



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESPECIACIÓN QUÍMICA EN LIXIVIADOS ÁCIDOS DE
JALES GENERADOS EN PRUEBAS DE
LABORATORIO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

LUCÍA SARAHÍ LÓPEZ ALFARO



MÉXICO, D. F.

2011



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE Profesora: María del Carmen Durán Domínguez
VOCAL Profesor: Rodolfo Torres Barrera
SECRETARIO Profesora: Landy Irene Ramírez Burgos
1ER SUPLENTE Profesor: Rolando Salvador García Gómez
2DO. SUPLENTE Profesora: Marisela Bernal González

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio E-301, E-302 y E-303 Laboratorio de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental, Edificio E, Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:



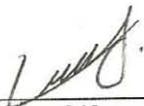
Dra. Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

SUPERVISOR TÉCNICO:



Dra. María del Refugio González Sandoval

SUSTENTANTE:



Lucía Sarahí López Alfaro



Agradecimientos

La realización de este trabajo de tesis fue posible gracias al apoyo de las siguientes instituciones y/o programas:

-La **Universidad Nacional Autónoma de México**, mi *Alma Mater*, es invaluable la aportación que me deja a través de mi formación desde la media superior y yo espero algún día devolverle un poco a través del desempeño de mi profesión.

-El **Laboratorio de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental**, de la Facultad de Química de la UNAM, y todo el personal que en él labora. Por permitirme realizar el servicio social, estancia académica y proyecto de tesis en sus instalaciones.

-La mina cooperante ubicada en Tizapa, Estado de México. Por permitir las visitas a la mina por parte del personal del LIQAYQA y así obtener muestras e información para el desarrollo de éste y otros trabajos.

-Así mismo, se obtuvo financiamiento parcial por parte de la UNAM, a través del proyecto PAPIIT Clave 105407 y de los proyectos PAPIME Clave PE101709 y PE100807 otorgados por la DGAPA.

-Al programa “Ayudantes de Investigación Nacional Nivel III o Emérito” brindado por el Sistema Nacional de Investigadores (SNI), por la beca otorgada durante un año a fin de realizar mis actividades de investigación de tesis.

-Al Sub-Programa 127 “Formación Básica en Investigación” del Departamento de Superación Académica de la Facultad de Química de la UNAM; por el apoyo al otorgarme el nombramiento por un año como Ayudante de profesor tipo B, siendo miembro del personal académico y obteniendo así los beneficios de los mismos.

Así mismo quiero dar un especial agradecimiento a la Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa, tutora académica de este trabajo, por su apoyo y asesoría en el mismo, por proponerme como candidata para recibir el apoyo de las instituciones y programas antes mencionados y por su invaluable orientación para el término de esta tesis.

Agradezco también a la M. en A.I. Landy Irene Ramírez Burgos por ser mi asesora durante el servicio social y estancia académica, por su orientación y apoyo así como por las aportaciones hechas a la revisión de este trabajo de tesis al ser miembro del jurado.

Se reconoce así mismo a la Dra. María del Refugio González Sandoval, asesora técnica de este trabajo, por todas sus aportaciones a esta investigación y previos a la misma, por la información brindada y ser la persona que me acercó en un principio al estudio de los residuos mineros.

Agradezco a los distinguidos profesores miembros del jurado de este trabajo, además de los mencionados, primeramente por aceptar ser parte del mismo y segundo, por las aportaciones realizadas:

Dr. Rodolfo Torres Barrera
M en C. Rolando Salvador García Gómez
Dra. Marisela Bernal González

También agradezco al M en I. Jorge Luis de Jesús Mosco por todas las aportaciones y orientación hechas a este trabajo gracias a que formamos parte de un proyecto común.



Dedicatorias

A Dios,

por darme vida y salud, y así poder llegar a culminar esta etapa. Espero me permita vivir muchas más.

A mis padres,

Rigoberto López y María Piedad Alfaro: les doy las gracias y les dedico este trabajo por darme la vida, criarme, educarme, aconsejarme, en pocas palabras, por ser mis padres y todo lo que ello implica. Pero también, porque a pesar de todo nunca dejaron de creer en mí aún cuando yo lo hacía. Toda la vida no me alcanzará para agradecerles.

A mi hermana Mariel,

porque no pretendo ser un ejemplo de vida para nadie, pero ella lo ha sido para mí, por ser la alegría de mi casa, mi eterna compañera y amiga.

A mis abuelos,

maternos y paternos, son la razón de que mis padres y yo nos encontremos en este mundo, me siento muy afortunada de que Dios me bendiga con su la presencia de los cuatro en esta vida.

A mi tía Enriqueta López, así como a mis padrinos Adriana López y Noé Sánchez, por su cariño y apoyo durante toda mi vida.

A Mario Espinosa, por compartir ésta como muchas otras experiencias de mi vida, por su cariño, grata compañía y por las enseñanzas que sin proponérselo me ha dado.

Un especial agradecimiento a mis amigos de toda la vida, pero sobre todo a aquellos que me acompañaron durante mis estudios de Ingeniería Química: Lucero, Cedric, Guillermo, Jorge, Adriana, Myrna, Erick, Carlos, Enrique (Kikín), Gilma, Elizabeth, Brizeida, Víctor Monroy, Víctor Lázaro, Yoana, Cinthia, Sandra, Emmanuel, Daniel (Don), Geovani Laurabaquio, Giovanni Vázquez, Elva, Gerardo, David, Raúl, Héctor y todos los colegas que hicieron de mi estancia en la Facultad de Química una experiencia que no cambiaría por nada, por la ayuda en las materias, por la amistad, esta carrera no la hubiera hecho sin ustedes.

Por último pero no menos importante agradezco a mis compañeros del LIQAyQA: Jorge Luis, Daniel, las dos Cuquis, Demetrio, Angélica, Eli, Diana, José Manuel, Paulina, las Lupitas, Leonel y Sonia; por su amistad, compañerismo, apoyo y hacer de mi "lugar de trabajo" un lugar muy ameno.

*A todos y cada uno de ustedes, gracias.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"*



Índice general

RESUMEN.....	11
ABSTRACT.....	12
GLOSARIO.....	13
NOMENCLATURA.....	16
Capítulo 1 : INTRODUCCIÓN.....	17
1.1 Revisión general.....	17
1.2 Planteamiento del problema.....	18
1.3 Hipótesis.....	20
1.4 Objetivo general.....	20
1.5 Metas.....	20
1.6 Alcances y limitaciones.....	21
Capítulo 2 : FUNDAMENTACIÓN Y ANTECEDENTES.....	22
2.1 Procesos de concentración de minerales en la mina.....	22
2.2 Mineralogía de los jales.....	23
2.3 Efluentes líquidos y lixiviados: la generación de drenajes ácidos de mina...	25
2.4 Reacciones de oxidación y disolución de los minerales presentes en los jales.....	27
2.4.1 Reactividad en los jales.....	27
2.4.2 Oxidación de sulfuros.....	28
2.4.3 Disolución y poder de neutralización de minerales.....	33
2.5 Características generales de arsénico (As), cadmio (Cd), hierro (Fe) y zinc (Zn).....	35
2.5.1 Arsénico (ATSDR, 2000).....	36
2.5.2 Cadmio (Ruiz-López, 2009).....	37
2.5.3 Hierro.....	39
2.5.4 Zinc.....	40
2.5.5 Límites máximos permisibles.....	41



2.6 Celdas de humedad como método de predicción del potencial de generación de drenajes ácidos de mina, DAM	43
2.6.1 El método de prueba propuesto por la ASTM	44
2.6.2 Diseño de reactores tipo celdas de humedad	46
2.7 Especiación química	48
2.7.1 Programas de cómputo para el cálculo de las concentraciones de las especies.....	50
2.7.2 PHREEQC	51
2.8 Principios fisicoquímicos de termodinámica de soluciones	55
2.8.1 El principio de actividad	55
2.8.2 Teoría de Debye-Hückel de soluciones iónicas diluidas	56
2.8.3 Equilibrio en soluciones iónicas	58
Capítulo 3 : METODOLOGÍA	60
3.1 Obtención de lixiviados de celdas de humedad	60
3.2 Cuantificación de la concentración de sulfatos en lixiviados	61
3.3 Estabilización y disposición final de los residuos generados en la determinación de sulfatos	61
3.4 Especiación química de lixiviados	65
Capítulo 4 : RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
4.1 Determinación de la especiación de metales utilizando el programa conocido como PHREEQC	67
4.2 Contenido total de metales.....	86
4.3 Índices de saturación	88
4.4 Análisis estadístico.....	90
4.5 Propuestas de remoción de metales en lixiviados a nivel de laboratorio .	91
Capítulo 5 : CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	93
5.1 Conclusiones.....	93
5.2 Recomendaciones.....	94
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
ANEXO I: TÉCNICAS ANALÍTICAS	106



ANEXO II: PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS Y CONCENTRACIÓN DE SULFATOS DE LIXIVIADOS OBTENIDOS DE LAS CELDAS DE HUMEDAD	110
ANEXO III: HOJAS DE SALIDA DEL PROGRAMA PHREEQC	116
ANEXO IV: TABLAS DE ESPECIACIÓN QUÍMICA PARA As, Cd, Fe y Zn....	122



Índice de figuras

Figura 1.1 Producción de metales en México (INEGI, 2005)	18
Figura 2.1 Diagrama de flujo de proceso de la mina en estudio.....	23
Figura 2.2 Esquema de una celda de humedad (Mills, 1998 en Redes internacionales)	44
Figura 2.3 Esquema de una celda de humedad para jales (González-Sandoval, 2010)	47
Figura 2.4 Fotografías de la celda de humedad: Vista superior y vista lateral utilizada para la generación de drenajes ácidos en pruebas de laboratorio	47
Figura 2.5 Riego de celda para generación de lixiviado	48
Figura 3.1 Muestras de lixiviados ácidos y espectrofotómetro utilizado	61
Figura 3.2 Formación de flóculos y filtrado.....	63
Figura 3.3 Diagrama de flujo de la estabilización de residuos de la determinación de sulfatos.....	64
Figura 3.4 Hojas de entrada en el programa PHREEQC para el cálculo de la especiación	66
Figura 4.1 Valores de pH contra ciclo para celdas con un día de periodo húmedo (González, 2010).....	68
Figura 4.2 Valores de pH contra ciclo para las celdas con cuatro días de periodo húmedo (González, 2010).....	69
Figura 4.3 Diagrama de especiación para As en intervalo de pH 2.00-2.99	70
Figura 4.4 Diagrama de especiación para As en intervalo de pH 3.00-3.99	70
Figura 4.5 Diagrama de especiación para As en intervalo de 4.00-4.99	71
Figura 4.6 Diagrama de especiación para As en intervalo de 5.00-5.99	71
Figura 4.7 Formas protonadas de arsénico (III) a varios valores de pH (Ngai, 2002)	72
Figura 4.8 Formas protonadas de arsénico (V) a varios valores de pH (Ngai, 2002)	73
Figura 4.9 Diagrama Eh-pH de las especies de arsénico en estado acuoso en un sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25°C y un bar de presión total (Ngai, 2002).....	74



Figura 4.10 Diagrama de especiación para Cd en intervalo de pH 2.00-2.99	75
Figura 4.11 Diagrama de especiación para Cd en intervalo de pH 3.00-3.99	76
Figura 4.12 Diagrama de especiación para Cd en intervalo de pH 4.00-4.99	76
Figura 4.13 Diagrama de especiación para Cd en intervalo de pH 5.00-5.99	77
Figura 4.14 Diagrama de equilibrio Eh-pH para el sistema Cd-H ₂ O a 25°C (Pourbaix, 1974).....	78
Figura 4.15 Diagrama de especiación para Fe.....	79
Figura 4.16 Diagrama de especiación para Fe en intervalo de pH 2.00-2.99	79
Figura 4.17 Diagrama de especiación para Fe en intervalo de pH 3.00-3.99	80
Figura 4.18 Diagrama de especiación para Fe en intervalo de pH 4.00-4.99	80
Figura 4.19 Diagrama de especiación para Fe en intervalo de pH 5.00-5.99	81
Figura 4.20 Diagrama Eh-pH para Fe a 25°C para sustancias disueltas (Pourbaix, 1974)	83
Figura 4.21 Diagrama de especiación para Zn intervalo de pH 2.00-2.99	84
Figura 4.22 Diagrama de especiación para Zn intervalo de pH 3.00-3.99	84
Figura 4.23 Diagrama de especiación para Zn intervalo de pH 4.00-4.99	85
Figura 4.24 Diagrama de especiación para Zn intervalo de pH 5.00-5.99	85
Figura 4.25 Diagrama Eh-pH para el sistema Zn-H ₂ O a 25°C (Pourbaix, 1974) ...	86



Índice de Tablas

Tabla 2.1 Reacciones de disolución y neutralización de minerales.....	34
Tabla 2.2 Ejemplo de metales esenciales y tóxicos	35
Tabla 2.3 NOM-001-SEMARNAT-1996. Intervalo de límites máximos permisibles mensuales y diarios para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales para As, Cd y Zn (DOF, 2003a).....	41
Tabla 2.4 NOM-002-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles mensuales, diarios e instantáneos para descargas de aguas residuales en sistemas de alcantarillado urbano o municipal, para As, Cd y Zn (DOF, 2003b)	42
Tabla 2.5 NOM-052-SEMARNAT-1993. Características del lixiviado PECT que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente. Valores para As y Cd (DOF,1993)	42
Tabla 2.6 Límites máximos permisibles para As, Cd, Fe, Zn establecidos por la NOM-127-SSA1-1994: Agua para uso y consumo humano (DOF, 1995)	43
Tabla 2.7 Condiciones de operación de las celdas de humedad	48
Tabla 4.1 Concentración total de metales analizados y relación con respecto a las Normas Oficiales Mexicanas (DOF, 1993, 1995, 2003a, b)	87
Tabla 4.2 Intervalos de índices de saturación para especies minerales	89
Tabla 4.3 (Cont) Intervalos de índices de saturación para especies minerales	90



RESUMEN

Debido a su proceso de concentración de minerales, las minas generan grandes cantidades de residuos en forma de arenas muy finas conocidas como “jales”, muchos de los cuales contienen pirita (disulfuro de hierro). Estos jales pueden producir drenajes ácidos que contienen metales pesados, a causa de la lixiviación provocada por las reacciones naturales de oxidación. Para evaluar los cambios fisicoquímicos en jales sometidos a condiciones variables de “intemperización” se montaron celdas de humedad y se obtuvieron lixiviados en un trabajo previo. El objetivo de esta investigación fue determinar la especiación química de los metales que se encuentran en los lixiviados ácidos generados en esas pruebas de laboratorio a partir de las concentraciones de los mismos y parámetros experimentales como concentración de sulfatos, valor de pH, conductividad eléctrica y temperatura, utilizando como herramienta el paquete de cómputo para cálculos geoquímicos conocido como PHREEQC (pH Redox Equilibrium in C programming language). Para ello se hizo la determinación de la concentración de sulfatos por turbidimetría, también se seleccionaron los datos de entrada para el paquete de cómputo según las condiciones de operación de las celdas. Se realizaron 180 corridas en el programa, de las cuales se seleccionaron 48 cuyo error de balance de carga fue menor a 15%. Estas corridas se agruparon por su valor de pH de 2 a 5 y se determinó su especiación química para As, Cd, Fe y Zn. Por último, se comparó la concentración total de estos elementos con la normativa oficial mexicana que hace referencia a descarga de aguas, clasificación de un residuo peligroso y agua para consumo humano. El arsénico se presentó en más de un 80% del total como As(V), el cadmio y zinc se encontraron en mayor concentración como iones libres en alrededor del 60% y el resto como complejos con sulfato. El hierro prevaleció en la forma Fe(II), como ión en una proporción de 70% y el resto como complejos con sulfato. Menos del 1% lo conformó el Fe(III). Por las concentraciones totales obtenidas para cada elemento se consideró a los lixiviados obtenidos de laboratorio un desecho peligroso, tóxico, nocivo a la salud y con gran impacto ambiental a suelos y cuerpos de agua nacionales.



ABSTRACT

The mines, due to their mineral concentration process, generate large amounts of waste in the form of fine sand known as “tailings, much of them contain pyrite (iron disulphide)”. These materials could generate acid mine drainages with heavy metal content due to leaching caused by its natural oxidation. To evaluate the physicochemical changes in tailings weathered in multiple ways, humidity cells were mounted and leachates were obtained in a previous work. The objective of this research was to determine the chemical speciation of metals from their concentrations and experimental parameters as sulfates concentration, pH value, electrical conductivity, and temperature, using the software package known as PHREEQC (pH Redox Equilibrium in C programming language) for geochemical calculations as a supporting tool. To reach this objective the determination of sulphates concentrations was done by a turbidimetric method, and input data for software were selected according to operation conditions of cells. A 180 data series was performed. From these data 48 were selected according to their relative error of charge balance, when the error was less than 15%. These data series were grouped by pH value from 2 to 5, and chemical speciation of As, Cd, Fe, and Zn was determined for all of them. Finally, total concentration of these elements was compared with Mexican Official Acts referring to discharge to national waters, hazardous waste classification, and drinking water. Arsenic was found in 80% as As(V), cadmium and zinc were mostly found as free ions on the order of 60%, and the rest as sulphate complexes. Iron prevailed in Fe(II) form as ion in 70% and the rest as sulphate complexes. Trivalent iron form was found in less than 1%. Due to total concentrations for these four elements, the laboratory leachates were considered as hazardous wastes, toxic, and harmful to health, with a great environmental impact in soil and national water sources.



GLOSARIO

Actividad	La actividad de un componente en una solución es una medida del potencial químico de la misma. La actividad de un componente <i>i</i> en una mezcla líquida cualquiera puede ser una función de la temperatura, la presión y la composición
ASTM	American Standard Test Methods (Métodos Americanos Estandarizados de Prueba)
Blanco	Muestra que lleva el mismo tratamiento que las demás pero no contiene el analito buscado. Por lo tanto, sirve como referencia
Celda de humedad o celda húmeda	Método de prueba cinética consistente en un procedimiento de “intemperización” de laboratorio que: (1) aumenta el transporte de los productos de reacción al lixiviado acuoso de una muestra de material sólido de una masa especificada y (2) mide la liberación de los productos de “intemperización”
ChemEQL	Programa que calcula y dibuja el equilibrio termodinámico de concentraciones de especies en sistemas químicos complejos
DAM	Drenaje ácido de minas. Término usado para designar los lixiviados provocados por la oxidación de la pirita provenientes de presas de jales, minas o material expuesto por las actividades mineras
DAR	Drenaje ácido de roca
Diagrama de especiación	Gráfica de distribución de especies de un elemento específico de manera porcentual
EBC	Error de balance de cargas
%EBC	Porcentaje de error de balance de cargas
Especiación química	Distribución en equilibrio de las especies (iones libres, pares iónicos y complejos) presentes en una solución
Fulvatos	Ligandos orgánicos que se disuelven en agua capaces de conducir una carga eléctrica, esenciales y vitales a la nutrición



	de todos los organismos vivos
Humatos	Forma coloquial de nombrar a los ácidos húmicos, su nombre proviene del término “humus” que es un producto de transformación de restos de organismos animales y vegetales. Son de gran masa molecular por lo que son prácticamente insolubles en agua
HySS	Siglas en inglés (<i>Hyperquad Simulation and Speciation</i>)
ICP-OES	Siglas en inglés de <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> , espectrometría óptica de emisión inductivamente acoplada a plasma
INE	Instituto Nacional de Ecología de México
Intemperización o intemperismo	Palabras que no existen en el Diccionario de la RAE que fueron acuñadas para tipificar los procesos que ocurren sobre los materiales pétreos por efectos de los cambios climáticos (vientos, lluvia, diferencias de temperatura) y de los organismos (microorganismos, plantas, animales)
IS	Índice de saturación. Indicador que evalúa el estado de saturación de las soluciones frente a las fases minerales
Jales	Palabra de origen náhuatl que significa arenas o partículas finas (<i>xalli</i>), nombre dado a los residuos de las minas
L	Abreviatura para litro, usada en esta tesis de acuerdo con la IUPAQ
Lixiviado	Líquido proveniente de los residuos, el cual se forma por reacción química, arrastre o percolación y que contiene, disueltos o en suspensión, componentes que se encuentran en los mismos residuos
Mena	Mineral metalífero, principalmente el de hierro, tal como se extrae del criadero y antes de limpiarlo
MINEQL+	Poderoso programa de modelado fácil de usar para realizar cálculos en un intervalo de temperatura de de 0 a 50°C y en



	sistemas acuosos con moderada fuerza iónica (<0.5 M)
Minteq	Base de datos incluida en el programa PHREEQC utilizada para los cálculos de este trabajo
MINTEQA2	Modelo de especiación de equilibrio que puede ser usado para calcular la composición en equilibrio en soluciones diluidas acuosas, ya sea en el laboratorio o en sistemas acuosos naturales
Modelización	Término que no existe en el diccionario de la lengua española pero que es muy empleado para definir fenómenos mediante ecuaciones (crear modelos o modelar o modelizar)
Normativa	Conjunto de normas aplicables a una determinada materia o actividad
PECT	Prueba de Extracción. El procedimiento de laboratorio que permite determinar la movilidad de los constituyentes de un residuo, que lo hacen peligroso por su toxicidad al ambiente
PHREEQC	Siglas en inglés de “ <u>p</u> H <u>R</u> edox <u>E</u> quilibrium in <u>C</u> programming language”. Programa de cómputo escrito en lenguaje de programación C diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos acuosos de baja temperatura
Signo decimal	De acuerdo con las reglas para la escritura de los números y su signo decimal de la normativa mexicana, el signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (·). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero (DOF, 2009). Nota: En esta tesis se usará el punto decimal
Tarja	Palabra usada en México de manera coloquial para los lavabos usados en los laboratorios de docencia e investigación no solamente para el aseo personal sino también para el lavado del material de vidrio y otros instrumentos
Visual MINTEQ	Es una versión de Windows de MINTEQA2 (ver definición)



NOMENCLATURA

C	Celda
d _{tc}	Duración del ciclo en días
d _{ph}	Duración del periodo húmedo en días
q _a	Flujo de aire
V _a	Volumen de agua
a_i	Actividad del componente i en una mezcla líquida
x_i	Fracción mol del componente i
γ_i	Coefficiente racional de actividad de i
μ	Potencial químico
μ°	Potencial químico del líquido puro
ν	Número total de iones por molécula
m	Molalidad (mol soluto/ kg de disolvente)
R	Constante universal fisicoquímica
T	Temperatura
I_c	Fuerza iónica
c_i	Concentración del i -ésimo ión en mol/L
z_i	Valencia del i -ésimo ión
z_+	Valencia de los iones positivos
z_-	Valencia de los iones negativos
$1/x$	Longitud de Debye, donde x es proporcional a $I_c^{\frac{1}{2}}$
r	Distancia del ión central al ión que equilibra la carga en un electrolito
$f(r)$	Función de distribución para la carga iónica en un electrolito
HA	Ácido débil
K	Constante de equilibrio
α	Grado de disociación
α_0	Grado de disociación sin considerar interacción iónica
K_{ps}	Constante del producto de solubilidad
s_0	Solubilidad calculada sin considerar interacción iónica



Capítulo 1 : INTRODUCCIÓN

1.1 Revisión general

La minería es el conjunto de actividades referentes al descubrimiento y la extracción de minerales que se encuentran debajo de la superficie de la tierra. Los minerales pueden ser metales (como oro y cobre) y no metales (como carbón, amianto, grava). Los metales están mezclados con muchos otros elementos, pero ocasionalmente se encuentran grandes cantidades de ciertos metales concentrados en un área relativamente pequeña (el yacimiento) de donde se puede extraer uno o más metales con beneficio económico (Pacheco-Gutiérrez, 2006).

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, que contribuye en gran medida con el desarrollo económico del país, suministrando insumos a una serie de industrias (construcción, metalúrgica, siderúrgica, química y electrónica). Comprende la explotación de metales preciosos, metales industriales, minerales metálicos y no metálicos, y metales obtenidos como subproductos. La producción minera estaba tradicionalmente dedicada a la plata y el oro, pero ha cambiado desarrollándose la de los metales industriales, hasta convertir al país en un importante productor de plomo y zinc (Figura 1.1) (INEGI, 2005. En Redes Internacionales).

La producción minera en México se concentra en doce entidades: Chihuahua, Michoacán, Zacatecas, Durango, Sonora, Coahuila, Guanajuato, San Luis Potosí, Hidalgo, Sinaloa, Colima y Jalisco (INE, 2005. En Redes Internacionales).

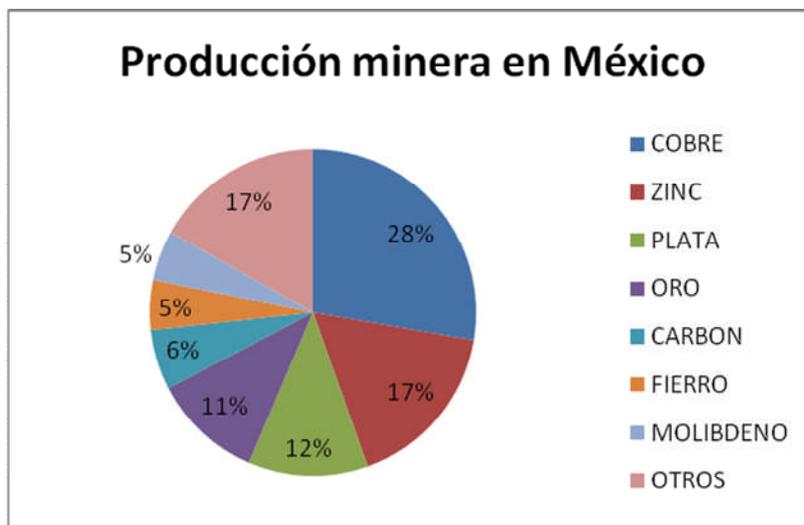


Figura 1.1 Producción de metales en México (INEGI, 2005)

1.2 Planteamiento del problema

Los impactos ambientales de la minería tienen que ver con la mina en sí, con la eliminación de los residuos de la mina, con el transporte del mineral y con el procesamiento del mismo, que a menudo involucra o produce materiales peligrosos (Pacheco-Gutiérrez, 2006).

Los jales mineros comprenden la fracción mineral sin valor económico que es separada durante el proceso de concentración del metal. Éstos incluyen más del 90% de los constituyentes del yacimiento de metales base y metales preciosos (Pérez-Martínez, 2005).

Uno de los problemas más serios que enfrenta la industria minera a nivel mundial es el provocado por la explotación de menas¹ que tienen un alto contenido de sulfuros ferrosos, principalmente en la forma de pirita, FeS_2 .

La oxidación de los jales que contienen pirita ocurre lentamente de manera natural en presencia de oxígeno y agua, produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico. Este

¹ Mena significa **1. f. Ingen.** Mineral metalífero, principalmente el de hierro, tal como se extrae del criadero y antes de limpiarlo



proceso se acelera cuando se presentan bacterias capaces de catalizar estas reacciones pudiendo provocar la solubilización de minerales y, por lo tanto, liberación de cationes, los cuales pueden lixiviarse y llegar a los cuerpos de agua (Audry y col., 2005) provocando una reducción de su valor de pH que podría causar daños a la flora y fauna acuáticas. A este tipo de contaminación se le conoce como drenaje ácido de mina, DAM o de roca, DAR. El DAM se caracteriza típicamente por un pH de 2.5 a 5.0 (aunque se han reportado casos de valores de pH menores), con altas concentraciones de metales pesados tales como el Fe ($10\text{--}2000\text{ mg L}^{-1}$), Zn ($2\text{--}1000\text{ mg L}^{-1}$), Cu ($0\text{--}100\text{ mg L}^{-1}$), Pb ($0\text{--}50\text{ mg L}^{-1}$) y Al ($0\text{--}200\text{ mg L}^{-1}$) y es usualmente asociado con el ion sulfato SO_4^{2-} (González-Sandoval, 2010).

Algunos residuos, resultado de las actividades mineras, como los jales y las unidades de las rocas residuales y, aunque no forman parte de los residuos, los muros de las minas a cielo abierto y los trabajos subterráneos asociados con las minas subterráneas también tienen el potencial de generar drenajes ácidos de roca (EPA, 1994).

En el desarrollo de la presente investigación se toma como caso de estudio una mina localizada en el Estado de México, la cual se encuentra en operación desde 1994 y cuyos jales tienen un alto contenido de pirita y prácticamente nula presencia de carbonatos que neutralicen la acidez generada por la oxidación de la pirita. Actualmente, la mina cuenta con dos presas de jales: La presa de jales 1, de aproximadamente $132,800\text{ m}^2$ de área, que contiene alrededor de 5.5 millones de toneladas de jal (Lizárraga-Mendiola, 2008) y se encuentra al límite de su capacidad, por lo que la presa de jales 2 entró en operación a principios de 2008. Dadas estas circunstancias, es importante predecir con cierta exactitud los procesos geoquímicos en la presa de jales para evaluar y/o proponer las medidas necesarias para prevenir la liberación de los productos de reacción de estos residuos en el ambiente circundante.



1.3 Hipótesis

Es posible utilizar los cálculos de especiación química de lixiviados de residuos mineros como herramienta para estimar los riesgos potenciales que representan los elementos tóxicos para el ambiente, ocasionados por la oxidación de tales residuos

1.4 Objetivo general

Determinar las posibles especies químicas que se encuentran en lixiviados ácidos generados en jales a través de pruebas de laboratorio denominadas celdas de humedad, utilizando como herramienta el paquete de cómputo para cálculos geoquímicos denominado PHREEQC (pH Redox Equilibrium in C programming language).

1.5 Metas

Las metas propuestas para alcanzar el objetivo planteado son:

1. Cuantificación de los sulfatos en lixiviados utilizando el método turbidimétrico EPA 9038 (EPA, 1986).
2. Propuesta de un método de estabilización y/o disposición final de los residuos de la cuantificación de sulfatos.
3. Selección de los datos experimentales obtenidos de los lixiviados generados durante la operación de celdas de humedad necesarios para el análisis.
4. Determinación de la especiación de metales e índices de saturación mineral utilizando el programa PHREEQC a partir de los datos experimentales procesados.
5. Interpretación del impacto al ambiente de los productos del proceso de intemperización de los jales por medio de la toxicidad de los elementos.



6. Recomendación de algunos procedimientos de remoción de elementos tóxicos en los cuerpos de agua con base en los resultados obtenidos y búsqueda bibliográfica.

1.6 Alcances y limitaciones

Esta investigación se aplica únicamente a los lixiviados obtenidos en pruebas de celdas de humedad a escala de laboratorio. Los jales fueron obtenidos de la mina cooperante del Estado de México, de la descarga del proceso de flotación, antes de bombearse a la presa de jales.

Este trabajo se enfoca a la especiación de los metales Fe y Zn por ser los metales que forman los sulfuros mayoritarios presentes en los jales desechados por la empresa cooperante, pirita (FeS_2) y esfalerita (ZnS); así como As y Cd por su alta toxicidad ya que se encuentran asociados a la arsenopirita (FeAsS) y a la esfalerita.



Capítulo 2 : FUNDAMENTACIÓN Y ANTECEDENTES

2.1 Procesos de concentración de minerales en la mina

La empresa minera cooperante, ubicada en el Estado de México, México, se encuentra en operación desde 1994 y produce concentrados de sulfuros de zinc, plomo y cobre a partir de un yacimiento subterráneo de sulfuros masivos de origen vulcanogénico. Los sulfuros metálicos más significativos son, en orden ascendente por su abundancia, la calcopirita (CuFeS_2), la galena (PbS), la esfalerita (ZnS) y la pirita² (FeS_2) (González-Sandoval, 2010).

El proceso de concentración que se emplea en la mina es el de flotación, método que consta de cinco etapas: trituración, molienda, clasificación, espesamiento y filtración. En la última etapa se obtiene el concentrado con un contenido de humedad del 8%, forma en la cual es transportado al sitio de entrega. La Figura 2.1 ilustra de manera esquematizada las diferentes etapas para la obtención de los concentrados.

El proceso de acondicionamiento comienza en la molienda y termina en la celda de flotación cuando las partículas se adhieren a la burbuja de aire.

Por otra parte, se desechan mensualmente alrededor de 40,000 ton de colas o jales, los cuales se bombean, como una mezcla sólido-acuosa o “*slurry*”³, a la presa de jales, construida sobre un enrocamiento de basalto y una cama de arcilla. La presa tiene una profundidad máxima de alrededor de 100 m (González-Sandoval, 2010).

² Disulfuro ferroso, FeS_2 conocido también como “oro de los tontos”

³ Lodo o suspensión en inglés

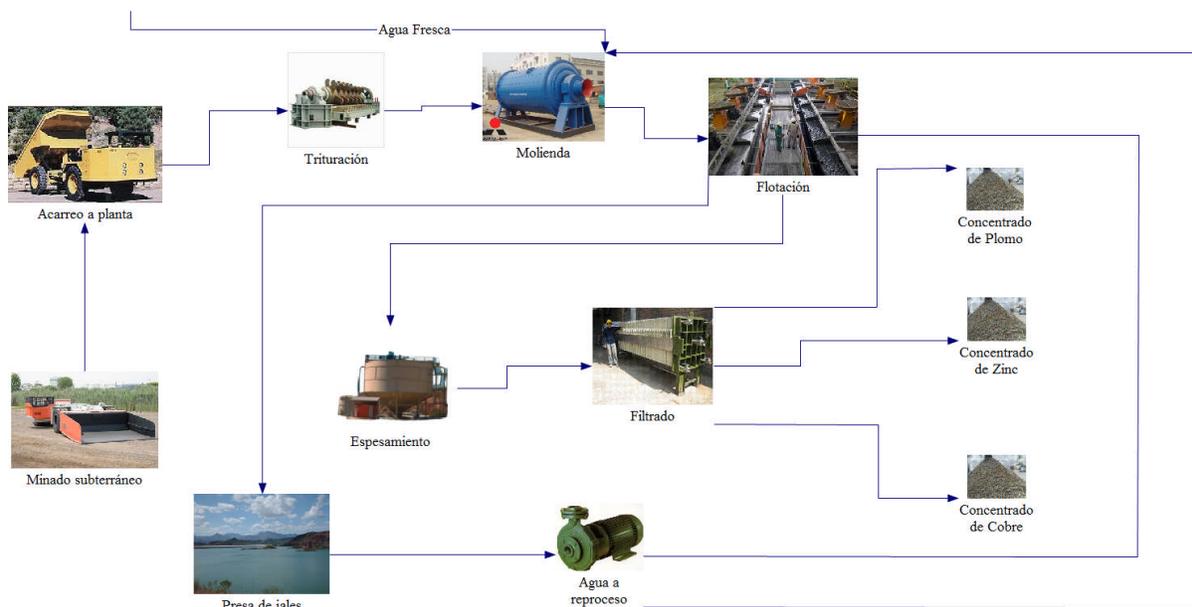


Figura 2.1 Diagrama de flujo de proceso de la mina en estudio

Las colas o jales se decantan en la presa de jales y el agua se recupera, junto con los aditivos químicos residuales y se bombea nuevamente al proceso de flotación, por lo que, en principio, no existen aguas residuales en esta fase del proceso.

