

03060

20



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

DIRECCION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

ENTIDAD: INSTITUTO DE GEOLOGIA

ADSORCION DE As, Cu, Cd, Pb y Zn DERIVADOS
DE MATERIAL DE DESECHO DE LA MINERIA EN
SEDIMENTOS NATURALES DE LA CUENCA DE
LA PRESA DE MATA, GUANAJUATO:
CONTROL NATURAL.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(GEOQUIMICA Y PETROLOGIA)**

P R E S E N T A :

HILDA RIVAS SOLORZANO

2001



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de maestría, dentro del Posgrado en Ciencias de la Tierra, en el Instituto de Geología de la UNAM.

Al Dr. Oscar Campos Coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra por el interés manifestado.

Un agradecimiento especial al Dr. Alejandro Carrillo por su asesoría, dirección y todo el apoyo que me brindó durante la realización de mis estudios de maestría y la realización de este trabajo.

Un agradecimiento especial al Dr. JoséLuz por el interés mostrado en el presente trabajo, por sus valiosas aportaciones y la ayuda brindada en el mismo.

A la Dra. María Aurora Armienta, por sus importantes y valiosas observaciones.

A la Dra. Silke Cram H, por sus importantes aportaciones al presente trabajo.

Dra. Ofelia Morton B, por sus valiosas observaciones e interés manifestado.

Un agradecimiento muy especial a la M en C. Margarita Gutiérrez Ruíz por todo el apoyo brindado durante la realización de mis estudios de maestría y la elaboración de la tesis.

Al Dr. Bertram Nagel por su apoyo.

A la M en C. Irene Sommer por su ayuda brindada en la revisión de la tesis.

A la M en C. Pilar Fernández L por su apoyo en el trabajo de laboratorio en la determinación de arsénico por generador de hidruros y los metales por EAA

Al M en C. Francisco Romero por sus comentarios para mejorar el presente trabajo.

Al M en C. Gerardo Martínez y al Químico José Luis Cruz por su ayuda en la realización de las gráficas.

A todos los miembros del Lafqa y CIMA: Coro, José, Heriberto, Estela Elena, Rutilio, Claudia, Germán, Toño, Juan Manual, Carolina, Jaime, Aida.

CONTENIDO

	Páginas
Resumen	
Índice de figuras.....	i
Índice de gráficas.....	ii
Índice de tablas.....	iii
Índice de fotos.....	iv
Resumen.....	
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Ubicación del área de estudio.....	1
1.2 Problemática de la minería y metales en el ambiente.....	3
1.2.1 Fuentes de contaminación generadas por la minería.....	4
1.3 Minería en Guanajuato.....	5
1.4 Planteamiento del problema.....	8
1.5 Objetivos.....	9
Capítulo 2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL ÁREA DE ESTUDIO	12
2.1 Geología.....	12
2.2 Yacimientos minerales.....	15
2.3 Hidrología.....	16
Capítulo 3 FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN	17
3.1 Adsorción.....	17
3.2 Adsorción como control natural de metales.....	19
3.3 Parámetros que afectan la adsorción.....	20

3.4	Complejación superficial.....	21
3.5	Superficies de adsorción.....	23
3.6	Punto de carga cero.....	26
3.7	Potencial electrocinético.....	28
3.8	Reacciones de Complejación en superficie.....	29
3.9	Modelos electrostáticos.....	31
3.10	Adsorción de cationes y aniones.....	34
3.10.1	Adsorción y desorción de Arsénico.....	36
3.10.2	Adsorción de Cu, Zn, Cd y Pb	37
Capítulo 4 METODOLOGÍA		39
4.1	Muestreo de campo.....	39
4.2	Caracterización de los materiales.....	41
4.3	Experimentos de adsorción.....	42
4.4	Modelado con MINTEQA2.....	44
Capítulo 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN		46
5.1	Caracterización del material..	46
5.1.2	pHpcc.....	47
5.1.3	Pz.....	49
5.1.4	Análisis químicos de los jales.....	50
5.1.5	Análisis químicos de los sedimentos.....	51
5.1.6	Análisis químico del agua de la Presa de Mata.....	53
5.2	Experimentos de adsorción.....	55
5.2.1	Adsorción de Arsénico.....	55
5.2.2	Modelación de Arsénico con MINTEQA2.....	57
5.2.3	Experimentos de adsorción de cationes	58
5.2.4	Modelación de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} con MINTEQA2..	64

5.3	Solubilidad.....	69
Capítulo 6	CONCLUSIONES	77
	Conclusiones.....	77
Capítulo 7	RECOMENDACIONES.....	79
Capítulo 8	REFERENCIAS	81
Capítulo 9	GLOSARIO.....	87
Capítulo 10	ANEXOS	89
	ANEXO I. Toxicología..	89
	ANEXO II. Métodos Analíticos.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

No.		Páginas
1	Localización del área de estudio.....	2
2	Ubicación del Monte de San Nicolás, Perfil esquemático de muestreo y Presa de Mata.....	10
3	Perfil representativo del área de muestreo.....	11
4	Geología de la zona de estudio.....	14
5	Representación esquemática de la sorción incluye: adsorción, absorción y precipitación de Zn sobre superficies de óxidos de fierro.....	18
6	Representación esquemática de un complejo superficial de esfera interna y externa.....	22
7	Configuración de la superficie hidroxílica de la goetita..	25
8	Movilidad electroforética de la goetita contra pH en 0.01M NaNO_3	28
9a	Movilidad electroforética de óxido de Fe sintético puro.....	28
9b	Movilidad electroforética de óxido de Fe sintético con 2.9 mg L^{-1} de humus.	28
10	Modelos electrostáticos.....	33
11a	Líneas típicas en la adsorción de cationes.	35
11b	Líneas típicas en la adsorción de aniones..	35
12	Adsorción de algunos aniones en función del pH en superficies de oxihidróxidos de Fe.	36
13	Adsorción de cationes en función del pH en superficies de oxihidróxidos de Fe.....	36

ÍNDICE DE GRÁFICAS

No.		Páginas
1	pH _{pcc} de los sedimentos del área de estudio.....	48
2	Potencial electrocinético de los sedimentos del área de estudio..	49
3	Comparación de elementos traza en jales.....	50
4	Elementos traza en los sedimentos del perfil.....	52
5	Elementos traza en la arena y arcilla de la Planicie de la Presa de Mata.....	52
6	Elementos químicos en el agua de la Presa de Mata.....	53
7a	Adsorción de As con I = 0.1M.....	55
8a	Adsorción de As con I = 0.01M.....	56
7b	Modelación de As con I = 0.1M.....	57
8b	Modelación de As con I = 0.01M.....	58
9	Adsorción experimental de Cu.....	59
10	Adsorción experimental de Cd.....	60
11	Adsorción experimental de Pb.....	62
12	Adsorción experimental de Zn.....	63
13	Modelación de Cu con MINTEQA2.....	64
14	Modelación de Cd con MINTEQA2.....	64
15	Modelación de Pb con MINTEQA2.....	65
16	Modelación de Zn con MINTEQA2.....	65
17	Diagrama de solubilidad de Cu, Zn, Pb y Zn.....	69
18	Distribución de especies de Cu.....	72
19	Distribución de especies de Zn.....	73
20	Distribución de especies de Pb.....	74
21	Distribución de especies de Cd.....	75

ÍNDICE DE TABLAS

No.		Páginas
1	Minerales de Fe.....	26
2	Reacciones de adsorción expresadas con la ley de acción de masas.....	31
3	Parámetros de desempeño del método ICP-MS.....	40
4	Parámetros de desempeño del método EAA.....	41
5	Parámetros de los experimentos de adsorción.....	44
6	Porcentaje de elementos mayores en el perfil representativo del área de estudio.....	46
7	Elementos menores en el perfil representativo del área de muestreo.....	47
8	Comparación de Cu, Zn, Cd, y Pb en jales, sedimentos y agua...	54
9	Especies de Cu^{2+} a pH de 3, 4, 5 y 6	72
10	Especies de Pb^{2+} a pH de 2, 3, 4 y 5.	73
11	Especies de Zn^{2+} a pH de 3, 5, 7, 9 y 11.....	74
12	Especies de Cd^{2+} a pH de 4, 5, 6 y 7	75

ÍNDICE DE FOTOS

No.		Páginas
1	Valenciana.....	7
2	Noria Alta.....	7
3	La Luz.....	7
4	Monte de San Nicolás.....	11
5	Presa de Mata.....	11

Resumen

El Distrito minero de Guanajuato se ubica al norte de la ciudad de Guanajuato. Esta región tiene una historia minera de más de 400 años, por lo que cuenta con abundantes residuos mineros (jales). Los problemas que generan los residuos mineros son varios, entre ellos se encuentran el drenaje ácido generado por la oxidación de sulfuros y la contaminación por metales pesados. El control natural de ambos procesos disminuye los costos económicos generados en el manejo de tales residuos. Se sabe que un control natural de metales pesados en el medio es el proceso de adsorción sobre superficies de oxi-hidróxidos de Fe, y que en superficies de arcilla y materia orgánica entre otras ocurren también procesos de retención de contaminantes.

En el Monte de San Nicolás Guanajuato se encuentra un depósito de jales que sufrió una histórica falla ocasionada por una fuerte tormenta, dichos jales fueron transportados y depositados en la Planicie de la Presa de Mata a aproximadamente 3.5 Km. de los depósitos originales. El objetivo principal del trabajo fue cuantificar la capacidad de adsorción de los sedimentos de la planicie de la Presa de Mata con el fin de determinar su aptitud en la retención de elementos potencialmente tóxicos al ambiente. Se realizaron experimentos de adsorción de Cd, Pb, Cu, As y Zn sobre sedimentos naturales de la planicie, de determinación del punto de carga cero (pHpcc) y de potencial electrocinético (Pz). La muestra de agua se tomó de la Presa de Mata, los sedimentos se tomaron de la planicie de la presa, se realizaron gráficas de solubilidad y de distribución de especies para los cationes y poder definir así su grado de solubilidad y el tipo de especie que se encontraría en un determinado valor de pH, el trabajo incluyó una parte de modelación con el programa MINTEQA2, el modelo utilizado fue el de Capacitancia Constante. El pHpcc de la superficie titulada fue de 8.2. El contenido de metales en los jales y en sedimentos es bajo. La adsorción experimental fue alta para el As y los cationes en la mayoría de los experimentos, lo cual es favorable e indica que los sedimentos de la planicie de la presa de Mata son un buen control natural para estos elementos. Los sedimentos tienen un alto contenido de óxidos de hierro y silicio (30 y 40% respectivamente). Los porcentajes de adsorción para los cinco elementos utilizando el MINTEQA2 fueron altos y acordes con la bibliografía existente.

1 INTRODUCCIÓN

Guanajuato forma parte de los estados de la República Mexicana con más de 400 años de explotación minera, situación que lo convierte en una región de interés en materia de contaminación ambiental. La minería en Guanajuato fue una actividad que generó grandes volúmenes de desechos, entre los cuales se encuentran los jales del Monte de San Nicolás. Existe un amplio espectro de procesos de contaminación ambiental relacionados con la actividad minera, en el presente trabajo se aborda el tema de la adsorción como un proceso natural de atenuación de contaminantes, lo anterior es importante porque los desechos y en este caso, los jales contienen una serie de elementos potencialmente tóxicos al ambiente, producto de la concentración de los mismos después del proceso de extracción del elemento de interés.

1.1 Ubicación del área de estudio

El estado de Guanajuato está ubicado en el centro de México entre los 19° 55' y los 21° 52' 09" de latitud norte y entre los 99° 39' 06" y los 102° 05' 07" de longitud oeste.

La zona de estudio pertenece al Distrito Minero de Guanajuato, fisiográficamente se ubica en la parte sur de la Mesa Central, al noroeste de la ciudad de Guanajuato y a 475 Km. de la Ciudad de México (Fig. 1)

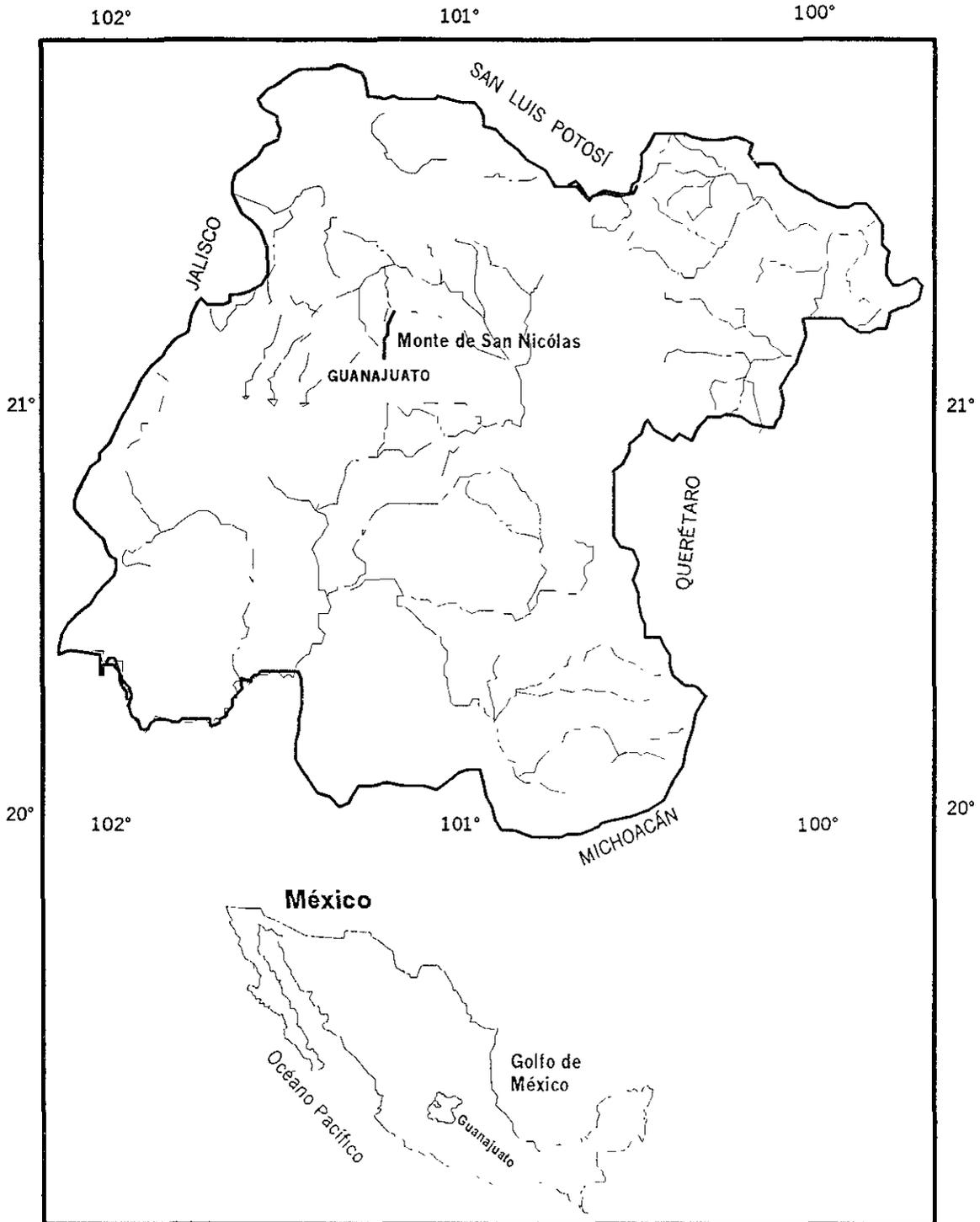


Figura. 1 Localización del área de estudio

1. 2 Problemática de la minería y metales en el ambiente.

De acuerdo con Ripley (1996), las actividades mineras se dividen en:

Exploración, involucra técnicas geoquímicas y geofísicas.

Desarrollo, involucra la preparación del sitio a explotar.

Extracción, involucra actividades que se desarrollan en el mismo sitio que se va a explotar.

Beneficio, son actividades que llevan a la concentración del mineral.

Procesos metalúrgicos, incluyen la refinación, que son procesos que sirven para extraer los valores económicos del mineral

Las actividades anteriores producen efectos ambientales que pueden ser locales y se asocian con la producción de grandes cantidades de residuos sólidos que quedan expuestos, estos residuos de materiales de la minería y de procesos mineros pueden tener el efecto potencial de afectar la atmósfera, hidrosfera y litosfera (por ejemplo el efecto más claro en la disposición de residuos mineros en la hidrosfera es la sedimentación y turbidez)

Los efectos adversos relacionados con la minería sobre el ambiente incluyen entre otros:

Residuo	Efecto
Jales	Contaminación del agua subterránea, agua superficial, suelo y contaminación atmosférica

Rocas residuales	Drenaje ácido
Emisiones de fundidoras	Contaminación de la población cercana

1.2.1 Fuentes de contaminación generadas por la minería:

Rocas residuales, es el material que se obtiene de las excavaciones y puede contener minerales en pocas cantidades, por lo que es de bajo nivel económico y por eso no se lleva a ningún proceso metalúrgico. Si el material permanece a la intemperie y además contiene sulfuros, especialmente pirita se puede formar drenaje ácido. El drenaje ácido de minas se forma como una consecuencia de la oxidación de la pirita o por aguas asociadas con depósitos de minerales sulfurados. En la generación de drenaje ácido las bacterias oxidan el ion ferroso Fe^{2+} a ion férrico Fe^{3+} , el Fe^{3+} producido por las bacterias es un agente oxidante que puede disolver más mineral y liberar cada vez más Fe^{2+} , por lo que las bacterias y los minerales son parte de un ciclo.

Jales, son generados durante los procesos de recuperación de metales a partir de minerales metalíferos tras moler las rocas originales que los contienen y mezclar las partículas que se forman con agua y pequeñas cantidades de reactivos químicos que facilitan la liberación de los metales (Cortinas, 1998)

Escorias, son productos vidriados generados de la fundición, contienen metales tóxicos, sin embargo, debido a que son muy insolubles son poco riesgosos.

1.3 Minería en Guanajuato.

La minería en Guanajuato inició a finales de 1580, las minas más importantes fueron La Valenciana y La de Rayas, en ellas se explotaba oro y plata.

El estado de Guanajuato es potencialmente rico en recursos minerales del tipo metálico y cuenta con un historial de 442 años de explotación minera.

El estado presenta una gran diversidad en condiciones geológicas, estructurales y manifestaciones de hidrotermalismo, lo que lo ubicó en una posición primordial en cuanto a la presencia de yacimientos minerales. Su inmensa riqueza se basó principalmente en las estructuras divididas en tres sistemas: La Veta Madre, las Vetas de la Sierra o Villalpando y las Vetas de la Luz (CRM, 1992).

En el estado existen numerosos distritos y zonas mineralizadas que conforman cuatro importantes regiones mineras, en donde la Región de Guanajuato-Sierra de León es la región más importante del Estado, y comprende los distritos mineros de Guanajuato y San Antón de las Minas, así como la zona mineralizada de la Sierra de León-Comanja.

La minería en Guanajuato tuvo su mayor auge en el siglo XVII.

En 1548 Juan de Rayas descubre el sistema de Vetas en el Monte de San Nicolás.

En 1790 se inicia la explotación del sistema de Vetas en el Monte de San Nicolás.

En 1941, la Compañía Minera Mexicana y Explotadora El Amparo, S A. quien en esa fecha trabajaba la mina del Monte de San Nicolás, en el distrito minero de Guanajuato, se

declara en quiebra judicial y el 4 de febrero de 1958, la planta de beneficio, las minas, el equipo, la propiedad minera, etc., pasan a manos de los obreros, los cuales intentaron continuar las explotaciones sin tener ningún éxito.

El siglo XIX señala una decadencia de la minería del distrito minero de Guanajuato.

El distrito minero de Guanajuato ha producido hasta 1990 alrededor de 166 ton de oro y 33 469 ton de plata. La producción anual promedio del distrito Guanajuato es de 2 9 ton de oro y 156 ton de plata (SPP, 1980).

En las Fotos 1, 2 y 3 se muestran las minas de: La Valenciana, Noria Alta y La Luz que se ubican en la ciudad de Guanajuato.



Foto 1. Valenciana: se localiza al norte de la ciudad, históricamente son jales que formaron la "veta madre" está formada por estratos de arena y capas de arcilla, no está cubierta por ningún tipo de vegetación, abarca aproximadamente 0.25 Km²

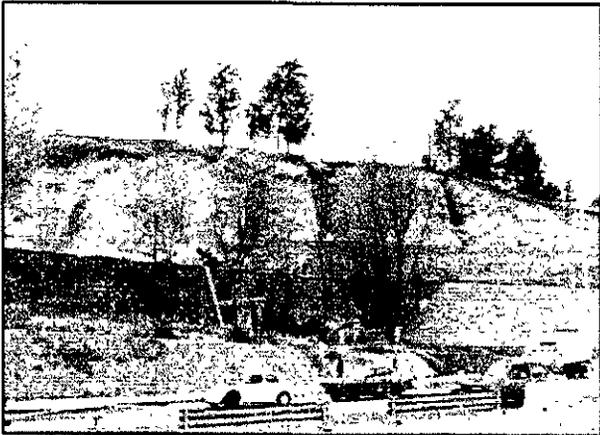


Foto 2. Noria Alta: se localiza al oeste de la ciudad, está cubierta por vegetación, presenta algunas construcciones en la cima, presenta erosión parcial, los jales están dispersados en un área de aproximadamente 2 Km².



Foto 3. La Luz: se localiza al noroeste de la ciudad, históricamente son los jales más viejos en el área, están altamente erosionados.

1.4 Planteamiento del problema

En el Monte de San Nicolás Guanajuato se encuentra la presa de jales del mismo nombre (Foto. 4), ubicada al noroeste de la ciudad, la presa cubre una área aproximada de 3 hectáreas, los jales que la conforman están altamente erosionados en el lado oeste por causa de un histórico evento de fuertes tormentas que provocó que más del 15 % de ellos fueran removidos y depositados a 3.5 Km. del reservorio original; en forma de una capa de aproximadamente 10 cm de espesor en la planicie de la Presa de Mata. Ocasionalmente en época de estiaje la ciudad de Guanajuato se abastece parcialmente de agua de la Presa de Mata para uso municipal. En esta investigación se analiza la posibilidad de que los sedimentos de la presa de Mata adsorban (retengan) metales que potencialmente puedan ser liberados de los jales erosionados (ver Foto 5).

En la Figura. 2 se presenta una sección del mapa topográfico de la ciudad de Guanajuato en donde se observa la ubicación del Monte de San Nicolás, el perfil esquemático de muestreo y la Presa de Mata con mayor detalle. En la Figura. 3 se muestra el perfil esquemático del sitio de muestreo localizado a unos 200 m antes de la Presa de Mata, en donde se aprecia la capa continua de jales de 10 cm de espesor.

