se detectó contaminación de las aguas subterráneas del Valle de Zimapán por arsénico (Armienta et al., 1995). El origen de la contaminación de las aguas subterráneas de Zimapán puede ser explicado por los siguientes aspectos:

- a. La naturaleza geológica y estructural en el área han favorecido los procesos de oxidación de cuerpos mineralizados ricos en sulfuros.
- b. La actividad minera durante más de 400 años, además de haber generado utilidades, produjo una gran cantidad (no cuantificada) de desechos mineros tales como jales, terreros y escorias de fundición, los que han estado expuestos a la intemperie, favoreciendo los procesos de oxidación en los sulfuros presentes en los desechos.
- c. Una gran cantidad (no cuantificada) de obras mineras de exploración y explotación, que han facilitado y acelerado el contacto de los sulfuros de los cuerpos mineralizados con aguas meteóricas y oxígeno para favorecer los procesos de oxidación de dichos sulfuros.

Los procesos de oxidación de los sulfuros (pirita y arsenopirita), ocurren en condiciones normales de presión y temperatura, mediante las reacciones (1) y (2):



La acidez generada por las reacciones de oxidación de los sulfuros (1) y (2), es controlada por la abundante presencia de rocas carbonatadas, sin embargo quedan liberados en el ambiente los metales y sulfatos, provocando la presencia de altas concentraciones de arsénico y sulfatos en las aguas subterráneas del Valle de Zimapán, que es la única fuente de abastecimiento de agua

potable para la población, por lo que es de mucha importancia conocer los controles que determinan la presencia y movilidad del arsénico en estas aguas.

### 1.3 El Arsénico

El arsénico es un elemento tóxico y la vía de exposición para los humanos es por agua y aire (Fergusson, 1990). Comúnmente se encuentra en concentraciones al nivel de trazas en alimentos y agua. Estudios realizados en los Estados Unidos Mexicanos, reportan concentraciones de As en agua potable de hasta 1.0 mg/l en el área de Zimapán (Armienta y Rodríguez, 1995) y hasta 0.624 mg/l en la región Lagunera (Del Razo et al., 1990). El nivel de concentración máxima permisible, reconocido a nivel mundial para agua potable es de 0.05 mg/l, de tal manera que en el área de Zimapán se presentan concentraciones 20 veces más altas que este límite.

Los diferentes compuestos del arsénico varían significativamente en su toxicidad para los mamíferos, el más tóxico es el hidruro arsenioso, seguido en grado de toxicidad por los componentes inorgánicos trivalentes y orgánicos trivalentes; inorgánicos pentavalentes y orgánicos pentavalentes (Gorby, 1994).

Los efectos por intoxicación masiva o dosis fatal con 200 a 300 mg de trióxido de arsénico en un periodo corto se manifiestan principalmente en el sistema gastrointestinal que incluye constricción de la tráquea, dificultad al tragar, molestia abdominal, náusea, vómito, dolor en el pecho y diarrea. En dosis mayores produce convulsiones, coma y hasta la muerte por paro cardíaco (Environmental Protection Agency, 1980).

La exposición crónica provoca mal funcionamiento cardiovascular, carcinomas dérmicos y efectos neurológicos. Entre los órganos más afectados están la piel, membranas mucosas y sistema nervioso periférico. Los daños en la piel se manifiestan con dermatitis, ocasionalmente erupciones vesiculares, melanosis, hiperqueratosis e hiperhidrosis. Las membranas mucosas presentan irritación, en los ojos se manifiesta con conjuntivitis y en la nariz con rinitis y hasta perforación del tabique nasal. En el sistema nervioso se producen alteraciones en las extremidades con dolor, punzadas y picazón, debilidad muscular cercana a la parálisis, encefalopatía y cefaleas crónicas (Gorby, 1994).

El problema ocasionado por el arsénico es de carácter mundial: Se han reportado elevadas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas de Nueva Escocia, Canadá producto del intemperismo en pilas de desechos mineros (jales) que contienen arsenopirita. En el oeste de los Estados Unidos es común encontrar altas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas, asociadas con áreas de actividad geotérmica y minera (Fetter, 1993). La presencia de arsénico en el agua constituye también un problema en Chile, Argentina, Taiwán y Tailandia. Recientes publicaciones en la revista *Science* afirman que dos millones de habitantes de la India beben agua con As, de los cuales 200 mil presentan síntomas de hidroarsenicismo, principalmente hiperqueratosis y cáncer de piel. En México se calcula que 16 millones de individuos beben agua con arsénico y se han reportado casos de hidroarsenicismo en la Comarca Lagunera, en Zimapán Hidalgo, en Chihuahua y Durango<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> (<http://www.biomedicas.unam.mx/html/period97/sep5.htm>).

El arsénico puede existir como especies con diferentes estados de oxidación (V, III, O). Las especies disueltas en agua más importantes son los arseniatos, con estado de oxidación V ( $H_nAsO_4^{3-n}$ ) y los arsenitos, con estado de oxidación III ( $H_nAsO_3^{2-n}$ ). Ambas especies pueden existir en un amplio rango de pH, pero en condiciones oxidantes la especie que predomina es la de los arseniatos; mientras que en ambientes reductores, predominan los arsenitos.

En el Valle de Zimapán, de acuerdo a las condiciones predominantes de oxidación-reducción y acidez (Eh entre 0.4 – 0.6 V y pH entre 6 y 8), obtenidas de los trabajos de Armienta y otros (1993 – 1997) la especie de arsénico soluble en las aguas subterráneas, que predomina, es la de los arseniatos en sus formas  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$  de acuerdo al diagrama de pH – Eh (Fig. 2), presentado por Welch y otros (Fetter, 1993). En las aguas subterráneas de los pozos que forman parte de la red de abastecimiento de agua potable para la población de Zimapán, se han reportado altas concentraciones de arseniatos, por lo cual es de mucha importancia conocer los controles que determinan la presencia y movilidad del arsénico en estas aguas, lo que podría permitir buscar alternativas de solución al problema.

#### **1.4 Hipótesis de trabajo:**

Las especies de arsénico disueltas en las aguas subterráneas del Valle de Zimapán son los arseniatos, cuya existencia y movilidad pueden estar controlados por diferentes procesos hidrogeoquímicos entre los que se pueden mencionar:

- Reacciones de Oxidación – Reducción
- Reacciones de Precipitación
- Sorción: Incluye los fenómenos de Adsorción, Absorción e Intercambio Iónico

##### **a. Reacciones de Oxidación – Reducción**

Las condiciones dominantes en el Valle de Zimapán son oxidantes, lo que hace posible la oxidación del mineral que contiene arsénico (arsenopirita), de acuerdo a la reacción (2).

El arsénico contenido dentro de la estructura cristalina de la arsenopirita, es liberado al ambiente en forma de arseniatos, los cuales son solubles en agua, provocando de esta manera altas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas del Valle de Zimapán.

Es muy común que las especies de arsénico disueltas en aguas subterráneas, sean adsorbidas por superficies de oxi-hidróxidos de Fe y en caso de existir condiciones reductoras (no es el caso de Zimapán), éstas pueden ser liberadas al ambiente (Nickolson et al., 1998).

## b. Precipitación

El proceso de precipitación, probablemente, no tiene ningún efecto en el control hidrogeoquímico de la contaminación de las aguas subterráneas en el Valle de Zimapán, si se toman en cuenta los siguientes aspectos:

- Desde el punto de vista termodinámico, la reacción (2) es espontánea a la derecha en condiciones estándares de presión y temperatura ( $\Delta G^0_f = -1127.98$ ), por lo que es imposible que al mismo tiempo ocurra hacia la izquierda (que a partir de la especie de As disuelta en agua ( $H_3AsO_4$ ) se precipite arsenopirita ( $FeAsS$ )).
- La abundancia de iones de calcio, sería favorable para la precipitación de arseniatos de calcio  $Ca_3(AsO_4)_2$ , sin embargo el programa WATEQ4F calcula índices de saturación negativos para este compuesto (para las muestras de agua analizadas por Armienta et al., 1993) lo que indica insaturación de arseniato de calcio y por lo tanto imposibilidad de precipitación de arseniatos de calcio. Se ha reportado que la precipitación de arseniato de calcio ocurre a pH de 11 – 12 (Reardon et al., 1993), lo que es lógico ya que para que exista la especie  $Ca_3(AsO_4)_2$ , es necesario que exista la especie disuelta de arsénico  $AsO_4^{3-}$ , la cual se forma en ambientes alcalinos (pH > 11) que no ocurren en El Valle de Zimapán (Fig. 2).

Considerando que las calcitas (minerales predominantes en las rocas calizas, de amplia distribución en la zona de estudio), poseen una superficie muy dinámica y se están disolviendo y reprecipitando continuamente (Drever, – comunicación personal-) no se puede descartar que los arseniatos disueltos en las aguas sean retenidos en este proceso y coprecipiten en la superficie de las calcitas, lo cual sería un mecanismo muy ligado al fenómeno de sorción, que se explica a continuación.

## c. Fenómenos de Sorción

Los fenómenos de Sorción incluyen la adsorción, la absorción y el intercambio iónico. La adsorción indica que los solutos se adhieren a las superficies de sólidos; la absorción en cambio sugiere que los solutos se introducen dentro de las superficies de los sólidos y el intercambio iónico involucra la sustitución de un soluto por otro en la superficie del sólido.

El concepto de adsorción, generalmente, se entiende en un sentido más amplio que el expuesto anteriormente, por ejemplo Drever (1997), señala que hablar de intercambio iónico equivale a hablar de adsorción electrostática. Fuller et al., (1992), denomina “adsorción” al fenómeno de retención de arseniatos durante la formación de ferrohidritas (coprecipitación).

El fenómeno de adsorción es considerado el proceso químico más importante que afecta el movimiento de contaminantes en las aguas subterráneas (Drever, 1997). Mediante este proceso los arseniatos pueden ser arrancados de la fase líquida y retenidos en superficies minerales, cargadas positivamente, por enlaces químicos que permiten la formación de nuevos compuestos conocidos como complejos de superficie.

Los minerales tienen la capacidad de retener a los aniones cuando el pH del agua es menor que su pH del punto de carga cero  $pH_{PZC}$  (la superficie se carga positivamente) y retienen a los cationes cuando el pH del agua es mayor que su  $pH_{PZC}$  (la superficie se carga negativamente). En la mayoría de las aguas subterráneas con  $pH = 6 - 9$ , las superficies minerales que se pueden cargar positivamente y tener capacidad para retener en sus superficies especies cargadas negativamente (arseniatos) se destacan las superficies de oxi-hidróxidos de Fe, Al y de carbonatos, cuyos PZC son mayores que el pH de las aguas subterráneas (Appelo, 1993).

Sin embargo, algunos autores (Manning and Goldberg, 1997; Frost and Griffin, 1976) reportan la adsorción de arseniatos en superficies de minerales de arcilla (caolinita, illita, montmorillonita). A pesar de que el punto de carga cero (PZC) de los minerales de arcilla es muy bajo (2 - 4), lo que indica que en presencia de aguas con pH mayores de 5 se cargan negativamente, los grupos de  $Al(OH)_3$  presentes en estos minerales, los hacen capaces de adsorber aniones, al aumentar el PZC de las capas superficiales de los mismos.

En la literatura se ha reportado ampliamente el buen desempeño de las superficies de los oxi-hidróxidos de Fe como excelentes adsorbentes de especies de arsénico, siendo más fuertemente adsorbida la especie de los arseniatos (Xu et al., 1991; Fuller et al., 1992; Fetter, 1993; Bowel, 1994; Van Der Hoek et al., 1994; Sun and Doner, 1998). Se puede entonces, interpretar que la existencia y movilidad de especies de arsénico disueltas en las aguas pueden estar limitadas por la presencia de superficies de oxi-hidróxidos de Fe, los cuales son estables en un amplio rango de Eh - pH.

Los carbonatos, como superficies adsorbentes de especies de arsénico, han sido poco estudiados. En la literatura es reportado el buen desempeño de calcitas como superficies sorbentes de aniones ( $SeO_3^{2-}$  y  $PO_4^{3-}$ ) y cationes metálicos (McBride, 1980; Davis et al., 1987; Zachara et al., 1991; Cowan et al., 1991).

Se ha reportado el buen desempeño de  $Ca(OH)_2$ , como adsorbentes de arseniatos (Mahuli et al., 1997; Van Der Hoek et al., 1994; Satish et al., 1998). La portlandita  $Ca(OH)_2$ , presenta en su superficie el grupo funcional Ca-OH (Satish et al., 1998), que es el mismo grupo funcional que se forma en las superficies de la calcita cuando interacciona con el agua (Stipp and Hochella, 1991).

En la literatura se reporta que la presencia de la calcita reduce considerablemente la cantidad de arsénico disuelto en agua, aunque no se define con certeza, los mecanismos por los cuales se lleva a cabo tal reducción (Satish et al., 1998). Algunos autores afirman que el mecanismo por el cual la presencia de calcita inmoviliza especies de arsénico, es a través de la precipitación de arseniato de calcio (Bothe et al., 1999). Sin embargo, Van Cappellen et al., (1993) han presentado un modelo de complejación de superficie en carbonatos y concluyen que los minerales de carbonatos son capaces de adsorber en su superficie tanto aniones como cationes, vía la formación de complejos de superficie.

Por lo expuesto anteriormente (1.4. a,b,c), se considera que la adsorción del arsénico en las superficies minerales de oxi-hidróxidos de Fe, calcita y probablemente minerales de arcilla (si estuvieran presentes), es el principal control hidrogeoquímico que puede influir en la presencia y movilidad del arsénico en las aguas subterráneas del Valle de Zimapán.

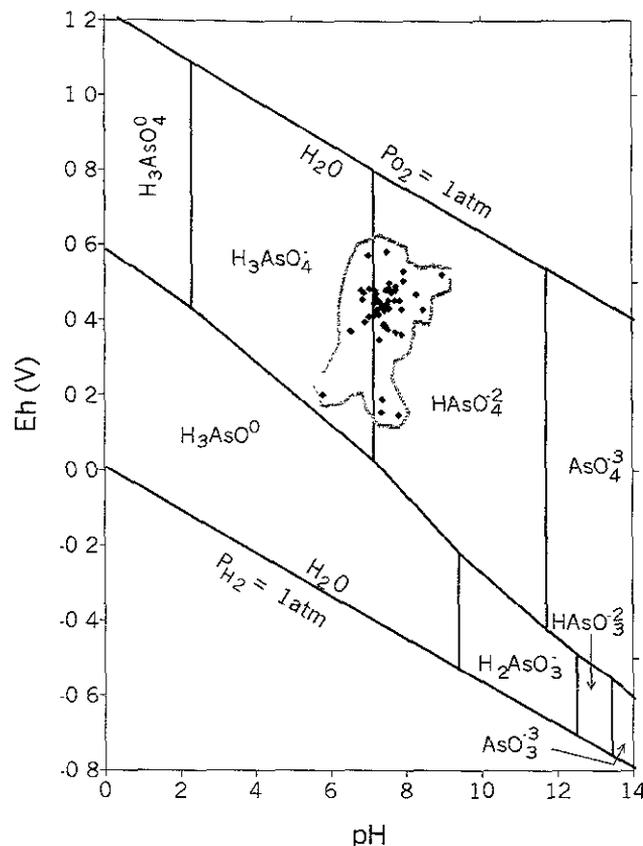


Fig. N 2: Diagrama Eh - pH de especies de arsénico en muestras de aguas subterráneas de El Valle de Zimapán (Diagrama tomado de Welch et al., citado en Fetter, 1993)

### 1.5 Síntesis de estudios realizados en el área de Zimapán

- 1956: Simons y Mapes definen los principales rasgos geológicos y estructurales de Zimapán
- 1982: Carrillo y Suter realizan estudios de tectónica en los alrededores de Zimapán
- 1991: García y Querol hacen una descripción de los depósitos minerales del distrito Zimapán
- 1992: En estudios acerca de la calidad del agua en Zimapán, se detecta que las aguas subterráneas del Valle de Zimapán tienen altas concentraciones de arsénico (Armienta et al., 1997)
- 1993 – 1997: Armienta y Rodríguez hacen una evaluación de los niveles y distribución del As en las aguas subterráneas de Zimapán e identifican las posibles fuentes de contaminación.

1996 – 1998: Se realizan diferentes trabajos que producen varias tesis de diferente nivel:

- Ramos, (1996) realiza estudios con el fin definir los parámetros estructurales que controlan la hidrodinámica de las aguas subterráneas en Zimapán.
- Tichenor, (1996) realiza trabajos para caracterización química de las aguas en los diferentes tipos de roca.
- García, (1997) define la distribución y especiación de As en los sedimentos fluviales del río Tolimán y concluye que gran parte del arsénico total está asociado a carbonatos y a óxidos de Fe y Mn.
- Gurdak, (1997) realiza una caracterización geoquímica de las aguas subterráneas contaminadas por arsénico en Zimapán.
- Pereira, (1998) realiza un estudio estructural en la zona del Barrón al NE de Zimapán

Los diferentes estudios acerca de la contaminación de las aguas subterráneas en Zimapán, indican que la fuente de contaminación es de origen: a) natural (manifestaciones mineralizadas ricas en sulfuros) y b) antrópica (actividad minera). La particularidad de existir fuentes dispersas de contaminación, unido a las condiciones estructurales propias del área de estudio, hace que la distribución del As en las aguas subterráneas no siga un patrón definido, lo que obliga a pensar que su distribución debe estar controlada por diversos mecanismos entre los que pueden destacar las condiciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas.

## **1.6 Aspectos Económicos**

Zimapán tiene una gran historia minera por su producción de plata, plomo, zinc. Su papel como distrito Minero se remonta a la época virreinal, en la cual los españoles fundaron ciudades en los alrededores de las minas. En el año de 1576 se inició el asentamiento español en los alrededores de las minas de Tolimán y Monse, correspondientes a las minas de Carrizal y el Monte (Yta y Moreno, 1997), explotando en sus inicios: Ag, Pb, Zn principalmente.

Los yacimientos del distrito Minero de Zimapán guardan una estrecha relación con los cuerpos intrusivos de monzonita y cuarzomonzonita, pudiendo agruparse en dos tipos estructurales generales (Simons y Mapes, 1956.): yacimientos de reemplazamientos en caliza y caliza arcillosa y yacimientos en forma de vetas.

### **a. Santa Gorgonia – San Pascual:**

Localizada a unos 5 Km. al NW de Zimapán. Las estructuras mineralizadas son vetas irregulares con rumbo NW30 y buzamiento al SW con 70 – 80° emplazadas en fracturas de la formación Fanglomerado El Morro y en rocas de la formación Las Espinas y Soyatal. Las relaciones litológicas evidencian que este tipo de yacimiento está en relación con el evento hidrotermal volcánico terciario, y la mineralogía lo ubica en paragénesis de baja temperatura. La mineralogía de las vetas es muy simple y la galena y la esfalerita son los únicos sulfuros abundantes; la pirita

es escasa y la calcopirita y arsenopirita muy raras. La calcita es el único mineral de ganga, exceptuando pequeñas cantidades de cuarzo blanco (Simons y Mapes, 1956.).

La minería estuvo activa en la zona de Santa Gorgonia hasta la década de los cincuenta, dejando más de 130 obras mineras antiguas. Actualmente la minería se desarrolla a nivel de gambusinaje. Como ejemplo de desarrollo minero en esta zona, está la mina Santa Gorgonia, de 220 m de profundidad y 200 m de avance horizontal, con numerosos rebajes y tres niveles principales que comunican hacia el norte con el socavón Providencia (Yta y Moreno, 1997). Potencialmente estas obras estarían permitiendo y acelerando la exposición de sulfuros a las aguas meteóricas y al oxígeno atmosférico que son los causantes de la oxidación de los sulfuros y en consecuencia de la generación de acidez y liberación de metales pesados al ambiente.

#### **b. El Carrizal:**

Las minas de El Carrizal se encuentran a unos 9 – 10 Km. al NW de Zimapán. Son yacimientos de reemplazamientos, morfológicamente asociados a chimeneas de dimensiones variables, vetas y mantos, los cuales están relacionados entre sí. La morfología de la mineralización y su relación de contacto con los intrusivos ubican la mineralización de El Carrizal como un skarn. Los depósitos ocurren en el flanco del anticlinal San Rafael (parte del Anticlinorio El Piñón) que tiene un rumbo NW30°, paralelo a este plegamiento hay abundantes fracturas que están controlando el emplazamiento de los cuerpos vetiformes.

La mineralogía en las minas de El Carrizal está compuesta principalmente por galena y esfalerita, seguida de pirita, calcopirita, arsenopirita, pirrotita, bornita, estibinita.

No es posible cuantificar las obras mineras antiguas y activas en la zona de las Minas de El Carrizal, pero éstas incluyen socavones, galerías y chimeneas entre otras.

Las obras mineras actúan como receptores de las aguas subterráneas, obligando al flujo a dirigirse hacia ellas. Estas obras a su vez actúan como conductos de aguas meteóricas y de oxígeno, lo que facilita los procesos de oxidación de los sulfuros, que son más abundantes en las minas de El Carrizal que en las minas de Santa Gorgonia.

#### **c. El Monte:**

Las minas de El Monte se encuentran a unos 8 – 9 Km. al norte de Zimapán. Estos yacimientos son de tipo metasomático combinado con relleno de fracturas producto de la interacción de soluciones hidrotermales con las rocas ígneas y la caliza encajonante. Se localiza en el flanco suroccidental de un anticlinal formado por calizas de la Formación Tamaulipas.

El yacimiento El Monte se divide en tres áreas: Dolores-Chiquihuites, Tecomate-La Escondida y Concordia. El más importante de ellos es la Concordia por sus dimensiones: potencia de unos 20 m. y longitud de 450 m. El rumbo del cuerpo Concordia es de N 30° W y está cortado por un sistema de fallas con rumbo NE – SW, inclinadas hacia el sur. La mineralización de este cuerpo es compleja. Los minerales de importancia económica se encuentran tanto en forma de sulfuros masivos, como disseminados en la roca, en fracturas. La mineralogía de las minas de El Monte, en orden de abundancia es de: arsenopirita, pirrotina, esfalerita, calcopirita, pirita, galena, etc. Es

importante señalar que la arsenopirita y pirrotina se encuentran en grandes concentraciones sobre todo en niveles inferiores, que llegan a crear problemas en la Planta de Beneficio.

Por las grandes concentraciones de arsenopirita de los cuerpos mineralizados de las minas de El Monte y la existencia del sistema de fallas Concordia con rumbo NE – SW, coincidente con el drenaje de las aguas superficiales y subterráneas, la actividad minera en El Monte representaría una contribución sustancial en la presencia de arsénico en las aguas subterráneas de la zona de El Barrón (al NW de Zimapán), sin embargo la ubicación topográfica de estas minas no permite una interconexión entre las aguas que estuvieran en contacto con las obras mineras y las aguas de la zona del Barrón.

#### **d. Depósitos de desechos mineros alrededor de Zimapán:**

Al sur del poblado de Zimapán, se ubican los depósitos de desechos mineros San Miguel Viejo, Preisser, Pal, San Antonio y Reforestación (Armienta et al., 1997), los cuales presentan un estado de oxidación avanzado. En algunos de estos depósitos (Reforestación y San Antonio), en la actualidad, se llevan a cabo acciones con el fin de controlar la generación de lixiviados entre las que están: muros de contención, reforestación y tratamiento con cal. Al este de Zimapán se localiza el depósito de desechos mineros más grande de la zona, que además está en actividad, denominado San Miguel Nuevo. La presencia de estos depósitos de desechos mineros, son los responsables de que en los alrededores de ellos las aguas subterráneas sean del tipo sulfatadas cálcicas (Armienta et al., 1997) y de la presencia de altas concentraciones de arsénico en las mismas. Por otro lado frente a estos desechos, se encuentran sedimentos fluviales con las más altas concentraciones de arsénico (García, 1997)

### **1.7 Objetivos**

Con el fin de contribuir al entendimiento de la presencia y movilidad del arsénico en las aguas subterráneas del Valle de Zimapán, en el presente estudio se pretenden los siguientes objetivos:

#### Objetivo general:

Cuantificar la capacidad de retención de arsénico, disuelto en agua, en rocas que afloran en el Valle de Zimapán, para valorar la contribución de los procesos hidrogeoquímicos, especialmente el de adsorción, en el control de la presencia de arsénico en las aguas subterráneas de Zimapán, a través de los siguientes objetivos particulares:

- Definir el material litológico que por su distribución en el área de estudio y características geoquímicas es de mayor importancia en el control hidrogeoquímico.
- Identificar las diferentes superficies minerales del material litológico, capaces de retener especies de arsénico en el material litológico seleccionado, mediante la determinación del pH en el punto de carga cero (PZC) para las diferentes muestras.

- Determinar la capacidad del material litológico para remover el arsénico de las aguas contaminadas, a través de experimentos de adsorción en lotes bajo diferentes condiciones (pH, relación agua-material).
- Comprobar experimentalmente la existencia de diferentes superficies adsorbentes, mediante la eliminación de calcita de las muestras de rocas calizas y llevando a cabo experimentos de adsorción en muestras sin calcita.
- Modelación de los resultados de experimentos de adsorción, usando el programa MINTEQA2.

## 1.8 Metodología

La realización del presente trabajo se hizo en tres etapas:

a. Etapa Preliminar:

- Revisión e interpretación de estudios realizados en el área de estudio

b. Etapa de Campo:

- Reconocimiento de la geología, reportada en la Hoja Zimapán 14 – e (7) y muestreo en el área de estudio, durante los meses de julio y septiembre de 1999. En estas campañas, se utilizó la carta geológica “Hoja Zimapán 14 – e (7)”, 1: 100 000, publicada por el Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México en 1997.

c. Etapa de Laboratorio:

- La determinación de la composición química y mineralógica del material litológico se hizo utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X y de Absorción Atómica con Horno de Grafito.
- La caracterización del material (con y sin calcita), que actúa como superficies adsorbentes se hizo mediante titulaciones ácido-base, para determinar el pH del punto de carga cero (PZC)
- La destrucción de calcita de las muestras de rocas calizas, se llevó a cabo mediante reacciones con HCl, en proporciones definidas estequiométricamente.
- La capacidad del material litológico, para remover el arsénico de las aguas contaminadas, se definió mediante experimentos de adsorción en lotes. En la determinación de la cantidad de arsénico removido de las aguas contaminadas se utilizó el método Absorción Atómica.

## II. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL ÁREA DE ESTUDIO

### 2.1 Topografía y Red de Drenaje

Zimapán constituye un valle con una elevación promedio de 1800 msnm (Fig. 3), hacia el N y NE de este valle se localizan elevaciones de unos 2600 msnm, pertenecientes a la Sierra Madre Oriental (La sierra El Monte, zona de actividad minera, con orientación general E – W, que constituye el flanco Norte del Valle de Zimapán). Hacia el S y SE, se distribuyen elevaciones del orden de los 2300 msnm, las cuales están asociadas al Eje Neovolcánico.

El drenaje general es del tipo dentrítico (Fig. 3) y confluye al río Tolimán, el cual fluye hacia el norte para desembocar en el río Moctezuma, que marca la línea fronteriza entre los estados de Hidalgo y Querétaro.

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

El registro histórico de precipitaciones indican aproximadamente 300 – 500 mm por año, con máxima precipitación pluvial en el mes de junio (90 mm) y una mínima en el mes de febrero con menos de 10 mm (INEGI, 1992).

### 2.2 Geología

#### 2.2.1 Estratigrafía:

La secuencia estratigráfica del área de estudio (Fig. 4 y 5) está representada, de la base a la cima, por una secuencia volcánico-sedimentaria del Jurásico superior (Formación Las Trancas), cubierta en concordancia por otra sedimentaria del Cretácico, compuesta de dos unidades, una inferior calcáreo-pelítica (Formación Doctor/ Formación Tamaulipas) y otra superior pelítico-calcárea (Formación Soyatal); las formaciones anteriores sufren la intrusión de rocas ácido-intermedias (intrusivo Tolimán) en forma de tronco, diques y diquestratos; yace discordantemente un conglomerado epicontinental del Oligoceno (Fanglomerado el Morro), seguido por una secuencia volcánica del Mioceno (Formación Espinas). La secuencia estratigráfica finaliza con abanicos aluviales formados por los fanglomerados de Zimapán depositados en el pleistoceno y terrazas de aluvión y coluvión depositados en el holoceno (Yta y Moreno, 1997).

A continuación se hace la descripción de cada una de las formaciones que componen la secuencia sedimentaria de área de estudio, desde la más antigua a la más reciente. Las características litológicas, estructurales y espesores son tomados de los estudios realizados por Simons y Mapes (1956) y Carrillo y Suter (1982).

**Periodo: Jurásico**  
**Serie: Superior**  
**Formación Las Trancas (Jkit)**

Esta unidad fue descrita por Simons y Mapes (1956) y definida por Segerstrom (1962) como formación Las Trancas. En el área delimitada para este estudio aflora en una zona muy reducida (menos del 1%) en el extremo NE (Fig. 4). Está constituida por una secuencia de lutita calcárea, limolita, caliza micrítica con piritita, arenisca y pedernal. Se reportan espesores máximos de hasta 3000 m. Esta formación subyace en concordancia bajo las Formaciones del Cretácico Inferior.

**Periodo: Cretácico**  
**Serie: Inferior**  
**Formación Tamaulipas (Kit) / Formación El Doctor (Kid) / Formación Tanimul (Kita)**

Estas formaciones son de la misma edad y de composición similar. Se diferencian por el tipo de facies (Carrillo y Suter, 1982). Estos autores definen que la Formación El Doctor y la Formación Tanimul corresponden a las facies de plataforma y la Formación Tamaulipas a facies de talud y cuenca. Estas formaciones están constituidas por calizas pelágicas de estratificación delgada, con horizontes finos de lutitas con materia orgánica, capas nodulares de pedernal y niveles de caliza masiva de grano grueso recristalizada y dolomitizada.

Las Formaciones El Doctor y Tanimul, afloran en una pequeña zona en la parte sur-central del área de estudio, ocupando cerca del 1% del total del área de estudio, lo que unido a estar relativamente lejos de los trabajos realizados, en este estudio, no son de importancia para los objetivos perseguidos en el presente trabajo. Los espesores reportados por Carrillo y Suters (1982) varían entre 1500 y 2000 m.

La Formación Tamaulipas, aflora en el norte de Zimapán y cubre aproximadamente un 33 % del total del área de estudio (Fig. 4). Se estiman espesores del orden de los 1200 m. Esta formación es muy importante en el área de Zimapán tanto desde el punto de vista económico (en ella se alojan las mineralizaciones) como desde el punto de vista hidrogeológico (presenta las mas altas permeabilidades), lo que la convierte en una de las formaciones de gran importancia en el presente trabajo. Yace concordante sobre la Formación Las Trancas y subyace en concordancia a la Formación Soyatal.

**Periodo: Cretácico**  
**Serie: Superior**  
**Formación Soyatal (Kss)**

La Formación Soyatal, aflora en la parte oeste, sur-central y nor-central del área de estudio y cubre aproximadamente un 25 % del total de dicha área. La litología de esta formación corresponde a una secuencia marina repetida de tipo flysch y consiste en lutitas amarillas que alternan con margas y calizas, en partes las calizas son arcillosas. Se reportan espesores del orden de los 1000 m. Por el área que cubren los afloramientos y por que en las rocas de esta formación se encuentran gran parte de los manantiales y norias en la zona del Barrón (Fig. 4 y 6) es de gran

importancia en el presente trabajo. Yace concordante sobre la formación Tamaulipas y Doctor, pero subyace discordante (discordancia angular) a la Formación El Morro.

**Periodo: Terciario**  
**Serie: Oligoceno**  
**Formación Fanglomerado El Morro (Tom)**

Es un conglomerado fluvio-lacustre que aflora hacia el oeste de Zimapán. (Fig. 4), cubriendo aproximadamente un 5 % del total del área de estudio. Está constituida por clastos semiangulares y semiredondeados de calizas, margas y rocas volcánicas, alojadas en una matriz de arenisca. Se reportan espesores de unos 400 m. Yace discordante sobre la Formación Soyatal

**Periodo: Terciario**  
**Serie: Mioceno**  
**Formación Las Espinas (Mse)**

Son rocas de origen volcánico y afloran en la parte central, sur y este del área de estudio, cubre aproximadamente un 20 % del total del área delimitada (Fig. 4). Se trata de una secuencia andesítica de lava masiva de afanítica a porfídica, con interstratificación de rocas piroclásticas y brechas de derrame. Esta unidad es de importancia económica por alojar las mineralizaciones de estructuras tabulares (Santa Gorgonia). El máximo espesor que ha sido reportado para esta formación asciende a 375 m, pero puede ser mucho mayor. Yacen concordantes sobre el Fanglomerado El Morro y discordantes sobre las formaciones Tamaulipas y Soyatal.

**Periodo: Cuaternario**  
**Serie: Pleistoceno**  
**Formación Fanglomerado Zimapán (Qz)**

Es un conglomerado que aflora en los alrededores de Zimapán (al W, NW y N) y cubre aproximadamente un 5 % del área de estudio. Está constituida por abanicos aluviales formados por fragmentos angulares y subangulares de calizas del Cretácico Inferior cementadas por caliche. Se reportan espesores del orden de los 15 m.

**Periodo: Cuaternario**  
**Serie: Holoceno**  
**Formación: Aluvión (Qal)**

Son sedimentos recientes, formados por depósitos aluviales y coluviales alojados en los cauces y márgenes del río Tolimán y sus afluentes hacia el E y SE de Zimapán. Cubre aproximadamente un 10% del área de estudio y están constituidos por gravas, arenas y limos de origen sedimentario (calizas, lutitas) y volcánico (lavas y piroclastos andesito-basálticos). Se reportan espesores del orden de los 12 m.

### **2.2.2 Rocas Intrusivas (Tig):**

Las rocas sedimentarias de las formaciones Las Trancas, Tamaulipas y Soyatal están intrusionadas por cuerpos diques que tienen composición principalmente cuarzomonzonítica con variación de diorita a granodiorita. Se reportan edades de 62 a 57 Ma por el método Rb/Sr y de 50 a 38 Ma por el método K/Ar (Yta y Moreno, 1997).

Estos cuerpos intrusivos afloran en el este de la zona de estudio con una longitud de unos 7 km y unos 300 – 500 m de ancho, con rumbo similar al rumbo regional de las rocas sedimentarias que intrusiona (NW-SE). Un afloramiento más pequeño se observa en la zona de las minas de El Carrizal, con orientación perpendicular a las estructura de las calizas que intrusiona.

Este evento intrusivo es importante desde el punto de vista metalogénico, por el desarrollo de mineralización de Skarn en los contactos con la formación Tamaulipas.