Los jales de esta mina tienen la particularidad de tener concentraciones muy altas de pirita (alrededor del 70%) y presencia prácticamente nula de carbonatos, que son los principales minerales amortiguadores de la acidez provocada por la oxidación de la pirita, lo que aumenta su potencial generador de drenajes ácidos. Existen otros minerales presentes en los jales que podrían contribuir a la neutralización de la acidez generada por la pirita (González-Sandoval, 2006).

2.2 Mineralogía de los jales

Para distinguir a los minerales que proceden de las plantas procesadoras que no han sido alterados químicamente y que se encuentran en un estado original, respecto de los que precipitan cuando los jales ya han sido depositados, se ha



propuesto la siguiente clasificación mineralógica de acuerdo con Pérez-Martínez (2005):

Minerales primarios: Son aquellos que provienen de los procesos metalúrgicos de extracción de minerales, que sólo han sido afectados por procesos físicos y subsecuentemente fueron depositados en la presa sin presentar otro cambio.

Minerales secundarios: Estos se forman dentro de la presa, principalmente por precipitación de los constituyentes derivados de las reacciones de oxidación e hidrólisis cerca de la superficie de la presa. Se pueden separar en varias categorías: óxidos e hidróxidos, sulfatos, carbonatos, sulfuros secundarios y fases adsorbidas. La cantidad y composición de los minerales secundarios varía de acuerdo con la composición mineralógica inicial, morfología de los jales, grado de oxidación, infiltración, grado de evaporación y el tamaño de grano en los jales. Ejemplos de minerales secundarios típicos son oxihidróxidos de Fe como la goethita $[\text{FeO}(\text{OH})]$ y sulfatos como la jarosita $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ y el yeso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Éstos no se encuentran restringidos a una zona superficial sino que también pueden presentarse a profundidad, formando sitios de oxidación.

Minerales terciarios: Aquellos que cristalizan cuando los jales comienzan a drenarse en el depósito. Los constituyentes de estos minerales como yeso y sulfatos ferrosos, precipitan en los poros del jal dándole cohesión y cementándolo rígidamente, formando superficies blancas donde afloran minerales de sulfatos como el yeso.

De acuerdo con el trabajo realizado por González Sandoval (2010), la composición de los jales en la presa de jales en estudio se determinó en dos grandes grupos; uno como muestras de jal obtenidas del cárcamo de bombeo frescos sin meteorizar y otras como jales provenientes de la presa. Después de ser analizados por varios métodos tales como espectrometría en infrarrojo, estudio cuantitativo de FRX, análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de



barrido se llega a la conclusión de que la composición en ambos grupos es similar. Es decir, que al momento de tomar la muestra, no se encontraban significativamente intemperizados (González-Sandoval, 2010).

La composición de los jales en la presa está mayoritariamente formada por pirita (FeS_2) en un 70% aproximadamente; existe presencia de silicatos como cuarzo (SiO_2) alrededor de un 15%. En menor cantidad se encontró esfalerita (4.5%), clinoclorita (5%), calcita (3.3%), moscovita (4%) y yeso como mineral secundario (González-Sandoval, 2010).

En los análisis por DRX se encontraron también dolomita e hidroxisilicatos de potasio, de magnesio y aluminio; además de que la moscovita y la esfalerita se encontraron también con impurezas: bario y vanadio en el caso de la moscovita y cobalto como impureza en la esfalerita.

De manera particular en “las colas”, en la separación por flotación, se detectó por FRX óxidos en poca cantidad como Al_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O y K_2O , a excepción del óxido férrico (Fe_2O_3) que se encuentra en un 64% en el concentrado de pirita y 11% en la ganga no sulfurada.

Tanto el estudio cuantitativo de FRX como la espectrometría de infrarrojo detectaron presencia de aluminosilicatos aunque en poca cantidad, así como de algunos nitratos (González-Sandoval, 2010).

2.3 Efluentes líquidos y lixiviados: la generación de drenajes ácidos de mina

Los efluentes son los residuos líquidos o mezclados con sólidos que resultan de la combinación de los líquidos y residuos arrastrados por el agua, procedente de las viviendas, instituciones y establecimientos comerciales e industriales, más las aguas subterráneas, superficiales o de precipitación que pudieran agregarse.



Todas estas aguas afectan de algún modo la vida normal de sus correspondientes cuerpos receptores y es entonces cuando se dice que están contaminados (Ríos-Vázquez, 2009).

Los efluentes se pueden clasificar de acuerdo con su procedencia (agrícola, industrial y urbana). Las aguas industriales, objeto de esta investigación, contienen contaminantes muy variados y dependientes del proceso productivo, lo que impide su generalización en cuanto a tratamiento y carga contaminante (Ríos-Vázquez, 2009).

Los efluentes mineros tienen su origen en la manipulación de los productos de mina con agua o soluciones químicas. Por ejemplo, durante los procesos de concentración por vía húmeda o por el empleo del agua para lavar las instalaciones. A esto, tienen que sumarse las interacciones naturales que se producen entre los productos mineros y las aguas superficiales o de lluvia.

El contacto entre los minerales y el agua puede originar distintas reacciones, en función de la naturaleza del mineral o minerales implicados y de la fisicoquímica del agua.

El principal problema de la oxidación de sulfuros en jales mineros es el drenaje ácido de mina, así como la disolución y movilización de metales y minerales. El sulfuro de mayor importancia en la generación de drenajes ácidos de mina es el disulfuro ferroso, FeS_2 , conocido como pirita, ya que éste es el mineral que se encuentra en mayor abundancia, le siguen algunos minerales primarios como la pirrotita, la calcopirita y la esfalerita que contribuyen a la generación de acidez, ya que estos minerales pueden reaccionar con agua y oxígeno y formar ácido sulfúrico y sulfato férrico. La oxidación de los minerales de sulfuros consta de varias reacciones. Cada mineral de sulfuro tiene una rapidez de oxidación diferente (Pérez-Martínez, 2005).



La calidad del drenaje minero es controlada por las características geológicas de los depósitos minerales y se modifica por los efectos de la mineralogía, los métodos usados en el minado y beneficio del yacimiento, los residuos y el clima (Pérez-Martínez, 2005).

Algunos aspectos para la formación de DAM son:

- Oxidación de sulfuros, generación de acidez y procesos de ácido-neutralización
- Efectos redox que involucran Fe
- Precipitación secundaria de hidróxidos e hidroxisulfatos, sorción de metales asociados
- Procesamiento del mineral
- Clima.

2.4 Reacciones de oxidación y disolución de los minerales presentes en los jales

2.4.1 Reactividad en los jales

La reactividad de los minerales ocurre a través del tiempo. Los sulfuros primarios en el depósito son desplazados sucesivamente a diferentes profundidades. El desplazamiento más grande ocurre después de que los jales fueron depositados. La oxidación de los jales ocurre en forma descendente a partir de la superficie.

Los depósitos de jales muestran un orden de alteración de los sulfuros siguiendo una secuencia desde los más lábiles hasta los más resistentes a la alteración. (Pérez-Martínez, 2005):

pirrotita> galena> esfalerita> pirita> arsenopirita> calcopirita



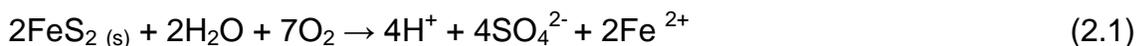
Otros minerales como cuarzo, magnetita e ilmenita en jales mineros ricos en sulfuros, son más resistentes que los sulfuros asociados. Los carbonatos son los primeros en ser afectados por la generación de ácido en los depósitos de jales además de los sulfuros (Pérez-Martínez, 2005).

2.4.2 Oxidación de sulfuros

En el proceso de oxidación se consumen sulfuros, se precipitan minerales secundarios y se liberan productos disueltos. Los minerales de sulfuros son reemplazados por óxidos e hidróxidos ricos en Fe. La oxidación de los sulfuros metálicos en los jales, generalmente es muy limitada durante la operación y se desarrolla lentamente a lo largo del tiempo, después que cesa la acumulación en el depósito y que la porosidad en el mismo permite la difusión del oxígeno atmosférico (Pérez-Martínez, 2005).

A continuación se presentan algunos procesos que se llevan a cabo en la oxidación de minerales sulfurosos (Ecuaciones 2.1-2.21) (Pérez-Martínez, 2005):

- Pirita (FeS_2)



En esta etapa, el azufre se oxida produciendo iones de hidronio y sulfato, los productos de disociación del ácido sulfúrico en solución y se encuentra el ión Fe^{2+} libre en solución lo que permite que siga reaccionando. La oxidación del ión ferroso a ión férrico ocurre más lentamente a valores más bajos de pH:





Si el ión férrico producido está en contacto con la pirita, puede ocurrir la siguiente reacción de disolución de la pirita:

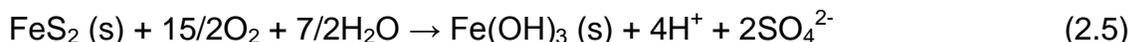


Esta reacción genera más ácido. Experimentos de oxidación de pirita en solución ácida de muestran que la cantidad de sulfato producido es muy similar, tanto bajo condiciones oxigenadas como en ausencia de oxígeno, lo que sugiere el rol predominante del ión Fe^{3+} en comparación con el oxígeno disuelto (Mazumdar y col., 2008). La disolución de la pirita por el ión férrico, en conjunción con la oxidación del ión ferroso constituye un ciclo de disolución de la pirita. El ión férrico precipita como hidróxido de hierro como se indica en la siguiente reacción:



Este hidróxido precipitado se puede identificar en los fondos de las corrientes de agua como un depósito amorfo, amarillo conocido como “niño amarillo”⁴. La precipitación del hidróxido férrico ocurre principalmente cuando el valor del pH del medio se mantiene por encima de 4.5 (Martín y col., 2008). Cuando el valor del pH es menor a 3.0, se considera que el ión férrico es el único agente oxidante de los sulfuros.

Las reacciones anteriores se pueden resumir en la siguiente a valores de pH menores a 6.4:



Debido a la relativa insolubilidad del Fe^{3+} , la mayor parte del Fe en solución a valores de pH mayores que 3.5 está presente como Fe^{2+} . Las soluciones de

⁴ Del inglés “*yellow boy*”



drenajes ácidos de mina comúnmente tienen valores de pH y potencial redox (Eh) a lo largo o cerca del límite entre las especies Fe^{2+} - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en un diagrama Eh-pH. Las soluciones cercanas al valor de pH neutro (pH 5-6) se encuentran relativamente reductoras, mientras que las soluciones más ácidas son más oxidantes. A valores de pH menores a 3 (el valor exacto depende del contenido de hierro y sulfatos), pueden presentarse mayores cantidades de Fe^{3+} . La presencia de oxihidróxidos de hierro así como de aluminio y la formación de complejos con radicales oxhidrilos y sulfatos, puede afectar positivamente la calidad de los lixiviados o DAM al favorecer la inmovilización de cationes de metales y metaloides potencialmente tóxicos (González-Sandoval, 2010).

La rapidez de oxidación de la pirita se incrementa conforme aumenta la temperatura, lo que ocurre en la superficie de las presas de jales durante los días soleados. Asimismo, el tamaño del grano es el paso que controla la rapidez de oxidación tanto en contacto directo con el aire como en medio acuoso, en combinación con la interacción de la superficie del mineral y las especies O^- y OH^- . Por lo tanto, a menor tamaño de grano, la oxidación será más rápida (Álvarez-Valero y col., 2007).

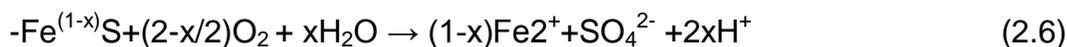
Cabe señalar también que en estudios de lixiviación en medio ácido se ha demostrado que la rapidez de disolución de los sulfuros metálicos en sistemas de minerales mixtos puede ser afectada dramáticamente por efectos galvánicos, incrementándose la rapidez hasta en treinta veces en algunos casos, tales como en sistemas de pirita-galena (Abraitis y col., 2004).

Se han hecho esfuerzos para proponer modelos de predicción del comportamiento de los jales, todos con base en la oxidación de la pirita y dan énfasis a la disponibilidad de oxígeno y sus mecanismos de transporte desde la superficie de los jales a todo el cuerpo del depósito.



Tanto el ión férrico como las bacterias actúan como catalizadores de las reacciones de oxidación jugando un rol significativo en la cinética de oxidación.

La pirrotita se presenta en los residuos de yacimientos ricos en sulfuro, donde se encuentra asociada a la pirita. La oxidación de la pirita se efectúa a través de la siguiente reacción (Pérez-Martínez, 2005):



Algunos sulfuros ferrosos encontrados en los jales son la calcopirita (CuFeS_2) y la arsenopirita (FeAsS). La calcopirita es considerada como uno de los sulfuros más resistentes a la oxidación. Su tasa de oxidación es 1 a 2 órdenes de magnitud menor que la pirita (Ramos-Arroyo, 2004) y, en principio, al oxidarse no genera acidez:

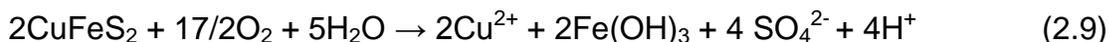
- Calcopirita (CuFeS_2)



El ion férrico actúa como un potente agente oxidante de la calcopirita y la arsenopirita. En el caso de la calcopirita, la reacción de oxidación con ión férrico es:



La reacción de oxidación total de la calcopirita es (González-Sandoval, 2006):



La reacción para la arsenopirita es:

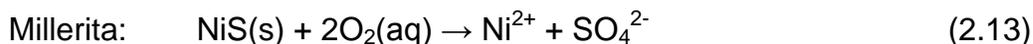
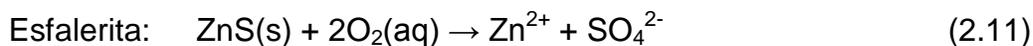


- Arsenopirita (FeAsS)



Como el ión ferroso no permanece estable en un ambiente expuesto a la atmósfera, se produce la hidrólisis y precipitación de la ferrhidrita ($\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que también genera ácido (Ramos-Arroyo, 2004).

Por otra parte, existen otros sulfuros metálicos no ferrosos que no necesariamente producen acidez sino que liberan otros iones metálicos solubles. A continuación se presentan algunos ejemplos (Younger y col., 2002):



La oxidación de la galena, por ejemplo, produce el sulfato de plomo (anglesita) casi instantáneamente, ya que tiene un producto de solubilidad muy bajo y se forman costras de precipitados secundarios que protegen a la galena de una oxidación posterior.

Sin embargo, la presencia de altas concentraciones de ion férrico puede ocasionar la disolución de estos sulfuros, a la vez que se genera más acidez. La ecuación general de estas reacciones es:





2.4.3 Disolución y poder de neutralización de minerales

El factor principal que afecta la naturaleza de los lixiviados es la presencia de minerales con capacidad neutralizante, siendo los de mayor importancia los carbonatos, cuya disolución es más rápida que la de la pirita. Algunos aluminosilicatos como la moscovita, albita y el feldespato de potasio también pueden neutralizar la acidez aún cuando son menos eficientes que los carbonatos, ya que su disolución es más lenta (Sánchez-España y col., 2005).

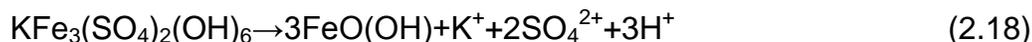
La reacción 2.17 muestra la neutralización del carbonato de calcio y en la Tabla 2.1 pueden verse las reacciones de neutralización de algunos aluminosilicatos y del hidróxido de hierro (González-Sandoval, 2006):



Se sabe también que las reacciones de disolución de otros minerales como los feldespatos, pueden contribuir con la capacidad de neutralización de los jales bajo condiciones específicas de pH, en la Tabla 2.1 se muestran algunos ejemplos.

Los sulfatos de Fe son los minerales secundarios más comunes encontrados en los ambientes oxidados de los residuos mineros. En general, tienen una alta solubilidad, son meta-estables y pueden liberar ácido por su transformación:

- Jarosita → Goethita



- Schwertmannita → Goethita



- Schwertmannita → Goethita

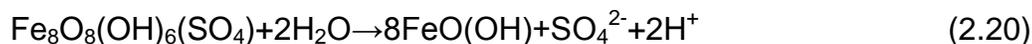
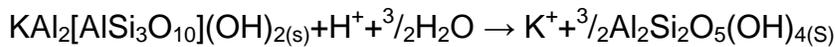
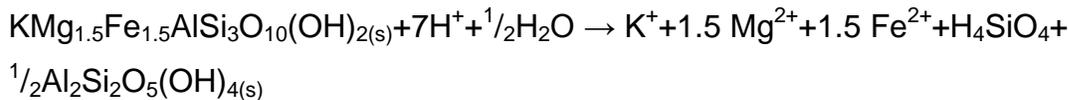
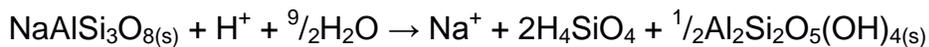
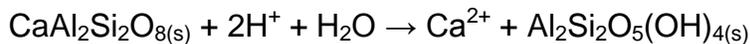
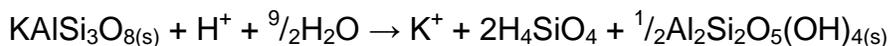
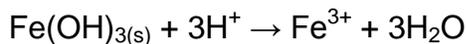




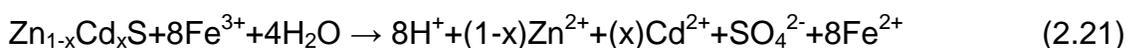
Tabla 2.1 Reacciones de disolución y neutralización de minerales

Disolución de la moscovita**Disolución de la biotita****Disolución de la albita****Disolución de la anortita****Disolución de feldspato de potasio****Disolución del hidróxido de hierro**

Hay un amplio grupo de sulfatos altamente solubles, formados bajo condiciones oxidantes y altos grados de evaporación que pueden liberar grandes cantidades de metales y acidez con la lluvia.

El zinc es uno de los cationes encontrados en más altas concentraciones en las aguas afectadas por el DAM así como en pruebas cinéticas de laboratorio (González-Sandoval, 2006).

El cadmio se encuentra generalmente asociado a la esfalerita ya que sustituye al zinc, debido a que tiene la misma carga y radio iónico similar (Ramos Arroyo, 2004) y presenta la siguiente reacción de disolución:





2.5 Características generales de arsénico (As), cadmio (Cd), hierro (Fe) y zinc (Zn)

Los metales pesados son un grupo de elementos caracterizados por poseer propiedades metálicas y una densidad superior a 5.

Definir los principales metales tóxicos no es fácil. Para ejercer su toxicidad sobre un ser vivo, los metales deben encontrarse biodisponibles para ser captados por éste. El concepto de biodisponibilidad se encuentra íntimamente relacionado con las condiciones fisicoquímicas del ambiente, que determinan la especiación y, por lo tanto, su concentración y acumulación (Ruiz-López, 2009).

Los metales pesados poseen una gran capacidad para unirse con diversos tipos de moléculas orgánicas. Los procesos de bioacumulación se deben principalmente a la imposibilidad, por parte del organismo afectado, de mantener los niveles necesarios de excreción del contaminante, por lo que son retenidos en el interior del mismo. Sus efectos tóxicos específicos sobre un sistema biológico dependen de reacciones con ligandos que son esenciales para la función normal de ese sistema.

Algunos metales son fisiológicos, es decir que los organismos los necesitan; otros no son necesarios para el organismo y son frecuentemente tóxicos (Tabla 2.2).

Tabla 2.2 Ejemplo de metales esenciales y tóxicos

Esenciales (fisiológicos)	No esenciales (tóxicos)
Zinc (Zn)	Cadmio (Cd)
Hierro (Fe)	Níquel (Ni)
Magnesio (Mg)	Plomo (Pb)
Cobre (Cu)	Aluminio (Al)
Cobalto (Co)	Arsénico (As)



2.5.1 Arsénico (ATSDR, 2000)

El arsénico es un elemento natural ampliamente distribuido en la corteza terrestre, en las aguas geotermales y en las rocas sedimentarias y volcánicas. En el ambiente, el arsénico se encuentra combinado con oxígeno, cloro y azufre formando compuestos inorgánicos de arsénico. Se presenta con frecuencia como sulfuro de arsénico (AsS) y arsenopirita (FeAsS_2) en las impurezas de los depósitos mineros o como arseniato (AsO_4^{3-}) y arsenito (AsO_3^{3-}) en las aguas superficiales y subterráneas.

En animales y plantas, se combina con carbono e hidrógeno formando compuestos orgánicos de arsénico.

El arsénico pertenece al grupo VA clasificado como metaloide, con números de oxidación 3+ y 5+.

Es un elemento ampliamente usado en el comercio y la industria para la producción de vidrio, tela, papel, conservante y madera, entre otros.

Su presencia en el agua se debe a la descarga de efluentes industriales, la disolución de los minerales provenientes de depósitos geológicos y a la sedimentación atmosférica.

El As^{5+} es la especie más común de encontrar en las aguas superficiales con alto nivel de oxígeno. Bajo condiciones de reducción predomina el As^{3+} . La escala de toxicidad del arsénico es la siguiente:

arsina (AsH_3) > As^{3+} inorgánico > As^{3+} orgánico > As^{5+} inorgánico > As orgánico > compuestos arsenicales > arsénico elemental.



La toxicidad del As^{3+} es 10 veces mayor que la del As^{5+} y la dosis letal para adultos es de 1-4 mg As/kg.

Respirar niveles altos de arsénico inorgánico puede causar dolor de garganta o irritar los pulmones. Ingerir niveles altos de arsénico orgánico puede causar la muerte. Niveles más bajos pueden causar náusea y vómito, reducción de la producción de glóbulos rojos y blancos, ritmo cardíaco anormal, daño de los vasos sanguíneos y una sensación de hormigueo en manos y pies.

Ingerir o respirar niveles bajos de arsénicos por largo tiempo puede producir oscurecimiento de la piel y la aparición de pequeños callos o verrugas en las palmas de las manos, las plantas de los pies y el torso.

El contacto de la piel con el arsénico inorgánico puede causar enrojecimiento e hinchazón.

Varios estudios han demostrado que el arsénico inorgánico puede aumentar el riesgo de cáncer de pulmón, la piel, la vejiga, el riñón y la próstata. La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la EPA han determinado que el arsénico inorgánico es carcinógeno en seres humanos.

El arsénico puede ser eliminado de las aguas subterráneas con técnicas de purificación, por coagulación con hierro y aluminio, adsorción por alúmina activa, intercambio iónico y filtración por membrana. El As^{5+} se elimina más fácil que el As^{3+} . La eliminación de éste puede verse favorecida tras ser preoxidado a As^{5+} .

2.5.2 Cadmio (Ruiz-López, 2009)

El cadmio es un metal pesado no esencial y poco abundante en la corteza terrestre. Se encuentra asociado a depósitos de Zn (esfalerita, ZnS o blenda de



Zn), grenockita (CdS), otavita (CdO) y anglesita (PbSO₄) así como diversos minerales que también contienen Zn, Pb y Cu. En las últimas décadas ha aumentado considerablemente su acumulación debido a las actividades industriales: de la fundición para el refinamiento del Zn, baterías, pinturas, etc.

Es miembro del grupo IIB (Zn, Cd, Hg) en la tabla periódica y presenta propiedades químicas intermedias entre las del zinc metálico en soluciones ácidas de sulfato y el mercurio. Es divalente en todos sus compuestos estables y su ión es incoloro.

Al cadmio se le considera uno de los mayores agentes tóxicos asociados a la contaminación ambiental e industrial ya que reúne cuatro de las características peligrosas de un tóxico: presenta efectos adversos para el hombre y el ambiente; es bioacumulable; es persistente en el medio y viaja grandes distancias con el viento y en los cursos de agua.

Es un elemento que, en muy bajas cantidades, afecta mecanismos y funciones fundamentales de diferentes especies incluidos los humanos, siendo los órganos blanco más importantes el hígado y el riñón. Otro aspecto de su toxicidad está vinculado a la generación de radicales libres. Es uno de los contaminantes más riesgosos por su potencial carcinogénico, ya que aumenta el riesgo de cáncer de próstata, riñón y pulmón. También por su potencial teratogénico y su probada toxicidad sobre el sistema endócrino/ reproductivo. En la mujer altera el ciclo menstrual, causa dismenorrea, esterilidad y abortos espontáneos.

Además, puede causar hiperglucemia y anemia debido a su interferencia con el metabolismo del hierro en los animales y humanos.

Se cree que gran parte de la acción fisiológica del cadmio proviene de su similitud química con el zinc. Específicamente, el cadmio puede reemplazar al zinc en algunas enzimas, alterando la estereoestructura de la enzima y dañando su



actividad catalizadora. Todo ello da como resultado el desarrollo de diversas enfermedades (Manahan, 2007).

2.5.3 Hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y magnético. Los dos principales minerales son la hematita, Fe_2O_3 , y la limonita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La pirita, FeS_2 , y la cromita, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, se explotan como minerales de azufre y de cromo, respectivamente y también está presente en las aguas freáticas (Lenntech, 2009. En Redes Internacionales)

El hierro se encuentra en la carne de algunos animales y vegetales. El cuerpo humano absorbe hierro al consumir estos alimentos ya que lo necesita por ser un elemento esencial para el organismo pues es uno de los componentes principales de la hemoglobina: el agente colorante rojo de la sangre (Lenntech, 2009. En Redes Internacionales). La deficiencia de hierro provoca anemia ferropénica (Anónimo, 2011. En Redes Internacionales).

La inhalación crónica de concentraciones excesivas de vapores o polvos de óxido de hierro puede resultar en el desarrollo de una neumoconiosis benigna, llamada siderosis así como puede incrementar el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón (Lenntech, 2009. En Redes Internacionales).

En cuanto a los efectos ambientales, el arsenito pentahidratado de hierro (III) ($\text{FeAsO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) puede ser peligroso para el ambiente, así como la oxidación de los sulfuros de hierro ya que incrementan la acidez de los mantos acuíferos. (Lenntech, 2009. En Redes Internacionales).



Este metal es un buen agente reductor y, dependiendo de las condiciones, puede oxidarse hasta el estado 2+ ó 3+. En la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ión ferroso Fe (II) o el ión férrico Fe (III) (Lentech, 2009. En Redes Internacionales).

El uso más extenso del hierro es para la obtención de aceros estructurales; también se producen grandes cantidades de hierro fundido y forjado. Entre otros usos del hierro y de sus compuestos se tienen la fabricación de imanes, pigmentos pulidores, etc.

2.5.4 Zinc

El zinc es un metal blanco brillante con lustre gris azulado, soluble en ácidos y álcalis e insoluble en agua. En pequeña proporción se halla frecuentemente en la composición de diferentes rocas.

Su estado de oxidación es de +2; al igual que el Cd, el Zn pertenece al grupo IIB de la tabla periódica. Su uso se encuentra constituido por las aleaciones y el recubrimiento protector de otros metales, siendo su aplicación más importante el galvanizado.

El Zn, contrario al Cd, es un elemento químico esencial para la salud humana; su deficiencia perjudica al sistema inmunológico, genera retardo en el crecimiento y puede producir pérdida de apetito, lesiones oculares y de piel. La toxicidad por zinc es muy rara y sólo tiene lugar cuando se administran suplementos de una sola vez de 100 a 300 mg/día ocasionando irritación intestinal, anemia, fiebre y alteraciones del sistema nervioso central. Si se tiene una ingesta diaria de 150 mg puede causar toxicidad crónica: deficiencia de cobre, alteraciones en ciclo biológico del hierro y disminución de la función inmunológica.



Este metal se encuentra de manera natural en el aire, agua y suelo; sin embargo, su concentración está aumentando debido a la producción de este metal en las actividades humanas.

Los daños al ambiente son: incremento de la acidez en los mantos acuíferos, toxicidad en las plantas, interrupción de la actividad de los suelos, entre otros. (García-Meza, 2003).

2.5.5 Límites máximos permisibles

La normativa mexicana establece en la NOM-001-SEMARNAT-1996 y en la NOM-002-SEMARNAT-1996 (DOF, 2003a,b) los límites máximos permisibles para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales y en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, respectivamente (Tablas 2.3 a 2.5).

Tabla 2.3 NOM-001-SEMARNAT-1996. Intervalo de límites máximos permisibles mensuales y diarios para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales para As, Cd y Zn (DOF, 2003a)⁵

Parámetro (mg/L)	Promedio mensual	Promedio diario
As	0.1-0.2	0.2-0.4
Cd	0.1-0.2 ⁶	0.1-0.4
Zn	10	20

Así mismo, dentro de la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993 (DOF, 1993), que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, se establece en su TABLA 5 el listado de la concentración

⁵ No hay datos para Fe

⁶ Excepto para uso en riego agrícola a suelo donde el promedio mensual es de 0.05 mg/L



máxima permitida de algunos constituyentes inorgánicos en un lixiviado (PECT⁷) antes de considerarse peligroso; incluidos los metales As y Cd.

Tabla 2.4 NOM-002-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles mensuales, diarios e instantáneos para descargas de aguas residuales en sistemas de alcantarillado urbano o municipal, para As, Cd y Zn (DOF, 2003b)⁸

Parámetro (mg/L)	Promedio mensual	Promedio diario	Toma instantánea
As	0.5	0.75	1
Cd	0.5	0.75	1
Zn	6	9	12

Tabla 2.5 NOM-052-SEMARNAT-1993. Características del lixiviado PECT que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente. Valores para As y Cd (DOF,1993)

Constituyente inorgánico	CMP⁹ (mg/L)
As	5.0
Cd	1.0

El abastecimiento de agua para uso y consumo humano con calidad adecuada es fundamental para prevenir y evitar la transmisión de enfermedades gastrointestinales y otras, para lo cual se requiere establecer límites permisibles en cuanto a sus características bacteriológicas, físicas, organolépticas, químicas y radiactivas.

Con el fin de asegurar y preservar la calidad del agua en los sistemas, hasta la entrega al consumidor, se debe someter a tratamientos de potabilización.

⁷ Prueba de extracción.

⁸ No hay datos para Fe

⁹ Concentración máxima permitida



La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (DOF, 1995), "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" señala en el apartado "Límites permisibles de características químicas" que el contenido de constituyentes químicos en agua potable debe ajustarse a lo señalado en la misma (Tabla 2.6).

Tabla 2.6 Límites máximos permisibles para As, Cd, Fe, Zn establecidos por la NOM-127-SSA1-1994: Agua para uso y consumo humano (DOF, 1995)

Característica (metal)	Límite máximo permisible (mg/L)
As	0.05
Cd	0.005
Fe	0.3
Zn	5.0

2.6 Celdas de humedad como método de predicción del potencial de generación de drenajes ácidos de mina, DAM

En la caracterización de los jales así como otros residuos minerales y la predicción de la generación de DAM se utilizan pruebas cinéticas conocidas como pruebas en celdas de humedad, en las cuales, una cantidad determinada de los residuos se someten a condiciones de intemperización controlada de aireación y humidificación periódicas seguidas de un proceso de lixiviación con un volumen determinado de agua desionizada a fin de determinar en el lixiviado algunos parámetros de control como el valor de pH, conductividad eléctrica, potencial redox, concentración de sulfatos y metales.

Las celdas de humedad proporcionan información acerca de la rapidez de oxidación del mineral y, por lo tanto, de la producción del ácido para así, realizar predicciones sobre la calidad del DAM que puede generarse. Este tipo de prueba



permite contar con información para plantear estrategias sobre el manejo de los residuos a fin de prevenir o mitigar el DAM (ASTM, 2000).

2.6.1 El método de prueba propuesto por la ASTM

El método de prueba estándar ASTM D 5744-96 (ASTM, 2000) para la intemperización acelerada de materiales sólidos utilizando una celda de humedad modificada es un procedimiento que acelera la rapidez natural de “intemperización” de una muestra de material sólido, de manera que los productos diagnósticos de intemperización se generen, colecten y cuantifiquen. Los productos solubles del intemperismo se remueven mediante la adición de un volumen fijo de agua para lixiviado, el cual se analiza semanalmente. La cantidad de muestra es de 1000 g y se utilizan 500 o 1000 mL de agua desionizada para la obtención de los lixiviados. La prueba tiene una duración mínima de 20 semanas (Figura 2.2).

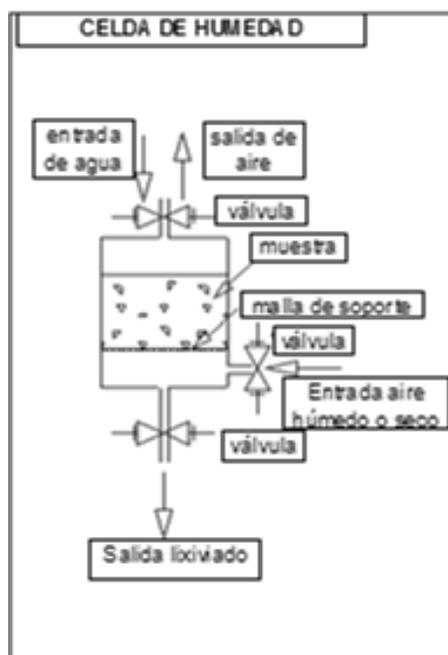


Figura 2.2 Esquema de una celda de humedad (Mills, 1998 en Redes internacionales)

En la prueba se sugieren análisis de los siguientes parámetros en los lixiviados:



- pH: El valor de pH de un ambiente mide su capacidad de proporcionar protones (iones hidrógeno) a una base o de tomar protones a un ácido. Este método supone también que el pH de cada lixiviado refleja la interacción progresiva del agua intersticial con la capacidad amortiguadora del material sólido bajo las condiciones específicas de laboratorio
- Potencial redox (Eh): El potencial redox mide la habilidad de un ambiente para proveer de electrones a un agente oxidante o para tomar electrones de un agente reductor. La dificultad en la medición de este parámetro radica en que algunas reacciones que determinan el potencial redox son lentas, de manera que una lectura instantánea no da valores del potencial en equilibrio. Muchas reacciones en las que interviene el oxígeno se llevan a cabo por etapas y una de ellas es muy lenta. De allí que los potenciales redox medidos en ambientes que contienen oxígeno son generalmente más bajos que los valores de equilibrio y no hay una manera simple de aplicar un factor de corrección. Esto significa que los valores de potencial redox medidos proporcionan información cualitativa o semi cuantitativa; sin embargo, siempre es útil realizar cálculos con los valores medidos y con potenciales teóricos ya que permiten establecer límites a los procesos que pueden esperarse en el ambiente estudiado.
- Conductividad eléctrica
- Oxígeno y dióxido de carbono gaseosos disueltos
- Alcalinidad
- Acidez
- Concentraciones de aniones y cationes y concentraciones de metales y metales traza

Entre estos parámetros, dos determinaciones críticas son las concentraciones de sulfatos y de hierro porque su rapidez de liberación es medida de la oxidación de los minerales de sulfuros de hierro y en los casos en que se determinan los isótopos del azufre, confirman su procedencia mineral.