Se conoce que los óxidos de Fe, Al, Mn y Si, además de las arcillas, materia orgánica y la calcita, son los adsorbentes dominantes en la naturaleza debido a las cargas negativas que tienen en su superficie.

Los procesos de adsorción que ocurren en superficies de oxihidróxidos de fierro forman parte de un importante control natural de contaminación por metales pesados, por lo que en el presente trabajo se estudió la capacidad de este material que se encuentra a lo largo de la presa de jales y que puede servir como amortiguador del contaminante.

en este caso para los elementos As, Cu, Cd, Pb y Zn. Para estudiar la atenuación natural de los sedimentos de la Presa de Mata se trabajó con base en los siguientes objetivos:

1.5 OBJETIVOS

Conocer y cuantificar la capacidad de adsorción de los sedimentos naturales de la cuenca de la Presa de Mata y el Monte de San Nicolás, Guanajuato para los elementos As, Cu, Cd, Pb y Zn derivados de desechos de la minería como un control natural de la movilidad de éstos en el medio saturado, y predecir bajo qué condiciones físico químicas estos metales serían móviles en el sistema natural.

Objetivos particulares

1. Conocer la composición química en los jales erosionados, sedimentos de la Planicie de la Presa de Mata y agua de la Presa de Mata.
2. Determinar el pH del punto cero de carga (es el valor de pH en donde las cargas positivas y negativas en la superficie de un material son iguales) de la superficie mineral potencialmente adsorbente de los sedimentos de la Planicie de la Presa de Mata.
3. Determinar el potencial electrocinético de los sedimentos de la Planicie de la Presa de Mata.

4. Determinar la capacidad de adsorción de los sedimentos de la Planicie de la Presa de Mata para los elementos As, Cu, Cd, Pb y Zn por medio de experimentos de adsorción por lotes.
5. Modelación de adsorción de los metales ya mencionados mediante el programa MINTEQA2, y su comparación con los resultados experimentales

110° 112' 30"

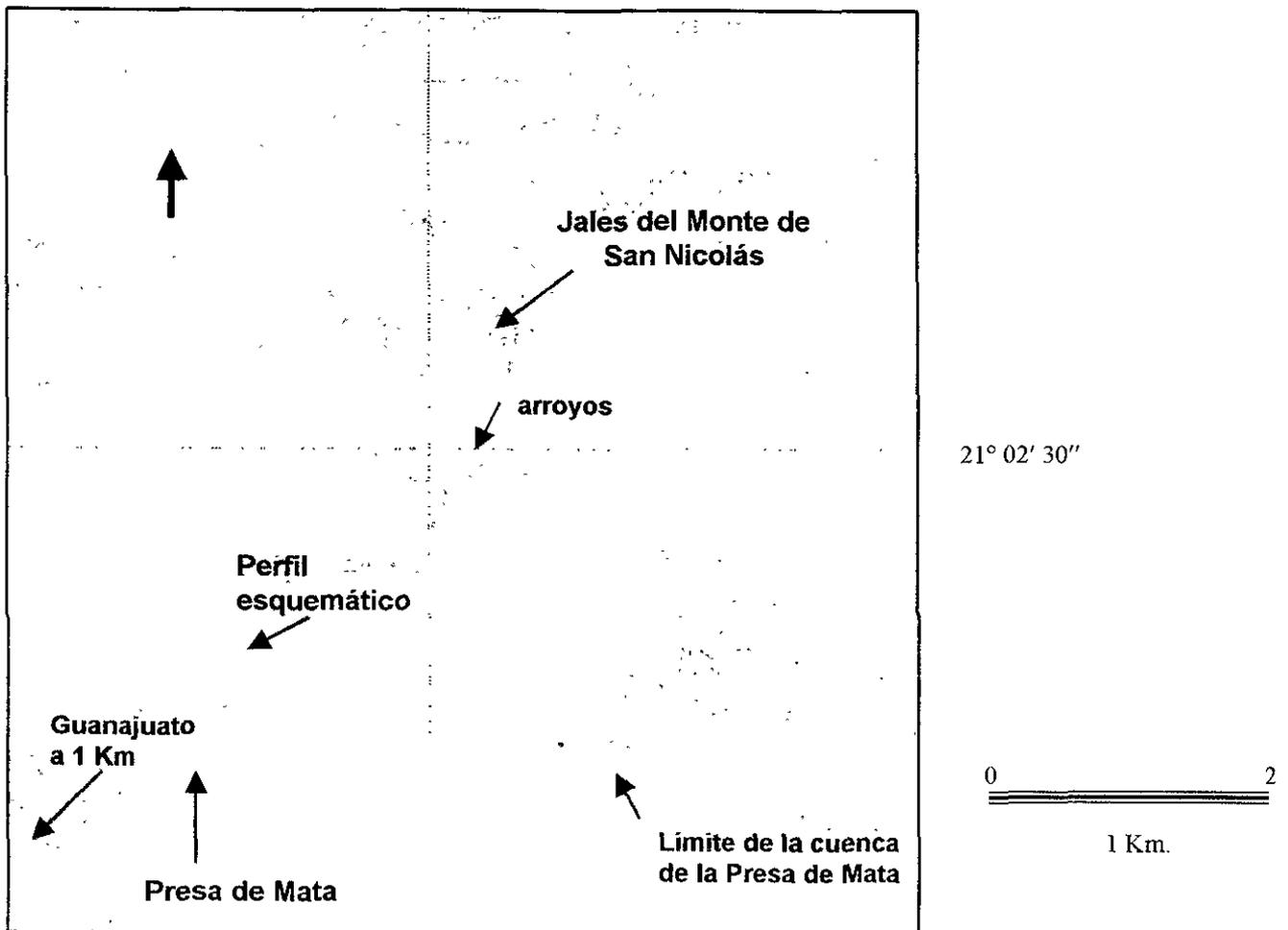


Figura 2. Ubicación del Monte de San Nicolás, Perfil esquemático de muestreo y Presa de Mata, (Fuente INEGI, 1988).

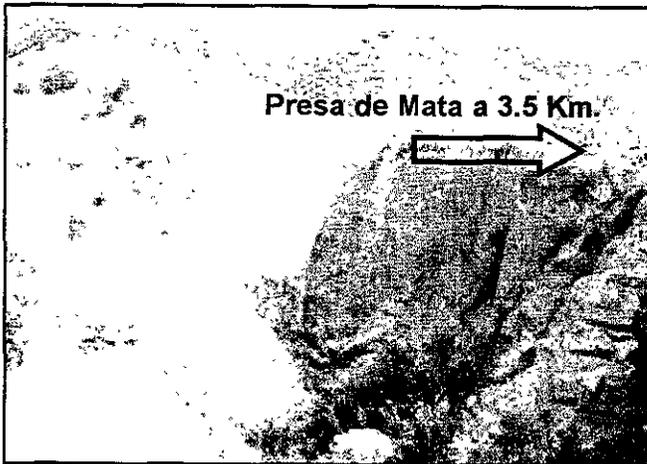


Foto 4. Monte de San Nicolás: muestra los jales altamente erosionados en donde el 15 % de ellos fueron removidos y depositados en una capa de 10 cm de espesor en la planicie de la presa de Mata.

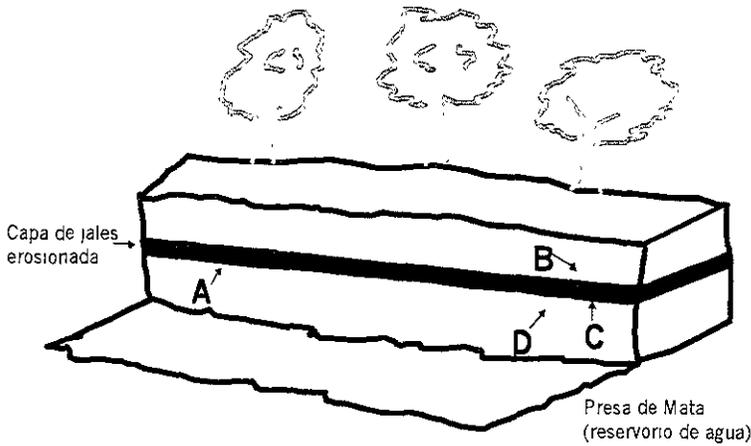
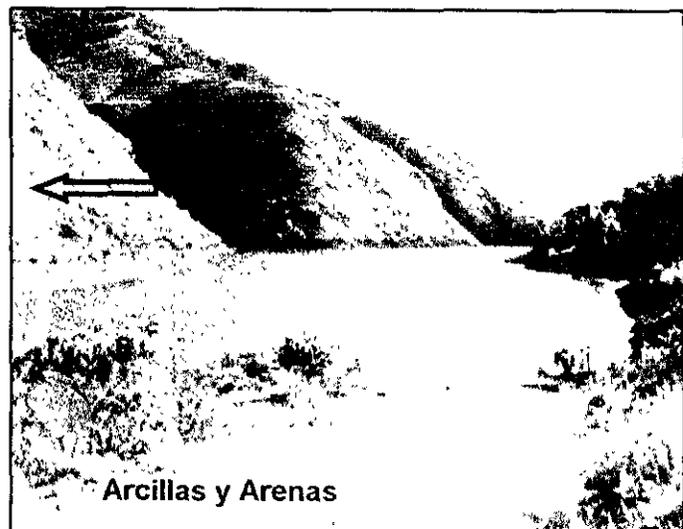


Fig. 3 Perfil esquemático de muestreo localizado a unos 200 m. antes de la Presa de Mata.

Jales de San Nicolás

Foto 5. Presa de Mata, uno de los destinos más probables de los metales provenientes de los jales erosionados del Monte de San Nicolás



2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio presenta un clima templado con lluvias en verano, los suelos que lo forman se clasifican como lúvicos rocosos, la precipitación en el Monte de San Nicolás es mayor de 800 mm, y en el área de la presa de Mata oscila entre 600-800 mm (SPP, 1980).

2.1. Geología

De acuerdo con Randall (1994), la parte norte del Distrito de Guanajuato forma parte de una secuencia volcanosedimentaria del Cretácico que tectónicamente fue traslapada por una capa de rocas básicas y ultra básicas de magma continental de edad mesozoica. Subsecuentemente, la secuencia volcanosedimentaria fue intruida por un batolito granodiorito del terciario temprano, posteriormente el distrito fue cubierto por una secuencia de rocas volcánicas del oligoceno relacionadas con un centro volcano-plutónico que tiene las características de una caldera.

En la región afloran rocas mesozoicas y cenozoicas formadas por rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas, mismas que contienen yacimientos hidrotermales que forman vetas, clavos y stockworks de remplazamiento que forman mantos y cuerpos irregulares y en menor proporción disseminaciones.

El basamento está representado por rocas ígneas y sedimentarias metamorfoseadas del Mesozoico sobre las cuales descansan, discordantemente una secuencia de lechos rojos

2.2 Yacimientos minerales

Buchanan (1980) reconoció tres estados de mineralización en el Distrito Minero de Guanajuato:

Predepósito, cuarzo, adularía y trazas de plata y oro.

Depósitos, tempranos ricos en plata, cuarzo adularía, sericita y argentita.

Posdepósitos, calcita, dolomita y fluorita, marcasita y zeolita que se encuentran en pequeñas geodas.

Vetas con oro y plata (tipo bonanza), son las que se encuentran en el Distrito de Guanajuato, presentan una orientación con rumbo noroeste-sureste y están comúnmente controladas por fallas regionales (Veta Madre, Distrito Guanajuato), acompañadas por una ganga de cuarzo y calcita con una alteración propilítica a argílica.

Dentro del Distrito minero de Guanajuato se observan tres sistemas de vetas:

Vetas de La Luz, sus clavos se localizan a lo largo de 8 Km. sobre las vetas de La Luz, Plateros, Melladito, Bolañitos, Raíces, El Perico y San Cayetano

Veta Madre, es la de mayor importancia y dimensiones con una longitud mayor de 25 Km sus clavos son los de mayores dimensiones dentro del distrito con longitudes y profundidades de más de 200 m y 60 m de espesor.

Veta Villalpando, están representadas por la veta Villalpando y la del Alto, además de La Loca, El Cubo, La Leona, San Nicolás, Nueva y Transversal (lámina C CRM, 1992).

La mineralización presente en esta región comprende minerales metálicos y no metálicos, de los primeros existen metales preciosos como oro y plata y los metales base, plomo, zinc, cobre y cadmio entre otros y minerales no metálicos como arena sílica, caolín, feldespato, talco, calizas y canteras entre otros.

La mineralogía en la zona está representada por los siguientes minerales:

Sulfuros: pirita, marcasita, polibasita, esfalerita, calcopirita, galena, pirargirita, arsenopirita y pirrotita.

Nativos: oro, plata, eléctrum.

Seleniuros: aguilarita, naumanita. Silicatos: cuarzo, adularita, clorita, montmorillonita.

Carbonatos: calcita, dolomita, siderita.

2.3 Hidrología.

El área de estudio pertenece a la región hidrológica "Lerma-Chapala-Santiago" que representa el 83% de la superficie estatal, la principal corriente dentro de esta entidad es conocida como Río Lerma.

3 FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN

3.1 Adsorción

Adsorción es el proceso por el cual átomos, moléculas o iones son tomados desde la fase acuosa o gaseosa y son retenidos sobre la superficie de sólidos por medio de enlaces químicos o físicos. *Adsorbato* es una o múltiples especies disueltas que llegan a concentrarse en la superficie de algún sólido, que es el *adsorbente* (Mohamed, 1996).

Las reacciones que involucran la toma de especies desde la solución acuosa, en presencia de un mineral son llamadas reacciones de sorción. En la Figura 5 se esquematizan estas reacciones que incluyen: a) adsorción en donde una especie química es removida desde la solución acuosa y es retenida en la superficie del cristal, b) absorción en donde la partícula penetra al látice del cristal y c) precipitación que se produce cuando una sustancia se separa rápidamente de una solución formando un sólido que puede ser cristalino o amorfo (Harris, 1992)

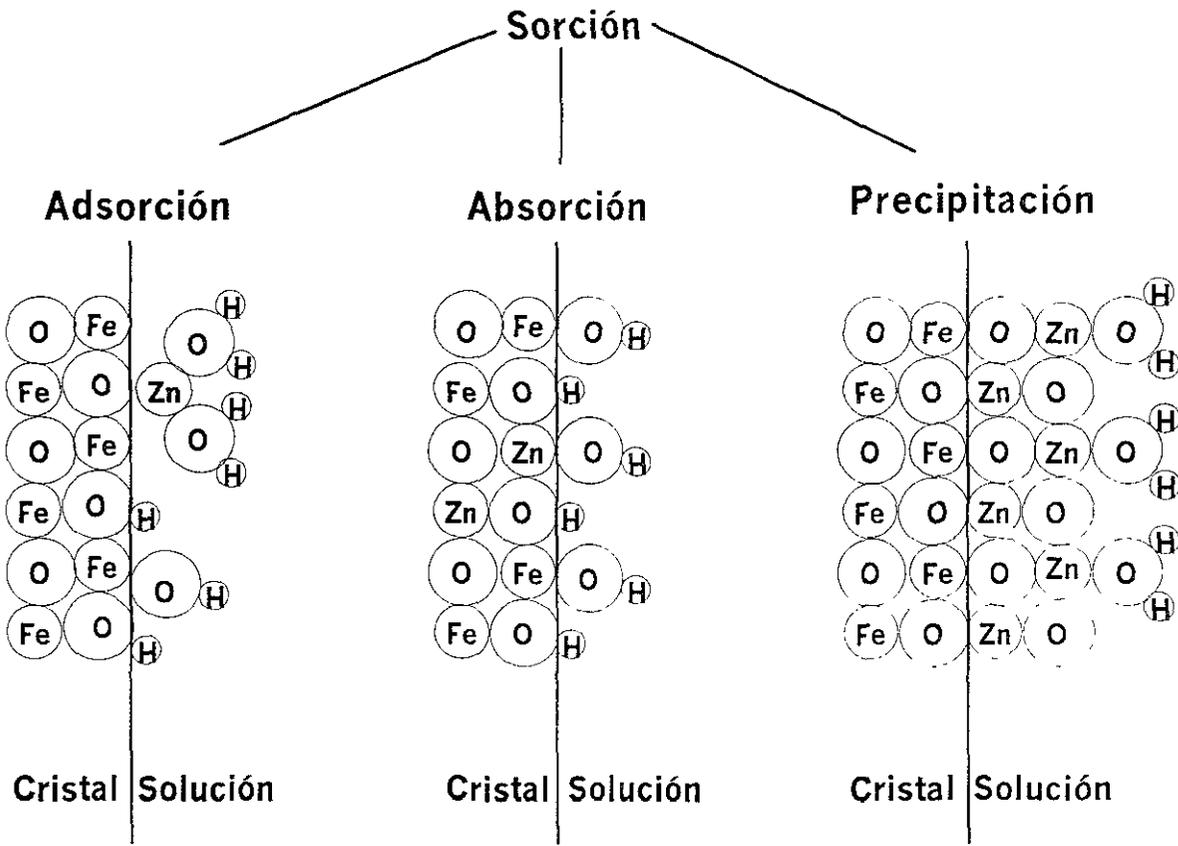
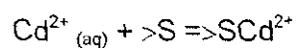


Fig. 5 Representación esquemática de la sorción incluye: adsorción, absorción y precipitación de Zn sobre superficies de óxidos de hierro.

En reacciones químicas las especies adsorbidas se representan con símbolos tales como:



por ejemplo, la adsorción de Cd^{2+} desde la solución sobre un sitio superficial ($>S$) podría escribirse como:



Los adsorbatos pueden formar diferentes tipos de ligaduras con la superficie mineral, en la adsorción física o fisiadsorción, el adsorbato es sujeto a la superficie sólo por una ligadura relativamente débil de Van der Waals, la adsorción electrostática se presenta debido a la atracción de cargas opuestas como se describe por la Ley de Coulomb.

3.2 Adsorción como control natural de metales

El destino de contaminantes tales como metales pesados o especies orgánicas en el ambiente depende, entre otros factores, de reacciones geoquímicas que suceden en la interfase mineral-agua y en la superficie del mineral, estas reacciones pueden retardar el movimiento de estos metales a través de un acuífero. A continuación se presentan algunos puntos en donde el proceso de la adsorción es relevante: (Petrangeli, 1999).

- El comportamiento, transporte y últimamente, el destino de los metales pesados en medio acuoso, depende en gran parte de las reacciones de adsorción
- La adsorción y desorción de metales son procesos cruciales en la remediación de geomedios contaminados.
- El modelo de transporte de contaminantes incluye algunos parámetros de adsorción debido a que predice la dirección, velocidad y extensión de la migración de contaminantes en el agua subterránea

3.3 Parámetros que afectan la adsorción

pH y PCO_2 El pH es el parámetro de mayor influencia en los procesos que gobiernan la adsorción de los metales, esto se debe a que el pH tiene un fuerte efecto en la fracción del metal que es adsorbido, el pH afecta los sitios superficiales y los iones metálicos en solución a través de reacciones de hidrólisis (Thibodeaux, 1996).

El CO_2 puede adsorberse en la superficie de los óxidos e incrementar las cargas negativas superficiales.

Carga del adsorbente (Everett A. 1998). La carga se refiere al número total de sitios de adsorción que son ocupados por el adsorbato de interés. Los efectos de la carga se interpretan como el número de sitios altamente preferidos por un metal dado, en una pequeña porción de un número total de sitios.

Competencia de cationes y Fuerza iónica (Everett A. 1998). Generalmente es aceptado que el Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} compiten con otros elementos por sitios de adsorción.

La competencia de cationes es difícil de probar, porque los efectos de la fuerza iónica se pueden confundir con las concentraciones de macrocationes y su relación con el pH y la carga. Si la concentración del electrolito de fondo se incrementa, la adsorción del adsorbato decrece.

Tiempo, el tiempo necesario para que una reacción llegue al equilibrio es importante, en general la adsorción de iones inorgánicos sobre óxidos e hidróxidos es un proceso que consiste en dos pasos, el primero rápido y el segundo lento (Everett A. 1998).

Efecto de aniones, los aniones polivalentes forman precipitados rápidamente, por ejemplo el efecto de la sorción de PO_4^{3-} sobre la adsorción de Cu^{2+} por suelos ricos en óxidos es muy complejo (Everett A. 1998).

Área superficial, la capacidad de un material para adsorber especies químicas es dependiente del área superficial, las partículas que tienen mayor área superficial adsorben mayor cantidad de solutos. Los minerales que presentan mayor área superficial son las arcillas y los oxihidróxidos (Everett A. 1998).

Estado de valencia. Las especies químicas afectan el grado relativo de adsorción o unión de partículas en aguas naturales, por lo que estas especies dirigen el destino, transporte y toxicidad de los metales en estos sistemas (Schnoor, 1996). Por ejemplo, la toxicidad, movilidad y disponibilidad del arsénico en sistemas suelo-agua son altamente dependientes de su estado de oxidación y de las especies químicas (Sun X, Doner H, 1998).

3.4. Complejación superficial.

En un proceso de complejación de esfera externa, los iones permanecen rodeados por una capa de hidratación y ellos no están en contacto directo con la superficie, la adsorción que sucede aquí es electrostática (Drever, 1997).

En un proceso de complejación de esfera interna, los iones son ligados sobre grupos superficiales, la ligadura es muy fuerte y no depende de atracciones electrostáticas, aquí un cation puede adsorberse a una carga superficial positiva. En la Fig. 6 se representa un

complejo superficial de esfera interna y externa en donde el Na^+ es ligado a la superficie de un átomo de O como un complejo de esfera externa, es decir con una esfera de hidratación completa, el Fe pierde una parte de su esfera de hidratación y forma un complejo de esfera interna (Koretsky, 2000).