### Mapa Topográfico del área de Zimapán

[tomado de Cartas Topográficas F-14-C58 y 59 Esc. 1:50 000 (INEGI)]

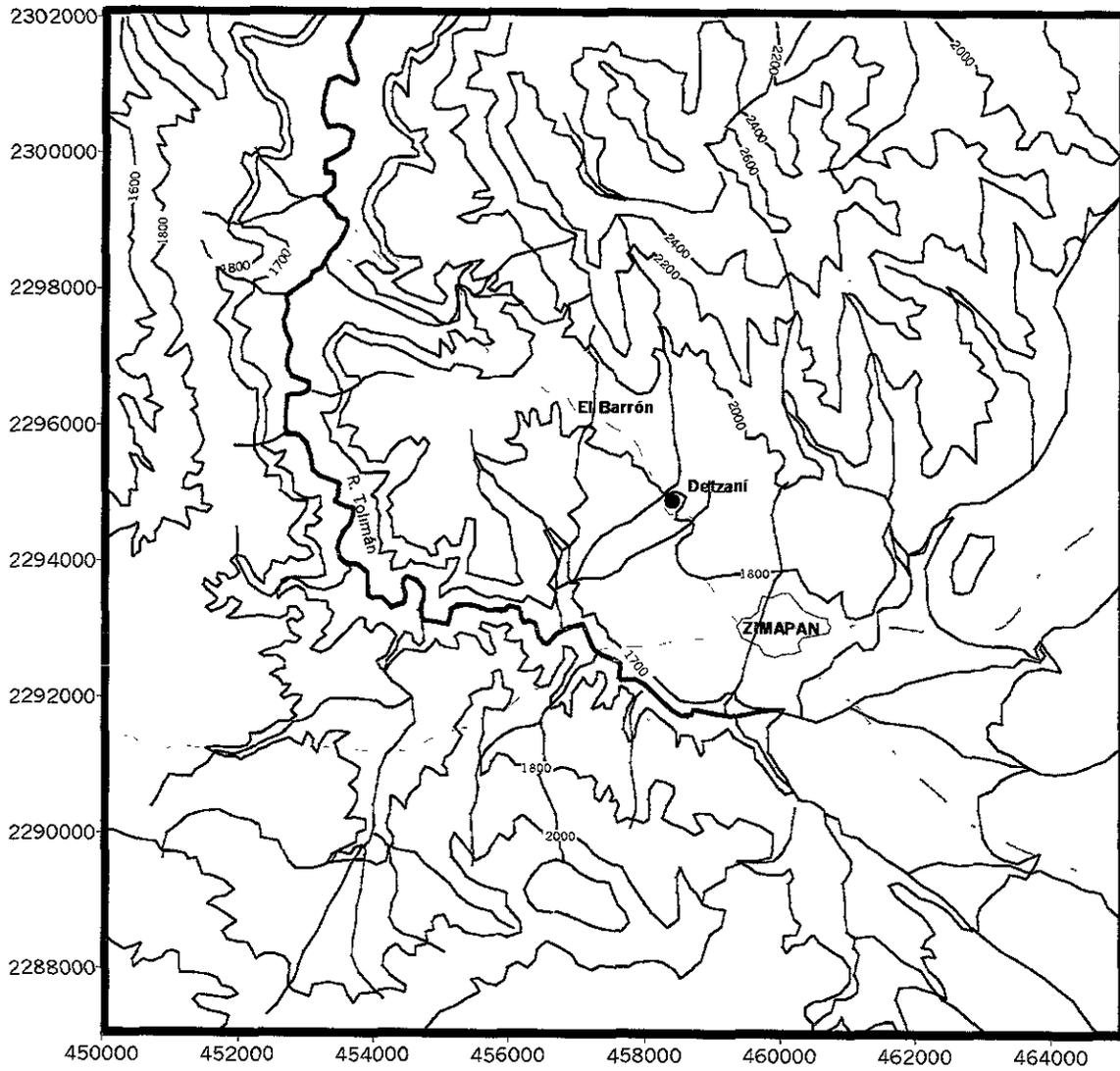
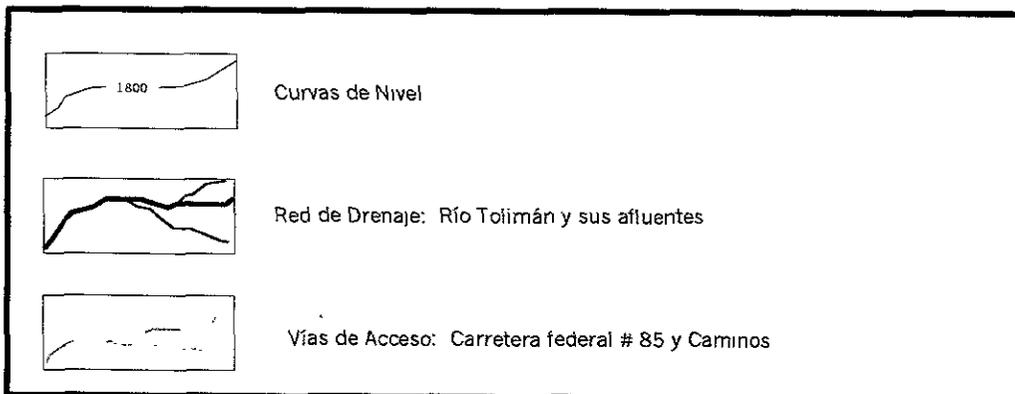


Fig. 3

#### SIMBOLOS



# Mapa Geológico del área de Zimapán

[tomado y modificado de la hoja Zimapán 14Q-e(7)]

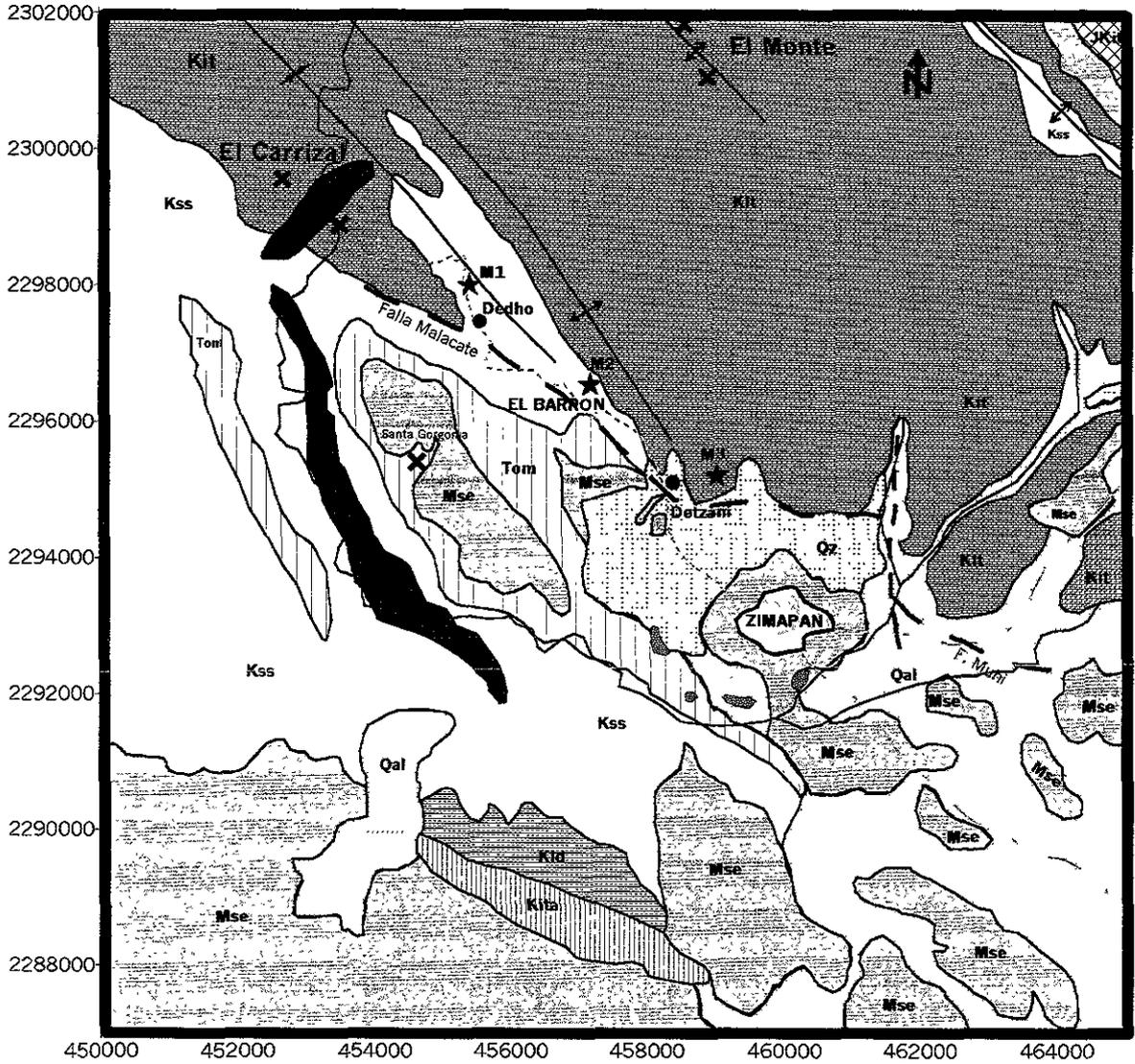


Fig. 4

## SIMBOLOS

	Anticlinal con plano axial e inclinación de flancos
	Sinclinal con plano axial e inclinación de flancos
	Fallas (tomadas de Simon y Mapes (1956) ; García y Querol (1991))
	Río Tolimán y afluentes
	Actividad Minera
	Depósitos de Jales (tomado de García, 1997)
	Muestra de Roca para Experimentos de Adsorción
	Carretera Federal No 85 y caminos
<i>Nota: leyenda para litología, ver Fig. 5: columna litológica</i>	

### Columna Estratigráfica del área de Zimapán

[fuente: hoja Zimapán 14Q-e(7), Carrillo y Suter (1982), Simon y Mapes (1956)]

ERA	PERIODO	SERIE	FORMACION	ESPESOR (m)	LITOLOGIA	DESCRIPCION LITOLOGICA
C E N O Z O I C O	CUATERNARIO	HOLOCENO	Aluvi3n	12	Qal	Gravas, arenas, limos, arcillas de composici3n sedimentaria y volc3nica
		PLEISTOCENO	Fanglomerado Zimap3n	15	Qz	Clastos angulares y subangulares de calizas, cementados por caliche
	T E R C I A R I O	MIOCENO	Las Espinas	375	Mse	Lavas, tobas y aglomerados andesito - bas3lticos
		OLIGOCENO	Fanglomerado El Morro	400	Tom	Abanicos aluviales fragmentos semiangulares de rocas calizas y volc3nicas.
M E S O Z O I C O	C R E T A C I O	SUPERIOR	Soyatal	1000	Kss	Alternancia de calizas, margas y lutitas. La litolog3a var3a lateralmente en alguno lugares es m3s calc3rea y en otros es m3s pel3tica
		INFERIOR	Tamaulipas / El Doctor / Tanimul	F. Tamaulipas hasta 1200 El Doctor/Tanimul/ hasta 2000	Kit, Kid, Kita	Estas formaciones se correlacionan. Se diferencian por la Facie y localizaci3n geog. <b>Tamaulipas:</b> Calizas de talud y cuenca. Estrat. paralela con n3dulos de pedernal, intercalaci3n de estratos finos de lutita. <b>El Doctor/Tanimul</b> Calizas de plataforma. Las facies del borde contienen arrecifes de rudistas y calizas biocl3sticas-ool3ticas. Estratificaci3n discontinua. Los dep3sitos del interior contienen en parte evaporitas
	JURASICO	SUPERIOR	Las Trancas	hasta 3000	JKit	Lutitas calc3reas fil3ticas, limolitas, calizas micr3ticas con pirita, arenisca y pedernal

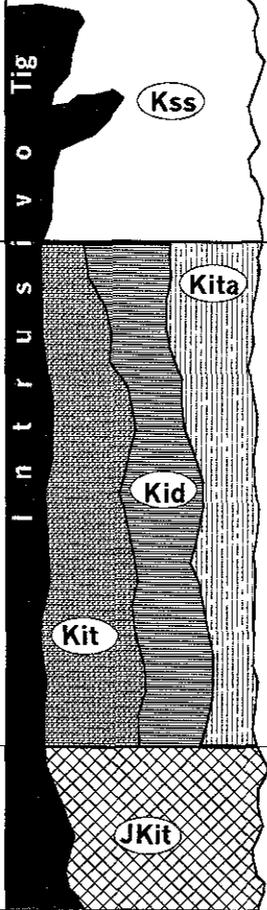


Fig. 5

## **2.3 Rasgos Estructurales**

Los rasgos estructurales de la región donde se ubica el área de estudio se dividen en estructuras asociadas a rocas cretácicas y post-cretácicas (Simons y Mapes, 1956)

### **2.3.1 Estructuras en las rocas del Cretácico (Laramídic)**

Las estructuras asociadas a rocas cretácicas, son el producto de esfuerzos asociados a la Orogenia Laramide y consisten en una serie de pliegues con un rumbo regional N – NW y fallas de cabalgadura con rumbo similar al de los pliegues.

Entre los pliegues formados en las rocas del Cretácico, por su importancia regional se pueden mencionar de SW a NE, tal como afloran: Sinclinal Maconí, Anticlinorio El Piñón, Sinclinal Aguacate, Anticlino Bonanza, Sinclinal El Fraile. En general los pliegues son asimétricos recostados, con buzamiento de sus planos generalmente hacia el SW.

Entre las fallas de cabalgadura de importancia regional se pueden mencionar: Cabalgadura El Doctor y Cabalgadura de Jiliapán.

En el área delimitada para este estudio, de las estructuras mencionadas (asociadas a rocas cretácicas) aflora un segmento del Anticlinorio El Piñón, sobre el cual se encuentra localizado el distrito minero de Zimapán.

#### **Anticlinorio el Piñón:**

Se observa en la parte norte del área de estudio (Fig. 4 y 6), con rumbo N–NW y es limitado en el NE por el Sinclinal el Aguacate y en el SW por el Sinclinal Maconí. Se estima que el ancho del anticlinorio es de aproximadamente unos 11 Km. El flanco SW del Anticlinorio el Piñón está formado por una serie de pliegues recumbentes con planos axiales subhorizontales en las formaciones Tamaulipas y Soyatal, que son claramente identificables a lo largo del río Toliman. (García y Querol, 1991)

En el área de las minas de El Carrizal, el plegamiento afecta estratos masivos de rocas calcáreas y forma una serie de pliegues entre los que destacan: Anticlino José volador, Sinclinal La Carolina y Anticlino La Paz. Hacia el W de la zona de El Carrizal (hacia El Monte), se desarrollan varios pliegues entre los que destacan: Anticlino San Felipe, Sinclinal Manantial, Anticlino Puerto del Angel

### **2.3.2 Estructuras en las rocas Post-cretácicas (Post-laramídic)**

Las rocas post-cretácicas no presentan plegamientos de consideración y han sufrido solamente ligeros levantamientos. La característica más importante de la estructura post-cretácica es una serie de fallas normales entre las que destaca la Falla Malacate y Falla del Muhi (Simons y Mapes, 1956)

## **Falla Malacate**

Hasta cierto punto, la existencia de la Falla Malacate y Falla Muhi ha sido un tema de discusión. A continuación se presenta una relación de los diferentes trabajos que se han realizado en el área de estudio, donde se concluye algo acerca de la existencia de la falla en cuestión.

- Simons y Mapes, (1956) fueron los primeros en reportar la existencia de la Falla Malacate, indicando que es la más prominente de las estructuras de las rocas post-cretácicas, con una probable longitud de 15.5 Km y un salto de falla mínimo de unos 540 m. Estos autores mapearon la falla en el NW del poblado el Dedho en el contacto entre las formaciones Soyatal y Tamaulipas, con rumbo SE – NW, manteniendo este rumbo atraviesa por la parte central de la zona de El Barrón en rocas de la formación Soyatal. Siguiendo el rumbo SE – NW, marca el contacto entre las formaciones Soyatal y El Morro, hasta llegar al poblado Detzaní. A partir del Detzaní el rumbo de la falla cambia a E – W y marca el contacto entre la formación Tamaulipas y el Fanglomerado de Zimapán, donde la falla está oculta (Fig. 4 y 6)
- Carrillo y Suter, (1982) en su trabajo “Tectónica de los alrededores de Zimapán, Hidalgo y Querétaro”, no reportan la existencia de la Falla Malacate.
- García y Querol, (1991) en su trabajo “Description of some deposits in the Zimapán District, Hidalgo”, no hace mención de la Falla Malacate, sin embargo muestra un esquema donde se reporta la falla en mención e incluso la extienden hasta unirla con la Falla del Muhí, después de sufrir un desplazamiento hacia el sur (al norte del pueblo de Zimapán, Fig. 6).
- Armienta et al., (1995) en su trabajo “Arsenic contamination of Groundwater at Zimapán, México”, reporta que la Falla Malacate actúa como un canal de circulación, que facilita el contacto entre las aguas contaminadas con As y el material litológico que contiene el As. En este mismo trabajo se reporta que evidencias de campo ( Arriaga y Daniels, 1996) indican que hay interconexión hidráulica entre la Falla Malacate y la Falla del Muhí.
- Ramos, (1996) en su trabajo de tesis “Parámetros estructurales que controlan la hidrodinámica de las aguas subterráneas en el área de Zimapán, Hgo. Reporta no haber encontrado evidencias de campo suficientes para demostrar la existencia de la Falla Malacate y Muhí; sin embargo, en este mismo trabajo se reporta haber encontrado “zonas de brecha de falla” asociadas a diques que pudiesen corresponder a la falla del Muhí.
- Tichenor, (1996) en su trabajo de tesis “Hidrogeology of Zimapán, México”, reporta que los resultados de experimentos de interacción roca-agua, indican que el agua puesta a interactuar con muestras de roca del depósito oxidado del sitio de “La Cueva” presenta características químicas únicas, que pueden servir para identificar que aguas subterráneas han estado en contacto con estos depósitos. En el trabajo se reporta que las aguas de algunos de los pozos municipales como El Detzaní y El Muhí, presentan características de las aguas que han estado en contacto con las rocas del depósito oxidado de “La Cueva” ; lo cual podría ser una evidencia de la existencia e interconexión hidráulica entre la Falla Malacate y la Falla del

Muhí, ya que el sitio de La Cueva y los pozos Detzaní y Muhí se encuentran en la trayectoria de la Falla (Fig. 6).

- Pereira, (1998) en su trabajo de tesis “Structural geology and geochemistry of El Barrón”, reporta que debido a que no se pudo ver un trazado continuo de una falla larga en la zona de El Barrón (de acuerdo a la trayectoria de la Falla, ésta atraviesa la zona de El Barrón), la existencia de la Falla Malacate continua siendo especulativa. Sin embargo, en el mismo trabajo se reporta que existen numerosas evidencias de campo (separadas) que pueden fundamentar la existencia de la Falla Malacate.
- En la carta geológica “Hoja Zimapán 14-e Q (7) en escala 1: 100 000, editada por el Instituto de Geología de la UNAM (1997), no aparece cartografiada la Falla Malacate.

Los autores que han realizado trabajos en el área de estudio, a escala no regional, coinciden en afirmar la existencia y conexión de la Falla Malacate y la Falla Muhi, con lo cual el autor del presente trabajo está de acuerdo, por las siguientes evidencias de campo que pudo constatar:

- Plano de falla con rumbo SE – NW y estrías verticales, al NW del poblado el Dedho, coincidente con el rumbo reportado en esta área.
- Muchos manantiales entre la zona del Dedho y Detzaní, (Fig. 6) que bien pueden ser una indicación indirecta de fallamiento. Es conocido que las fallas crean un control geológico que favorece la formación de manantiales (Fetter, 1994)
- Intenso fracturamiento en el área de Detzaní, con un rumbo preferencial al NW

## **2.4 Aspectos Hidrogeológicos**

### **2.4.1 Propiedades del Acuífero**

No se encontraron estudios especializados, que permitan determinar las propiedades del acuífero en el Valle de Zimapán, durante el proceso de recopilación e interpretación de la información existente en el presente trabajo. Sin embargo, informes técnicos de la comisión Nacional del Agua (Escolero,1992) así como algunos aspectos hidrogeológicos que son descritos en algunos trabajos de investigación del Instituto de Geofísica de la UNAM (Armienta et al., 1997; Ramos, 1996), permite hacer una caracterización de manera general del acuífero en el Valle de Zimapán.

En principio, es aceptada la existencia de dos sistemas acuíferos en el área de estudio, que han sido determinadas por las condiciones estructurales y litológicas:

- a. Acuífero asociado a rocas carbonatadas: Es un acuífero desarrollado en rocas carbonatadas fracturadas y es considerado el más importante en el área de estudio. Los pozos perforados en este sistema acuífero tienen profundidades entre 100-180 m.

- b. **Acuífero asociado a rocas volcánicas:** Se caracteriza por estar constituido por rocas volcánicas tanto en medio poroso como fracturado. Se considera un acuífero pobre con una producción muy irregular y caudales generalmente bajos. Las profundidades de los pozos perforados en este sistema acuífero son mayores de 100 – 130 m.

La presencia de una gran cantidad de norias ( 5 – 15 m de profundidad) y manantiales, asociados a rocas sedimentarias y volcánicas, indica la existencia de un acuífero somero que bien podría estar o no interconectado hidráulicamente con los sistemas acuíferos relativamente profundos que se desarrolla en las rocas carbonatadas y en las rocas volcánicas.

Por la importancia que tiene el sistema acuífero en rocas carbonatadas, en el área de estudio, a continuación se hace una descripción más detallada del mismo.

#### **a. Acuífero asociado con rocas carbonatadas**

El acuífero desarrollado en las rocas carbonatadas está constituido por calizas de la Formación Tamaulipas y Soyatal, y hasta 1993 representó la principal fuente de abastecimiento de agua potable para la población debido a la alta productividad de los pozos perforados en este sistema acuífero. Entre los pozos que destacan por su producción están el Detzaní, Zim 2 , Batallón y el Muhi (Fig. 6 : 9, 11, 12 y 15).

Entre la zona entre el Dedho y Detzaní, se desarrollan una serie de norias y manantiales relacionados con rocas carbonatadas de la formación Soyatal y Tamaulipas que marcan la trayectoria del sistema de falla Malacate en esta zona (Fig. 6). No es posible definir si se trata de un acuífero somero independiente o está interconectado hidráulicamente con el acuífero profundo principal.

##### **▪ Dirección del flujo subterráneo:**

De acuerdo al drenaje natural, las aguas superficiales descienden de las partes altas con dirección de NE a SW, para alimentar al Río Tolimán, el cual fluye hacia el N (Fig. 3 y 6), para desembocar en el Río Moctezuma. Sin embargo, las aguas subterráneas del acuífero profundo parecen tener una dirección contraria al drenaje del río Tolimán ya que los niveles estáticos medidos de los pozos profundos, perforados en el acuífero asociado a roca carbonatadas, indican que las aguas fluyen de NW a SE (Armienta et al., 1997), lo que puede ser ocasionado por los volúmenes de extracción en los pozos de abastecimiento. Las aguas subterráneas someras fluyen de NE a SW, siguiendo el patrón de drenaje de las aguas superficiales (Fig. 6).

##### **▪ Parámetros del acuífero:**

No se dispone de información acerca de los valores de transmisividades, conductividades hidráulicas, porosidades, capacidad específica etc., que permitan caracterizar el sistema acuífero en las rocas carbonatadas. Solamente se sabe que en general los pozos perforados en este acuífero tienen una producción con caudales relativamente altos (10 – 15 l/s). Así mismo se conoce que los caudales de las manifestaciones someras del acuífero (norias y manantiales) son muy bajos.

Al no disponer de datos para caracterizar el material del acuífero, se ha hecho un análisis de las rocas carbonatadas fracturadas que afloran en el área de estudio que permita hacer una valoración aproximada del comportamiento de las aguas subterráneas en el área de estudio:

➤ **Conductividad hidráulica para rocas carbonatadas fracturadas**

En el trabajo de Ramos (1996), se realizaron una serie de mediciones de fracturas al norte de Zimapán, que le permitieron hacer estimaciones de la conductividad hidráulica para rocas carbonatadas de la Formación Tamaulipas, cuyos valores son del mismo orden que los obtenidos mediante pruebas de permeabilidad in situ en el proyecto de la Presa Hidroeléctrica de Zimapán, por la Comisión Federal de Electricidad. (Tabla 1).

**Tabla 1 Valores de Conductividad hidráulica para rocas carbonatadas fracturadas en el área de Zimapán y valores reportados en la literatura\***

Tipo de Roca	Formación	Conductividad Hidráulica (m/s)	Fuente
Caliza Arcillosa	Soyatal	$6.6 \times 10E-8$	CFE ( en Ramos, 1996)
Caliza	Soyatal	$2 \times 10E-8$	CFE (en Ramos, 1996)
Caliza	Tamaulipas	$6.5 \times 10E-6$ a $8.6 \times 10E-12$	Ramos, 1996
Caliza*	-----	$1 \times 10E-6$ a $1 \times 10E-9$	Freeze and Cherry, 1979

Los valores de conductividad hidráulica, obtenidos por Ramos (1996), presentados en la tabla 1 indican que el sistema acuífero desarrollado en las rocas carbonatadas fracturadas es muy heterogéneo, lo que es consecuente con los diferentes grados de fracturamiento observados en el área de estudio y que explica la coexistencia de pozos con caudales altos (las manifestaciones profundas del acuífero) y pozos con caudales bajos (manifestaciones someras del acuífero).

Esta heterogeneidad del sistema acuífero desarrollado en las rocas carbonatadas de Zimapán, permite inferir que existen amplios rangos de porosidad, lo que a vez indicaría un amplio rango de relaciones de interacción agua – material.

**2.4.2 Hidrogeoquímica**

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

- a. Bicarbonatadas – Cálcidas: Son predominantes, lo que se explica por la amplia distribución de rocas calizas
- b. Sulfatadas – Cálcidas: Son producto de la influencia de los desechos acumulados de la minería, en las aguas subterráneas, ya que este tipo de aguas se observa en las cercanías de los jales mineros

- c. Bicarbonatadas – mixtas: Están relacionadas con las aguas de captaciones en rocas volcánicas

Los resultados de los análisis de arsénico en las aguas subterráneas de Zimapán indican que:

- La mayoría de las muestras de aguas de los pozos con altos caudales y relacionados con aguas relativamente profundas en rocas carbonatadas, presentan altas concentraciones de arsénico (Fig. 6: 9 (Detzaní), 15 (Muhi), 12 (Zim2), 11 (Batallón).
- Las muestra de aguas de norias de bajo caudal y relacionados con aguas someras en rocas carbonatadas, presentan bajas concentraciones de arsénico (Fig. 6: 2, 3, 5, 6, 7, 10) en relación con los pozos de altos caudales.
- Las muestras de agua de los pozos y norias relacionadas con rocas volcánicas, en general presentan muy bajas concentraciones de arsénico, o están bajo el límite de detección (Fig. 6: 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23).
- La mayoría de las aguas de los manantiales muestreados (en cualquier tipo de roca) no contienen arsénico o lo contienen en bajas concentraciones (Fig. 6: 4, 8, 16, 29, 30).
- Las muestras de agua que presentan contenidos de sulfatos del orden de los 1000 mg/l (Fig. 6: 1 y 28), contienen As. Estas características son consecuentes con los procesos de oxidación de los sulfuros, que permite la generación de acidez, la liberación de metales pesados y altas concentraciones de sulfatos, y podrían estar relacionadas con fuentes puntuales de contaminación.

Los resultados de análisis de iones mayores y arsénico indican que las aguas de tres de los pozos más importantes en el área de estudio son similares (Fig. 6: 9 (Detzaní), 15 (Muhi), 12 (Zim2), lo que indica que pueden estar interconectados hidráulicamente. La existencia de esta posible interconexión se refuerza con los resultados obtenidos de los experimentos de interacción roca – agua realizados por Tichenor, (1996)

## Rasgos Hidrogeológicos y Ubicación de Actividad Minera Valle de Zimapán

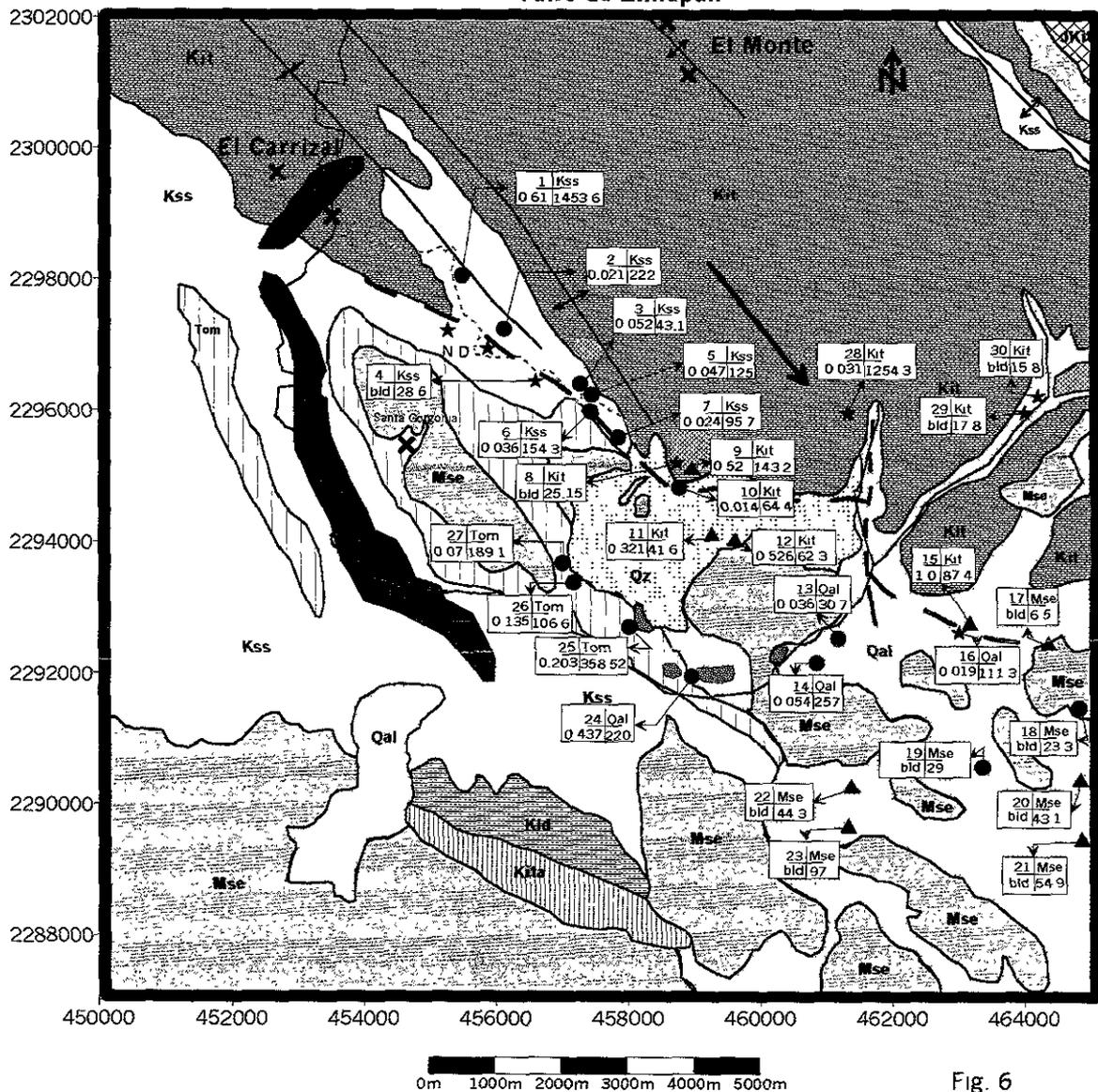
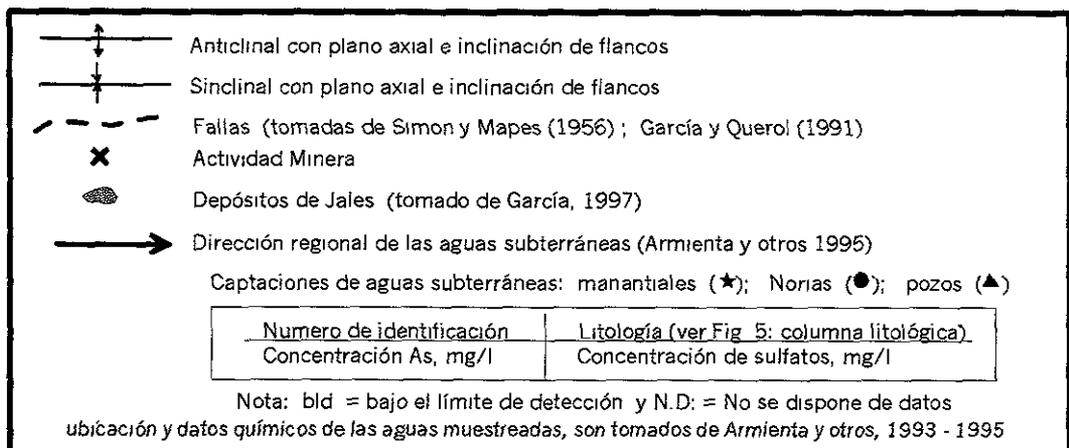


Fig. 6

### SIMBOLOS



### III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL FENÓMEMO DE ADSORCIÓN

#### 3.1 Generalidades

La adsorción es un proceso mediante el cual los átomos, moléculas o iones son arrancados de una fase líquida o gaseosa y retenidos en la superficie de un sólido por enlaces químicos y/o físicos. (Everett, 1998). Así pues, la adsorción depende de una interacción favorable (“afinidad”) entre una sustancia (el *adsorbato*) y una superficie (el *adsorbente*). Cuando una molécula, digamos, de un gas o un líquido, se adsorbe sobre la superficie de un sólido, se produce una disminución en los grados de libertad de los cuales la molécula dispone por lo que se reduce la entropía. Si el proceso de adsorción ha de ser favorable, el cambio entálpico tiene que ser negativo ya que todos los procesos de adsorción son exotérmicos.

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

##### a. Adsorción Física:

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

##### b. Adsorción Química:

La adsorción química, también conocida como *quimisorción*, se produce debido a fuerzas mucho más fuertes, tales como las que producen enlaces químicos, los solutos adsorbidos reaccionan con el adsorbente originando un nuevo compuesto (complejos). Es mucho más lenta que la adsorción física y comúnmente es irreversible. La velocidad de adsorción puede relacionarse con la energía de activación para el proceso (después de todo, *la quimisorción es una reacción química*, por lo cual sigue todas las leyes cinéticas conocidas).

Todos los sólidos que componen el material de un acuífero pueden actuar como adsorbentes, sin embargo los que tengan mayor área superficial adsorberán mayor cantidad de solutos disueltos en el agua ya que el tamaño del sólido y su naturaleza determinan su capacidad adsorbente. Los minerales que presentan mayor área superficial son las arcillas y los oxi-hidróxidos (Appelo, 1993).

Los óxidos son reconocidos como los adsorbentes dominantes en la naturaleza, por su tendencia a ser dispersados finamente y su capacidad de sorber a la mayoría de las especies químicas. Este hecho ha sido reconocido y estudiado por la mayoría de los investigadores en los últimos 25 años; por lo que el interés de estas investigaciones ha estado centrado en las propiedades adsorbentes de las superficies de los óxidos, principalmente de Fe, razón por la cual se ha generado una gran cantidad de datos experimentales que han ampliado significativamente el entendimiento de los mecanismos que envuelven la adsorción de especies inorgánicas en superficies de óxidos (Dzombak y Morel, 1990).

El caso de otros minerales como adsorbentes ha sido menos estudiado, con excepción de los minerales de arcilla. Algunos investigadores han valorado el papel de los carbonatos dentro del

fenómeno de adsorción (McBride, 1980; Davis et al., 1987; Cowan et al., 1991; Van Capellen et al., 1993; Zachara, 1988 y 1993). Recientes estudios han demostrado la capacidad de los carbonatos para adsorber en su superficie tanto aniones como cationes (Van Capellen et al., 1993; Zachara et al., 1993). Esto hace que en acuíferos desarrollados en calizas, el papel de las calcitas como adsorbentes adquiera una importancia igual o mayor que el de los muy bien estudiados óxidos de Fe (Zachara, 1993)

### **3.2 Modelos de adsorción**

En principio la modelación del fenómeno de adsorción es utilizada para interpretar y generalizar los datos resultantes de los experimentos de adsorción, con el objetivo de poder predecir el comportamiento de un anión o catión (contaminante) en las aguas subterráneas y superficiales.

Los datos experimentales de la adsorción han sido modelados por diferentes medios empíricos que incluyen el coeficiente de distribución ( $K_d$ ), ecuaciones de isothermas (Freundlich, Langmuir). Sin embargo el fenómeno de adsorción de iones inorgánicos en superficies minerales depende fuertemente de las condiciones de la solución como es el pH, fuerza iónica y de la presencia de iones competitivos, por lo cual se han desarrollado modelos que toman en cuenta la interacción de sólido – agua que está basado en la idea de formación de “complejos de superficie” y son considerados como los más adecuados para modelar la adsorción de especies inorgánicas en superficies minerales (Drever, 1997)

La idea central de los modelos, basados en la formación de complejos de superficie, es que las moléculas de agua y especies disueltas forman enlaces químicos con las especies de superficie de los minerales que actúan como adsorbentes (formación de complejos), lo que es análogo a la formación de complejos en medio acuoso. La diferencia entre las reacciones de formación de complejos de superficie y las que ocurren en la formación de complejos en solución, es que en las primeras existe una variable interacción electrostática entre las especies cargadas que son adsorbidas y las superficies cargadas de los minerales que actúan como adsorbentes. Una gran cantidad de datos experimentales han demostrado que las constantes de formación de complejos de superficie se correlacionan con las constantes de equilibrio correspondientes de complejos en solución (Van Cappellen, 1993).

Entre los modelos, basados en la idea de “complejos de superficie”, de mayor aceptación están: Modelo de la Doble Capa, específicamente el de la Capa Difusa, Modelo de Capacitancia Constante, Modelo de la Triple Capa. A pesar que todos ellos pueden simular la adsorción de iones en un sistema agua – mineral, existen algunas diferencias entre ellos:

#### **a. Modelo de la doble Capa (de la Capa Difusa):**

Este modelo está basado en la teoría de Gouy-Chapman. De acuerdo a este modelo la interfase mineral / agua se compone de dos capas:

- La capa de la superficie (fija o de Stern), donde los iones están fijamente adheridos a la capa por la formación de complejos con la superficie del sólido (quimisorción). Se caracteriza por una carga de superficie “ $\sigma$ ” y potencial eléctrico “ $\Psi_0$ ” (Fig. 7a).

- La capa difusa (de Gouy) donde los iones tienen libre movimiento y las cargas están en el lado de la solución de la interfase. La carga eléctrica de esta capa " $\sigma_d$ " es igual a la carga eléctrica de la capa fija.

En principio, este modelo es más apropiado para soluciones con valores bajos de fuerzas iónicas y bajas concentraciones de los iones adsorbidos (Drever, 1997)

### **b. Modelo de Capacitancia Constante**

Es una simplificación del modelo de la doble capa. La doble capa puede ser visualizada como un condensador de placas paralelas, separadas una distancia " $d$ ", donde la superficie cargada forma una placa y las cargas de los iones de la solución (de la capa difusa) es otra placa similar y paralela.

En este modelo, se considera que en la adsorción de los iones ( $H^+$ ,  $OH^-$  y los iones de solutos específicos (cationes metálicos " $M^+$ " y/o ligandos aniónicos " $L^-$ ")) ocurren en una sola placa o plano, definida como la superficie del sólido.

Se asume que la carga de la superficie " $\sigma_0$ " es directamente proporcional al potencial eléctrico " $\Psi_0$ " a través de una constante " $C$ ", llamada Capacitancia de la doble capa. (Fig. 7b). Este modelo es apropiado para soluciones con altos valores de fuerza iónica, donde las capas están cercanas. (Drever, 1997).

### **c. Modelo de Triple Capa**

En este modelo, al igual que el de Capacitancia Constante, se asume que todos los iones adsorbidos están presentes en un solo plano (en la superficie del sólido), con la diferencia que diferentes especies son adsorbidas a diferentes distancias de la superficie, como se aprecia en la Fig. 7c.

Se distinguen 3 planos o capas definidas por la naturaleza de los iones adsorbidos:

- Las reacciones de protonación – desprotonación ocurren en la capa interna (plano " $o$ "), los iones ( $H^+$ ,  $OH^-$ ) en esta capa definen la carga de la superficie " $\sigma_0$ " con un potencial eléctrico " $\Psi_0$ ".
- Los iones de solutos específicos son adsorbidos en el plano " $b$ " (capa interna de Helmholtz) y definen la carga en esta capa " $\sigma_b$ " con un potencial eléctrico " $\Psi_b$ ".
- Los iones que interactúan sólo a través de fuerzas electrostáticas son asignados a la capa externa o difusa (plano " $d$ "), los que definen la carga " $\sigma_d$ " con potencial eléctrico " $\Psi_d$ ".