2.6.2 Diseño de reactores tipo celdas de humedad

Para la simulación de intemperización de los jales se utilizan las celdas de humedad descritas en el Método ASTM D 5744 denominado “Método de prueba estándar para la intemperización acelerada de materiales sólidos usando una celda de humedad modificada” (ASTM, 2000), de acuerdo con el trabajo de González-Sandoval (2010) que se representan en las Figuras 2.3 y 2.4 con las siguientes características:

- Dimensiones del espacio libre interior: 192 mm de diámetro por 200 mm de alto
- Medio de soporte del jal: Malla de polietileno sobre una capa de algodón
- Sistema de aireación superficial: Difusor superficial de polietileno en forma de anillo

En cada reactor se adicionó una muestra de jal de un kilogramo. En el caso de la celda operada con pirita como testigo, se adicionó medio kilogramo, obtenida como concentrado por flotación. En la Figura 2.4 se ilustra el montaje de las celdas y en la Figura 2.5 un ejemplo de riego de las mismas.

En la Tabla 2.7 se resumen las variables de operación señaladas para las celdas de humedad.

La identificación de la celda se realiza de forma tal que proporcione información inmediata acerca de las variables del proceso de operación para cada una de las celdas de humedad: Duración del ciclo-duración del periodo húmedo-flujo de aire-réplicas (González Sandoval, 2010).

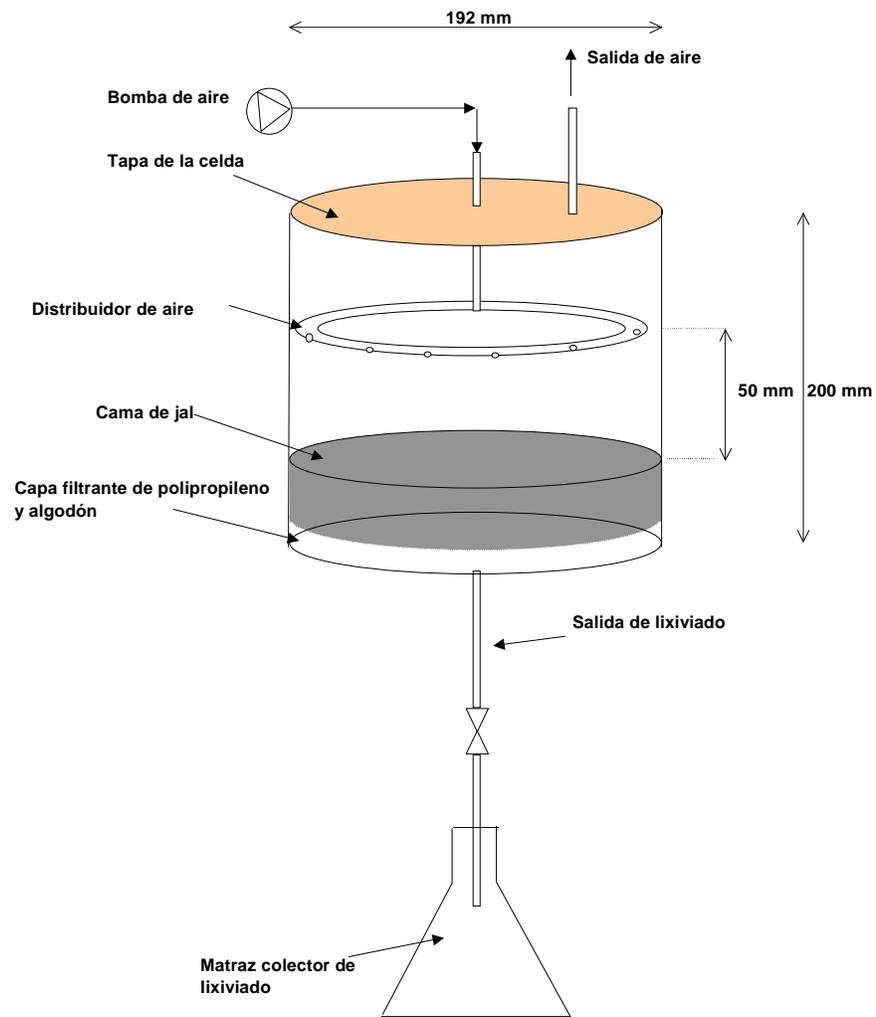


Figura 2.3 Esquema de una celda de humedad para jales (González-Sandoval, 2010)



Figura 2.4 Fotografías de la celda de humedad: Vista superior y vista lateral utilizada para la generación de drenajes ácidos en pruebas de laboratorio



Tabla 2.7 Condiciones de operación de las celdas de humedad

Clave de la celda (C-dtc-dph-qa)	Duración del ciclo (dtc), d	Periodos húmedos (dph), d	Flujo de aire (qa), Lmin ⁻¹	Volumen de agua (Va), mLd ⁻¹
C-14-1-3-A/B	14	1	3	50
C-14-1-6-A/B	14	1	6	50
C-21-1-3-A/B	21	1	3	50
C-21-1-6-A/B	21	1	6	50
C-14-4-3-A/B	14	4	3	50
C-14-4-6-A/B	14	4	6	50
C-21-4-3-A/B	21	4	3	50
C-21-4-6-A/B	21	4	6	50

*No se adiciona agua sino que sólo se humidifica el aire antes de introducirse a la celda



Figura 2.5 Riego de celda para generación de lixiviado

2.7 Especiación química

La modelización geoquímica se basa en la aplicación de principios fisicoquímicos al estudio e interpretación de sistemas hidrogeoquímicos y su uso actual abarca prácticamente todos los campos donde existen interacciones agua-roca (hidroquímica superficial y subterránea). El auge de estas técnicas ha estado íntimamente ligado a su aplicabilidad en el estudio de la contaminación ambiental, y también en la evaluación de la seguridad de emplazamientos de residuos de todo tipo (Ball y Nordstrom, 1991).



Los sistemas naturales se caracterizan por una elevada complejidad tanto en número de componentes como de fases involucradas. Esto implica que para aplicar las técnicas de modelización geoquímica será necesario un conjunto considerable de datos: características composicionales (tanto de la fase acuosa como de los gases y minerales presentes en el sistema), datos hidrogeológicos e isotópicos. Esta misma complejidad hace imprescindible el uso de computadoras dado el elevado volumen de información que es necesario manejar y los programas se elaboran a partir de modelos químicos, que son construcciones teóricas que permiten predecir las propiedades termodinámicas de las soluciones (Ball y Nordstrom, 1991).

Existen dos grupos principales de modelos geoquímicos: los de especiación-solubilidad o estáticos y los de pautas de reacción o dinámicos.

Los modelos de especiación-solubilidad definen las propiedades termodinámicas de una solución en un momento determinado, suponiendo la existencia de equilibrio homogéneo entre los elementos disueltos. Se define el concepto de especiación como la distribución en equilibrio de las especies (iones libres, pares iónicos y complejos) presentes en una solución. En este tipo de modelos y el cálculo de la actividad de dichas especies permite evaluar el grado de equilibrio o desequilibrio termodinámico de la solución respecto a las fases sólida y gaseosa involucradas. El cálculo de la actividad de las especies se realiza por medio de la ecuación de Debye-Hückel y se determina con posterioridad el grado de saturación de la solución respecto a distintas fases minerales. La evaluación del estado de saturación de las soluciones frente a las fases minerales seleccionadas se ha llevado a cabo calculando los índices de saturación (López-J. y Auqué-S., 1998).

Los modelos de reacción o dinámicos son capaces de predecir la evolución del sistema como consecuencia de la imposición de una serie de reacciones hipotéticas y/o la variación de determinados parámetros fisicoquímicos,



básicamente presión y temperatura. Los cálculos de pautas de reacción se llevan a cabo cuando existe un conocimiento más o menos profundo acerca de los principales procesos que ocurren en el sistema natural (López-J. y Auqué-S., 1998). Por ello, en esta investigación sólo se realizarán cálculos de especiación.

2.7.1 Programas de cómputo para el cálculo de las concentraciones de las especies

Existe una gran cantidad de ecuaciones de balance de masa con N concentraciones desconocidas libres. Esto constituye un conjunto de ecuaciones no lineales que debe ser resuelto por un método de aproximaciones sucesivas realizadas con software. Algunos programas computacionales para la modelación geoquímica, particularmente en especiación son los siguientes:

- **HySS.**- (Hyperquad Simulation and Speciation, por sus siglas en inglés) Es un programa que puede ser utilizado para realizar dos funciones distintas: simulación de valoración, en el cual un modelo es especificado para definir un conjunto de constantes de equilibrio, y cálculo de concentración de especies, el cual requiere un modelo y un conjunto de condiciones como el rango del pH, el resultado es un gráfico de concentraciones (HySS 2009. En Redes Internacionales).
- **ChemEQL.**- El programa calcula y dibuja el equilibrio termodinámico de concentraciones de especies en sistemas químicos complejos. Maneja soluciones homogéneas, disoluciones, precipitación, y valoraciones con ácidos, bases u otros componentes (ChemEQL V3.1, 2009. En Redes Internacionales).
- **Visual MINTEQ.**- Es una versión de Windows de MINTEQA2 (ver 4.0). A su vez, **MINTEQA2**, es un modelo de especiación de equilibrio que puede ser



usado para calcular la composición en equilibrio en soluciones diluidas acuosas, ya sea en el laboratorio o en sistemas acuosos naturales. El modelo es utilizado para calcular el equilibrio de distribución de masas entre las especies disueltas, las adsorbidas y las múltiples fases sólidas bajo una gran variedad de condiciones incluyendo fase gaseosa con presiones parciales constantes. Cuenta con una completa base de datos que es adecuada para resolver un amplio intervalo de problemas sin necesidad de que el usuario proporcione constantes de equilibrio. Es un modelo de equilibrio químico para el cálculo de la especiación de metales (MINTQA2, 2010. En Redes Internacionales).

- **MINEQL+.**- Es un poderoso programa de modelado fácil de usar para realizar cálculos en un intervalo de temperatura de de 0 a 50°C, y en sistemas acuosos con moderada fuerza iónica (<0.5 M). MINEQL+ es un programa de manejo de datos, es decir, el usuario no debe programar nada. Se crean sistemas seleccionando componentes químicos de un menú, se escanea la base de datos termodinámicos y se corren los cálculos. Este programa también provee herramientas que permiten tomar el control de los datos de la reacción, crear una base de datos termodinámicos personal y crear valoraciones sintéticas y automáticamente procesar muestras, datos de campo, por ejemplo (MINEQL+ 4.6 2007. En Redes Internacionales).

2.7.2 PHREEQC

El paquete computacional de cálculos geoquímicos Phreeqc (pH REdox Equilibrium in the C programming language) está basado en un modelo acuoso de asociación de iones. Se origina del programa realizado en Fortran PHREEQE (Parkhurst y Appelo, 1999). Éste último era capaz de simular varias reacciones geoquímicas para un sistema incluyendo:



- Mezclado de aguas,
- adición de una red de reacciones irreversibles en solución,
- disolución y precipitación de fases para alcanzar el equilibrio con la fase acuosa y
- efectos del cambio de temperatura.

PHREEQE calcula concentraciones de elementos, molalidades y actividades de especies acuosas, pH, pe, índices de saturación y transferencia de moles de fases para alcanzar el equilibrio como una función de determinadas reacciones geoquímicas reversibles e irreversibles.

PHREEQC cuenta con todas estas capacidades además de las siguientes:

- Cálculos de especiación e índice de saturación (distribución de especies acuosas)
- Cálculos de transporte que involucren reacciones reversibles en lote y unidimensional, los cuales incluyen fase acuosa, mineral, gas, soluciones sólidas, complejación en superficie e intercambio iónico en equilibrio. Así como también reacciones irreversibles, que incluyan las especificaciones de: transferencia de moles de reactivos, cinética controlada, mezcla de soluciones y cambios de temperatura.
- Modelo inverso el cual encuentra conjuntos de minerales y moles de gas transferidos que se cuentan por diferencias en composición entre las aguas, dentro de los límites específicos de composición incierta.

Phreeqc ofrece varias herramientas para tratar soluciones no ideales y electrolíticas utilizando expresiones de Debye-Hückel. Las bases de datos con que cuenta son *phreeqc.dat*, *wateq4f.dat*, and *minteq.dat* (Parkhurst y Appelo, 1999).

Phreeqc.dat.- La carpeta llamada *phreeqc* contiene los datos termodinámicos para especies acuosas así como las fases gas y mineral.



La carpeta de bases de datos contiene información de los siguientes elementos: aluminio, azufre, bario, boro, bromo, calcio, cadmio, carbono, cloro, cobre, flúor, fósforo, hidrógeno, hierro, litio, magnesio, manganeso, nitrógeno, oxígeno, silicio, sodio, estroncio, plomo, potasio y zinc.

Los datos termodinámicos para intercambio de catión son convertidos a log K por contabilidad de valencia de intercambio de especies. Contiene datos termodinámicos para especies superficiales, las reacciones ácido-base superficiales y otras reacciones de catión y anión (Parkhurst y Appelo, 1999).

Wateq4f.dat.- La carpeta *wateq4f.dat* contiene datos termodinámicos para especies acuosas y fases gas y mineral, en adición de los datos de los elementos de la carpeta *phreeqc*, ésta contiene datos de los elementos: arsénico, cesio, iodo, níquel, rubidio, selenio, plata y uranio.

La carpeta *wateq4f*-derivada también incluye constantes de complejación para dos ligandos orgánicos generalizados: fulvatos y humatos. Están incluidos algunos gases adicionales. Contiene datos de intercambio catiónicos así como los de complejación superficial de Dzombak y Morel (1990). El tipo de expresiones en *phreeqc.dat* también están incluidas en *wateq4f.dat*.

Minteq.dat.- El archivo con el nombre *minteq.dat* contiene datos termodinámicos para las especies acuosas y las fases gaseosa y mineral que se derivan de los archivos de base de datos de MINTEQA2 (Allison y col., 1990). El archivo de base de datos contiene los datos de los elementos siguientes: aluminio, azufre, bario, boro, bromo, cadmio, calcio, carbono, cloro, cobre, estroncio, flúor, fósforo, hidrógeno, hierro, plomo, litio, magnesio, manganeso, nitrógeno, oxígeno, potasio, sílice, sodio y zinc. También tiene datos de los ligandos orgánicos siguientes: benzoato, acetato de p-, isoftalato, dietilamina, n-butilamina, metilamina, dimetilamina, tributilfosfato, hexilamina, etilendiamina, n-propilamina, isopropilamina, trimetilamina, citrato, NTA, EDTA, propanoato, butanoato,



isobutirato, 2-metilpiridina, 3 metilpiridina, 4 metilpiridina, formiato, isovalerato, valerato, acetato, tartrato, glicina, salicilato, glutamato y ftalato.

Limitaciones del programa.- PHREEQC es un programa geoquímico general y es aplicable a muchos de los ambientes hidrogeoquímicos. Sin embargo, deben tenerse en cuenta varias limitaciones: este modelo utiliza iones de asociación y expresiones de Debye Hückel para dar cuenta de la no idealidad de las soluciones acuosas. Este tipo de modelo acuoso es el adecuado en la fuerza iónica baja, pero no es conveniente aplicarlo con mayor fuerza iónica (en el rango de agua de mar y por encima). Un intento que se ha hecho para ampliar el rango de aplicabilidad del modelo acuoso es mediante el uso de un término de fuerza iónica en las expresiones de Debye Hückel. Estos términos han sido aptos para el uso de los principales iones cloruro (de la sal). Así, en sistemas dominados por cloruro de sodio, el modelo puede ser fiable a altas fuerzas iónicas. Pero este enfoque no está incluido en PHREEQC.

La otra limitación del modelo acuoso es la falta de coherencia interna en la información en las bases de datos.

Dos de ellas, que son distribuidas con el código, *phreeqc.dat* y *wateq4f.dat*, son coherentes con el modelo acuoso de WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) y la base de datos, *minteq.dat*, se ha tomado de MINTEQA2 (Allison y col., 1990).

Sin embargo, en estos compendios, s en el registro de K' y las entalpías de reacción han sido tomados de diversas fuentes bibliográficas. En esta investigación no se hizo un intento sistemático para determinar el modelo acuoso que se utilizó para desarrollar el término $s \log K'$ o si los modelos acuosos definidos por los archivos de base de datos actual son consistentes con los datos experimentales originales.



Uso del programa.- Es un programa sencillo de usar por medio de palabras clave (*keywords*) en bloques, como comandos para datos de entrada. Para la realización de la especiación química de los lixiviados, el comando principalmente usado es *SOLUTION* el cual, como su nombre lo indica, define la composición de una solución acuosa. Requiere como datos de entrada el valor de pH, temperatura de la solución y potencial redox (o su equivalente en pe) así como el contenido metálico en ppm. Como hoja de salida se obtienen las posibles especies químicas en esta solución de acuerdo con sus condiciones, así como sus índices de saturación que nos indicarán si estas especies se encuentran en equilibrio químico, disueltas o como precipitados.

Este programa fue seleccionado para llevar a cabo los cálculos de especiación sobre las muestras de los lixiviados. Esta elección se ha visto apoyada fundamentalmente por las siguientes razones:

- Su base de datos incluye sistemas de especiación completos y está sujeta a frecuentes revisiones y mejoras (Parkhurst y Appelo, 1999).

Los modelos antes mencionados tienen los mismos fundamentos, los cuales se describen en el siguiente apartado.

2.8 Principios fisicoquímicos de termodinámica de soluciones

2.8.1 El principio de actividad

La actividad de un componente *i* en una mezcla líquida cualquiera puede ser una función de la temperatura, la presión y la composición.

La equivalencia de la actividad respecto al potencial químico es la propiedad fundamental de la actividad. La teoría del equilibrio podría desarrollarse en su totalidad en función de las actividades de las sustancias en vez de hacerlo en



función de sus potenciales químicos y, en resumen, la actividad de un componente en una solución es una medida del potencial químico de la misma.

La actividad del líquido puro es igual a la unidad. El coeficiente racional de actividad de i , γ_i , se define mediante la ecuación 2.22 (Castellan, 2006).

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (2.22)$$

Su logaritmo natural, $\ln \gamma_i$, mide la magnitud de la desviación respecto del comportamiento ideal del potencial químico.

Las soluciones de electrolitos fuertes muestran marcadas desviaciones del comportamiento ideal, incluso a concentraciones menores que aquellas a las cuales una solución de un no electrolito se comportaría como diluida idealmente (Castellan, 2006).

2.8.2 Teoría de Debye-Hückel de soluciones iónicas diluidas

El soluto en soluciones diluidas de no electrolito se describe termodinámicamente mediante la ecuación 2.23:

$$\mu = \mu^\circ + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (2.23)$$

donde el segundo término, $\nu RT \ln \gamma_{\pm}$, es energía de Gibbs extra que corresponde a la energía de interacción de las cargas eléctricas en los iones.

Las fuerzas de Coulomb que actúan entre iones y moléculas neutras de disolvente, son mucho más fuertes y se hacen sentir a distancias mayores. Esta



diferencia en el intervalo de acción explica las acentuadas desviaciones del comportamiento ideal en las soluciones iónicas. El propósito de esta teoría es calcular esta contribución eléctrica a la energía de Gibbs.

La fuerza iónica I_c está definida por (2.24):

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.24)$$

donde c_i es la concentración del i -ésimo ion en mol/L y z_i es la valencia.

La ley límite de Debye-Hückel, después de hacer las sustituciones necesarias, se expresa como (2.25):

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \left(\frac{0.5092 L^{\frac{1}{2}}}{\text{mol}^{\frac{1}{2}}} \right)_{z+z-} I_c^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

La ley límite predice que el logaritmo del coeficiente de actividad iónica media es una función lineal de la raíz cuadrada de la fuerza iónica y que la pendiente de la línea debe ser proporcional al producto de las valencias de los iones positivos y negativos.

El inconveniente de esta teoría es que las aproximaciones requeridas por ésta limitan su validez a soluciones muy diluidas; sin embargo, proporciona una visión de la estructura de la solución iónica.

El radio medio de atmósfera iónica, se determina con la longitud de Debye, $\frac{1}{x}$, donde x es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica; cuando la fuerza iónica es grande, la atmósfera se encuentra más cerca del ión que para valores pequeños.



La función $f(r)$ es la función de distribución para la carga en la atmósfera. En un electrolito de valencia simétrica 1:1, 2:2, se puede decir que $f(r)$ es la probabilidad por unidad de anchura dr de encontrar al ión que equilibra la carga en la capa esférica a una distancia r del ión central.

Si una solución es suficientemente diluida, el coeficiente de actividad iónica media debe depender solo de las cargas de los iones y de su concentración.

2.8.3 Equilibrio en soluciones iónicas

La energía de Gibbs de un ión en una solución electrolítica, disminuye al interactuar con otros iones. Esto significa que el ión es más estable en solución que cuando no está cargado. Las consecuencias de esta estabilidad extra se observan en el equilibrio.

Considerando el equilibrio en la disociación del ácido débil, HA :



y la constante de equilibrio es el cociente de las actividades (2.27):

$$K = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (2.27)$$

Por definición se tiene que (2.28):

$$a_{H^+} = \gamma_+ m_{H^+}, \quad a_{A^-} = \gamma_- m_{A^-}, \quad a_{HA} = \gamma_{HA} m_{HA} \quad (2.28)$$

Empleando la relación $\gamma_+ \gamma_- = \gamma_{\pm}^2$ y si la molalidad total del ácido es m y el grado de disociación es α , entonces $m_{H^+} = \alpha m$, $m_{A^-} = \alpha m$, $m_{HA} = (1 - \alpha)m$



Entonces se tiene la siguiente ecuación (2.29):

$$K = \frac{\gamma_{\pm}^2 \alpha^2 m}{\gamma_{HA} (1 - \alpha)} \quad (2.29)$$

Si la solución es diluida, puede hacerse $\gamma_{HA} = 1$, debido a que HA es una especie sin carga. Si K es pequeña, $(1 - \alpha) \approx 1$:

$$\alpha = \left(\frac{K}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\gamma_{\pm}} \quad (2.30)$$

Luego haciendo $\gamma_{\pm} = 1$ y calcular $\alpha_0 = \left(\frac{K}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$ la ecuación se reduce a (2.31):

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{\gamma_{\pm}} \quad (2.31)$$

Según la ley límite, $\gamma_{\pm} < 1$; por lo tanto, el valor de α es mayor que el de α_0 , que ignora las interacciones iónicas. La estabilización de los iones por la presencia de los otros, desplaza el equilibrio hacia la producción de más iones y, por tanto, aumenta el grado de disociación. Si se adiciona una gran cantidad de un electrolito inerte, es decir, que no contenga ni H^+ ni A^- a la solución de ácido débil, se produce un efecto comparativamente grande en la disociación (Castellan, 2006).

La constante del producto de solubilidad es $Kps = \gamma_{\pm}^2 s^2$; si s_0 es la solubilidad calculada sin tener en cuenta la interacción iónica, entonces $s_0^2 = Kps$ y se tiene

$$s = \frac{s_0}{\gamma_{\pm}}, \text{ lo cual muestra que la solubilidad aumenta debido a la interacción iónica}$$

(Castellan, 2006).



Capítulo 3 : METODOLOGÍA

3.1 Obtención de lixiviados de celdas de humedad

La generación de lixiviados ácidos en las pruebas de laboratorio con las celdas de humedad se llevó a cabo de acuerdo con la metodología de operación realizada por González-Sandoval (2010), tomando como base el método ASTM D 5744-96, pero con modificaciones en la operación y montaje del equipo. Las principales modificaciones de las celdas empleadas en esta investigación se refieren a la operación de simulación de los periodos húmedo y seco.

En el método ASTM busca una distribución homogénea de la humedad y el aire seco en los jales. Es por ello que se alimenta al reactor ya sea aire desecado o aire humedecido por debajo de la celda; mientras que en las celdas utilizadas se procuró la mayor semejanza con el proceso natural sobre la presa de los jales, por lo que la aireación se realiza de manera superficial, no se deseca el aire, y se fija un volumen de riego simulando lluvias.

Se estableció para cada celda un periodo de extracción de lixiviados, un flujo de aire, un periodo húmedo y la proporción de agua con que cada celda será regada durante el periodo húmedo y de acuerdo a estos parámetros se identifican las celdas correspondientes.

Una vez terminado el periodo húmedo se incorpora a la celda de humedad mil mililitros de agua para generar el lixiviado y se deja en contacto con los residuos de flotación durante una hora para después drenar el lixiviado generado para su análisis. En el lixiviado obtenido se midieron los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica, temperatura, potencial redox, sulfatos y concentración de



metales totales, tales como As, Cd, Fe, Zn, que se utilizaron para la especiación química de los mismos.

La construcción de las celdas de humedad y su modo de operación se describió en el capítulo anterior.

3.2 Cuantificación de la concentración de sulfatos en lixiviados

La concentración de sulfatos se determinó por turbidimetría con base en el método de la Agencia de Protección al Ambiente EPA 9038 “Sulfate (turbidimetric) SW-846”, (EPA, 1986) con un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 21D (Figura 3.1). El principio de este método consiste en que el ión sulfato (SO_4^{-2}) precipita en un medio ácido al reaccionar con el cloruro de bario (BaCl_2) formando cristales de sulfato de bario (BaSO_4) (Ecuación 3.1). El método analítico se explica en el Anexo I.

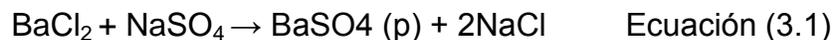


Figura 3.1 Muestras de lixiviados ácidos y espectrofotómetro utilizado

3.3 Estabilización y disposición final de los residuos generados en la determinación de sulfatos

El tratamiento de los residuos generados en la prueba de determinación de sulfatos se realizó tomando en cuenta que en ellos hay una cantidad importante de bario disuelto proveniente del cloruro de bario que se utiliza para precipitar el sulfato de bario, material orgánico debido a la glicerina y alcohol utilizados en la



preparación de los reactivos para la evaluación. Tiene además un valor de pH de 2.0 que indica un valor muy ácido. De estos contaminantes de los residuos a quien mayor atención se le puso fue al bario, ya que la sal $BaCl_2$ es tóxica y el sulfato de bario ($BaSO_4$) desprende humos tóxicos de óxido de azufre cuando se calienta y con el aluminio produce una reacción violenta, por lo que está calificado como residuo peligroso. Además el bario no se estabiliza en los reactores biológicos y operaciones posteriores con los que cuenta la planta de tratamiento de aguas residuales de la UNAM. Para estabilizar los efluentes que contienen bario se procedió de la siguiente manera.

Precipitación del bario como sulfato de bario. Se provocó la precipitación del bario disuelto en los efluentes mediante la adición de sulfato de sodio en la proporción de 1g por cada 25mL de efluente. Esta proporción se determinó en forma experimental y se corroboró por cálculo estequiométrico.

Sedimentación del precipitado formado. Una vez formado el precipitado, éste se dejó sedimentar mediante la acción única de la gravedad.

Separación del sobrenadante. El sobrenadante de la mezcla precipitada se separó del sedimento por decantación y a una pequeña muestra del líquido obtenido se le agregó un poco más de solución de sulfato de sodio para verificar que no hubiera formación de nuevo precipitado de sulfato de bario. En caso de que se formara más precipitado, se volvía a agregar nueva solución de sulfato de sodio y se procedía a sedimentar al sólido. De no formarse más precipitado, se continuaba con el procedimiento.

Ajuste del valor de pH. Cuando se verificó que ya no había más bario en solución, se ajustó el valor de pH en el intervalo de 8 – 9 del residuo, con una solución concentrada de ácido sulfúrico de preferencia o, en su defecto, con ácido nítrico.



Floculación-coagulación del sobrenadante. Una vez obtenido el valor de pH dentro del intervalo adecuado, se aplicó un procedimiento de coagulación-floculación para eliminar todas las partículas más pequeñas de sulfato de bario en el residuo. Este paso fue necesario ya que la función de la solución acondicionadora era evitar que se formaran partículas grandes de precipitado y se depositaran rápidamente en el fondo de la celda proporcionando una lectura errónea (Figura 3.2).

Filtrado. Los agregados formados se separaron del residuo por filtración, la fase líquida se llevó a neutralización y la fase sólida se almacenó para un tratamiento posterior adecuado (Figura 3.2).

Neutralización. Una vez neutralizada la fase acuosa, se dispuso de ella en la tarja, pues era un residuo ya estabilizado que no representaba ningún peligro para el ambiente. La fase acuosa separada se neutralizó con una solución alcalina, hasta que se obtuvo un valor de pH en el intervalo de 5 a 8.

El método puede verse simplificado en el diagrama de flujo de la Figura 3.3



Figura 3.2 Formación de flóculos y filtrado

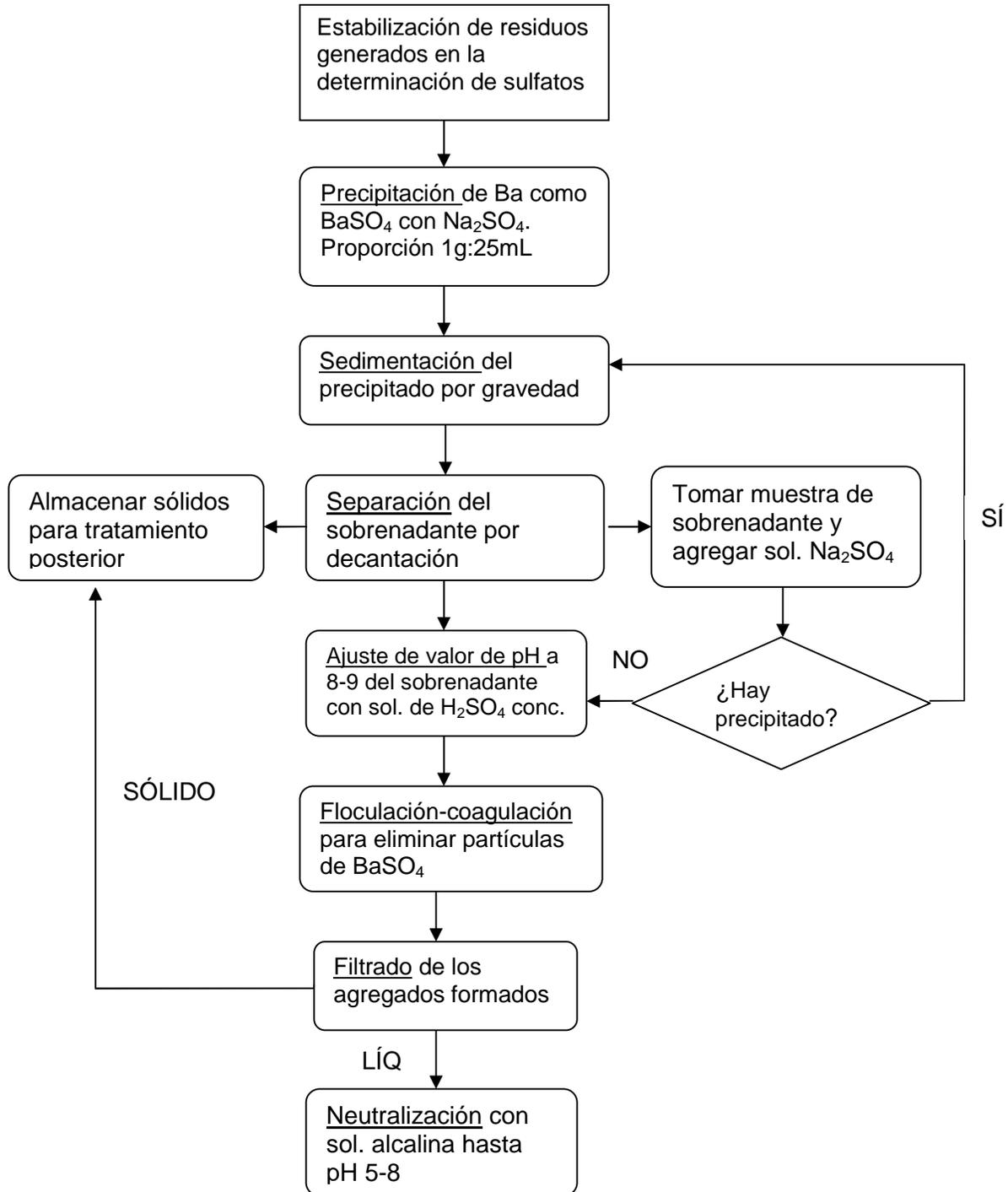


Figura 3.3 Diagrama de flujo de la estabilización de residuos de la determinación de sulfatos



3.4 Especiación química de lixiviados

El comando que se utilizó para la especiación fue SOLUTION, con la base de datos *minteq.dat*.

SOLUTION requiere como datos de entrada el valor de pH, temperatura de la solución, y potencial redox (o su equivalente en pe), así como el contenido metálico en ppm y concentración de aniones en ppm; el programa también da la opción de introducir los valores de densidad de la solución (g/cm^3) y la masa del agua (kg), pero no son estrictamente necesarios ya que pueden dejarse los valores predeterminados por la base de datos (Figura 3.4).

Como hoja de salida se obtiene: composición de la solución en molalidad (m), descripción de la solución que incluye fuerza iónica, balance de cargas, porcentaje de error de balance de cargas y número de iteraciones.