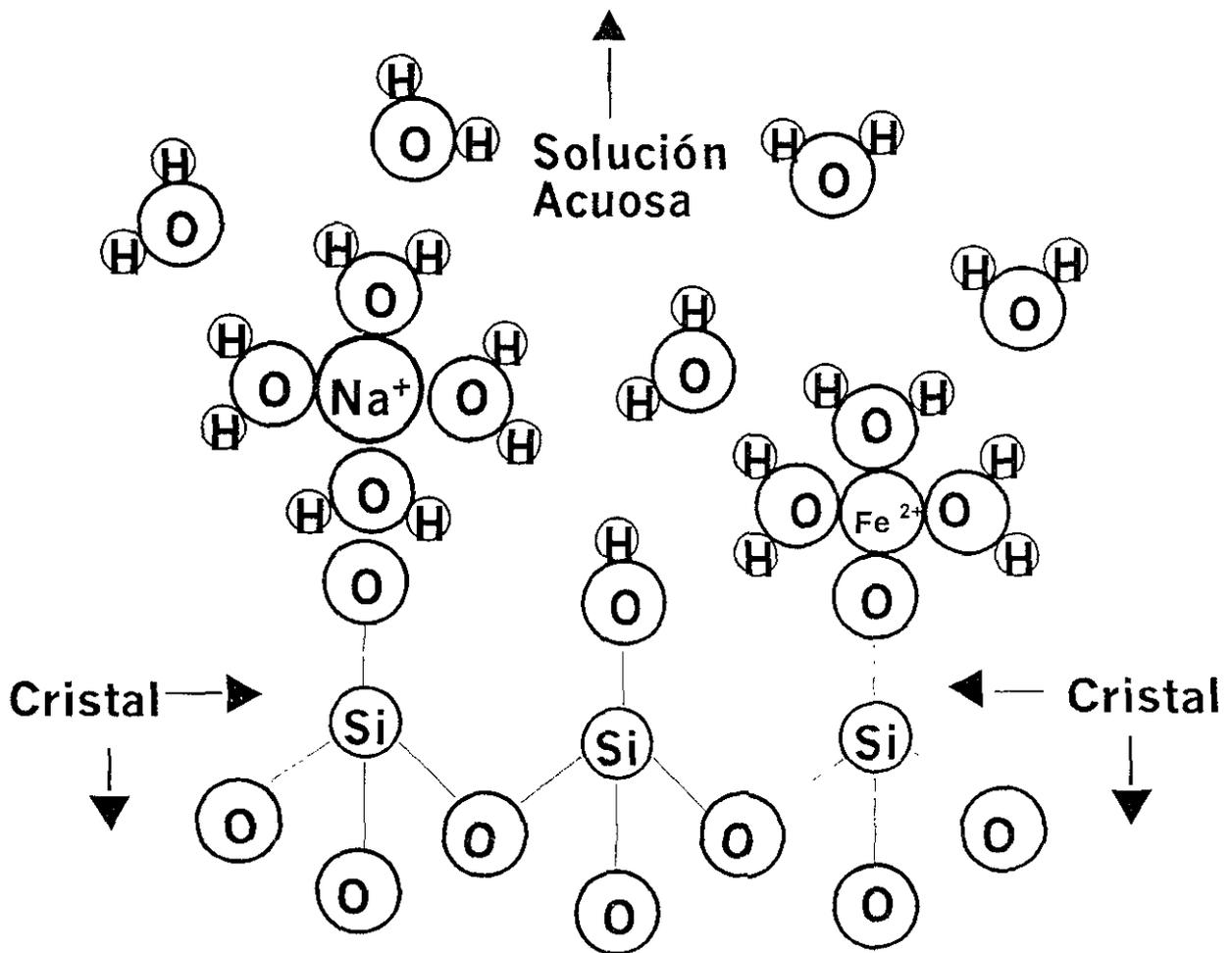


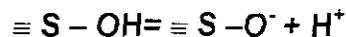
Fig. 6 Representación esquemática de un complejo superficial de esfera interna (lado derecho) y externa (lado izquierdo).

3.5. Superficies de adsorción (Dzombak D, Morel F, 1989)

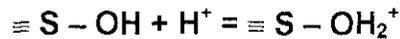
Óxidos e hidróxidos de Fe

Forman parte de los minerales que se han estudiado ampliamente por su gran capacidad de adsorción, son llamados también amorfos de oxihidróxidos de Fe. La adsorción de solutos sobre óxidos e hidróxidos es afectada por las propiedades físico-químicas particulares de cada mineral. En la Tabla. 1 se muestran los diferentes minerales de hierro que existen.

La superficie de los grupos hidroxilo puede disociarse (Drever, 1997):



o protonarse:



La disociación tiende a dar una carga eléctrica negativa y la protonación una carga eléctrica positiva, este proceso da una carga variable a la superficie de los óxidos.

Se sabe que pH bajos favorecen la protonación y generan una carga positiva y pH altos favorecen la desprotonación generando una carga negativa.

La superficie de los óxidos contienen grupos estructurales y funcionales (sitios) que interaccionan con especies gaseosas y solubles, el número de sitios reactivos disponibles por unidad de masa de sólido depende del área superficial específica del óxido

Entre sus características principales destacan:

- El tamaño de las partículas de los oxihidróxidos de Fe se encuentra en un intervalo de 1 a 10 nm
- El área superficial de estas partículas está en el intervalo de 200 a 840 m²/g
- El pH_{pcc} se encuentra entre 7.9 y 8.2

Los sitios de adsorción en estas partículas se dividen en:

- Tipo 1: a él corresponden un conjunto pequeño de cationes con alta afinidad a unirse a los sitios de adsorción.
- Tipo 2: son el total de sitios reactivos disponibles para la sorción.

Los sitios superficiales se expresan como:

- sitios por nanómetros (C_{sitio.área})
- sitios mol por mol de Fe (C_{sitio.mol.Fe}).

De acuerdo con Dzombak y Morel, 1989 existe una concentración de sitios de alta afinidad para el Fe(OH)₃ que varía desde 0.001 a 0.01 mol.mol⁻¹ con una media de 0.005 mol.mol⁻¹ Fe y sitios de baja afinidad (todos los otros sitios), con valores máximos de adsorción del intervalo de 0.1 a 0.3 mol. mol⁻¹ Fe con una media de 0.2 mol.mol⁻¹.

En la Fig. 7 se muestra la configuración de la superficie hidroxílica de la goetita, los iones oxígeno coordinados individuales, dobles y triples se indican por S, D y T respectivamente, el rectángulo sólido representa la superficie en dos dimensiones de la celda unitaria y el rectángulo discontinuo muestra hidroxilos coordinados individualmente (en Cornell, 1996 Tomado de Barrón and Torrent, 1995).

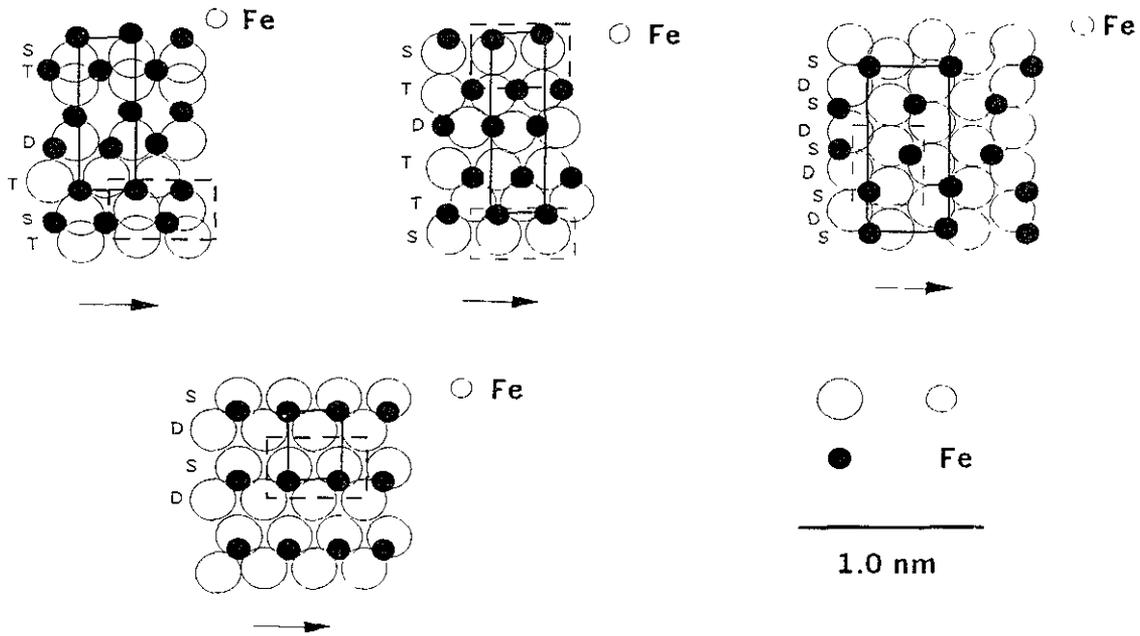


Figura. 7. Configuración de la superficie hidroxílica de la goetita (en Cornell, 1996 Tomado de Barrón y Torrent, 1995).

Tabla. 1 Minerales de Fe (Cornell, 1996)

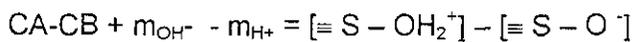
Oxihidróxidos e Hidróxidos	Óxidos
Goetita α -FeOOH	Hematita α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita γ -FeOOH	Magnetita Fe ₃ O ₄
Acaganetita β -FeOOH	Maghemita γ -Fe ₂ O ₃
Schwartzmanita Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z n H ₂ O&-FeOOH	β -Fe ₂ O ₃
Ferrohillita δ -FeOOH	ϵ -Fe ₂ O ₃
Alta presión FeOOH	Wüstita FeO
Ferrihidrita Fe ₅ HO ₈ · 4 H ₂ O	
Bernalita Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	

3.6 Punto de carga cero (pcc)

El concepto de punto de carga cero nació de estudios de floculación de coloides hidrofóbicos (Sposito, 1998).

Titulación de superficies (Drever, 1997)

La titulación de superficies $\equiv S - OH_2^+$ y $\equiv S - O^-$ consiste en agitar una suspensión de un sólido en una solución, comúnmente se utiliza como solución de fondo al $NaNO_3$ o $NaClO_4$, la solución es titulada por adición de un ácido fuerte (HNO_3 o HCl) o una base fuerte ($NaOH$), durante la adición de iones H^+ o OH^- algunos son adsorbidos en la superficie y otros permanecen en solución.



$m_{OH^-} - m_{H^+}$ = son concentraciones presentes en la solución

Las curvas de titulación muestran el pH de la solución como una función de la cantidad de ácido o base añadido, las curvas se corresponden a diferentes concentraciones del electrolito de fondo y se interceptan a un pH individual y posteriormente divergen, la razón por la que las gráficas divergen es el término electrostático formado por :

RTZ = carga del ion

F = constante de Faraday

ψ_x = potencial eléctrico

R = constante universal de los gases

T = temperatura absoluta

$$\left(\frac{zF\psi_x}{RT} \right)$$

La distribución de la carga y el potencial eléctrico cercanos a la superficie son una función de la fuerza iónica de la solución, en el pcc, la carga es cero, el potencial eléctrico es cero y las curvas de titulación se intersectan.

Un valor de pH abajo del pH_{pcc} resulta en una superficie mineral positivamente cargada, mientras la titulación a un pH arriba del pH_{pcc} resulta en una superficie del mineral negativamente cargada debido a la reacción H^+ o OH^- con grupos hidroxilo en la superficie.

3.7 Potencial electrocinético (Pz)

El modelo de la doble capa involucra, dos cargas una superficial en el material y otra proveniente de los contraiones en la solución, la separación de ambas cargas se debe al desarrollo de una diferencia de potencial entre la superficie y la solución, a la diferencia de potencial se le llama potencial electrocinético (Pz).

El potencial electrocinético puede determinarse con base en la movilidad de las partículas en suspensión bajo la influencia de un campo eléctrico, el movimiento depende de la carga de la partícula por lo que, una partícula negativa migra hacia el ánodo y una partícula positiva migra hacia el cátodo. Las cargas sobre las partículas dependen del pH de la suspensión, su forma también está involucrada en el movimiento de las partículas. En experimentos con esferas artificiales de hematita se obtuvo un gráfico con carga neutra a un pH de 8, y los gráficos de óxidos de Fe sintético con material humico presentan un Pz cargado negativamente (Cornell, 1996).

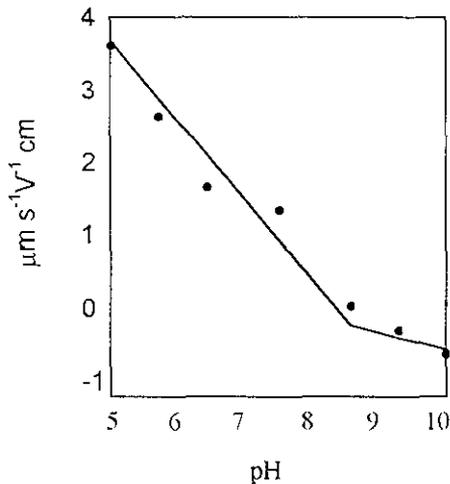


Figura. 8 Movilidad electroforética de la goetita contra pH en 0.01M NaNO₃

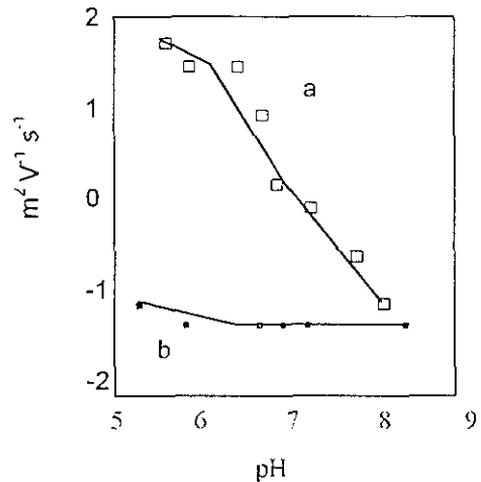


Figura. 9 Movilidad electroforética de óxido de Fe sintético (a) puro (b) con 2.9 mg L⁻¹ de humus.

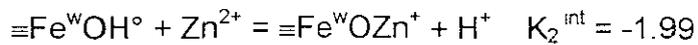
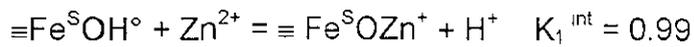
En la Fig. 8 se observa que a un pH cercano a 9 la superficie de la goetita sintética es neutra, en la Fig. 9a y 9b se observa el comportamiento de la hematita sintética pura (9a) y la goetita con material húmico (9b).

3.8 Reacciones de Complejación en superficie (Dzombak y Morel, 1989):

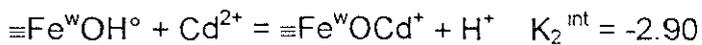
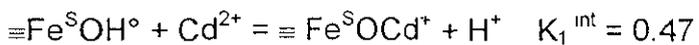
Pb/HFO:



Zn/HFO:



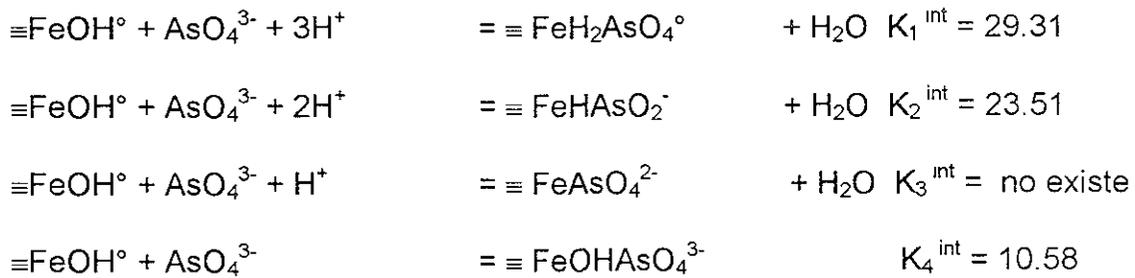
Cd/HFO:



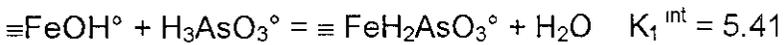
Cu/HFO:



AsO₄/HFO:



H₃AsO₃[°]/HFO.



s = strong

w = weak

Las ecuaciones de adsorción se explican mediante la ley de acción de masas, en la Tabla 2 se muestran reacciones de adsorción expresadas con esta ley.

Tab. 2 Reacciones de adsorción expresadas con la ley de acción de masas (Koretsky, 2000)

	Reacción	Ley de acción de masas
Protonación	$>SOH + H_{aq}^+ \rightleftharpoons >SOH_2^+$	$K_+^{int} = \frac{\{>SOH_2^+\}}{\{>SOH\}\{H_{aq}^+\}}$
Desprotonación	$>SOH \rightleftharpoons >SO^- + H_{aq}^+$	$K_-^{int} = \frac{\{>SO^-\}\{H_{aq}^+\}}{\{>SOH\}}$
Adsorción en metal monodentado	$>SOH + M_{aq}^+ \rightleftharpoons >SOM + H_{aq}^+$	$K_{M,m}^{int} = \frac{\{>SOM\}\{H_{aq}^+\}}{\{>SOH\}\{M_{aq}^+\}}$
Adsorción en metal bidentado	$2>SOH + M_{aq}^+ \rightleftharpoons >(SO)_2M^- + 2H_{aq}^+$	$K_{M,b}^{int} = \frac{\{>(SO)_2M^-\}\{H_{aq}^+\}^2}{\{>SOH\}^2\{M_{aq}^+\}}$
Adsorción en ligando monodentado	$>SOH + L_{aq}^- \rightleftharpoons >SOL^2 + H_{aq}^+$	$K_{L,m}^{int} = \frac{\{>SOL^2\}\{H_{aq}^+\}}{\{>SOH\}\{L_{aq}^-\}}$
Adsorción en ligando bidentado	$2>SOH + L_{aq}^- \rightleftharpoons >(SO)_2L^{3-} + 2H_{aq}^+$	$K_{L,b}^{int} = \frac{\{>(SO)_2L^{3-}\}\{H_{aq}^+\}^2}{\{>SOH\}^2\{L_{aq}^-\}}$

3.9 Modelos electrostáticos

En los modelos electrostáticos son incorporados, el potencial electrostático de la superficie mineral y las cargas de las especies químicas en solución; tratan la adsorción como una reacción de complejación de superficie (Figura 10).

Estos modelos utilizan parámetros como área superficial, concentración de sitios de adsorción por área, constantes de acidez en superficie ($^{int}K_{a1}$, $^{int}K_{a2}$), constantes de adsorción para electrolitos de fondo y cationes, y capacitancias de capas internas y externas.

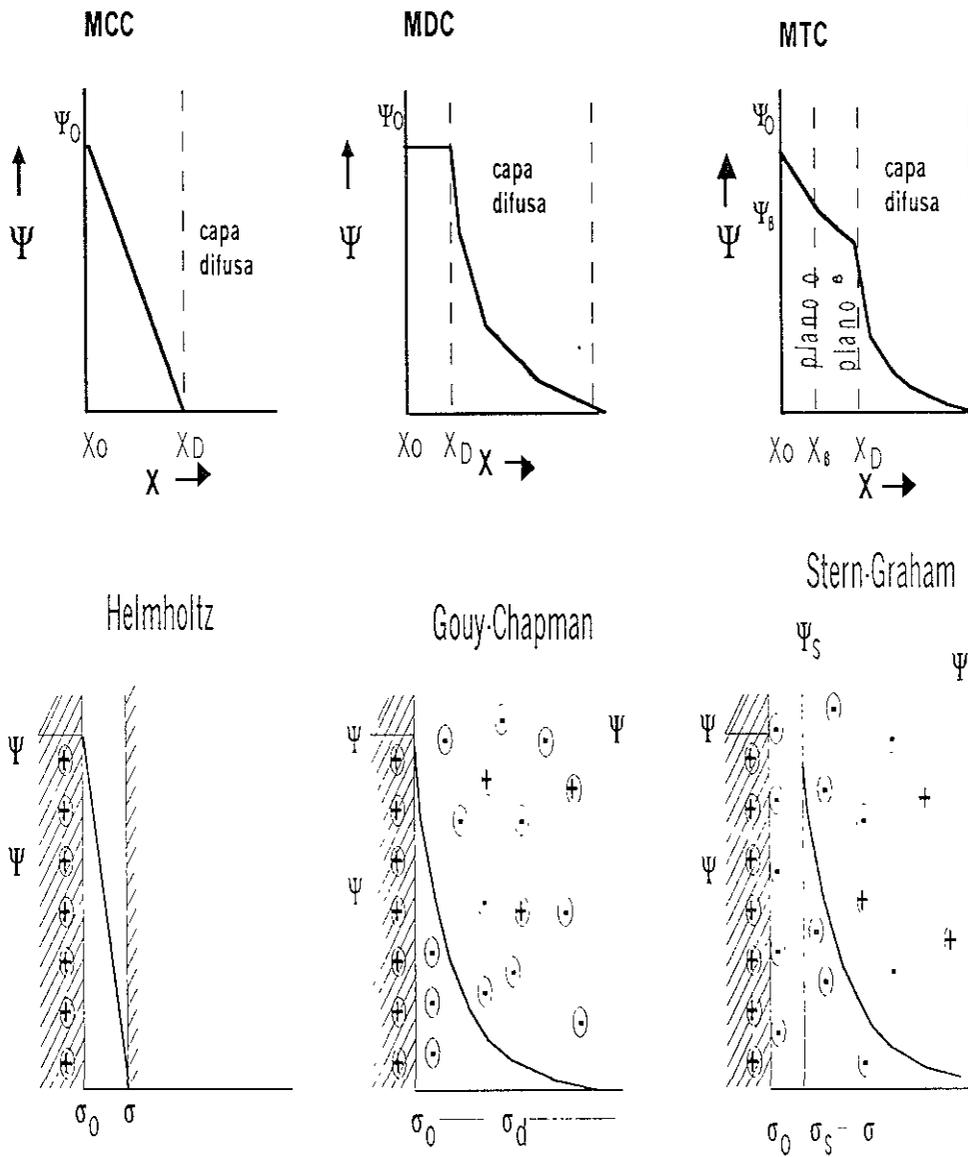
Capacitancia constante, este modelo considera una doble capa eléctrica de carga fija; una, en la superficie del sólido y la otra, formada por iones en solución. En la superficie del sólido se adsorben todos los iones y contribuyen para σ_o y el ψ_o , las cuales se

relacionan por la capacitancia C . La doble capa eléctrica es de tipo Helmholtz, semejante a un capacitor con un par de placas en paralelo con una capacitancia eléctrica determinada por la temperatura y propiedades electrolíticas.

Doble capa, en este modelo la carga en la superficie es balanceada por una “capa difusa” de contra iones en solución cerca de la superficie cargada del mineral. La separación de las cargas entre estas dos capas produce un potencial eléctrico ψ , el cual es una función de la distancia X . Este modelo asigna dos planos en la región intersuperficial: una superficie del plano para adsorción de H^+ , OH^- , y todas las especies específicamente adsorbidas, y el otro plano de la capa difusa representa la distancia de acercamiento para todas las otras especies. La distribución de iones, carga y potencial en este modelo es descrita por la ecuación de Poisson – Boltzmann, el modelo requiere constantes ácidas (K_{-1} K_{+1}) para la protonación y desprotonación de sitios, constantes de adsorción del metal y concentración de sitios de adsorción, también se le conoce como modelo Gouy-Chapman.