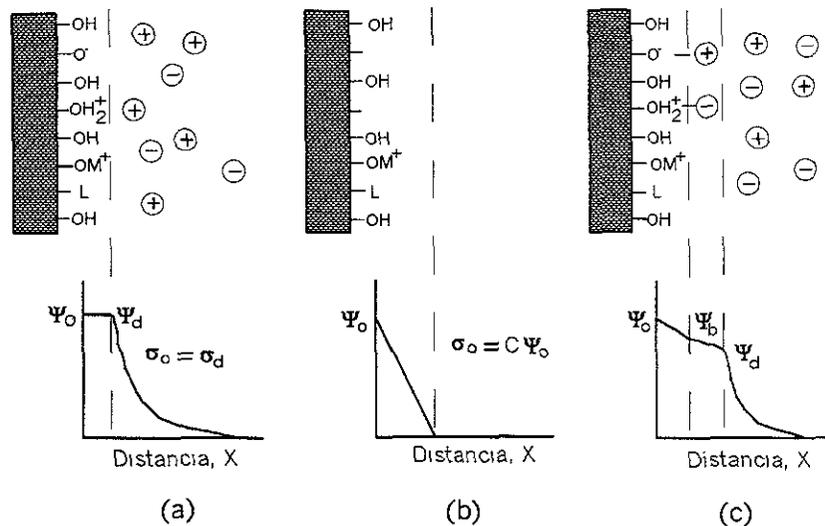


Fig. 7: Modelos de Complejos de superficie: a) Modelo de la Capa Difusa; b) Modelo de Constante Capacitancia, c) Modelo de Triple Capa

### 3.3 Minerales con propiedades adsorbentes

#### 3.3.1 Generalidades

Los óxidos, especialmente los de Si, Al y Fe son los más abundantes compuestos de la corteza terrestre. En la presencia de agua la superficie de estos óxidos es generalmente cubierta con superficies de grupos hidroxilos (OH). Un hipotético óxido es representado en la Fig. 8. Los cationes en el interior de la estructura están coordinados en todos sus lados por iones de oxígeno. Los cationes en la superficie, sin embargo, no están totalmente coordinados, por lo que adsorben una molécula de agua del medio para completar su coordinación (Fig. 8b), y luego redistribuirse (Fig. 8c)

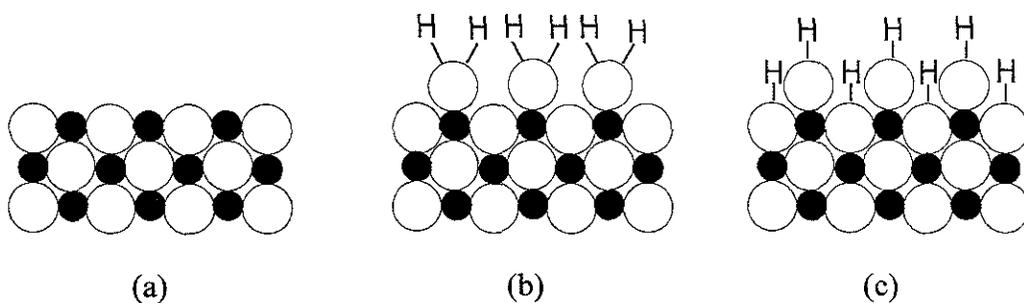


Fig. 8 Representación esquemática de una sección transversal de un óxido metálico (tomado de P. Schindler, 1981. citado en Stum, 1992)

○ Ion de oxígeno      ● Ion metálico (catión)

- (a) Los iones metálicos tienen vacantes en su esfera de coordinación en la superficie
- (b) Las vacantes son ocupadas por moléculas de agua
- (c) Los protones se redistribuyen formando superficies de grupos hidroxilos

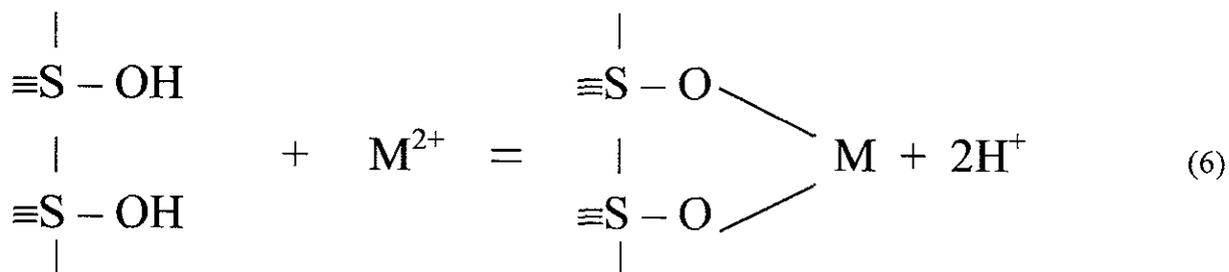
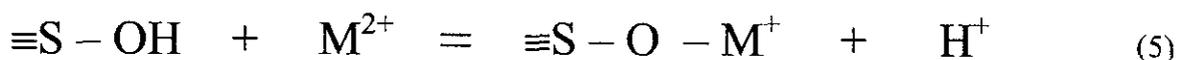
Este fenómeno, que ocurre en las superficies de los óxidos metálicos, puede ser atribuido a superficies de carbonatos, sulfuros, fosfatos (Stum, 1992).

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

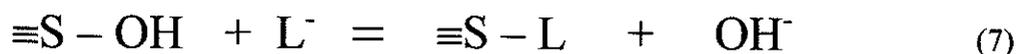
Entre las propiedades de los grupos hidroxilos, formados en la superficie de los óxidos y carbonatos ( $\equiv\text{S} - \text{OH}$ ), donde  $\equiv\text{S}$  puede ser el catión Fe, Al o Ca de la superficie, están:



Estos grupos son capaces de formar complejos con metales (cationes  $\text{M}^{2+}$ ), en forma análoga a la formación de complejos en solución (Drever, 1997). La superficie puede actuar como ligando monodentado (5) y como ligando bidentado (6).



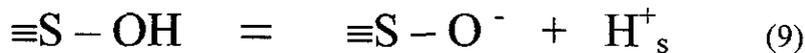
La adsorción de aniones a la superficie de estos grupos puede tener lugar por un proceso análogo al intercambio de ligandos (7)



### 3.3.2 Equilibrio Ácido – Base; pH del punto de carga cero (PZC)

La disociación tiende a dar a la superficie una carga eléctrica negativa (3) y la protonación, una carga positiva (4); Estos procesos dan a los compuestos una carga de superficie variable. Basados en la ley de acción de masas se infiere que a pH bajos se favorece la protonación y a altos pH se favorece la desprotonación (Drever, 1997)

El equilibrio del proceso de protonación – desprotonación, puede ser escrito como la disociación de ácidos (Drever, 1997):



El subíndice “s” indica que los iones de hidrógeno están cerca de la superficie. Las correspondientes constantes intrínsecas de equilibrio para las ecuaciones (8) y (9) son:

$$\text{Ka1(int)} = \frac{[\equiv\text{S} - \text{OH}] [\text{H}^+]_s}{[\equiv\text{S} - \text{OH}_2^+]} \quad (10)$$

$$\text{Ka2(int)} = \frac{[\equiv\text{S} - \text{O}^-] [\text{H}^+]_s}{[\equiv\text{S} - \text{OH}]} \quad (11)$$

donde [ ] formalmente representa las actividades, con [ ]<sub>s</sub> indicando la actividad de la solución cerca de la superficie. La diferencia entre actividad y concentración es ignorada.

La actividad de [H<sup>+</sup>]<sub>s</sub> en las ecuaciones (10) y (11) representa la actividad de los iones de hidrógenos en solución cerca de la superficie, que se diferencia de la actividad de los iones de hidrógeno en el volumen total de la solución, si la superficie es cargada, la concentración de los iones cerca de la superficie será afectada por la carga de la superficie. Si la superficie es cargada positivamente, la actividad de H<sup>+</sup> cerca de la superficie será menor que la actividad de H<sup>+</sup> en el volumen total de la solución y sucede lo contrario si la superficie se carga negativamente. El efecto electrostático puede ser cuantificado de la siguiente manera:

$$[H^+]_{\text{en } x} = [H^+]_{\text{sol.}} \text{Exp} ( -z F\psi_{(x)} / RT) \quad (12)$$

z: la carga del ion (1 en el caso del H<sup>+</sup>)

F: Constante de Faraday (96,485 Coulombs por mol de electrones)

$\psi_{(x)}$ : Potencial eléctrico en la posición “x”

R: Constante de gases

T: Temperatura en Kelvin

Tomando en cuenta la relación (12), las ecuaciones (10) y (11), se pueden escribir de la siguiente manera:

$$Ka1(\text{int}) = \frac{[\equiv\text{S} - \text{OH}] [H^+]_{\text{sol.}}}{[\equiv\text{S} - \text{OH}_2^+]} \text{Exp} ( -z F\psi_{(\text{sup})} / RT) \quad (13)$$

$$Ka2(\text{int}) = \frac{[\equiv\text{S} - \text{O}^-] [H^+]_{\text{sol.}}}{[\equiv\text{S} - \text{OH}]} \text{Exp} ( -z F\psi_{(\text{sup})} / RT) \quad (14)$$

Para cada mineral existe un pH, al cual la carga positiva de la superficie, debido a los grupos protonados, es igual a la carga negativa, debida a los grupos desprotonados. A ese pH la carga de la superficie será cero y es conocido como pH en el punto de carga cero (pH<sub>PZC</sub> ó PZC, por sus iniciales en inglés), el PZC es también conocido como punto isoeléctrico (IEP). Lo cual se logra cuando:

$$[\equiv\text{S} - \text{OH}_2^+] = [\equiv\text{S} - \text{O}^-] \quad (15)$$

La sustitución de la condición expresada en la ecuación (15) y de  $\psi = 0$  en las ecuaciones (13) y (14), se obtiene que el pH en el punto de carga cero (pH<sub>PZC</sub>) será igual a:

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = 0.5 (\text{pKa1}(\text{int}) + \text{pKa2}(\text{int})) \quad (16)$$

Las superficies de los minerales tienen la capacidad de retener a los aniones cuando el pH del agua es menor que su PZC ya que se cargan positivamente y retener a los cationes cuando el pH del agua es mayor que su PZC ya que se cargan negativamente (Appelo, 1993).

En la tabla 2, se dan algunos valores del PZC para diferentes minerales, obtenidos experimentalmente.

**Tabla 2: Recopilación de valores de PZC de diferentes minerales**

Mineral	PZC	Fuente
Caolinita	4.6 (Parks)	Appelo, C. 1993
Montmorilonita	2.5	Appelo, C. 1993
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.5 - 8.5	Bowell, R. 1994
Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	6.5	Stum, W. 1992
Corundón (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	9.1	Stum, W. 1992
Al (OH) <sub>3</sub>	5.0	Stum, W. 1992
SiO <sub>2</sub>	2.0	Stum, W. 1992
Calcita (CaCO <sub>3</sub> )	9.5 (Parks)	Appelo, C. 1993
Calcita (CaCO <sub>3</sub> )	8.5	Stum, W. 1992
δ-MnO <sub>2</sub>	2	Drever, J. 1998

En la tabla 2, se puede apreciar que el PZC para las arcillas (caolinita y montmorilonita) está por debajo del rango de pH de 6 a 9 que es el común para las aguas subterráneas en general (incluyendo las de Zimapán), por lo tanto estos minerales sólo serán capaces de retener a los cationes ya que sus superficies se cargarán negativamente (Appelo, 1993). En el Valle de Zimapán, la especie de As disuelto en agua es en forma de As (V), por lo tanto los materiales capaces de retenerlo serán los que se carguen positivamente (aquellos cuyo PZC sea mayor que el pH del agua: óxidos de Fe y la Calcita)

El PZC, se puede calcular a partir de la medición del pH, donde la suspensión de las partículas tiene la más baja movilidad en un campo eléctrico (Appelo, 1993). También puede definirse a partir de curvas de titulación ácido-base, de la suspensión del material de interés en soluciones de diferentes fuerzas iónicas.

### 3.3.3 Determinación de pH<sub>PZC</sub>, mediante la titulación ácido – base.

- **Óxidos de Fe**

El mecanismo por el cual una superficie adquiere carga involucra un proceso de 2 etapas (Parks, 1962). La primera involucra la hidratación de los átomos expuestos en la superficie del mineral (Fig. 8), lo que da lugar a la formación de una superficie hidratada sin carga. En la segunda etapa, mediante la adsorción de H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>, o mediante la disociación - protonación de los sitios de superficie, éstas asumen una carga positiva o negativa.

En una titulación de superficie, una suspensión agitada del material de interés (αFeOOH, (ejemplo citado en Stum, 1992)) en una solución conteniendo un electrolito inerte (una solución de alguna sal, cuyos iones no interactúen con la superficie del material de interés como NaNO<sub>3</sub>)

es titulada por adición de una base o un ácido fuerte como NaOH o HCl ( $C_B$  y  $C_A$ : concentración de la base o ácido agregado). Para cualquier punto de la curva de titulación se puede escribir:

$$C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = [\equiv\text{Fe} - \text{OH}_2^+] - [\equiv\text{Fe} - \text{O}^-] \quad (17)$$

Donde [ ] indica la concentración de solutos y especies de superficie por unidad de volumen de la solución. La porción de carga debida a los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , puede ser calculada por la diferencia entre el total de ácido o base agregado y la concentración de los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  para una cantidad dada "a" (kg/l) de óxido usado:

$$\frac{C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{a} = \{\equiv\text{Fe} - \text{OH}_2^+\} - \{\equiv\text{Fe} - \text{O}^-\} = Q \quad (18)$$

donde { } indica la concentración de las especies de superficie en mol/kg (ej.:  $[\equiv\text{FeO}^-] / a = \{\equiv\text{FeO}^-\}$ ). Si es conocida el área específica de la superficie "S" ( $\text{m}^2/\text{kg}$ ), la carga de la superficie " $\sigma$ " ( $\text{C}/\text{m}^2$ ) puede ser calculada:

$$\sigma = QFS^{-1} = F (\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad (19)$$

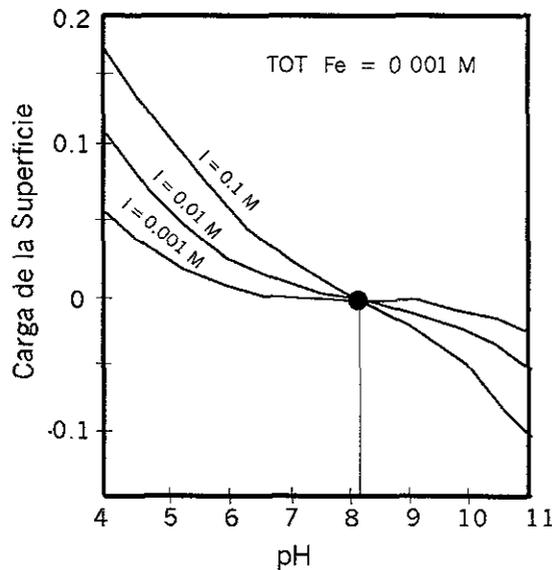
donde F es la constante de Faraday (96,490 C/mol) y  $\Gamma_{\text{H}^+}$  y  $\Gamma_{\text{OH}^-}$  son las densidades de adsorción de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  ( $\text{mol}/\text{m}^2$ ).

En el pH, del punto de carga cero de la superficie, se cumple que:

$$\{\equiv\text{Fe} - \text{OH}_2^+\} = \{\equiv\text{Fe} - \text{O}^-\}; \Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-} \quad (20)$$

Las curvas de titulación para un material químicamente puro (por ejemplo  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) se muestran en la Fig. 9 (Dzombak y Morel, 1990). Estas curvas muestran que el pH de la solución es una función de la cantidad de ácido o base agregada. Las curvas corresponden a diferentes fuerzas iónicas (usando un electrolito inerte) que se interceptan a un pH común aunque tienen diferentes trayectorias, la que es explicada por el término electrostático de las ecuaciones (13) y (14). En el punto de carga cero de la superficie, la carga es cero ( $\sigma = 0$ ), el potencial eléctrico es cero ( $\psi = 0$ ) y las curvas de titulación se interceptan porque el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  no es afectado por la

concentración del electrolito inerte utilizado en la titulación. El resultado del valor del PZC obtenido en la intersección de las curvas de titulación son comparables a los obtenidos por métodos electrocinéticos (Parks, 1962).



**Fig. 9 Gráfica de Cargas de Superficies en dependencia del pH y Fuerza Iónica**

**Aplicación del principio de titulación ácido-base para determinar el pH del PZC en un material natural de acuífero de composición variada. (Carrillo, 1998)**

Aplicando los principios de la titulación ácido – base para la determinación del pH del PZC, Carrillo y Drever (1998), determinaron el PH del PZC para el material que constituye el acuífero del área minera de San Antonio-El Triunfo, Baja California-México.

El material del acuífero se compone principalmente de cuarzo, feldespatos, calcita, illita, clorita y hematita / magnetita. Una suspensión de este material fue titulada, mediante la adición de una base fuerte.

El pH inicial de las suspensiones a diferentes fuerzas iónicas fue del orden de 5 – 5.5 (Fig. 10). El resultado obtenido (PZC entre 8 y 8.5), es comparable con el PZC de los oxi-hidróxidos de Fe, reportado en la literatura (6.5 – 8.5 ), por lo que concluyen que en ese material las superficies adsorbentes están relacionadas con los oxi-hidróxidos Fe.

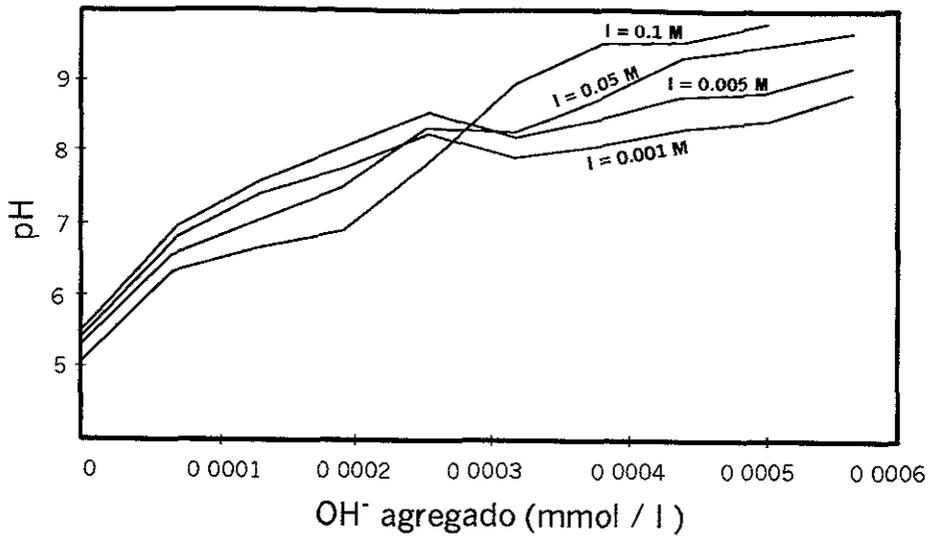


Fig. 10 Titulación para determinar el PZC de un material heterogéneo (Carrillo, 1998)

▪ **Carbonatos:**

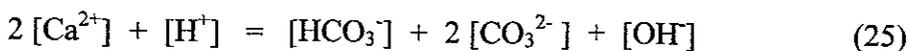
Muchos procesos que involucran carbonatos son controlados por sus propiedades de superficie. En particular estudios de flotación de calcitas han revelado la presencia de un pH variable del PZC, para este mineral. (Somasundaran y Agar, 1967 citado por Stum, W. 1992).

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

En un sistema de  $\text{CaCO}_{3(s)}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , en equilibrio con  $p\text{CO}_2 = \text{Constante}$ , son válidas los siguientes equilibrios:



El balance de cargas para las reacciones 21, 22, 23, y 24 será:

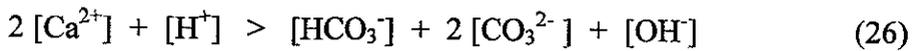


El pH, calculado para la ecuación (25), será en principio del pH del PZC ( $pH_{PZC}$ ). El  $pH_{PZC}$  estará en dependencia de la  $pCO_2$ : a más alto  $pCO_2$  más bajo es el  $pH_{PZC}$  (Stum, 1992)

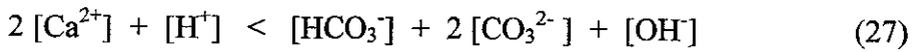
La adición de ácido ( $C_A$ ) o base ( $C_B$ ) en el sistema de la calcita (si  $pCO_2 = \text{constante}$ ), cambiará la alcalinidad de la solución y producirá:

- Cambio en el equilibrio de  $HCO_3^-$ ;  $CO_3^{2-}$ ;  $Ca^{2+}$
- Adsorción de los iones determinantes de cargas en la superficie de la calcita
- Disolución o precipitación de la calcita

La adición de ácido hará que las cargas positivas sean mayores en la ecuación de balance de cargas (25)



La adición de la base hará que las cargas negativas sean mayores en la ecuación del balance de cargas (25)



Las ecuaciones (26) y (27) indican que las cargas de las superficies de la calcita, se incrementan o decrecen por la adición de ácidos o bases.

En principio, los PZC de los carbonatos pueden ser determinados como el de los oxi-hidróxidos de los metales a través de curvas de titulación, pero mediante un procedimiento un poco más complejo ya que además de la adsorción de los iones que determinan la carga de las superficies (lo que puede ser valorado con la titulación Ácido – Base), existe el efecto de disolución o precipitación de los carbonatos.

Ha sido demostrado que en el caso de  $MnCO_3$  y  $FeCO_3$ , la precipitación o disolución de los carbonatos es lenta en comparación con la adsorción de los iones que determinan la carga de las superficies (Charlet et al., 1990) y por eso el proceso de titulación rápida permite determinar la carga de superficie. En el caso de la calcita ( $CaCO_3$ ), por su cinética de disolución – precipitación no fue posible utilizar el método de titulación ácido – base para determinar su PZC (Van Capellen et al., 1993). Sin embargo el mismo concepto asumido para la determinación del PZC de  $MnCO_3$  y  $FeCO_3$ , debe de ser válido para el carbonato de calcio (Stum. 1992).

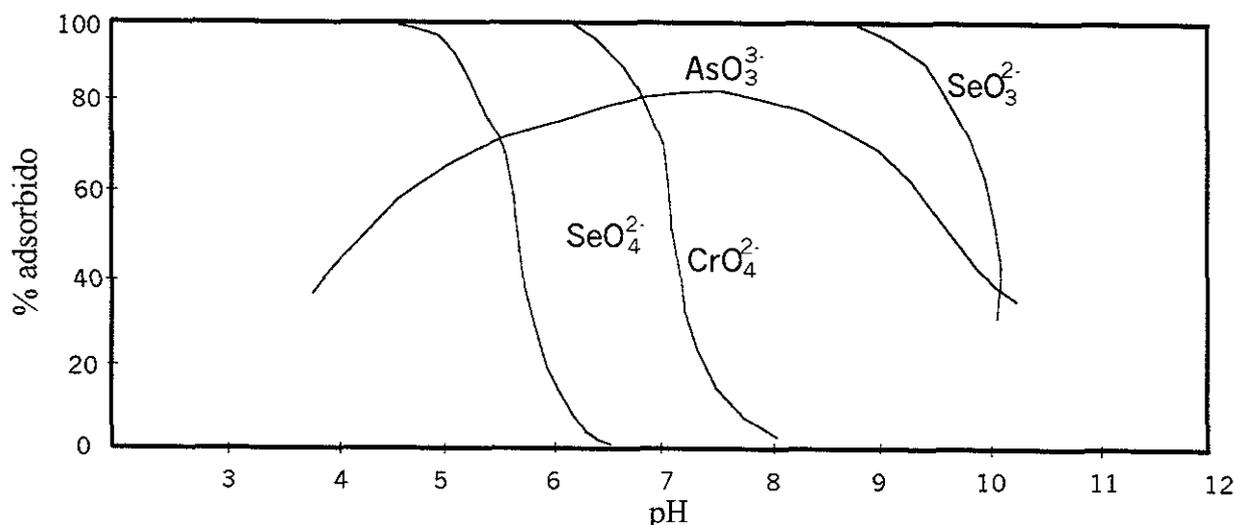
En experimentos de titulación ácido – base en rocas calizas de Zimapán, con aproximadamente 90% de calcita (Romero, 1999), la precipitación o disolución de los carbonatos no fue instantánea y fue lo suficientemente lenta en comparación con la adsorción de los iones que determinan la carga de las superficies (al agregar ácido, el pH de la suspensión titulada descendió hasta lograr estabilidad y después aumentó paulatinamente indicando la reacción de disolución de la calcita),

lo que permitió realizar las titulaciones necesarias para definir el PZC del material (PZC entre 9.2 y 9.4). Los valores de PZC obtenidos en estos experimentos son comparables a los obtenidos por Parks (9.5: ver tabla 2) y los definidos por métodos de Zeta Potencial y Flotación (el PZC obtenido varía entre 7 – 10.8) por Somasundaran y Agar en 1967 (Van Capellen, 1993)

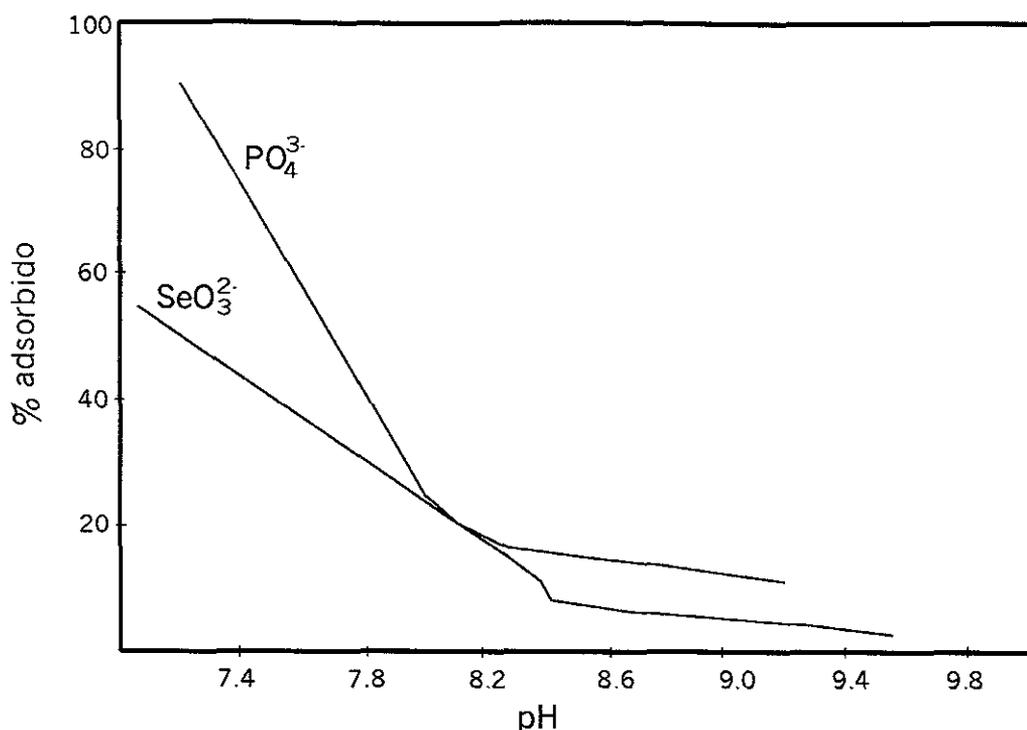
### 3.4 Adsorción química de aniones y cationes

#### 3.4.1 Adsorción de Aniones

La adsorción de aniones puede ser considerada como una competencia entre los aniones y los  $\text{OH}^-$ , presentes en la solución, por los sitios de superficie. A bajos pH la adsorción de aniones es máxima y a pH altos es mínima; lo que generalmente ocurre en un intervalo pequeño de valores de pH (cerca de dos unidades de pH). Esta afirmación es válida para la adsorción de aniones en superficies de óxidos de Fe (Fig. 11) y en superficies de calcita (Fig. 12).



**Fig. 11: Adsorción de algunos aniones en función del pH en superficies de oxi-hidróxidos de Fe (datos de Dzombak y Morel (1990); citado por Drever, 1997)**



**Fig. 12 Adsorción de algunos aniones en función del pH, en superficies de calcita ( Zachara et al., 1993)**

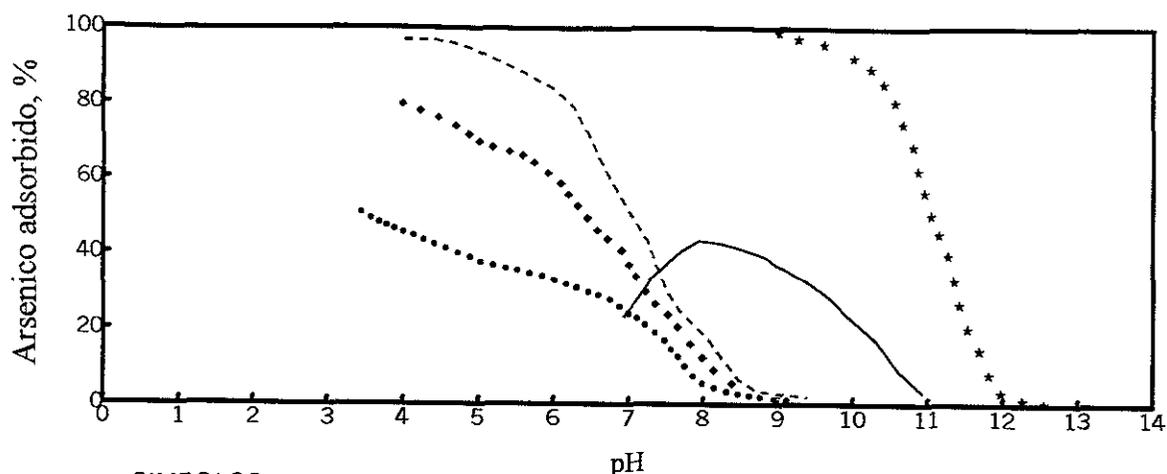
### 3.4.2 Adsorción de Arseniatos (As V) en diferentes superficies minerales

La adsorción de los aniones en general, es a menudo compleja por el cambio de especies, en la solución, como función del pH. Por ejemplo a bajos pH la especie disuelta dominante de arsénico en ambientes oxidantes es  $H_3AsO_4$ , a medida que el pH se incrementa, este ácido se disocia en  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$ . Cada especie tiene propiedades de adsorción diferentes.

#### a. Adsorción de arseniatos en superficies de oxi-hidróxidos de Fe

En las Fig. 3a (porcentaje de As adsorbido en función del pH) y 13b (adsorción de arsénico como  $K_d$  en función del pH) se presentan curvas experimentales de la adsorción de los arseniatos en superficies de oxi-hidróxidos de Fe, obtenidos por diferentes autores. Las gráficas muestran que el comportamiento de adsorción de los arseniatos depende de las condiciones bajo las cuales se han llevado a cabo los experimentos. La mayoría de los datos, indican que los arseniatos se adsorben en las superficies de oxi-hidróxidos de Fe preferiblemente a pH ácidos y a  $pH > 6-7$ , la adsorción decrece fuertemente; con excepción de las curvas de adsorción de Leake et al. y de Carrillo-Drever (Fig. 13a), donde la adsorción aún ocurre a pH más altos, lo cual podría explicarse por la mayor concentración de superficies de adsorción que se usaron en los experimentos de ambos autores (Tot Fe = 0.001 M)

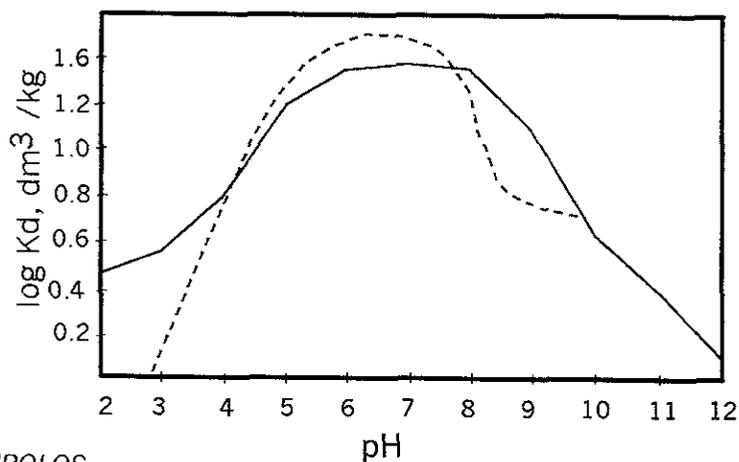
*Nota: a través del coeficiente de distribución "Kd", se determina la concentración de los solutos que se adsorben a las superficies de los minerales "C\*", con la relación  $C^* = K_d \times C$ , donde "C" es la concentración del soluto en solución.*



SIMBOLOS

Tipo de Línea	As Total, M	Fe Total, M	Fuente
* * * * *	5.00 E -7	1.00 E -3	Leakie et al, 1980 ( en Dzomback and Morel, 1990)
-----	3.34 E -6	5.00 E -5	Pierce and Moore, 1982 ( en Dzomback and Morel, 1990)
• • • • •	6.67 E -6	5.00 E -5	Pierce and Moore, 1982 ( en Dzomback and Morel, 1990)
• • • • •	1.35 E -6	5.00 E -5	Pierce and Moore, 1982 ( en Dzomback and Morel, 1990)
—————	3.5 E -5	1 00 E -2	Carrillo and Drever, 1998

Fig. 13a Adsorción de arseniatos en función del pH en superficies de oxi-hidróxidos de Fe



SIMBOLOS

Tipo de Línea	As Total, M	Fe Total, g/l	Fuente
-----	1.0 E -6	25 g / l	Xu , H., Allarde, B., Grimwall, A., 1991
—————	1.0 E -6	26.3 g / l	Bowel, J. 1994

Fig. 13b Adsorción de arseniatos en función del pH en superficies de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## **b. Adsorción de arseniatos en superficies minerales de arcilla**

En las Figs. 13c y 13d, se presentan curvas experimentales de adsorción de arseniatos en superficies de minerales de arcilla.

En la gráfica de la Fig. 13c (Manning and Goldberg, 1997), se puede observar que:

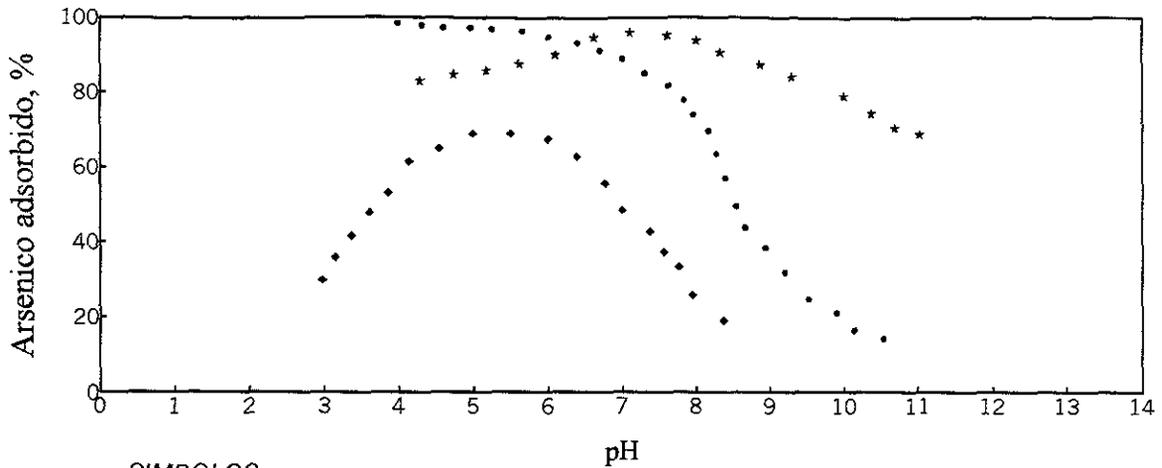
- La mayor adsorción de los arseniatos en caolinita ocurre a  $\text{pH} = 5$  ( $\approx 100$ ).
- A  $\text{pH} > 8$ , la adsorción de arseniatos en caolinita decrece drásticamente ( $\approx 40$ ).
- La mayor adsorción de los arseniatos en montmorilonita ocurre a  $\text{pH} = 5$  ( $\approx 60\%$ )
- A  $\text{pH} > 8$  la adsorción de arseniatos en montmorilonita decrece drásticamente ( $\approx 20\%$ )
- La adsorción de arseniatos en illita es de 80 – 100% en un rango de  $\text{pH}$  de 4 - 11

Los resultados expuestos en la Fig. 13c (Manning and Goldberg, 1997), son compatibles con los resultados expuestos en la Fig. 13d (Frost and Griffin, 1976), en cuanto a que la mayor adsorción de arseniatos en superficies de minerales de arcilla (caolinita y montmorilonita) ocurre a  $\text{pH} = 5$ . Sin embargo hay diferencias en cuanto a la cantidad de As adsorbida.

Los datos obtenidos por Frost and Griffin (1976), indican que:

- El máximo de la adsorción de arseniatos en caolinita oscila entre el 20 % ( $C_{\text{inicial As}} = 190$  ppm) y 67 % ( $C_{\text{inicial As}} = 10.1$  ppm) a  $\text{pH}$  de 5.
- A  $\text{pH} > 8$ , la adsorción de arseniatos en caolinita oscila entre el 25 y 14 % respectivamente.
- El máximo de la adsorción de arseniatos en montmorilonita oscila entre 37% ( $C_{\text{inicial As}} = 128$  ppm) y 9.3 % ( $C_{\text{inicial As}} = 10.4$  ppm) a un  $\text{pH} = 5$ .
- A  $\text{pH} > 8$ , la adsorción de arseniatos en montmorilonita no supera el 9 y 6% respectivamente.

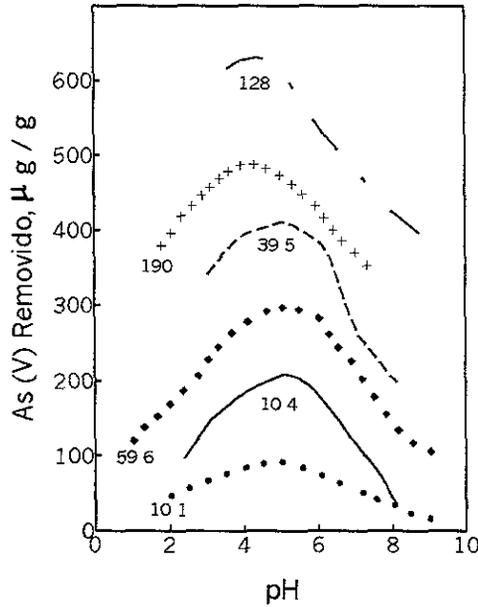
En general se puede concluir que la adsorción de arseniatos en minerales de arcilla ocurre a  $\text{pH}$  ácidos; muy similar a la adsorción de arseniatos en oxi-hidróxidos de Fe, con excepción de los datos presentados de la adsorción de arseniatos en illita (Fig. 13c).