El análisis de estos datos proporciona la especiación química de los metales presentes en los lixiviados que a su vez aporta una visión del riesgo al que se encuentra expuesto el ambiente si no se puede controlar la generación de drenajes ácidos de mina. Tales riesgos pueden incluir variaciones del valor de pH, aumento en la concentración de metales potencialmente tóxicos y presencia de algunos minerales en los cuerpos de agua con los que se mezclen los lixiviados.

La consistencia de los resultados analíticos se ha evaluado a través del cálculo del porcentaje de error de balance de cargas (%EBC) se suelen considerar aceptables valores de %EBC de hasta un $\pm 15\%$ (Ball y Nordstrom, 1991).

Para el cálculo geoquímico se introdujo la concentración de los siguientes elementos: Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sr, Zn.

La base de datos permite introducir la concentración de manganato (MnO_4^{2-}), permanganato (MnO_4^-), nitritos (NO_2^-), nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), entre otros.



Solamente se usó la concentración de sulfatos debido a que fue la que se determinó experimentalmente.

The figure shows two screenshots of the PHREEQC 'SOLUTION' dialog box. The left screenshot shows the 'General' tab with the following input fields:

Starting number	1
Ending number	
Description	
+ pH	4.61
+ pe	4.061
Temperature (°C)	25
Redox	pe
Density (g/cm ³)	1
Water mass (kg)	1

The right screenshot shows the 'Isotopes (Advanced)' tab with the following table of elements and concentrations:

Element	Conc.	[Units]	[Phase]	[S.I.]	[As / GPW]	[Redox]
1 Al	0	(Default)				
2 As	0.076	(Default)				
3 Ca	304.6	(Default)				
4 Cd	0.514	(Default)				
5 Cu	0.323	(Default)				
6 Fe	0.192	(Default)				

Figura 3.4 Hojas de entrada en el programa PHREEQC para el cálculo de la especiación



Capítulo 4 : RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Determinación de la especiación de metales utilizando el programa conocido como PHREEQC

Después de descartar los datos de lixiviados cuya información era insuficiente, se realizó la especiación química de 180 corridas en el programa PHREEQC; cada una corresponde a alguna de las 8 celdas de humedad o su duplicado y los parámetros determinados en la misma en una fecha específica de lixiviado según sus condiciones de operación durante 9 meses.

Finalmente, del total de corridas calculadas por el programa, sólo se analizaron 48 cuyo porcentaje de error de balance de carga (%EBC) fue menor o igual a 15% con base en la convención de Ball y Nordstrom (1991).

De las especies estimadas por el programa para cada elemento seleccionado, sólo se consideraron para el análisis de resultados las más abundantes y/o cuya concentración fuera mayor a un orden de magnitud de 10^{-10} , debido a que concentraciones menores ya no representaban un porcentaje significativo del total.

Para la presentación de los resultados, se agruparon las corridas en los siguientes intervalos de pH:

- 2.00-2.99: 4 corridas, con un valor promedio de 2.91
- 3.00-3.99: 23 corridas, valor pH promedio 3.48
- 4.00-4.99: 18 corridas, valor pH promedio 4.56
- 5.00-5.99: 3 corridas, valor pH promedio 5.19

De acuerdo con esta lista, el balance de cargas calculado por PHREEQC se ajustó mejor en un intervalo de valor de pH entre 3 y 5. Así mismo, las corridas



seleccionadas para análisis, es decir la muestra tomada de la población de 180, coincide en la distribución de pH en función del tiempo con respecto al total de datos obtenidos en el trabajo de González Sandoval (2010). Las Figuras 4.1 y 4.2 (González-Sandoval, 2010) muestran dicha distribución del total de corridas.

La tabla de especies y sus concentraciones para cada corrida analizada en este trabajo se encuentran en el Anexo II.

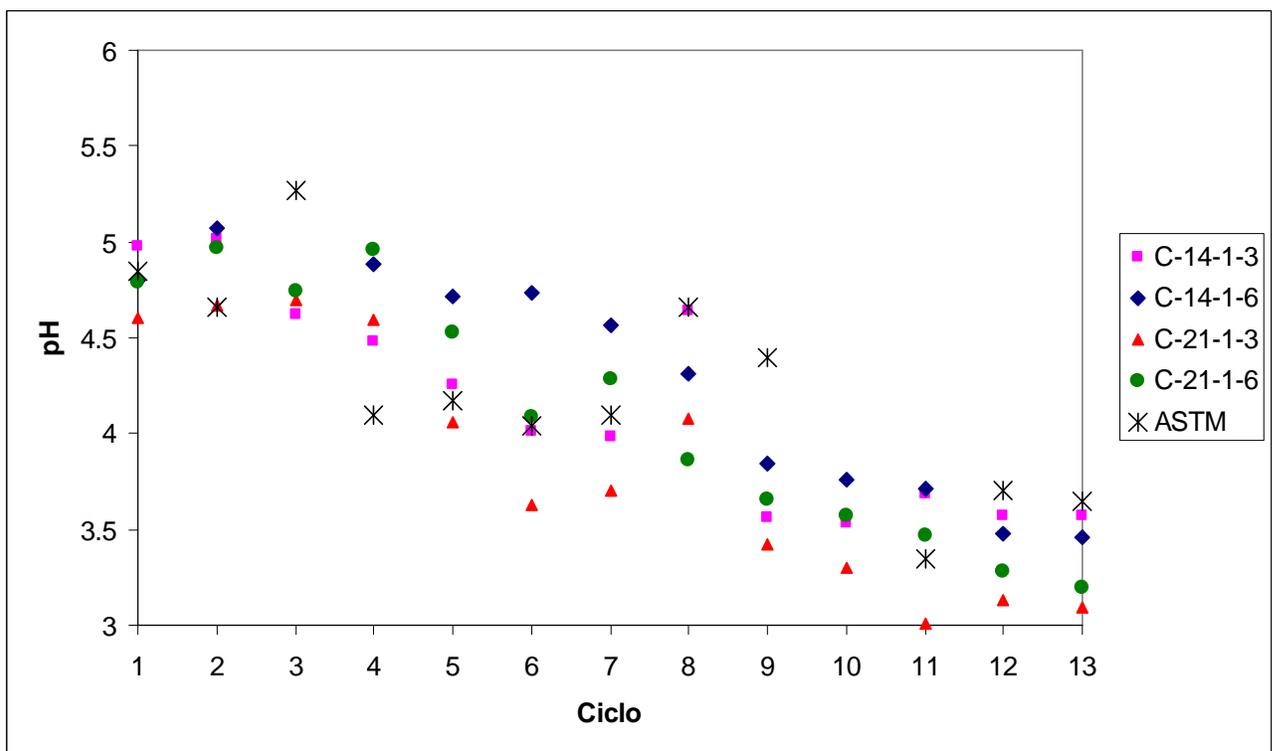


Figura 4.1 Valores de pH contra ciclo para celdas con un día de periodo húmedo (González-Sandoval, 2010)

La distribución de especies para cada metal fue la siguiente:

- As

Para todo el intervalo de pH en el que se encuentran las muestras, el arsénico presenta una abundancia dominante en su forma As (V) con más del 80%,



particularmente en la especie H_2AsO_4^- . Sin embargo, la cantidad de las diferentes especies cambia conforme el valor de pH aumenta:

En el intervalo de valores de pH de 2.00 a 2.99, el As (V) representa casi la totalidad de la presencia de As con un 98%, el H_3AsO_3 es la única especie representativa del As (III) con sólo 2% del total (Figura 4.3).

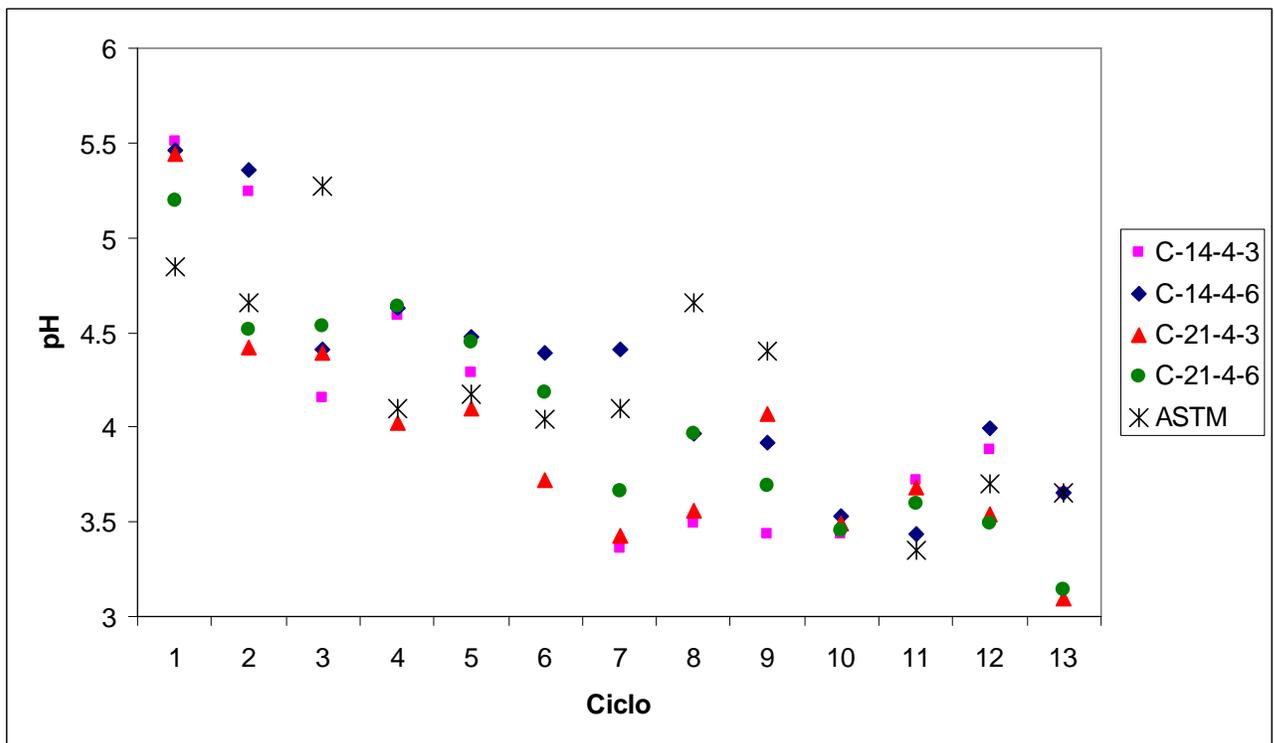


Figura 4.2 Valores de pH contra ciclo para las celdas con cuatro días de periodo húmedo (González-Sandoval, 2010)

En las muestras con un valor de pH entre 3.00 y 3.99, las especies dominantes siguen siendo las mismas, pero su abundancia relativa ha cambiado considerablemente, con un 92% de H_2AsO_4^- y sólo un 3% de H_3AsO_4 , aumentando en cantidad el H_3AsO_3 a 5% (Figura 4.4).

En el intervalo de 4.00 a 4.99, las especies del As^{5+} siguen dominando pero sólo en un 86%, la especie H_3AsO_4 ha disminuido de tal manera que ya no es representativa; el H_3AsO_3 es ahora un 14% del total (Figura 4.5).



Las muestras con un pH de 5 o ligeramente superior, tienen un comportamiento muy similar al mostrado en el intervalo anterior: 85% de H_2AsO_4^- , 11% de H_3AsO_3 y 4% de HAsO_4^{2-} (Figura 4.6).

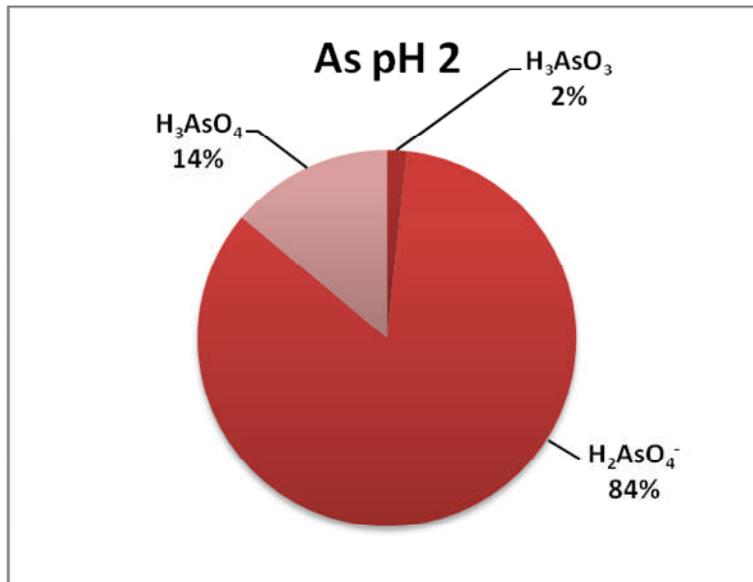


Figura 4.3 Diagrama de especiación para As en intervalo de pH 2.00-2.99

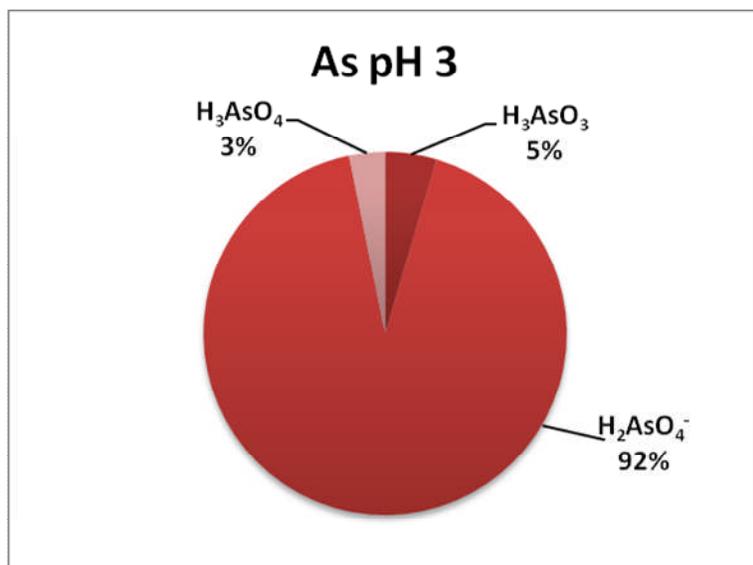


Figura 4.4 Diagrama de especiación para As en intervalo de pH 3.00-3.99

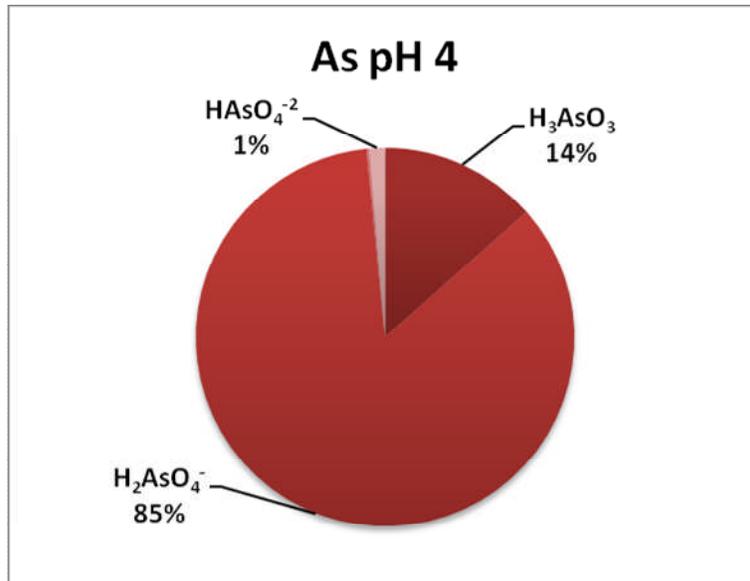


Figura 4.5 Diagrama de especiación para As en intervalo de 4.00-4.99

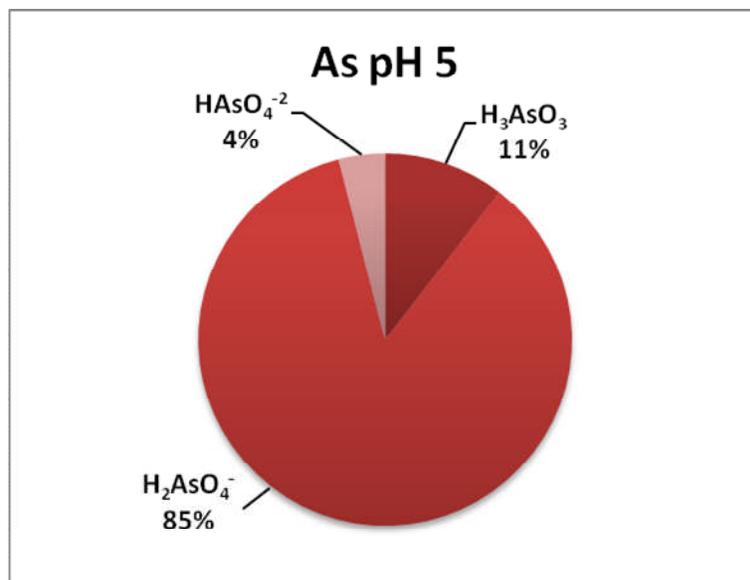


Figura 4.6 Diagrama de especiación para As en intervalo de 5.00-5.99

El As se presenta de forma dominante como especie inorgánica, sobre todo por la oxidación del sulfuro; principalmente como As (V) bajo la forma de arseniato (AsO_4^{3-}) y como As (III) bajo la forma de arsenito (AsO_3^{3-}). Las cantidades de cada especie dependen principalmente de las condiciones redox del agua y del pH. Para el As (III) son: H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , y AsO_3^{3-} , mientras que las diferentes formas para el arsénico (V) son: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} .



Los diagramas de distribución de estas especies para un sistema As-H₂O (Figuras 4.7 y 4.8) son generados por las siguientes relaciones de equilibrio (Ngai, 2002).

Para arsénico (III):



Para arsénico (V):

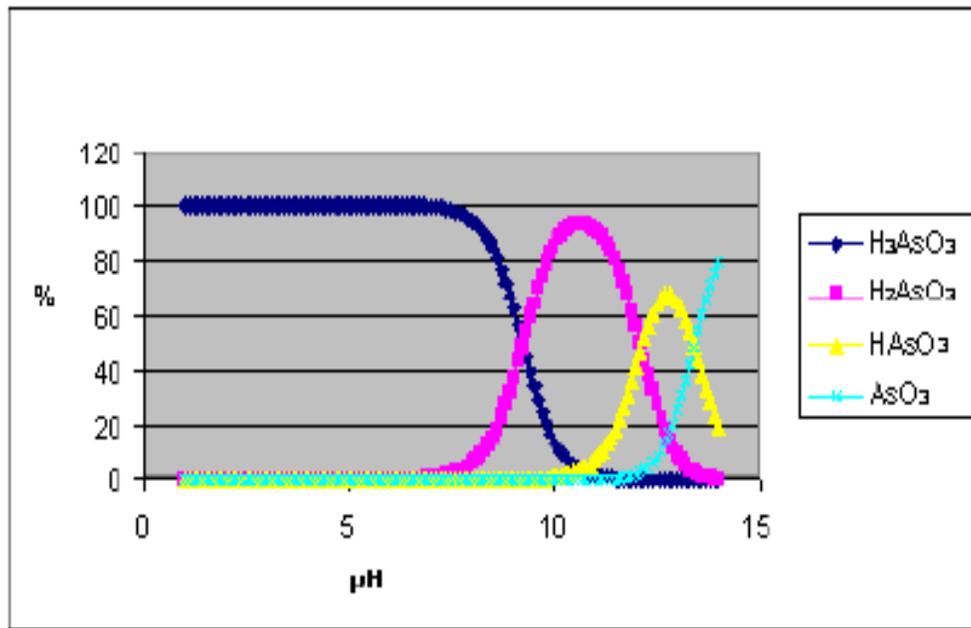


Figura 4.7 Formas protonadas de arsénico (III) a varios valores de pH (Ngai, 2002)

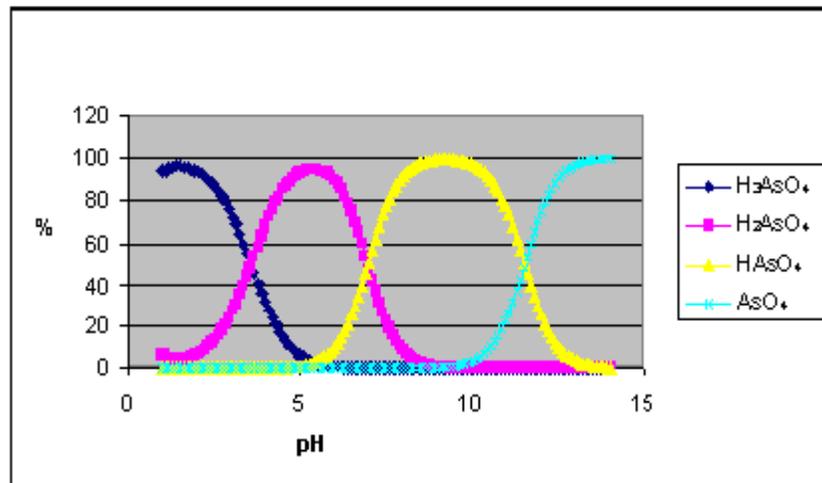


Figura 4.8 Formas protonadas de arsénico (V) a varios valores de pH (Ngai, 2002)

Comparando los diagramas de especiación experimentales para el As con la Figura 4.7, se tiene que la única especie experimental obtenida para As(III) es H_3AsO_3 , lo cual coincide con el diagrama teórico obtenido de las relaciones de equilibrio, donde el 100% del arsénico se encuentra como esta especie en intervalo de pH de 1 a 5.

En el caso de la comparación de los diagramas experimentales con la Figura 4.8 para el As(V), se observa que coinciden la presencia de las tres primeras especies: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y, aunque el porcentaje de cada especie experimental no es igual al diagrama teórico, sí lo es su comportamiento, ya que conforme aumenta el pH, la cantidad de H_2AsO_4^- lo hace también hasta un pH de 5, después tiende a disminuir nuevamente, comportamiento que se observa a lo largo de los diagramas de especiación. Por el contrario, el H_3AsO_4 disminuye su porcentaje conforme el pH aumenta, hasta que a pH de 5 ya se ha protonado todo y a este pH, el H_2AsO_4^- va disminuyendo porque se va protonando en HAsO_4^{2-} , esta última especie se muestra experimentalmente únicamente en la Figura 4.6.

El grado de protonación de ambas especies de arsénico (III) y (V) es un factor importante que gobierna la movilidad de estas especies químicas. El movimiento



del arsénico es retardado por la atracción electrostática de las partículas cargadas positivamente, como lo es hidróxido de hierro (Ngai, 2002).

El diagrama Eh-pH (Figura 4.9) muestra la especiación del arsénico y los estados de oxidación a un valor de pH y potencial redox en particular. El diagrama también muestra el cambio esperado en el estado del arsénico cuando las condiciones ambientales difieren. Por ejemplo, las aguas subterráneas anóxicas normalmente tiene un bajo potencial redox. Cuando el agua es bombeada hacia la superficie y está expuesta a la atmósfera, la presencia de oxígeno disuelto aumenta el valor del potencial redox. Como resultado, el arsénico (III) será oxidado naturalmente a arsénico (V) (Ngai, 2002).

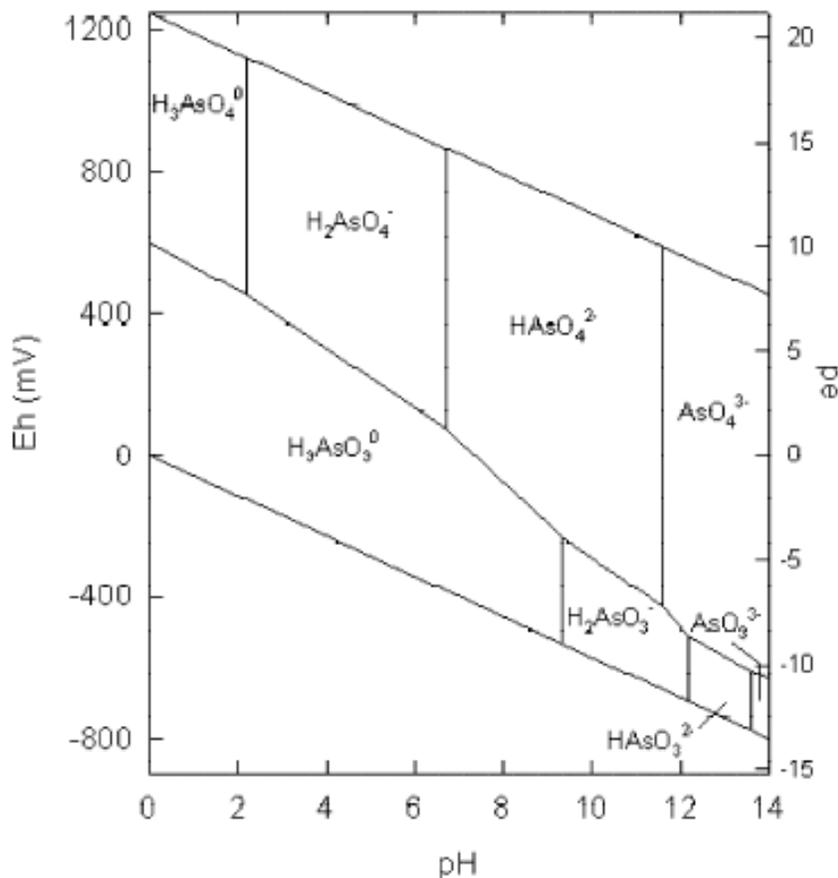


Figura 4.9 Diagrama Eh-pH de las especies de arsénico en estado acuoso en un sistema $As-O_2-H_2O$ a 25°C y un bar de presión total (Ngai, 2002)



Comparando las Figuras 4.2-4.5 experimentales con el Diagrama Eh-pH teórico, se corrobora que el cálculo realizado por el programa PHREEQC es aceptable pues las especies reportadas en el intervalo de pH de 2 a 5 y sus respectivos potenciales redox coinciden con el diagrama Pourbaix a pesar de no tratarse de un sistema As-O₂-H₂O puramente.

- Cd

El comportamiento de las especies del cadmio es igual para todo el intervalo de pH; siendo el cadmio como ión libre el más abundante en un 60% del total aproximadamente y un par de compuestos con sulfato conforman el 40% restante: CdSO₄ y Cd(SO₄)₂²⁻. Como se muestra en todos los diagramas de especiación para el cadmio, Figuras 4.10 a 4.13, el porcentaje de cada especie es similar en cada uno de ellos.

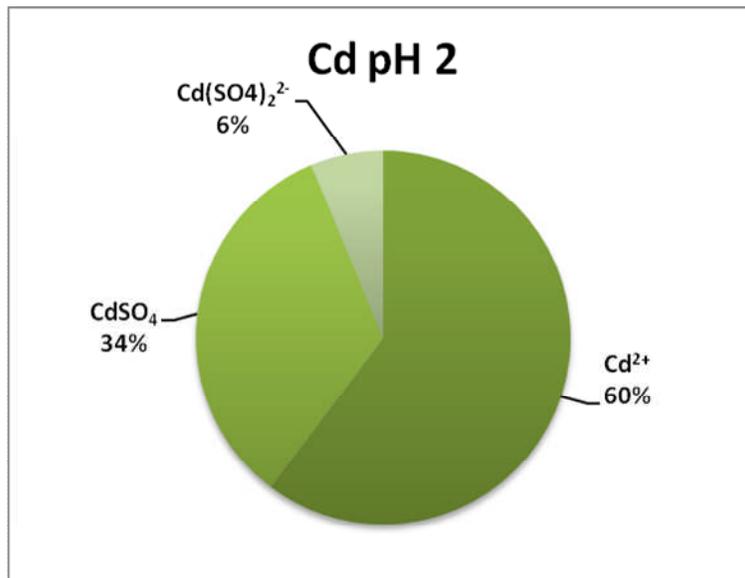


Figura 4.10 Diagrama de especiación para Cd en intervalo de pH 2.00-2.99

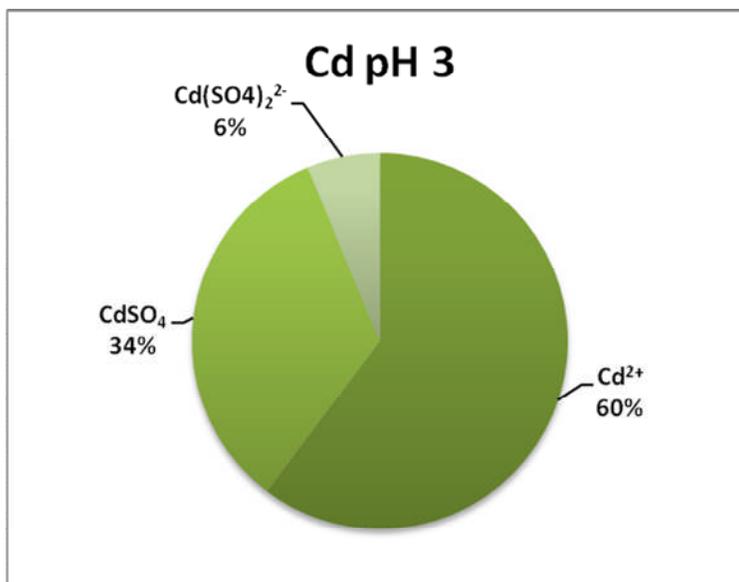


Figura 4.11 Diagrama de especiación para Cd en intervalo de pH 3.00-3.99

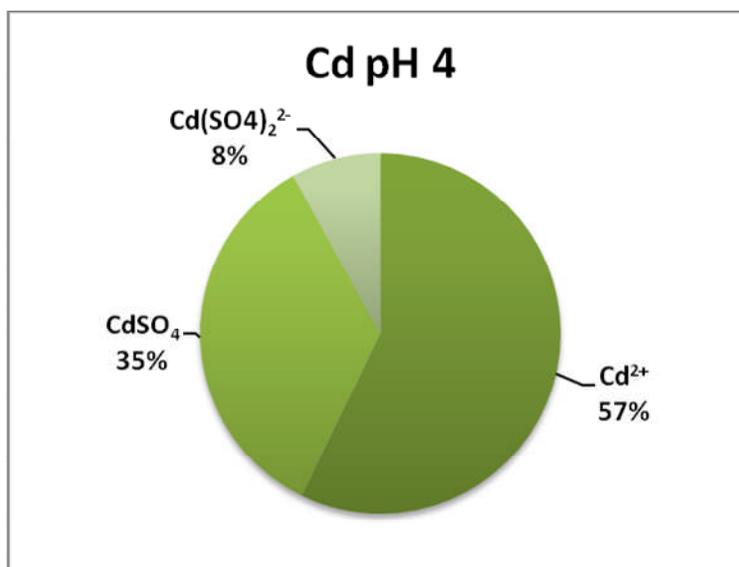


Figura 4.12 Diagrama de especiación para Cd en intervalo de pH 4.00-4.99

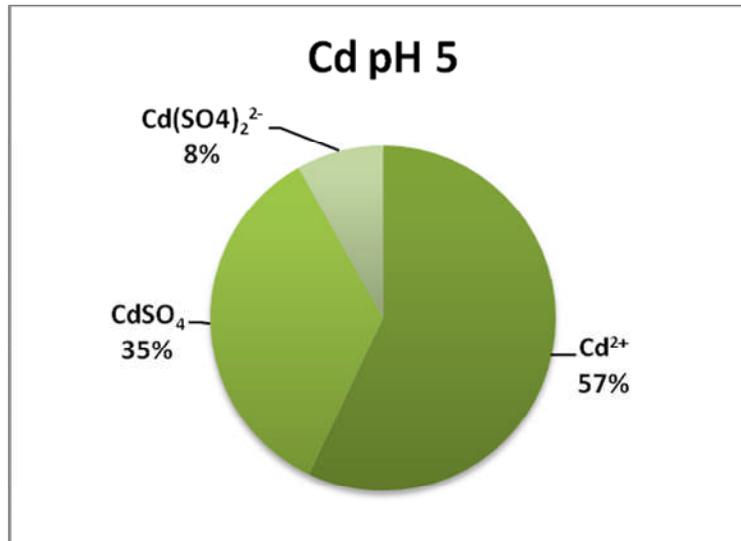


Figura 4.13 Diagrama de especiación para Cd en intervalo de pH 5.00-5.99

El cadmio siempre se encuentra en combinación con el zinc y su forma más estable en la naturaleza es como sulfuro de cadmio (CdS) (Manahan, 2007); sin embargo, al entrar en contacto con el agua y oxígeno, se provoca la oxidación del mismo así como los demás sulfuros, produciendo sulfatos y liberando al cadmio en su forma $2+$ en el agua; por lo tanto, parte del cadmio en su forma libre reacciona con los sulfatos producidos por el DAM.

La presencia de estas especies depende de la interacción compleja entre factores hidráulicos, factores químicos entre los sólidos y las disoluciones así como de factores microbiológicos que están involucrados en el transporte y la distribución del cadmio en un sistema acuoso (Manahan, 2007).

De acuerdo con el diagrama de equilibrio Eh-pH para el sistema $\text{Cd-H}_2\text{O}$ presentado en la Figura 4.14, en el intervalo de pH 2-5 que se manejó en este trabajo, el cadmio no forma compuestos con ningún anión, se encuentra libre (Cd^{2+}), lo cual coincide con los diagramas de especiación obtenidos al ser el ión libre de este metal la especie más abundante para todos los casos. No significa esto que los diagramas de especiación experimentales sean erróneos, el mismo autor (Pourbaix, 1974) considera que este diagrama es válido únicamente en la



ausencia de sustancias con las cuales el cadmio pueda formar complejos solubles o sales insolubles. De acuerdo con Charlot (1957), los aniones que forman complejos con el Cd^{2+} son Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. En general, los complejos de cadmio no son muy estables pero, de acuerdo con la bibliografía, pueden formarse los compuestos CdSO_4 y $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ encontrados.