Triple capa, es el modelo más complejo, también se le conoce como modelo Stern-Graham. La capa de contraiones está dividida en dos planos; cada uno con su propia energía de adsorción. A uno de ellos, se le asigna únicamente la protonación y desprotonación en los sitios superficiales; al otro plano (β), se le asignan otros iones específicamente adsorbidos, que determinan la carga σ_β y el potencial ψ_β , que a su vez, son función de la fuerza iónica.

Figura. 10 Modelos electrostáticos



Capacitancia Constante, los iones adsorbidos en la superficie (X_0) elevan la carga que es contrabalanceada por contraciones a una distancia X_D desde la superficie

Doble Capa, la adsorción en el plano de la superficie mineral es contrabalanceada por un ion difuso antes que por un plano de contraciones

Triple Capa, la adsorción se presenta en dos planos separados (X_0 y X_s) con un ion difuso produciendo un balance de carga.

En los modelos de Complejación de Superficie, la superficie mineral está compuesta por grupos funcionales específicos que reaccionan con solutos disueltos para formar especies en superficie, la carga eléctrica en la superficie está determinada por reacciones químicas del grupo mineral incluyendo reacciones ácido-base y la formación de pares iónicos y complejos coordinados.

La representación de modelos electrostáticos en sistemas naturales como suelos y sedimentos son muy raros, debido a la complejidad experimental que representa la obtención de sus parámetros. Por ejemplo, la composición de una solución acuosa no es fácilmente controlada, la competencia de iones causa cambios significativos en las propiedades eléctricas de la interfase agua-mineral, lo que da como resultado que la carga superficial y el potencial eléctrico de la superficie de un suelo y sedimento sean mucho más difíciles de cuantificar que el de una superficie mineral pura; de la misma manera, la densidad de los sitios superficiales de adsorción normalmente se determina en minerales puros porque en materiales naturales puede suceder que éste se solubilice antes de poder determinar esta propiedad y además, porque las constantes K_{a1} y pK_{a2} son medidas normalmente en minerales individuales o en sólidos amorfos y no en materiales heterogéneos(Davis, 1998).

3.10 Adsorción de cationes y aniones

La adsorción de cationes y aniones sobre óxidos e hidróxidos es dependiente del pH por lo que los cationes compiten por sitios de adsorción con los H^+ y los aniones con los OH^- ; por lo anterior, la adsorción de aniones es contraria a la adsorción de cationes (ver figuras

11a y 11b), para los cationes la adsorción se incrementa conforme aumenta el pH (Fig. 13), para los aniones los porcentajes más altos de adsorción se encuentran en valores de pH alrededor de la neutralidad (Fig. 12).

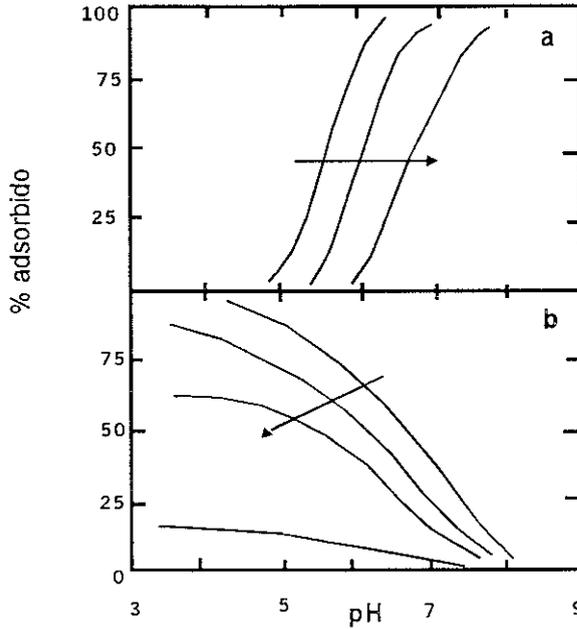


Figura. 11a. Líneas típicas en la adsorción de cationes. Figura. 11b. Líneas típicas en la adsorción de aniones, las flechas indican la dirección de incremento de la relación sorbato/adsorbente

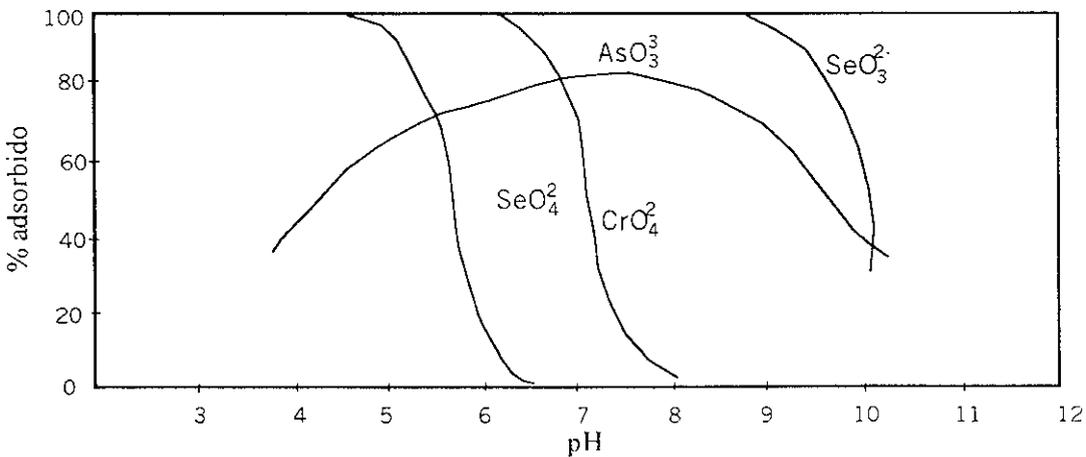


Figura. 12 Adsorción de algunos aniones en función del pH en superficies de

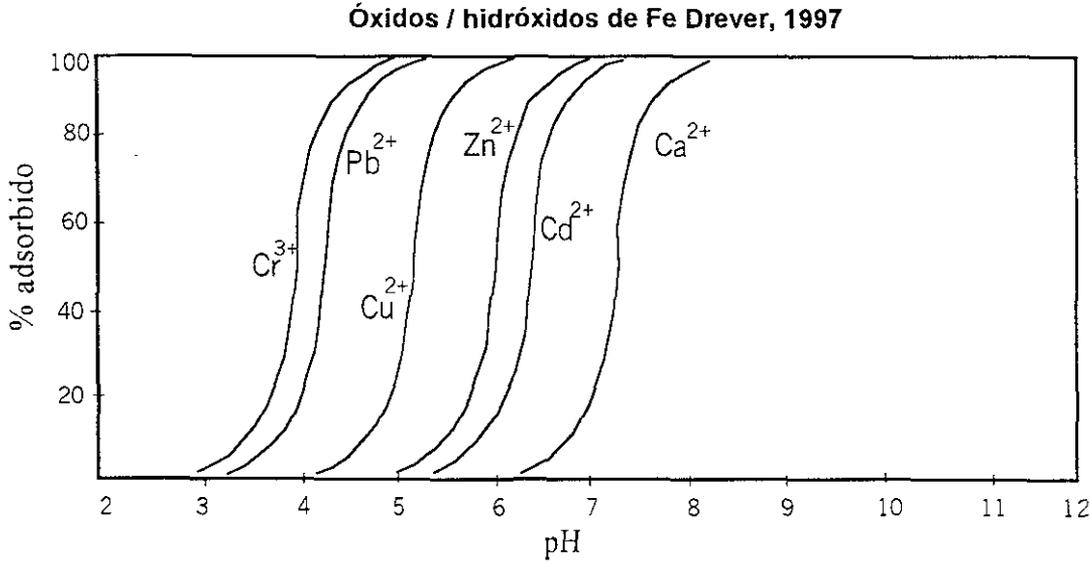


Fig. 13 Adsorción de cationes en función del pH en superficies de oxihidróxidos de Fe. Drever, 1997

3.10.1 Adsorción y desorción de Arsénico

La adsorción es una de las reacciones que controlan la movilidad y biodisponibilidad del arsénico (Raven P, Jain A, Loeppert H, 1998) tanto en sistemas acuáticos naturales como en sedimentos (Pierce, Moore, 1981). A bajos pH y en ambientes oxidantes la forma dominante del As es H_3AsO_4 ; a pH altos el ácido arsénico se disocia en H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} (Drever, 1997). El ácido arsenioso H_3AsO_3 es un ácido débil con un primer valor de pKa de 9.2, el anión H_2AsO_3^- es capaz de coordinarse con la superficie del átomo del metal del adsorbente lo que puede llevar a la adsorción del anión, la energía de adsorción generada disocia al ácido y el protón producido es utilizado para remover el OH^- desde la capa coordinada de la superficie y proveer así un sitio de adsorción para el anión.

El arsenato y el arsenito son las dos formas de As comúnmente encontradas en el agua subterránea. El arsenato generalmente domina en condiciones oxidantes y el arsenito en condiciones reductoras. En muchas aguas el arsenato está presente como un oxianión H_2AsO_4^- o HAsO_4^{2-} , mientras que el arsenito se encuentra como una especie sin carga H_3AsO_3^0 . Las concentraciones normalmente encontradas de arsénico en aguas naturales indican que un pH de 7 es óptimo para la adsorción de arsenito y un pH de 4 es óptimo para la adsorción de arsenato.

El arsenato y el arsenito se adsorben en superficies de óxidos de fierro, óxidos de aluminio y minerales arcillosos, las reacciones de adsorción y desorción entre el arsenato y las superficies de óxidos de fierro son particularmente importantes porque estos últimos se pueden encontrar formando capas sobre otros sólidos.

El pH del agua subterránea tiende a incrementarse con el tiempo de residencia porque la interacción agua-roca generalmente consume H^+ , por lo que las superficies de óxidos de fierro pueden adsorber grandes cantidades de arsenato.

Los cambios estructurales a nivel atómico en la fase sólida del mineral también afectan la adsorción y desorción; por ejemplo, la conversión de ferrihidrita a goetita o a otra fase cristalina de óxido de fierro puede ocurrir gradualmente todo el tiempo; se ha demostrado que cuando la ferrihidrita cristaliza a goetita la densidad de los sitios de adsorción de As decrecen lo que provoca la desorción del As adsorbido.

3.10.2 Adsorción de Cu, Zn, Cd y Pb

El Cu, Zn, Cd y Pb son elementos que tienen algunos rasgos en común, en solución como cationes divalentes son las especies dominantes ya sean libres o formando complejos.

Todos pueden adsorberse sobre superficies de oxihidróxidos de Fe y Mn; además el Cd puede adsorberse sobre la superficie de la calcita.

En condiciones oxidantes y a bajos pH, todos ellos son solubles y móviles, en condiciones reductoras y si el sulfuro está presente, todos se pueden inmovilizar como sulfuros; si el sulfuro no está presente, el Cu se presenta como metal nativo y puede encontrarse de forma insoluble a todos los valores de pH. Mientras que la solubilidad del Zn, Cd y Pb puede ser la misma bajo condiciones oxidantes, que en condiciones reductoras, los oxihidróxidos tienden a disolverse en condiciones reductoras, por lo que la adsorción de estos metales en este ambiente generalmente es menos importante (Drever, 1998).

4. METODOLOGÍA

4.1 Muestreo de campo

Se colectaron muestras de jales, sedimentos y agua.

Jales, las muestras de jales de la Valenciana, Noria Alta, La Luz y San Nicolás (ver fotos 1-4) se colectaron mediante la técnica de muestreo aleatorio simple, las muestras se digirieron en horno de microondas y se analizaron por ICP.

Sedimentos, los sedimentos se colectaron en los puntos A, B, C y D, A y C corresponden a los jales arrastrados (ver Fig. 3), además se tomaron dos muestras, una de arena y otra de arcilla (ver Foto 5), en lo sucesivo, al conjunto de muestras anteriores se les llamará sedimentos del perfil.

Las muestras se tomaron con una espátula de plástico y se guardaron en doble bolsa de polietileno sellada herméticamente, las muestras se disgregaron en el laboratorio en un mortero de zirconio y posteriormente se pasaron por una malla 200 (0.075 mm) para su digestión en horno de micro-ondas, análisis por ICP (Gráficas. 3-5) y preparación para los experimentos de adsorción.

Agua, las muestras de agua se colectaron en frascos de poliuretano, se acidificaron y se transportaron en una hielera para su análisis por ICP (Gráfica. 6).

Los elementos Be, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mb, Cd, Sb, Ti, Pb analizados en los jales, sedimentos del perfil y agua de la Presa de Mata se analizaron en un ICP-MS marca VG modelo PQ3, en el Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la UNAM, los

parámetros de operación del equipo se optimizaron con una solución multielemental, se realizó una curva de calibración con concentraciones de 1, 10, 100 y 1000 ppb.

Tabla. 3 Parámetros de desempeño del método ICP-MS

Elemento	Límite de detección (ppb)	Concentración reportada (srm1643d)	Concentración obtenida (lab ICP-MS)	% CV
Be	0.137	12.53	10.515	1.395
Cr	0.100	18.53	16.5435	1.262
Mn	0.012	37.66	47.505	1.038
Co	0.007	25	28.875	1.115
Ni	0.082	58	51.885	0.936
Mo	0.305	112.8	114.04	3.955
Sb	0.090	54.1	55.515	1.659
Tl	0.007	7.28	7.27	2.084
Cu	0.039	20.5	17.72	1.143
As	0.095	56.02	53.6	2.209
Zn	0.094	72.48	62.975	0.702
Se	0.304	11.43	13.37	3.336
Cd	0.014	6.47	5.665	1.447
Pb	0.018	18.15	16.11	2.685

En los experimentos de adsorción la determinación de los elementos Cd, Cu, Pb y Zn se realizó en el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía de la UNAM, por espectrofotometría de AA con el equipo Varian SpectrAA 110 (Gráficas. 9-12) y en el caso del arsénico se utilizó el sistema de atomización por generador de hidruros Varian VGA-77 (EPA. 1994) (Gráficas.7a y 8a). Los parámetros de desempeño del método de absorción atómica fueron calculados con base en lo reportado por Eurachem, (1998).

Tabla 4. Parámetros de desempeño del método EAA

Elemento	Límite de detección	Límite de cuantificación	Intervalo de trabajo	Concentración reportada (DMR-8e)	Concentración obtenida (EAA)	% C.V
As	0.04 µg/L	0.2 µg/L	0.2-12 µg/L	5 µg/L	5.21 µg/L	< 1
Cd	0.1 mg/L	0.5 mg/L	0.5-20 mg/L	1.109 mg/L	1.17 mg/L	< 1.6
Cu	0.1 mg/L	0.5 mg/L	0.5-20 mg/L	2.367 mg/L	2.51 mg/L	< 0.9
Pb	0.1 mg/L	0.5 mg/L	0.1-30 mg/L	12.073 mg/L	11.86 mg/L	< 6.1
Zn	0.01 mg/L	0.05 mg/L	0.05-1.5 mg/L	0.434 mg/L	0.408 mg/L	< 2.1

4.2 Caracterización de los materiales

Preparación de la muestra, se preparó una muestra compuesta de los puntos A, B, C, D (Figura. 3) arcilla y arena (Foto 5), la cual se disgregó y pasó por un tamiz malla 200 para la determinación del pH_{pcc}, Pz y experimentos de adsorción.

Análisis químico. El porcentaje de elementos mayores de los puntos A, B, C, D (Figura. 3) arcilla y arena (Foto 5), se analizó por fluorescencia de Rayos X (Tabla. 6), en la tabla 7 se muestran los resultados de la digestión total con HNO₃ en horno de microondas y analizados por ICP-MS para los puntos A, B, C y D.

Punto de carga cero. El pH_{pcc} se determinó mediante una titulación ácido-base.

- Se colocó 1 g de material en 30 ml de solución de electrolito de fondo, (NaNO₃ a concentraciones de 0.01 0.05 y 0.005 M)

- Las soluciones utilizadas durante la titulación fueron HCl con una concentración de 0.01 M y NaOH con una concentración de 0.1 M (Gráfica. 1), durante la titulación se bombeó N_2 para la eliminación de $CO_{2(g)}$ lo cual es importante para evitar que el CO_2 se adsorba a la superficie de los óxidos e incremente su carga superficial negativa y se obtenga un valor inferior de pH_{pcc}.

Potencial electrocinético, el potencial electrocinético se determinó con un Zetámetro ZETA METER 3.0+ a diferentes valores de pH.

- Se colocó 0.5 g de material en 500 ml de agua de la llave y se agitó por 2 min.
- La solución anterior se separó en 10 partes de 50 ml cada una.
- A cada una de las 10 partes se le ajustó el pH a 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11 respectivamente con HCl 0.1M y NaOH 0.1 M.
- Cada una de las soluciones se agitó por 15 min. posteriormente se procedió a tomar la lectura de pH y su ajuste a los valores ya mencionados.
- Se repitió el paso anterior.
- Se tomó un promedio de 12 lecturas por cada valor de pH ajustado (Gráfica. 2).

4.3 Experimentos de adsorción

Las pruebas de adsorción por lotes han sido usadas desde los años 1950s, se realizan con la finalidad de caracterizar la capacidad adsorbente de los materiales de interés, en estas pruebas es importante la relación suelo-soluto, la composición y concentración del soluto y el tiempo de equilibrio (Griffin, 1986)

Los parámetros de los experimentos de adsorción se fijaron en función de:

Influencia de la fuerza iónica.

Influencia de la concentración del material adsorbente.

Influencia de la concentración del adsorbato.

Para la realización de los experimentos de adsorción se procedió de la siguiente manera:

1. Se colocó 1 g de muestra por cada valor de pH a analizar en un frasco de poliuretano.
2. Se preparó una solución de NaNO_3 como electrolito de fondo (con una fuerza iónica de, 0.01M - 0.1M).
3. Se añadieron diferentes concentraciones del analito de interés (ver Tabla 5) a 30 ml de solución de electrolito de fondo.
4. Se utilizó HCl 0.1M y NaOH 0.1M en cada frasco para ajustar el valor de pH deseado para cada elemento analizado (ver Tabla 5).
5. Los frascos se colocaron en un agitador rotatorio por 24 h a temperatura ambiente.
6. Las muestras se filtraron al vacío con una membrana de 0.45 μm y se procedió a la lectura de la concentración.
7. Los experimentos se realizaron con As (V), Cu (II), Cd (II), Pb (II) y Zn (II).

El tiempo necesario para que una reacción de adsorción llegue al equilibrio puede ser variable. Griffin, (1986) menciona que un tiempo de 24 h es suficiente, por otra parte los problemas que puedan surgir por degradación microbiana u otras interferencias, también es minimizado en ese tiempo.

Tabla 5. Parámetros de los experimentos de adsorción.

Elemento	pH	Fuerza iónica (M)	Concentración (10^{-5} M)	Gráfica
As	3, 5, 7, 9, 11	0.1	2.02	7a
As	6, 8, 10, 12	0.01	3.34	8a
Cu	3, 4, 5, 6	0.01	7.87	9
Cd	4, 5, 6, 7	0.1	4.48	10
Pb	2, 3, 4, 5	0.01	2.41	11
Zn	3, 5, 7, 9, 11	0.1	4.59	12

4.4 Modelado con MINTEQA2.

La comprensión y predicción de los procesos que controlan el comportamiento de los contaminantes en el medio es realizado mediante modelos.

MINTEQA2, es un programa que sirve para modelar la adsorción de especies inorgánicas en superficies minerales. El objetivo de modelar la adsorción es predecir la concentración de un catión o un anión en el agua subterránea o superficial que sufrió algún disturbio ocasionado por aguas residuales, actividad minera o un derrame químico (Drever, 1997).

En la modelación el MINTEQA2 utiliza las reacciones de complejación de superficie que se presentan en el punto 3.8 del texto.

El modelo teórico utilizado fue el de capacitancia constante porque se ha reportado que es el modelo que mejor explica el proceso de adsorción, particularmente en el arsénico.

Los datos con los que se alimentó fueron los mismos que se utilizaron en los experimentos de adsorción (ver Tabla. 5), se consideró una concentración del adsorbente de 33.3 g/L, y una concentración de sitios en superficie de 4.93×10^{-4} , los datos de área

superficial = $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y capacitancia de la capa interna = $2.9 \text{ F}/\text{m}^2$ fueron tomados de Dzombak y Morel, (1989) quienes presentan una amplia recopilación de información de estos parámetros en materiales sintéticos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización del material

5.1.1 Fluorescencia de rayos X

La Fluorescencia de rayos X de los sedimentos y de las muestras de arena y arcilla (Tabla. 6). indicó un alto contenido de Fe_2O_3 y de SiO_2 y en menor porcentaje el Al_2O_3 . El hecho de que estos compuestos se encuentren en altas concentraciones es favorable, debido a que es en superficies de este tipo, en donde se lleva a cabo la retención de metales. El contenido de CaO es bajo y por lo tanto no contribuye en el proceso de adsorción por lo que se descarta la posibilidad de que pueda servir como retenedor de metales, es importante resaltar que el contenido de P y S fue bajo lo cual señala una menor competencia por los sitios de adsorción por el As.

Tabla 6. Porcentaje de elementos mayores en el perfil representativo del área de estudio

Muestra	Suma	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	P	S	Fe_2O_3
%								
A	93.20	12.96	1.34	5.01	41.11	0.0343	0.1817	32.57
B	93.83	13.67	1.16	5.25	41.02	0.0352	0.0248	32.66
C	94.27	12.01	1.09	4.78	43.62	0.0302	0.012	32.74
D	93.66	12.58	1.28	4.81	42.45	0.0338	0.1156	32.4
arcilla	90.58	12.01	1.66	4.56	39.61	0.0381	0.2249	32.48
arena	90.96	7.63	8.03	3.01	41.69	0.0281	0.2013	30.39

En la Tabla 7 se presentan los resultados de la digestión total con HNO₃ en horno de microondas y analizados con ICP-MS del perfil esquemático de muestreo. En ella se observa que el elemento más abundante es el magnesio, y en orden decreciente se encuentran el zinc, cobre, plomo, arsénico, selenio, cadmio y mercurio. Los cinco elementos con los que se trabajó en los experimentos de adsorción se encuentran en bajas concentraciones en el material que se está considerando como capaz de retener metales.

Tabla. 7 Elementos menores en el perfil representativo del área de estudio.