SIMBOLOS

Tipo de Línea	As Total, M	Arcillas Total, g/l	Observaciones
* * * * *	0.4 E -6	25 g / l	Adsorción en Illita (Manning and Goldberg, 1997)
• • • • •	0.4 E -6	25 g / l	Adsorción en Montmorilonita (Manning and Goldberg, 1997)
• • • • •	0.4 E -6	25 g / l	Adsorción en caolinita (Manning and Goldberg, 1997)

**Fig. 13c Adsorción de arseniatos en función del pH en superficies de arcillas**



SIMBOLOS

<ul style="list-style-type: none"> <li>+ + + +</li> <li>• • • •</li> <li>• • • •</li> </ul>	<p>Adsorción de As (V) en Caolinita</p>	<p>La concentración inicial de As (V), está dada en ppm (en las curvas)</p> <p>Conc. de caolinita: 4 g en 52.5 ml</p> <p>Conc. de montmorillonita: 1 g en 52.5 ml</p> <p>Fuente: Frost and Griffin, 1976</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>— — — —</li> <li>— — — —</li> </ul>	<p>Adsorción de As (V) en Montmorillonita</p>	

**Fig. 13d Adsorción de arseniatos en función del pH en superficies de arcillas**

### c. Adsorción de arseniatos en superficies de calcita

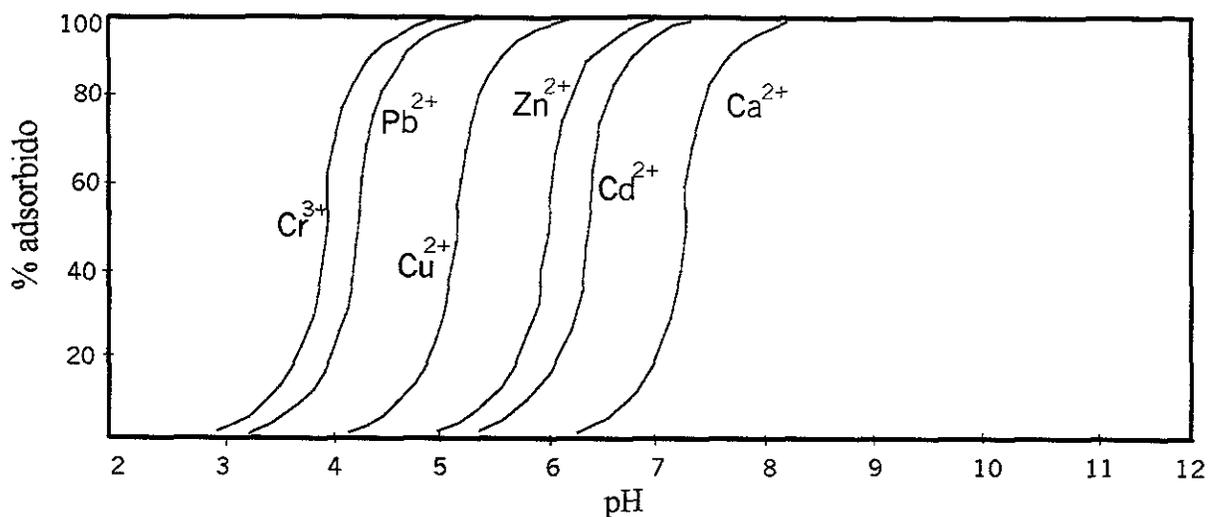
No fue posible encontrar referencias acerca de la adsorción de arseniatos en superficies de calcita. Sin embargo Van Der Hoek et al. (1994), afirman que tanto el Se como el As, interactúan con los oxi-hidróxidos de Fe a pH ácidos, con  $\text{CaCO}_3$  a pH alcalinos y con minerales de arcilla a pH neutros.

Desde el punto de vista teórico, los arseniatos pueden ser adsorbidos por superficies de calcita ya que presenta características que favorecen este fenómeno:

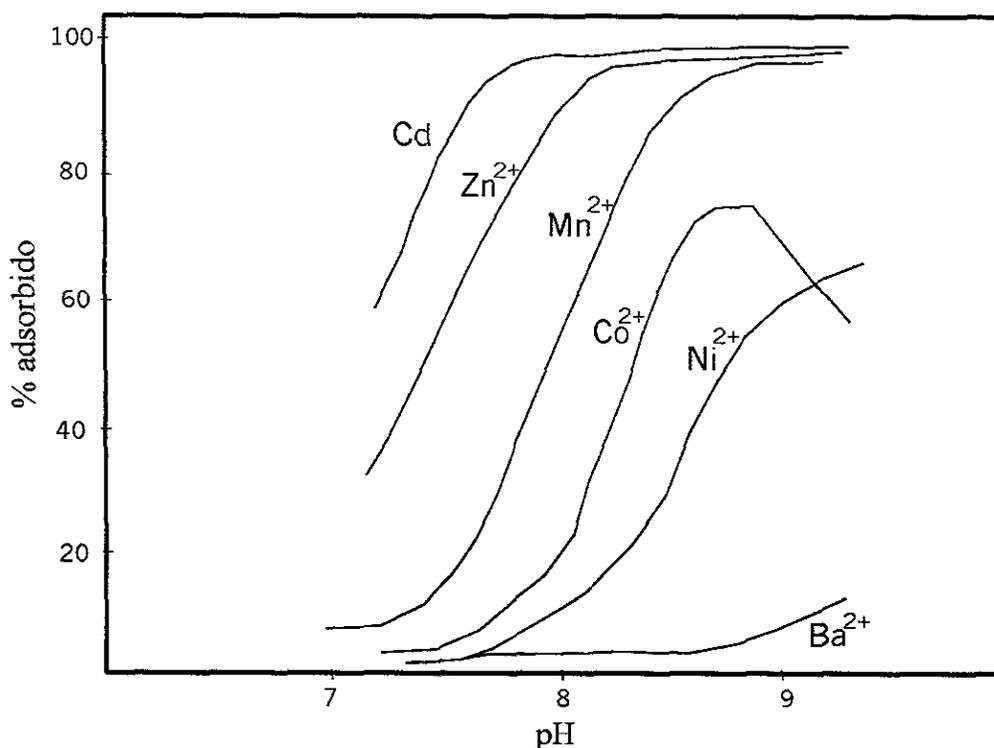
- Su punto de carga cero (PZC) es alto ( $\text{pH} = 9 - 9.5$ ), lo que indica que en presencia de aguas subterráneas con pH entre 6 - 9, se cargarán positivamente; lo que favorece la adsorción de arseniatos desde el punto de vista electrostático.
- La calcita presenta una apreciable área superficial en calizas y sedimentos calcáreos (Holford, 1975, citado por Zachara et al, 1993).
- La calcita expuesta al agua, contiene en su superficie los grupos funcionales  $\equiv\text{CO}_3\text{H}$  y  $\equiv\text{CaOH}$  (Stipp and Hochella, 1991). El grupo funcional Ca-OH es mismo grupo que presenta la portlandita (Satish et al, 1998), que ha sido reportada como buen adsorbente de arseniatos (Mahuli et al., 1997; Van Der Hoek et al., 1994; Satish et al., 1998).
- La superficie de la calcita es muy dinámica (constantemente disolviéndose y reprecitándose), de tal manera que las sustancias adsorbidas se incorporan dentro de la capa superficial, más que en las partes exteriores del cristal. Esto explicaría que la adsorción de las sustancias en calcita sea mayor que lo esperado en base, solamente a su área superficial (Drever, -comunicación personal-)
- Van Cappellen et al. (1993) han presentado un modelo de complejación de superficie en carbonatos y concluyen que los minerales de carbonatos son capaces de adsorber en su superficie tanto aniones como cationes, vía la formación de complejos de superficie.

### 3.4.3 Adsorción de Cationes

La adsorción de cationes puede ser considerada como una competencia entre los cationes y los  $\text{H}^+$ , presentes en la solución, por los sitios de superficie. A bajos pH la adsorción de cationes es mínima y a pH altos es máxima; contrario al comportamiento de los aniones. (Fig. 14 y 15)



**Fig. 14** Adsorción de cationes en función del pH en superficies de oxi-hidróxidos de Fe (datos de Dzombak y Morel (1990); citado por Drever, 1997)



**Fig. 15** Adsorción de cationes en función del pH, en superficies de calcita (Zachara et al, 1993)

## **IV. MÉTODOS Y EXPERIMENTACIÓN**

### **4.1 Muestreo**

A finales del mes de julio y a mediados del mes de septiembre de 1999, se hicieron giras de campo para realizar un reconocimiento geológico en la zona del Valle de Zimapán y toma de muestras. Durante estos recorridos se pudo constatar la importancia de las rocas calizas de las formaciones Tamaulipas y Soyatal en el área delimitada para el presente estudio, por su amplia distribución ( $\approx 60\%$  del área total) y porque estas rocas están asociadas al acuífero profundo (pozos de alto caudal), cuyas aguas subterráneas presentan los más altos contenidos de arsénico. Así mismo este tipo de rocas está asociado a las manifestaciones someras del acuífero con poco o ningún contenido de arsénico (norias y manantiales).

La valoración de campo acerca de las rocas, que afloran en el Valle de Zimapán, indica que los materiales que pueden retener el arsénico disuelto de las aguas subterráneas son las calizas de las formaciones Soyatal y Tamaulipas, ya que en este tipo de rocas se localizan captaciones de aguas subterráneas con altos contenido de arsénico (pozos profundos) y con poco o ningún contenido de arsénico (norias y manantiales), lo que podría estar controlado por el diferente grado de retención de As que ocurre en este tipo de rocas que interaccionan con el flujo de aguas subterráneas contaminadas por arsénico; aunque no se descartan los materiales de las otras formaciones.

Tomando en cuenta lo anterior, se delimitó la zona conocida como El Barrón (Fig. 4), localizada entre la zona de las minas El Carrizal y el poblado de Detzaní, para realizar el muestreo de rocas calizas de las formaciones Tamaulipas y Soyatal. Se tomaron muestras compuestas: (M1, M2, M3, Fig. 4), con características macroscópicas diferentes:

M1: En el sitio conocido como la cueva (hay evidencias de explotación minera). Las rocas son de color blanco hueso con tonalidades rojizas, debido al alto grado de oxidación. Además son evidentes las manifestaciones de alteración de silicificación. Es posible que estas rocas sirvieron de roca caja al cuerpo mineralizado explotado en la cueva. De acuerdo al mapa geológico presentado esta muestra pertenece a las calizas de la Formación Soyatal.

M2: Situada a unos 1500 m al sur de la muestra M1. Las rocas son de color blanco hueso, sin indicios de oxidación, ni silicificación. En los alrededores no se observan manifestaciones mineralizas. De acuerdo al mapa geológico presentado esta muestra pertenece a las calizas de la Formación Soyatal.

M3: Situada más al sur de la M2, muy cerca del manantial y pozo Detzaní. Las rocas son de color blanco hueso con cierta tonalidad rojiza. Se presenta intercalación de calizas con material más fino oscuro (lutitas?). Aparentemente hay cierto grado de oxidación, por la coloración. De acuerdo al mapa geológico presentado esta muestra pertenece a las calizas de la formación Tamaulipas.

### **4.2 Trabajos de Laboratorio**

La preparación mecánica y los análisis de laboratorio se realizaron en el Instituto de Geofísica y de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

#### **4.2.1 Preparación mecánica de las muestras:**

- a. Secado de las muestras a temperatura ambiente
- b. Pulverización de las muestras en mortero de ágata
- c. Tamizado y cuarteado de la muestra para los diferentes análisis

#### **4.2.2 Determinación de la composición química y mineralógica de las muestras**

##### **4.2.2.1 Fluorescencia de Rayos X:**

La fluorescencia de rayos X, es la técnica analítica más aplicada para determinar la composición química de las rocas. Los análisis se realizan en base seca, para lo cual las muestras una vez cuarteadas fueron secadas a 100° C y calcinadas a 900° C con el fin de eliminar el H<sub>2</sub>O+ (humedad) y H<sub>2</sub>O- (agua dentro de las estructuras minerales) y CO<sub>2</sub>. Se prepararon dos pastillas de la muestra para elementos traza y elementos mayores.

##### **a. Principio del método:**

La espectrometría por fluorescencia de rayos X está basada en la excitación de una muestra con rayos X. La exposición de la muestra a rayos X provoca que los electrones de los átomos sean promovidos a niveles más altos de energía, de lo que resulta un estado inestable o excitado. Los átomos tienden a regresar a su estado estable espontáneamente, emitiendo rayos X secundarios (fluorescencia de rayos X) que tienen longitud de onda característica para cada elemento presente en la muestra. La longitud de onda de los rayos secundarios emitidos está directamente relacionada a la transición electrónica que se ha producido y puesto que un elemento dado tiene una estructura electrónica única que lo caracteriza, la longitud de onda de la energía emitida es una propiedad específica y característica de cada elemento.

La intensidad de la emisión de los rayos X secundarios se mide con un espectrómetro de rayos X, con lo cual se puede determinar las concentraciones de los elementos presentes en las muestras, al compararlas con la de estándares de concentraciones conocidas. Las concentraciones de los elementos mayores se presentan en porcentajes de óxidos y la de los elementos menores en ppm.

##### **4.2.2.2 Difracción de Rayos X:**

La Difracción de rayos X, es la técnica utilizada para determinar la composición mineralógica de las rocas. Las muestras una vez pulverizadas y cuarteadas se colocan en un portamuestras normal para el análisis.

### a. Principio del método:

La aplicación de este método surgió de la idea de que en los cristales la distribución de las partículas atómicas es regular y que los rayos X tienen una longitud de onda del orden del espacio cristalino.

Los cristales de los minerales poseen una estructura ordenada tridimensional con periodicidades características (períodos de identidad) a lo largo de los ejes cristalográficos. Cuando un haz de rayos X choca contra tal distribución tridimensional hace que los electrones que encuentra en la trayectoria vibren con una frecuencia de la radiación X incidente. Estos electrones vibrantes absorben parte de la energía de los rayos X y actuando como fuente de nuevos frentes de onda emiten (dispersan) esta energía como radiación X de la misma frecuencia y longitud de onda. En general las ondas dispersadas interfieren destructivamente pero en algunas direcciones específicas se refuerzan entre sí para producir un efecto de dispersión cooperativo que recibe el nombre de Difracción (Hurlbut, 1991)

W. L. Bragg, observó que aunque los rayos X, eran verdaderamente difractados por los cristales, actuaban de tal manera como si se reflejaran en los planos del cristal. Sin embargo de manera distinta a la luz ordinaria, los rayos X no son “reflejados” de manera continua por un plano cristalino dado. Usando una longitud de onda dada “ $\lambda$ ”, Bragg demostró que se produce una reflexión en una familia dada de planos paralelos sólo en ciertas direcciones. Estas condiciones deben satisfacer la ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta:$$

n: es un entero (1, 2, 3, .... n)

$\lambda$ : longitud de onda

d: distancia entre los planos paralelos sucesivos

$\theta$ : ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X

El análisis consiste en hacer incidir radiaciones sobre la muestra con un ángulo  $\theta$  conocido, la reflexión producida es recibida por un detector de centelleo, que a su vez produce pulsos eléctricos que se amplifican y son plasmados en papel gráfico, estas representaciones gráficas son conocidas como difractogramas. Cada difractograma constituye un patrón característico de esa sustancia.

En el caso particular de este estudio, los difractogramas fueron corridos en un difractómetro Phillips Mod. 1130/96 (generador) y PW 1050/25 (goniómetro), utilizando radiación Cu  $K\alpha$  en el intervalo angular de  $2\theta$  de  $4^\circ$ , a  $80^\circ$ , en las condiciones normales de operación: 30 kV, 20mA.

### 4.2.3 Espectrofotometría por Absorción Atómica

Esta técnica se utilizó para determinar la cantidad de arsénico total en las rocas muestreadas y para determinar la cantidad de arsénico en aguas utilizadas en los experimentos de adsorción.

#### a. Preparación de las muestras de rocas para el análisis de As:

El método empleado para la obtención de As total en la roca fue el propuesto por Tessier et al. (1979). A 1 g las muestras cuarteadas se les hizo digestión:

- 1ª: 2 ml de  $\text{HClO}_4$  (69 – 72%) + 10 ml de HF (48 – 51 %). Calentar hasta evaporar
- 2ª: 1 ml de  $\text{HClO}_4$  (69 – 72%) + 10 ml de HF (48 – 51%). Calentar hasta evaporar
- 3ª: 1 ml de  $\text{HClO}_4$  (69 – 72%). Calentar hasta que queda una masa gelatinosa, sin sedimentos
- 4ª: El residuo se disuelve en 25 ml de HCl (36.5 – 38%) y se afora a 50 ml de agua bidestilada

#### b. Principio del método:

##### Bases Teóricas:

Cada elemento tiene un número específico de electrones, que está directamente relacionado con el núcleo atómico y que conjuntamente con él, da una estructura orbital, que es única para cada elemento. La configuración orbital normal para los átomos es la de más bajo contenido energético y se conoce como estado fundamental.

El proceso de absorción atómica consiste en aplicar energía de una magnitud apropiada a un átomo, la que será absorbida por él e inducirá a que el electrón exterior sea promovido a un orbital menos estable, provocando que el átomo pase a un estado excitado.

La característica de interés en las medidas por absorción atómica es el monto de luz, a la longitud de onda resonante, que es absorbida cuando la luz pasa a través de una nube atómica. Conforme el número de átomos se incrementa en el paso de la luz, la cantidad que de ésta será absorbida se incrementará en una forma predecible. Se puede efectuar una determinación cuantitativa de la muestra, midiendo la cantidad de luz absorbida.

##### Instrumentación:

- El uso de fuentes especiales de luz y la selección cuidadosa de la longitud de onda, permite la determinación cuantitativa específica de elementos individuales en la presencia de otros. En el caso del presente estudio se utilizó una lámpara de cátodo hueco de As a una longitud de onda de 193.7 m.

- La nube de átomos requerida para las mediciones en absorción atómica, es producida por la adición de suficiente energía térmica a la muestra para disociar los compuestos químicos en átomos libres. En el caso del presente estudio se utilizó un horno de grafito. Cuando se utiliza un horno de grafito, la energía requerida para la atomización es obtenida aplicando una diferencia de potencial eléctrico a través del tubo de grafito, dentro del cual se ha colocado la muestra. El horno está alineado en el área de muestreo del espectrofotómetro en forma tal que la luz de la lámpara espectral pasará por el centro del tubo de grafito. El vapor atómico generado por la muestra cuando el horno está encendido absorberá entonces la luz de la lámpara. El calentamiento del horno se hace por etapas de acuerdo al elemento y matriz de la muestra. Cuando se presentaron problemas de interferencia de matriz, que producía una absorbancia mayor de la esperada en las muestras analizadas, se utilizó una solución modificadora de matriz:

*2 g de ácido ascórbico + 1.25 ml de solución 2% de Pd en HNO<sub>3</sub>, aforados en 100 ml de H<sub>2</sub>O. Se añaden 10 µl de esta solución modificadora de matriz a 10 µl de la muestra de interés y se realiza la inyección para el análisis.*

Cuando no fue posible eliminar la interferencia de matriz, se procedió a utilizar el Sistema de Generación de Hidruros. En esta técnica, los hidruros gaseosos de ciertos metales son químicamente producidos por la adición de borohidruro de sodio a 25 ml de muestra; los hidruros gaseosos e hidrógeno producidos son arrastrados por argón hacia un tren de llama. Cuando el vapor de la muestra es atomizado en la llama, se produce una señal gaussiana, altura de la cual es proporcional a la cantidad de analito en la muestra. La absorción atómica con generación de hidruros es una importante técnica analítica ampliamente usada, ya que con ella se pueden analizar muchas muestras de naturaleza compleja que son difíciles o casi imposible de analizar por algún otro método, además de los bajos límites de detección

#### Cuantificación:

La absorbancia "A" es el término más conveniente para caracterizar la absorción de la luz en la espectrofotometría de absorción, pues esta cantidad guarda una relación lineal con la concentración, que está definida por la ley de Beer:  $A = abc$ , donde "a" es el coeficiente de absorvatividad (es característico para cada especie que actúa como absorbentes), "b" es la longitud del paso de la luz ocupado por la celda de absorción y "c" es la concentración de las especies absorbentes en la celda de absorción.

Esta dependencia lineal entre absorbancia y concentración se usa para determinar las concentraciones de las muestras de interés, para lo cual primero se construyen curvas de calibración de muestras patrones. En el caso del presente estudio se construyó la curva de calibración con concentraciones conocidas de 0.0, 0.01, 0.005 y 0.1 mg/l. (Anexos 1,2,3,4)

#### **4.2.4 Método de Colorimetría (Dietilditiocarbomato de Plata), para determinar As en aguas usadas en experimentos de adsorción.**

##### **a. Principio del Método:**

El As inorgánico es reducido a arsina ( $\text{AsH}_3$ ) con Zn en una solución ácida (HCl concentrado). La arsina pasa a través de un tubo que contiene fibra de vidrio impregnada con acetato de plomo que está conectado a otro tubo que contiene dietilditiocarbomato de plata disuelto en piridina. La arsina pasa al tubo de la solución de piridina donde reacciona con la sal de plata, formando un complejo soluble de color rojo que puede ser medido por fotometría.

##### **b. Procedimiento:**

- Se toman 35 ml de la muestra de interés (líquido resultante de las pruebas de adsorción) y se añaden 5 ml de HCl concentrado, 2 ml de KI y 0.40 ml de  $\text{SnCl}_2$  y esperar unos 15 minutos para reducir el arsénico al estado trivalente para obtener la solución 1.
- Se preparan los tubos con la fibra de vidrio impregnada con acetato de plomo y el tubo con la solución de piridina (solución 2) y la sal de plata. Se acoplan.
- Se agregan 3 g de Zn a la solución 1. Se conecta el sistema y se calienta durante 30 minutos para liberar toda la arsina de la solución 1, la cual pasa hasta la solución de piridina, donde reacciona produciendo su cambio de color.
- El complejo rojo formado en la solución 2 (reacción entre la arsina y la sal de plata) se coloca en una celda para realizar la medición de la absorbancia de dicha solución. Los resultados se obtienen en  $\mu\text{g}$ .
- Se prepara una curva de calibración de muestras con concentraciones conocidas de 1, 2, 5 y 10  $\mu\text{g}$

#### **4.2.5 Titulación Ácido-Base para determinar el pH del Punto de Carga Cero (PZC, por las iniciales en inglés)**

La Titulación ácido-base, se realizó a las muestras M1, M2, M3 para determinar el pH del PZC del material. A las muestras M2 y M3 con mayor contenido de calcita, se les destruyó la calcita, resultando dos nuevas muestras MII y MIII, a las cuales se le determinó el pH del PZC al igual que a las muestras originales, mediante el siguiente procedimiento:

**a. Preparación de las muestras:**

- Se preparó una suspensión con una relación 20 ml de agua bidestilada y 1 g de material de interés en tres soluciones con diferentes fuerzas iónicas: 0.1 M, 0.01 M y 0.001 M (NaNO<sub>3</sub> como electrolito inerte)
- A las suspensiones se les agregó constantemente burbujas de N<sub>2</sub> par excluir el CO<sub>2</sub> que puede generarse en el sistema durante la titulación.
- Se llevó a cabo la titulación con soluciones de HCl , 0.01M y NaOH, 0.01M

**b. Principio del método**

El principio consiste en que mediante la titulación Ácido – Base se puede valorar la sorción de los iones H<sup>+</sup> o OH<sup>-</sup> por las especies de superficie. Se sabe que el PZC no depende de la concentración del electrolito inerte (Stum, 1992), por lo que el pH donde se intercepten las curvas de titulación de las soluciones de diferente fuerza iónica será el PZC del material titulado.

**4.2.6 Destrucción de calcita en las muestras M2 y M3**

La destrucción de calcita en las muestras se hizo aplicando el método propuesto por Lomtadze, (1980).

El método consiste en:

- Determinar la cantidad de calcita en las muestras (resultados de la fluorescencia de RX) y mediante la relación estequiométrica de la reacción, definir la cantidad necesaria de HCl para destruir toda la calcita de las muestras de interés.
- Hacer reaccionar las muestras con la cantidad de HCl calculada y calentar hasta alcanzar el punto de ebullición, con agitación periódica.
- La relación de material – HCl es del orden de los 15 ml de solución de HCl 5-6% por cada gramo de material.
- Detener el proceso, cuando ya no hay liberación de burbujas y cambio de color del material insoluble.
- Decantar y lavar el material insoluble unas 5 – 6 veces con agua destilada caliente

## 4.2.7 Experimentos de Adsorción en lotes (Batch)

### a. Justificación del uso del método

Los experimentos de adsorción en lotes han sido ampliamente usados desde los años 1950 (Griffin, 1986) con el objetivo de caracterizar la capacidad de los materiales geológicos no consolidados para adsorber especies químicas (contaminantes) disueltas en las aguas superficiales y subterráneas.

La decisión de aplicar este tipo de experimentos, en el caso de las aguas subterráneas de Zimapán que se desarrollan en un medio de rocas calizas fracturadas, se fundamenta tomando en cuenta las consideraciones expuestas a continuación, que permiten inferir que las aguas subterráneas entran en contacto con material no consolidado que está acumulado en los espacios de las fracturas o fallas por donde circulan o bien que se encuentra suspendido en las mismas aguas. También se puede asumir que el proceso de sorción podría darse con la coprecipitación de la calcita, que presenta una superficie muy dinámica (constante disolución y reprecipitación)

- Las fracturas y fallas desarrolladas en las rocas calizas, permiten la circulación del agua. Esta circulación es un agente importante en el fenómeno de intemperismo químico y físico. De tal manera que la intensidad del fracturamiento y presencia de fallas determina la profundidad y extensión del intemperismo químico y físico.
- El agua, al circular por las grietas y fallas produce el desgaste de la roca, que consiste en la fragmentación del macizo rocoso en material fino (intemperismo físico). El agua es capaz de disolver algunas sales de las calizas, como el carbonato de calcio, (intemperismo químico). El material insoluble se acumula en los espacios de las fracturas o fallas o queda suspendido en las aguas subterráneas.
- Las sales de carbonato de calcio (calcita), son disueltas por el agua y determinan la composición química de dichas aguas, hasta que alcanzan el equilibrio y se sobresaturan con respecto al  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . La interacción del agua con las calizas continúa y por lo tanto la roca se continúa fragmentando (intemperismo físico) y como ya las aguas están sobresaturadas, los fragmentos de carbonato de calcio ya no pueden ser disueltos (ya no hay intemperismo químico) y se acumulan en los espacios de las fracturas o fallas, también pueden quedar suspendidos en el agua o precipitar si hay condiciones favorables.
- El fenómeno de adsorción se puede llevar a cabo en el material que se va acumulando en las fracturas y fallas o bien al mismo tiempo que se precipitan los minerales que pueden actuar como adsorbentes (Bowel, 1994., Reardon, et al., 1993)

## **b. Preparación de las muestras para los experimentos de adsorción**

### **b.1 Relación agua – material**

En la investigación realizada por Griffin et al. (1986), con el fin de definir la metodología para la realización de experimentos de adsorción en lotes se determina que la relación óptima de agua – material, para este tipo de experimentos es de 20 : 1.

Los valores de conductividades hidráulicas estimados para las rocas calizas fracturadas en Zimapán, indican que el sistema acuifero es muy heterogéneo (sección 2.4.1); lo que podría indicar un amplio rango de porosidades y en consecuencia un amplio rango de relaciones de interacción agua - material

Tomando en cuenta, la relación óptima de agua – material, para llevar a cabo los experimentos de adsorción en lotes, definida por Griffin et al. (1986) y el alto grado de heterogeneidad en el área de estudio, se asumieron 3 posibles escenarios con diferente relación agua – material para llevar a cabo los experimentos de adsorción en lotes, que se detallan en la tabla 3.

**Tabla 3. Diferentes escenarios de relación agua–material para experimentos de adsorción**

<b>Escenario</b>	<b>Relación Agua-material</b>
I	20 ml de agua : 10.0 g de material
II	20 ml agua : 1.0 g material
III	20 ml agua : 0.10g de material

### **b.2 Tamaño de las partículas del material**

Tomando en cuenta que no hay evidencias del tamaño de las partículas que interaccionan con las aguas subterráneas y que de acuerdo a Schnoor (1996), en las aguas naturales pueden haber partículas coloidales hasta partícula de diámetro entre 4 $\mu$ m y 1 mm, producto del intemperismo físico y químico en las rocas, arbitrariamente se decidió usar en los experimentos partículas con diámetro entre 125 y 63  $\mu$ m.

### **b.3 Preparación de las mezclas para los experimentos**

- Las mezclas se prepararon en una solución 0.1 M de NaNO<sub>3</sub>, en agua doblemente desionizada y contaminada artificialmente con 4 mg/l de As para lo cual se utilizó Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.
- Las relaciones de agua – material, de las mezclas se hicieron de acuerdo a la tabla 3. (material usado: M1, M2, M3, MIII)

- Se ajustó el pH de las mezclas con HCl y NaOH (pH de adsorción, para M1, M2, M3 y MIII)
- Se ajustó el pH de las soluciones antes de mezclarse con el material (pH del agua antes de entrar en contacto con el material, para muestra M2)
- Como control se dejó una muestra de solución 0.1 M de NaNO<sub>3</sub>, con 4 mg/l de As (sin material), para el respectivo análisis y estar seguros de la concentración inicial de As.

#### **b.4 Agitación**

La adsorción es considerada, generalmente, como reacciones rápidas (relativamente). Experimentos realizados para diferentes adsorbentes expuestos a soluciones conteniendo varios solutos (aniones y cationes) por periodos superiores a las 72 horas, han demostrado que el equilibrio se logra con 24 horas de agitación constante, solamente los aniones de fosfatos y arseniatos tuvieron un ligero incremento (menor del 10 %) durante las 48 horas restante (Griffin et al., 1986). Los resultados de estos experimentos, se consideran una justificación para definir que una agitación constante de 24 horas es suficiente para alcanzar el equilibrio de las reacciones de adsorción.

#### **b.5 Separación de fases, después de la adsorción**

Griffin et al.(1996), reportan que no hay cambio en las concentraciones medidas de los solutos usando el método de filtración o centrifugación, sin embargo recomiendan que dada la afinidad de las membranas de los filtros con ciertos solutos, se requiere una evaluación más rigurosa del uso de membranas para la separación de fases después de la adsorción. Basados en estas recomendaciones, el método de separación de fases en los experimentos de este estudio fue el de centrifugar a 3000 RPM durante 15 minutos.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Composición Química y Mineralógica de las muestras M1, M2 y M3

La composición química y mineralógica de las muestras se puede observar en la tabla 4. Estos resultados corroboran la apreciación de campo.

a. La muestra M1 (el sitio de la cueva) es la que presenta mayores contenidos de elementos trazas, de SiO<sub>2</sub> (46.56%), óxidos de Fe (17.52 %) y Al (14.59%), lo que evidencia que está afectada por la aureola de mineralización del cuerpo que fue explotado en el pasado en el sitio de la cueva, además de presentar alto grado de alteración (silicificación) por ser la roca caja que hospedó el cuerpo mineralizado. El contenido de calcita\* es de apenas 1.8 %, en cambio el contenido de As es muy alto (>10 000 ppm). Los resultados de la Difracción de rayos X corroboran los resultados de los análisis de Fluorescencia de rayos X e indican que en la muestra M1, se encuentra cuarzo (SiO<sub>2</sub>) como mineral predominante y microclina (K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]) en abundancia. Aunque no se reporta minerales de óxidos de Fe, macroscópicamente se observa la presencia de óxidos de Fe, de origen probablemente, secundario.

*Nota: Aunque el contenido de calcita en la muestra M1 es tan poco, a lo largo del texto se seguirá llamando “caliza” a esta roca para ser congruentes con la nomenclatura usada al inicio del texto.*

b. La muestra M2 (El sitio del Dedho) presenta menor contenido de elementos trazas, con una concentración de As del orden de los 400 ppm. Es la muestra con mayor contenido de calcita\* (90.58 %) y tan solo un 0.57 % de óxidos de Fe. Los resultados de la difracción de rayos X, indican que el mineral presente en la muestra es calcita (CaCO<sub>3</sub>). Al igual que en la muestra M1, no se reporta la presencia de óxidos de Fe, que tampoco son visibles macroscópicamente.

c. La muestra M3 (sitio del Detzani), ocupa un lugar intermedio entre la M1 y a M2, en cuanto a composición química y mineralógica. Contiene calcita\* en un 59.13% y óxidos de Fe y SiO<sub>2</sub> del orden de 1.847% y 22.8% respectivamente. Macroscópicamente es más similar a la muestra M2. También presenta un alto contenido de As (500 – 600 ppm). Desde el punto de vista mineralógico, la calcita (CaCO<sub>3</sub>) es el mineral predominante en la muestra, además que se reporta cuarzo en abundancia. Al igual que las muestras anteriores, la difracción no reporta la existencia de óxidos de Fe, los cuales son visibles macroscópicamente. Sin embargo se reporta la posible presencia de caolinita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O).

El alto contenido de arsénico en las 3 muestras, evidencia la capacidad de las mismas para retener al arsénico; por lo cual se puede asumir que por su distribución en el área de estudio (≈ 60 %) y sus características geoquímicas pueden desempeñar un papel importante en el control de la distribución y movilidad del arsénico en las aguas subterráneas del Valle de Zimapan.

*\*El contenido de calcita se obtuvo multiplicando el contenido de CaO (tabla 4) por 1.78, que se obtiene de la relación de pesos moleculares del CaCO<sub>3</sub> y CaO*

**Tabla 4: Composición Química y Mineralógica de M1, M2 y M3**

<b>Composición química y mineralógica</b>	<b>Muestra M1 % (mayores) ppm (trazas)</b>	<b>Muestra M2 % (mayores) ppm (trazas)</b>	<b>Muestra M3 % (mayores) ppm (trazas)</b>	<b>Método de Análisis</b>
Mayores:				FLUORESCENCIA DE RAYOS X
SiO <sub>2</sub>	46.56	6.91	28.21	
TiO <sub>2</sub>	0.650	0.091	0.305	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.59	1.68	6.39	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	17.52	0.57	1.847	
MnO	0.010	0.014	0.013	
MgO	1.755	0.341	0.893	
CaO	0.994	50.89	33.22	
Na <sub>2</sub> O	0.454	0.204	0.184	
K <sub>2</sub> O	8.572	0.215	1.40	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.189	0.038	0.088	
PXC	6.7	39.9	28.4	
Menores:				
Rb	269	12	36	
Sr	395	257	337	
Ba	2111	86	366	
Y	34	2	7	
Zr	187	30	88	
Nb	4	1	1	
V	261	18	103	
Cr	<2	<2	23	
Co	7	6	10	
Ni	<2	<2	14	
Cu	59	<3	<3	
Zn	775	13	336	
Th	<2	<2	<2	
Pb	212	8	8	
As	>10000	350 - 450	505 - 598	DIFRACCION DE RAYOS X
Mineralogía	Cuarzo (p) Microclina (a)	Calcita (p) Cuarzo (~)	Calcita (p) Cuarzo (a) Caolinita (~)	

PXC: Pérdida por calcinación

(a): Fase abundante

(p): Fase predominante

(~): No hay seguridad

**5.2 Identificación de posibles superficies de adsorción, mediante la determinación del pH del punto de carga cero (PZC), a través de titulación ácido-base en las muestras de interés.**

**5.2.1 Posibles superficies de adsorción en las muestras M1, M2, y M3**

Los resultados de los análisis de Fluorescencia / Difracción de rayos X y las observaciones de campo indican, que en las muestras de rocas de las formaciones Soyatal y Tamaulipas, los posibles procesos de adsorción podrían estar relacionados a superficies de calcita y oxi-hidróxidos de Fe, para la muestras M1 y M2. Para la muestra M3, además de las dos superficies mencionadas podría existir una tercera: caolinita.

Los distintos minerales que pueden actuar como superficies de adsorción de arsénico, se encuentran en diferentes proporciones, en las diferentes muestras y se resumen en la tabla 5.

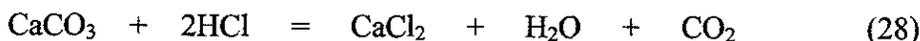
**Tabla 5 Posibles superficies de adsorción en las muestras analizadas**

Muestra	CaCO <sub>3</sub> (Calcita)	oxi-hidróxidos de Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (Caolinita)	Observaciones
M1	1.8 %	17.52 %	No se reporta	CaCO <sub>3</sub> = CaO x 1.78 CaO: Resultado de la FRX 1.78: Coeficiente obtenido de la relación de pesos moleculares de CaCO <sub>3</sub> y CaO
M2	90.58 %	0.57 %	No se reporta	
M3	59.13 %	1.847 %	Se reporta, pero no hay seguridad de su existencia	Nota: La única especie reportada como mineral por la Difracción de Rayos X es la calcita

Con el fin de comprobar la existencia de diferentes superficies minerales de adsorción, se procedió a eliminar el contenido de calcita en las muestras M2 y M3, obteniendo de esta manera dos muestra adicionales MII y MIII a las cuales también se les definió el pH del PZC.

**Destrucción de calcita en muestras M2 y M3**

La reacción de calcita (CaCO<sub>3</sub>) con un ácido fuerte (HCl), provoca la destrucción de la calcita, mediante la reacción (28)



La reacción (28), indica que 1 mol de CaCO<sub>3</sub>, (100.09 g) reacciona con 2 moles de HCl (72.93 g)

A partir de la relación indicada por la reacción (28) y la cantidad conocida de CaCO<sub>3</sub> para cada muestra, mediante una regla de tres, se determina la cantidad de HCl necesaria para destruir toda la calcita de ambas muestras. Como margen de seguridad, se aumenta la cantidad de HCl en un 10%, para que el reactivo limitante en la reacción sea el CaCO<sub>3</sub>.

Una vez establecida la cantidad necesaria de HCl, para destruir la calcita en las muestras, se procede según lo descrito en la sección 4.2.6 del presente trabajo. Los resultados de la destrucción de la calcita indican la pérdida de un 20 % de masa, lo cual se atribuye a la pérdida del material durante la decantación.

### **5.2.2 Presentación y discusión de resultados de la titulación ácido-base en las muestras M1, M2, M3, MII, MIII**

Siguiendo el principio de una titulación rápida (ver sección 3.3.2) se llevó a cabo la determinación del pH del PZC para las muestras M1, M2, M3 (contienen calcita). Durante el experimento no se calculó la  $p\text{CO}_2$ ; pero se asume que el sistema está en equilibrio con la atmósfera y la inyección constante de  $\text{N}_2$  durante la titulación, para eliminar el  $\text{CO}_2$  que se pudiera producir durante el desarrollo de la misma, contribuyó a mantener una  $p\text{CO}_2$  constante igual  $10^{-3.5}$  atm.