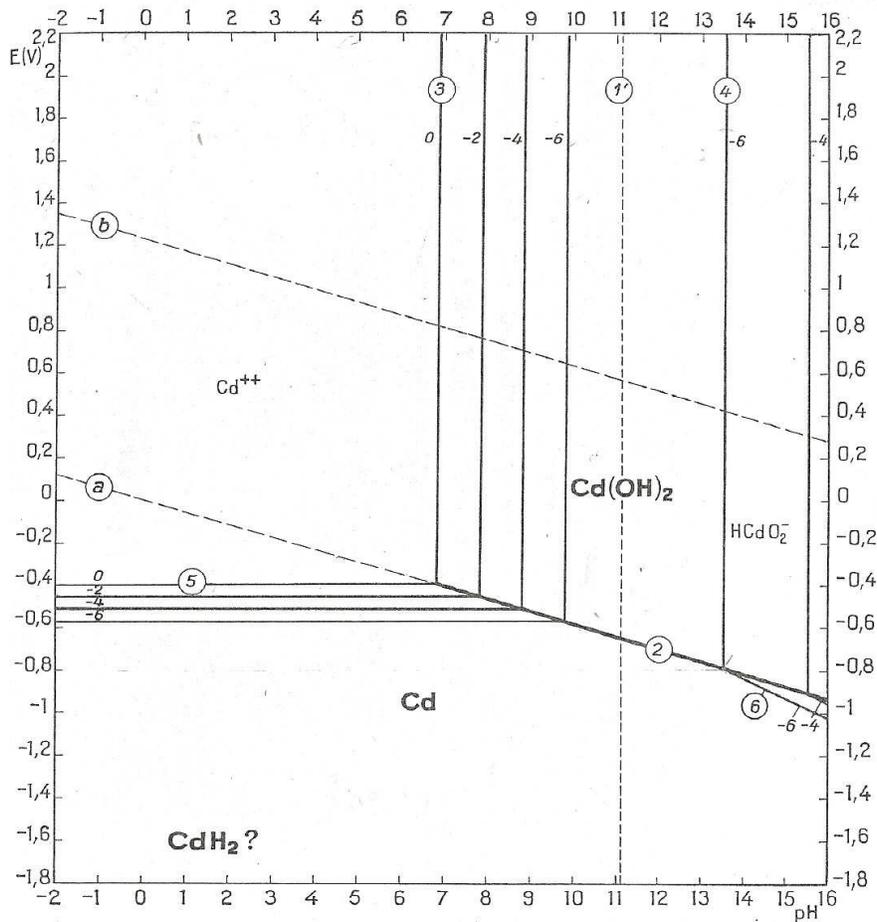


Figura 4.14 Diagrama de equilibrio Eh-pH para el sistema Cd-H₂O a 25°C (Pourbaix, 1974)

- Fe

En todas las corridas analizadas, el hierro en su forma Fe(II) representa prácticamente la totalidad del Fe presente en los lixiviados, por lo que las especies formadas con Fe(III) se encuentran en cantidades no significativas del total (Figura 4.15). El Fe(II) se encuentra mayoritariamente como ión libre (Fe^{2+}) en todas las muestras, en aproximadamente un 68%, seguido de FeSO_4 con 32%.

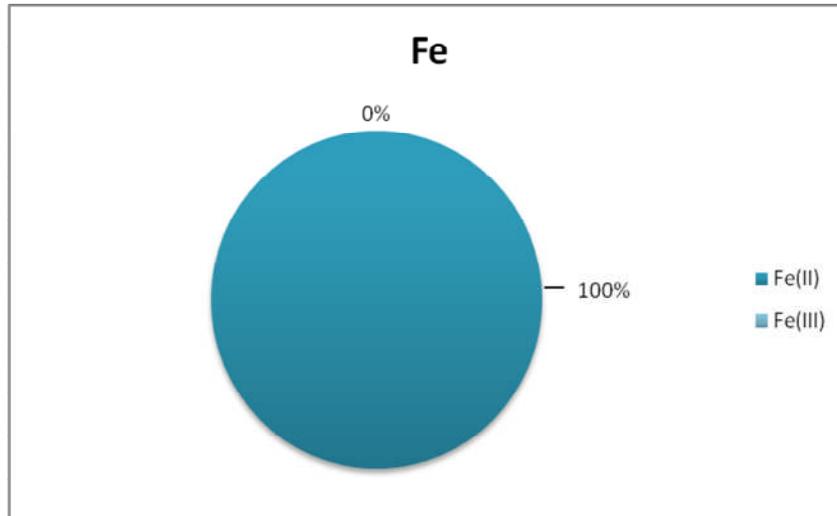


Figura 4.15 Diagrama de especiación para Fe

La especie predominante de Fe(III) para un pH de 2 es el FeSO_4^+ , para los demás valores de pH el complejo hidroxilo $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ es la especie representativa en esa valencia del hierro; sin embargo, no representan ni el 1% del total del Fe presente en los lixiviados (Figuras 4.16 a 4.19).

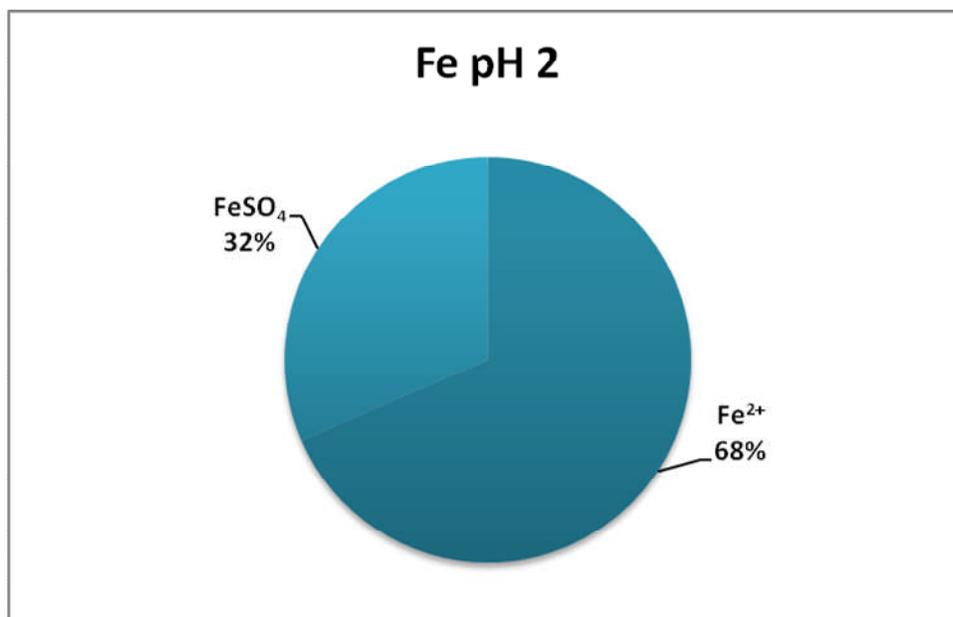


Figura 4.16 Diagrama de especiación para Fe en intervalo de pH 2.00-2.99

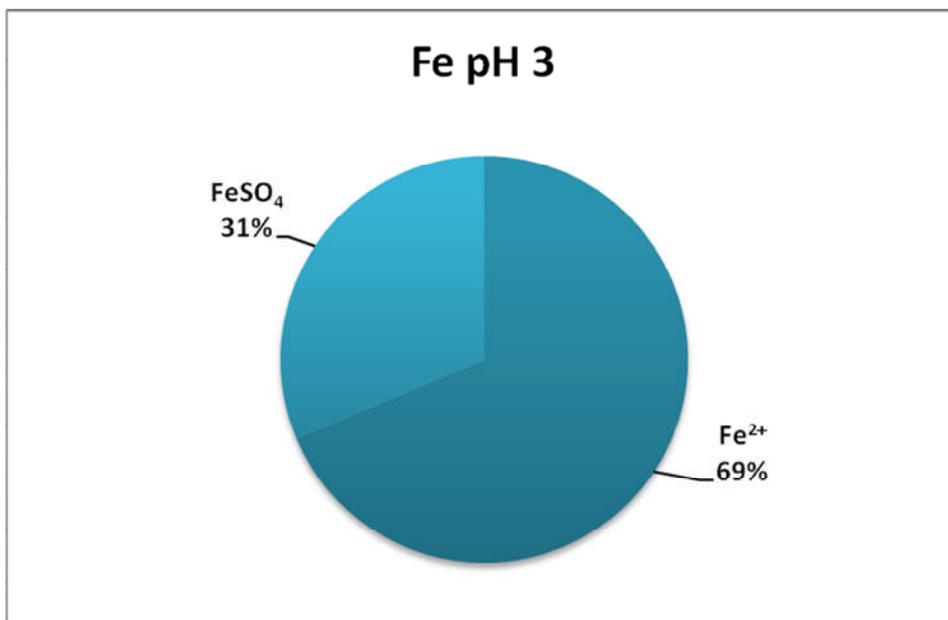


Figura 4.17 Diagrama de especiación para Fe en intervalo de pH 3.00-3.99

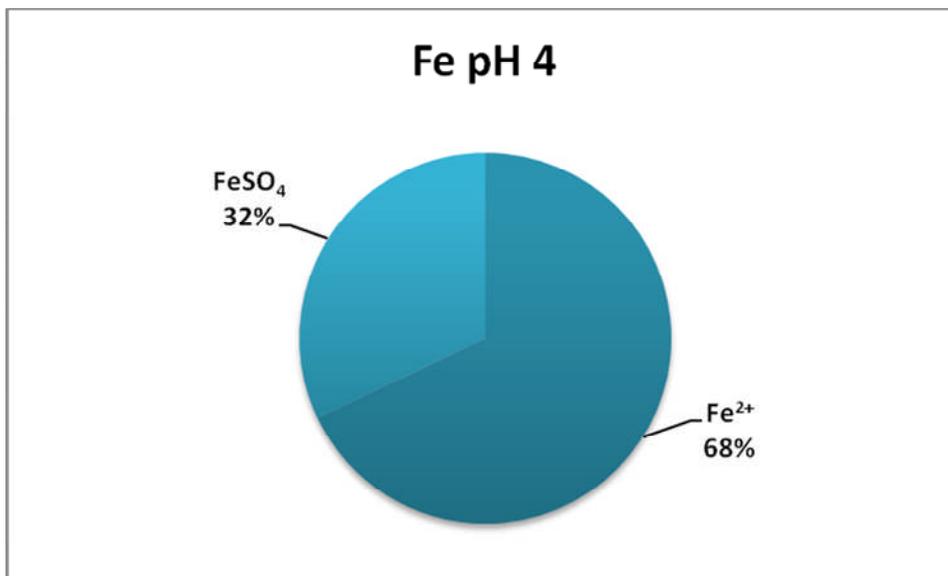


Figura 4.18 Diagrama de especiación para Fe en intervalo de pH 4.00-4.99

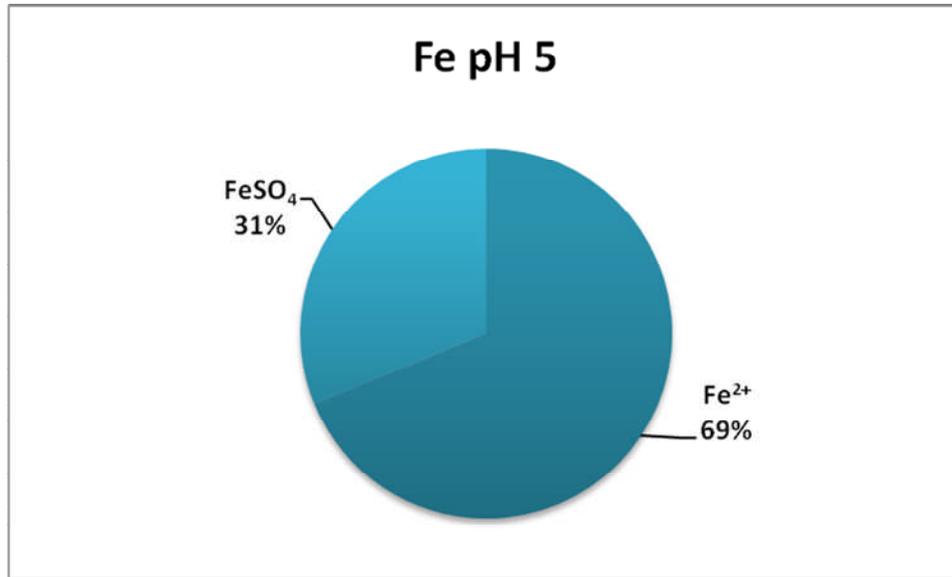


Figura 4.19 Diagrama de especiación para Fe en intervalo de pH 5.00-5.99

El hierro tiene una distribución variable y dependiente del Eh de las soluciones por su carácter redox; de acuerdo con los diagramas de especiación experimentales, aparentemente no se presenta dicha variabilidad; sin embargo, la proporción de las especies para Fe(III) sí resultó muy variable para los diferentes valores de pH, pero al encontrarse en cantidades tan bajas no son representativas en el total de hierro en lixiviados y por eso no se puede apreciar en los mismos. Además, la presencia y cantidad de las especies de hierro no depende exclusivamente de su potencial redox, sino de éste en conjunto con el pH y las reacciones de oxidación con otras especies.

Los resultados obtenidos se pueden explicar con base en las reacciones de oxidación de la pirita mencionadas en el Capítulo 2. La pirita se oxida en presencia de oxígeno y agua, provocando acidez (pH bajo), liberación de sulfatos y Fe²⁺ (Ecuación 2.1); éste, a su vez, en medio ácido y con oxígeno produce Fe³⁺ (Ecuación 2.2) y este último en contacto con pirita y agua produce más acidez, liberación de sulfatos y de Fe²⁺ (Ecuación 2.3) o si reacciona sólo con agua para formar hidróxidos e iones H⁺ (Ecuación 2.4).



En resumen, se tienen las siguientes condiciones de formación:

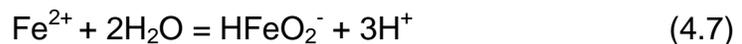
- A menor valor de pH, mayor cantidad de Fe^{2+}
- A menor valor de pH, mayor cantidad de SO_4^{2-}
- A menor valor de pH, menor cantidad de Fe^{3+}

De acuerdo con el intervalo de pH en el que se trabajó, son condiciones ácidas por lo tanto el Fe^{3+} formado seguirá reaccionando, habiendo Fe^{2+} en mayor cantidad y más Fe^{2+} . Conforme el pH aumenta, la concentración de Fe^{2+} también lo hace, aunque no la proporción.

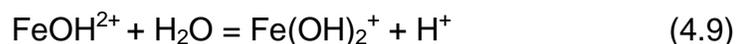
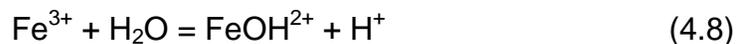
Si predominan las formas iónicas, como es el caso de Fe(II), implica una baja correlación con sulfato (Ball y Nordstrom, 1991); de manera que al haber Fe^{2+} y SO_4^{2-} producto de la oxidación, pueden formar sulfato ferroso, pero no en proporción mayoritaria (30%).

Las reacciones de equilibrio para el sistema hierro-agua únicamente para números de oxidación 2+ y 3+ son las siguientes (Pourbaix, 1974):

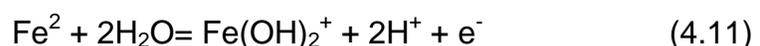
Para Fe(II):



Para Fe(III):



De Fe^{2+} a Fe^{3+} :



Con estas ecuaciones se construye el diagrama de la Figura 4.20, Eh-pH para Fe, el cual en comparación con las gráficas experimentales comprueba que a valores



de pH entre 2 y 5 y potencial redox en un intervalo de 0.2-0.4 V las especies principales son Fe^{2+} para Fe(II) y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ para Fe(III).

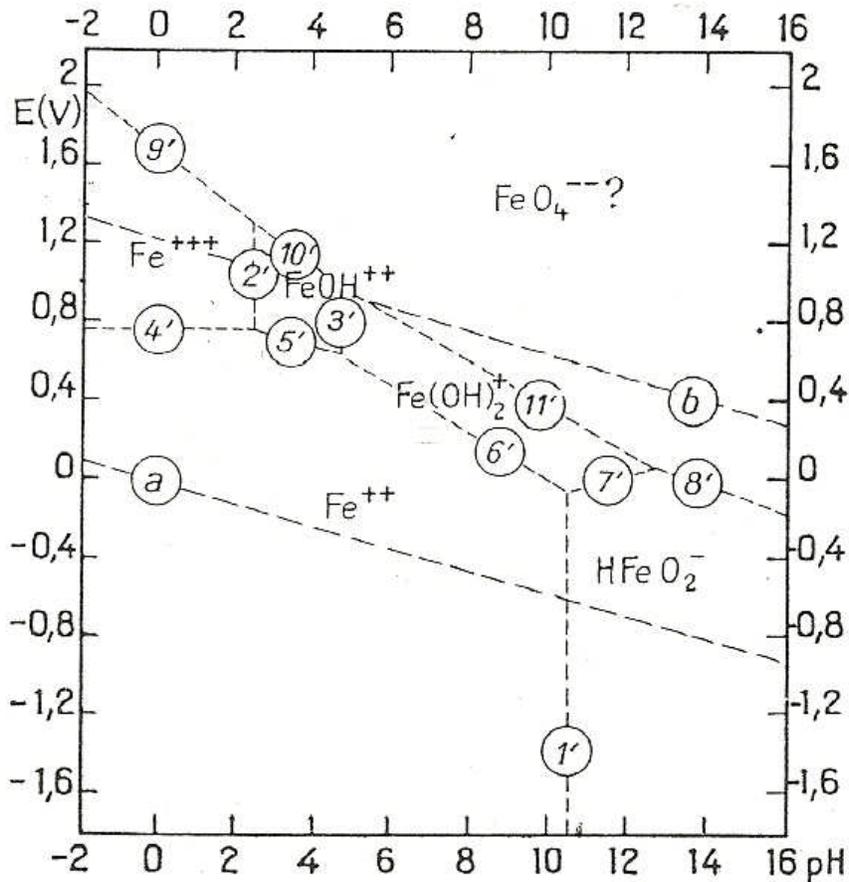


Figura 4.20 Diagrama Eh-pH para Fe a 25°C para sustancias disueltas (Pourbaix, 1974)

- Zn

Se encuentra en mayor cantidad como ión libre de un 61 a 64% y existe presencia predominante de dos complejos con sulfato: ZnSO_4 en 32-34% y $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ en un 4 y 5% (Figuras 4.21 a 4.24). El zinc tiene un comportamiento similar al del cadmio, lo cual es explicable puesto que se encuentran en la misma familia en la tabla periódica y, por lo tanto, ambos tienen el mismo y único número de oxidación: 2^+ ; además, estos dos metales experimentan frecuentemente procesos geoquímicos simultáneos.



La Figura 4.25 muestra como en las condiciones de pH y potencial redox de los lixiviados, el zinc se encuentra en forma iónica; esto porque los hidróxidos de zinc se disuelven en soluciones ácidas, como lo es el DAM, para liberar iones Zn^{2+} (Pourbaix, 1974). Además de la oxidación de la esfalerita (ZnS) que produce más zinc iónico y sulfatos.

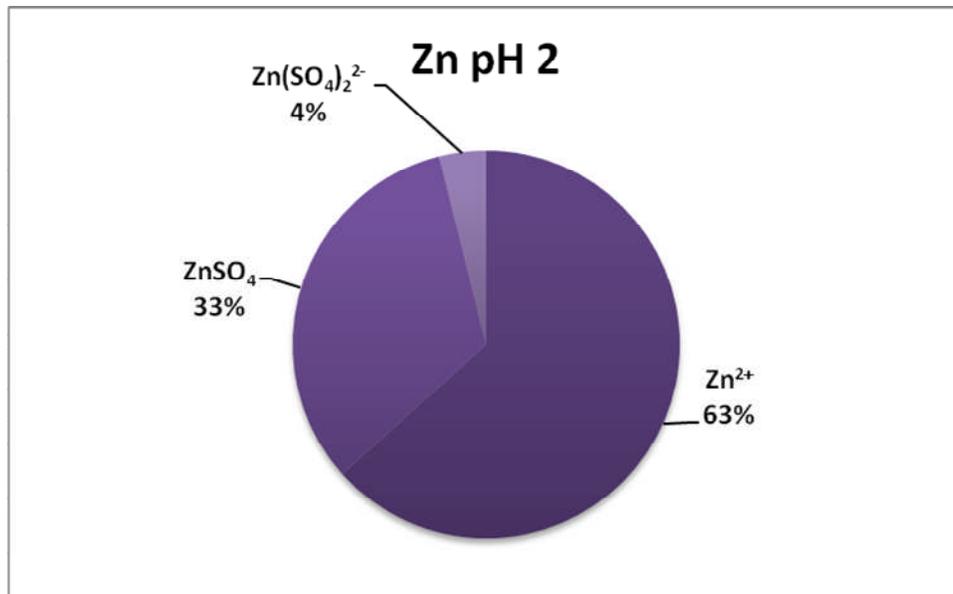


Figura 4.21 Diagrama de especiación para Zn intervalo de pH 2.00-2.99

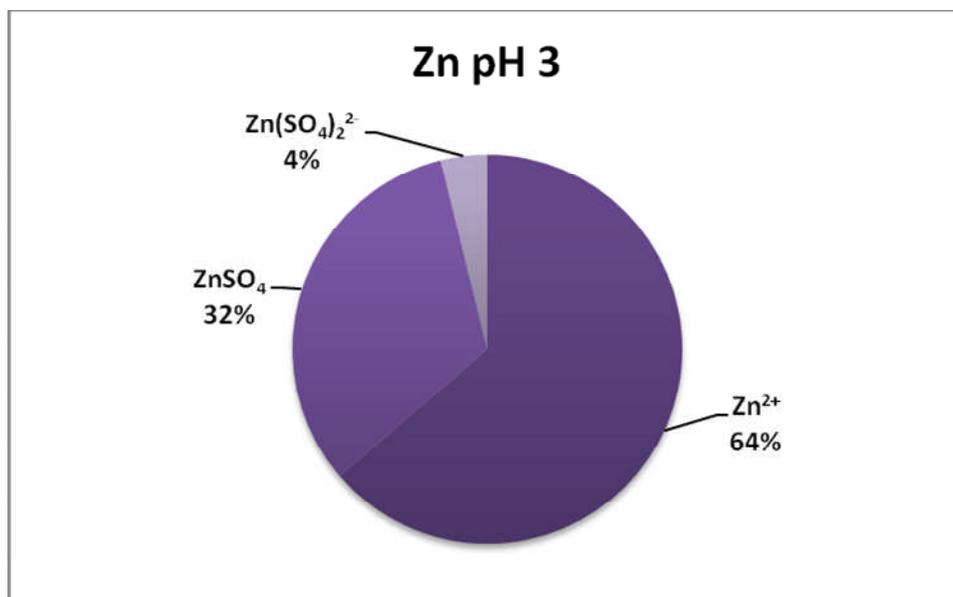


Figura 4.22 Diagrama de especiación para Zn intervalo de pH 3.00-3.99

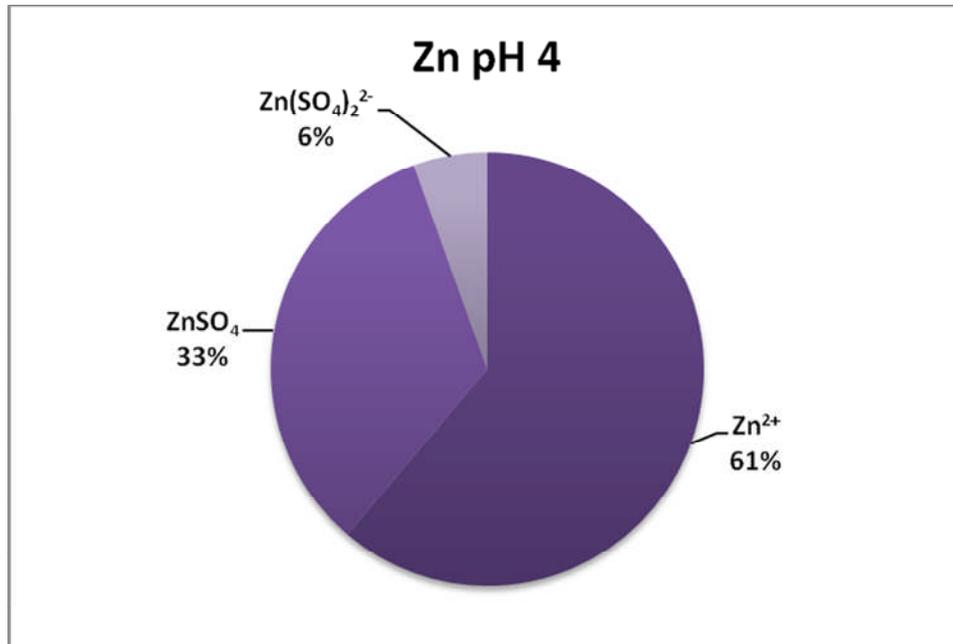


Figura 4.23 Diagrama de especiación para Zn intervalo de pH 4.00-4.99

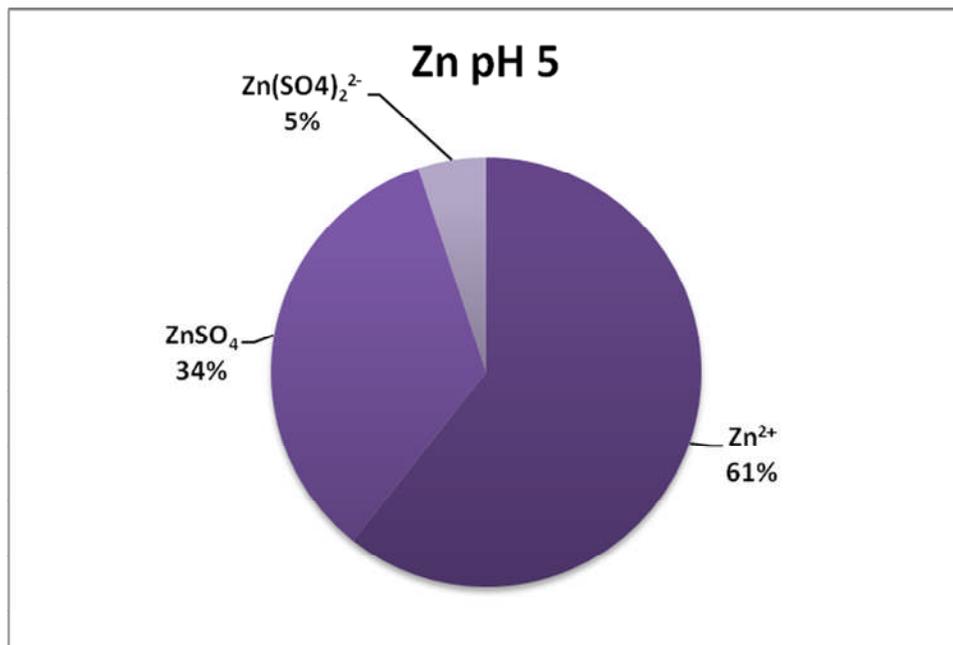


Figura 4.24 Diagrama de especiación para Zn intervalo de pH 5.00-5.99

Aunque la distribución del cadmio y zinc sean casi iguales, no lo es su concentración; hay mucho más zinc debido a que la esfalerita es el segundo mineral más abundante en la mina en estudio, mientras que el cadmio existente es



únicamente el que pudiera estar asociado a la esfalerita por sustitución del zinc, como se explicó en los fundamentos.

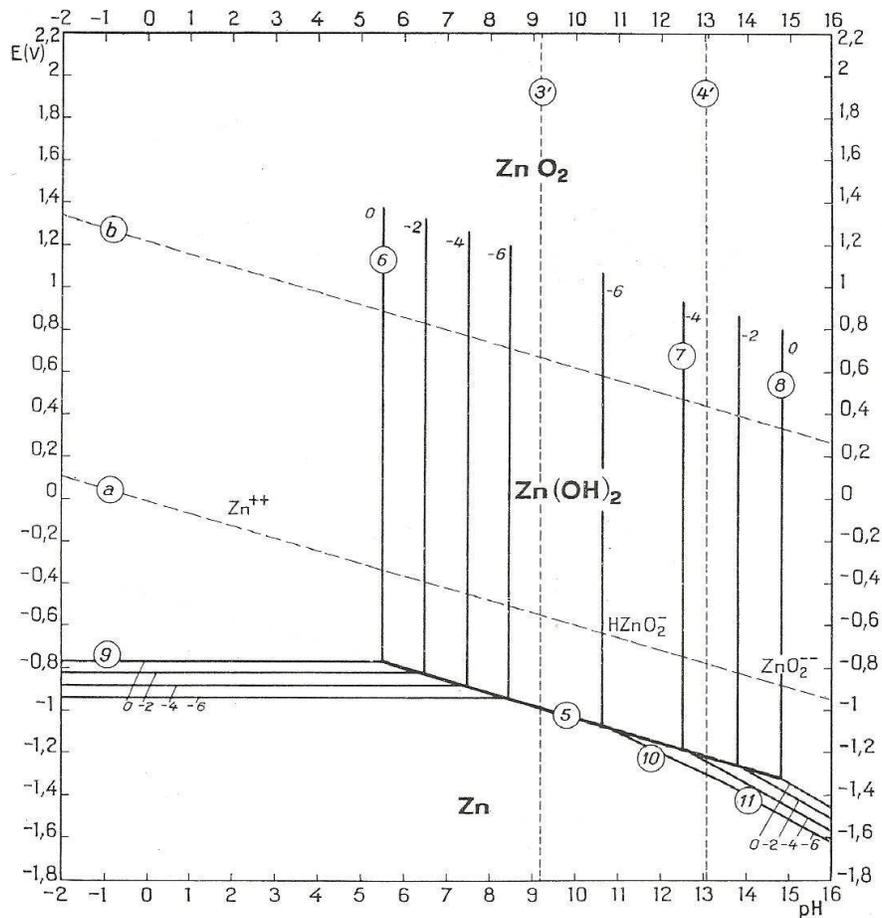


Figura 4.25 Diagrama Eh-pH para el sistema Zn-H₂O a 25°C (Pourbaix, 1974)

4.2 Contenido total de metales

Para conocer los metales que se encontraban en los lixiviados obtenidos en las celdas de humedad así como su concentración, se les realizó la prueba de espectrometría de emisión óptica acoplada inductivamente a plasma (ICP-OES). Este análisis se realizó en el marco de la investigación de González-Sandoval (2010).



Retomando únicamente la muestra analizada por el programa PHREEQC y su acomodo por valor de pH, se obtuvo una concentración total de los metales estudiados en este trabajo, la Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos y su relación con respecto a los límites máximos permisibles para las normas NOM-001, NOM-002, NOM-052 y NOM-127-SSA. (DOF, 1993, 1995, 2003a, b).

Tabla 4.1 Concentración total de metales analizados y relación con respecto a las Normas Oficiales Mexicanas (DOF, 1993, 1995, 2003a, b)

Metal	pH	Concentración (mg/L)	NOM-001		NOM-002		NOM-052	NOM-127-SSA
			Promedio mensual	Promedio diario	Promedio mensual	Promedio diario		
As	2	1.08	5.5	3	2	1.4	Debajo	22
	3	0.44	2	1	Debajo	Debajo	Debajo	9
	4	0.15	Debajo	Debajo	Debajo	Debajo	Debajo	3
	5	0.13	Debajo	Debajo	Debajo	Debajo	Debajo	3
Cd	2	5.77	30	14	12	8	5.77	1154
	3	4.25	21	11	9	6	4.25	850
	4	2.26	11	6	5	3	2.26	450
	5	1.21	6	3	2	2	1.21	240
Fe	2	181.01	S/R ¹⁰	S/R	S/R	S/R	S/R	600
	3	61.59						200
	4	9.20						30
	5	0.56						2
Zn	2	495.01	50	25	83	55	S/R	100
	3	390.68	40	20	65	44		80
	4	220.00	22	11	37	25		44
	5	115.90	12	6	19	13		23

En esta tabla se observa que la concentración de los metales a valores menores de pH excede en mayor proporción la normativa. El arsénico es el único elemento que a pH 4 y 5 tiene concentración por debajo de la norma. Así mismo, esta tabla presenta la comparación para la norma NOM-001-SEMARNAT para descarga en aguas y bienes nacionales por ser la más laxa de las normas y porque es el punto de descarga más probable para los lixiviados en la presa. Se ve que aún así el

¹⁰ Sin referencia



cadmio y el zinc se encuentran 6 y 12 veces más que lo establecido en la NOM-001-SEMARNAT, aún con el pH menos ácido.

Se hizo la comparación con la NOM-002-SEMARNAT por ser la descarga a drenaje, ya que al ser lixiviados obtenidos en el laboratorio, deben tener el tratamiento adecuado antes de desecharse en la tarja de acuerdo con las concentraciones.

De acuerdo con la NOM-052, estos lixiviados se consideran residuos peligrosos ya que el cadmio rebasa el límite máximo permisible.

Aunque los lixiviados son residuos y aún al recibir tratamiento no puede utilizarse esa agua para consumo humano, se hizo la comparación con la NOM-127-SSA para agua potable sólo como referencia, y considerando la no deseable posibilidad de que los lixiviados generados en la presa de jales llegaran hasta el agua de pozos profundos usados como suministro de agua potable para la población, ya que todos exceden los valores de esta norma.

4.3 Índices de saturación

Los índices de saturación calculados por el programa PHREEQC, en concordancia con los resultados presentados en el apartado 4.1, indicaron que los metales estudiados se encuentran disueltos y son resultados de las reacciones de disolución de los sulfuros, ya que en su mayoría provienen de hidroxisulfatos. Los valores bajos de pH ayudan a mantener a los elementos traza en solución, aunque en algunas corridas en particular se acercaban al equilibrio con la fase sólida o se encontraban saturados.

Específicamente, en el caso del hierro se encontraron índices de saturación positivos que indican que están sobresaturados con respecto a la cuprosoferrita, hematita y magnetita (Tabla 4.2). Estos minerales son indicadores de la oxidación



de la piritita y complementan los resultados experimentales obtenidos por difracción de rayos X en los que no aparecen debido a que a concentraciones menores al 1% o como minerales amorfos no son cuantificables (González-Sandoval, 2010).