Muestra	Mg	Mn	Cu	Zn	As	Se	Cd	Hg	Pb
mg/Kg									
A	11400	640	45.2	137	21.3	1.1	0.6	0.6	23.9
B	11400	633	41.4	136	19.8	1.0	0.6	0.6	26.1
C	11700	678	47.9	141	22.0	1.1	0.6	0.6	27.0
D	13500	739	54.9	126	27.3	1.2	0.5	0.3	22.5

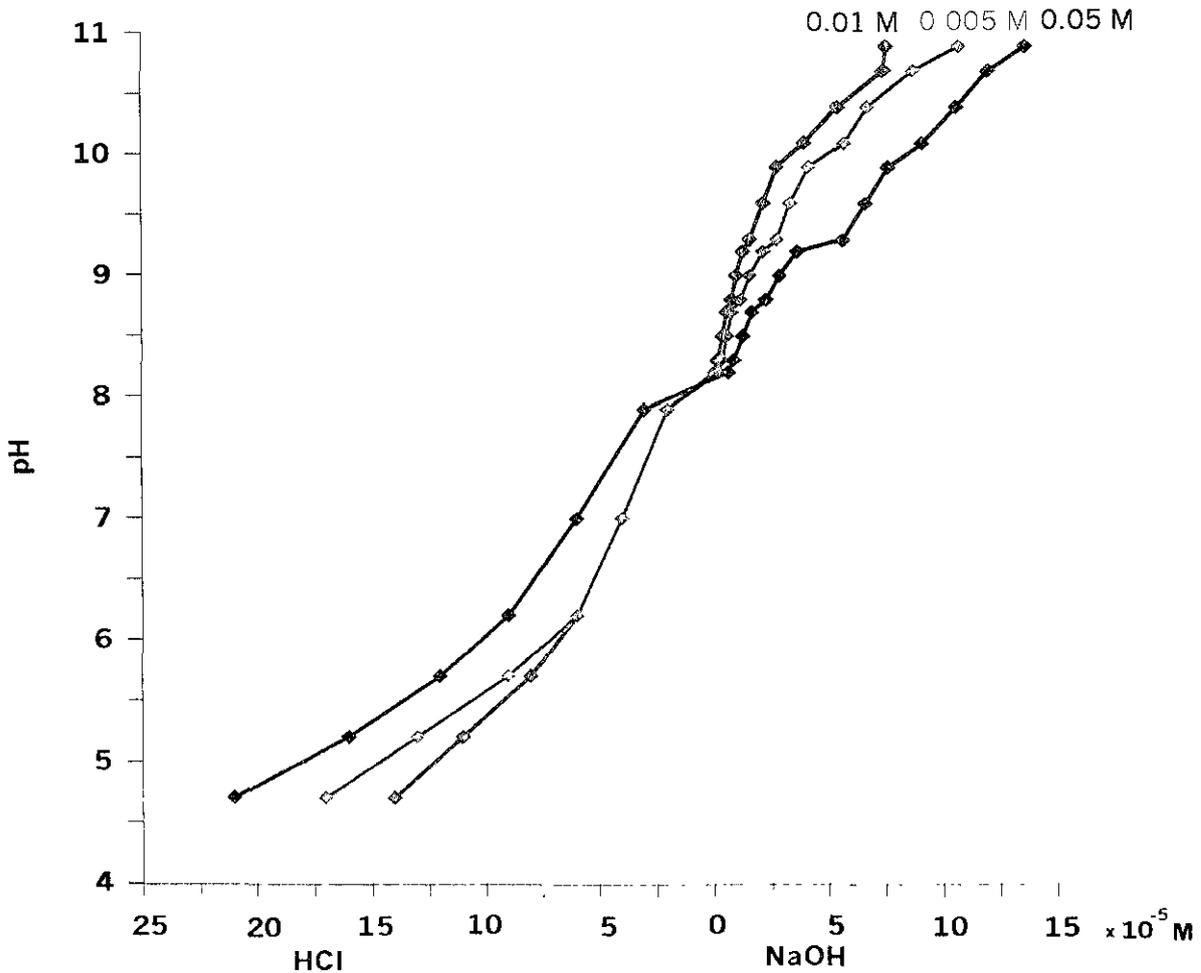
5.1.2 pH_{pcc}

El pH_{pcc} experimental se determinó en un intervalo de pH de 4 a 11 y en él se encontró un valor de 8.2 el cual es reportado como normal para los óxidos de Fe por Kinniburgh, (1976) y por Parks y Bruyn (1962 en Sadiq 1995).

De acuerdo con la fluorescencia de rayos X, en los sedimentos también se encuentra el SiO₂ en un porcentaje de alrededor del 40%, por lo que se puede pensar en dos superficies con posibilidad de retener metales. En Appelo (1993) se indica un pH_{pcc} de

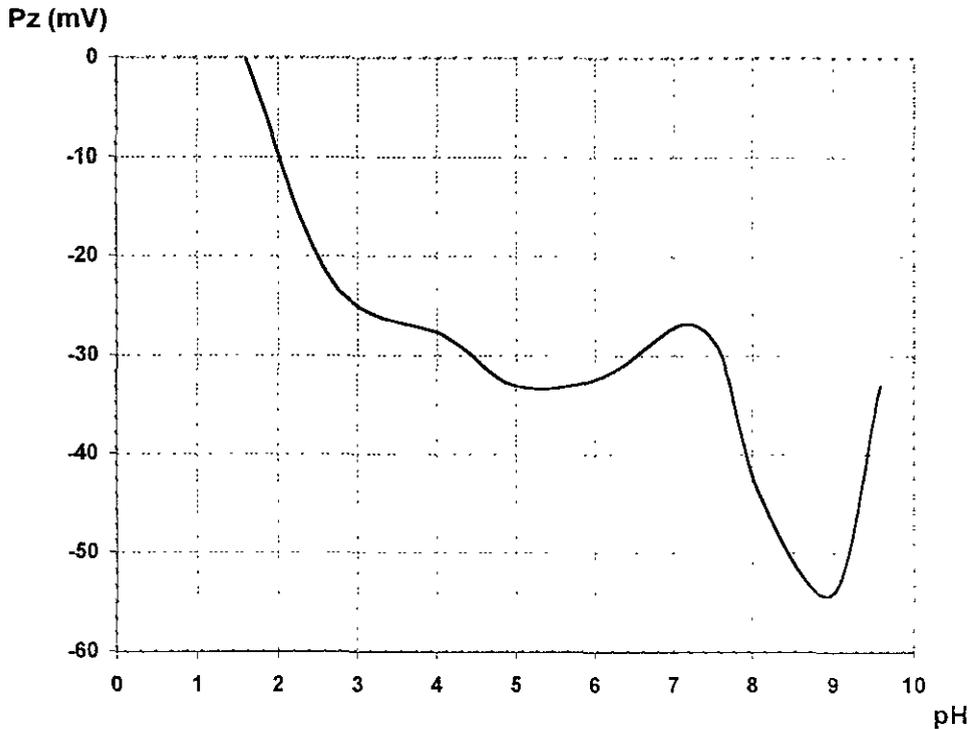
2.0 para el SiO_2 , por lo que en futuros experimentos sería conveniente llevar la titulación a pHs inferiores a 4.

Tomando en cuenta lo anterior, se puede inferir que los sedimentos analizados tienen dos superficies potenciales capaces de retener tanto aniones como cationes en un amplio intervalo de pHs, el pH_{pcc} obtenido es representativo de un cierto porcentaje de la superficie del material analizado. Debido a la naturaleza heterogénea del material con el que se trabajó, se considera que éste está conformado tanto por partículas con carga positiva, como negativa y neutra.



Gráfica. 1 pH_{pcc} de los sedimentos del área de estudio.

5.1.3 Pz

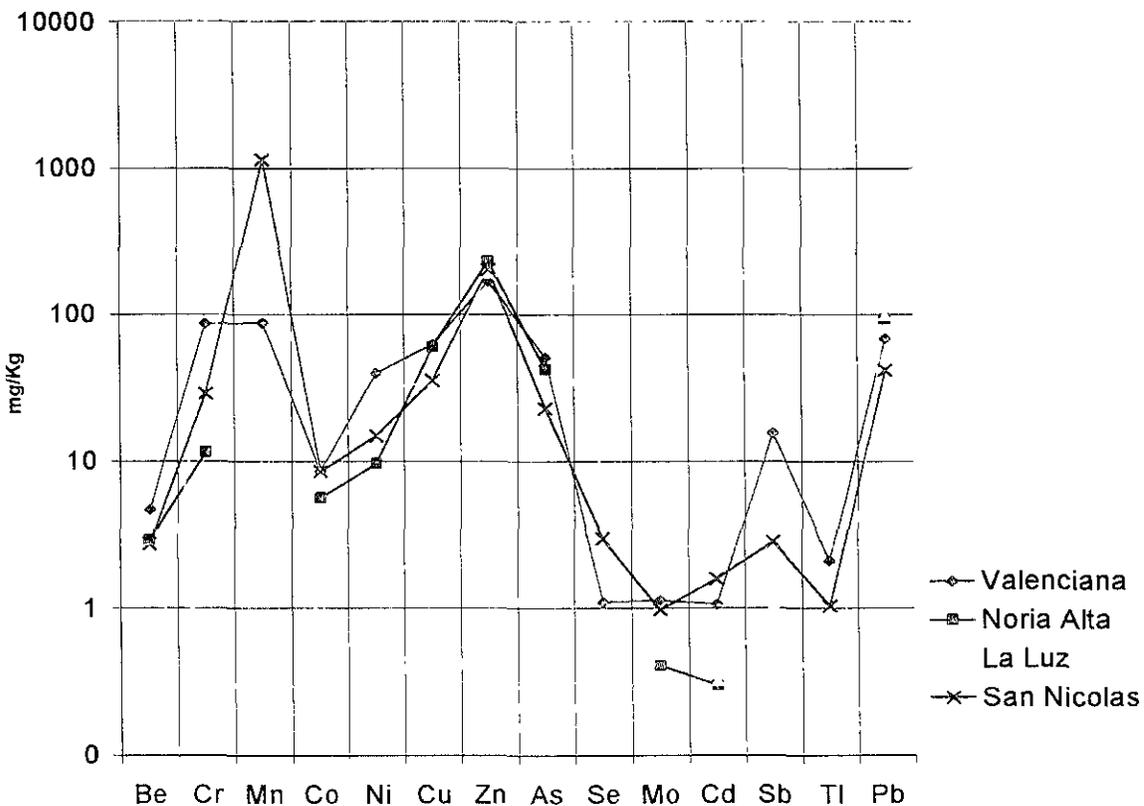


Gráfica. 2 Potencial electrocinético de los sedimentos del área de estudio.

La gráfica. 2 de potencial electrocinético indica una carga negativa para los sedimentos del área de estudio en un intervalo de pH de 2 a 9, a un valor de pH cercano a 2 se observa que la carga es neutra lo cual es normal debido a que se utilizó HCl para llevar la solución a medio ácido, y en el extremo derecho de la gráfica se observa que a un pH mayor de 9 la curva comienza a ascender lo cual es normal debido al efecto del contraion (Na^+) proveniente del NaOH que se utilizó para llevar la solución a medio alcalino. De acuerdo con la gráfica. 2 en la superficie analizada se retendrían los cationes sin ningún problema en un amplio intervalo de valores de pH.

5.1.4 Análisis químicos de los jales

En la gráfica 3 se muestra una comparación de la composición química de los jales de San Nicolás, Valenciana, Noria Alta y La luz, en ella se observa una composición química similar para las cuatro áreas, con excepción del Mn que es el elemento que tiene la concentración más alta por una unidad logarítmica y pertenece a San Nicolás. En las cuatro áreas ya mencionadas se observan las concentraciones más altas para los elementos Zn y Pb, mientras que las concentraciones más bajas se observan para el Se, Mo, Cd y Tl.

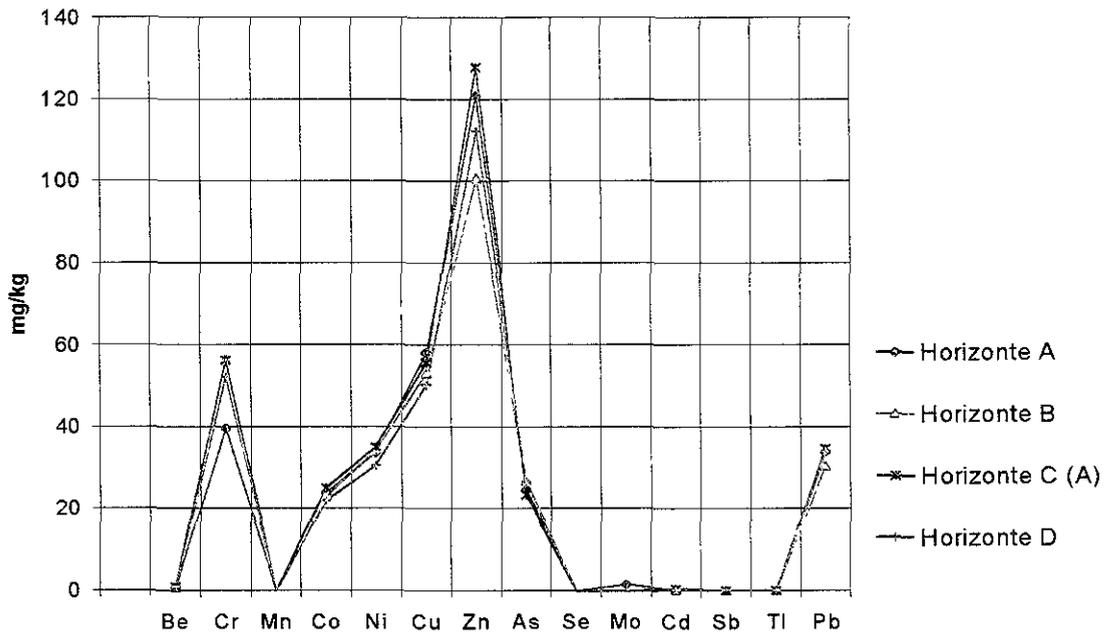


Gráfica. 3 Comparación de elementos traza en jales

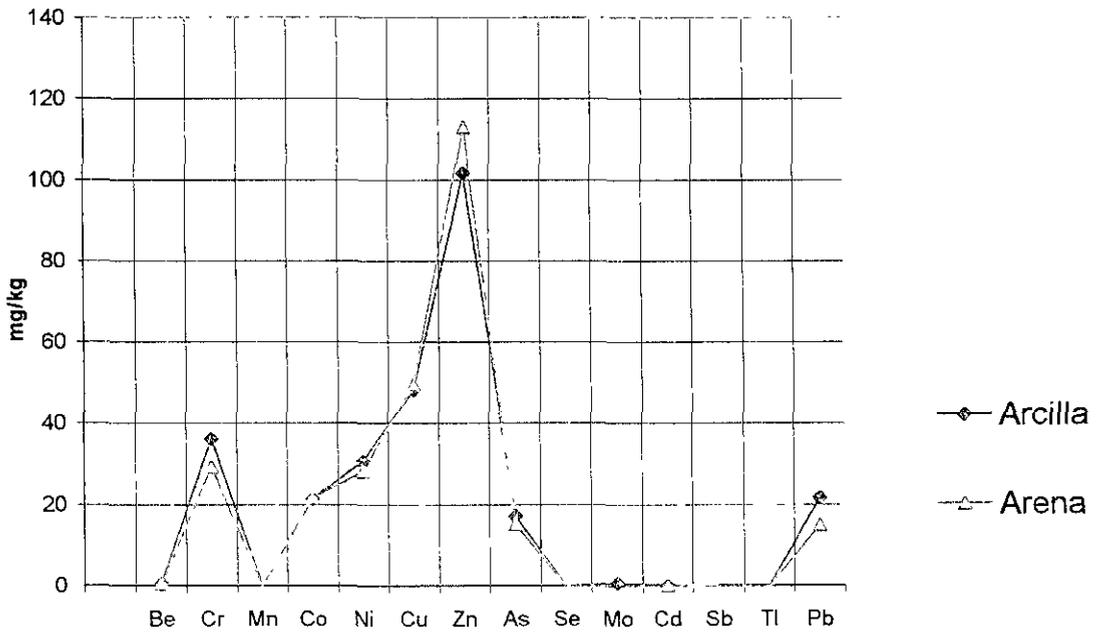
5.1.5 Análisis químicos de los sedimentos

El análisis químico de los elementos traza en los sedimentos del perfil se muestra en la gráfica. 4. En ella se observa una composición química similar en los cuatro puntos muestreados, en la gráfica se observa que el Zn se encuentra en una concentración mayor de 120 mg/Kg en todos los horizontes, seguido del Cu, con una concentración menor a 60 mg/Kg, el Pb se presenta con una concentración menor a 40 mg/Kg, el As se presenta con una concentración mayor a 20 mg/Kg, el Cd se encuentra en concentraciones muy bajas (0.1mg/Kg).

La gráfica de elementos traza en la arena y arcilla de la Presa de Mata (gráfica. 5) muestra una composición química muy similar. En esta gráfica se observa una composición similar a la de los sedimentos del Perfil. Para poder diferenciar el porcentaje de arena, arcilla o limo que se encuentra en la Planicie de la Presa de Mata sería conveniente realizar una prueba de textura en el laboratorio y poder definir así en que porcentaje se encuentran estas partículas.



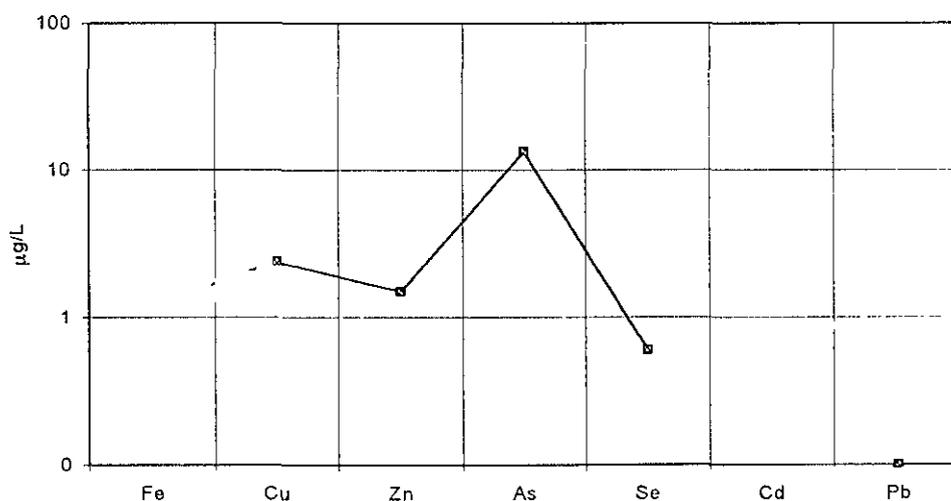
Gráfica. 4 Elementos traza en los sedimentos del perfil



Gráfica. 5 Elementos traza en la arena y arcilla de la Planicie de la Presa de Mata

5.1.6 Análisis químico del agua de la Presa de Mata

La gráfica 6 muestra la composición química del agua de la Presa de Mata, en ella se observa la presencia de los cinco elementos utilizados en los experimentos de adsorción, en donde el Pb se encuentra en concentraciones menores a $1 \mu\text{g/L}$, el Cu y el Zn tienen una concentración mayor a $1 \mu\text{g/L}$ y el As se presenta con una concentración mayor a $10 \mu\text{g/L}$, la presencia de los elementos anteriores en el agua de la Presa es importante porque como se mencionó en el punto 1.4 ocasionalmente, en época de estiaje, la ciudad de Guanajuato se abastece parcialmente de esa agua para uso municipal. De acuerdo con la Fig. 2 por su localización, la Presa de Mata es el lugar más probable para albergar al As, Cu, Cd, Pb y Zn provenientes del reservorio original de los jales, como se muestra en esta figura existen arroyos superficiales que se van uniendo desde el Monte de San Nicolás hasta la Presa de Mata, por lo que se puede asegurar que es la Presa de Mata el destino de los elementos potencialmente tóxicos que viajen por escurrimiento desde el Monte de San Nicolás.



Gráfica. 6 Elementos químicos en el agua de la Presa de Mata

Tabla. 8 Comparación de Cu, Zn, Cd, Pb y As en jales, sedimento y agua.

Elemento	Jales del Monte de San Nicolás (mg/Kg)	Sedimentos del perfil (mg/Kg)	arcilla-arena (mg/Kg)	Agua Presa de Mata (µg/L)
As	>10 y <100	>20 y <40	>10 y <20	>10 y <20
Cu	>10 y <100	>40 y <60	>40 y <60	>1 y <10
Cd	<1	<1	<1	ND
Pb	>10 y <100	>20 y <40	>10 y <20	0.1
Zn	>10 y <100	>100 y <140	>100 y <120	>1 y <10

En la tabla 8 se muestra una comparación de las concentraciones de As, Cu, Cd, Pb y Zn en los jales del Monte de San Nicolás, sedimentos del perfil, arena y arcilla de la Planicie de la Presa de Mata y agua de la Presa de Mata. En la tabla se observa una notable disminución en la concentración de los cinco elementos en el agua, con respecto a las concentraciones que se encuentran en los jales y en los sedimentos del perfil, lo cual sugiere que estos elementos están siendo retenidos por el material que se encuentra en la Planicie de la Presa de Mata.

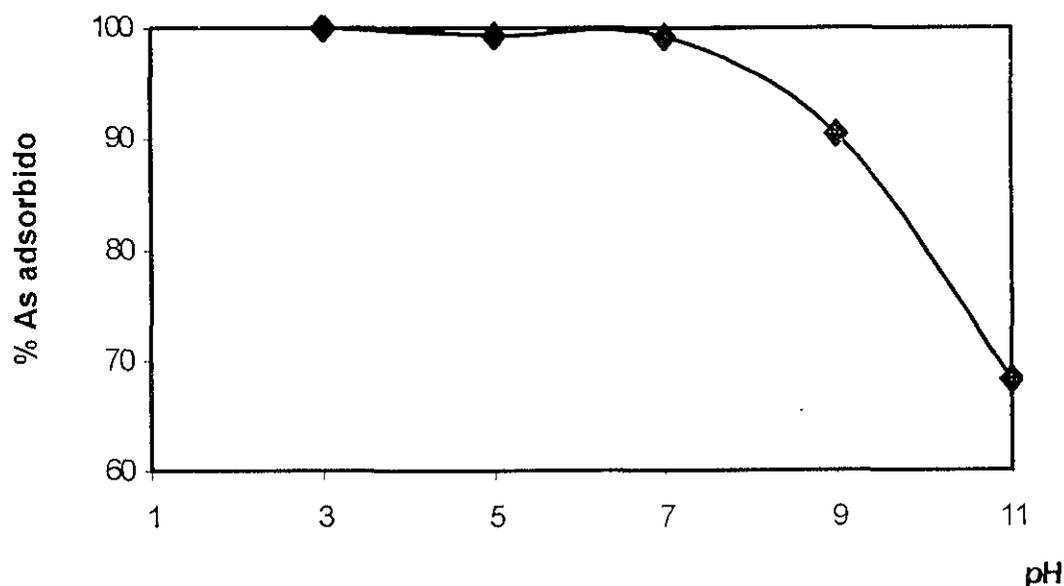
Un muestreo y análisis exhaustivo de los sedimentos de la Presa de Mata permitiría determinar en que proporción éstos están contribuyendo a la retención de los contaminantes.