#### **▪ Procedimiento durante las titulaciones**

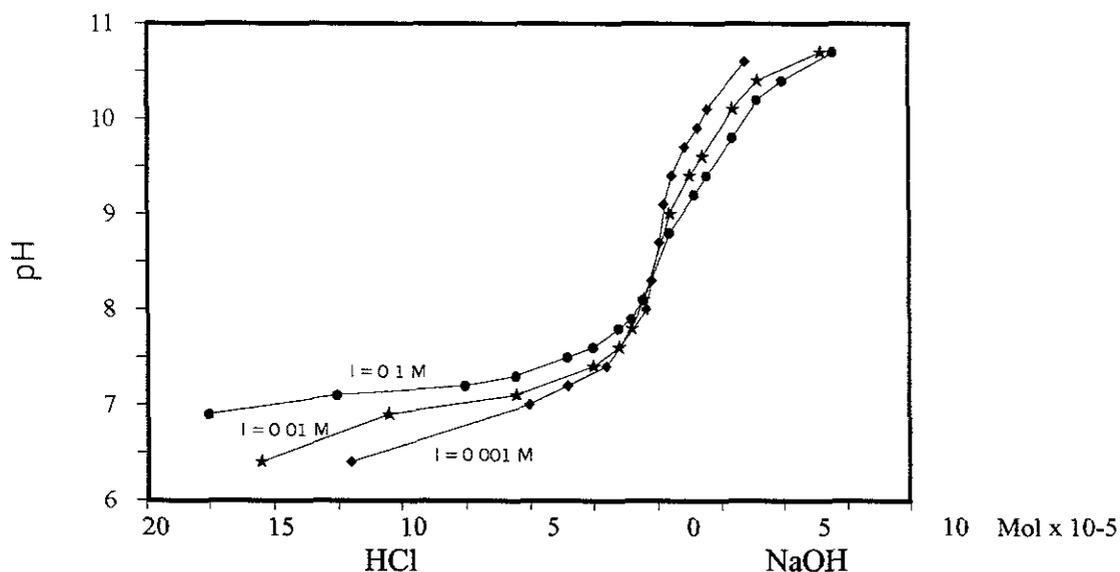
- Adición de NaOH 0.01 M a las suspensiones con las muestras de interés hasta lograr una lectura estable de pH en el potenciómetro.
- La cantidad de NaOH, se fue incrementando para lograr lecturas de pH que difieran como máximo 0.5 unidades, hasta alcanzar un pH aproximadamente de 11.
- Mediante la adición de HCl 0.01 M se regresó a la condición de acidez inicial de las suspensiones. No hubo problemas de histéresis.
- Adición de HCl 0.01 M a las suspensiones hasta lograr una lectura estable de pH en el potenciómetro. La cantidad de HCl se fue incrementando, procurando obtener lecturas de pH que difieran en 0.5 unidades.
- A  $\text{pH} < 8$ , se observó el comienzo de disolución de los carbonatos, que no fue instantánea (la lectura del potenciómetro alcanzó la estabilidad y después comenzaba a subir, indicando la reacción de los carbonatos) y fue lo suficientemente lenta en comparación con la adsorción de los iones que determinan la carga de las superficies, que permitió realizar las titulaciones necesarias para definir el PZC del material. No fue posible alcanzar pH inferiores a 6.5 por la capacidad de reacción de la calcita, presente en las 3 muestras.

Aunque las muestras MII y MIII, están libres de calcita, fueron tituladas de la misma manera, con la diferencia que el pH inicial de ambas muestras fue del orden de 5, por lo que durante la titulación, a ambas muestras se les agregó solamente NaOH.

Los resultados de la titulación de la muestra M1, M2, M3, MII, MIII se detallan en las tablas 6, 7, 8, 9 y 10 respectivamente y se ilustran en las Fig. 16, 17, 18, 19, y 20 respectivamente.

**Tabla 6 Resultados de la titulación ácido-base para la muestra M1**

Titulante	Solución 0.1 M NaNO <sub>3</sub>		Solución 0.01 M NaNO <sub>3</sub>		Solución 0.001 M NaNO <sub>3</sub>	
	Mol x 10E-5	pH	Mol x 10E-5	pH	Mol x 10E-5	pH
NaOH	7	10.7	6.5	10.7	3.5	10.6
	5	10.4	4	10.4	2	10.1
	4	10.2	3	10.1	1.6	9.9
	3	9.8	1.8	9.6	1.1	9.7
	2	9.4	1.3	9.4	0.6	9.4
	1.5	9.2	0.5	9.0	0.3	9.1
	0.5	8.8			0.1	8.7
HCl	0.5	8.1	0.5	8.1	0.2	8.3
	1	7.9	1	7.8	0.4	8
	1.5	7.8	1.5	7.6	2	7.4
	2.5	7.6	2.5	7.4	3.5	7.2
	3.5	7.5	5.5	7.1	5	7
	5.5	7.3	10.5	6.9	12	6.4
	7.5	7.2	15.5	6.4		
	12.5	7.1				
	17.5	6.9				

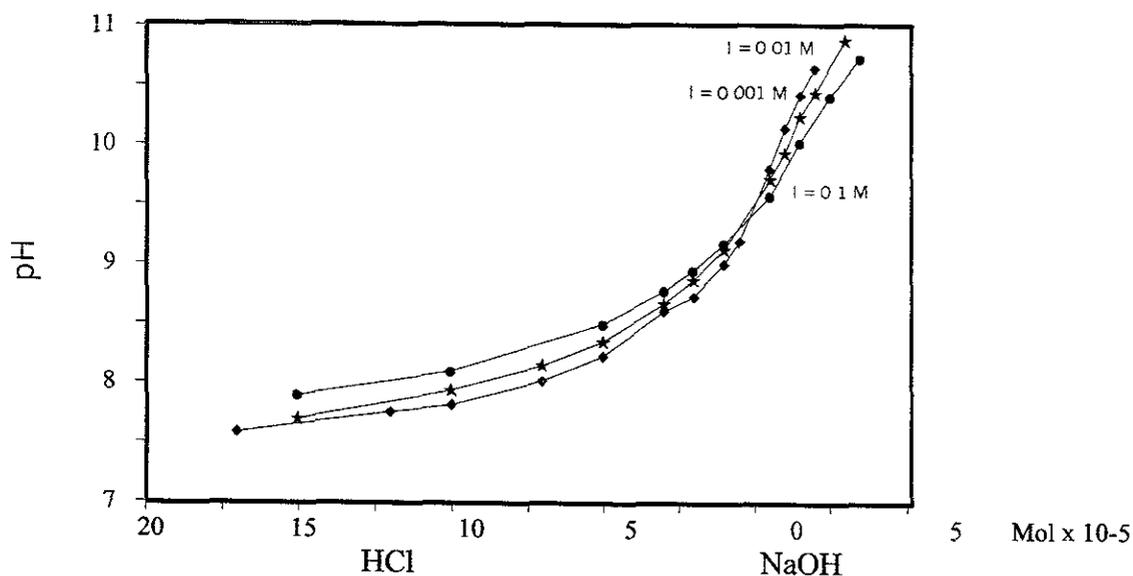


**Fig. 16 Curvas de Titulación para muestra M1 a diferentes Fuerzas Iónicas (I)**

Las curvas de titulación para la muestra M1, se interceptan a un pH de 8 – 8.5, que es muy similar al pH del PZC de los oxi-hidróxidos de Fe (tabla 2), por lo que la principal superficie de adsorción en esta muestra podría estar relacionada con estas especies, que constituye el 17.52% de la composición de la muestra M1 (tabla 5), y presenta una gran área superficial (Appelo, 1993)

**Tabla 7 Resultados de la titulación ácido – base para la muestra M2**

Titulante	Solución 0.1 M NaNO <sub>3</sub>		Solución 0.01 M NaNO <sub>3</sub>		Solución 0.001 M NaNO <sub>3</sub>	
	Mol x 10E-5	pH	Mol x 10E-5	pH	Mol x 10E-5	pH
NaOH	3.5	10.73	3	10.88	2	10.65
	2.5	10.41	2	10.44	1.5	10.42
	1.5	10.02	1.5	10.24	1	10.14
	0.5	9.57	1	9.93	0.5	9.8
HCl	-1	9.17	0.5	9.71	-0.5	9.19
	-2	8.94	-1	9.12	-1	9
	-3	8.77	-2	8.86	-2	8.72
	-5	8.49	-3	8.66	-3	8.6
	-10	8.09	-5	8.34	-5	8.22
	-15	7.89	-7	8.14	-7	8.01
			-10	7.93	-10	7.81
			-15	7.69	-12	7.75
					-17	7.58

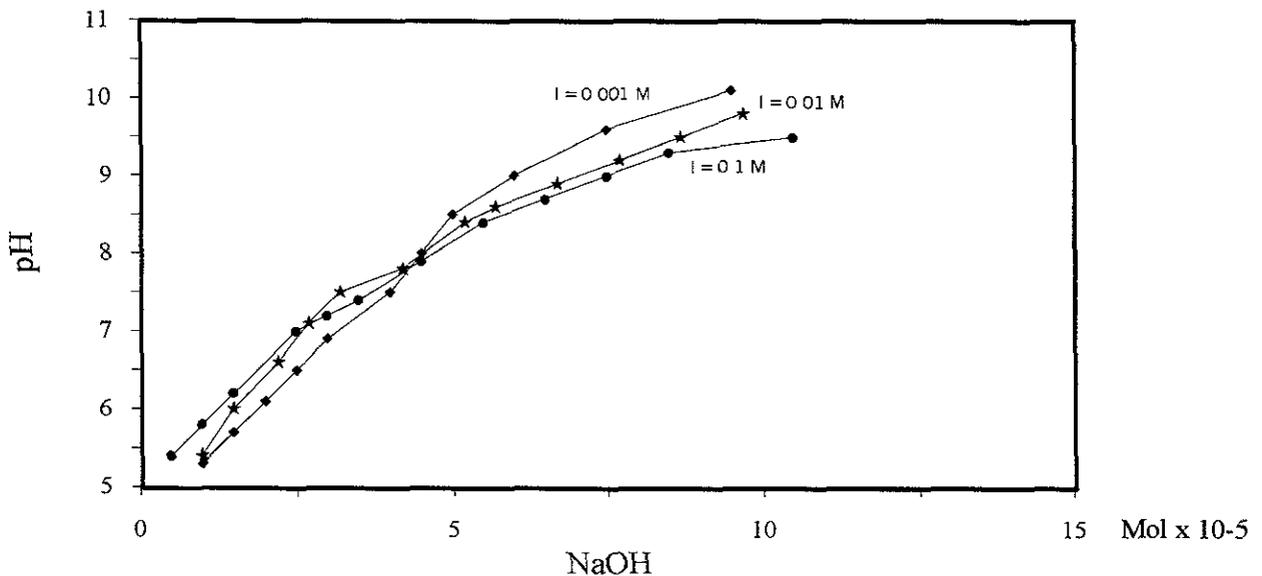


**Fig. 17 Curvas de Titulación para muestra M2 a diferentes Fuerzas Iónicas (I)**

Las curvas de titulación para la muestra M2 se interceptan a un pH de 9.3 – 9.4, que es muy cercano al pH del PZC de la calcita (tabla 2). La calcita constituye el 90.58% de la composición de la muestra M2 (tabla 5). Teniendo en cuenta la abundancia de la calcita en la muestra M2 y que ésta en las calizas presenta una apreciable área superficial (Holford, 1975, citado por Zachara et al., 1993), se puede asumir que la principal superficie de adsorción en la muestra M2 puede estar relacionada con la calcita.

**Tabla 8 Resultados de la titulación ácido – base para la muestra MII**

Titulante	Solución 0.1 M NaNO <sub>3</sub>		Solución 0.01 M NaNO <sub>3</sub>		Solución 0.001 M NaNO <sub>3</sub>	
	Mol x 10E-5	pH	Mol x 10E-5	pH	Mol x 10E-5	pH
NaOH	0.5	5.4	1	5.4	1	5.3
	1	5.8	1.5	6	1.5	5.7
	1.5	6.2	2.2	6.6	2	6.1
	2.5	7	2.7	7.1	2.5	6.5
	3	7.2	3.2	7.5	3	6.9
	3.5	7.4	4.2	7.8	4	7.5
	4.5	7.9	5.2	8.4	4.5	8
	5.5	8.4	5.7	8.6	5	8.5
	6.5	8.7	6.7	8.9	6	9
	7.5	9	7.7	9.2	7.5	9.6
	8.5	9.3	8.7	9.5	9.5	10.1
	10.5	9.5	9.7	9.8		

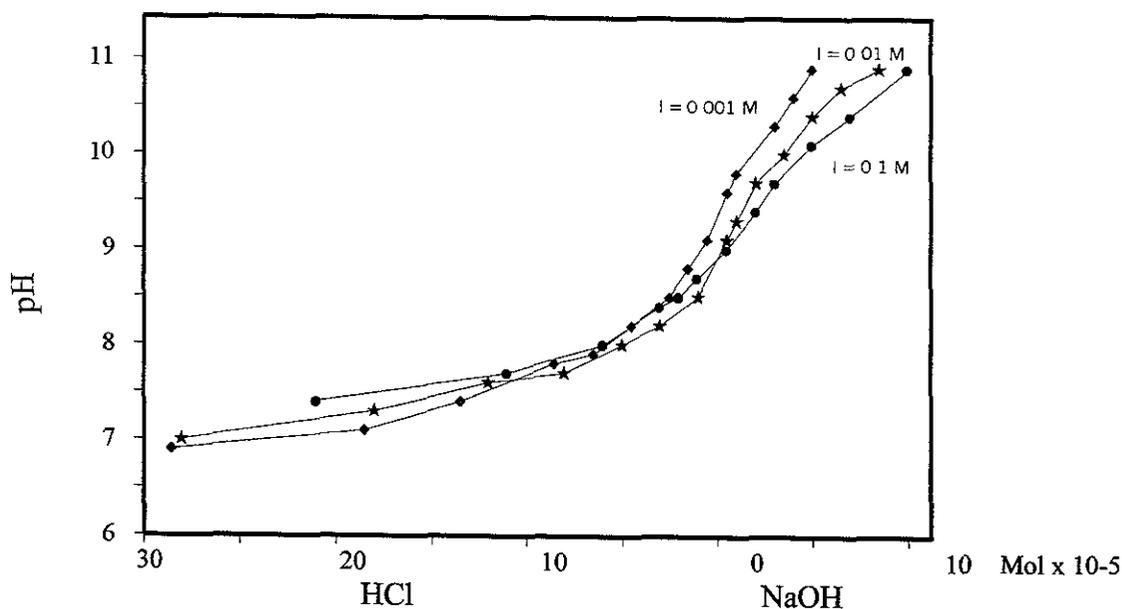


**Fig. 18 Curvas de Titulación para muestra MII a diferentes Fuerza Iónicas (I)**

Las curvas de titulación de la muestra M2 sin calcita (MII), se interceptan a un pH de aproximadamente 8.0 - 7.0, lo que es similar al PZC de los oxi-hidróxidos de Fe (tabla 2). Al no existir calcita en la muestra MII, el PZC del material es relacionable con el de los oxi-hidróxidos de Fe, por lo que en la muestra completa (M2) éstos constituyen la segunda superficie de adsorción en importancia aunque su presencia se limite al 0.57 %, debido a presentar grandes áreas superficiales.

**Tabla 9 Resultados de la titulación ácido – base para la muestra M3**

Titulante	Solución 0.1 M NaNO <sub>3</sub>		Solución 0.01 M NaNO <sub>3</sub>		Solución 0.001 M NaNO <sub>3</sub>	
	Mol x 10E-5	pH	Mol x 10E-5	pH	Mol x 10E-5	pH
NaOH	10	10.9	8.5	10.9	5	10.9
	7	10.4	6.5	10.7	4	10.6
	5	10.1	5	10.4	3	10.3
	3	9.7	3.5	10	1	9.8
	2	9.4	2	9.7	0.5	9.6
	0.5	9	1	9.3		
			0.5	9.1		
HCl	1	8.7	1	8.5	0.5	9.1
	2	8.5	3	8.2	1.5	8.8
	3	8.4	5	8	2.5	8.5
	6	8	8	7.7	4.5	8.2
	11	7.7	12	7.6	6.5	7.9
	21	7.4	18	7.3	8.5	7.8
			28	7	13.5	7.4
					18.5	7.1
				28.5	6.9	



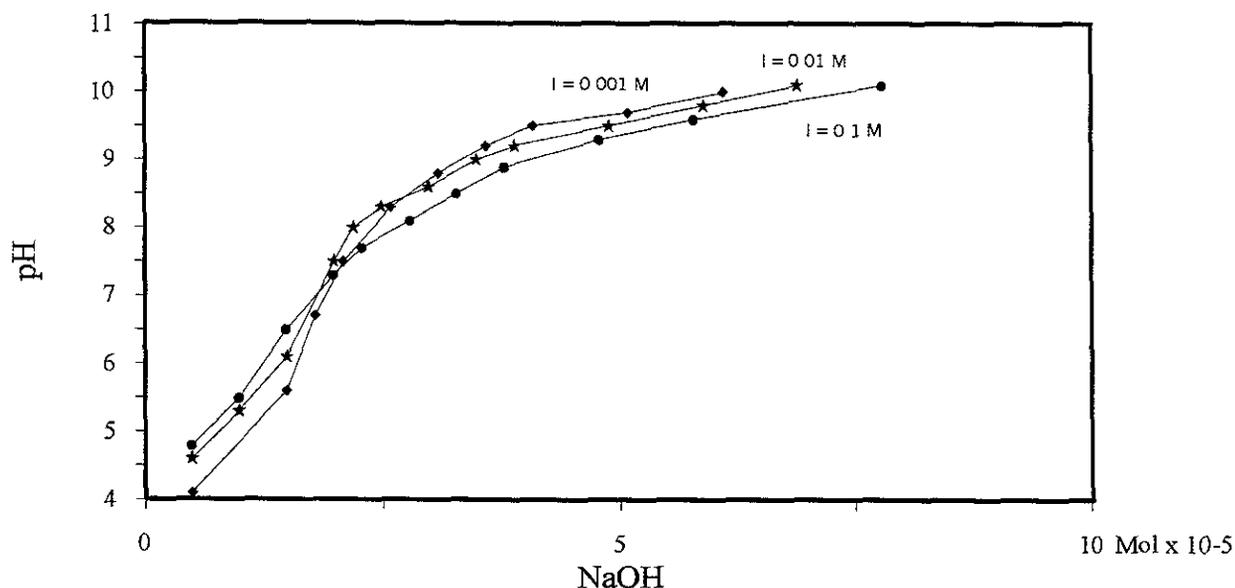
**Fig. 19 Curvas de Titulación para muestra M3 a diferentes Fuerzas Iónicas (I)**

Las curvas de titulación para la muestra M3, se interceptan en un pH de 7.6 – 9.0, que es un valor que entra dentro del rango de pH del PZC de los oxi-hidróxidos de Fe y de la calcita (tabla 2). La calcita constituye el 59.13% de la composición de la muestra, en cambio los oxi-hidróxidos de Fe, constituyen tan sólo el 1.85%. Tomando en cuenta que el PZC del material es relacionable

con ambas especies minerales, resulta difícil valorar la importancia de ambos minerales como adsorbentes en la muestra. Aunque la abundancia de la calcita en la muestra es evidente, esta “ventaja” es compensada por la mayor área superficial, que presentan los oxi-hidróxidos de Fe.

**Tabla 10 Resultados de la titulación ácido – base para la muestra MIII**

Titulante	Solución 0.1 M NaNO <sub>3</sub>		Solución 0.01 M NaNO <sub>3</sub>		Solución 0.001 M NaNO <sub>3</sub>	
	Mol x 10E-5	pH	Mol x 10E-5	pH	Mol x 10E-5	pH
NaOH	0.5	4.8	0.5	4.6	0.5	4.1
	1	5.5	1	5.3	1.5	5.6
	1.5	6.8	1.5	6.1	1.8	6.7
	2	7.7	2	7.5	2.1	7.5
	2.3	8	2.2	8	2.6	8.3
	2.8	8.4	2.5	8.3	3.1	8.8
	3.3	8.7	3.5	9	3.6	9.2
	3.8	8.9	3.9	9.2	4.1	9.5
	4.8	9.3	4.9	9.5	5.1	9.7
	5.8	9.6	5.9	9.8	6.1	10
	7.8	10.1	6.9	10.1		



**Fig. 20 Curvas de Titulación para muestra MIII a diferentes Fuerzas Iónicas (I)**

Las curvas de titulación de la muestra M3 sin calcita (MIII), se interceptan a un pH de aproximadamente 7 – 8.5, lo que es similar al PZC de los oxi-hidróxidos de Fe (tabla 2), por lo que en la muestra MIII, los oxi-hidróxidos de Fe serían la única superficie de adsorción y en la muestra completa (M3), puede contribuir considerablemente en el proceso de adsorción.

## 5.3 Resultados y Discusión de los Experimentos de Adsorción en Lotes

### 5.3.1 Adsorción en dependencia de la relación: Agua - Material

#### a. Presentación de resultados:

Tomando en cuenta la relación óptima agua-material para los experimentos de adsorción en lotes definida por Griffin et al., (1986) y heterogeneidad de las rocas calizas de Zimapán (Ramos, 1996, Rodríguez – comunicación personal-), se establecieron tres posibles escenarios de interacción agua – material para llevar a cabo los experimentos de adsorción en lotes del presente trabajo:

- Escenario I: Relación agua-material = 20 ml - 10.0 g.
- Escenario II: Relación agua-material = 20 ml - 1.0 g.
- Escenario III: Relación agua-material = 20 ml - 0.10 g.

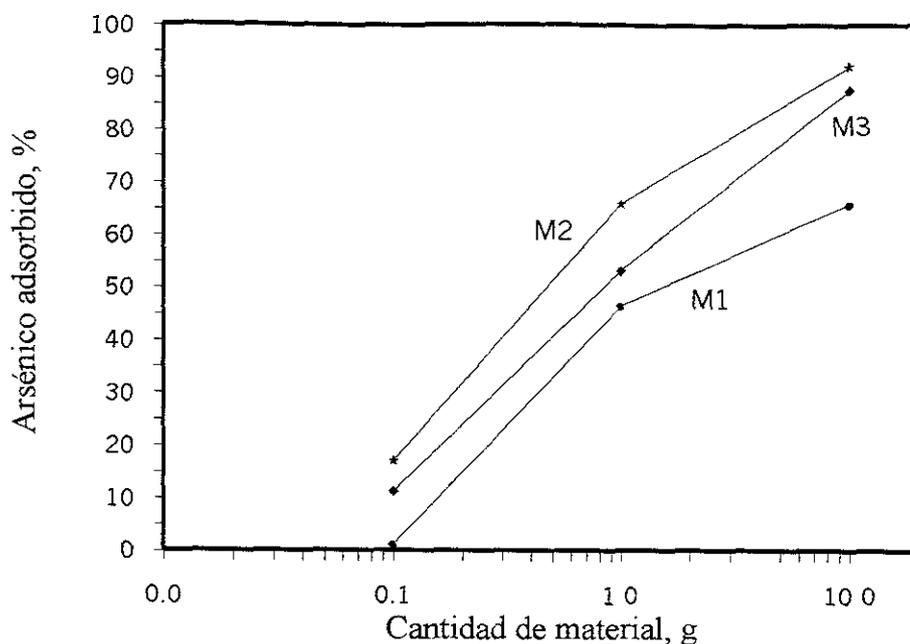
Los experimentos de adsorción con aguas contaminadas con arsénico artificialmente se llevó a cabo en las muestras M1, M2 y M3, para los 3 posibles escenarios a un pH de adsorción de 8.0 y a una temperatura de 25° C.

Los resultados del experimento de adsorción de arseniatos en las muestras M1, M2 y M3 en dependencia de la relación agua-material, se observan en la tabla 11b y se ilustran en la Fig. 21.

Las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo los experimentos se detallan en la tabla 11a.

**Tabla 11a Condiciones de los experimentos de Adsorción en muestras M1, M2 y M3**

Muestra	Relación Agua - material	As (V) mol/l	F. Iónica, mol/l (NaNO <sub>3</sub> )	Tiempo de reacción, horas
M1-A	20 ml - 10.0 g	4.62 x 10E-5	0.1	24
M1-B	20 ml - 1.0 g	4.62 x 10E-5	0.1	24
M1-C	20 ml - 0.10 g	4.62 x 10E-5	0.1	24
M2-A	20 ml - 10.0 g	4.62 x 10E-5	0.1	24
M2-B	20 ml - 1.0 g	4.62 x 10E-5	0.1	24
M2-C	20 ml - 0.10 g	4.62 x 10E-5	0.1	24
M3-A	20 ml - 10.0 g	4.62 x 10E-5	0.1	24
M3-B	20 ml - 1.0 g	4.62 x 10E-5	0.1	24
M3-C	20 ml - 0.10 g	4.62 x 10E-5	0.1	24



**Fig. 21 Gráfica de Adsorción de As en dependencia de la relación agua-material Para diferentes muestras (M1, M2, M3)**

**Tabla 11b Resultados de Adsorción en dependencia de la cantidad de material utilizado**

Muestra	Relación Agua – material	Arsénico Disuelto, mg/l	pH de Adsorción	Arsénico Adsorbido, mg/l	% de Arsénico adsorbido
M1-A	20 ml – 10.0 g	1.18	8.0	2.28	65.9
M2-A	20 ml – 10.0 g	0.27	8.2	3.19	92.2
M3-A	20 ml – 10.0 g	0.43	7.7	3.03	87.6
M1-B	20 ml – 1.0 g	1.85	8.0	1.61	46.5
M2-B	20 ml – 1.0 g	1.18	8.3	2.28	65.9
M3-B	20 ml – 1.0 g	1.62	8.0	1.84	53.2
M1-C	20 ml – 0.10 g	3.42	8.0	0.04	1.2
M2-C	20 ml – 0.10 g	2.87	8.2	0.59	17.1
M3-C	20 ml – 0.10 g	3.07	8.0	0.39	11.3
Control		3.46			

*Nota: El detalle de los análisis para la determinación del arsénico disuelto en las muestras de agua después de la adsorción se puede observar en el Anexo 2.*

### **b. Interpretación de resultados**

El pH medido después del experimento osciló en un rango de 7.7 a 8.3, lo cual puede ser explicado por el diferente contenido de calcita en las muestras del experimento.

Los resultados presentados en la tabla 11b y graficados en la Fig. 21, indican que el valor de la adsorción es directamente proporcional a la cantidad de material utilizada en los experimentos:

- Relación: 20 ml – 10.0 g ocurre la adsorción de valor máximo (65.9 – 92.2%).
- Relación: 20 ml – 1.0 g → ocurre la adsorción de valor intermedio ( 46.5% – 65.9%).
- Relación: 20 ml – 0.10 g → ocurre la adsorción de valor mínimo (1.2% – 17.1%).

En esta misma gráfica se aprecia que la mayor adsorción para cada muestra ocurre en el intervalo de 0.1 –1.0 g de material utilizado.

Así mismo, de los resultados obtenidos se interpreta que el valor de la adsorción está en dependencia del tipo de material con el que interactúan las aguas contaminadas con arseniatos:

- La adsorción máxima ocurre en la muestra M2 (17.1% – 92.2%), que contiene un 90.58% de calcita y 0.57% de oxi-hidróxidos de Fe. De acuerdo al pH del PZC de la muestra, la principal superficie de adsorción puede estar relacionada con la calcita, y los oxi-hidróxidos de Fe podrían estar relacionados con superficies de adsorción de menor importancia (poco contenido).

La adsorción se llevó a cabo a un pH de 8.2 – 8.3, por lo que ambas superficies minerales son capaces de cargarse positivamente, favoreciendo de esta manera la adsorción de los arseniatos (aniones) presentes en los experimentos. Sin embargo el PZC de la calcita, en la muestra, es de 9.3 – 9.4 ( Fig. 17) y el PZC de los oxi-hidróxidos de Fe en la muestra es de 8.0 - 7.0 (Fig. 18), por lo que en teoría las superficies de calcita tendrían mayor carga positiva que las superficies de oxi-hidróxidos de Fe.

Si se tiene en cuenta que la cantidad de calcita en la muestra M2 es predominante y que el pH del experimento de adsorción permite que las superficies de la calcita se carguen más positivamente que las superficies de oxi-hidróxidos de Fe, es de esperar que las superficies de calcita sean las principales responsables de la adsorción de 17.1% – 92.2 % del total arseniatos utilizados en el experimento. Sin embargo el área superficial de la calcita, en teoría, es muy pequeña en comparación con el área superficial de los oxi-hidróxidos de Fe, por lo que a pesar del poco contenido de éstos en la muestra M2, no se puede despreciar su contribución en el proceso de adsorción de arseniatos en la muestra M2.

- En la muestra M3, ocurre la adsorción de valor intermedio (11.3% – 87.6 %). Esta muestra contiene 59.13% de calcita y 1.85% de oxi-hidróxidos de Fe. De acuerdo al pH del PZC de la muestra, la principal superficie de adsorción puede estar relacionada con ambos minerales.

El PZC de la muestra M3 es de 7.6 – 9.0 (Fig. 19) y el de la muestra MIII (M3 sin calcita) es de 7 – 8.5, por lo que se puede inferir que el valor más alto de PZC del material está influenciada por la presencia de la calcita. Desde el punto de vista electrostático ambas superficies minerales tienen las mismas posibilidades de adsorber cargas negativas (arseniatos) de acuerdo a las condiciones de acidez bajo las cuales se llevó a cabo el experimento.

La ventaja de los minerales de calcita, en la muestra M3, para ser la principal superficie de adsorción es la cantidad abundante de la misma. La cantidad de oxi-hidróxidos de Fe en la muestra M3 es mucho menor en relación con la calcita, pero la mayor área superficial de éstos hace posible que compita por ser la principal superficie de adsorción en la muestra M3.

De acuerdo a los resultados de la Difracción de rayos X, en la muestra M3 podría existir caolinita. El PZC de la caolinita es de 4.6 (tabla 3), pero la presencia de grupos Al (OH)<sub>3</sub> en estos minerales de arcilla, pueden aumentar sus PZC. El experimento de adsorción se llevó a cabo a pH = 7.7 – 8.0 y a este pH, se reporta en la literatura, la adsorción de arseniatos en caolinita es 20% – 40% (Fig. 3c, 13d), por lo que no se puede descartar la participación de la caolinita (si existiera en la muestra) en el proceso de adsorción de arseniatos en la muestra M3.

- La adsorción mínima ocurre en M1 (1.2% – 65.92%), que contiene 1.8% de calcita y 17.52 % de oxi-hidróxidos de Fe. De acuerdo al pH del PZC de la muestra (8 – 8.5) la principal superficie de adsorción puede estar relacionada con los oxi-hidróxidos de Fe

La calcita por estar presente en cantidades muy bajas y no poseer área superficial relativamente grande, tiene muy pocas posibilidades de incidir en la adsorción de los arseniatos en la muestra M1. A esto hay que sumar el hecho de que el PZC de la muestra M1 (Fig. 16) no es comparable con el PZC de las calcitas.

El análisis anterior, indica que a mayor contenido de calcita en la muestra, mayor retención de arseniatos y a mayor contenido de oxi-hidróxidos de Fe, menor retención de los arseniatos. Esto nos permite inferir que en un material natural de acuífero de rocas calizas, donde coexisten distintas superficies de adsorción y la calcita existe en cantidades abundantes, su importancia para retener arseniatos es mayor que la de los ya muy bien estudiados óxidos de Fe, lo cual puede ser explicado si se toman en cuenta los siguientes aspectos:

- La calcita presenta una apreciable área superficial en calizas y sedimentos calcáreos (Holford, 1975, citado por Zachara et al., 1993), por lo que es de esperarse que el proceso de retener arseniatos en su superficie sea considerable (adsorción).
- La superficie de la calcita es muy dinámica (constantemente disolviéndose y reprecipitándose), de tal manera que la retención de arseniatos (“adsorbidos”) que se incorporan dentro de la capa superficial del cristal, puede ser muy significativa. (Drever, – comunicación personal-)

Teniendo en cuenta los aspectos anteriores, es válido pensar que en el proceso de retención de arseniatos en superficies de calcitas de rocas calizas, interviene el proceso de adsorción, entendido como la adherencia de arseniatos en su superficie, vía la formación de complejos de superficie y la sorción de arseniatos durante la precipitación de cristales de calcita (coprecipitación).

*Nota: Fuller et al., 1992, utiliza el término “coprecipitación”, como la adsorción de iones durante la precipitación de oxi-hidróxidos de Fe.*

### 5.3.2 Adsorción en dependencia del pH

Los experimentos de adsorción a diferentes pH, se realizaron para las diferentes muestras: M1, M2, M3 y MIII. Mediante adición de HCl (0.05 M) o NaOH (0.1 M) se controló el pH de las mezclas preparadas para los experimentos. La relación agua – material para estos experimentos fue de 20 ml – 1.0 g.

Debido a que no fue posible controlar un pH de adsorción inferior a 7, para las muestras M1, M2 y M3, se decidió llevar a cabo los experimentos en un intervalo de pH de 7 a 11, para todas las muestras con el objetivo de poder comparar los resultados.

En la sección 5.2.1.a del presente trabajo, se describe que a las muestras M2 y M3, se les destruyó el contenido de calcita dando como resultado las muestras MII y MIII, con el fin de realizar experimentos de adsorción en muestras sin calcita, para comparar los resultados de adsorción en muestras con y sin calcita y de esta manera inferir la importancia de las calcitas en el fenómeno de adsorción. El experimento de adsorción en muestras sin calcita (MII y MIII), se realizó sólo para la muestra MIII, ya que el contenido de calcita en la muestra M2 (de la cual surge la muestra MII) es tan alto (90.58%), que las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el experimento, no permitían obtener resultados representativos y comparables que permitieran valorar la importancia de la calcita en la adsorción.

#### a. Resultados de adsorción en muestras M1 y M2 en dependencia del pH

Los resultados de la adsorción de arseniatos en las muestras M1 y M2, en dependencia del pH, se observan en la tabla 12a y se ilustran en la Fig. 22a.

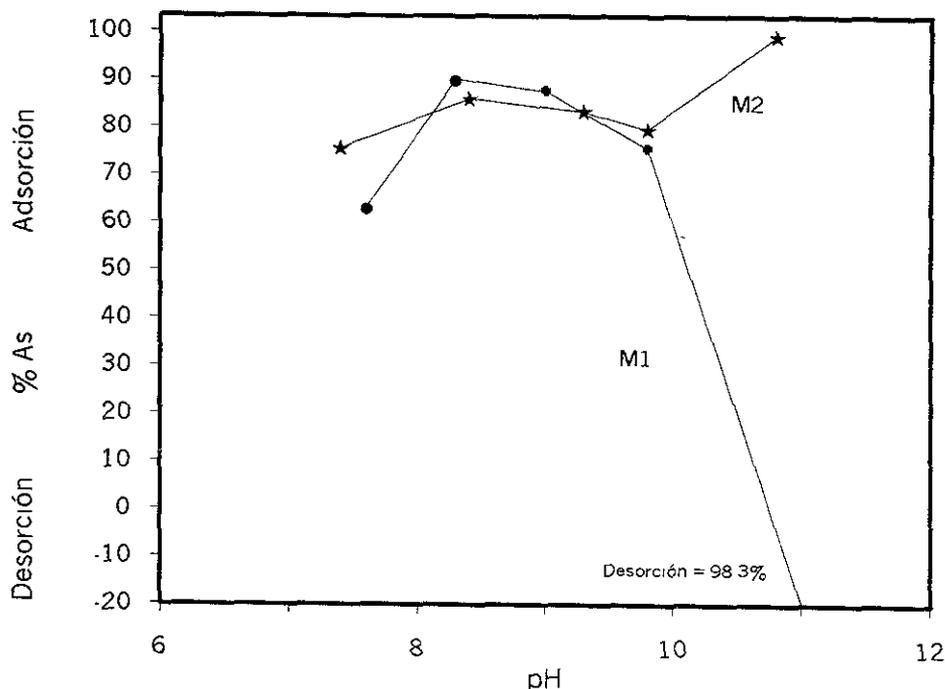
**Tabla 12a Resultados de Adsorción en dependencia del pH, para las muestras M1 y M2**

Muestra	pH de adsorción	As disuelto, mg/l	As adsorbido, mg/l	As adsorbido, %
M1-7	7.6	1.56	2.66	63.0
M1-8	8.3	0.42	3.80	90.0
M1-9	9.0	0.53	3.69	87.4
M1-10	9.8	1.03	3.19	75.6
M2-7	7.4	1.04	3.18	75.4
M2-8	8.4	0.60	3.62	85.8
M2-9	9.3	0.71	3.51	83.2
M2-10	9.8	0.87	3.35	79.4
Control		4.22		
* M1-11	11.0	8.43	-4.18	-98.3
M2-11	10.8	0.07	4.18	99
CaCO <sub>3</sub> puro	9.4	3.16	1.06	24.9
Control		4.25		

\*Esta muestra desorbe 4.18 mg/l de As de la roca

En esta misma tabla (12a), se presentan los resultados del experimento de adsorción en una muestra de carbonato de calcio (grado reactivo), con el fin de comprobar la capacidad del carbonato de calcio puro para el control del arsénico, disuelto en agua.

*Nota: El detalle de los análisis para la determinación de arsénico en las muestras de agua después de la adsorción se puede observar en el Anexo 3, 3a.*



**Fig. 22a** Gráfica de Adsorción de As en dependencia del pH

**M1 :** As (V) =  $5.6 \times 10^{-5}$  mol/l; Relación agua-material: 20 ml – 1.0 g; I = 0.1 M NaNO<sub>3</sub>

**M2:** As (V) =  $5.6 \times 10^{-5}$  mol/l; Relación agua-material: 20 ml – 1.0 g; I = 0.1 M NaNO<sub>3</sub>

#### b. Interpretación de resultados de adsorción en muestra M1

La adsorción de arseniatos en la muestra M1 alcanza un máximo de 90% a un pH = 8.3. A pH mayor o menor de 8.3, se observa que la adsorción decrece. En la Fig. No. 22a, se puede inferir que a un pH  $\approx$  10.5, la adsorción llega al 0%. A pH = 11, los resultados experimentales indican que la muestra M1 ha perdido su capacidad de retener arseniatos y por el contrario desorbe arsénico del medio (As total en M1 > 10000 ppm; tabla 4).