Tabla 4.2 Intervalos de índices de saturación para especies minerales

MINERALES	DISUELTO	EQUILIBRIO	SATURADO
As			
AlAsO ₄ :2H ₂ O	(-8.65)-(-5.92)		
Arsenolita (As ₄ O ₆)	(-29.97)-(-23.20)		
As ₂ O ₅	(-23.73)-(-17.85)		
Claudetita (As ₄ O ₆)	(-29.67)-(-22.90)		
Mn ₃ (AsO ₄) ₂ :8H ₂ O	(-21.89)-(-12.97)		
Ni ₃ (AsO ₄) ₂ :8(H ₂ O)	(-29.34)-(-20.80)		
Pb ₃ (AsO ₄) ₂	(-19.80)-(-11.49)		
Cd			
Cd(OH) ₂	(-12.88)-(-9.40)		
Cd(OH) ₂ am	(-12.95)-(-9.40)		
Cd ₃ (OH) ₂ (SO ₄) ₂	(-20)-(-30)		
Cd ₃ (OH) ₄ SO ₄	(-20)-(-30)		
Cd ₄ (OH) ₆ SO ₄	(-20)-(-30)		
CdSO ₄	-7.23		
CdSO ₄ :1H ₂ O	-5.66		
CdSO ₄ :2.6 7H ₂ O	-5.51		
Monteponita (CdO)	(-14.34)-(-10.86)		
Fe			
Cuproso ferrita (CuFeO ₂)			2.39-9.29
Cúprico ferrita (CuFe ₂ O ₄)*	(-4.96)-(-0.98)	(-0.77)-(-0.05)	
Fe(OH) ₂	-10.80		
Fe ₂ (SO ₄) ₃	(-29.85)-(-21.19)		
Fe ₃ (OH) ₈	(-18.50)-(-14.15)		
FeAsO ₄ :2H ₂ O	(-8.27)-(-6.20)		
FeCr ₂ O ₄	-21.01		
Ferrhidrita (Fe(OH) ₃)	(-3.78)-(-2.55)		
Goethita (FeOOH)*	(-2.43)-(-0.54)	(-0.16)-(0.79)	
Hematita (Fe ₂ O ₃)*		0.23-0.85	1.25-3.99
Hercinita (FeAl ₂ SO ₄)	(-15.73)-(-3.33)		
H-Jarosita (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	(-9.22)-(-5.12)		
Lepidocrecita (FeOOH)	(-1.88)-(-0.96)	-0.20	
Maghemita Fe ₂ O ₃	(-7.40)-(-5.11)		
Magnesioferrita (Fe ₂ MgO ₄)	(-15.87)-(-8.94)		
Magnetita (Fe ₃ O ₄)*	(-5.04)-(-0.43)		1.08-4.83
Melanterita (FeSO ₄ :7H ₂ O)	(-4.62)-(-3.18)		


Tabla 4.3 (Cont) Intervalos de índices de saturación para especies minerales

MINERALES	DISUELTO	EQUILIBRIO	SATURADO
Zn			
Bianchita ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$)	3.28		
Zincita (ZnO)	(-9.13)-(-4.92)		
Zincosita ($ZnSO_4$)	-9.14		
Goslarita ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)	-3.20		
$Zn(OH)_2$	(-9.08)-(-5.79)		
$Zn(OH)_2$ am	(-9.42)-(-6.06)		
$Zn(OH)_2$ (β)	(-8.70)-(-5.34)		
$Zn(OH)_2$ (ϵ)	(-8.48)-(-5.12)		
$Zn(OH)_2$ (γ)	(-8.61)-(-5.32)		
$Zn_2(OH)_2 SO_4$	(-9.46)-(-6.29)		
$Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	(-15.94)-(-11.43)		
$Zn_3O(SO_4)_2$	(-26.28)-(-22.91)		
$Zn_4(OH)_6SO_4$	(-24.06)-(-14.36)		
ZnO (activo)	(-8.14)-(-4.77)		
$ZnSO_4 \cdot 1H_2O$	-4.45		

Por esta razón, la modelación de la distribución de metales, especialmente en las zonas mineras, es muy importante en estudios para evaluar problemas de contaminación.

4.4 Análisis estadístico

Los resultados obtenidos por el programa PHREEQC, específicamente las especies obtenidas por elemento, fueron analizados para corroborar la existencia de relación estadísticamente significativa entre el valor de pH y la formación de especies.

Para ello, se realizó una regresión simple de cada especie contra el pH utilizando el programa STATGRAPHICS Plus 5.1. El modelo que mejor ajustó para las especies fue exponencial y, de manera general, se determinó que sí existe una relación estadísticamente significativa entre las especies presentes y el pH del lixiviado, con 99% de nivel de confianza.



4.5 Propuestas de remoción de metales en lixiviados a nivel de laboratorio

Existen varios métodos disponibles para la remoción de metales pesados del agua: intercambio iónico, ósmosis inversa, precipitación, adsorción. Estos métodos presentan eficiencias diferentes para los metales y pueden tener costos importantes, especialmente cuando se trata de grandes volúmenes, bajas concentraciones y altos estándares de remoción. También depende de la concentración inicial del metal, las características del agua, estado de oxidación del metal y el pH (Castro-de Esparza, 2006).

Se proponen una serie de tratamientos que pueden aplicarse a nivel de laboratorio con sus porcentajes de remoción, ventajas y desventajas.

Por lo general, para mejorar la remoción del arsénico en agua se somete primero a un proceso de oxidación de As^{3+} a As^{5+} , la oxidación catalítica del As(III) se puede llevar a cabo con ozono, radiación UV y luz solar, entre otros. La aireación simple es el método más sencillo y más comúnmente usado para incorporar oxígeno pero tiene limitada efectividad en la oxidación del hierro. Existen reportes de hasta un 25% de remoción de arsénico con un contenido rico en hierro disuelto (Ahmed, 2001).

La oxidación para remover Fe^{2+} conduce a la formación de hidróxidos que remueven el arsénico soluble por reacciones de coprecipitación, coagulación y adsorción. Para ello se pueden emplear varias técnicas:

-Tratamiento convencional Fe-Mn: se forman especies oxidadas de Fe-Mn y la cantidad de Fe o Mn removidos se traduce como la dosis de coagulante para remover arsénico. Cada mg/L de Fe^{2+} removido es capaz de adsorber 83% de un afluente de 0.022 mg/L de As^{5+} , produciendo un efluente de 0.0035 mg/L arsénico (Castro-de Esparza, 2006).



-El método RAOS o de “Remoción de arsénico por oxidación solar”; como su nombre lo dice, oxida el As(III) a As(V) por acción de luz solar. Se añade citrato (puede ser incluso como jugo de limón) y reacciona con el Fe(II), propio del agua o añadido. Este método permite obtener remociones superiores al 90%. La desventaja de este método es que el manejo operativo puede ser complicado, ya que pequeños cambios sobre las variables pueden tener efectos negativos sobre la remoción de arsénico en el agua (Fernández-Turiel y col., 2005).

-Coagulación –adsorción: Es el método de tratamiento más documentado tanto para la remoción de arsénico, como de los compuestos disueltos y suspendidos del agua (turbiedad, hierro, manganeso, fosfato y flúor); con sales de hierro o aluminio. Estas sales se hidrolizan produciendo flóculos gelatinosos que se aglutinan facilitando el proceso de separación de los materiales disueltos y coloidales.

Con este método también se pueden obtener reducciones significantes de olor, color y precursores de trihalometanos. En intervalo de pH muy alto o muy bajo, la eficiencia de este método disminuye significativamente.



Capítulo 5 : CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Con base en el objetivo planteado, en esta investigación se realizó el cálculo geoquímico por medio de un programa computacional llamado PHREEQC a muestras de lixiviados ácidos de jales obtenidos en celdas de humedad en el laboratorio, de las cuales se obtuvo su balance de cargas, %EBC, especies metálicas posiblemente encontradas en los jales y su concentración e índices de saturación mineral.

El intervalo de valores de pH de las muestras es de 2 a 5, el cual sobrepasa lo establecido por la NOM-001-SEMARNAT-1996 (que tiene valores de pH 5-10).

El arsénico se presenta en más de un 80% como As(V) en la forma protonada H_2AsO_4^- . La forma inorgánica As^{3+} es la más tóxica por lo que este resultado resulta algo favorable respecto al impacto ambiental.

El cadmio y zinc se encuentran en mayor concentración como iones (Cd^{2+} , Zn^{2+}) en alrededor del 60% y el resto como complejos con sulfato.

El hierro prevalece en las especies de la forma Fe(II), siendo el ión Fe^{2+} el más abundante en una proporción de 70% y el resto como complejos con sulfato. Menos del 1% lo conforma el Fe(III) como $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

De estos cuatro elementos analizados, el más abundante en forma total en los lixiviados es el zinc, seguido del hierro; aún cuando, el cadmio es el elemento que más se excede con respecto a los límites máximos permisibles de las cuatro normas mexicanas, desde 3 veces más para la NOM-001-SEMARNAT-1996



promedio diario a pH de 5, hasta 30 veces más para la misma norma promedio mensual a pH 2. El arsénico es el único elemento que entra dentro de la normativa en los valores de pH de 4 y 5.

De acuerdo con los índices de saturación obtenidos, la mayoría de los minerales se encuentran subsaturados, es decir, disueltos, lo que indica que los metales estudiados se encuentran en forma iónica; resultados que coinciden con los diagramas de especiación.

Debido a que las formas libres pueden seguir reaccionando y oxidándose, a las concentraciones totales obtenidas para cada elemento y su comparación con la normativa, además del valor de pH de las muestras estudiadas: se considera que estos lixiviados, aún cuando se obtuvieron de jal intemperizado en el laboratorio, son un desecho peligroso, tóxico, nocivo a la salud y con gran impacto ambiental para suelos y cuerpos de agua nacionales.

Este trabajo de modelación de distribución de especies es importante para conocer la probable fuente de los metales pesados y metaloides sin necesidad de realizarlo "in situ"; además de conocer cómo se encuentran presentes éstos metales y así proponer mejores métodos de remoción y prevención. Consecuentemente, la hipótesis planteada se considera válida.

5.2 Recomendaciones

De acuerdo con las conclusiones se hacen las siguientes recomendaciones:

1. Continuar con la investigación de desarrollo de nuevas tecnologías de control del drenaje ácido de mina en la presa de jales, que sean técnica y económicamente aplicables.



Esto, porque es preferible la prevención a la remediación, pues tiene menor uso de recursos la primera con respecto a la segunda, lo que implica menor generación de subproductos y costo económico. Actualmente, existen presas de jales abandonadas en proceso de oxidación para las cuales no se aplica ningún control de DAM.

Entre las alternativas de prevención y control que se han estudiado se encuentran:

- Mezclar la roca generadora de ácido con otro tipo de roca, cuya composición sea neutralizadora (Ruiz-López, 2009).
 - Adicionar aditivos básicos para amortiguar las reacciones productoras de ácido (Ruiz-López, 2009).
 - Colocar algún tipo de recubrimiento sobre la roca generadora de ácido, con la finalidad de minimizar la infiltración de agua y aire (Ruiz-López, 2009).
 - Usar cubiertas secas (De Jesús-Mosco y col., 2011).
2. Realizar algún tipo de tratamiento de remoción de metales del DAM en el lugar donde se generan.

Si las presas no han tenido control de generación de drenajes ácidos, debe buscarse la remediación pues, de acuerdo con los resultados de esta investigación, las concentraciones de los metales superan considerablemente los límites máximos permisibles por la normativa mexicana para la descarga de estas aguas contaminadas a los suelos o bienes nacionales; procurando el menor impacto ambiental posible a los mismos.

Los métodos de tratamiento que se proponen son:

- Uso de **humedales artificiales** debido a las ventajas que presentan con respecto a otros. Entre éstas están el bajo costo de construcción y operación, su fácil mantenimiento, su alta eficiencia en la remoción y su



confiabilidad en el tratamiento de aguas residuales. En el caso particular del Cd y Zn, se ha comprobado que los humedales artificiales pueden ser utilizados de manera eficiente, siendo la remoción de hasta un 94% para el cadmio y 60% para el zinc (Ruiz-López, 2009). Además, las concentraciones de los metales después del tratamiento alcanzan valores que se encuentran en su mayoría por debajo de los límites establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 1995).

- Otra estrategia de remoción antes de formar lixiviados es **inmovilizar los metales en el suelo** reduciendo su lixiviación y bioaccesibilidad. En el caso del As, el sulfato de Fe (II), el óxido de Fe amorfo y otros subproductos ricos en Fe presentan una alta capacidad de adsorción para As en suelos y además tienen bajo costo (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010).
 - Las **fitotecnologías** también son una alternativa efectiva para la remediación de cuerpos de agua contaminados ya que la vegetación emergente que tiene la opción de ser sostenible a bajo costo para ayudar al manejo de la contaminación con metales, principalmente arsénico en áreas extendidas y remotas. En ella se utilizan plantas para inmovilizar a los metales pesados por mecanismos que incluyen la adsorción en el sistema radicular (Miretzky y col., 2004).
3. Aplicar tratamiento de residuos a nivel de laboratorio a los lixiviados generados en las celdas de humedad antes de su disposición final, debido a la concentración de metales que presentan, considerando las propuestas del Capítulo 4.

De acuerdo con la experiencia obtenida al desarrollar este trabajo se recomienda:

1. Ampliar el tipo de aniones para el cálculo geoquímico con el programa utilizado, pues el porcentaje de error en el balance de cargas presentado en las corridas analizadas resultó muy amplio en la mayoría de ellas, reduciendo el número de muestras en la especiación debido a que su cálculo no era



confiable. Se piensa que pudo deberse a que sólo se determinaron sulfatos (SO_4^{2-}) experimentalmente y fueron los únicos aniones como dato de entrada a PHREEQC.

2. Realizar la especiación para otros metales menos abundantes pero que también se consideran tóxicos: aluminio, cobre, cromo y plomo.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Abraitis, P. K., Pattrick, R. A. D., Kelsall, G. H., Vaughan, D. J. 2004. Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems. Mineralogical Magazine. 68(2):343–351

Ahmed, A. 2001. An overview of arsenic removal technologies in Bangladesh and India. Bangladesh University of Engineering and Technology. Dhaka, Bangladesh

Allison, J. D., Brown, D. S., Novo-Gradac, K. J. 1990. MINTEQA2/PRODEFA2: A geochemical assessment model for environmental systems—Version 3.0 user's manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. 106 p. Athens, GA, EEUU

Álvarez-Valero, A. M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M. A., Nieto, J. M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo, M. 2007. Potential environmental impact at Sao Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): Evidence from a chemical and mineralogical characterization. Environmental Geology. En línea

ASTM. 2000. Standard test method for accelerated weathering of solid material using a modified humidity cell. Designation: D 5744-96. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 11.04. Environmental assessment; hazardous substances and oil spill responses; waste management. Sección 11. Water and Environmental Technology. Washington, DC, EEUU

ATSDR. 2000. Reseña toxicológica del arsénico (en inglés). Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades, Departamento de Salud y Servicio Humanos de los EEUU. Servicio de Salud Pública, Atlanta, GA, EEUU



Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J. 2005. The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot–Garonne fluvial system (France). Applied Geochemistry. 20:919–931

Ball, J.W., Nordstrom, D.K. 1991. WATEQ4F—User’s manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey Open-File Report, 185 p. Menlo Park, CA, EEUU

Castellan, G. W. 2006. Fisicoquímica. 2da. ed. Ed. Pearson Education. México D.F., México

Castro-de-Esparza, M.L. 2006. Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Lima, Perú

Charlot, G. 1957. L’ analyse qualitative et les reactions en solution, 4^a ed., Ed. Masson, pp 180-185. París, Francia

De-Jesús-M., J.L., López-Alfaro, L.S., González-Sandoval, M.R., Barrera-Godínez, J.A., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. 2011. Estudio del efecto de una cubierta de calcita en la generación de drenajes ácidos a escala de laboratorio / Study of the effect a quick lime coverage to control acid mine drainage generation at laboratory scale. En Memorias del IV Congreso Internacional de la AMCATH. Pp. 256-264. ISBN 978-607-7807-08-7. Querétaro, Qro., México

DOF 2009. Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, sistema general de unidades de medida. Tabla 21-Relas para la escritura de los números y su



signo decimal. Signo decimal. Diario Oficial de la Federación. México, D.F., México

DOF. 2003a. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de agua residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México D.F., México

DOF. 2003b. Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles para descargas de aguas residuales en sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Diario Oficial de la Federación, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México D.F., México

DOF. 1995. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”. Diario Oficial de la Federación, Secretaría de Salud. Dirección General de Salud Ambiental. México D.F., México

DOF. 1993. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993, que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México D.F., México

Dzombak, D.A., Morel, F.M.M. 1990, Surface complexation modeling—Hydrous ferric oxide., John Wiley, 393 p. NY, EEUU



EPA. 1986. Method 9038. Sulfate (turbidimetric). Revision 0. Environmental Protection Agency. Vol. SW-846 Ch 5:9038(1-6). Washington, DC, EEUU

EPA. 1994. Acid Mine Drainage Prediction. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste. Special Waste Branch. Washington, DC, EEUU

Fernández-Turiel, J.L., Galindo, G., Parada, M.A. 2005. Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. Instituto de Ciencias de la Tierra "J. Almera". Trabajo presentado en el II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas de hidrología subterránea. Barcelona, España

García-Meza, J.V. 2003. Caracterización fisicoquímica del desecho minero (jal) la Valenciana, Gto., previa y posterior a bioensayos diagnósticos enfocados a la generación de propuestas para su remediación. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F., México

González-Sandoval, M.R. 2006. Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de maestría en ingeniería ambiental (Sustancias y residuos peligrosos). PMyDI. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F., México

González-Sandoval, M.R. 2010. Proceso de oxidación de sulfuros en una presa de jales. Tesis de doctorado en Ingeniería Química-Procesos. PMyDI. Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., México

Lizárraga-Mendiola, L.G. 2008. Afectación de una presa de jales de sulfuros masivos a la hidrogeoquímica de los escurrimientos superficiales aledaños.



Tesis de doctorado. Posgrado en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F., México

López-J., P. L., Auqué-S., L. F., 1998. Estudio hidrogeoquímico de la red de drenaje del área de cabecera del río Cámaras. Departamento de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. Zaragoza, España

Manahan, S. E. 2007. Introducción a la Química Ambiental. 1a. ed. Coed. UNAM-Editorial Reverté. Barcelona, España, México D.F., México

Martín, F., García, I., Díez, M., Sierra, M., Simon, M., Dorronsoro, C. 2008. Soil alteration by continued oxidation of pyrite tailings. Applied Geochemistry. 23: 1152-1165

Mazumdar, A., Goldberg, T., Strauss, H. 2008. Abiotic oxidation of pyrite by Fe(III) in acidic media and its implications for sulfur isotope measurements of lattice-bound sulfate in sediments. Chemical Geology , Elsevier 253p.

Miretzky, P., Fernández-Cirelli, A. 2010. Remediation of Arsenic-Contaminated Soils by Iron Amendments: A Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 40(2):93-115

Miretzky, P., Saralegui, A., Fernández-Cirelli, A. 2004. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals Chemosphere, 57(8): 997-1005

Ngai, T. K. K. 2002. Arsenic speciation and evaluation of an adsorption media in Rupandehi and Nawalparasi districts of Nepal. Submitted to the Department of Civil and Environmental Engineering in Partial Fulfillment of the



Requirements for the Degree of Master of Engineering in Civil and Environmental Engineering at the Massachusetts Institute of Technology. Boston, MA, EEUU

Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de Maestría en Ingeniería Química (procesos). Facultad de Química, PMyDI, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 1999. User's Guide to PHREEQC (Versión 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Denver, CO, EEUU

Pérez-Martínez, I. 2005. Procesos de oxidación en una presa de jales en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo. Tesis de Maestría en Ciencias (Geoquímica). Instituto de Geofísica, PP Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México

Pourbaix, M. 1974. Atlas of electrochemical equilibria. En Aqueous solutions. Cebelcor. Bruselas, Bélgica. Tomada de National Association of Corrosion Engineers. Houston, TX, EEUU

Ramos-Arroyo, Y.R. 2004. Caracterización geoquímica de depósitos de jales del distrito de Guanajuato. Tesis de Doctorado en Ciencias (Geoquímica). Instituto de Geología, PP Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México



Ríos-Vázquez, J. L. 2009. Diseño, construcción y arranque de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente para el estudio de la precipitación de metales de efluentes de la industria minera. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Iniciada en el Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental, Laboratorios E-301,302, 303. Facultad de Química. UNAM. México D.F., México

Ruiz-López, V. 2009. Remoción de cadmio y zinc de aguas residuales de una industria minera mediante reactores biológicos que simulan un humedal artificial. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental-Residuos Peligrosos). Facultad de Química PMyDI, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México

Sánchez-España, J., López-Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D. 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. Applied Geochemistry. 20:1320–1356

Younger, P. L., Banwart, S. A., Hedin, R.S. 2002. Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation. Kluwer Academic Publishers. P. 70. Bodmin, Cornwall, Reino Unido

CITAS DE REDES INTERNACIONALES

Anónimo. 2011. Anemia. Fecha de consulta: 12 agosto 2011. Dirección: http://www.zaragoza.unam.mx/educacion_n_linea/tema_9_anemia/t9sub1.html

CHEmEQL V3.1, 2009. Dirección: www.eawag.ch/sensors_and_analytic/chemeql.html

HySS. 2009. Dirección: www.hyperquad.co.uk/hyss.htm



INE. 2005. Fuentes de contaminación en México. Instituto Nacional de Ecología. Dirección: <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/372/fuentes.html>

INEGI. 2005. Participación de los estados en el valor total de la producción minera durante el año 2004, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Dirección: http://www.fifomi.gob.mx/web/portals/Documentos/InfGeneral/Estadisticos/10%20p_EPM%20Nnal.pdf

Lenntech, 2009. Dirección: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/fe.htm>

Mills, C. 1998. Kinetic testwork procedures. Enviromine. Infomine, Inc. Dirección: <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Kinetic%20Tests/kinetic%20procedures.htm>

MINEQL+ 4.6, 2007. Dirección: www.mineql.com

MINTEQA2, 2010. Dirección: <http://www.epa.gov/ceanpubl/mmedia/minteq/index.html>



ANEXO I: TÉCNICAS ANALÍTICAS

ANÁLISIS DE SULFATOS SEGÚN EL MÉTODO DE LA EPA 9038 "SULFATE (TURBIDIMETRIC) SW-846" (EPA, 1986)

Material

- 1 Matraz volumétrico de 1000 mL
- 6 Matraces volumétricos de 100 mL
- 7 Matraces Erlenmeyer de 125 mL
- 1 Cápsula de porcelana
- 1 Soporte con pinzas para bureta
- 1 Bureta de 25 mL
- 1 Pipeta de 5 y 10 mL

Reactivos

- Solución ácida acondicionadora

Preparación:

En un vaso de precipitados de 600 mL (o de 1L) disolver 75 g. de NaCl en 300 mL de agua desionizada (o destilada). Agregar 100 mL de etanol al 95% o isopropanol, agregar lentamente y sin dejar de agitar 30 mL de HCl concentrado (de preferencia en la campana). Por último adicionar 50 mL de glicerina

NOTA: Es muy importante seguir el orden indicado, de lo contrario la solución no queda transparente y no sirve para la prueba analítica.

- Reactivo de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tamaño de partícula: malla 20 a 30)
- Se requieren 0.5 g de cristales para cada muestra
- Solución patrón de 100 ppm de SO_4^{2-}



Preparación:

Disolver 0.1479 g de Na_2SO_4 previamente secados a 110 °C durante 2 horas y aforar a 1000 mL.

Estandarización

Curva de calibración de sulfatos

Preparar una curva de calibración con los siguientes puntos: 0, 5, 10, 15, 20 y 25 ppm de SO_4^{2-} .

Para preparar las soluciones estándares para la curva, se colocan en 6 matraces volumétricos de 100 mL los siguientes volúmenes de solución patrón de 100 ppm de SO_4^{2-} : 0, 5, 10, 15, 20 y 25 ml, se afora con agua destilada hasta la marca.

Continúe los pasos marcados en el procedimiento, para desarrollar la turbidez.

Grafique absorbancia contra las ppm de SO_4^{2-} para obtener la curva de calibración.

Procedimiento

- Blanco

Preparar un blanco con agua destilada y 1 ml de solución acondicionadora, agregar 0.5 g de BaCl_2 agitar durante un minuto y colocar en espectrofotómetro. Ajustar la absorbancia a un valor de 0.

- Muestra

Colocar 10 mL de la muestra de agua en un matraz Erlenmeyer de 50 ml (o vaso de precipitados de 50 mL)

Añadir 1 mL de la solución ácida acondicionadora

Agregar 0.5 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Agitar durante 1 minuto



Transferir la muestra a una celda de 1 cm del espectrofotómetro y leer la absorbancia a una longitud de onda de 460 nm dentro de los 4 minutos siguientes. Medir la turbidez a intervalos de 30s. Registrar la lectura máxima obtenida en los 4 min

Leer blancos cada cambio de muestra y correr una curva de calibración por serie de muestras leídas

Cálculos

- De la curva de calibración

Obtener las ppm de SO_4^{2-} , de acuerdo con la lectura de absorbancia de la muestra. En caso de utilizar diluciones, se multiplica por el factor de dilución correspondiente:

$$\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L} = \frac{(\text{absorbancia} - 2 * 10^{-17})}{0.0021}$$

Precisión

En estudios efectuados entre laboratorios y utilizando una muestra sintética, se encontró una desviación estándar relativa de 9 % y un error relativo de 1.9%.

Curva de calibración realizada en la experimentación.

Tabla A.1 Valores obtenidos de la curva de calibración

Concentración(mg/L)	Absorbancia
0	0
5	0.011
10	0.021
15	0.032
20	0.042
30	0.063

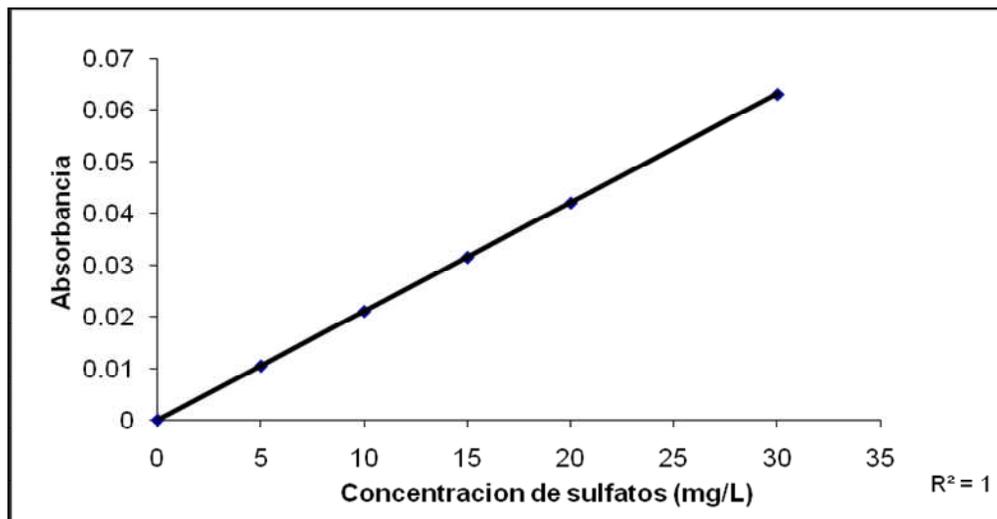


Figura A.1 Curva de calibración de sulfatos



ANEXO II: PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS Y CONCENTRACIÓN DE SULFATOS DE LIXIVIADOS OBTENIDOS DE LAS CELDAS DE HUMEDAD

Estas tablas se reportan por las diferentes condiciones de operación y son valores promedio entre las réplicas. Estos parámetros fueron tomados del trabajo de González-Sandoval (2010), con excepción de la concentración de sulfatos que se anexa a las tablas, también promedio.

Celdas 14-1-3

Tiempo, (semanas)	pH	CE, (μS/cm)	Eredox (mV)	SO ₄ , (mg/L)	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn
(mg/L)																					
2	4.98	3793		2663	0.146	0.135	410.70	2.43	2.72	4.61	1.946	156.10	29.85		0.483	2.21	0.038	0.122	0	0.306	200.20
4	5.02	2555	173.2	1702	0.0	0.044	328.65	0.500	0.34	0.010	1.6	108.98	15.06	1.52	0.077	1.57	0.033	0.034	0.0	0.369	49.57
6	4.62	2893	222.6	2441																	
8	4.48	2785	245.9	1521	0	0.126	302.30	0.599	0.468	0.416	2.847	154.10	23.40	0.528	0.058	2.20	0.029	0.069	0.0	0.292	72.95
10	4.26	3263	249.1	2689	0	0.177	185.10	0.446	0.457	1.04	0.350	98.62	11.01	0.164	0	1.57	0.028	0.061		0.196	42.86
12	4.01	3075	276.6	1752	0.141	0.449	295.40	1.14	1.53	4.20	0.450	143.40	20.28	0.384	0.055	3.10	0.031	0.141		0.162	112.99
14	3.98	2670	261.5	1904	0	0.039	19.27	0.075	0.003	0.096	0.032	14.49	0.88	0	0	0.050	0.030	0.026		0.034	4.71
16	3.81	2460	340.8	1716	0.233	0.382	229.10	1.08	1.11	6.31	0.051	104.74	11.94	0.288	0.025	1.81	0.029	0.087		0.086	95.09
18	3.56	2840		1975	0.455	0.357	194.65	2.017	1.09	10.84	0	79.01	7.08	0.128	0.059	0.842	0.033	0.125			167.40
20	3.53	2625	399.0	1547	0.373	0.712	104.10	2.91	2.94	63.67		18.06	1.19	0	0.071	1.04	0.051	0.069		0.205	328.20
22	3.68	1981	366.4	1440	1.71	0.073	126.80	7.95	13.47	151.90		17.36	2.27	0	0.127	0.219	0.058	0.043		0.106	582.30
24	3.57	2205	372.0	1476	0.291	0.097	179.00	1.80	0.938	18.61		58.84	3.66	0	0.066	0.296	0.022	0.078		1.281	242.00
26	3.57	2053	375.0	857	0.516	0.00	238.40	3.53	3.01	53.61	0.0	39.96	2.51	0.521	0	0.048	0		2.08	0.014	407.75
28	3.39	2888																			
30	3.46	2525	370.4	1633	0.750	0.120	143.55	4.49	7.64	80.85		30.68	2.46	0	0.082	0.298	0.044	0.053		0.377	430.70
32	3.35	2275	382.0	1192	0.969	0.089		5.53	12.92	80.63			1.72		0.073	0.221	0.016	0.051	2.93		452.68
34	3.20	3075																			
36	3.36	2550	380.4	1522	1.05	0.216	208.20	5.78	22.12	126.80		10.73	1.58	0.00	0.070	0.204	0.039	0.040		0.178	495.20



Celdas 14-1-6

Tiempo, (semanas)	pH	CE, ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Eredox (mV)	SO ₄ , (mg/L)	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn	
2	4.80	3293		2175																		
4	5.07	3115	193.4	1879	0.00	0.096	538.85	1.21	1.50	0.554	0.229	138.10	22.29	1.87	0.16	3.47	0.021	0.091	0.00	0.235	122.50	
6		3148	143.8	2071	0.570	0.157	567.00	2.64	6.63	17.73	3.29	158.10	31.29		0.66	4.85	0.029	0.136	0.342	0.183	240.30	
8	4.88	2558	207.4	1266	0.193	0.148	387.35	1.02	2.96	7.17	1.03	121.45	18.49	0.500	0.08	4.32	0.037	0.079	0.00	0.123	102.70	
10	4.72	2535		1466	1.73	0.184	386.50	3.01	5.22	26.04	0.775	152.50	25.79	0.571	0.95	2.08	0.047	0.106	0.00	0.225	242.20	
12	4.64	2773	230.5	1573	0.107	0.200	284.75	0.73	1.46	5.46	0.205	152.35	19.52	0.486	0.04	3.02	0.030	0.077	0.00	0.143	86.98	
14	4.57	2695	215.5	1573	0.00	0.126	95.30	0.35	0.491	1.07	0.00	66.37	7.00	0.104	0.00	1.00	0.023	0.036	0.00	0.094	33.16	
16	4.31	2848	283.4	1208	0.134	0.351	165.00	1.09	0.664	4.39	0.00	104.38	12.06	0.269	0.02	1.37	0.031	0.061	0.00	0.159	96.01	
18	3.84	2993		1391	0.275	0.259	187.15	1.12	1.76	12.83	0.00	117.85	14.07	0.220	0.02	2.13	0.027	0.069	0.00	0.101	91.58	
20	3.76	2340	371.1	1466	0.592	0.301	164.45	4.15	11.74	89.68		18.06	1.53	0.00	0.06	0.556	0.057	0.041	0.00	0.237	404.90	
22	3.71	2510	348.0	1647	0.336	0.686	287.10	1.25	1.44	12.50		183.50	12.94	0.00	0.07	2.90	0.025	0.118	0.00	0.434	124.95	
24	3.48	2215	362.2	1405	0.665	0.843	406.85	2.66	2.66	40.07	0.00	174.80	14.62	0.377	0.00	4.57	0.00	0.00	3.42		299.70	
26	3.46	2380	372.6	1536	0.838	0.548	278.10	2.61	2.52	33.85	0.00	142.55	11.08	0.16	0.00	2.79	0.00	0.00	2.91		313.55	
28	3.35	1858																				
30	3.46	1864	374.8	717	0.509	0.902	283.35	1.59	1.36	16.23		175.70	12.18	0.00	0.09	2.25	0.018	0.112		0.784	163.80	
32	3.27	1747		559	0.660	0.400		2.48	4.03	44.67			3.01		0.08	1.17	0.020	0.031	2.10		285.10	
34	3.11	2385																				
36	3.12	2019	376.6	664	1.24	0.549	168.00	3.39	7.05	75.77		49.53	2.94	0.00	0.11	1.12	0.060	0.045		0.566	363.65	



Celdas 21-1-3

Tiempo (semanas)	pH	SO ₄ ⁻² (mgL ⁻¹)	E.C., (μS/cm)	Eh, (mV)	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	Zn
(mg/L)															
3	4.61	2307	2943	221.8	0.62	0.10	362.10	2.27	5.88	14.81	0.64	134.05	4.25	4.55	179.05
6	4.67	3756	3335	206.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	4.70	3091	3908	216.3	0.38	0.19	408.40	1.31	3.29	14.12	0.11	165.20	0.61	4.57	121.42
12	4.59	3511	3770	241.2	0.07	0.23	286.15	1.16	0.86	2.04	1.70	159.45	1.58	1.62	115.40
15	4.06	3011	3790	288.7	0.00	0.03	0.10	0.01	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.09
18	3.63	2886	3765	339.0	0.55	0.37	302.05	1.55	2.11	28.20	0.00	123.40	0.25	2.43	112.00
21	3.70	2752	3290	338.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	4.08	2154	2880	320.2	0.98	0.68	791.00	2.65	3.60	52.40	0.00	171.10	0.62	3.03	349.70
27	3.42	1957	3045	347.4	1.75	1.13	630.20	3.97	4.35	60.31	0.00	159.50	0.10	2.61	419.80
30	3.31	2368	2985	374.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Celdas 21-1-6