5.2 Experimentos de adsorción

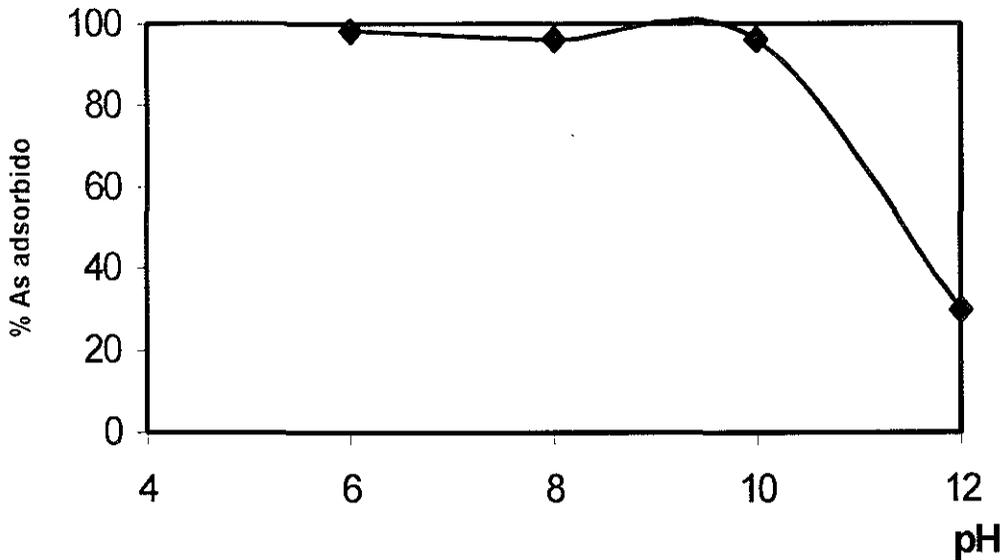
Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en los sedimentos que fueron depositados en la planicie de la Presa de Mata (Fig. 3 y Foto. 5), como se observa en la tabla. 7 los elementos involucrados en los experimentos están presentes en el perfil de muestreo.

5.2.1 Adsorción de arsénico

En los experimentos de adsorción de arsénico se varió la fuerza iónica y la concentración del mismo (ver tab. 5) en la gráfica 7b la adsorción de arsénico decrece a partir de un pH de 7.



Gráfica. 7a Adsorción de As con I = 0.1M



Gráfica. 8a Adsorción de As con I = 0.01M

En la gráfica 7a la adsorción de As a una fuerza iónica de 0.1M señala un 100 % de adsorción de As en un intervalo de pH de 3 a 7 mientras que en la gráfica 8a a una fuerza iónica de 0.01M se observa un 100 % de adsorción de As en un intervalo de pH de 6 a 10, por lo que de acuerdo con ambas gráficas, el As se está adsorbiendo en un intervalo de pH de 3 a 10 tanto con una fuerza iónica de 0.1 y 0.01M. La especie de As con la que se trabajó es arsénico (V), el cual puede estar presente como H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , está comprobado que el arsenato se adsorbe a valores de pH 4 situación que lleva a aceptar la gráfica 7a como representativa de la adsorción de esta especie.

De acuerdo con la gráfica de pH_{pcc} (gráfica. 1) la adsorción de As es factible a valores de pH inferiores a 8. La adsorción de As obtenida a valores de pH superiores a 8 puede deberse a la formación de complejos metálicos de arsénico con Cu, Cd, Pb y Zn que llevan a una precipitación en superficie.

La gráfica 8a es representativa de la adsorción de arsénico en donde se observa alta adsorción a bajos pHs y baja adsorción a altos pHs.

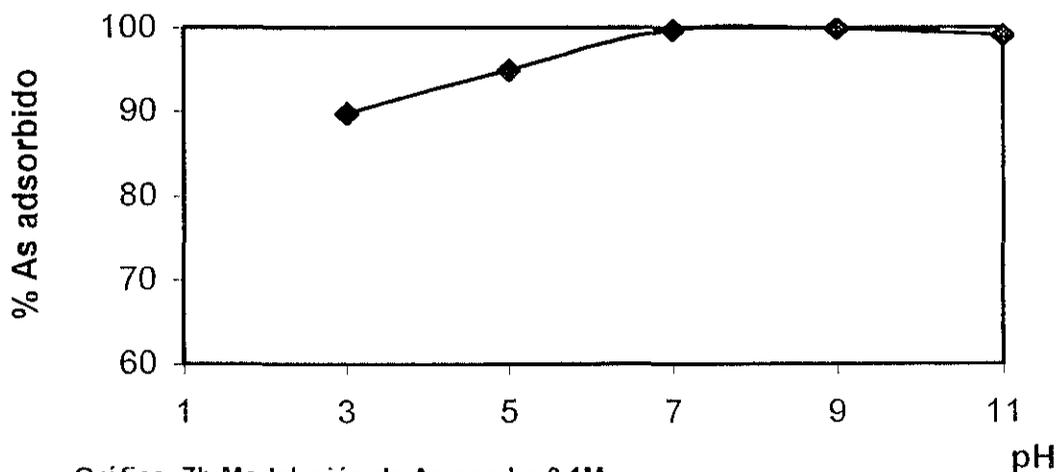
El tiempo de 24 h empleado en los experimentos para que las reacciones de adsorción se realizaran excedió al reportado por Raven K, Jain A, y Loppert R, quienes en 1998 observaron que el 99 % de la adsorción de As se completó en cuatro horas, los mismos autores reportan también que una concentración baja del elemento está en relación con una reacción más rápida.

El tiempo de agitación utilizado en los experimentos de adsorción de arsénico indican que este factor no fue el que determinó los porcentajes de adsorción obtenidos, Pierce y Moore, (1980) observaron que la adsorción de arsénico fue completada al 90% en 15 minutos para un pH de 7.

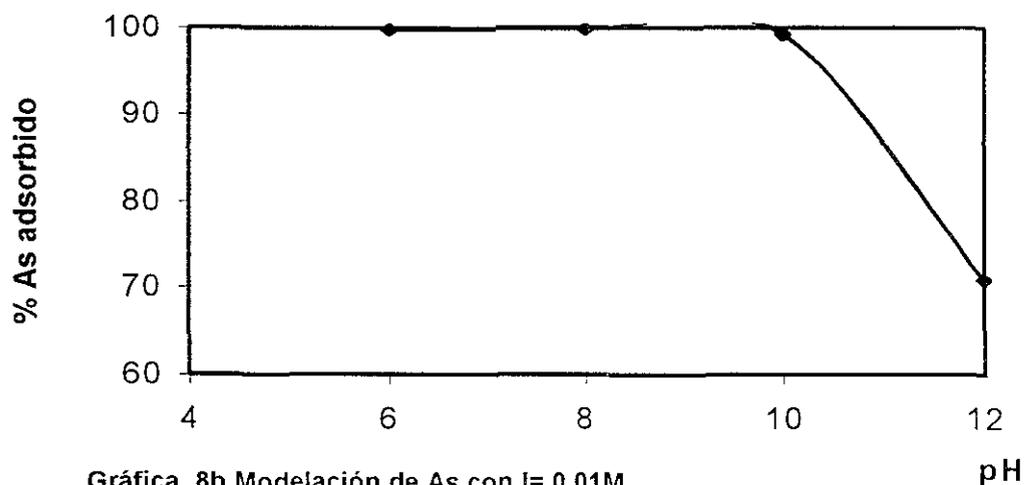
En ambas gráficas (7a y 8a) se observa que la adsorción se ve reducida en valores extremos de pH (pH 10).

5.2.2 Modelación de arsénico con MINTEQA2

De acuerdo con Sun X, y Doner H, (1998) la adsorción de arsénico es descrita por el modelo de Capacitancia Constante.



Gráfica. 7b Modelación de As con I = 0.1M



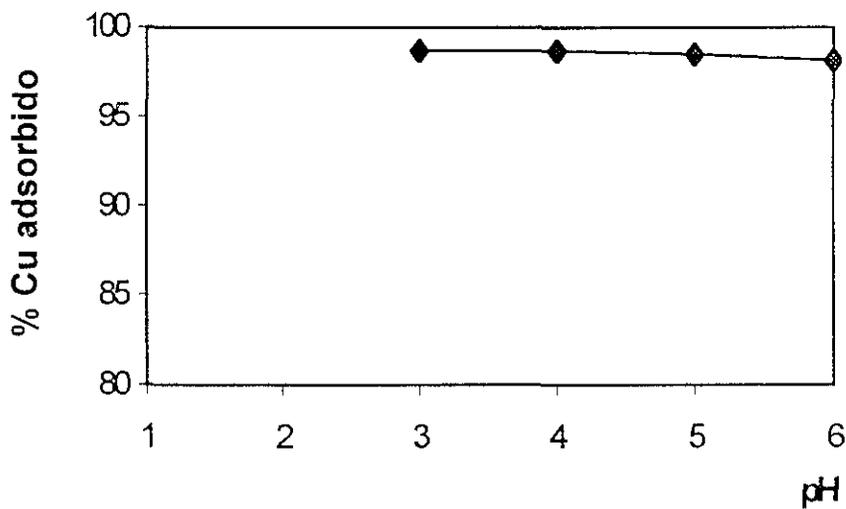
La gráfica 7b se realizó con una fuerza iónica de 0.1M y la gráfica 8b con una fuerza iónica de 0.01M, la curva de adsorción teórica 8b es similar a la gráfica experimental 8a, se sabe que el ion arsenito se absorbe a pH de 7 y el ion arsenato a un pH de 4, en ambas gráficas obtenidas con MINTEQA2 observamos que independientemente de qué especie de arsénico tengamos en el medio éste se absorberá completamente.

5.3 Experimentos de adsorción de cationes

Las concentraciones con las que se trabajó en los experimentos de adsorción de cationes se muestran en la tabla 5. En las gráficas experimentales de adsorción de cationes se observa un alto porcentaje de adsorción en todos los valores de pH, lo anterior es importante independientemente del proceso que esté ocurriendo (adsorción, precipitación, etc) porque el material con el que se trabajó se encuentra en el área de influencia de los jales del Monte de San Nicolás.

Adsorción de Cobre

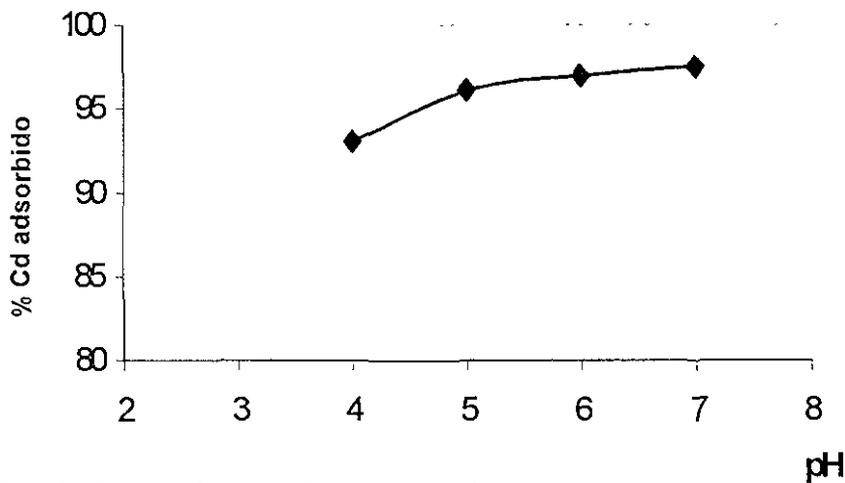
En la gráfica 9 se muestra el resultado de la adsorción experimental de cobre, en ella se presenta un porcentaje de adsorción muy alto para este elemento en todo el intervalo de pH. De acuerdo con la gráfica 2 de potencial electrocinético, gráfica 17 de solubilidad y la gráfica 18 de distribución de especies de Cu^{2+} , el Cu^{2+} no tendría ningún problema en ser retenido por la superficie del material a los valores de pH en los que se realizó el experimento.



Gráfica. 9 Adsorción experimental de Cu^{2+}

Adsorción de Cadmio

El Cd^{2+} es un metal que puede sufrir reacciones de adsorción, hidrólisis, complejación con cloruros en suelos salinos, complejación con sulfatos en suelos que reciben lluvia ácida y formación de complejos orgánicos con ácidos fúlvicos, (Nikolaidis en Schnoor, 1996). En la gráfica de adsorción de Cd^{2+} se observan porcentajes de adsorción cercanos a 100 en un intervalo de pH entre 4 y 7. De acuerdo con la gráfica 2 de potencial electrocinético, gráfica 17 de solubilidad y la gráfica 21 de distribución de especies de Cd^{2+} , el Cd^{2+} no tendría ningún problema en ser retenido por la superficie del material a los valores de pH en los que se realizó el experimento.



Gráfica. 10 Adsorción experimental de Cd

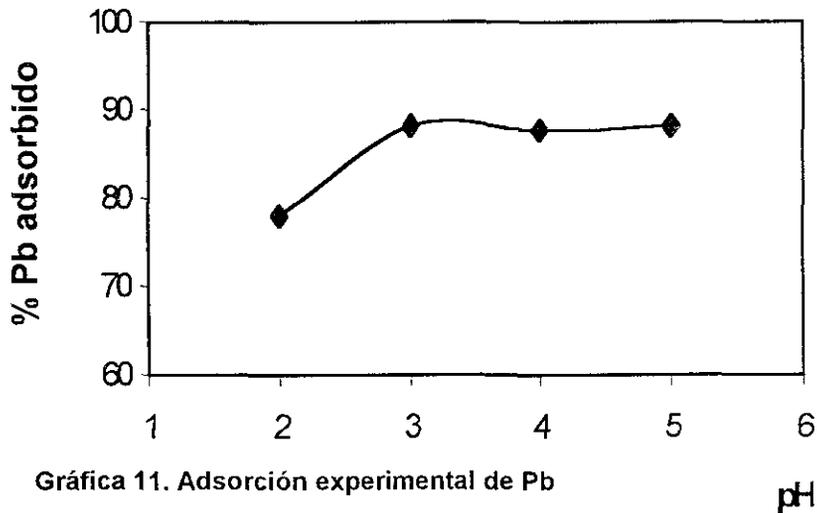
Adsorción de Pb

En la gráfica de adsorción de Pb^{2+} (Gráfica. 11) se observa un 80% de adsorción a un pH de 2 y un 95% a pHs de 3, 4 y 5. De acuerdo con la gráfica 2 de potencial electrocinético, gráfica 17 de solubilidad y la gráfica 19 de distribución de especies de Pb^{2+} , este elemento no tendría ningún problema en ser retenido por la superficie del material a los valores de pH en los que se realizó el experimento.

Müller y Sigg en Schoor, (1996) reportaron partículas que pueden adsorber un poco más del 30% de Pb^{2+} en muestras de agua.

Mohamed A y Antia H, (1996) encontraron que cuando el pH de la solución de suelos contaminados con plomo es mayor a 4, el Pb es adsorbido por hidróxidos, carbonatos y arcillas, lo anterior es importante para este trabajo porque se está trabajando con un material heterogéneo que puede contener ya sea hidróxidos, arcillas o ambos.

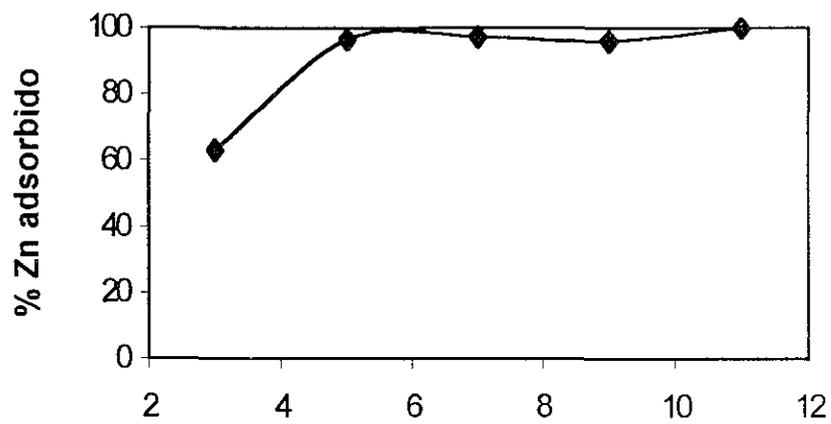
Mohamed A y Antia H, (1996) reportan que cuando el pH de un suelo contaminado con Pb alcanza valores cercanos a 4 las especies precipitadas e hidroxiladas que se podrían formar son $PbOH^+$ y $Pb(OH)_2^0$, han observado también que el pH al cual el plomo comienza a ser retenido por los hidróxidos en el suelo es inferior a los valores de pH al cual comienza a precipitar y más bajo que el pH al cual empieza la formación de especies de hidróxidos de metales. La retención de Pb en los suelos en forma de hidróxido comienza cuando el pH es mayor a 3. En la gráfica 19 de distribución de especies del Pb^{2+} se observa que el $Pb(OH)^+$ comienza a aparecer en un pH de 4.



Gráfica 11. Adsorción experimental de Pb

Adsorción de Zinc

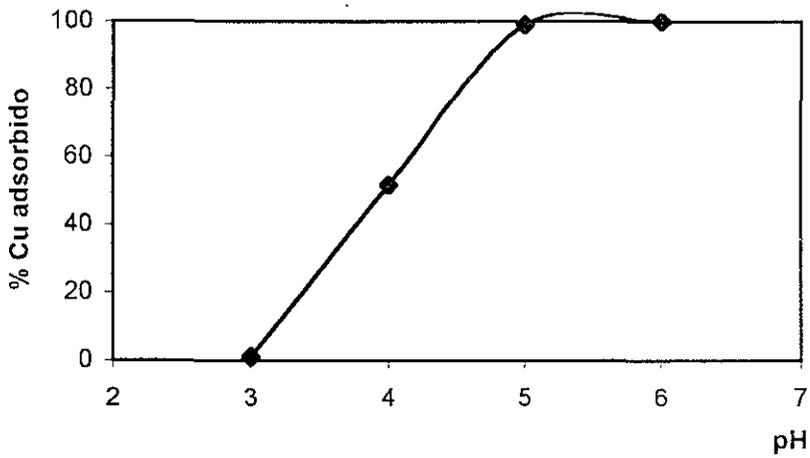
En la gráfica de adsorción de zinc (Gráfica. 12) se observa una adsorción del 60 % a un pH de 3 y un 100% de adsorción a un pH de 5. De acuerdo con la gráfica 2 de potencial electrocinético, gráfica 17 de solubilidad y la gráfica 20 de distribución de especies de Zn^{2+} , el Zn^{2+} no tendría ningún problema en ser retenido por la superficie del material en un pH de 3, 5, 7. En la gráfica de distribución de especies de este elemento se observa que en un pH de 9 prácticamente ya no hay nada de Zn^{2+} porque se a formado una nueva especie de Zn^{2+} en un 95% ($Zn(OH)_2$) y a un pH de 11 existe otra especie ($Zn(OH)^{2-}_4$), por lo que el hecho de que la gráfica 12 presente una alta adsorción en los valores de pH 9 y 11 no está relacionado con la adsorción sino con otro proceso, probablemente con la precipitación como lo sugiere la gráfica 17 de solubilidad de Zn^{2+} .



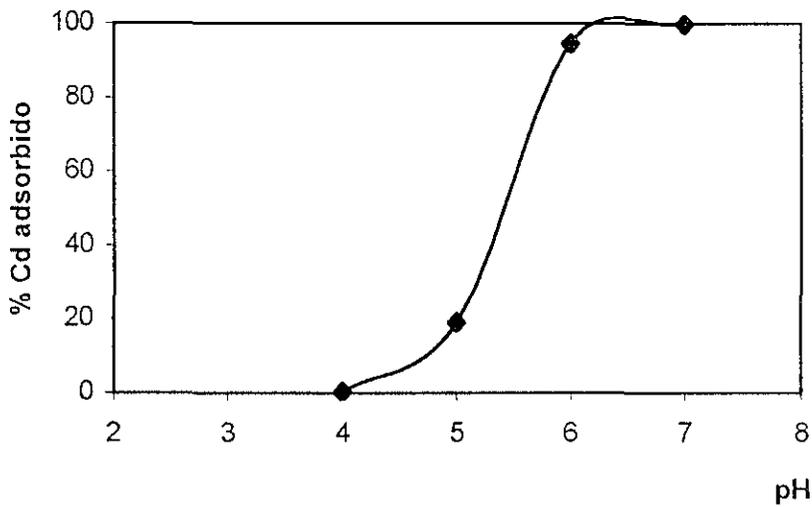
Gráfica. 12 Adsorción experimental de Zinc

pH

5.3.1 Modelación de la Adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} con MINTEQA2

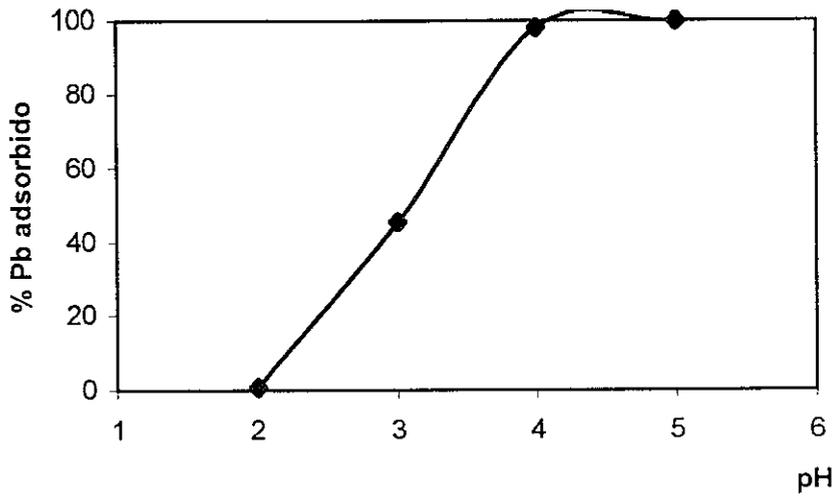


Gráfica.13 Modelación de Cu con MINTEQA2



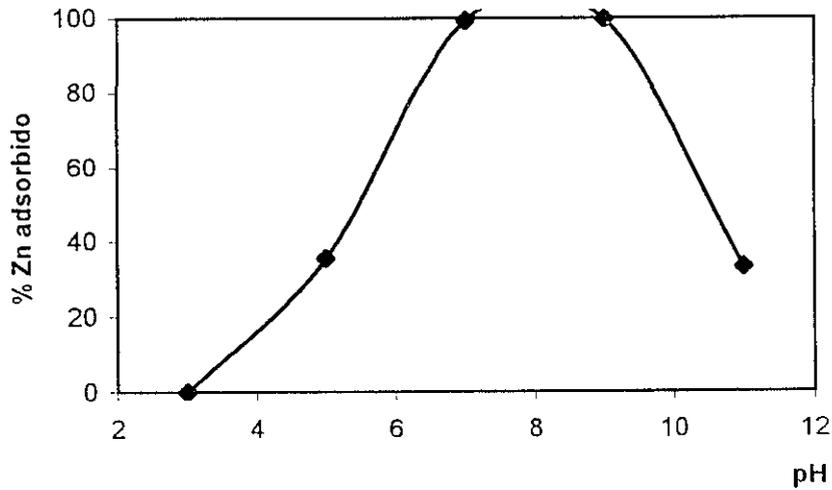
Gráfica. 14 Modelación de Cd con MINTEQA2

El Cd^{2+} presenta un porcentaje de adsorción máximo a un pH de 6



Gráfica. 15 Modelación de Pb con MINTEQA2

El Pb^{2+} presenta un porcentaje de adsorción máximo a un pH de 4



Gráfica. 16 Modelación de Zn con MINTEQA2

Discusión general

La adsorción de las especies de arsénico (arsenato y arsenito) depende del pH, la dependencia del pH en la adsorción del arsenato sobre la superficie de óxidos de hierro parece estar relacionada con el cambio en la carga de la superficie neta del óxido de hierro de positivo a negativo cuando el pH se incrementa arriba del pH_{pzc}. Cuando los valores de pH están por arriba o alrededor de 8, la carga negativa superficial neta de los óxidos de hierro puede rechazar iones cargados negativamente tales como el arsenato.