En la sección 5.2.2 del presente trabajo se determinó que el pH del PZC de la muestra M1 es de 8.0 – 8.5, el cual es muy similar al de los oxi-hidróxidos de Fe que constituyen el 17.52% de la composición de la muestra; por lo que se definió que la principal superficie de adsorción de M1, podría estar relacionada con éstas especies. Los resultados experimentales de la adsorción en M1, confirman que los oxi-hidróxidos de Fe son la principal superficie de adsorción es esta muestra, lo cual puede ser corroborado si se toman en cuenta los siguientes aspectos:

- De acuerdo a Parfait, 1980 (Bowel, 1994), los arseniatos son atraídos a la superficie de los óxidos, cuando éstas se cargan positivamente, es decir cuando el  $\text{pH}_{\text{agua}} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ . Esto podría explicar el hecho de que en los resultados del presente trabajo a  $\text{pH} > 8.5$  la adsorción de los arseniatos decrece drásticamente hasta llegar a 0% (inferido a  $\text{pH} = 10.5$ ).
- El comportamiento de la curva experimental de la adsorción en la muestra M1 (Fig. 22a) es similar a las obtenidas por diferentes autores en superficies de oxi-hidróxidos de Fe (Fig. 13a, 13b); particularmente, es muy similar a la obtenida por Carrillo y Drever (1998), lo cual podría ser explicado porque las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo ambos experimentos son similares. Además, tanto el experimento de Carrillo y Drever (1998), como el del presente trabajo se realizaron en un material natural de composición heterogénea; en cambio las otras curvas que se aprecian en la Fig. 13a, se llevaron a cabo en oxi-hidróxidos de Fe, obtenidos mediante la adición de NaOH a soluciones de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Dzomback and Morel, 1990).

*Nota: El comportamiento de la curva experimental de la adsorción de arseniatos en la muestra M1, puede ser similar a las curvas de adsorción de arseniatos en arcillas (Fig. 13c, 13d), pero al no tener evidencias de la existencia de minerales de arcilla en la muestra M1, se descarta la posibilidad de que en la adsorción de arseniatos en M1, participe algún mineral de arcilla.*

### c. Interpretación de resultados de adsorción en muestra M2

En la curva experimental de la adsorción de arseniatos en la muestra M2, destaca el hecho de que se observan 2 puntos de “adsorción” máxima (Fig. 22a):

- A  $\text{pH} = 8.4$  se observa un máximo de adsorción de 85.8 % y a  $\text{pH}$  entre 8.0 y 10.0, se observa que la adsorción decrece levemente en un 6.4% (prácticamente despreciable), lo que es congruente con el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de la muestra M2, determinado en la sección 5.2.2 del presente trabajo ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9.3 - 9.5$ ).
- A  $\text{pH}$  de 11.0, se observa un incremento de “adsorción” del 20%, respecto al obtenido a  $\text{pH}$  de 10.0.

En la sección 5.2.2 del presente trabajo se determinó que el  $\text{pH}$  del PZC de la muestra M2 es de 9.3 – 9.5 (Fig. 17), el cual es muy similar al de la calcita, que constituye el 90.58% de la composición de la muestra; por lo que se definió que la principal superficie de adsorción en esta muestra, puede estar relacionada con la calcita. Los resultados experimentales de la adsorción, confirman que la calcita es la principal superficie de adsorción en la muestra M2, lo cual es sustentado con el siguiente razonamiento:.

- La adsorción de arseniatos en superficies de oxi-hidróxidos de Fe y arcillas, generalmente alcanzan un máximo a  $\text{pH}$  ácidos y neutros (Frost and Griffing, 1976, Van Der Hoek et al., 1994). Las curvas de adsorción de arseniatos en oxi-hidróxidos de Fe y arcillas (Fig. 13a, 13b, 13c y 13d) indican que a  $\text{pH} > 8.0$ , la adsorción decrece sustancialmente, incluso hasta llegar a 0% (con pocas excepciones). La curva de adsorción de la muestra M2 (Fig. 22a), a  $\text{pH} > 8.0$  no decrece y por el contrario

experimenta un incremento brusco a pH > 10.0; de tal manera que se puede inferir que la principal superficie de adsorción en la muestra M2, no se relaciona ni con superficies de oxi-hidróxidos de Fe, ni con superficies de minerales de arcillas, por lo tanto es válido afirmar que la calcita se relaciona con la principal superficie de adsorción de arseniatos en la muestra M2; que además es el único mineral presente en la muestra M2, de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X (con incertidumbre se reporta la presencia de cuarzo, ver tabla 4).

Aunque, los resultados de la difracción de rayos X, no reportan la presencia oxi-hidróxidos de Fe en la muestra M2 (lo que corrobora la apreciación de campo), los resultados de los análisis de fluorescencia de rayos X, reportan la existencia de 0.57 % de  $Fe_2O_3$  Total, que se podría interpretar como la presencia de oxi-hidróxidos de Fe en la muestra M2 y dada la afinidad de los arseniatos por las superficies de éstos, no se puede descartar alguna participación secundaria de lo oxi-hidróxidos de Fe en el proceso de adsorción de arseniatos en la muestra M2.

En la literatura, se reporta que a pH alcalinos (pH > 11), tiene lugar la precipitación de arseniato de calcio básico:  $Ca_4(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$ . Esto sucede en condiciones de laboratorio con una concentración de arseniato de sodio de 12.3 mg/l en una suspensión de 500 ml de agua con 20 g de  $Ca(OH)_2$ , a la cual se hizo reaccionar con  $CO_2(g)$  para formar calcita (Reardon et al., 1993). Aunque en las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el experimento del presente trabajo, el programa MINTEQA, estima índices de saturación negativos para la única especie de arseniato de calcio que existe en su base de datos [ $Ca_3(AsO_4)_2$ ]; el incremento en la “adsorción” que se observa en la muestra M2 a pH =11, puede ser atribuido a la precipitación de arseniato de calcio.

#### d. Resultados de adsorción en muestras M3 y MIII en dependencia del pH

Los resultados del experimento de adsorción en las muestras M3 y MIII se observan en la tabla 12b y se ilustran en la Fig. 22b.

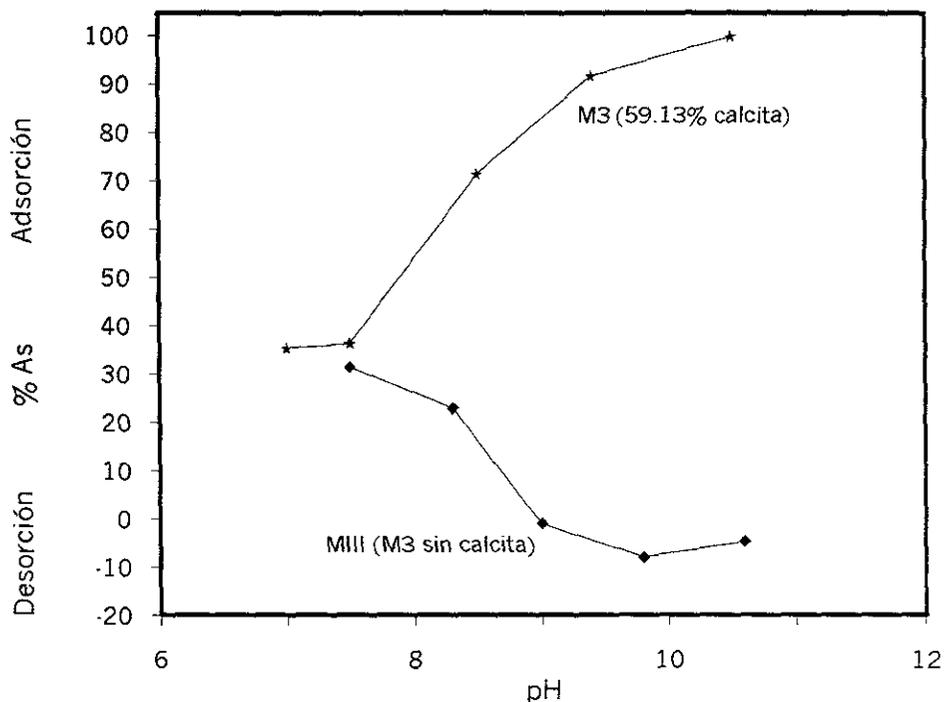
**Tabla 12b Resultados de Adsorción en dependencia del pH, para las muestras M3 y MIII**

Muestra	pH de adsorción	As disuelto, mg/l	As adsorbido, mg/l	As adsorbido, %
M3-7	7.0	2.55	1.39	35.3
M3-8	7.5	2.51	1.43	36.3
M3-9	8.5	1.13	2.81	71.3
M3-10	9.4	0.33	3.61	91.6
M3-11	10.5	0.10	3.93	99.7
MIII-7	7.5	2.70	1.24	31.5
MIII-8	8.3	3.04	0.90	22.9
*MIII-9	9.0	3.98	-0.04	-1.0
*MIII-10	9.8	4.25	-0.31	-7.9
*MIII-11	10.6	4.12	-0.18	-4.6
CaCO <sub>3</sub> puro	9.0	3.45	0.49	12.4
Control		3.94		

\*Estas muestras desorben 0.04, 0.31 y 0.18 mg/l de As de la roca

En esta misma tabla (12b), se presentan los resultados del experimento de adsorción en una muestra de carbonato de calcio (grado reactivo), con el fin de comprobar la capacidad del carbonato de calcio para el control del arsénico, disuelto en agua.

*Nota: El detalle de los análisis para la determinación de arsénico en las muestras de agua después de la adsorción se puede observar en el Anexo 4.*



**Fig. 22b** Grafica de Adsorción de As en dependencia del pH Para diferentes muestras (M3, MIII)

**M3 : As (V) =  $5.26 \times 10^{-5}$  mol/l; Relación agua-material: 20 ml – 1.0 g; I = 0.1 M NaNO<sub>3</sub>**  
**MIII: As (V) =  $5.26 \times 10^{-5}$  mol/l; Relación agua-material: 20 ml – 0.41 g; I = 0.1 M NaNO<sub>3</sub>**

**e. Interpretación de resultados de adsorción en muestra M3**

Los resultados del experimento de adsorción de arseniatos en la muestra M3, indican un mínimo de adsorción de  $\approx 35\%$  a pH = 7.0 – 7.5 y un máximo de adsorción de 99.7% a pH = 10.5. La forma de la curva (Fig. 22b), indica que hay una relación positiva entre la adsorción y el pH, la cual es prácticamente lineal dentro del rango de pH 7.5 – 9.5.

En la sección 5.2.2 del presente trabajo se determinó que el pH del PZC de la muestra M3 es de 7.6 – 9.0, el cual entra en el rango de los PZC de la calcita y la oxi-hidróxidos de Fe (tabla 2). La calcita constituye el 59.13% de la composición de la muestra, en cambio los oxi-hidróxidos de Fe constituyen tan sólo el 1.85%. Los resultados de la difracción de rayos X, reportan (sin seguridad) la presencia de caolinita, que gracias a los grupos Al(OH)<sub>3</sub>, aumentan su PZC. Tomando en cuenta que el PZC del material es relacionable con las tres especies minerales capaces de retener arseniatos, resulta difícil valorar la importancia de éstos como adsorbentes en

la muestra, a partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo si se toma en cuenta que la abundancia de la calcita en la muestra es evidente, pero que esta “ventaja” de la calcita es compensada por la mayor área superficial, que en teoría, presentan los oxi-hidróxidos de Fe y la caolinita.

Sin embargo se puede observar que la forma de la curva experimental de la adsorción de arseniatos en la muestra M3, no tiene ninguna relación aparente con las curvas típicas de adsorción de arseniatos en oxi-hidróxidos de Fe o en arcilla (Fig. 13a, 13b, 13c y 13d), lo que puede ser un indicador de la participación sustancial de la superficie de calcita en la adsorción de As (V) en la muestra M3, si se toma en cuenta que el PZC de la M3 puede ser relacionable con el PZC de la calcita y además en la curva de adsorción en la muestra M3 a  $\text{pH} > 10$  se observa una clara tendencia de incremento (a  $\text{pH} > 8$  las curvas típicas de adsorción en oxi-hidróxidos de Fe y caolinita decrecen sustancialmente, ver Fig. 13a, 13b, 13c y 13d).

El incremento de la “adsorción” en la muestra M3 a  $\text{pH} > 10$ , puede ser atribuido a otros mecanismos relacionados con la calcita (precipitación?), que ya se discutió anteriormente y que no es posible demostrar, de acuerdo a los alcances del presente trabajo.

La forma de la curva de la adsorción de arseniatos en la muestra M3 (dependencia positiva, Fig. 22b), es opuesta a las curvas de adsorción de aniones en calcita (dependencia negativa, Fig. 12), lo cual puede ser explicado si se toman en cuenta los siguientes aspectos:

- El PZC de la calcita puede ser muy variado y depende la presión parcial de  $\text{CO}_2$  bajo la cual se llevó a cabo el experimento (Stum, 1992) y a las diferencias en la composición de la solución de los distintos experimentos (Van Cappellen et al., 1993).
- El PZC estimado para la muestra M2 se localiza entre 7.6 y 9.0. El valor alto de 9.0 puede estar relacionado con la presencia del 59.13% de calcita en la M2 y por lo tanto es lógico que a  $\text{pH}$  altos (9.0 y 10.0), estas superficies tengan capacidad de adsorber arseniatos.
- Durante el experimento del presente trabajo, se observó que a  $\text{pH} < 8.0$  comienza la destrucción de superficies de calcita, por lo tanto es de esperarse de que se disminuya la capacidad de adsorción del material.

Los razonamientos expuestos, indican que en la adsorción de arseniatos en la muestra M3, la calcita tiene grandes posibilidades de participar sustancialmente en la retención del As (V). Teniendo en cuenta la presencia de los oxi-hidróxidos de Fe y la posible presencia de la caolinita en la muestra M3 y la afinidad de los arseniatos por las superficies de estos minerales por sus grandes áreas de superficie reportadas en la literatura (Apello, 1993), no se puede descartar la participación de ambos en la retención de As (V) en la muestra M3.

En vista de que no es posible valorar la importancia de las tres posibles superficies de adsorción en la muestra M3, a partir de los resultados obtenidos, se procedió a eliminar la calcita de la muestra M3, obteniendo de esta manera la muestra MIII (sección 5.2.1) la cual fue utilizada para llevar a cabo experimentos de adsorción.

#### f. Interpretación de resultados de adsorción en muestra MIII

El pH de equilibrio de las suspensiones preparadas con la muestra MIII, fue del orden de 3.0 – 4.0, lo que indicó la completa ausencia de calcita en la muestra. Aunque el pH de las suspensiones fue controlado mediante la adición de NaOH 0.1 M (se establecieron pH entre 7 – 11), existía la posibilidad de que bajo las condiciones iniciales de acidez, se pudieran disolver especies oxi-hidróxidos de Fe en diferentes proporciones (en dependencia del tiempo que las suspensiones permanecieron sin modificar su pH: 30 – 90 minutos). Bowel, (1994) afirma que a  $\text{pH} < 4$  pueden ser liberados al ambiente  $\text{Fe}^{3+}$  de las superficies de los oxi-hidróxidos de Fe, lo que es congruente con diagramas de estabilidad pH – Eh de especies de Fe presentados por diferentes autores (por ejemplo: Fetter, 1993)

Finalizado el experimento de adsorción y separadas la fase líquida y la fase sólida, se observó una coloración amarilla de diferentes tonalidades en la fase líquida, por lo que se procedió a filtrar las muestras en membrana de  $0.45 \mu\text{m}$  (en las otras muestras no fue necesario). Después de filtradas las muestras, se observó claramente que las muestras denominadas MIII-7 y MIII-8, presentaban una coloración amarilla muy débil y que las muestras denominadas MIII-9, MIII-10 y MIII-11 presentaban una intensa coloración amarilla.

Teniendo en cuenta lo anterior, se asumió que durante la preparación de las muestras para el experimento de adsorción, las suspensiones de las muestras MIII-9, MIII-10 y MIII-11, permanecieron mayor tiempo en condiciones de acidez, antes de que su pH fuera modificado.

A la muestra MIII-9, se le determinó el Fe disuelto y el resultado confirmó la presencia de Fe disuelto en dicha muestra (no se cuantificó la concentración de Fe). Basados en este resultado se asumió que las muestras MIII-10 y MIII-11 al igual que la muestra MIII-9 (las tres presentaban la misma intensidad de coloración amarilla) tenían mayor cantidad de Fe disuelto que las muestras MIII-7 y MIII-8.

Asumiendo que en las muestras MIII-7 y MIII-8, había muy poco Fe disuelto se infirió que en estas muestras, las superficies de oxi-hidróxidos de Fe del material pudieron adsorber arseniatos del medio. En cambio en las muestras MIII-9, MIII-10 y MIII-11, se asumió que las superficies de oxi-hidróxidos de Fe se habían disuelto totalmente, por lo cual se podía esperar que de haber adsorción de arseniatos en estas muestras no podría ser relacionada ni con superficies de calcita ni con superficies de oxi-hidróxidos de Fe y solamente podía ser relacionada con superficies de caolinita (reportado en la muestra M3, por la difracción de rayos X).

Los resultados de adsorción en la muestra MIII (Fig. 22b, tabla 12b), indican que las muestras MIII-7 y MIII-8 adsorbieron 31.5 y 22.9 % del total de arseniatos, lo que equivale al 3.5 y 48.4 % menos de adsorción en el material con calcita (M3), en las muestras M3-8, y M3-9 respectivamente.

Las muestras MIII-9, MIII-10 y MIII-11, no adsorbieron arseniatos del medio y por el contrario desorbieron As del medio ( $A_{\text{total}}$  en M3 = 500 – 600 ppm). Si se compara este resultados con la adsorción de mas de 90 % en material con calcita (M3) y se conoce que en las muestras MIII-9, MIII-10 y MIII-11 no hay superficies de calcita, ni superficies de óxidos de Fe, se puede asumir que en la muestra M3 no hay una tercera superficie de adsorción y por lo tanto se puede concluir

que las superficies responsables de la adsorción en la muestra M3 son: calcita y oxi-hidróxidos de Fe.

**g. Interpretación de resultados de adsorción en carbonato de calcio (grado reactivo)**

Los resultados del experimento de adsorción en dos muestras de carbonato de calcio (grado reactivo), en una relación de 20 ml de agua y 1.0 g de material, indican una retención de As de 24.9 % – 12.4%. Este resultado no puede ser comparado con la adsorción de arseniatos en calcita (CaCO<sub>3</sub>) de rocas calizas, ya que las características de superficie de ambas especies tienen que ser diferentes, dadas las condiciones de formación de los cristales de calcita en las calizas; que pueden influir en su área superficial y en la formación de defectos de superficie, entre otros aspectos.

**5.3.3 Adsorción en dependencia del pH del agua antes de entrar en contacto con el material.**

**a. Resultados del experimento de adsorción**

Con el fin de valorar el comportamiento de aguas con diferentes pH, al entrar en contacto con rocas capaces de retener el arsénico, se llevaron a cabo experimentos de adsorción con la muestra M2, bajo las siguientes condiciones:

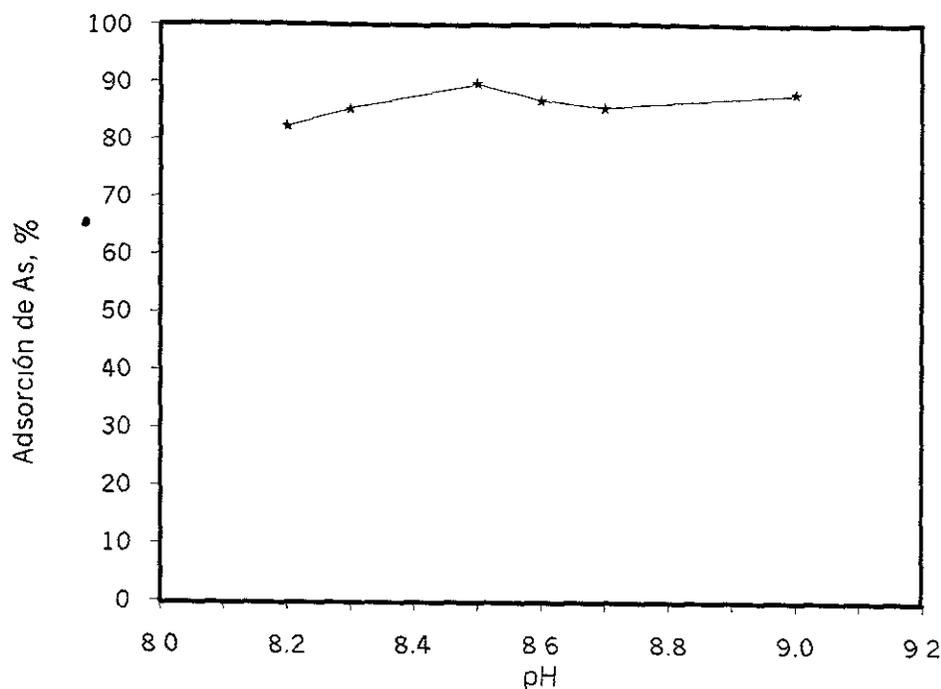
- La relación agua – material para estos experimentos fue de 20 ml–1.0 g.
- Control del pH de las aguas contaminadas con As, mediante la adición de HCl (0.02 M) o NaOH (0.02 M). Se obtuvo un rango de pH de 5 a 11.

Los resultados del experimento de adsorción de se observan en la tabla 13 y se ilustran en la Fig. 23.

**Tabla 13 Resultados de Adsorción con aguas a diferentes pH (M2)**

Muestra	pH inicial	pH de adsorción	As disuelto, mg/l	As adsorbido, mg/l	As adsorbido, %
M2-agua5	4.9	8.2	0.62	2.87	82.23
M2-agua6	6.1	8.3	0.51	2.98	85.39
M2-agua7	7.0	8.5	0.36	3.13	89.68
M2-agua8	8.1	8.6	0.46	3.03	86.82
M2-agua9	9.0	8.7	0.51	2.98	85.39
M2-agua10	10	9.0	0.42	3.07	87.97
Control			3.49		

*El detalle de los análisis para la determinación de arsénico en las muestras de agua después de la adsorción se puede observar en el Anexo 5.*



**Fig. 23 Grafica de Adsorción de As en dependencia del pH (muestra M2)**  
**M2: As (V) =  $4.66 \times 10^{-5}$  mol/l; Relación agua – material: 20 ml – 1.0 g; I = 0.1 M NaNO<sub>3</sub>**

#### **b. Interpretación de resultados**

Las aguas contaminadas por As a diferentes valores iniciales de pH (5 – 11), al entrar en contacto con la muestra de roca (M2), incrementaron su pH entre 8.0 y 9.0 (tabla 14). Este fenómeno, también se observó en las muestras M1 y M3 en los experimentos anteriores. Esta elevación del pH es un indicador del poder neutralizador de las rocas calizas de Zimapán, independiente del contenido de calcitas en las mismas; lo que permite afirmar que la acidez provocada por la oxidación de los sulfuros de la zona (sección 1.2) es controlada inmediatamente por la presencia de calcitas en las rocas calizas.

Los resultados de la adsorción de arseniatos de aguas a diferentes valores iniciales de pH (5 – 11) en la muestra M2, indican que la adsorción se lleva a cabo a pH de 8.2 – 9.0 y en este intervalo de pH, la adsorción de arseniatos en la muestra M2 es prácticamente constante. Por los argumentos expuestos en la sección 5.3.2.c del presente trabajo, se considera que la principal superficie de adsorción de arseniatos en esta muestra está relacionada con la calcita y las superficies de oxi-hidróxidos de Fe podrían desempeñar un papel secundario.

## VI MODELACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN

Los datos experimentales de la adsorción han sido modelados por diferentes medios empíricos que incluyen el coeficiente de distribución ( $K_d$ ), ecuaciones de isothermas (Freundlich, Langmuir). Sin embargo el fenómeno de adsorción de iones inorgánicos en superficies minerales depende fuertemente de las condiciones de la solución como es el pH, fuerza iónica y de la presencia de iones competitivos, por lo cual se han desarrollado modelos que toman en cuenta la interacción de sólido – interfase que están basados en la idea de formación de “complejos de superficie” y son considerados como los más adecuados para modelar la adsorción de especies inorgánicas en superficies minerales (Drever, 1997)

La idea central de los modelos, basados en la formación de complejos de superficie, es que las moléculas de agua y especies disueltas forman enlaces químicos con las especies de superficie de los minerales que actúan como adsorbentes (formación de complejos), lo que es análogo a la formación de complejos en medio acuoso. La diferencia entre las reacciones de formación de complejos de superficie y las que ocurren en la formación de complejos en solución, es que en las primeras existe una interacción electrostática variable entre las especies cargadas que son adsorbidas y las superficies cargadas de los minerales que actúan como adsorbentes.

Entre los modelos basados en la idea de formación de complejos de superficie, el Modelo de Capacitancia Constante (MCC), es el más apropiado para soluciones con altos valores de fuerza iónica, donde las capas están cercanas. (Drever, 1997). Los experimentos de adsorción del presente trabajo se hicieron en soluciones con fuerza iónica igual a 0.1 M de  $\text{NaNO}_3$ , por lo que se decidió utilizar el MCC para la modelación de los datos experimentales.

Para la modelación de los datos experimentales de la adsorción del presente trabajo se utilizó el programa de computación MINTEQA2, el cual incluye el Modelo de Capacitancia Constante.

### 6.1 Datos requeridos por el programa MINTEQA2 para la modelación

#### a. Reacciones

Debido a que en la base de datos del MINTEQA2, se incluyen 40 posibles reacciones entre diferentes tipos de solutos y superficies de óxidos en general ( $\equiv\text{SOH}$ ), se alimentó el programa con doce posibles reacciones de formación de complejos de superficie para las especies que participan en la adsorción de los experimentos del presente trabajo: Arseniatos, calcitas y oxi-hidróxidos de Fe, que se detallan en la tabla 14.

#### b. Concentración del adsorbente, g / l

De los resultados experimentales, se definió que las superficies adsorbentes en las muestras M1, M2, y M3 están relacionadas con la calcita y los oxi-hidróxidos de Fe. De ambos minerales, los grupos funcionales que participan en el proceso de adsorción son  $\equiv\text{CaOH}$  y  $\equiv\text{FeOH}$ , por lo tanto, conociendo la concentración de calcita y de los oxi-hidróxidos de Fe, en cada experimento y mediante la relación de los pesos moleculares de las especies en cuestión se estimó la concentración de las especies adsorbentes. El resultado del cálculo de la concentración de la superficie adsorbente se da para cada caso en las tablas 16, 17 y 18.

**c. Capacitancia de la capa interna, Faraday / m<sup>2</sup>**

Al no disponer de datos propios acerca del valor de Capacitancia de la capa interna de las superficies de adsorción se asumió el valor de 2.9 Faraday / m<sup>2</sup>, utilizado por Carrillo y Drever (1998), que modelaron los resultados experimentales de la adsorción de As, en material natural de un acuífero de composición heterogénea. En principio las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo los experimentos (Carrillo y Drever y el del presente trabajo) son similares.

**Tabla 14 Posibles reacciones necesarias para la formación de complejos de superficie**

Reacción	Log K	Fuente
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{FeOH}_2^+$	7.29	Dzombak, 1990
$\equiv\text{FeOH} \leftrightarrow \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93	Dzombak, 1990
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \text{FeH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.67	Base de datos MINTEQA2
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- \leftrightarrow \text{FeHASO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	2.99	Base de datos MINTEQA2
$\equiv\text{FeOH} + \text{HASO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-4.7	Base de datos de MINTEQA2
$\equiv\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{FeAsO}_4^{3-}$	-10.15	Base de datos de MINTEQA2
$\equiv\text{CaOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{CaOH}_2^+$	-12.2	Van Cappellen, 1993
$\equiv\text{CaOH} \leftrightarrow \equiv\text{CaO}^- + \text{H}^+$	-17.0	Van Cappellen, 1993
$\equiv\text{CaOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \text{CaH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.67	Se usaron las mismas constantes de equilibrio que el programa MINTEQA2, asume para la formación de los complejos de arseniatos con superficies de óxidos
$\equiv\text{CaOH} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- \leftrightarrow \text{CaHASO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	2.99	
$\equiv\text{CaOH} + \text{HASO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CaAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-4.7	
$\equiv\text{CaOH} + \text{AsO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CaAsO}_4^{3-}$	-10.15	

**d. Área específica de superficie, m<sup>2</sup> / g**

El área específica de superficie depende del tamaño de las partículas del material adsorbente y de su naturaleza. En el presente trabajo el tamaño de las partículas fue de 125 - 63  $\mu\text{m}$  y no se determinó experimentalmente el área específica de superficie de ninguna de las dos superficies de adsorción consideradas (calcita y oxi-hidróxidos de Fe).

En la literatura se reportan algunos valores del área de superficie para los oxi-hidróxidos de Fe en dependencia del tamaño de la partícula (tabla 15). Interpolando estos valores, para el tamaño de las partículas usadas en el presente trabajo, el área de superficie para los oxi-hidróxidos de Fe resulta del orden de los 100 m<sup>2</sup>/g.

En el caso del área específica de superficie de las calcitas, se sabe que en las rocas calizas, las calcitas presentan una apreciable área superficial (Holford, 1975, citado por Zachara et al., 1993). Para la modelación de los resultados de adsorción del presente trabajo se asumió un área de superficie de 2.2 m<sup>2</sup>/g, utilizada por Zachara et al., (1993) en la modelación de adsorción de cationes en calcita.

Al asumir estas áreas de superficie, es evidente la ventaja de las superficies de los oxi-hidróxidos de Fe sobre las superficies de calcita, lo que es congruente con lo reportado en la literatura acerca

de que las superficies de éstos son las principales adsorbentes de arseniatos (al igual que las arcillas) por presentar una gran área de superficie

**Tabla 15** Valores de área de superficie, en dependencia del tamaño de las partículas

Tamaño de las Partículas	Area de Superficie, m <sup>2</sup> /g	Fuente
0.002 µm	840 (Davis, 1977)	Dzombak, A. 1990
350 – 800 µm	0.0689 (Bowel, 1994)	Bowel, R. 1994

**ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA**

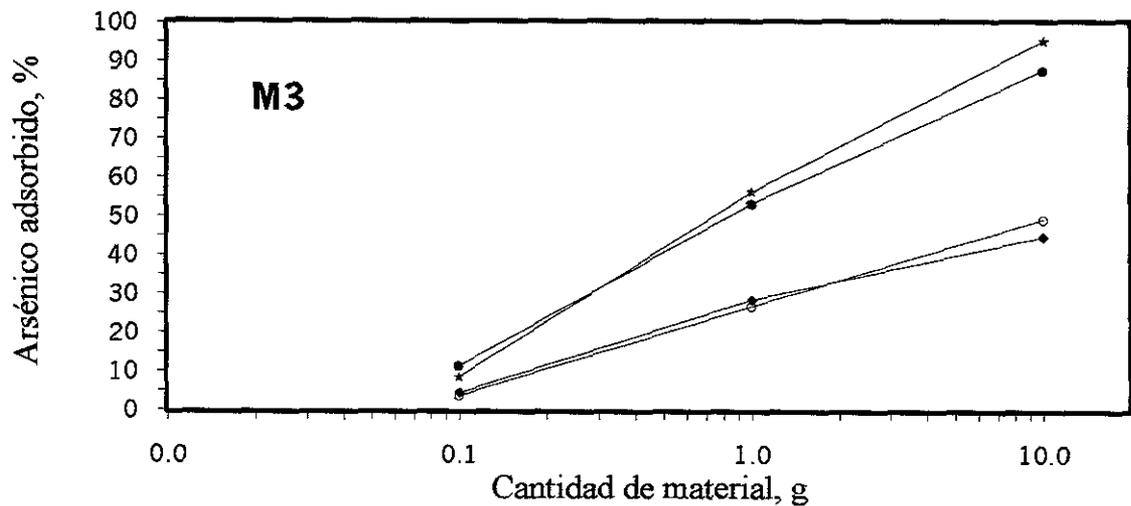
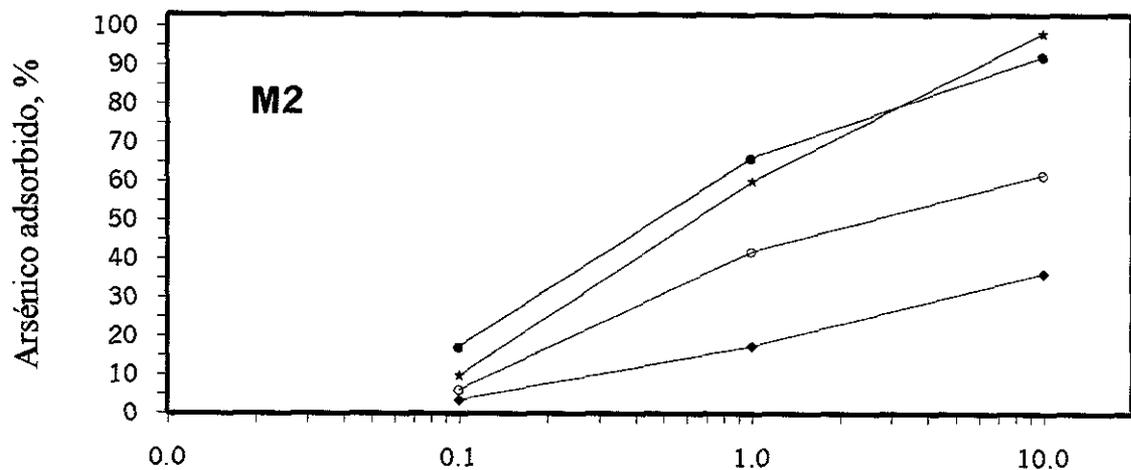
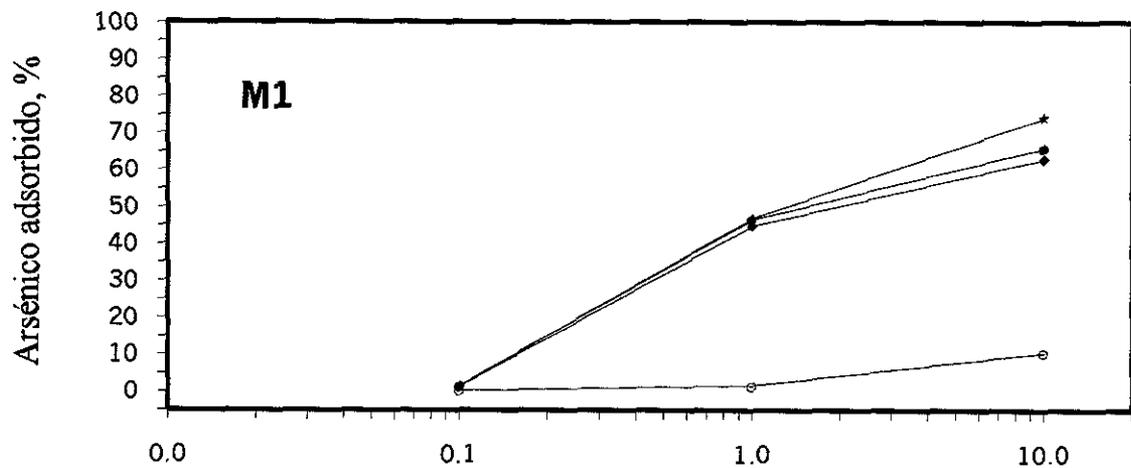
**6.2 Resultados de la modelación de los experimentos de adsorción**  
**Modelo: Capacitancia Constante (MCC)**

**a. Resultados de la modelación en M1, M2 y M3 en dependencia de la relación: agua – material)**

Los resultados de la modelación, junto a algunos parámetros requeridos por el programa, se presentan en la tabla 16 y se ilustran en la Fig. 24.

**tabla 16** Resultados de la modelación de M1, M2 y M3 en dependencia de la relación agua-material

Muestra	Total As, disuelto mol/l	As, adsorbido (experimento)		Conc. adsorbente		As, adsorbido según MCC		
		mol/l	%	FeOH, g/l	CaOH g/l	FeOH %	CaOH %	Total %
M1-A	4.618x10E-5	3.04x10E-5	65.9	39.96	5.13	62.8	10.4	74.1
M2-A	4.618x10E-5	4.25x10E-5	92.2	1.3	258.2	36.1	61.6	98.1
M3-A	4.618x10E-5	4.04x10E-5	87.6	4.21	168.5	44.6	49.2	95.3
M1-B	4.618x10E-5	2.15x10E-5	46.5	3.996	0.513	44.7	1.4	46.7
M2-B	4.618x10E-5	3.04x10E-5	65.9	0.130	25.82	17.3	41.9	59.9
M3-B	4.618x10E-5	2.46x10E-5	53.2	0.421	16.85	28.3	26.6	56.2
M1-C	4.618x10E-5	5.33x10E-7	1.2	0.3996	0.051	1.1	0.0	1.3
M2-C	4.618x10E-5	7.87x10E-6	17.1	0.013	2.58	3.4	6.0	9.7
M3-C	4.618x10E-5	5.21x10E-6	11.3	0.0421	1.68	4.3	3.6	8.4



● Ad. experimental    ★ Ad. teórica total    ◆ Ad. teórica en oxihidróxidos Fe    ○ Ad. teórica en calcita

Fig. 24 Resultados de la modelación de los datos experimentales de adsorción en M1, M2 y M3 para diferentes escenarios de relación: agua - material

**b. Interpretación de los resultados de la modelación en M1, M2 y M3 en dependencia de la relación: agua – material**

- En principio los resultados de la modelación, para M1, M2 y M3 reflejan los resultados experimentales de la adsorción total de los arseniatos.
- En M1, el modelo indica que la adsorción total de los arseniatos sucede en las superficies de oxihidróxidos de Fe, lo que es congruente con la composición de la muestra (tabla 5) y el  $pH_{PZC}$  determinado para M1 (8.0 – 8.5).
- Los resultados de la modelación de la adsorción en M2, corroboran la hipótesis formulada en la sección 5.2, acerca de que la calcita es de mayor importancia que los oxihidróxidos de Fe como superficie de adsorción en M2. En las superficies de calcita se lleva a cabo, aproximadamente 2/3 del total de la adsorción, lo que es congruente con la composición de la muestra (tabla 5) y el  $pH_{PZC}$  determinado similar al de la calcita (9.2 – 9.4). Aproximadamente 1/3 de la adsorción total se lleva a cabo en superficies de oxihidróxidos de Fe, lo que es congruente con el  $pH_{PZC}$  estimado para MII: 8.0 - 7.0
- Los resultados de la modelación en M3, indican que tanto la calcita como los oxihidróxidos de Fe tienen la misma importancia como superficies de adsorción de arseniatos en M3, lo que corrobora la apreciación hecha en la sección 5.2, al obtener un  $pH_{PZC}$  para M3 y MIII en un rango de 9.0 – 7.0, relacionable con los  $pH_{PZC}$  de ambos minerales.