Tiempo (semanas)	pH	SO ₄ ⁻² (mgL ⁻¹)	E.C., (μS/cm)	Eh, (mV)	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	Zn
(mg/L)															
3	4.79	2361	3538	230.1	0.60	0.11	593.65	3.58	6.62	10.23	1.09	156.35	-	2.59	295.40
6	4.97	3877	3485	206.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	4.74	2511	3208	215.3	0.48	0.24	552.70	1.70	3.81	17.35	0.57	197.00	1.05	5.68	167.00
12	4.96	2315	3345	220.9	0.04	0.19	242.15	0.74	0.82	1.56	1.06	132.55	0.38	2.02	67.48
15	4.53	2199	3160	255.5	0.00	0.03	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.22
18	4.09	2511	3325	287.5	0.25	0.03	38.35	0.02	0.04	0.45	2.54	38.18	-	0.00	0.41
21	4.28	1238	3020	278.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	3.86	2243	3053	305.0	0.76	1.16	705.60	2.67	3.38	38.47	0.00	269.15	0.64	6.72	282.55
27	3.66	2315	2815	333.9	0.82	1.10	694.50	2.59	3.36	44.58	0.00	226.70	0.45	5.95	269.70
30	3.57	1457	2360	357.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



Celdas 14-4-3

Tiempo (Sem.)	pH	C.E., (μ S/cm)	Eredox, (mV)	SO ₄ , (mg/L)	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	(mg/L)							Zn
														Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	
0	4.61	3720	242.4	3022	1.73	0.048	224.10	1.95	6.97	22.81	0.823	70.92	8.97	0.628	0.757	0.036	0.048	0.00	0.144	153.75	
2	5.51	3338	174.8	3038	0.057	0.056	314.60	0.77	0.52	0.114	0.955	123.70	16.14	1.35	0.144	0.719	0.036	0.063	0.00	80.35	
4	5.24	2705	198.5	1504	0.000	0.025	25.48	0.052	0.00	0.000	0.000	14.41	0.86	0.000	0.00	0.075	0.023	0.043	0.00	0.041	2.96
6	4.15	4105	292.5		0.188	0.181	274.00	1.48	1.01	7.73	0.021	153.55	24.46	0.548	0.052	1.926	0.041	0.057	0.00	0.314	98.22
8	4.59	3680	252.1		0.00	0.164	234.80	0.93	0.20	0.499	0.0205	144.20	21.14	0.521	0.032	1.172	0.032	0.112	0.00	0.311	75.76
10	4.29	3045	249.8	2176	0.71	1.04	231.70	2.87	3.67	68.43		68.01	4.03	0.00	0.103	1.543	0.042	0.071		0.809	304.85
12	3.49	2535	360.6		0.934	0.904	234.15	2.42	1.78	49.53		77.39	4.62	0.00	0.00	1.48	0.00	0.00	2.07	0.056	301.20
14	3.44	2802	351.3	1402	0.24	0.385	133.63	2.42	2.77	45.70		12.13	0.886	0.00	0.045	1.26	0.034	0.058		0.160	280.45
16	3.44	2870	355.7	1899	0.82	1.08		7.83	9.90	115.27			3.68		0.189	1.67	0.063	0.103	2.50		557.73
18	3.88	1328	329.6	646	0.49	0.705	361.50	1.48	1.80	32.08		170.05	13.21	0.00	0.088	2.87	0.029	0.104		1.40	154.85
20	3.65	1870	342.3	1353	0.08	0.219	84.73	2.21	3.82	23.42		4.01	0.598	0.00	0.033	1.27	0.028	0.031		0.120	279.55
22	3.61	2460	276.0	1592																	
24	3.51	2725	376.8	1726	0.20	0.079	71.82	7.23	33.69	74.93		5.42	1.65	0.00	0.055	0.359	0.031	0.051		0.096	549.60
26	3.52	2785	373.4	1675	0.41	0.228	113.67	7.27	30.35	86.79		20.93	2.35	0.00	0.079	0.298	0.040	0.062		0.128	574.25
28	3.35		378.7		0.69	1.12	391.35	2.72	2.38	46.54		150.87	9.90	0.00	0.112	1.76	0.041	0.109		1.59	262.90



Celda 14-4-6

Tiempo (Sem.)	pH	C.E., (μ S/cm)	Eredox, (mV)	SO ₄ , (mg/L)	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn
0	4.59	3408	243.7	2581	2.11	0.071	243.45	2.36	7.94	26.41	0.324	0.045	77.77	11.34	4.98	0.807	0.930	0.051	0.055	0.0	0.17	190.45
2	5.46	3372	181.8	2423	0.0	0.133	378.00	1.16	0.370	0.0	0.0	0.004	154.60	26.35	1.29	0.176	0.910	0.032	0.122	0.0		100.84
4	5.36	2992.5	186.9	1717	0.0	0.023	0.525	0.016	0.00	0.00	0.00	0.00	0.699	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.099
6	4.41	3665	280.8		0.058	0.187	285.95	1.27	0.555	3.40	0.068	0.001	135.40	20.54	0.40	0.037	1.79	0.0275	0.039	0.00	0.264	84.48
8	4.63	3075	239.2		0.00	0.154	223.05	0.908	0.265	2.64	16.47	0.001	115.10	16.02	0.24	0.016	1.92	0.032	0.065	0.00	0.161	65.07
10	4.48	2710	236.6	2230	0.291	0.524	210.30	4.08	4.17	44.71		0.00	41.00	2.96	0.00	0.087	0.806	0.032	0.087		0.533	381.35
12	4.39	2580	269.0	1516	0.00	0.042	338.00	0.921	0.00	0.788	0.00	0.001	215.50	25.24	0.44	0.00	2.18	0.00	0.00	1.04		112.30
14	4.41	2375	280.1	1794	0.00	0.23	429.90	1.52	0.148	3.03	0.00	0.001	197.50	22.05	0.37	0.00	3.14	0.00	0.00	1.59		150.90
16	3.97	2815	307.6		0.113	0.413	399.40	2.16	0.726	14.49	0.00	0.001	210.95	22.16	0.477	0.00	2.48	0.00	0.00	2.56		214.75
18	3.92	2360	315.5	1309	0.239	0.383	310.95	2.07	2.73	28.21		0.000	159.45	13.23	0.00	0.093	1.82	0.045	0.103		0.823	237.65
20	3.53	2560		1596	0.714	0.711		2.45	4.23	42.57				9.02		0.097	2.13	0.030	0.102	1.69		254.87
22	3.44	2630			0.466	0.783	323.80	1.89	1.31	15.31		0.022	135.45	10.24	0.00	0.083	1.90	0.034	0.130		1.302	191.05
24	3.99	1759	305.0	1138	0.015	0.291	356.85	0.983	0.188	0.642		0.006	191.90	17.33	0.00	0.063	2.26	0.031	0.064		0.946	92.46
26	3.65	1872	321.1	2152	0.820	0.398	123.55	3.66	9.55	80.10		0.01	21.67	1.66	0.00	0.070	0.48	0.051	0.053		0.257	391.63
28	3.63	2295		1272																		
30	3.61	2250	308.2	1409	0.290	0.285	116.20	3.76	11.89	53.67	0.00	0.003	21.95	1.80	0.00	0.069	0.326	0.029	0.036		0.152	399.50
32	3.75	2735	324.4	1532	0.286	0.239	148.90	6.06	15.44	48.01	0.00	0.00	24.57	2.32	0.000	0.090	0.360	0.037	0.093		0.212	523.700



Celdas 21-4-3

Tiempo, (Sems).	pH	C.E., ($\mu\text{S/cm}$)	Eredox, (mV)	SO ₄ , (mg/L)	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn
0	4.67	3465	237.5	2328	4.01	0.101	533.40	4.71	14.27	58.63	1.43	0.113	130.55	24.09		1.83	2.69	0.06	0.07	0.00	0.280	386.85
3	5.44	3735	175.9																			
6	4.42	4710	266.3		0.124	0.197	291.50	1.62	0.726	4.29	0.012	0.005	180.70	33.12	0.68	0.100	1.67	0.03	0.08	0.00	0.254	106.40
9	4.39	3205	279.0	2016	0.367	0.413	270.90	1.77	2.38	41.24		0.00	79.57	5.12	0.00	0.08	1.20	0.02	0.10	0.00	0.717	224.65
12	4.02	3680	308.9	3107	0.094	1.206	938.50	4.13	0.486	5.27	0.00	0.002	416.95	64.88	1.51	0.00	4.63	0.00	0.00	5.14		357.10
15	4.10	2955	304.3	1690	0.277	0.715	423.75	2.10	0.427	9.65	0.00	0.001	197.80	19.36	0.35	0.00	1.65	0.00	0.00	2.62		214.50
18	3.72	3044	317.5	1856	0.777	0.943	427.80	3.53	3.50	49.88		0.013	268.30	23.40	0.00	0.17	1.68	0.03	0.136		0.952	309.65
21	3.43	3975	333.0	2922	1.74	1.337		6.27	7.94	93.73		0.00		12.72		0.22	1.24	0.04	0.140	2.57		443.35
24	4.07	2280	307.2		0.877	1.03	405.85	2.96	2.60	35.78		0.00	156.15	10.83	0.00	0.12	1.25	0.03	0.127		1.40	286.65
27	3.49	2930	344.1	1309	0.870	0.888	220.85	2.03	3.33	54.23		0.00	95.34	5.86	0.00	0.11	2.55	0.05	0.062		1.45	244.85
30	3.68	2690	315.0	1520	0.402	0.241	178.35	5.78	16.74	53.83		0.00	23.72	2.18	0.00	0.08	0.16	0.06	0.088		0.167	477.70
33	3.54	3175	343.1	2761	0.454	0.223	184.05	7.63	31.40	98.66		0.00	17.39	2.18	0.00	0.08	0.13	0.03	0.022		0.158	565.50
36	3.09	4005	410.5	4040	0.401	0.356	196.10	4.18	17.38	106.40		0.00	39.30	2.67	0.00	0.07	0.25	0.05	0.039		0.206	428.75

Celdas 21-4-6

Tiempo, (Sems).	pH	C.E., ($\mu\text{S/cm}$)	Eredox, (mV)	SO ₄ , (mg/L)	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Zn
0	4.63	3673	242.4	2304	3.52	0.0	484.00	4.25	12.43	48.33	0.410	0.088	116	21.02		1.60	1.94	0.056	0.136	0.0	0.2	335.85
3	5.20	3730	221.8		0.029	0.027	81.70	0.322	0.180	3.7	0.0	0.0	70	5.8	0.150	0.008	0.364	0.0	0.039	0.0	0.115	23.26
6	4.51	3920	265.1		0.151	0.005	283.80	1.49	0.905	5.24	0.145	0.002	145.30	23.40	0.429	0.061	1.55	0.030	0.061	0.00	0.303	93.44
9	4.53	3315	236.6		0.626	0.672	348.90	2.49	2.29	27.80		0.00	139.81	10.04	0.00	0.116	1.40	0.036	0.11		1.40	272.10
12	4.64	3300	293.7	3857	0.00	0.00	473.65	0.979	0.00	0.153	0.00	0.001	234.70	29.40	0.558	0.00	1.76	0.00	0.00	2.09		115.10
15	4.45	2710	271.3	1798	0.00	0.39	653.40	1.93	0.235	1.58	0.00	0.001	221.75	27.19	0.46	0.00	3.21	0.00	0.00	3.68		196.75
18	4.18	2915	289.5	1133	0.675	0.775	436.80	3.56	4.03	48.41		0.00	176.90	15.49	0.00	0.143	1.60	0.055	0.093		0.802	298.74
21	3.66	3420	297.0	1368	0.628	0.833		3.87	3.01	26.58				17.85		0.148	1.81	0.029	0.175	2.30		313.49
24	3.69	2995	303.7	1945	0.117	0.412	394.10	2.38	1.01	14.85		0.00	132.71	10.80	0.00	0.076	1.07	0.023	0.088		1.02	247.45
27	3.45	2890	349.4	1925	0.391	0.329	130.95	6.43	24.60	82.86		0.00	15.88	2.00	0.00	0.069	0.4	0.053	0.070		0.165	524.05
30	3.60	2695	323.4	1556	0.567	0.580	264.85	4.02	10.43	63.78		0.00	59.12	4.12	0.00	0.088	0.586	0.044	0.105		0.436	394.35
33	3.49	3275	323.4	3020	0.917	1.13	167.63	7.63	27.74	176.31		0.00	57.30	4.57	0.00	0.104	0.280	0.051	0.08		0.145	576.70
36	3.14	2630	400.4	1595	0.636	0.575	380.35	2.15	2.14	29.18		0.00	125.20	9.03	0.00	0.089	1.95	0.021	0.085		1.13	229.80



ANEXO III: HOJAS DE SALIDA DEL PROGRAMA PHREEQC

Se muestra un ejemplo de corrida en el programa PHREEQC por valor de pH, es decir:

- Una corrida con valor de pH entre 2.00 y 2.99
- Una corrida con valor de pH entre 3.00 y 3.99
- Una corrida con valor de pH entre 4.00 y 4.99
- Una corrida con valor de pH entre 5.00 y 5.99

Para todas se utilizó la misma base de datos y los mismos comandos.

El programa da resultados de “Distribución de especies” y de “índices de saturación” para todos los elementos enlistados, sin embargo sólo se muestran los obtenidos para As, Cd, Fe y Zn, que son los tratados en esta investigación.

Database file: C:\Program Files\USGS\Phreeqc Interactive
2.17.4137\database\minteq.v4.dat

Reading data base.