Las superficies de óxido de hierro también adsorben arsenito, los óxidos de aluminio y las arcillas de minerales adsorben arsenito y arsenato, la adsorción de arsenito en superficies de óxido de hierro tiende a decrecer cuando el pH se incrementa.

La adsorción de arsenato también puede ser afectada por la presencia de otros iones, en particular fosfato que compite por los mismos sitios de adsorción que él.

Las gráficas (13, 14, 15 y 16) obtenidas con la modelación, muestran la forma típica de adsorción de cationes.

Los experimentos de adsorción de cationes se realizaron a los valores de pH indicados en la tabla 5, durante el tiempo que duró la agitación se pudieron disolver otros minerales, tales como carbonatos (óxidos de calcio) que provocaron que el pH reportado en la gráfica no sea el pH con el que se trabajó; aunque de acuerdo con la Tab. 14 éstos se encuentran en bajos porcentajes.

El MINTEQA2 cuenta con una base de datos en donde las principales superficies de adsorción son los óxidos de hierro. Como ya se mencionó el material con el que se trabajó no está compuesto exclusivamente de óxidos de hierro, lo anterior puede ser uno de los

factores por los cuales las gráficas experimentales de adsorción de cationes no son similares a las gráficas de adsorción obtenidas con el modelado.

Las gráficas experimentales de adsorción de cationes no tienen la forma sigmoidea que les es característica, esta forma la observamos claramente en las gráficas obtenidas de la modelación con MINTEQA2 (gráficas 13, 14, 15 y 16). Lo anterior se debe básicamente a que el programa MINTEQA2 utiliza modelos electrostáticos como los mencionados en el punto 3.9 del texto y parámetros de materiales sintéticos creados en condiciones controladas por lo que su extrapolación a medios naturales resulta muy complicada.

En Schnoor, (1996) se presenta un ejemplo de modelación de adsorción de Pb^{2+} y de distribución de especies del mismo en partículas de hematita (Fe_2O_3) en un intervalo de pH de 2 a 9, utilizando parámetros como área superficial, densidad de sitios, concentración de partículas de hematita, fuerza iónica y capacitancia de la capa interna, un factor de corrección para la fuerza coulombica y constantes de acidez para la superficie de los óxidos y la constante de complejación con Pb^{2+} . Obtiene un gráfico de distribución de especies y otro de porcentaje de adsorción de Pb^{2+} en la primera gráfica se observa que el Pb^{2+} está en forma soluble desde un pH de 2 hasta 6 y en el gráfico de adsorción se observa la típica forma sigmoidea de la adsorción de cationes, la forma anterior sólo puede estar relacionada con la utilización por parte del modelo de los parámetros mencionados anteriormente.

En las gráficas de solubilidad (gráfica. 17) y de distribución de especies (gráficas 18-21) se observa que la especie del metal que se utilizó no tiene ningún problema en adsorberse a los valores de pH con los que se trabajó, a excepción del Zn en donde con un pH de 9 ya estaría formando otra especie.

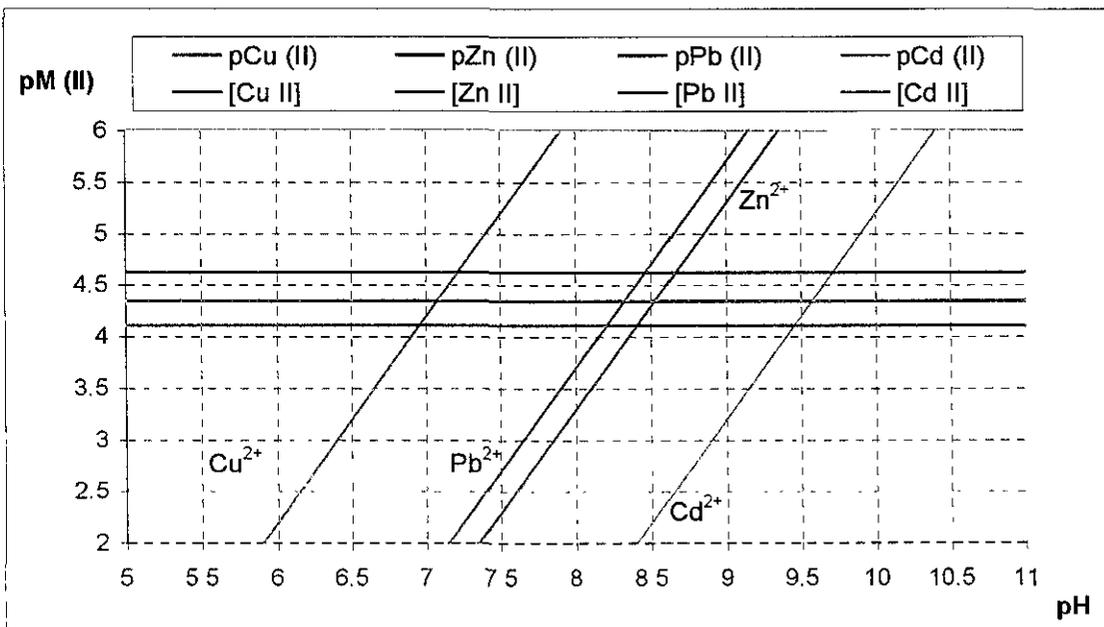
El Zn presenta un porcentaje de adsorción máximo a un pH de 7 y conforme el pH aumenta se observa una caída de la curva, el programa de modelación indica una precipitación de Zn a un pH mayor de 7 (Gráfica. 16).

La fuerza iónica tiene un efecto sobre la adsorción de diferentes adsorbatos, se sabe que si la fuerza iónica se incrementa, la adsorción del adsorbato decrece, lo cual se observó en las gráficas experimentales 7a y 8a.

6.3 Solubilidad

Se realizó un diagrama de solubilidad para los cationes utilizados en los experimentos de adsorción y poder definir en qué estado se encontrarían de acuerdo al pH. Los valores de producto de solubilidad de sales metálicas ligeramente solubles (pKs) se tomaron de Ringbom, (1979).

Metal	pKs (I= 0.1)	p [M ²⁺]
Cu ²⁺	18.2	7.87E-05
Zn ²⁺	15.3	4.59E-05
Pb ²⁺	15.7	2.41E-05
Cd ²⁺	13.2	4.48E-05



Gráfica. 17 Solubilidad de Cu, Zn, Pb y Cd

En la gráfica 17 de solubilidad las líneas horizontales representan la concentración con la que se trabajó en los experimentos de adsorción. En ella se observa a qué valores de pH los cationes involucrados estarían solubles o precipitados:

De 0 a 5.9 el Cu^{2+} estaría soluble y de 5.9 en adelante estaría precipitado

De 0 a 7.2 el Pb^{2+} estaría soluble y de 7.2 en adelante estaría precipitado

De 0 a 7.4 el Zn^{2+} estaría soluble y de 7.4 en adelante estaría precipitado

De 0 a 8.4 el Cd^{2+} estaría soluble y de 8.4 en adelante estaría precipitado

Con base en lo anterior y considerando los valores de pH con los que se trabajó en los experimentos de adsorción se esperaría que:

El Cu^{2+} a los valores de pH con los que se trabajó (3-6) no tendría problema en retenerse en la superficie del material.

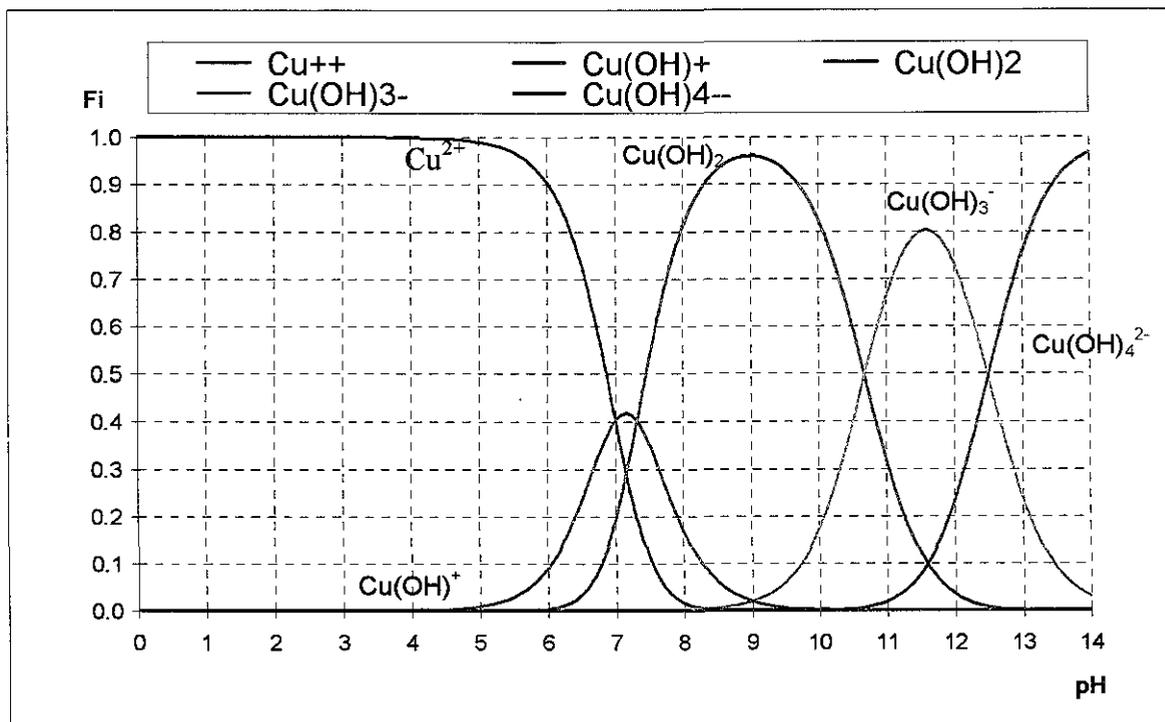
El Pb^{2+} a los valores de pH con los que se trabajó (2-5) no tendría problema en retenerse en la superficie del material.

El Zn^{2+} a pH de 3, 5 y 7 se adsorbe sin ningún problema, a pH de 9 y 11 precipitaría.

El Cd^{2+} no tendría ningún problema en adsorberse a los valores de pH en que se realizaron los experimentos (4-7).

Distribución de especies

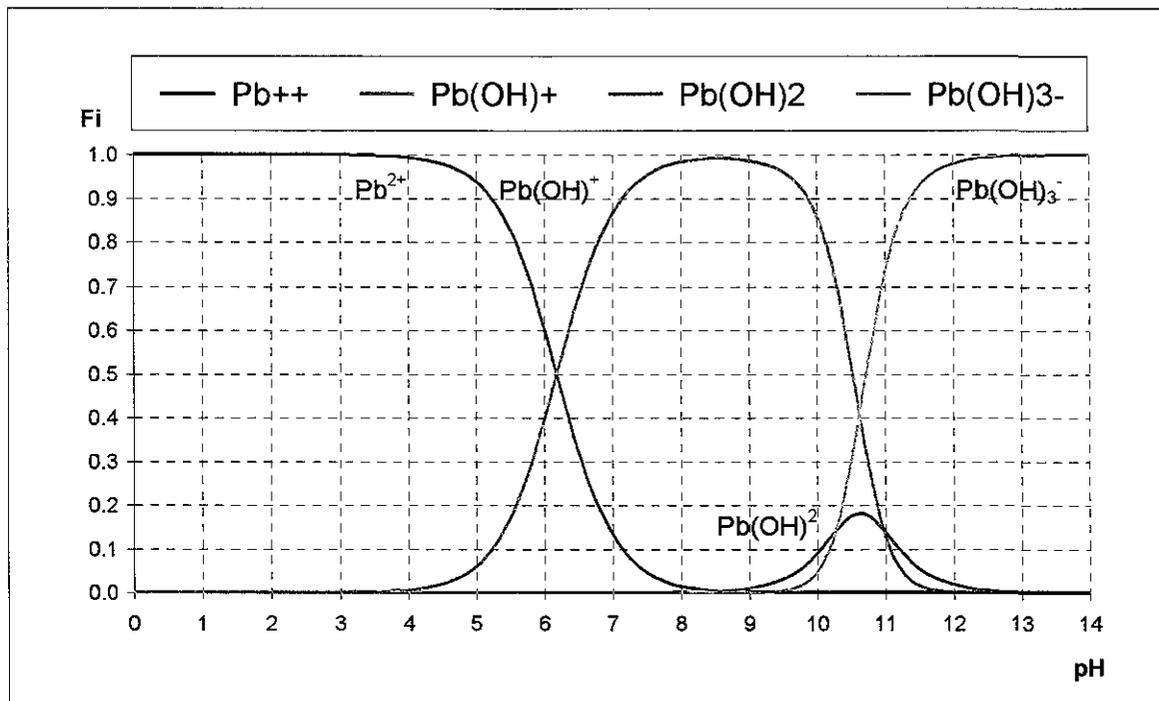
Aplicando las ecuaciones de complejación y las constantes de equilibrio citadas en Lange's, (1992) se construyeron gráficas de distribución de especies. En ellas se muestra la probabilidad de encontrar cada especie de cada uno de los cationes con los que se trabajó en los experimentos de adsorción, en un determinado valor de pH. Los diagramas de distribución de especies son útiles porque nos presentan de manera gráfica qué especie de un metal determinado puede estar soluble en un determinado valor de pH, de la gráfica 18 a la 21 se puede observar lo anterior.



Gráfica. 18 Distribución de especies de Cu^{2+}

Tabla. 9 Especies de Cu^{2+} a pH de 3, 4, 5 y 6

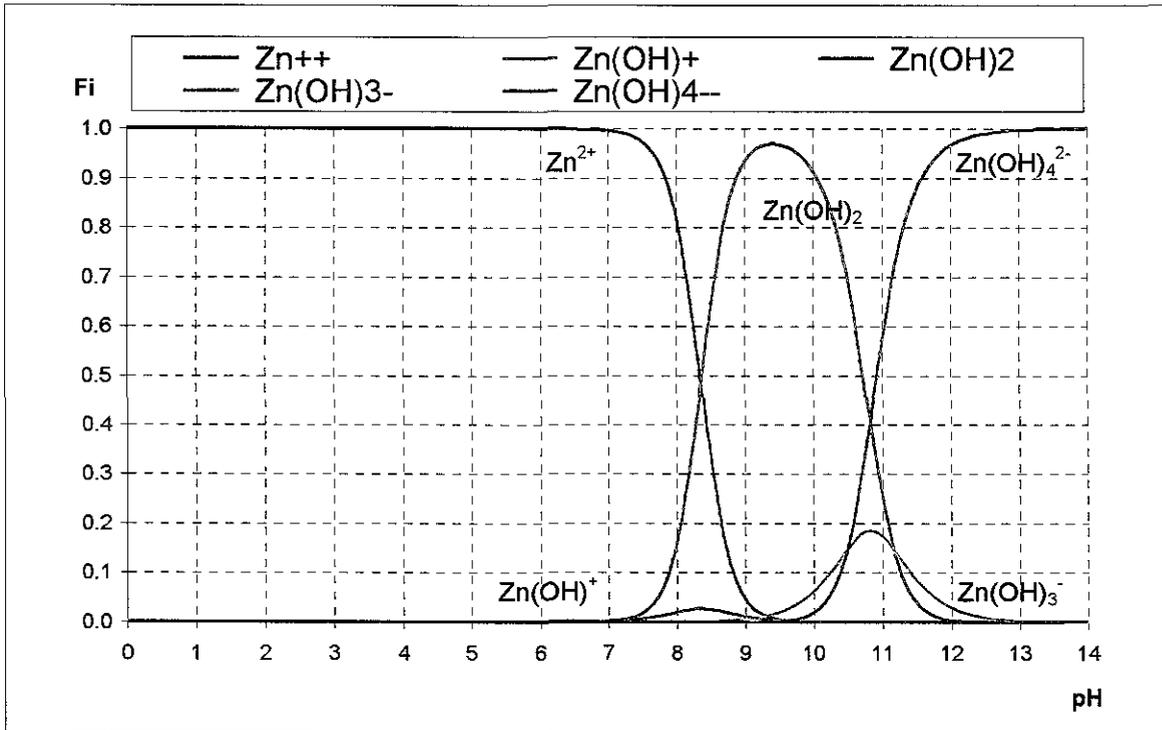
especie	% especie a pH 3	% especie a pH 4	% especie a pH 5	% especie a pH 6
Cu^{2+}	100	100	99	90
$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CuOH}^+$	0	0	1	9
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu(OH)}_2^0$	0	0	0	1
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Cu(OH)}_3^-$	0	0	0	0
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Cu(OH)}_4^{2-}$	0	0	0	0



Gráfica. 19 Distribución de especies de Pb^{2+} .

Tabla. 10 Especies de Pb^{2+} a pH de 2, 3, 4 y 5

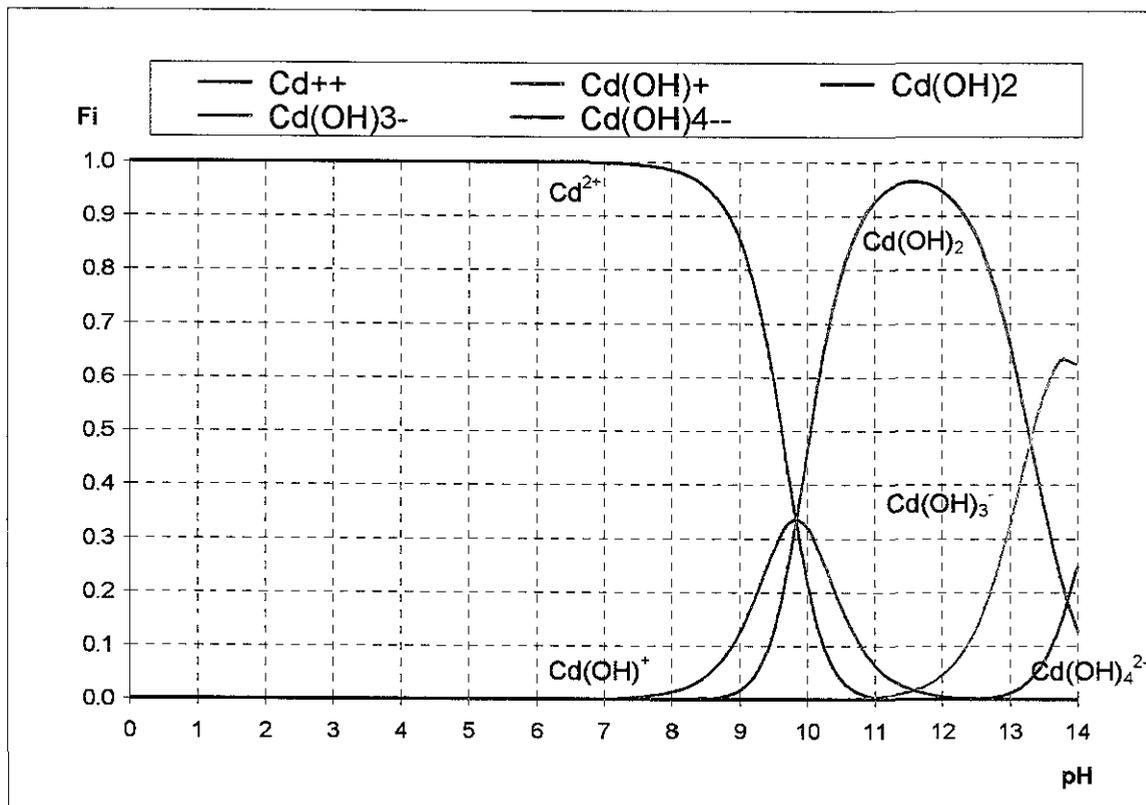
especie	% especie a pH 2	% especie a pH 3	% especie a pH 4	% especie a pH 5
Pb^{2+}	100	100	100	94
$Pb^{2+} + OH^- = PbOH^+$	0	0	0	8
$Pb^{2+} + 2OH^- = Pb(OH)_2^0$	0	0	0	0
$Pb^{2+} + 3OH^- = Pb(OH)_3^-$	0	0	0	0



Gráfica. 20 Distribución de especies de Zn^{2+} .