**c. Resultados de la modelación en M1, M2 y M3 en función del pH**

Los resultados de la modelación, se presentan en la tabla 17 y se ilustran en la Fig. 25.

**tabla 17 Resultados de la modelación en M1, M2 y M3 en función del pH de Adsorción.**

Muestra	As, disuelto mol/l	As, adsorbido (experimento)		Conc. adsorbente		As, adsorbido según MCC		
		mol/l	%	FeOH, g/l	CaOH g/l	FeOH %	CaOH %	Total %
M1-7	5.6x10E-5	3.55x10E-5	63.0	3.996	0.513	52.8	1.0	56.3
M1-8	5.6x10E-5	5.07x10E-5	90.0	3.996	0.513	81.5	1.3	83.1
M1-9	5.6x10E-5	4.93x10E-5	87.4	3.996	0.513	84.7	1.5	86.3
M1-10	5.6x10E-5	4.26x10E-5	75.6	3.996	0.513	75.3	1.9	77.1
M2-7	5.6x10E-5	4.24x10E-5	75.4	0.130	25.82	19.3	31.1	52.2
M2-8	5.6x10E-5	4.83x10E-5	85.8	0.130	25.82	18.3	42.6	61.8
M2-9	5.6x10E-5	4.68x10E-5	83.2	0.130	25.82	15.5	53.7	69.3
M2-10	5.6x10E-5	4.47x10E-5	79.4	0.130	25.82	13.3	58.8	72.1
M2-11	5.6x10E-5	5.58x10E-5	99.0	0.130	25.82	4.3	73.4	77.7
M3-7	5.3x10E-5	1.85x10E-5	35.3	0.421	16.85	14.7	18.1	34.9
M3-8	5.3x10E-5	1.91x10E-5	36.3	0.421	16.85	15.4	19.8	36.9
M3-9	5.3x10E-5	3.75x10E-5	71.3	0.421	16.85	34.2	31.3	66.1
M3-10	5.3x10E-5	4.82x10E-5	91.6	0.421	16.85	40.1	40.4	80.7
M3-11	5.3x10E-5	5.25x10E-5	99.7	0.421	16.85	36.2	50.6	86.8

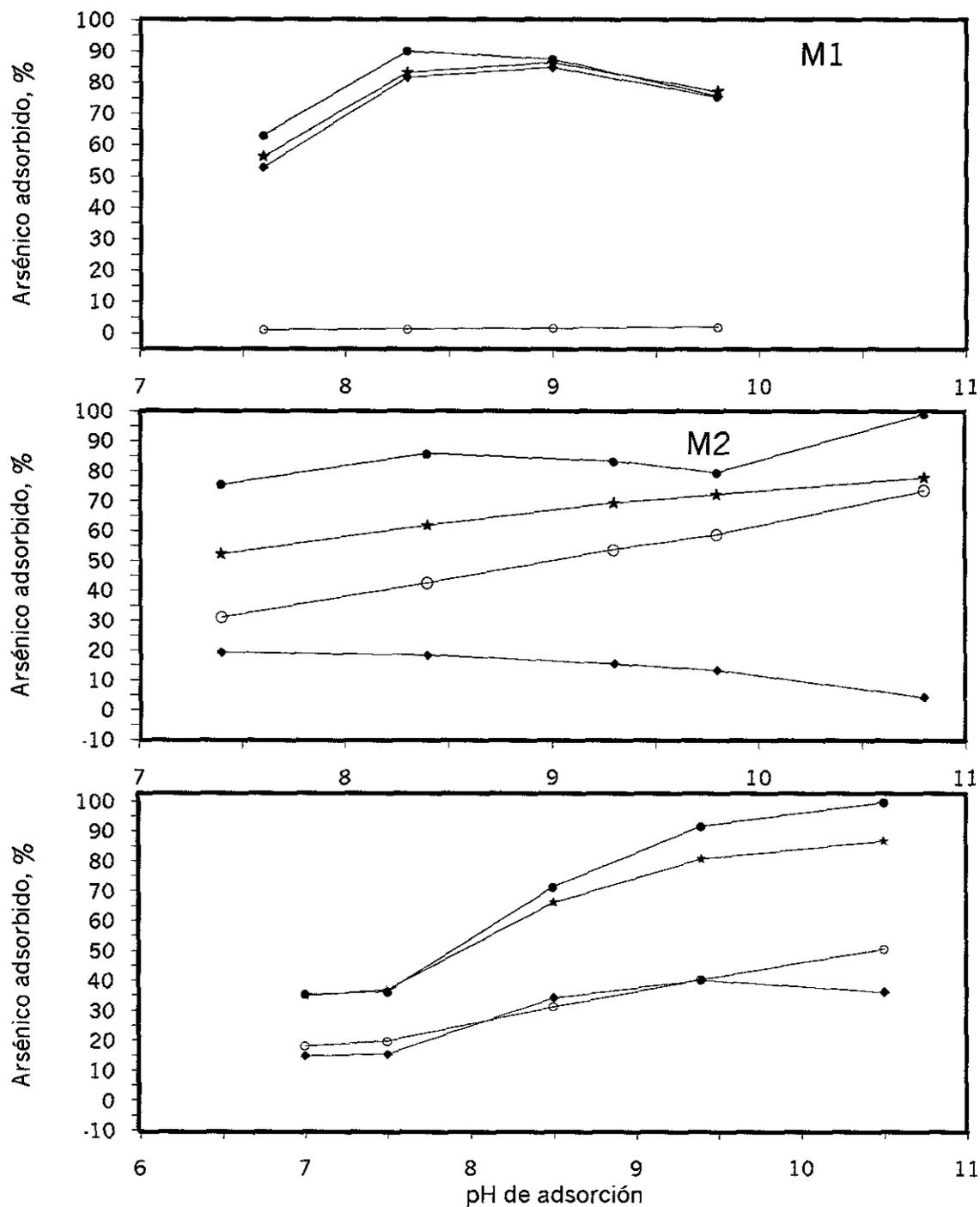


Fig. 25 Resultados de la modelación de los datos experimentales de adsorción en M1, M2 y M3 En función del pH

**d. Interpretación de los resultados de la modelación en M1, M2 y M3 en dependencia del pH de adsorción**

- En principio, los resultados de la modelación para M1 y M3 reflejan los resultados experimentales de la adsorción total de los arseniatos. En cambio para la muestra M2 los resultados de la modelación indican que la adsorción experimental fue mayor en un 7% – 23%, que podría ser explicada por procesos diferentes de la adsorción en la calcita, cuyos mecanismos no pueden ser explicados, dados los alcances del presente trabajo.
- En M1, el modelo indica que la adsorción total de los arseniatos sucede en las superficies de oxi-hidróxidos de Fe, que es congruente con la composición de la muestra (tabla 5) y el  $pH_{PZC}$  determinado para M1 (8.0 – 8.5, relacionable con el  $pH_{PZC}$  de los oxi-hidróxidos de Fe); además la forma de la curva teórica (resultado de la modelación) y de la curva práctica (experimental) son similares a las curvas experimentales de adsorción de arseniatos en superficies de oxi-hidróxidos de Fe (Fig. 13a).
- En la M2, el modelo indica que la adsorción en calcitas es más importante que en las superficies de oxi-hidróxidos de Fe. La adsorción en las calcitas es mayor a pH altos y decrece a medida que baja el pH, lo que es congruente con las observaciones realizadas durante el experimento: a pH menores de 8 comienza la destrucción de superficies de calcita y por lo tanto es de esperarse que la adsorción en las superficies de calcita disminuya.

En las superficies de oxi-hidróxidos de Fe, la adsorción es mucho menor en relación con la adsorción de arseniatos en calcitas. La gráfica (Fig. 25) muestra claramente que la adsorción de los arseniatos en las superficies de oxi-hidróxidos de Fe es mínima a pH altos y es mayor a  $pH = 7.5$ ; así mismo muestra la tendencia que a  $pH < 7.5$ , la adsorción decrecerá y tendrá una forma similar a las curvas experimentales de adsorción en superficies de oxi-hidróxidos de Fe (Fig. 13a)

- En la M3, el modelo indica que las superficies de adsorción de oxi-hidróxidos de Fe y la calcita, tienen la misma importancia en el proceso de adsorción de los arseniatos en la muestra, exceptuando a  $pH = 10.5$  cuando la participación de la calcita en la retención del arsénico es mayor, lo cual puede deberse a que a pH altos, los arseniatos coprecipitan en los minerales de calcita (Reardon et al., 1993). La forma de la curva de la adsorción teórica en superficies de oxi-hidróxidos de Fe (modelo) es similar a la forma de las curvas experimentales de adsorción de arseniatos en oxi-hidróxidos de Fe (Fig. 13a).
- La forma de la curva de la adsorción teórica de los arseniatos en calcita para las muestras M2 y M3 muestran dependencia positiva, lo que es opuesto a las curvas experimentales de adsorción de aniones en calcita, (Fig. 12), lo cual puede ser explicado por la diferente naturaleza de los arseniatos y de los aniones representados en la Fig. 12. Los arseniatos a pH altos, tienen una fuerte tendencia a ser retenidos en superficies de calcita, ya que además de la adsorción pueden darse otros fenómenos tales como la precipitación de arseniatos de calcio (Reardon, et al., 1993)

e. **Resultados de la modelación en M2 en dependencia del pH del agua, antes de entrar en contacto con el material.**

Los resultados de la modelación, se presentan en la tabla 18 y se ilustran en la Fig. 26.

**tabla 18 Resultados de la modelación en M2 en dependencia del pH del agua**

Muestra	Total As, disuelto mol/l	As, adsorbido (experimento)		Conc. adsorbente		As, adsorbido según MCC		
		mol/l	%	FeOH, g/l	CaOH, g/l	FeOH %	CaOH %	Total %
M2-agua5	4.66x10E-5	3.83x10E-5	82.23	0.130	25.82	19.0	42.9	63
M2-agua6	4.66x10E-5	3.97x10E-5	85.39	0.130	25.82	19.2	44.8	64.9
M2-agua7	4.66x10E-5	4.18x10E-5	89.68	0.130	25.82	19.2	48.2	68
M2-agua8	4.66x10E-5	4.04x10E-5	86.82	0.130	25.82	18.7	49.3	68.4
M2-agua9	4.66x10E-5	3.97x10E-5	85.39	0.130	25.82	18.4	50.5	69.2
M2-agua10	4.66x10E-5	4.09x10E-5	87.97	0.130	25.82	17.7	54.9	72.8

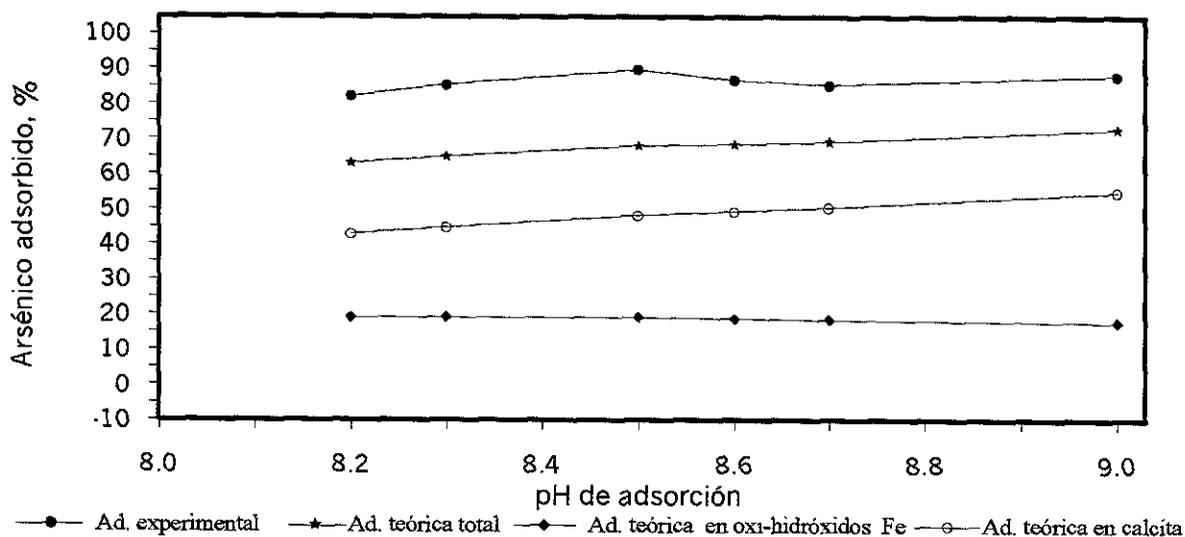


Fig. 25 Resultados de la modelación de los datos experimentales de adsorción en M2 En función del pH antes de entrar en contacto con el material

f. **Interpretación de los resultados de la modelación en M2 en dependencia del pH del agua antes de entrar en contacto con el material.**

Los resultados de la modelación indican que la adsorción experimental de los arseniatos en la muestra M2 es mayor que la teórica (modelo) en un 13 – 20%. Estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos en el experimento anterior para la muestra M2 (ver sección 6.2.c,d) y por lo tanto se refuerza la idea de que puede existir un proceso diferente al de la adsorción que esté provocando esta diferencia entre los resultados experimentales y teóricos. Es importante recordar que en la muestra M2, la calcita es el principal mineral en la retención del arsénico y constituye el 90.58% del total de la muestra.

## VII CONCLUSIONES

1. Las rocas de la Formación Tamaulipas y Soyatal, por sus características geoquímicas y su distribución en el área de estudio ( $\approx 60\%$ ), pueden desempeñar un papel importante en el control y movilidad del As disuelto (arseniatos) en las aguas subterráneas del Valle de Zimapán.

Esta afirmación está basada en la capacidad de las rocas calizas de Zimapán para retener arseniatos disueltos en aguas, que ha sido demostrada a nivel de laboratorio. Dentro de los alcances del presente trabajo no es posible demostrar los mecanismos que intervienen en dicha retención, sin embargo, desde el punto de vista teórico se asume que la adsorción desempeña un papel fundamental, pero no se descarta la participación de otros fenómenos hidrogeoquímicos como el de la precipitación, sobre todo a pH altos ( $\text{pH} > 10$ ).

2. Utilizando el método de titulación ácido-base, se determinó el pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) de las muestras de rocas de las Formaciones Tamaulipas y Soyatal, lo cual permitió identificar al menos dos superficies de adsorción en las rocas: calcitas con un  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9 - 9.5$  y oxi-hidróxidos de Fe con un  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7.5 - 8.5$

3. Tomando en cuenta los diferentes grados de fracturamiento en las rocas de la Formación Tamaulipas y Soyatal, las cuales constituyen el acuífero somero y profundo del Valle de Zimapán, y la relación óptima de interacción agua – material reportada en la literatura (Griffin et al., 1986) se establecieron tres posibles escenarios de interacción agua – material, para llevar a cabo experimentos de adsorción:

- Escenario I                      Relación agua-material = 20 ml - 10.0 g.
- Escenario II                     Relación agua-material = 20 ml - 1.0 g.
- Escenario III                    Relación agua-material = 20 ml - 0.10 g.

4. Los resultados experimentales de adsorción en las muestras M1, M2 y M3 en función de la cantidad de material utilizada en los experimentos indican una dependencia directamente proporcional entre el valor la adsorción de arseniatos en las muestras y la cantidad de material: a menor cantidad de material, menor adsorción (1.2 – 17.1% de 3.46 mg/l de As) y a mayor cantidad de material, mayor adsorción (65 – 92% de 3.46 mg/l de As), lo que podría implicar:

- En los pozos de mayor caudal (en teoría con porosidad alta – Escenario III) hay menor adsorción de arseniatos en las rocas, lo que es congruente con los mayores niveles de contaminación por As reportados en los pozos de mayor caudal en el Valle de Zimapán (Muhí, Detzani, Batallón, Zim. 2)
- En las norias, que generalmente tienen caudales pobres (en teoría con porosidad media – Escenario II), aumenta la adsorción de arseniatos en las rocas, lo que es congruente con los niveles, relativamente bajos, de contaminación por arsénico reportados en las norias del Valle de Zimapán.
- En los manantiales con caudales muy pobres (en teoría con porosidad baja – Escenario I), la adsorción de arseniatos en las superficies de las rocas alcanza los valores máximos, lo

que es congruente con la nulos o muy bajos niveles de contaminación por As reportados en los manantiales del Valle de Zimapán.

5. Los resultados de los experimentos de adsorción a diferente pH permiten concluir que:
  - La principal superficie de adsorción en la muestra M1 está relacionada con los oxi-hidróxidos de Fe, y la calcita no desempeña ningún papel en la adsorción de arseniatos en la M1. La adsorción máxima (90% de 4.2 mg/l de As) se logra a pH = 8.3 y la mínima (0% de 4.2 mg/l de As) a pH = 10.5
  - La principal superficie de adsorción en la muestra M2 es la calcita y los oxi-hidróxidos de Fe desempeñan un papel secundario en la adsorción de arseniatos. La adsorción máxima (99% de 4.2 mg/l de As) se logra a pH = 10.8 y la mínima (75.4% de 4.2 mg/l de As) a pH = 7.4
  - En la muestra M3, tanto la calcita como los oxi-hidróxidos de Fe tienen la misma importancia dentro del fenómeno de adsorción de arseniatos. La adsorción máxima (99.7% de 3.9 mg/l de As) se logra a pH = 10.5 y la mínima (35.3% de 3.9 mg/l de As) a pH = 7.0
6. De acuerdo a los diferentes estudios realizados en Zimapán por Armienta et al., (1993-1997), el rango de pH predominantes en las aguas subterráneas de Zimapán es de 7 – 9 y a estos pH, la adsorción en las distintas muestras es del orden de: 63% - 90% (para la muestra M1), 75.4 % – 83.2% (para la muestra M2) y 35.3% - 71.3% (para la muestra M3).
7. Los resultados de los experimentos de adsorción a diferente pH y a diferente relación agua-material, no son comparables entre sí, ya que se realizaron independientemente y la técnica utilizada para determinar el arsénico después de la adsorción no fue igual, debido a que en los primeros no se presentaron problemas de interferencia de matriz y en los segundos sí.
8. El fenómeno de adsorción de arseniatos en muestras sin calcita y sin oxi-hidróxidos de Fe (MII), no se lleva a cabo y por el contrario el arsénico presente en la muestra es liberado al ambiente. Esto es una demostración experimental que las únicas superficies de adsorción presente, en la muestra, son la calcita y los oxi-hidróxidos de Fe; y que la posible superficie de caolinita de la muestra M3 o bien no existe o no adsorbe arseniatos.
9. La modelación de los resultados experimentales, usando el Modelo de Capacitancia Constante (MCC), en general es aceptable. Con excepción de las muestras M2 a diferente pH de adsorción y a diferente pH del agua antes de entrar en contacto con el material, la modelación repite los resultados experimentales.
10. Los resultados de la modelación para las muestras M2 a diferente pH de adsorción y a diferente pH del agua antes de entrar en contacto con el material, indican que la adsorción experimental es mayor que la teórica (modelo) en un 7% – 23%. Esto podría ser explicado por la ocurrencia de algún otro fenómeno paralelo a la adsorción, como la coprecipitación por ejemplo.

11. La modelación permitió cuantificar (cuantificación teórica) la participación de las superficies de calcita y oxi-hidróxidos de Fe en el proceso de adsorción para las diferentes muestras y los resultados corroboraron las conclusiones hechas al respecto a partir de los resultados experimentales (ver conclusión No. 5)

## VIII RECOMENDACIONES

1. En vista de que ha sido demostrada la capacidad de las rocas de la formación Tamaulipas y Soyatal, de amplia distribución Zimapán, para retener especies de arsénico disueltas en agua (arseniato), la mezcla de estas rocas con los desechos de la minería (fuente antrópica de la contaminación de las aguas subterráneas con arsénico), podría minimizar sustancialmente la generación de lixiviados con arsénico y de esta manera se lograría un control en el aporte de los desechos mineros en la contaminación de aguas subterráneas con arsénico en el Valle de Zimapán.

2. Los diferentes escenarios de relación agua-material, utilizados en los experimentos de adsorción, se establecieron tomando en cuenta la heterogeneidad que presentan las rocas carbonatadas que albergan al acuífero de Zimapán, lo que está relacionado con los diferentes caudales observados en el Valle de Zimapán. Debido a que los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten establecer la relación existente entre la capacidad de las rocas para retener arsénico disuelto en aguas y la cantidad de material que interacciona con dicha agua, sería interesante realizar un muestreo sistemático de aguas de pozos muy contaminados (por ejemplo, el Muhi que actualmente no está en explotación) y observar si a menor caudal de explotación, la contaminación con arsénico decrece. Esta idea podría tener lógica si se toma en cuenta que al explotar los pozos con un menor caudal, en teoría el agua tendría más tiempo de interacción con la roca y esto podría favorecer la adsorción del As en las rocas.

3. Se recomienda hacer una mayor cantidad de experimentos, en diferentes tipos de rocas de las formaciones Tamaulipas y Soyatal y si los resultados son congruentes con los de este estudio, se podría pensar en diseñar una planta de tratamiento de aguas contaminadas con arsénico, utilizando el material disponible en la zona (las rocas capaces de retener el arsénico disuelto)

4. Desde el punto de vista de investigación pura, es recomendable continuar realizando experimentos que permitan identificar los mecanismos de retención de los arseniados en las rocas calizas de Zimapán, ya que los alcances del presente trabajo no permiten demostrar los mecanismos de retención de estos aniones.

## IX REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Allison, J. D., Brown, D. S., Novogradac, K. J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assesment model for enviromental systems: version 3.0 User,s Manual. EPA/600/3-91/021, Washington, DC. USA.

Appelo, C., Postma, D. 1993. Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema/Rottredam/Brookfield.

Armienta, M. A., Rodríguez, R., Villaseñor, G., 1993. Estudio de Reconocimiento de la contaminación por As en la zona de Zimapán, Hidalgo. Rep. Tec., Instituto de Geofísica UNAM. México D.F.

Armienta, M.A., Rodríguez, R., 1995. Evaluación del riesgo ambiental debido a la presencia de arsénico en Zimapán Hidalgo, Instituto de Geofísica, UNAM, Informe a la fundación Mapfre. pp. 42.

Armienta, M.A., Rodríguez R., Aguayo, A., Cisneros, N., Villaseñor, G., Cruz. O., 1997. Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, México. Hydrogeology Journal, v. 5, No. 2, pp 39 – 46.

Arriaga, G., Daniel, M., 1996. Bases geológicas del origen y movilidad del arsénico en el Valle de Zimapán, Hidalgo. Tesis Profesional, ESIA, Instituto Politécnico Nacional.

Beaty, R.D., 1979. Conceptos, instrumentación y técnicas de espectrofotometría por Absorción atómica. Perkin-Elmer Corporation. USA.

Bothe, J., Brown, P., 1999. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Envirom. Sci. Technol.*, 33, 3806-3811.

Bowell, R. J., 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochem.* 9. pp 279-286.

Carrillo, A., Drever, J. I.; 1998. Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio – El Triunfo mining area, Baja California, México. *Enviromental Geology* 35 (4). pp 251 – 257.

Carrillo, M., Suter, M., 1982. Tectónica de los Alrededores de Zimapán, Hidalgo y Querétaro: Libro Guía Excursión Geológica a la Región de Zimapán: México D.F., Sociedad Geológica Mexicana, pp. 1 – 20.

Charlet, L., Wersin, P., Stumm, W., 1990. Surface charge of  $MnCO_3$  and  $FeCO_3$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 54, pp.2329-2336.

Cowan, C.E., Zachara, J.M., Resch, C:T., 1991. Solution ion effects on the surface exchange of selenite on Calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 54, pp. 2223-2234.

- Davis, J.A., Fuller, C.C., Cook, A.D., 1987. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of  $Cd^{2+}$  and subsequent solid solution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 51, pp. 1477-1490.
- Del Razo, L. M., Arellano, M.A., Cebrian, M. E., 1990. The oxidation states of arsenic in web water from a chronic arsenicism area of Northern México. *Environmental Pollution* 64, 143-153 pp.
- Drever, J.L., 1997. *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall, New Jersey.
- Dzombak, D.A., Morel, F. M., 1990. *Surface complexation modeling (hidrous ferric oxide)*. Wiley Interscience publications, N.Y.
- EPA., 1980. *Water Quality criteria for arsenic*. Enviromental. Protection Agency, Springfield, VA: National Technical Information Service No. PB81-117327.
- Escolero, O., Dominguez, E., González, M., León, O., 1992. Informe preliminar del estudio hidrogeoquímico en la zona de Zimapán, Hgo. Reporte interno COA-2. Comisión Nacional del Agua. México, D.F.
- Everett, A. J.; 1998 *Adsorption of Metals by Geomedia*. Academic Press. San Diego, California. USA.
- Fergusson, J. F., 1990. *The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, New York.
- Fetter, C.W., 1993. *Contaminant Hidrogeology*. Macmillan Publishing Company, N.Y.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979. *Groundwater*. Prentice Hall, New Jersey.
- Frost, R.F., Griffin, R.A., 1976. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from ladfill leachate by clay minerals.
- Fuller, C.C., Davis, J.A., Waychunas, G.A., 1992. Surface chemistry of ferrihydrite: Part2. Kinetics os arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochin. Acta* Vol. 57, pp. 2271-2282.
- García, A., 1997. *Distribución y especiación de arsénico en sedimentos fluviales del Río Tolimán en Zimapán, Hidalgo*. Tesis de Maestría en Ciencias, UACP y P del CCH. Universidad Nacional autónoma de México.
- García, G., Querol, F., 1991. Description of some deposits in the Zimapan District, Hidalgo. *The Geology of North America*, vol P-3. Economic Geology, México. The Geological Society of America.
- Gorby, M. S., 1994. Arsenic in human medicine. In J.O. Nriagu (Ed.), *Arsenic in the Environment, Part II: Human and Ecosystem Effects*. J. Wiley & sons, Inc. New York.

Gurdak, J.J., 1997. An Aqueous Geochemical Characterization of an Arsenic Contaminated Aquifer, Zimapán, México. Unpublished B.S. Thesis, Bates College, Lewiston, Maine. USA.

Gray, N.F., 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental geology* 35 (1/2), pp. 62-71.

Griffin, R.A., Sack, W.A., Roy, W.R., Ainsworth, C.C., Krapac, I.G., 1986. Batch type 24-h distribution ratio for contaminant adsorption by soil materials. Hazardous and industrial solid waste testing and disposal: Sixth Volume, ASTM publication. Code Number 04-9333000-16. Philadelphia, pp. 390-408.

Hurlbut, C., Klein, C. 1991. *Manual de Mineralogía de Dana*. Reverté, S.A. España.

INEGI., 1992. Síntesis geográfica del Edo. De Hidalgo. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, Aguascalientes, México.

Lomtadze, B.D., 1980, *Físico-mexanicheskiy svoistva gornyy porod. Metody Laboratornyj Issledobanii*. Nedra, Leningrado.

Mahuli, S., Agnihotri, R., Chauk, S., Ghosh-Dastidar, A., Fan, S., 1997. Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3226-3231.

Manning, B.A., Goldberg, N., 1997. Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environmental science and Technology*. Vol. 31, No.7. pp. 2005-2011

McBride, M.B., 1980. Chemisorption of  $Cd^{2+}$  on calcite surfaces. *Soil. Sci. Soc. Amer. J.* Vol. 44, pp. 26-28.

Nickolson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K., Ravenscroft, P., Rahman, M., 1998. arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*. Vol. 395, pp. 338-345.

Parfait, R. L., 1980. Chemical properties of variable charge soils. In soils with variable charge (ed. B.K. THENG), 167 – 194. New Zealand Society of Soil Science.

Parks, G.A., De Bruyn, P.L., 1962. The zero point of charge of oxides. *The journal of physical chemistry*. Vol. 66, pp. 967-973.

Pereira, J., 1998. *Structural Geology and Geochemistry of El Barrón: Tectonic implications for the Zimapán mining District, Hidalgo, México*. Unpublished B.S. Thesis, Bates College, Lewiston, Maine. USA.

Plummer, L.N., 1976. The dissolution of calcite in  $CO_2$ -saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 40, pp. 191-202.

Ramos, J.A., 1996. Parámetros Estructurales que controlan la hidrodinámica de las aguas subterráneas en el área de Zimapán, Hidalgo. Tesis de Maestría en Ciencias, UACP y P del CCH. Universidad Nacional autónoma de México.

Reardon, E., Warren, C.J., Hobbs, M.Y., 1993. Reduction of trace element concentrations in alkaline waste porewaters by dedolomitization. *Environ. Sci. Technol.* Vol 27, p9. 310-315.

Romero, F. 1999. Validación de modelos hidrogeoquímicos en el área de Zimapán. Seminario de investigación. Instituto de Geofísica, UNAM. México.

Satish, C.B., Traina, S.J., Waychunas, G.A., Logan, T.J., 1998. Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 62, No. 19/20, pp. 3285-3300.

Schnoor, J.L. 1996. Modeling trace metals. Environmental modeling. Fate and transport of pollutants in water, air and soil. A. Wiley. Interscience publication. John Wiley & sons. Inc. pp 381-453.

Seegerstrom, K., Geyne, A., Simons, F., Mapes, V., 1956. Geología a lo largo de la carretera entre México, D.F., Pahuca y Zimapán, Hgo. Distritos mineros de Pahuca Real del Monte y de Zimapán, Hidalgo. Congreso Geológico Internacional: Excursiones A-3 y C-1. México D.F.

Simons, F., Mapes, V., 1956. Geology and ore deposits of the Zimapán mining district, state of Hidalgo, Mexico. Geological Survey Professional paper. V. 284.

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

Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid-water interface. John Wiley & Sons.

Sun, X., Doner, H.E., 1998. Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Science* Vol. 163, pp. 278-287.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, pp. 844-851

Tichenor, S.E., 1996, Hydrogeology of Zimapán, Mexico: A study of the arsenic in local bedrock and groundwater. [Tesis, B.A]: Bates College.

Van Cappellen, P., Charlet, L., Stumm, W., Wersin, P., 1993. A surface complexation model of carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 57, pp. 3505-3518.

Van Der Hoek, E., Bonouvrie, P., Comans, N., 1994. Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. *Applied Geochemistry*. Vol. 9. pp. 403-412.

Xu, H., Allard, B., Grimvall, A., 1991. Affects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water, Air, and Soil Pollution*. Vol. 57-58, pp. 269-278.

Yta, M., Moreno-Tovar, R., 1997. La mineralización en los distritos mineros Pachuca-Real del Monte y Zimapán- su papel en la evolución metalogenética del Estado de Hidalgo, México. II Convención sobre la Evolución Geológica de México y Recursos Asociados. Libro-guía de las excursiones geológica, Excursión 3, pp. 73-87.

Zachara, J.M., Kittrick, J.A., Harsh, J.B., 1988. The mechanism of  $Zn^{2+}$  adsorption on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* vol. 52, pp. 2281-2291.

Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T., 1991. Adsorption of divalent metallic cations on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* vol. 55, pp. 1549-1562.

Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T., 1993. Metal cation/anion adsorption on calcium carbonate: Implications to metal ion concentrations in groundwater. *Metals in groundwater / Herbert E. Allen E. Michael Persue, David S. Brown, editors*. Pp. 39-71.

## X. ANEXOS

- Anexo No. 1      Análisis de contenido de As por Absorción Atómica con Horno de Grafito (contenido de As total para muestras de roca M1, M2 y M3)
- Anexo No. 2      Análisis de contenido de As, por Absorción Atómica con Horno de Grafito (Experimentos de adsorción a diferente relación agua – material para las muestras M1, M2 y M3)
- Anexo No. 3      Análisis de contenido de As por Absorción Atómica con Horno de Grafito (experimentos de adsorción a diferente pH de adsorción para las muestras M1 y M2 )
- Anexo No. 4      Análisis de contenido de As por Absorción Atómica con Generación de Hidruros (experimentos de adsorción a diferente pH de adsorción para las muestras M3 y MIII)
- Anexo No. 5      Análisis de contenido de As por el método de Colorimetría (experimentos de adsorción a diferente pH del agua para la muestra M2)
- Anexo No. 6      Modelación de resultados experimentales de adsorción en M1, M2 y M3 a diferente relación agua – material.
- Anexo No. 7      Modelación de resultados experimentales de adsorción en M1, a diferente pH de adsorción
- Anexo No. 8      Modelación de resultados experimentales de adsorción en M2, a diferente pH de adsorción.
- Anexo No. 9      Modelación de resultados experimentales de adsorción en M3, a diferente pH de adsorción
- Anexo No. 10     Modelación de resultados experimentales de adsorción en M2, a diferente pH del agua

**ANEXO No.1**

**Análisis de contenido de As por Absorción Atómica con Horno de Grafito  
(contenido de As total para muestras de rocas M1, M2, y M3)**

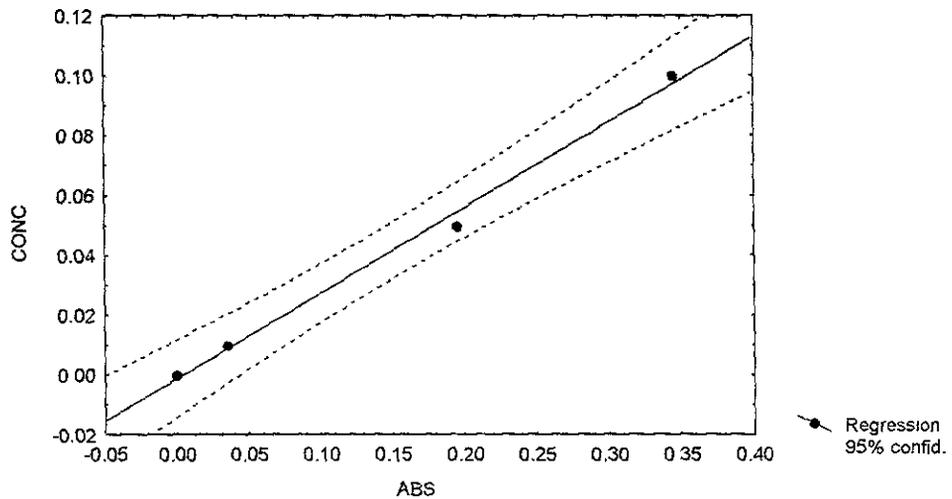
**Resultados de análisis de estándares para la calibración**

No. de Medición	Concentración, mg/l	A1	A2	A3	Promedio
1	0.000	.045	-.006	-.033	0.00000
2	.010	.047	.030	.029	.03533
3	.050	.182	.214	.190	.19533
4	.100	.356	.317	.362	.34500

CALIBRACION (AT-Horno de grafito)

CONC = - .0011 + .28571 \* ABS

Correlation: r = .99752



**Resultados de los análisis de As**

Muestra	Absorbancia	Promedio Absorbancia	*Conc. As, mg/l	Factor de Dilución	C <sub>Total</sub> As, mg/l
M1	0.162, 0.161	0.1615	0.04504	100, 25, 3	337.8
M1 (2)	0.11, 0.104	0.1070	0.02947	100, 25, 3	221.0
M2	0.066, 0.066	0.0660	0.01775	100, 4	7.1
M2 (2)	0.081, 0.086	0.0835	0.02276	100, 4	9.1
M3	0.144, 0.144	0.144	0.04004	100, 3	12.0
M3 (2)	0.116, 0.129	0.1225	0.03389	100, 3	10.2

\* Concentración As = -0.0011 + 0.28571 x Absorbancia Promedio (Ecuación de Recta de Regresión)

**Resultados del cálculo de concentraciones de As en muestras de rocas**

No. de Muestra	Concentración de As, mg/l	Concentración de As, ppm muestra original (1 g - 50ml solución)	Concentración de As, ppm	Concentraciones de As en rocas, ppm (Drever J.L.)
M1	337.8	16.89	16890	Calizas = 1 ppm Lutitas = 13 ppm
M1 (2)	221.0	11.05	11050	
M2	7.1	0.355	355	
M2 (2))	9.1	0.455	455	
M3	12.0	0.600	600	
M3 (2)	10.2	0.510	510	

**ANEXO No. 2**

**Análisis de contenido de As, por Absorción Atómica con Horno de Grafito  
(experimentos de adsorción a diferente relación agua- material para las muestras M1, M2, M3)**

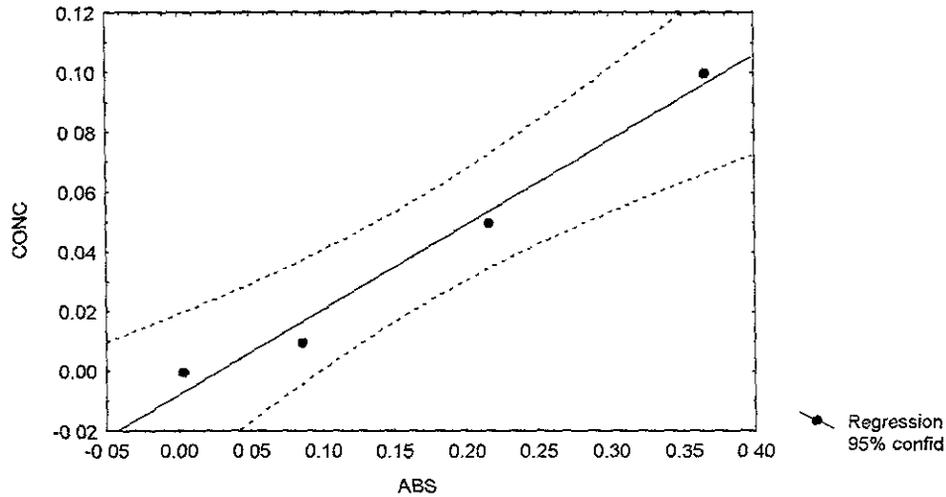
**Resultados de análisis de estándares para la calibración**

No. de Medición	Concentración, mg/l	A1	A2	A3	Promedio
1	0.000	-0.020	0.027		0.0035
2	.010	0.092	0.064	0.100	0.0853
3	.050	0.197	0.230	0.221	0.216
4	.100	0.366	0.366		0.366