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
PHASES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
END
```

14-1-3-A (23-04-09)			14-1-6-A (22-10-08)		
<u>Reading Input Data</u>			<u>Reading Input Data</u>		
temp	24		temp	22.2	
pH	2.85		pH	3.74	
pe	7.08		pe	5.93	
redox	pe		redox	pe	
units	ppm		units	ppm	
density	1		density	1	
As	0.791		Al	0.371	
Be	0.001		As	0.747	
Ca	93.27		Be	0.002	
Cd	8.059		Ca	293.1	
Co	0.036		Cd	1.456	
Cr	0.021		Co	0.027	
Cu	36.63		Cr	0.011	
Fe	197.8		Cu	1.277	
Mg	26.28		Fe	13.47	
Mn	2.637		Mg	235.4	
Ni	0.074		Mn	15.6	



Pb	0.283		Ni	0.08	
Sb	0.087		Pb	2.55	
Sr	0.069		Sb	0.022	
Zn	611.9		Se	0.092	
S(6)	1873.02		Sr	0.498	
water	1 # kg		Zn	146	
			S(6)	1690.48	
			water	1 # kg	
<u>Description of solution</u>			<u>Description of solution</u>		
pH =	2.850		pH =	3.740	
pe =	7.080		pe =	5.930	
Activity of water =	0.999		Activity of water =	0.999	
Ionic strength =	4.780e-002		Ionic strength =	4.968e-002	
Mass of water (kg) =	1.000e+000		Mass of water (kg) =	1.000e+000	
Total alkalinity (eq/kg) =	-2.614e-003		Total alkalinity (eq/kg) =	-3.230e-004	
Total carbon (mol/kg) =	0.000e+000		Total carbon (mol/kg) =	0.000e+000	
Total CO2 (mol/kg) =	0.000e+000		Total CO2 (mol/kg) =	0.000e+000	
Temperature (deg C) =	24.000		Temperature (deg C) =	22.200	
Electrical balance (eq) =	-2.309e-003		Electrical balance (eq) =	4.789e-003	
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) =	-4.70		Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) =	9.61	
Iterations =	13		Iterations =	8	
Total H =	1.110140e+002		Total H =	1.110140e+002	
Total O =	5.558509e+001		Total O =	5.557743e+001	
<u>Distribution of species</u>			<u>Distribution of species</u>		
Species	Molality	Activity	Species	Molality	Activity
As(3)	2.134e-007		As(3)	1.335e-007	
H3AsO3	2.132e-007	2.132e-007	H3AsO3	1.335e-007	1.335e-007
H4AsO3+	1.927e-010	1.492e-010	H4AsO3+	1.561e-011	1.203e-011
H2AsO3-	9.632e-014	7.457e-014	H2AsO3-	4.394e-013	3.387e-013
HAsO3-2	1.283e-022	4.610e-023	HAsO3-2	4.252e-021	1.502e-021
AsO3-3	1.217e-032	1.215e-033	AsO3-3	3.003e-030	2.888e-031
As(5)	1.037e-005		As(5)	9.861e-006	
H2AsO4-	8.745e-006	6.770e-006	H2AsO4-	9.623e-006	7.418e-006
H3AsO4	1.628e-006	1.646e-006	H3AsO4	2.257e-007	2.283e-007
HAsO4-2	1.457e-009	5.234e-010	HAsO4-2	1.251e-008	4.419e-009
AsO4-3	1.146e-017	1.145e-018	AsO4-3	7.481e-016	7.196e-017
Cd	7.190e-005		Cd	1.298e-005	
Cd+2	4.193e-005	1.936e-005	Cd+2	7.945e-006	3.637e-006
CdSO4	2.477e-005	2.477e-005	CdSO4	4.196e-006	4.196e-006
Cd(SO4)2-2	5.199e-006	1.868e-006	Cd(SO4)2-2	8.430e-007	2.978e-007
CdOH+	1.313e-012	1.017e-012	CdOH+	1.681e-012	1.296e-012
Cd2OH+3	9.996e-016	9.986e-017	Cd2OH+3	2.541e-016	2.444e-017
Cd(OH)2	4.924e-020	4.924e-020			
Cd(OH)3-	2.769e-029	2.143e-029	Fe(2)	2.418e-004	
Cd(OH)4-2	0.000e+000	0.000e+000	Fe+2	1.693e-004	5.981e-
Fe(2)	3.552e-003		FeSO4	7.245e-005	7.245e-005
Fe+2	2.397e-003	8.610e-004	FeOH+	1.287e-010	1.064e-010
FeSO4	1.155e-003	1.155e-003	Fe(OH)2	3.661e-018	3.661e-018
FeOH+	2.733e-010	2.264e-010	Fe(3)	4.286e-009	
Fe(OH)2	1.175e-018	1.175e-018	Fe(OH)2+	3.719e-009	3.086e-009
Fe(OH)3-	3.167e-024	2.623e-024	FeOH+2	2.619e-010	1.222e-010
Fe(3)	1.015e-007		FeSO4+	2.521e-010	2.084e-010
FeSO4+	6.564e-008	5.437e-008	Fe(SO4)2-	3.007e-011	2.318e-011
Fe(OH)2+	1.392e-008	1.157e-008	Fe+3	2.330e-011	4.016e-012
FeOH+2	8.379e-009	3.944e-009	Zn	2.238e-003	
Fe(SO4)2-	8.359e-009	6.472e-009	Zn+2	1.433e-003	6.561e-004
Fe+3	5.166e-009	9.075e-010	ZnSO4	7.133e-004	7.133e-004
Fe(OH)3	7.690e-014	7.690e-014	Zn(SO4)2-2	9.164e-005	3.237e-005
Zn	9.384e-003		ZnOH+	3.802e-009	2.931e-009
Zn+2	5.765e-003	2.661e-003	Zn(OH)2	3.181e-014	3.181e-014
ZnSO4	3.189e-003	3.189e-003			
Zn(SO4)2-2	4.307e-004	1.547e-004			



ZnOH+	2.270e-009	1.758e-009						
Zn(OH)2	2.141e-015	2.141e-015						
Saturation indices				Saturation indices				
Phase	SI	log IAP	log KT	Phase	SI	log IAP	log KT	
Arsenolite	-23.89	-26.68	-2.80	Arsenolite	-24.64	-27.50	-2.86	As4O6
As4O6				As2O5	-20.03	-13.28	6.74	As2O5
As2O5	-18.29	-11.57	6.72	Cd(OH)2	-11.76	2.04	13.80	
As2O5				Cd(OH)2				
Cd(OH)2	-12.71	0.99	13.70	Cd(OH)2(am)	-11.83	2.04	13.87	
Cd(OH)2				Cd(OH)2				
Cd(OH)2(am)	-12.79	0.99	13.78	Cd3(OH)2(SO4)2	-20.14	-13.43	6.71	
Cd(OH)2				Cd3(OH)2(SO4)2				
Cd3(OH)2(SO4)2	-19.67	-12.96	6.71	Cd3(OH)4SO4	-26.21	-3.65	22.56	
Cd3(OH)2(SO4)2				Cd3(OH)4SO4				
Cd3(OH)4SO4	-27.56	-5.00	22.56	Cd4(OH)6SO4	-30.01	-1.61	28.40	
Cd3(OH)4SO4				Cd4(OH)6SO4				
Cd4(OH)6SO4	-32.41	-4.01	28.40	CdSO4	-7.65	-7.73	-0.09	CdSO4
Cd4(OH)6SO4				CdSO4:1H2O	-6.06	-7.73	-1.67	
CdSO4	-6.83	-6.97	-0.14	CdSO4:1H2O				
CdSO4				CdSO4:2.67H2O	-5.89	-7.73	-1.84	
CdSO4:1H2O	-5.26	-6.97	-1.71	CdSO4:2.67H2O				
CdSO4:1H2O				Claudetite	-24.34	-27.50	-3.16	As4O6
CdSO4:2.67H2O	-5.11	-6.97	-1.86	Fe(OH)2	-10.31	3.26	13.56	
CdSO4:2.67H2O				Fe(OH)2				
Fe(OH)2	-10.93	2.63	13.56	Fe2(OH)4SeO3	-11.72	-10.16	1.55	
Fe(OH)2				Fe2(OH)4SeO3				
Fe2(SO4)3	-21.27	-24.86	-3.59	Fe2(SeO3)3:2H2O	-9.16	-29.78	-20.63	
Fe2(SO4)3				Fe2(SeO3)3:2H2O				
Fe3(OH)8	-18.57	1.65	20.22	Fe2(SO4)3	-26.34	-29.67	-3.33	
Fe3(OH)8				Fe2(SO4)3				
FeAsO4:2H2O	-6.68	-6.28	0.40	Fe3(OH)8	-17.32	2.90	20.22	
FeAsO4:2H2O				Fe3(OH)8				
FeCr2O4	-22.47	-15.19	7.28	FeAsO4:2H2O	-7.22	-6.82	0.40	
FeCr2O4				FeAsO4:2H2O				
Ferrihydrite	-3.73	-0.49	3.23	FeCr2O4	-17.54	-10.11	7.43	
Fe(OH)3				FeCr2O4				
Gibbsite	-6.14	2.20	8.35	Ferrihydrite	-3.49	-0.18	3.31	
Al(OH)3				Fe(OH)3				
Goethite	-1.02	-0.49	0.53	Ferroselite	-4.67	-23.34	-18.67	FeSe2
FeOOH				FeSe	-8.71	-19.71	-11.00	FeSe
Goslarite	-2.81	-4.83	-2.02	Goethite	-0.77	-0.18	0.59	FeOOH
Goslarite				Goslarite	-3.44	-5.48	-2.03	
ZnSO4:7H2O				ZnSO4:7H2O				
Gypsum	-0.81	-5.42	-4.61	Gypsum	-0.34	-4.95	-4.61	
Gypsum				CaSO4:2H2O				
CaSO4:2H2O				H-Jarosite	-8.36	-20.08	-11.72	
H-Jarosite	-5.43	-17.39	-11.96	(H3O)Fe3(SO4)2(OH)6				
(H3O)Fe3(SO4)2(OH)6				Hematite	0.85	-0.35	-1.20	Fe2O3
Hematite	0.36	-0.98	-1.34	Hematite				
Fe2O3				Hercynite	-10.86	12.55	23.41	
Hercynite	-16.03	7.05	23.08	Hercynite				
FeAl2O4				FeAl2O4				
Lepidocrocite	-1.86	-0.49	1.37	Lepidocrocite	-1.55	-0.18	1.37	FeOOH
FeOOH				Magnesioferrite	-12.70	4.62	17.32	
Maghemite	-7.37	-0.98	6.39	Fe2MgO4				
Maghemite				Magnetite	-0.85	2.90	3.75	Fe3O4
Fe2O3				Zincite	-7.19	4.30	11.48	ZnO
Magnesioferrite	-15.77	1.25	17.02	Zincosite	-9.54	-5.48	4.07	ZnSO4
Fe2MgO4				Zn(OH)2	-7.90	4.30	12.20	
Magnetite	-1.88	1.65	3.53	Zn(OH)2				
Magnetite				Zn(OH)2(am)	-8.31	4.30	12.61	
Fe3O4				Zn(OH)2				
Zincite	-8.26	3.12	11.39	Zn(OH)2(beta)	-7.60	4.30	11.89	
Zincosite	-8.81	-4.83	3.98	Zn(OH)2				
ZnSO4				Zn(OH)2(epsilon)	-7.37	4.30	11.67	
Zn(OH)2	-9.08	3.12	12.20					
Zn(OH)2								



Zn(OH)2(am)	-9.40	3.12	12.52	Zn(OH)2			
Zn(OH)2				Zn(OH)2(gamma)	-7.44	4.30	11.73
Zn(OH)2(beta)	-8.68	3.12	11.80	Zn(OH)2			
Zn(OH)2				Zn2(OH)2SO4	-8.68	-1.18	7.50
Zn(OH)2(epsilon)	-8.46	3.12	11.58	Zn2(OH)2SO4			
Zn(OH)2				Zn3(AsO4)2:2.5H2O	-14.04	-0.39	13.65
Zn(OH)2(gamma)	-8.61	3.12	11.73	Zn3(AsO4)2:2.5H2O			
Zn(OH)2				Zn3O(SO4)2	-26.00	-6.66	19.34
Zn2(OH)2SO4	-9.21	-1.71	7.50	Zn3O(SO4)2			
Zn2(OH)2SO4				Zn4(OH)6SO4	-20.99	7.41	28.40
Zn3(AsO4)2:2.5H2O	-15.84	-2.19	13.65	Zn4(OH)6SO4			
Zn3(AsO4)2:2.5H2O				Znmetal	-41.09	-15.04	26.04
Zn3O(SO4)2	-25.61	-6.54	19.07	ZnO(active)	-7.04	4.30	11.34
Zn3O(SO4)2				ZnSb	-63.73	-52.62	11.10
Zn4(OH)6SO4	-23.86	4.54	28.40	ZnSe	-4.23	-18.67	-14.44
Zn4(OH)6SO4				ZnSeO4:6H2O	-21.30	-22.82	-1.52
Znmetal	-42.61	-16.73	25.88	ZnSeO4:6H2O			
ZnO(active)	-8.12	3.12	11.24	ZnSO4:1H2O	-4.91	-5.48	-0.56
ZnSb	-65.19	-54.14	11.05	ZnSO4:1H2O			
ZnSb							
ZnSO4:1H2O	-4.22	-4.83	-0.61				
ZnSO4:1H2O				-----			
				End of simulation.			
-----				-----			
End of simulation.							
-----				-----			
				Reading input data for simulation 2.			

End of run.				-----			
-----				End of run.			

21-4-3-A (30-07-08)	14-4-6-B (15-08-08)
<u>Reading Input Data</u>	<u>Reading Input Data</u>
temp 24.6	temp 23.8
pH 4.7	pH 5.43
pe 3.96	pe 3.09
redox pe	redox pe
units ppm	units ppm
density 1	density 1
Al 3.69	As 0.168
As 0.093	Ca 397.3
Ca 606.1	Cd 1.19
Cd 4.646	Cu 0.327
Cu 11.79	Li 0.002
Fe 56.7	Mg 151.8
K 1.759	Mn 26.1
Li 0.116	Na 0.947
Mg 142.4	Ni 0.157
Mn 24.31	Pb 0.942
Ni 1.797	Sb 0.032
Pb 2.374	Se 0.154
Sb 0.058	Zn 101.8
Se 0.08	S(6) 2120.99
Sr 0.283	water 1 # kg
Zn 411.4	
S(6) 2909	
water 1 # kg	
<u>Description of solution</u>	<u>Description of solution</u>
pH = 4.700	pH = 5.430
pe = 3.960	pe = 3.090
	Activity of water = 0.999
	Ionic strength = 5.251e-002



<p>Activity of water = 0.999 Ionic strength = 7.208e-002 Mass of water (kg) = 1.000e+000 Total alkalinity (eq/kg) = -3.990e-005 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000 Temperature (deg C) = 24.600 Electrical balance (eq) = -2.059e-003 Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) = -2.85 Iterations = 11 Total H = 1.110137e+002 Total O = 5.562848e+001</p> <p><u>Distribution of species</u></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Species</th> <th>Molality</th> <th>Activity</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>As(3)</td><td>1.139e-007</td><td></td></tr> <tr><td>H3AsO3</td><td>1.139e-007</td><td>1.139e-007</td></tr> <tr><td>H2AsO3-</td><td>3.951e-012</td><td>2.885e-012</td></tr> <tr><td>H4AsO3+</td><td>1.542e-012</td><td>1.126e-012</td></tr> <tr><td>As(5)</td><td>1.133e-006</td><td></td></tr> <tr><td>H2AsO4-</td><td>1.114e-006</td><td>8.134e-007</td></tr> <tr><td>HAsO4-2</td><td>1.571e-008</td><td>4.463e-009</td></tr> <tr><td>H3AsO4</td><td>2.763e-009</td><td>2.809e-009</td></tr> <tr><td>Cd</td><td>4.150e-005</td><td></td></tr> <tr><td>Cd+2</td><td>2.121e-005</td><td>8.701e-006</td></tr> <tr><td>CdSO4</td><td>1.501e-005</td><td>1.501e-005</td></tr> <tr><td>Cd(SO4)2-2</td><td>5.292e-006</td><td>1.503e-006</td></tr> <tr><td>CdOH+</td><td>4.634e-011</td><td>3.383e-011</td></tr> <tr><td>Cd2OH+3</td><td>2.517e-014</td><td>1.483e-015</td></tr> <tr><td>Fe(2)</td><td>1.020e-003</td><td></td></tr> <tr><td>Fe+2</td><td>6.738e-004</td><td>1.914e-004</td></tr> <tr><td>FeSO4</td><td>3.458e-004</td><td>3.458e-004</td></tr> <tr><td>FeOH+</td><td>4.638e-009</td><td>3.728e-009</td></tr> <tr><td>Fe(3)</td><td>1.267e-008</td><td></td></tr> <tr><td>Fe(OH)2+</td><td>1.252e-008</td><td>1.012e-008</td></tr> <tr><td>FeOH+2</td><td>1.208e-010</td><td>5.043e-011</td></tr> <tr><td>FeSO4+</td><td>1.613e-011</td><td>1.296e-011</td></tr> <tr><td>Fe(OH)3</td><td>5.181e-012</td><td>5.181e-012</td></tr> <tr><td>Fe(SO4)2-</td><td>2.815e-012</td><td>2.055e-012</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>6.318e-003</td><td></td></tr> <tr><td>Zn+2</td><td>3.487e-003</td><td>1.431e-003</td></tr> <tr><td>ZnSO4</td><td>2.306e-003</td><td>2.306e-003</td></tr> <tr><td>Zn(SO4)2-2</td><td>5.244e-004</td><td>1.490e-004</td></tr> <tr><td>ZnOH+</td><td>9.589e-008</td><td>7.001e-008</td></tr> <tr><td>Zn(OH)2</td><td>5.767e-012</td><td>5.767e-012</td></tr> </tbody> </table> <p><u>Saturation indices</u></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Phase</th> <th>SI</th> <th>log IAP</th> <th>log KT</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Arsenolite</td><td>-25.00</td><td>-27.77</td><td>-2.77</td></tr> <tr><td>As4O6</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>As2O5</td><td>-23.81</td><td>-17.10</td><td>6.71</td></tr> <tr><td>As2O5</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Cd(OH)2</td><td>-9.33</td><td>4.34</td><td>13.67</td></tr> <tr><td>Cd(OH)2</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Cd(OH)2(am)</td><td>-9.41</td><td>4.34</td><td>13.75</td></tr> <tr><td>Cd(OH)2</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Cd3(OH)2(SO4)2</td><td>-16.75</td><td>-10.04</td><td>6.71</td></tr> <tr><td>Cd3(OH)4SO4</td><td>-21.07</td><td>1.49</td><td>22.56</td></tr> <tr><td>Cd4(OH)6SO4</td><td>-22.58</td><td>5.82</td><td>28.40</td></tr> <tr><td>CdSO4</td><td>-7.03</td><td>-7.19</td><td>-0.16</td></tr> <tr><td>CdSO4</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>CdSO4:1H2O</td><td>-5.47</td><td>-7.19</td><td>-1.72</td></tr> <tr><td>CdSO4:2.67H2O</td><td>-5.32</td><td>-7.19</td><td>-1.87</td></tr> </tbody> </table>	Species	Molality	Activity	As(3)	1.139e-007		H3AsO3	1.139e-007	1.139e-007	H2AsO3-	3.951e-012	2.885e-012	H4AsO3+	1.542e-012	1.126e-012	As(5)	1.133e-006		H2AsO4-	1.114e-006	8.134e-007	HAsO4-2	1.571e-008	4.463e-009	H3AsO4	2.763e-009	2.809e-009	Cd	4.150e-005		Cd+2	2.121e-005	8.701e-006	CdSO4	1.501e-005	1.501e-005	Cd(SO4)2-2	5.292e-006	1.503e-006	CdOH+	4.634e-011	3.383e-011	Cd2OH+3	2.517e-014	1.483e-015	Fe(2)	1.020e-003		Fe+2	6.738e-004	1.914e-004	FeSO4	3.458e-004	3.458e-004	FeOH+	4.638e-009	3.728e-009	Fe(3)	1.267e-008		Fe(OH)2+	1.252e-008	1.012e-008	FeOH+2	1.208e-010	5.043e-011	FeSO4+	1.613e-011	1.296e-011	Fe(OH)3	5.181e-012	5.181e-012	Fe(SO4)2-	2.815e-012	2.055e-012	Zn	6.318e-003		Zn+2	3.487e-003	1.431e-003	ZnSO4	2.306e-003	2.306e-003	Zn(SO4)2-2	5.244e-004	1.490e-004	ZnOH+	9.589e-008	7.001e-008	Zn(OH)2	5.767e-012	5.767e-012	Phase	SI	log IAP	log KT	Arsenolite	-25.00	-27.77	-2.77	As4O6				As2O5	-23.81	-17.10	6.71	As2O5				Cd(OH)2	-9.33	4.34	13.67	Cd(OH)2				Cd(OH)2(am)	-9.41	4.34	13.75	Cd(OH)2				Cd3(OH)2(SO4)2	-16.75	-10.04	6.71	Cd3(OH)4SO4	-21.07	1.49	22.56	Cd4(OH)6SO4	-22.58	5.82	28.40	CdSO4	-7.03	-7.19	-0.16	CdSO4				CdSO4:1H2O	-5.47	-7.19	-1.72	CdSO4:2.67H2O	-5.32	-7.19	-1.87	<p>Mass of water (kg) = 1.000e+000 Total alkalinity (eq/kg) = -7.128e-006 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000 Temperature (deg C) = 23.800 Electrical balance (eq) = -7.708e-003 Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) = -14.67 Iterations = 11 Total H = 1.110137e+002 Total O = 5.559541e+001</p> <p><u>Distribution of species</u></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Species</th> <th>Molality</th> <th>Activity</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>As(3)</td><td>8.762e-008</td><td></td></tr> <tr><td>H3AsO3</td><td>8.760e-008</td><td>8.760e-008</td></tr> <tr><td>H2AsO3-</td><td>1.512e-011</td><td>1.156e-011</td></tr> <tr><td>H4AsO3+</td><td>2.109e-013</td><td>1.613e-013</td></tr> <tr><td>As(5)</td><td>2.161e-006</td><td></td></tr> <tr><td>H2AsO4-</td><td>2.027e-006</td><td>1.550e-006</td></tr> <tr><td>HAsO4-2</td><td>1.331e-007</td><td>4.552e-008</td></tr> <tr><td>H3AsO4</td><td>9.774e-010</td><td>9.893e-010</td></tr> <tr><td>AsO4-3</td><td>4.212e-013</td><td>3.769e-014</td></tr> <tr><td>Cd</td><td>1.062e-005</td><td></td></tr> <tr><td>Cd+2</td><td>5.625e-006</td><td>2.530e-006</td></tr> <tr><td>CdSO4</td><td>3.933e-006</td><td>3.933e-006</td></tr> <tr><td>Cd(SO4)2-2</td><td>1.058e-006</td><td>3.620e-007</td></tr> <tr><td>CdOH+</td><td>6.509e-011</td><td>4.978e-011</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>1.561e-003</td><td></td></tr> <tr><td>Zn+2</td><td>8.826e-004</td><td>3.970e-004</td></tr> <tr><td>ZnSO4</td><td>5.784e-004</td><td>5.784e-004</td></tr> <tr><td>Zn(SO4)2-2</td><td>1.001e-004</td><td>3.423e-005</td></tr> <tr><td>ZnOH+</td><td>1.284e-007</td><td>9.818e-008</td></tr> <tr><td>Zn(OH)2</td><td>4.616e-011</td><td>4.616e-011</td></tr> <tr><td>Zn(OH)3-</td><td>8.194e-016</td><td>6.267e-016</td></tr> </tbody> </table> <p><u>Saturation indices</u></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Phase</th> <th>SI</th> <th>log IAP</th> <th>log KT</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Arsenolite</td><td>-25.43</td><td>-28.23</td><td>-2.80</td></tr> <tr><td>As4O6</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>As2O5</td><td>-24.73</td><td>-18.01</td><td>6.72</td></tr> <tr><td>As2O5</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Cd(OH)2</td><td>-8.45</td><td>5.26</td><td>13.71</td></tr> <tr><td>Cd(OH)2</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Cd(OH)2(am)</td><td>-8.53</td><td>5.26</td><td>13.79</td></tr> <tr><td>Cd(OH)2</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Cd3(OH)2(SO4)2</td><td>-16.99</td><td>-10.28</td><td>6.71</td></tr> <tr><td>Cd3(OH)2(SO4)2</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Cd3(OH)4SO4</td><td>-19.80</td><td>2.76</td><td>22.56</td></tr> <tr><td>Cd3(OH)4SO4</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Cd4(OH)6SO4</td><td>-20.38</td><td>8.02</td><td>28.40</td></tr> <tr><td>Cd4(OH)6SO4</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Cdmetal(alpha)</td><td>-25.34</td><td>-11.78</td><td>13.57</td></tr> <tr><td>Cdmetal(gamma)</td><td>-25.45</td><td>-11.78</td><td>13.67</td></tr> <tr><td>CdSb</td><td>-44.81</td><td>-45.17</td><td>-0.37</td></tr> <tr><td>CdSe</td><td>8.00</td><td>-12.25</td><td>-20.25</td></tr> <tr><td>CdSeO4:2H2O</td><td>-23.55</td><td>-25.40</td><td>-1.85</td></tr> <tr><td>CdSeO4:2H2O</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>CdSO4</td><td>-7.63</td><td>-7.77</td><td>-0.14</td></tr> <tr><td>CdSO4</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>CdSO4:1H2O</td><td>-6.07</td><td>-7.77</td><td>-1.70</td></tr> <tr><td>CdSO4:1H2O</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>CdSO4:2.67H2O</td><td>-5.91</td><td>-7.77</td><td>-1.86</td></tr> <tr><td>CdSO4:2.67H2O</td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	Species	Molality	Activity	As(3)	8.762e-008		H3AsO3	8.760e-008	8.760e-008	H2AsO3-	1.512e-011	1.156e-011	H4AsO3+	2.109e-013	1.613e-013	As(5)	2.161e-006		H2AsO4-	2.027e-006	1.550e-006	HAsO4-2	1.331e-007	4.552e-008	H3AsO4	9.774e-010	9.893e-010	AsO4-3	4.212e-013	3.769e-014	Cd	1.062e-005		Cd+2	5.625e-006	2.530e-006	CdSO4	3.933e-006	3.933e-006	Cd(SO4)2-2	1.058e-006	3.620e-007	CdOH+	6.509e-011	4.978e-011	Zn	1.561e-003		Zn+2	8.826e-004	3.970e-004	ZnSO4	5.784e-004	5.784e-004	Zn(SO4)2-2	1.001e-004	3.423e-005	ZnOH+	1.284e-007	9.818e-008	Zn(OH)2	4.616e-011	4.616e-011	Zn(OH)3-	8.194e-016	6.267e-016	Phase	SI	log IAP	log KT	Arsenolite	-25.43	-28.23	-2.80	As4O6				As2O5	-24.73	-18.01	6.72	As2O5				Cd(OH)2	-8.45	5.26	13.71	Cd(OH)2				Cd(OH)2(am)	-8.53	5.26	13.79	Cd(OH)2				Cd3(OH)2(SO4)2	-16.99	-10.28	6.71	Cd3(OH)2(SO4)2				Cd3(OH)4SO4	-19.80	2.76	22.56	Cd3(OH)4SO4				Cd4(OH)6SO4	-20.38	8.02	28.40	Cd4(OH)6SO4				Cdmetal(alpha)	-25.34	-11.78	13.57	Cdmetal(gamma)	-25.45	-11.78	13.67	CdSb	-44.81	-45.17	-0.37	CdSe	8.00	-12.25	-20.25	CdSeO4:2H2O	-23.55	-25.40	-1.85	CdSeO4:2H2O				CdSO4	-7.63	-7.77	-0.14	CdSO4				CdSO4:1H2O	-6.07	-7.77	-1.70	CdSO4:1H2O				CdSO4:2.67H2O	-5.91	-7.77	-1.86	CdSO4:2.67H2O			
Species	Molality	Activity																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
As(3)	1.139e-007																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
H3AsO3	1.139e-007	1.139e-007																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
H2AsO3-	3.951e-012	2.885e-012																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
H4AsO3+	1.542e-012	1.126e-012																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
As(5)	1.133e-006																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
H2AsO4-	1.114e-006	8.134e-007																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
HAsO4-2	1.571e-008	4.463e-009																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
H3AsO4	2.763e-009	2.809e-009																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Cd	4.150e-005																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Cd+2	2.121e-005	8.701e-006																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
CdSO4	1.501e-005	1.501e-005																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Cd(SO4)2-2	5.292e-006	1.503e-006																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
CdOH+	4.634e-011	3.383e-011																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Cd2OH+3	2.517e-014	1.483e-015																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Fe(2)	1.020e-003																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Fe+2	6.738e-004	1.914e-004																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
FeSO4	3.458e-004	3.458e-004																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
FeOH+	4.638e-009	3.728e-009																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Fe(3)	1.267e-008																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Fe(OH)2+	1.252e-008	1.012e-008																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
FeOH+2	1.208e-010	5.043e-011																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
FeSO4+	1.613e-011	1.296e-011																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Fe(OH)3	5.181e-012	5.181e-012																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Fe(SO4)2-	2.815e-012	2.055e-012																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Zn	6.318e-003																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Zn+2	3.487e-003	1.431e-003																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
ZnSO4	2.306e-003	2.306e-003																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Zn(SO4)2-2	5.244e-004	1.490e-004																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
ZnOH+	9.589e-008	7.001e-008																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Zn(OH)2	5.767e-012	5.767e-012																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Phase	SI	log IAP	log KT																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Arsenolite	-25.00	-27.77	-2.77																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
As4O6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
As2O5	-23.81	-17.10	6.71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
As2O5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cd(OH)2	-9.33	4.34	13.67																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cd(OH)2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cd(OH)2(am)	-9.41	4.34	13.75																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cd(OH)2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cd3(OH)2(SO4)2	-16.75	-10.04	6.71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cd3(OH)4SO4	-21.07	1.49	22.56																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cd4(OH)6SO4	-22.58	5.82	28.40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
CdSO4	-7.03	-7.19	-0.16																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
CdSO4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
CdSO4:1H2O	-5.47	-7.19	-1.72																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
CdSO4:2.67H2O	-5.32	-7.19	-1.87																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Species	Molality	Activity																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
As(3)	8.762e-008																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
H3AsO3	8.760e-008	8.760e-008																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
H2AsO3-	1.512e-011	1.156e-011																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
H4AsO3+	2.109e-013	1.613e-013																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
As(5)	2.161e-006																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
H2AsO4-	2.027e-006	1.550e-006																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
HAsO4-2	1.331e-007	4.552e-008																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
H3AsO4	9.774e-010	9.893e-010																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
AsO4-3	4.212e-013	3.769e-014																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Cd	1.062e-005																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Cd+2	5.625e-006	2.530e-006																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
CdSO4	3.933e-006	3.933e-006																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Cd(SO4)2-2	1.058e-006	3.620e-007																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
CdOH+	6.509e-011	4.978e-011																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Zn	1.561e-003																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Zn+2	8.826e-004	3.970e-004																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
ZnSO4	5.784e-004	5.784e-004																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Zn(SO4)2-2	1.001e-004	3.423e-005																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
ZnOH+	1.284e-007	9.818e-008																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Zn(OH)2	4.616e-011	4.616e-011																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Zn(OH)3-	8.194e-016	6.267e-016																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Phase	SI	log IAP	log KT																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Arsenolite	-25.43	-28.23	-2.80																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
As4O6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
As2O5	-24.73	-18.01	6.72																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
As2O5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cd(OH)2	-8.45	5.26	13.71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cd(OH)2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cd(OH)2(am)	-8.53	5.26	13.79																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cd(OH)2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cd3(OH)2(SO4)2	-16.99	-10.28	6.71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cd3(OH)2(SO4)2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cd3(OH)4SO4	-19.80	2.76	22.56																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cd3(OH)4SO4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cd4(OH)6SO4	-20.38	8.02	28.40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cd4(OH)6SO4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cdmetal(alpha)	-25.34	-11.78	13.57																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cdmetal(gamma)	-25.45	-11.78	13.67																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
CdSb	-44.81	-45.17	-0.37																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
CdSe	8.00	-12.25	-20.25																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
CdSeO4:2H2O	-23.55	-25.40	-1.85																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
CdSeO4:2H2O																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
CdSO4	-7.63	-7.77	-0.14																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
CdSO4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
CdSO4:1H2O	-6.07	-7.77	-1.70																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
CdSO4:1H2O																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
CdSO4:2.67H2O	-5.91	-7.77	-1.86																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
CdSO4:2.67H2O																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												



Claudetite	-24.69	-27.77	-3.08		Chalcanthite	-5.45	-8.09	-2.64	
As4O6					CuSO4:5H2O				
Fe(OH)2	-7.88	5.68	13.56		Claudetite	-25.12	-28.23	-3.10	
Fe(OH)2					As4O6				
Fe2(OH)4SeO3	-9.79	-8.23	1.55		Gypsum	-0.14	-4.75	-4.61	
Fe2(OH)4SeO3					CaSO4:2H2O				
Fe2(SeO3)3:2H2O	-9.27	-29.90	-20.63		Zincite	-3.94	7.46	11.40	ZnO
Fe2(SeO3)3:2H2O					Zincosite	-9.56	-5.57	3.99	
Fe2(SO4)3	-28.32	-31.99	-3.68		ZnSO4				
Fe2(SO4)3					Zn(OH)2	-4.74	7.46	12.20	
Fe3(OH)8	-11.94	8.28	20.22		Zn(OH)2				
Fe3(OH)8					Zn(OH)2(am)	-5.07	7.46	12.53	
FeAsO4:2H2O	-7.65	-7.25	0.40		Zn(OH)2				
FeAsO4:2H2O					Zn(OH)2(beta)	-4.35	7.46	11.81	
Ferrihydrite	-1.91	1.30	3.21		Zn(OH)2				
Fe(OH)3					Zn(OH)2(epsilon)	-4.13	7.46	11.59	
Ferroselite	5.75	-12.86	-18.61		Zn(OH)2				
FeSe2					Zn(OH)2(gamma)	-4.28	7.46	11.73	
FeSe	-1.25	-12.25	-11.00	FeSe	Zn(OH)2				
Goethite	0.79	1.30	0.51		Zn2(OH)2SO4	-5.62	1.88	7.50	
FeOOH					Zn2(OH)2SO4				
Goslarite	-2.96	-4.98	-2.01		Zn3(AsO4)2:2.5H2O	-9.28	4.37	13.65	
ZnSO4:7H2O					Zn3(AsO4)2:2.5H2O				
Gypsum	0.04	-4.57	-4.61		Zn3O(SO4)2	-22.78	-3.69	19.10	
CaSO4:2H2O					Zn3O(SO4)2				
H-Jarosite	-7.12	-19.17	-12.05		Zn4(OH)6SO4	-11.60	16.80	28.40	
(H3O)Fe3(SO4)2(OH)6					Zn4(OH)6SO4				
Hematite	3.99	2.60	-1.39		Znmetal	-35.48	-9.58	25.90	Zn
Fe2O3					ZnO(active)	-3.79	7.46	11.25	ZnO
Hercynite	-0.67	22.29	22.97		ZnSb	-54.03	-42.98	11.05	ZnSb
FeAl2O4					ZnSe	4.36	-10.06	-14.42	ZnSe
Lepidocrocite	-0.07	1.30	1.37		ZnSeO4:6H2O	-21.69	-23.21	-1.52	
FeOOH					ZnSeO4:6H2O				
Maghemite	-3.79	2.60	6.39		ZnSO4:1H2O	-4.97	-5.57	-0.61	
Fe2O3					ZnSO4:1H2O				
Magnesioferrite	-7.73	9.19	16.93						
Fe2MgO4									
Magnetite	4.83	8.28	3.45						
Fe3O4									
Melanterite	-3.64	-5.85	-2.21						
FeSO4:7H2O									
Zincite	-4.80	6.56	11.36	ZnO					
Zincosite	-8.92	-4.98	3.95		-----				
ZnSO4					End of simulation.				
Zn(OH)2	-5.65	6.55	12.20		-----				
Zn(OH)2									
Zn(OH)2									
Zn2(OH)2SO4	-5.92	1.58	7.50		-----				
Zn2(OH)2SO4					End of run.				
Zn3(AsO4)2:2.5H2O	-11.09	2.56	13.65		-----				
Zn3(AsO4)2:2.5H2O									
Zn3O(SO4)2	-22.37	-3.40	18.97						
Zn3O(SO4)2									
Zn4(OH)6SO4	-13.71	14.69	28.40						
Zn4(OH)6SO4									
Znmetal	-36.59	-10.76	25.82	Zn					
ZnO(active)	-4.65	6.56	11.21	ZnO					
ZnSb	-54.99	-43.97	11.03	ZnSb					
ZnSe	3.03	-11.38	-14.41	ZnSe					
ZnSeO4:6H2O	-21.79	-23.31	-1.52						
ZnSeO4:6H2O									
ZnSO4:1H2O	-4.35	-4.98	-0.63						
ZnSO4:1H2O									

End of run.									



ANEXO IV: TABLAS DE ESPECIACIÓN QUÍMICA PARA As, Cd, Fe y Zn

As

Corrida	pH	As(III)(m)	H ₃ AsO ₃ (m)	H ₄ AsO ₃ ⁺ (m)	As(V)(m)	H ₂ AsO ₄ ⁻ (m)	H ₃ AsO ₄ (m)	HAsO ₄ ⁻² (m)
1	2.85	2.134E-07	2.132E-07	2.917E-10	1.037E-05	8.745E-06	1.628E-06	
2	2.91	9.59E-08	9.58E-08	7.37E-11	1.29E-05	1.11E-05	1.84E-06	
3	2.94	3.02E-07	3.01E-07	2.12E-10	9.93E-06	8.58E-06	1.35E-06	
4	2.92	3.122E-07	3.119E-07	2.40E-10	2.01E-05	1.74E-05	2.74E-06	
5	3.47	1.64E-08	1.64E-08	3.35E-12	9.73E-07	9.30E-07	4.29E-08	
6	3.77	1.21E-08	1.21E-08	1.25E-12	6.41E-06	6.25E-06	1.46E-07	
7	3.74	1.34E-07	1.34E-07	1.56E-11	9.86E-06	9.62E-06	2.26E-07	1.25E-08
8	3.68	2.26E-07	2.26E-07	2.98E-11	8.13E-06	7.91E-06	2.18E-07	8.42E-09
9	3.49	1.58E-07	1.58E-07	3.26E-11	6.64E-06	6.37E-06	2.62E-07	4.50E-09
10	3.42	1.92E-07	1.92E-07	4.63E-11	7.66E-06	7.30E-06	3.54E-07	4.33E-09
11	3.21	1.68E-06	1.68E-06	5.98E-10	3.43E-06	3.15E-06	2.75E-07	
12	3.33	1.85E-06	1.85E-06	4.96E-10	3.74E-06	3.50E-06	2.34E-07	1.25E-09
13	3.32	2.80E-07	2.80E-07	8.78E-11	1.06E-05	9.99E-06	6.03E-07	5.21E-09
14	3.09	8.04E-07	8.03E-07	4.19E-10	1.17E-05	1.06E-05	1.13E-06	3.10E-09
15	3.24	1.57E-06	1.57E-06	5.80E-10	5.71E-06	5.32E-06	3.89E-07	2.17E-09
16	3.2	1.46E-07	1.46E-07	5.77E-11	8.13E-06	7.50E-06	6.34E-07	2.59E-09
17	3.18	1.03E-07	1.03E-07	4.28E-11	6.75E-06	6.20E-06	5.48E-07	2.07E-09
18	3.19	6.27E-07	6.27E-07	2.60E-10	2.39E-06	2.20E-06	1.85E-07	
19	3.48	6.32E-09	6.32E-09	1.31E-12	9.30E-07	8.90E-07	3.96E-08	5.83E-10
20	3.48	6.87E-09	6.87E-09	1.41E-12	1.10E-06	1.06E-06	4.79E-08	6.89E-10
21	3.55	3.72E-08	3.72E-08	6.70E-12	4.96E-06	4.77E-06	1.79E-07	3.97E-09
22	3.72	8.32E-07	8.32E-07	9.64E-11	2.54E-06	2.47E-06	6.42E-08	2.60E-09
23	3.76	6.32E-07	6.32E-07	6.89E-11	3.25E-06	3.17E-06	7.29E-08	4.01E-09
24	3.67	2.65E-06	2.65E-06	3.72E-10	4.41E-06	4.29E-06	1.16E-07	5.02E-09
25	3.71	1.84E-06	1.84E-06	2.28E-10	2.11E-06	2.06E-06	5.22E-08	2.42E-09
26	3.56	7.44E-07	7.44E-07	1.27E-10	6.48E-06	6.24E-06	2.33E-07	4.90E-09
27	3.5	9.39E-07	9.39E-07	1.90E-10	5.50E-06	5.28E-06	2.16E-07	3.92E-09
28	4.61	1.09E-07	1.09E-07		9.08E-07	8.97E-07	2.99E-09	8.17E-09
29	4.34	5.26E-07	5.26E-07	1.52E-11	1.82E-06	1.80E-06	1.11E-08	8.94E-09
30	4.85	4.11E-07	4.11E-07		1.74E-06	1.71E-06	3.30E-09	2.68E-08
31	4.97	1.25E-07	1.25E-07		3.02E-06	2.95E-06	4.27E-09	6.16E-08
32	4.2	5.87E-07	5.87E-07		3.96E-06	3.91E-06	3.36E-08	1.26E-08
33	4.52	7.58E-07	7.58E-07		9.29E-07	9.18E-07	3.60E-09	7.70E-09
34	4.69	4.25E-08	4.25E-08		1.18E-06	1.16E-06	3.05E-09	1.46E-08
35	4.89	1.98E-07	1.98E-07		1.56E-06	1.52E-06	2.47E-09	3.25E-08
36	4.7	1.21E-06	1.21E-06		1.62E-06	1.60E-06	3.96E-09	2.10E-08
37	4.78	8.72E-07	8.72E-07		2.71E-06	2.657E-06	5.46E-09	4.29E-08
38	4.3	9.87E-06	9.87E-06		7.86E-06	7.78E-06	5.70E-08	
39	4.26	3.08E-07	3.08E-07		5.71E-06	5.65E-06	3.99E-08	
40	4.7	1.14E-07	1.14E-07		1.13E-06	1.11E-06	2.76E-09	1.57E-08
41	4.56	1.56E-07	1.56E-07		7.62E-06	7.53E-06		6.57E-08
42	4.05	8.87E-07	8.87E-07	5.15E-11	9.31E-06	9.19E-06	1.00E-07	2.51E-08
43	4.62							
44	4.51	6.06E-06	6.06E-06		3.57E-06	3.53E-06	1.40E-08	2.84E-08
45	4.45	1.61E-07	1.61E-07		1.58E-06	1.56E-06	6.83E-09	1.03E-08
46	5.13	1.31E-07	1.31E-07		1.17E-06	1.13E-06		3.69E-08
47	5.0	2.87E-07	2.87E-07		9.72E-07	9.47E-07	1.24E-09	2.36E-08
48	5.43	8.76E-08	8.70E-08		2.16E-06	2.03E-06		1.33E-07

**Cd**

Corrida	pH	Cd ²⁺ (m)	CdSO ₄ (m)	Cd(SO ₄) ₂ ²⁻ (m)
1	2.85	4.193E-05	2.477E-05	5.20E-06
2	2.91	2.25E-05	1.27E-05	2.18E-06
3	2.94	1.97E-05	9.69E-06	1.33E-06
4	2.92	3.96E-05	2.15E-05	4.19E-06
5	3.47	3.35E-05	1.69E-05	2.22E-06
6	3.77	1.79E-05	8.78E-06	1.14E-06
7	3.74	7.95E-06	4.20E-06	8.43E-07
8	3.68	5.47E-06	3.26E-06	6.48E-07
9	3.49	1.64E-05	8.09E-06	1.53E-06
10	3.42	1.32E-05	6.17E-06	1.07E-06
11	3.21	1.72E-05	6.26E-06	4.65E-07
12	3.33	1.52E-05	4.81E-06	2.90E-07
13	3.32	1.62E-05	1.13E-05	3.34E-06
14	3.09	1.73E-05	1.04E-05	2.29E-06
15	3.24	1.75E-05	1.01E-05	2.31E-06
16	3.2	2.79E-05	1.39E-05	2.16E-06
17	3.18	2.91E-05	1.49E-05	2.44E-06
18	3.19	4.13E-05	2.59E-05	5.96E-06
19	3.48	4.11E-05	2.43E-05	4.43E-06
20	3.48	3.87E-05	2.25E-05	3.79E-06
21	3.55	3.66E-05	2.31E-05	4.99E-06
22	3.72	2.31E-05	1.07E-05	1.34E-06
23	3.76	4.06E-05	2.05E-05	3.39E-06
24	3.67	8.70E-06	5.28E-06	1.37E-06
25	3.71	1.58E-05	9.37E-06	2.00E-06
26	3.56	2.37E-05	1.29E-05	2.11E-06
27	3.5	2.33E-05	1.48E-05	3.55E-06
28	4.61	2.71E-06	1.59E-06	2.87E-07
29	4.34	3.69E-06	2.04E-06	3.60E-07
30	4.85	5.66E-06	2.72E-06	3.95E-07
31	4.97	5.42E-06	2.63E-06	4.04E-07
32	4.2	5.06E-06	2.51E-06	3.46E-07
33	4.52	1.29E-05	9.26E-06	2.65E-06
34	4.69	1.667E-05	9.76E-06	2.37E-06
35	4.89	1.908E-05	1.23E-05	3.74E-06
36	4.7	8.15E-06	4.97E-06	1.41E-06
37	4.78	8.027E-06	5.82E-06	2.04E-06
38	4.3	2.17E-05	1.24E-05	2.44E-06
39	4.26	8.211E-06	4.42E-06	9.38E-07
40	4.7	2.12E-05	1.50E-05	5.29E-06
41	4.56	1.25E-05	8.17E-06	2.05E-06
42	4.05	1.176E-05	6.40E-06	1.57E-06
43	4.62	2.58E-05	1.52E-05	3.98E-06
44	4.51	1.23E-05	7.30E-06	1.77E-06
45	4.45	6.54E-06	3.48E-06	7.90E-07
46	5.13	5.87E-06	3.53E-06	7.74E-07
47	5.0	6.93E-06	3.76E-06	7.93E-07
48	5.43	5.63E-06	3.93E-06	1.06E-06



Fe

Corrida	pH	Fe(II) (m)	Fe ²⁺ (m)	FeSO ₄ (m)	Fe(III) (m)	FeSO ₄ ⁺ (m)	Fe(OH) ₂ ⁺ (m)
1	2.85	3.55E-03	2.40E-03	1.16E-03	1.02E-07	6.56E-08	1.39E-08
2	2.91	2.96E-03	2.01E-03	9.58E-04	1.23E-07	7.42E-08	2.30E-08
3	2.94	2.37E-03	1.65E-03	7.14E-04	4.46E-08	2.47E-08	1.07E-08
4	2.92	4.08E-03	2.82E-03	1.26E-03	1.10E-07	6.53E-08	2.12E-08
5	3.47	1.32E-03	9.04E-04	4.10E-04	2.29E-08	3.20E-09	1.72E-08
6	3.77	1.45E-03	1.01E-03	4.39E-04	8.41E-08	3.68E-09	7.51E-08
7	3.74	2.42E-04	1.69E-04	7.25E-05	4.29E-09	2.52E-10	3.72E-09
8	3.68	2.07E-04	1.38E-04	6.91E-05	2.54E-09	2.06E-10	2.13E-09
9	3.49	6.44E-04	4.58E-04	1.86E-04	8.22E-09	1.15E-09	6.17E-09
10	3.42	5.71E-04	4.11E-04	1.60E-04	7.16E-09	1.22E-09	5.05E-09
11	3.21	9.51E-04	7.06E-04	2.45E-04	3.50E-09	8.50E-10	2.13E-09
12	3.33	6.51E-04	4.99E-04	1.52E-04	2.44E-09	3.48E-10	1.79E-09
13	3.32	6.13E-04	3.97E-04	2.16E-04	6.98E-09	2.25E-09	3.53E-09
14	3.09	1.32E-03	8.86E-04	4.33E-04	1.25E-08	6.09E-09	3.81E-09
15	3.24	1.03E-03	6.99E-04	3.28E-04	4.04E-09	1.39E-09	1.94E-09
16	3.2	2.43E-03	1.70E-03	7.22E-04	3.94E-08	1.37E-08	1.86E-08
17	3.18	2.57E-03	1.79E-03	7.80E-04	4.61E-08	1.71E-08	2.04E-08
18	3.19	1.79E-03	1.19E-03	6.05E-04	7.56E-09	3.11E-09	3.00E-09
19	3.48	1.53E-03	1.02E-03	5.13E-04	3.62E-08	6.12E-09	2.56E-08
20	3.48	1.28E-03	8.51E-04	4.24E-04	3.11E-08	5.29E-09	2.18E-08
21	3.55	1.85E-03	1.21E-03	6.27E-04	3.79E-08	5.61E-09	2.77E-08
22	3.72	7.13E-04	5.05E-04	2.08E-04	3.13E-09	1.57E-10	2.76E-09
23	3.76	9.33E-04	6.54E-04	2.80E-04	4.84E-09	2.39E-10	4.28E-09
24	3.67	5.05E-05	3.43E-05	1.63E-05	1.18E-10	1.08E-11	9.67E-11
25	3.71	4.83E-04	3.24E-04	1.59E-04	1.05E-09	7.63E-11	8.96E-10
26	3.56	1.26E-03	8.57E-04	4.00E-04	7.39E-09	8.83E-10	5.71E-09
27	3.5	1.50E-03	9.90E-04	5.12E-04	6.61E-09	1.14E-09	4.65E-09
28	4.61	3.45E-06	2.31E-06	1.14E-06	4.86E-11		4.80E-11
29	4.34	1.15E-05	7.86E-06	3.61E-06	7.72E-11	3.45E-13	7.52E-11
30	4.85	3.16E-05	2.25E-05	9.16E-06	4.47E-10	1.66E-13	4.44E-10
31	4.97	1.88E-04	1.34E-04	5.46E-05	7.22E-09	1.55E-12	7.18E-09
32	4.2	6.33E-05	4.40E-05	1.93E-05	6.26E-10	4.15E-12	6.07E-10
33	4.52	2.61E-04	1.68E-04	9.35E-05	1.04E-09	2.86E-12	1.02E-09
34	4.69	1.17E-04	8.07E-05	3.64E-05	2.79E-09	2.93E-12	2.76E-09
35	4.89	2.51E-04	1.70E-04	8.08E-05	3.59E-09	1.73E-12	3.56E-09
36	4.7	4.04E-04	2.76E-04	1.28E-04	2.18E-09	2.185E-12	2.16E-09
37	4.78	2.20E-04	1.42E-04	7.72E-05	1.81E-09	1.52E-12	1.79E-09
38	4.3	1.71E-03	1.15E-03	5.54E-04	5.77E-09	2.91E-11	5.64E-09
39	4.26	5.44E-05	3.81E-05	1.63E-05	7.55E-10	4.76E-12	7.33E-10
40	4.7	1.02E-03	6.74E-04	3.46E-04	1.27E-08	1.61E-11	1.25E-08
41	4.56	9.89E-04	6.47E-04	3.42E-04	2.92E-08	5.73E-11	2.88E-08
42	4.05	1.88E-04	1.32E-04	5.66E-05	1.69E-09	2.56E-11	1.61E-09
43	4.62	1.16E-03	8.01E-04	3.56E-04	1.56E-08	2.28E-11	1.54E-08
44	4.51	5.00E-04	3.41E-04	1.59E-04	1.53E-09	3.50E-12	1.50E-09
45	4.45	1.32E-05	9.22E-06	3.98E-06	1.86E-10	4.36E-13	1.84E-10
46	5.13	8.76E-06	5.91E-06	2.85E-06	2.07E-10		2.06E-10
47	5	1.11E-05	7.80E-06	3.36E-06	1.40E-10		1.39E-10
48	5.43						



Zn

Corrida	pH	Zn ²⁺ (m)	ZnSO ₄ (m)	Zn(SO ₄) ₂ ²⁻ (m)
1	2.85	5.77E-03	3.19E-03	4.31E-04
2	2.91	4.13E-03	2.17E-03	2.41E-04
3	2.94	3.65E-03	1.69E-03	1.48E-04
4	2.92	5.64E-03	2.88E-03	3.60E-04
5	3.47	4.71E-03	2.24E-03	1.88E-04
6	3.77	3.54E-03	1.63E-03	1.36E-04
7	3.74	1.43E-03	7.13E-04	9.16E-05
8	3.68	9.75E-04	5.48E-04	6.96E-05
9	3.49	3.54E-03	1.66E-03	2.00E-04
10	3.42	2.82E-03	1.25E-03	1.38E-04
11	3.21	3.13E-03	1.11E-03	5.25E-05
12	3.33	3.32E-03	9.93E-04	3.80E-05
13	3.32	2.89E-03	1.89E-03	3.58E-04
14	3.09	3.22E-03	1.82E-03	2.58E-04
15	3.24	4.33E-03	2.38E-03	3.44E-04
16	3.2	4.74E-03	2.21E-03	2.21E-04
17	3.18	4.81E-03	2.32E-03	2.43E-04
18	3.19	5.28E-03	3.11E-03	4.60E-04
19	3.48	5.38E-03	2.99E-03	3.50E-04
20	3.48	5.48E-03	2.97E-03	3.23E-04
21	3.55	5.29E-03	3.11E-03	4.35E-04
22	3.72	4.36E-03	1.90E-03	1.52E-04
23	3.76	5.50E-03	2.62E-03	2.77E-04
24	3.67	1.37E-03	7.84E-04	1.30E-04
25	3.71	3.25E-03	1.81E-03	2.47E-04
26	3.56	4.28E-03	2.18E-03	2.29E-04
27	3.5	3.94E-03	2.36E-03	3.61E-04
28	4.61	5.26E-04	2.87E-04	3.36E-05
29	4.34	8.83E-04	4.54E-04	5.19E-05
30	4.85	1.07E-03	4.79E-04	4.49E-05
31	4.97	1.07E-03	4.85E-04	4.79E-05
32	4.2	7.92E-04	3.70E-04	3.26E-05
33	4.52	1.82E-03	1.22E-03	2.24E-04
34	4.69	2.495E-03	1.36E-03	2.14E-04
35	4.89	2.90E-03	1.75E-03	3.43E-04
36	4.7	1.54E-03	8.82E-04	1.60E-04
37	4.78	1.39E-03	9.47E-04	2.12E-04
38	4.3	3.92E-03	2.12E-03	2.66E-04
39	4.26	1.47E-03	7.43E-04	1.01E-04
40	4.7	3.49E-03	2.31E-03	5.24E-04
41	4.56	2.77E-03	1.71E-03	2.75E-04
42	4.05	2.12E-03	1.10E-03	1.71E-04
43	4.62	3.75E-03	2.06E-03	3.48E-04
44	4.51	3.89E-03	1.32E-03	2.06E-04
45	4.45	1.17E-03	5.98E-04	8.54E-05
46	5.13	1.04E-03	5.80E-04	8.23E-05
47	5	1.31E-03	6.63E-04	9.02E-05
48	5.43	8.83E-04	5.78E-04	1.00E-04