Tabla. 11 Especies de Zn^{2+} a pH de 3, 5, 7, 9 y 11

especie	% especie a pH 3	% especie a pH 5	% especie a pH 7	% especie a pH 9	% especie a pH 11
Zn^{2+}	100	100	99	5	0
$Zn^{2+} + OH^- = ZnOH^+$	0	0	0	2	0
$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2^0$	0	0	0	95	20
$Zn^{2+} + 3OH^- = Zn(OH)_3^-$	0	0	0	0	18
$Zn^{2+} + 4OH^- = Zn(OH)_4^{2-}$	0	0	0	0	50



Gráfica. 21 Distribución de especies de Cd²⁺

Tabla. 12 Especies de Cd²⁺ a pH de 4, 5, 6 y 7

especie	% especie a pH 4	% especie a pH 5	% especie a pH 6	% especie a pH 7
Cd ²⁺	100	100	100	100
Cd ²⁺ + OH ⁻ = CdOH ⁺	0	0	0	0
Cd ²⁺ + 2OH ⁻ = Cd(OH) ₂ ⁰	0	0	0	0
Cd ²⁺ + 3OH ⁻ = Cd(OH) ₃ ⁻	0	0	0	0
Cd ²⁺ + 4OH ⁻ = Cd(OH) ₄ ²⁻	0	0	0	0

La adsorción de cationes sobre superficies de óxidos e hidróxidos involucra la formación de ligaduras con átomos de O superficiales y la liberación de protones desde la superficie

Como se mencionó anteriormente, las investigaciones sobre adsorción se llevan a cabo en condiciones particulares, diferentes a las que ocurren en el medio natural, por lo que en este trabajo se considera que el alto porcentaje de adsorción de cationes obtenido experimentalmente en los sedimentos de la Presa de Mata está de acuerdo con lo esperado en el análisis tanto de los sedimentos (alto contenido de óxidos de fierro y silicio), con la determinación del potencial z, como con la gráfica de solubilidad y de distribución de especies y que la forma sigmoidea en la adsorción teórica la adquieren cuando entran en función los parámetros ya mencionados de los modelos electrostáticos.

6. CONCLUSIONES

Los sedimentos utilizados en estos experimentos presentan altos porcentajes de adsorción de arsénico a diferente fuerza iónica (0.1 y 0.01M), lo cual es favorable debido a que los convierte en una forma de control natural para este elemento tóxico en un área donde existió una fuerte actividad minera.

Los sedimentos utilizados en los experimentos de adsorción tienen una amplia capacidad para retener el Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en un amplio intervalo de valores de pH.

El mecanismo por el cual están siendo retenidos los cationes y aniones por los sedimentos de la planicie de la Presa de Mata se denominó adsorción, sin embargo debido a la heterogeneidad en la composición de los mismos, pueden estar ocurriendo otros procesos como el de intercambio iónico o la precipitación.

La concentración promedio en porcentaje de fósforo (0.0332) y sulfuro (0.1267) reportada en los sedimentos de la Planicie de la Presa de Mata, es favorable porque se conoce que su presencia en altos porcentajes en forma de fosfatos y sulfatos en medio oxidante compite por los sitios de adsorción con el arsénico.

El alto porcentaje de óxido de hierro encontrado en las muestras es importante debido a que es en su superficie en donde se llevan a cabo los procesos de adsorción de metales.

Debido a que la composición del material es heterogénea no se le puede atribuir únicamente a los óxidos de fierro la capacidad de retener, tanto los aniones como los cationes. En el presente trabajo se consideró que los óxidos de silicio que se encuentran inclusive en una concentración mayor, también están actuando como superficies capaces de retener cationes.

El valor de pH_{pcc} obtenido indica que la superficie de los sedimentos esta dentro del intervalo de los valores de pH_{pcc} para los óxidos de fierro y que esta determinación se consideró como representativa de un cierto porcentaje de la superficie del material.

La determinación del Pz es representativa de un cierto porcentaje de la superficie del material y su determinación estuvo influenciada por la presencia de otros materiales tales como materia orgánica.

El programa utilizado en la modelación de la adsorción de cationes y aniones involucra una serie de parametros experimentales obtenidos en condiciones controladas, mientras que el trabajo experimental con materiales naturales esta sujeto a las propiedades inherentes del mismo por lo que un comportamiento similar es difícil de obtener en ambos.

En la modelación se utilizó una sólo superficie de adsorción y se considero al elemento a modelar independiente de otros elementos es decir se considero que no había competencia situación que en el medio natural es difícil de que ocurra.

7. RECOMENDACIONES

La competencia por sitios de adsorción es importante cuando se trabaja con sistemas naturales en donde coexisten una gran variedad de iones, tal es el caso de los arseniatos y los fosfatos en donde ambos pueden adsorberse en la superficie de óxidos de aluminio y hierro, por lo anterior es conveniente realizar análisis del contenido de estos iones en el medio antes de realizar experimentos de adsorción.

La presencia de sulfuro en el medio afecta a los metales Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , inmovilizándolos al formar complejos metálicos con ellos, la presencia de los mismos se favorece en condiciones reductoras, en tal medio los oxihidróxidos de Fe y Mn se encuentran disueltos por lo que aunque éstos se encuentren en altas concentraciones no podrán servir como superficies de adsorción. Por lo anterior, es importante medir el potencial de óxido reducción de los materiales a utilizar en experimentos de adsorción.

Una vez que se ha realizado un experimento de adsorción, ya sea con cationes o aniones, la carga superficial del material con el que se realizó se ve afectada, por lo cual es conveniente llevar a cabo experimentos de potencial electrocinético con el material antes y después de los experimentos de adsorción.

Un factor determinante en la obtención del pH_{pcc} es la eliminación del CO_2 del material que se utilizó en ella, por lo cual sería conveniente reportar ese valor junto con la presión del N_2 con la que se trabajó.

Es un hecho que las concentraciones de los elementos cobre, cadmio, plomo y zinc disminuyen en el agua de la Presa de Mata por lo cual, sería importante en trabajos posteriores realizar un muestreo y análisis de la composición química de los sedimentos de la presa de Mata con el fin de determinar en que medida están contribuyendo con la adsorción de los metales mencionados.

Dentro del contexto anterior, sería importante también analizar con mayor detalle el porcentaje de arcilla y humus que contienen los sedimentos de la Planicie de la Presa de Mata para poder determinar su grado de participación en la retención de contaminantes y su influencia en la determinación del Pz.

8. REFERENCIAS

Allison J, Brown D, Novogradac K. 1991. Miteqa2/Prodefa2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. Pp 24-30

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

Arnold T, Zorn T, Bernhard G, Nitsche H. 1998 Sorption of uranium (VI) sobre filita. Chemical Geology 151 129-141

Buchanan, L.J., 1980 Ore controls of vertically stacked deposits, Guanajuato, México: Society of Mining Engineers, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Preprint 80-82, 27 p.

Carrillo A, Drever J. 1998 Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, Mexico. Environmental Geology 35 (4) 251-257

Carta topográfica 1988 "Guanajuato" escala 1:50 000 clave F14 C43

CRM (Consejo de Recursos Minerales), 1992 Monografía Geológico Minera del Estado de Guanajuato. Secretaria de Energía Minas e Industria Paraestatal. Subsecretaria de Minas e Industria Básica. Pp 27-59

-
- Cornell R, Schwertmann U. 1996 The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. VCH. Alemania. Pp 2, 210
- Davis J, Coston A, Kent D, Fuller C. Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages. Environ. Sci. Technol. 1998, 32, 2820-2828
- Drever, 1997. The Geochemistry of Natural Waters Surface and Groundwater Environments. Third Edition. Prentice Hall. USA Pp. 90-105
- Dzombak D, Morel F. 1989. Surface Complexation Modeling Hydrrous Ferric Oxide. John Wiley & Sons. USA Pp. 90-95, 107, 111, 125, 149, 200 y 213.
- EPA. 1994. Método 7062. Antimony and Arsenic Atomic Absorption, Borohydride reduction. USEPA. Revisión 0, Septiembre de 1994.
- Eurachem, 1998. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to *Method Validation and Related Topics*. 62 páginas.
- Everett A. 1998. Adsorption of Metals by Geomedia Variables, Mechanisms, and Model Applications. Academic Press. USA Pág. 2
- Griffin et al. 1986. Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal, sixth volume ASTM Publication Pp. 390-408

- Harris D. 1992. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Iberoamericana México. Pp 753-774
- Hutchinson T and Meema K, 1997. Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment. Scope 31. John Wiley & Sons. Great Britain 175-185
- Kesler S. 1994. Mineral Resources Economics and the Environment. Macmillan College Publishing Company. Ontario Canadá. Pp.1, 10
- Kellner R, Mermet J.-M, Otto M, Widmer H. 1998. Analytical Chemistry. Wiley-VCH France Pp 465
- Kinniburgh D, Jackson M, Syers J. Soil Sci. Soc. Am. J. 1976 Vol. 40, 796
- Koretsky C. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. Journal of Hidrology. 2000, 230, 127-171
- Lange's. 1992. Handbook of chemistry 40 ed. McGrawHill N.Y. USA Pp 8.83-8.84
- Magnus B, 1994. Toxic Substances in the Environment. John Wiley & Sons, Inc. N.Y. USA Pág. 9
- Manahan S, 1990. Toxicological Chemistry A Guide to Toxic Substances in Chemistry. Lewis Publishers. Inc. USA 93-111
- Martínez-Reyes J, 1992. Mapa Geológico de la Sierra de Guanajuato con Resumen de la Geología de la Sierra de Guanajuato. UNAM-IG. México. D.F.

Mohamed A, Antia H, 1996. Geoenvironmental Engineering. Elsevier Science. Nueva Zelandia Pp 85-97

Müller B, Sigg L, Journal Aquatic Sci. 1990 Vol. 52, 75

Nikolaidis N, Cheeda P, Lackovic J, Carley R, 1996. Framework for the Development of Mobility Based Cleanup Standard for Heavy Metal Contaminated Soils. Technical Report ERI-96.05, Environmental Research Institute, The University of Connecticut, Storrs, CT

Parks G. Advances in Chem. Ser. 1967. Vol. 67, 121

Parks G, Bruyn P. J. Phys. Chem. 1962 Vol. 66, 967

Petrangeli M, Daule Y, Troia B and Majone M. Adsorption of lead at Variable pH onto a Natural Porous Medium: Modeling of Batch and Column Experiments. Environmental Science & Technology. Vol 33. 1999. Pp 4457-4464

Pierce M, Moore C, Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous iron hydroxide. Water Res. 1981. Vol. 16 Pp 1247-1253

Randall J, Saldaña E, Clark K. Exploration in a Volcano-Plutonic Center at Guanajuato, México. Economic Geology. Vol.89.1994. Pp.1722-1751.

Raven P, Jain A, Loeppert R. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. *Environmental Science & Technology*. Vol. 32, No. 3 344-349

Ringbom A, 1979. Formación de complejos en Química analítica. Primera edición española. Alhambra, S. A. España. Pp 395-402

Ripley E, Redmann R, Crowder A, 1996. *Environmental Effects of Mining*. St. Lucie Press. Pp. 9-45

Sadiq M,. Arsenic Chemistry in soils: An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. Vol. 93: 117-136, 1997

Schnoor J, 1996. *Environmental Modeling Fate and Transport of Pollutants in Water, Air and Soil A Wiley Interscience Publication*. John Wiley & Sons. Inc. Pp 382-452

Skoog D, Leary J. 1994. *Análisis Instrumental*. McGrawHill México. Pp 274

Stumm W, Morgan J. 1996. *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Third Edition. Wiley Interscience. USA.

Sun X, Doner H. Adsorption and Oxidation of Arsenite on Goethite *Soil Science* Vol. 163 No. 4 278-287

Sposito G. On points of Zero Charge. *Environmental Science & Technology*. Vol. 32 No. 19. 1998 Pp 2815-2819

SPP (Secretaría de Programación y Presupuesto) 1980. *Síntesis Geográfica de Guanajuato*. Pp 29-31

Thibodeaux L, 1996. *Environmental Chemodynamics. Movement of Chemicals in Air, Water, and Soil*. John Wiley & Sons, Inc. N.Y. US Pp 57-59

9. GLOSARIO

Ácido fúlvico, se refiere a una mezcla de compuestos orgánicos (polifenoles, benzenos, ácidos carboxílicos, carbohidratos y polisacáridos, con un peso molecular entre 200-5000 Daltones con una media de aproximadamente 500 Daltones, la fracción es soluble a un pH de 2 y también en alcohol.

Adsorción electrostática, es la atracción entre iones cargados positivamente en la solución y una carga superficial negativa, o entre un anión en solución y una superficie cargada positivamente.

Área superficial, es el área superficial de unidad de masa de material expresada usualmente como $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, existe una relación inversa entre el área superficial y el tamaño de la partícula.

Difusión, es un proceso molecular que involucra un movimiento aleatorio que permite que un metal sea transportado en ausencia de un flujo denso en la dirección de un gradiente de concentración.

Electrolito de fondo, es una solución de sal en donde los iones no interaccionan fuertemente con la superficie.

Exactitud del método, expresa la cercanía de un resultado a un valor verdadero, implica una comparación de la media de resultados del método contra valores conocidos (referencia).

Intervalo lineal (IL), al interior del IT se identifica el intervalo lineal por medio de parámetros de la recta, inspección visual, análisis de residuales, pruebas de bondad de ajuste, para verificar linealidad se requieren al menos 6 a 10 concentraciones diferentes.

Intervalo de trabajo (IT), intervalo de valores sobre los cuales se puede aplicar el método, incluye Límite inferior, definido por LD o LC. Límite superior, definido por las limitaciones propias de la capacidad de respuesta del instrumento.

Límite de Detección (LD), es la concentración mínima de analito o valor de la propiedad que puede ser detectada con confianza por un método Eurachem, 1998.

Límite de Cuantificación (LC), es la concentración mínima de analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad.

Muestreo aleatorio simple, en él los puntos de muestreo de toda la población, se eligen de tal forma, que cualquier combinación de n unidades, tenga la misma probabilidad de ser seleccionada, por lo que se requiere tener identificadas todas las unidades de muestreo que componen la población de estudio y llevar a cabo la selección del número de sitios preestablecido haciendo uso de tablas de números aleatorios.

10. ANEXOS

ANEXO I. Toxicología

La importancia de estudiar el destino de los contaminantes está en relación al grado de afectación que dicho contaminante pueda tener en el medio. De acuerdo con Magnus, (1994) el efecto de un agente químico sobre un organismo individual se manifiesta mediante síntomas que describen su toxicidad, pero el efecto de un contaminante sobre el ecosistema no siempre puede ser predecido de la misma manera, debido a que los efectos tóxicos sobre las poblaciones frecuentemente difieren grandemente entre especies.

Todos los metales pueden ser tóxicos si se presentan en exceso en un organismo, algunos como el Zn son esenciales en cantidades trazas, el Se y el Cu son esenciales también pero se requieren en menor cantidad que el Zn.

Los metales en el cuerpo humano casi siempre están en una forma oxidada o químicamente combinados.

Cadmio, junto con el Hg y el Pb es uno de los tres grandes metales pesados, es un constituyente de depósitos de Pb y Zn, se encuentra como ion Cd^{2+} , en la Tabla periódica se encuentra abajo del Zn, por lo que puede sustituirlo ocasionando errores en procesos metabólicos, el riñón es el órgano más sensible al envenenamiento por Cd, el Cd es un elemento altamente acumulativo, con una vida media en el cuerpo humano estimada

entre 20-30 años, afecta también al pulmón por inhalación de polvos y humos de óxidos de cadmio, el cual ocasiona neumonitis caracterizada por edema y necrosis del epitelio.

El cadmio se encuentra en altas concentraciones en horizontes superiores de suelos contaminados por operaciones de fundidoras, en donde su concentración decrece con la profundidad debido a que el Cd es un elemento casi inmóvil en el suelo. Suelos contaminados con operaciones de fundición en el pasado podrían tener altas concentraciones, bajo condiciones reductoras el Cd es substancialmente menos soluble en la solución del suelo que bajo condiciones oxidantes.

Plomo, el Pb inorgánico existe en compuestos químicos en estados de oxidación 2+ y 4+, los compuestos de Pb (II) son predominantemente $Pb^{2+}SO_4^{2-}$. El Pb es un contaminante atmosférico común y la absorción a través del tracto respiratorio es la ruta más común de exposición humana, el daño más grave de exposición pulmonar viene de la inhalación de muy pequeñas partículas de óxidos de Pb, carbonatos de Pb, fosfatos y sulfatos. Otra gran ruta de absorción de Pb es el tracto gastrointestinal, muchas de las partículas de Pb son depositadas sobre el suelo y retenidas eventualmente, llegando a mezclarse dentro de la capa superficial. El Pb acumulado en la superficie del suelo puede ser tomado directamente por semillas, animales y por microorganismos del suelo. Petrangeli (1999) describió la adsorción de Pb sobre un medio poroso natural heterogéneo encontrando que a bajos valores de pH la adsorción de Pb puede ser representada por un solo sitio, mientras que a valores de pH más altos se requieren de dos sitios de importancia comparable.

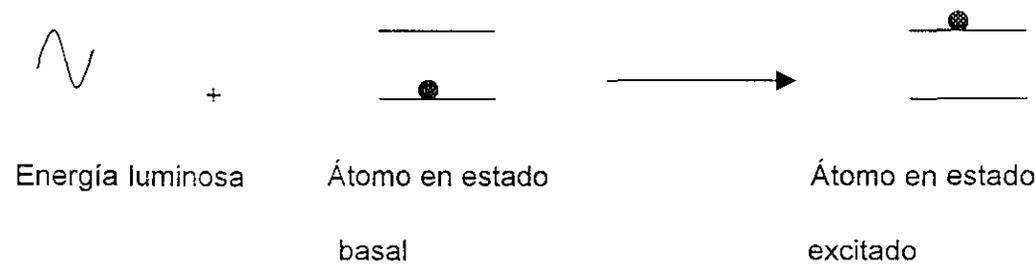
Arsénico, se encuentra en los estados de oxidación 3+ y 5+ y en compuestos inorgánicos el estado de oxidación 3+ es el más tóxico, es bien conocido por sus efectos nocivos en el ambiente y en el hombre, también se sabe que el arsénico por acción de las bacterias

puede ser convertido a formas metiladas más tóxicas que las inorgánicas. Los depósitos de arsénico son raros, aunque forma importantes minerales sulfurados, incluyendo arsenopirita, realgar, orpimento, enargita y tennantita, es común en casi todos los tipos de depósitos de oro hidrotermal, se encuentra en venas con cobalto, níquel y plata en depósitos del tipo cobalto-plata (Kesler, 1994). El As tiene similitud química con el fósforo por lo que bioquímicamente actúa como coagulador de proteínas, forma complejos con enzimas e inhibe la producción de ATP, puede ser adsorbido por vía gastrointestinal y pulmonar (Manahan, 1990). El Arsénico es conocido por su toxicidad en animales y humanos. Existen numerosas publicaciones sobre la adsorción de As en diferentes superficies minerales (Carrillo, 1998), se sabe que los óxidos / hidróxidos de Fe son muy buenos substratos de adsorción para el As en condiciones de pH y estado de oxidación específicas, de tal manera que se convierten en un material de control natural.

ANEXO II. Métodos Analíticos

La absorción atómica es una técnica analítica que implica la absorción de energía luminosa por átomos en estado basal. Un átomo se encuentra en estado basal cuando su nivel de energía es el más bajo (E_0). Cada elemento tiene un arreglo de niveles energéticos, por lo que cada elemento tiene un arreglo de longitud de onda definido, en donde absorbe energía.

Si un haz de luz de determinada longitud de onda incide sobre un átomo libre en estado basal, el átomo puede absorber energía y pasa al estado excitado, en un proceso conocido como absorción atómica. Este proceso se ilustra en la siguiente figura:



Características del método de atomización por generador de hidruros

El estado óptimo para la formación de hidruros es el trivalente, por lo que se requiere un pretratamiento de la muestra para llevarlo a este estado, en él se utilizan los reactivos mencionados a continuación:

- HCl, ayuda si hay niveles excesivos de analito o se encuentran metales interferentes en las muestras no diluidas.
- urea para disminuir el efecto del ácido nítrico adicionado para la digestión,

- KI para reducir el arsénico a su estado trivalente, As (III).

Las muestras se aforan y se dejan en reposo mínimo de una hora luego de lo cual, las muestras están listas para la determinación de la concentración de As.

El As (III) es convertido a hidruro volátil (arsina, AsH_3), usando el hidrógeno producido por la reacción de una muestra acidificada con el borohidruro (NaBH_4) en un generador de hidruros de flujo continuo. Con este accesorio, se mezclan consecutivamente la muestra, el ácido (HCl) y el NaBH_4 , acarreados por nitrógeno. La reacción para la formación de hidruros se efectúa mientras la mezcla fluye a través de una espiral de reacción que conduce al separador gas-líquido. Durante la reacción se genera hidrógeno, que ayuda a la generación del hidruro del líquido, dentro del gas nitrógeno. El gas se separa del líquido dentro del separador gas-líquido. En este punto, entra otro flujo de nitrógeno para asegurar que la corriente de gas no esté saturada con vapor de agua. Los hidruros son barridos del separador a una celda de absorción de cuarzo que está alineada en el camino óptico del haz de luz de la lámpara de cátodo hueco de As del espectrofotómetro de absorción atómica a través del mecanismo de ajuste del quemador.

La celda de cuarzo es calentada por una flama aire / acetileno, en donde se descomponen los hidruros. La absorción resultante de la radiación de la lámpara de As es proporcional a la concentración de As de la muestra.

Plasma acoplado inductivamente (ICP)

Una fuente de plasma acoplado inductivamente, consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente con argón con un caudal total

comprendido entre 11 y 17 L/min. El diámetro del tubo más grande es aproximadamente de 2.5 cm. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción refrigerada por agua, alimentada por un generador de radiofrecuencias capaz de producir una potencia de 2kW a unos 27 MHz. La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan entonces con el campo magnético oscilante que se produce por la bobina de inducción. Esta interacción hace que los iones y los electrones dentro de la bobina se muevan en trayectorias anulares cerradas, el calentamiento óhmico es una consecuencia de la resistencia a este movimiento. La temperatura del plasma así formado, es suficientemente elevada como para hacer necesario el aislamiento térmico del cilindro externo de cuarzo. Para lograr este aislamiento, se hace fluir argón en forma tangencial alrededor de las paredes del tubo. El flujo tangencial enfría las paredes interiores del tubo central y centra el plasma radialmente (Skoog D, Leary J.1994)

Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica analítica instrumental para el análisis de elementos en sólidos y líquidos con un mínimo de tratamiento de la muestra, la muestra es irradiada con rayos X. Los átomos en la muestra son excitados y pueden emitir rayos X característicos. La energía característica de estos rayos X es diferente para cada elemento. Esto forma la base para un análisis cualitativo. El número de rayos X característico de un cierto elemento es proporcional a su concentración y provee la base para un análisis cuantitativo (Keller R, et al. 1998).