CALIBRACION (AT-Horno de Grafito)

$$\text{CONC} = -0.0076 + 28408 * \text{ABS}$$

Correlation:  $r = .99068$



**Resultados de los análisis de As**

Muestra	Absorbancia	Promedio Absorbancia	*Conc. As, mg/l	Factor de Dilución	C <sub>Total</sub> As mg/l
M1-A	0.195, 0.191	0.193	0.047227	25	1.18
M2-A	0.130, 0.146	0.138	0.031603	8.5	0.27
M3-A	0.157, 0.193, 0.144	0.165	0.03918	11	0.43
M1-B	0.181, 0.178, 0.156, 0.112	0.157	0.036929	50	1.85
M2-B	0.205, 0.158, 0.215	0.173	0.041735	25	1.18
M3-B	0.234, 0.283, 0.246	0.254	0.064651	25	1.62
M1-C	0.136, 0.208, 0.127, 0.117	0.147	0.034159	100	3.42
M2-C	0.246, 0.253, 0.188	0.229	0.05745	50	2.87
M3-C	0.193, 0.255, 0.225, 0.299	0.243	0.06143	50	3.07
Control	0.252, 0.333, 0.227	0.271	0.06929	50	3.46

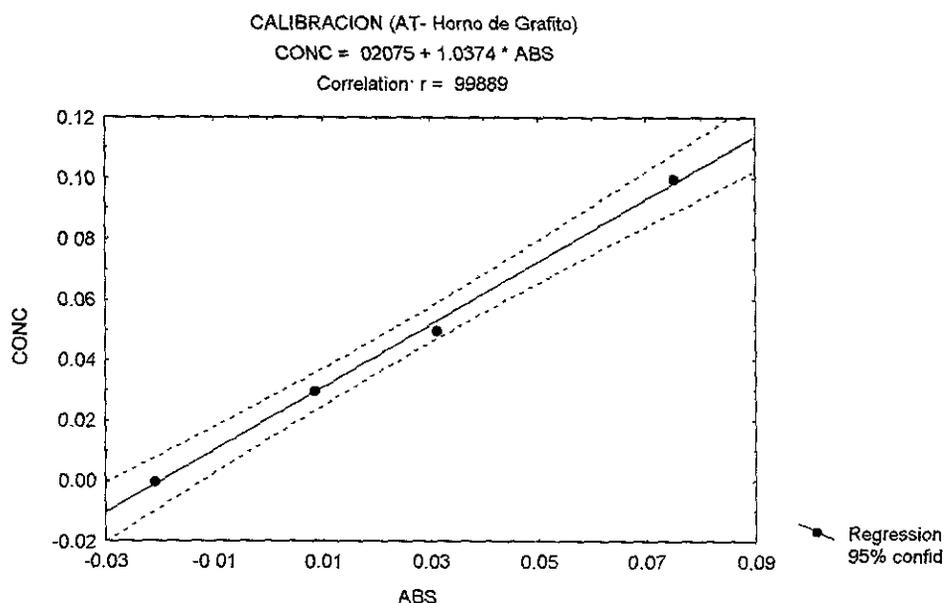
\* Concentración As =  $-0.0076 + 0.28408 \times \text{Absorbancia Promedio}$  (Ecuación de Recta de Regresión)

### ANEXO No. 3

#### Análisis de contenido de As, por Absorción Atómica con Horno de Grafito (experimentos de adsorción a diferente pH, para las muestras M1 y M2)

##### Resultados de análisis de estándares para la calibración

No. de Medición	Concentración, mg/l	A1	A2	A3	A4	A5	Promedio
1	0.000	-0.09	0.092	0.035	-0.023	-0.120	-0.021
2	0.03	0.006	0.011				0.0085
3	.050	0.039	0.035	0.020			0.031
4	.100	0.073	0.091	0.062			0.075



##### Resultados de los análisis de As

Muestra	Absorbancia	Promedio Absorbancia	*Conct. As, mg/l	Factor de Dilución	C <sub>Total</sub> As mg/l
M1-7	0.035, 0.045	0.04	0.06224	25	1.56
M1-8	0.032, 0.041, 0.041	0.038	0.06017	7	0.42
M1-9	0.013, 0.011	0.012	0.03319	16	0.53
M1-10	0.044, 0.049	0.0465	0.06676	15	1.03
M2-7	0.02, 0.02	0.02	0.04149	25	1.04
M2-8	0.051, 0.07, 0.065	0.0626	0.08576	7	0.60
M2-9	0.031, 0.038	0.0345	0.05654	12.5	0.71
M2-10	0.061, 0.051	0.056	0.07884	11	0.87
Control	0.016, 0.024, 0.022	0.0207	0.04218	100	4.22

- Concentración As =  $0.02075 + 1.0374 \times$  Absorbancia Promedio (Ecuación de Recta de Regresión)

### ANEXO No. 3.a

#### Análisis de contenido de As, por absorción Atómica por Generación de Hidruros (Adsorción de CaCO<sub>3</sub> grado reactivo a pH de equilibrio (pH = 10) y a pH = 11 para las muestras M1 y M2)

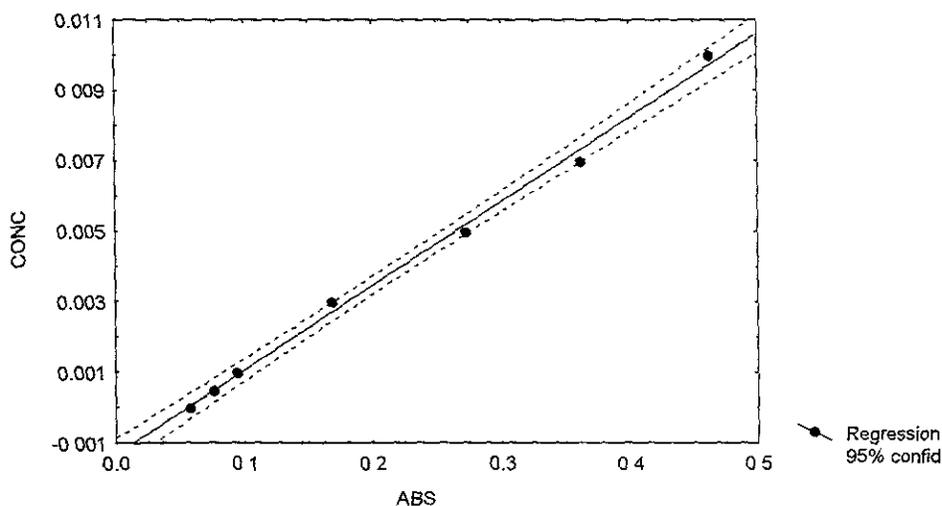
##### Resultados de análisis de estándares para la calibración

No. de Medición	Concentración, mg/l	A1	A2	A3	A4	A5	Promedio
1	0.000	0.057	0.058				0.0575
2	0.0005	0.083	0.071	0.073			0.0757
3	0.001	0.095	0.084	0.096	0.101		0.0940
4	0.003	0.169	0.168				0.1685
5	0.005	0.257	0.279	0.299	0.255		0.2725
6	0.007	0.331	0.366	0.378	0.372		0.3618
7	0.010	0.461	0.464				0.4625

##### CALIBRACION (AT-Generación de Hidruros)

$$\text{CONC} = -.0013 + .02384 * \text{ABS}$$

$$\text{Correlation: } r = .99817$$



##### Resultados de los análisis de As

Muestra	Absorbancia	Promedio Absorbancia	*Conct. As, mg/l	Factor de Dilución	C <sub>Total</sub> As mg/l
M1-11	0.199, 0.193	0.196	0.003373	100 y 25	8.43
M2-11	0.084, 0.087	0.0855	0.000738	100	0.07
CaCO <sub>3</sub>	0.166, 0.178, 0.198, 0.207	0.1873	0.00316	100 y 10	3.16
Control	0.229, 0.240, 0.230	0.233	0.00425	100 y 10	4.25

\* Concentración As =  $-0.0013 + 0.02384 \times \text{Absorbancia Promedio}$  (Ecuación de Recta de Regresión)

**ANEXO No. 4**

**Análisis de contenido de As, por absorción Atómica por Generación de Hidruros  
(Adsorción a Diferentes pH para las muestras M3 y MIII (sin calcita))**

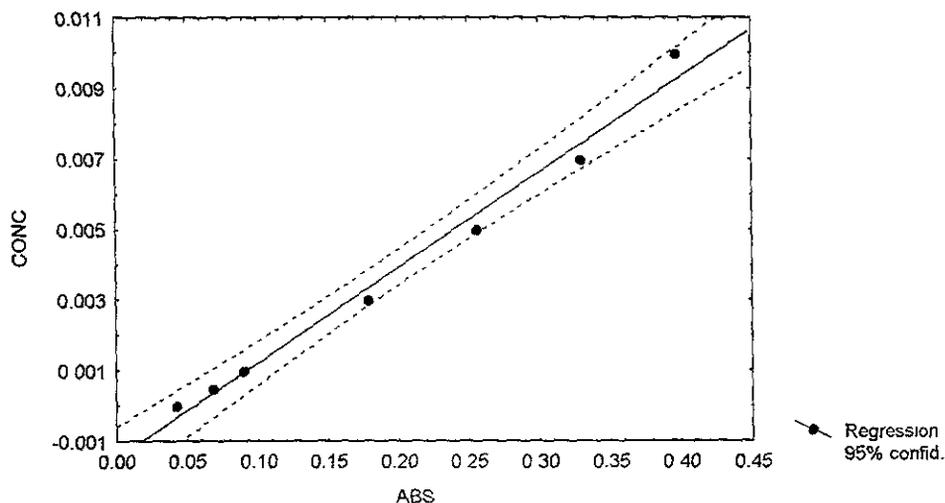
**Resultados de análisis de estándares para la calibración**

No. de Medición	Concentración, mg/l	A1	A2	A3	A4	A5	Promedio
1	0.000	0.042	0.043				0.0425
2	0.0005	0.070	0.066	0.069			0.0683
3	0.001	0.087	0.095	0.089			0.0903
4	0.003	0.175	0.181	0.181			0.1790
5	0.005	0.257	0.256				0.2565
6	0.007	0.317	0.340	0.331	0.332		0.3300
7	0.010	0.395	0.400				0.3975

CALIBRACION (AT- Generación de Hidruros)

$$CONC = -0.0015 + 0.02700 * ABS$$

Correlation: r = .99284



**Resultados de los análisis de As**

Muestra	Absorbancia	Promedio Absorbancia	*Conct. As, mg/l	Factor de Dilución	C <sub>Total</sub> As mg/l
M3-7	0.253, 0.239, 0.242	0.245	0.005106	100 y 5	2.55
M3-8	0.149, 0.148	0.1485	0.002509	100 y 10	2.51
M3-9	0.145, 0.134, 0.139	0.139	0.002262	100 y 5	1.13
M3-10	0.175, 0.182	0.1785	0.003319	100	0.33
M3-11	0.088, 0.093, 0.096	0.0923	0.000993	100	0.10
CaCO <sub>3</sub> -1g	0.121, 0.118	0.1195	0.001726	100 y 20	3.45
MIII-7	0.154, 0.157	0.1555	0.002698	100 y 10	2.70
MIII-8	0.166, 0.170	0.168	0.003036	100 y 10	3.04
MIII-9	0.206, 0.200	0.2030	0.003981	100 y 10	3.98
MIII-10	0.215, 0.211	0.213	0.004251	100 y 10	4.25
MIII-11	0.207, 0.209	0.208	0.004116	100 y 10	4.12
Control	0.129, 0.128	0.1285	0.001969	100 y 20	3.94

\* Concentración As = -0.0015 + 0.02700 x Absorbancia Promedio (Ecuación de Recta de Regresión)

## ANEXO No.5

**Análisis de As por el método de Colorimetría  
(experimentos de adsorción a diferente pH del agua para la muestra M2)**

**Resultado de los análisis de As**

Muestra	Concentración As, µg	Factor de Dilución	Concentración As, mg/l	C <sub>promedio</sub> de As, mg/l
			mg/l As = µg As / 35 ml x Fact. Dil.	
Control	24.3370,	5	3.48	3.49
Control (2)	6.13540	20	3.51	
M2-Agua5	2.08870	10	0.60	0.62
M2-Agua5 (2)	4.42110	5	0.63	
M2-Agua6	1.85530	10	0.53	0.51
M2-Agua6 (2)	3.40200	5	0.49	
M2-Agua7	1.34810	10	0.39	0.36
M2-Agua7 (2)	3.28250	5	0.33	
M2-Agua8	1.51290	10	0.43	0.46
M2-Agua8 (2)	3.38920	5	0.48	
M2-Agua9	1.81710	10	0.52	0.51
M2-Agua9 (2)	3.48700	5	0.50	
M2-Agua10	2.9256	5	0.42	0.42

**ANEXO 6: Modelación de resultados experimentales de adsorción en M1, M2 y M3 a diferente relación agua - material**

PART 1 of OUTPUT FILE

PC MINTEQA2 v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 7-MAR-\*\* TIME: 20:50:34

-----  
 Temperature (Celsius): 25.00  
 Units of concentration: MOLAL  
 The maximum number of iterations is: 200  
 Adsorption model: Constant Capacitance  
 Number of adsorbing surfaces: 2  
 Calcita y oxi-hidróxidos de Fe  
 -----

5.600E+00 2.20 2.900 0.000 81  
 4.369E+01 100.00 2.900 0.000 82  
 330 0.000E-01 -8.00 y  
 492 1.000E-01 -1.00 y  
 500 1.000E-01 -1.00 y  
 61 4.600E-05 -4.33 y  
 813 0.000E-01 0.00 y  
 811 3.040E-05 -4.40 y  
 823 0.000E-01 0.00 y  
 821 3.040E-05 -4.40 y

**Posibles Reacciones:**

8113301	CaO1-	0.0000	-17.0000	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	-1.000 330	-1.000 813	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8113302	CaO1H2+	0.0000	-12.2000	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	1.000 330	1.000 813	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8110610	CaH2AsO4(0)	0.0000	8.6700	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8110611	CaHAsO4-	0.0000	2.9900	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-1.000 330	-1.000 813	0.000	0	0.000	0
8110612	CaAsO4-2	0.0000	-4.7000	0.000	0.000	-2.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-2.000 330	-2.000 813	0.000	0	0.000	0
8110613	CaOAs4-3	0.0000	-10.1500	0.000	0.000	-3.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-3.000 330	-3.000 813	0.000	0	0.000	0
8213301	FeO1-	0.0000	-8.9300	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	-1.000 330	-1.000 823	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8213302	FeO1H2+	0.0000	7.2900	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	1.000 330	1.000 823	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8210610	FeHAsO4(0)	0.0000	8.6700	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8210611	FeHAsO4-	0.0000	2.9900	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-1.000 330	-1.000 823	0.000	0	0.000	0
8210612	FeAsO4-2	0.0000	-4.7000	0.000	0.000	-2.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-2.000 330	-2.000 823	0.000	0	0.000	0
8210613	FeOAs4-3	0.0000	-10.1500	0.000	0.000	-3.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-3.000 330	-3.000 823	0.000	0	0.000	0

Charge Balance: UNSPECIATED

Sum of CATIONS= 1.000E-01 Sum of ANIONS = 1.000E-01

PERCENT DIFFERENCE = 0.000E-01 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)

**Adsorción de As en muestra M1a (20ml agua - 10.00 g de material)**

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
<b>H3AsO4</b>	<b>62.8</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613</b>		<b>FeOAs4-3</b>
	<b>25.2</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612</b>		<b>HAsO4 -2</b>
	<b>10.4</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613</b>		<b>CaOAs4-3</b>

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
<b>61</b>	<b>H3AsO4</b>	<b>1.192E-05</b>	<b>25.9</b>	<b>3.408E-05</b>	<b>74.1</b>	<b>0.000E-01</b>	<b>0.0</b>

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 6.312E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.000

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.043356 sig0 = -.125732  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 5.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.000723 sig0 = -.002096  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 39.960  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**Adsorción de As en muestra M2a (20ml agua - 10.00g de material)**

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
<b>H3AsO4</b>	<b>36.1</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613</b>		<b>FeOAs4-3</b>
	<b>1.9</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612</b>		<b>HAsO4 -2</b>
	<b>61.6</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613</b>		<b>CaOAs4-3</b>

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
<b>61</b>	<b>H3AsO4</b>	<b>8.938E-07</b>	<b>1.9</b>	<b>4.511E-05</b>	<b>98.1</b>	<b>0.000E-01</b>	<b>0.0</b>

Charge Balance: SPECIATED  
 Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 6.859E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.200

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.004986 sig0 = -.014459  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 258.200  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.012371 sig0 = -.035877  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 1.300  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**Adsorción de As en muestra M3a (20ml agua - 10.00g de material)**

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
 TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	44.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	4.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	49.2	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	2.176E-06	4.7	4.383E-05	95.3	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED  
 Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 6.492E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 7.700

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.006146 sig0 = -.017822  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 168.500  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.004473 sig0 = -.012971  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 4.210  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**Adsorción de As en muestra M1b (20ml agua - 1.00g de material)**

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	44.7	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	1.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300611		H2AsO4 -
	51.9	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	1.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	2.451E-05	53.3	2.149E-05	46.7	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 5.675E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.000

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.064931 sig0 = -.181807  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.513  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.005325 sig0 = -.014911  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 3.996  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**Adsorción de As en muestra M2b (20ml agua - 1.00 g de material)**

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	17.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	39.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	41.9	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.845E-05	40.1	2.755E-05	59.9	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED  
 Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 5.717E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.300

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.034009 sig0 = -.098627  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.043758 sig0 = -.126898  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**Adsorción de As en muestra M3b (20ml agua - 1.00 g de material)**

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
 TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	28.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	1.1	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300611		H2AsO4 -
	42.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	26.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	2.014E-05	43.8	2.586E-05	56.2	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED  
 Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 5.689E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.300

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.033354 sig0 = -.096726  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 16.850  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.028164 sig0 = -.081675  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.421  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**Adsorción de As en muestra M1c (20ml agua - 0.100 g de material)**

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	1.1	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	2.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300611		H2AsO4 -
	96.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	4.540E-05	98.7	5.982E-07	1.3	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 4.634E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.001E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.000

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.057790 sig0 = -.167590  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.051  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.001313 sig0 = -.003807  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.3996  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**Adsorción de As en muestra M2c (20ml agua - 0.100 g de material)**

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	3.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	1.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300611		H2AsO4 -
	88.7	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	6.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	4.154E-05	90.3	4.462E-06	9.7	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
PERCENT DIFFERENCE = 4.738E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.001E-01  
EQUILIBRIUM pH = 8.200

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.048996 sig0 = -.142089  
psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 2.580  
Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.050243 sig0 = -.145705  
psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.013  
Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Adsorción de As en muestra M3c (20ml agua - 0.100

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	4.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	2.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300611		H2AsO4 -
	89.2	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	3.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	4.215E-05	91.6	3.854E-06	8.4	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
PERCENT DIFFERENCE = 4.715E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.001E-01  
EQUILIBRIUM pH = 8.000

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.046111 sig0 = -.133721  
psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 1.680  
Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.038270 sig0 = -.110982  
psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.0421  
Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**ANEXO 7: Modelación de resultados experimentales de adsorción en MI a diferente pH de adsorción**

PART 1 of OUTPUT FILE

PC MINTEQAZ v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 10-MAR-\*\* TIME: 18:47:45

-----  
 Temperature (Celsius): 25.00  
 Units of concentration: MOLAL  
 The maximum number of iterations is: 200  
 Adsorption model: Constant Capacitance  
 Number of adsorbing surfaces: 2  
 Calcita y oxi-hidróxidos de Fe  
 -----

5.400E-01 2.20 2.800 0.000 81  
 4.209E+00 100.00 2.800 0.000 82  
 330 0.000E-01 -7.20 y  
 492 1.000E-01 -1.00 y  
 500 1.000E-01 -1.00 y  
 61 5.600E-05 -4.33 y  
 813 0.000E-01 0.00 y  
 811 3.550E-05 -4.40 y  
 823 0.000E-01 0.00 y  
 821 3.550E-05 -4.40 y

**Posibles Reacciones:**

8113301	CaO1-	0.0000	-17.0000	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	-1.000 330	-1.000 813	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8113302	CaOH2+	0.0000	-12.2000	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	1.000 330	1.000 813	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8110611	CaHASO4-	0.0000	2.9900	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-1.000 330	-1.000 813	0.000	0	0.000	0
8110612	CaAsO4-2	0.0000	-4.7000	0.000	0.000	-2.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-2.000 330	-2.000 813	0.000	0	0.000	0
8213301	FeO1-	0.0000	-8.9300	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	-1.000 330	-1.000 823	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8213302	FeOH2+	0.0000	7.2900	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	1.000 330	1.000 823	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8210611	FeHASO4-	0.0000	2.9900	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-1.000 330	-1.000 823	0.000	0	0.000	0
8210612	FeAsO4-2	0.0000	-4.7000	0.000	0.000	-2.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-2.000 330	-2.000 823	0.000	0	0.000	0
8110610	CaH2AsO4(0)	0.0000	8.6700	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8110613	CaOAs4-3	0.0000	-10.1500	0.000	0.000	-3.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-3.000 330	-3.000 813	0.000	0	0.000	0
8210610	FeHASO4(0)	0.0000	8.6700	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8210613	FeOAs4-3	0.0000	-10.1500	0.000	0.000	-3.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-3.000 330	-3.000 823	0.000	0	0.000	0

Charge Balance: UNSPECIATED

Sum of CATIONS= 1.000E-01 Sum of ANIONS = 1.000E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 0.000E-01 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)

Muestra M1-7. Relación agua - material: 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	52.8	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613	FeOAs4-3	
	2.7	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300611	H2AsO4 -	
	40.9	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612	HAsO4 -2	
	1.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110611	CaHAsO4-	

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	2.448E-05	43.7	3.152E-05	56.3	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 6.889E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 7.600

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.063723 sig0 = -.178424  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.513  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.007578 sig0 = -.021218  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 3.996  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M1-8. Relación agua - material: 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	81.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613	FeOAs4-3	
	16.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612	HAsO4 -2	
	1.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613	CaOAs4-3	

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	9.444E-06	16.9	4.656E-05	83.1	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED  
 Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.002E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 8.027E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.300

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.069315 sig0 = -.194083  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.513  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.011819 sig0 = -.033094  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 3.996  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M1-9. Relación agua - material 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
 TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	84.7	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	13.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	1.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	7.677E-06	13.7	4.832E-05	86.3	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED  
 Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.002E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 8.690E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 9.000

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.079643 sig0 = -.222999  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.513  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.012334 sig0 = -.034536  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 3.996  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M1-10. Relación agua - material 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	75.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	21.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	1.2	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300613		AsO4 -3
	1.9	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.280E-05	22.9	4.320E-05	77.1	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS = 1.002E-01

PERCENT DIFFERENCE = 1.187E-01 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)

EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.001E-01

EQUILIBRIUM pH = 9.800

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.096429 sig0 = -.270001  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.513  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.010936 sig0 = -.030622  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 3.996  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**ANEJO 8: Modelación de resultados experimentales de adsorción en M2 a diferente pH de adsorción**

PART 1 of OUTPUT FILE  
 PC MINTEQA2 v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 10-MAR-\*\* TIME: 20:29:12

Temperature (Celsius): 25.00  
 Units of concentration: MOLAL  
 The maximum number of iterations is: 200  
 Adsorption model: Constant Capacitance  
 Number of adsorbing surfaces: 2  
 Calcita y oxi-hidróxidos de Fe

2.723E+01 2.20 2.900 0.000 81  
 1.370E-01 100.00 2.900 0.000 82  
 330 0.000E-01 -7.40 y  
 492 1.000E-01 -1.00 y  
 500 1.000E-01 -1.00 y  
 61 5.600E-05 -4.33 y  
 813 0.000E-01 0.00 y  
 811 4.240E-05 -4.40 y  
 823 0.000E-01 0.00 y  
 821 4.240E-05 -4.40 y

**Posibles Reacciones:**

8113301	CaO1-	0.0000	-17.0000	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	-1.000 330	-1.000 813	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8113302	CaO1H2+	0.0000	-12.2000	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	1.000 330	1.000 813	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8110610	CaH2AsO4(0)	0.0000	8.6700	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8110611	CaHASO4-	0.0000	2.9900	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-1.000 330	-1.000 813	0.000	0	0.000	0
8110612	CaAsO4-2	0.0000	-4.7000	0.000	0.000	-2.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-2.000 330	-2.000 813	0.000	0	0.000	0
8110613	CaOAs4-3	0.0000	-10.1500	0.000	0.000	-3.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-3.000 330	-3.000 813	0.000	0	0.000	0
8213301	FeO1-	0.0000	-8.9300	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	-1.000 330	-1.000 823	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8213302	FeO1H2+	0.0000	7.2900	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	1.000 330	1.000 823	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8210610	FeHASO4(0)	0.0000	8.6700	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8210611	FeHASO4-	0.0000	2.9900	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-1.000 330	-1.000 823	0.000	0	0.000	0
8210612	FeAsO4-2	0.0000	-4.7000	0.000	0.000	-2.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-2.000 330	-2.000 823	0.000	0	0.000	0
8210613	FeOAs4-3	0.0000	-10.1500	0.000	0.000	-3.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-3.000 330	-3.000 823	0.000	0	0.000	0

Charge Balance: UNSPECIATED  
 Sum of CATIONS= 1.000E-01 Sum of ANIONS = 1.000E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 0.000E-01 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)

Muestra M2-7. Relación agua - material: 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
<b>H3AsO4</b>	<b>16.8</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613</b>		<b>FeOAs4-3</b>
	<b>4.6</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #3300611</b>		<b>H2AsO4 -</b>
	<b>43.2</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612</b>		<b>HAsO4 -2</b>
	<b>5.0</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8110611</b>		<b>CaHAsO4-</b>
	<b>2.5</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8210611</b>		<b>FeHAsO4-</b>
	<b>26.1</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613</b>		<b>CaOAs4-3</b>

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	2.679E-05	47.8	2.921E-05	52.2	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 5.419E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 7.400

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.027911 sig0 = -.080942  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.024373 sig0 = -.070681  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M2-8. Relación agua - material 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
<b>H3AsO4</b>	<b>18.3</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613</b>		<b>FeOAs4-3</b>
	<b>37.7</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612</b>		<b>HAsO4 -2</b>
	<b>42.6</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613</b>		<b>CaOAs4-3</b>

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	2.140E-05	38.2	3.460E-05	61.8	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED  
 Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 6.855E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.400

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.042202 sig0 = -.122385  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.049404 sig0 = -.143271  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M2-9. Relación agua - material 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
 TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	15.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	30.1	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	53.7	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.721E-05	30.7	3.879E-05	69.3	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED  
 Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.002E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 8.865E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 9.300

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.052888 sig0 = -.153375  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.068359 sig0 = -.198240  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M2-10. Relación agua - material 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	13.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613	FeOAs4-3	
	26.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612	HAsO4 -2	
	1.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300613	AsO4 -3	
	58.8	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613	CaOAs4-3	

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.562E-05	27.9	4.038E-05	72.1	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.002E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 1.211E-01 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.001E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 9.800

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.057845 sig0 = -.167752  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.077383 sig0 = -.224410  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M2-11 Relación agua - material 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	4.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613	FeOAs4-3	
	14.2	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612	HAsO4 -2	
	8.1	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300613	AsO4 -3	
	73.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613	CaOAs4-3	

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.251E-05	22.3	4.348E-05	77.7	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.010E-01

PERCENT DIFFERENCE = 5.009E-01 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)

EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.004E-01

EQUILIBRIUM pH = 10.800

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.072208 sig0 = -.209402  
psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 25.820

Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.099645 sig0 = -.288970  
psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.130

Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**ANEXO 9: Modelación de resultados experimentales de adsorción en M3, a diferente pH de adsorción**

PART 1 of OUTPUT FILE

PC MINTEQA2 v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 10-MAR-\*\* TIME: 22:28:58

Temperature (Celsius): 25.00  
 Units of concentration: MOLAL  
 The maximum number of iterations is: 200  
 Adsorption model: Constant Capacitance  
 Number of adsorbing surfaces: 2  
 Calcita y oxi-hidróxidos de Fe

1.778E+01 2.20 2.900 0.000 81  
 4.450E-01 100.00 2.900 0.000 82  
 330 0.000E-01 -7.00 y  
 492 1.000E-01 -1.00 y  
 500 1.000E-01 -1.00 y  
 61 5.260E-05 -4.33 y  
 813 0.000E-01 0.00 y  
 811 1.850E-05 -4.40 y  
 823 0.000E-01 0.00 y  
 821 1.855E-05 -4.40 y

**Posibles Reacciones:**

8113301	CaO1-	0.0000	-17.0000	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	-1.000 330	-1.000 813	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8113302	CaOH2+	0.0000	-12.2000	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	1.000 330	1.000 813	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8110610	CaH2AsO4(0)	0.0000	8.6700	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8110611	CaHAsO4-	0.0000	2.9900	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-1.000 330	-1.000 813	0.000	0	0.000	0
8110612	CaAsO4-2	0.0000	-4.7000	0.000	0.000	-2.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-2.000 330	-2.000 813	0.000	0	0.000	0
8110613	CaOAs4-3	0.0000	-10.1500	0.000	0.000	-3.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-3.000 330	-3.000 813	0.000	0	0.000	0
8213301	FeO1-	0.0000	-8.9300	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	-1.000 330	-1.000 823	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8213302	FeOH2+	0.0000	7.2900	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	1.000 330	1.000 823	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8210610	FeHAsO4(0)	0.0000	8.6700	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8210611	FeHAsO4-	0.0000	2.9900	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-1.000 330	-1.000 823	0.000	0	0.000	0
8210612	FeAsO4-2	0.0000	-4.7000	0.000	0.000	-2.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-2.000 330	-2.000 823	0.000	0	0.000	0
8210613	FeOAs4-3	0.0000	-10.1500	0.000	0.000	-3.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-3.000 330	-3.000 823	0.000	0	0.000	0

Charge Balance: UNSPECIATED

Sum of CATIONS= 1.000E-01 Sum of ANIONS = 1.000E-01

PERCENT DIFFERENCE = 0.000E-01 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)

Muestra M3-7. Relación agua - material: 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	11.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	13.7	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300611		H2AsO4 -
	51.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	7.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110611		CaHAsO4-
	3.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210611		FeHAsO4-
	11.1	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	3.425E-05	65.1	1.835E-05	34.9	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01

PERCENT DIFFERENCE = 4.777E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)

EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.001E-01

EQUILIBRIUM pH = 7.000

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.019611 sig0 = -.056871  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 16.850

Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.009834 sig0 = -.028519  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.421

Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M3-8. Relación agua - material: 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	15.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	4.9	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300611		H2AsO4 -
	58.2	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	2.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110611		CaHAsO4-
	17.8	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	3.321E-05	63.1	1.939E-05	36.9	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
PERCENT DIFFERENCE = 5.793E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.001E-01  
EQUILIBRIUM pH = 7.500

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.026604 sig0 = -.077151  
psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
Adsorbent Concentration (g/l): 16.850  
Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.017442 sig0 = -.050581  
psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
Adsorbent Concentration (g/l): 0.421  
Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M3-9. Relación agua - material: 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	34.2	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	33.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	31.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.783E-05	33.9	3.477E-05	66.1	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
PERCENT DIFFERENCE = 7.016E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
EQUILIBRIUM pH = 8.500

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.044559 sig0 = -.129220  
psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
Adsorbent Concentration (g/l): 16.850  
Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.040420 sig0 = -.117219  
psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
Adsorbent Concentration (g/l): 0.421  
Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M3-10. Relación agua - material: 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
<b>H3AsO4</b>	<b>40.1</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613</b>		<b>FeOAs4-3</b>
	<b>18.9</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612</b>		<b>HAsO4 -2</b>
	<b>40.4</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613</b>		<b>CaOAs4-3</b>

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	<b>H3AsO4</b>	<b>1.016E-05</b>	<b>19.3</b>	<b>4.244E-05</b>	<b>80.7</b>	<b>0.000E-01</b>	<b>0.0</b>

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.002E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 9.278E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 9.400

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.057331 sig0 = -.166259  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 16.850  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.054450 sig0 = -.157904  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.421  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M3-11 Relación agua - material: 20 ml - 1.00 g

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
<b>H3AsO4</b>	<b>36.2</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613</b>		<b>FeOAs4-3</b>
	<b>10.3</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612</b>		<b>HAsO4 -2</b>
	<b>2.9</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #3300613</b>		<b>AsO4 -3</b>
	<b>50.6</b>	<b>PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613</b>		<b>CaOAs4-3</b>

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	<b>H3AsO4</b>	<b>6.962E-06</b>	<b>13.2</b>	<b>4.564E-05</b>	<b>86.8</b>	<b>0.000E-01</b>	<b>0.0</b>

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.006E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 2.920E-01 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.002E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 10.500

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.071622 sig0 = -.207704  
                          psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
                          psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
Adsorbent Concentration (g/l): 16.850  
Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.064840 sig0 = -.188037  
                          psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
                          psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
Adsorbent Concentration (g/l): 0.421  
Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

**ANEXO 10: Modelación de resultados experimentales de adsorción en M2 a diferente pH del agua.**

-----  
 PART 1 of OUTPUT FILE  
 PC MINTEQA2 v3.10    DATE OF CALCULATIONS: 10-MAR-\*\*    TIME: 23:23: 2  
 -----

Temperature (Celsius): 25.00  
 Units of concentration: MOLAL  
 The maximum number of iterations is: 200  
 Adsorption model: Constant Capacitance  
 Number of adsorbing surfaces: 2  
 Calcita y oxi-hidróxidos de Fe  
 -----

2.723E+01    2.20 2.900 0.000 81  
 1.370E-01    100.00 2.900 0.000 82  
       330 0.000E-01    -7.70 y  
       492 1.000E-01    -1.00 y  
       500 1.000E-01    -1.00 y  
       61 4.660E-05    -4.33 y  
       813 0.000E-01    0.00 y  
       811 3.830E-05    -4.40 y  
       823 0.000E-01    0.00 y  
       821 3.830E-05    -4.40 y

**Posibles Reacciones:**

8113301	CaO1-	0.0000	-17.0000	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	-1.000 330	-1.000 813	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8113302	CaO1H2+	0.0000	-12.2000	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	1.000 330	1.000 813	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8110610	CaH2AsO4(0)	0.0000	8.6700	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8110611	CaHAsO4-	0.0000	2.9900	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-1.000 330	-1.000 813	0.000	0	0.000	0
8110612	CaAsO4-2	0.0000	-4.7000	0.000	0.000	-2.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-2.000 330	-2.000 813	0.000	0	0.000	0
8110613	CaOAs4-3	0.0000	-10.1500	0.000	0.000	-3.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 811	1.000 61	-1.000 2	-3.000 330	-3.000 813	0.000	0	0.000	0
8213301	FeO1-	0.0000	-8.9300	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	-1.000 330	-1.000 823	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8213302	FeO1H2+	0.0000	7.2900	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	1.000 330	1.000 823	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8210610	FeHAsO4(0)	0.0000	8.6700	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 3	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	0.000	0	0.000	0	0.000	0
8210611	FeHAsO4-	0.0000	2.9900	0.000	0.000	-1.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-1.000 330	-1.000 823	0.000	0	0.000	0
8210612	FeAsO4-2	0.0000	-4.7000	0.000	0.000	-2.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-2.000 330	-2.000 823	0.000	0	0.000	0
8210613	FeOAs4-3	0.0000	-10.1500	0.000	0.000	-3.00	0.00	0.00	0.0000
0.00 5	1.000 821	1.000 61	-1.000 2	-3.000 330	-3.000 823	0.000	0	0.000	0

Charge Balance: UNSPECIATED  
 Sum of CATIONS= 1.000E-01    Sum of ANIONS = 1.000E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 0.000E-01    (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)

Muestra M2-agua5 (pH del agua al entrar en contacto con la roca: 4.9)

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	19.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	36.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	42.9	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.723E-05	37.0	2.937E-05	63.0	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 5.649E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.200

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.035371 sig0 = -.102577  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.042086 sig0 = -.122050  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M2-agua6 (pH del agua al entrar en contacto con la roca: 6.1)

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	19.2	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	34.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	44.8	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.636E-05	35.1	3.024E-05	64.9	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 5.765E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.300

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.036873 sig0 = -.106932  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.044371 sig0 = -.128677  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M2-agua7 (pH del agua al entrar en contacto con la roca: 7.0)

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
 TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	19.2	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	31.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HasO4 -2
	48.2	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.491E-05	32.0	3.169E-05	68.0	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 6.023E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.500

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.039627 sig0 = -.114919  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.048809 sig0 = -.141547  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000

Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M2-agua8 (pH del agua al entrar en contacto con la roca: 8.0)

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
 TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
-------	-------	----------------------------	-----	-------

Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	18.7	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613	FeOAs4-3	
	31.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612	HasO4 -2	
	49.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613	CaOAs4-3	

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.472E-05	31.6	3.188E-05	68.4	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 6.170E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.600

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.040471 sig0 = -.117366  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.050825 sig0 = -.147393  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M2-agua9 (pH del agua al entrar en contacto con la roca: 9.1)

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
 TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	18.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613	FeOAs4-3	
	30.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612	HasO4 -2	
	50.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613	CaOAs4-3	

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.434E-05	30.8	3.226E-05	69.2	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 6.321E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 8.700

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.041410 sig0 = -.120090  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.052895 sig0 = -.153397  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00

Muestra M2-agua10 (pH del agua al entrar en contacto con la roca: 10.0)

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG  
 TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	492	NO3-1
Na+1	100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	500	Na+1
H3AsO4	17.7	PERCENT BOUND IN SPECIES #8210613		FeOAs4-3
	26.8	PERCENT BOUND IN SPECIES #3300612		HAsO4 -2
	54.9	PERCENT BOUND IN SPECIES #8110613		CaOAs4-3

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIPITATED	
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT
492	NO3-1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
500	Na+1	1.000E-01	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01	0.0
61	H3AsO4	1.266E-05	27.2	3.394E-05	72.8	0.000E-01	0.0

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.000E-01 Sum of ANIONS 1.001E-01  
 PERCENT DIFFERENCE = 6.904E-02 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)  
 EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-01  
 EQUILIBRIUM pH = 9.000

\*\*\*\* CONSTANT CAPACITANCE ADSORPTION MODEL \*\*\*\*

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 1 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.045023 sig0 = -.130565  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 25.820  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 2.20

\*\*\*\* Parameters For Adsorbent Number 2 \*\*\*\*

Electrostatic Variables: psi0 = -.058882 sig0 = -.170758  
 psib = 0.000000 sigb = 0.000000  
 psid = 0.000000 sigd = 0.000000  
 Adsorbent Concentration (g/l): 0.130  
 Specific Surface Area (sq. meters/g): 100.00