



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Remoción de arsénico y
fluoruro de aguas
subterráneas naturalmente
contaminadas en Zimapán,
Hidalgo mediante rocas calizas**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniera Geóloga

P R E S E N T A

Maribel Manzo Garrido

DIRECTORA DE TESIS

Dra. María Aurora Armienta Hernández



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatoria

A mi mamá Taurina Garrido y a mi papá Pedro Manzo (Q.E.P.D.)

Ellos, quienes desde que soy pequeña me han apoyado, me han motivado y gracias a ellos soy quien soy. Los amo y los amaré siempre, muchas gracias por su apoyo incondicional, por sus consejos, pero sobre todo por creer en mí como nadie más.

“Ahí tienes tú un gato,
con los pies de trapo y los
ojos al revés, quieres que
te lo cuente otra vez”

“Trabaja, joven, sin cesar trabaja:
La frente honrada que en sudor se moja,
Jamás ante otra frente se sonroja,
Ni se rinde servil a quien la ultraja”

Elías Calixto Pompa

Agradecimientos

A la Dra. María Aurora Armienta Hernández, excelente persona y tutora, mil gracias por darme la oportunidad de realizar esta tesis por sus consejos y por alentar a los estudiantes a la ciencia.

Al laboratorio de química analítica y a las personas que trabajan ahí: Alejandra Aguayo, Olivia Cruz, por el apoyo en los análisis, los consejos y la ayuda con el tratamiento de algunos datos.

A la Dra. Nuria Segovia, por el apoyo como ayudante de investigador SNI III.

Mis sinodales por sus comentarios y sugerencias en la elaboración de esta tesis:

Dra. Ofelia Morton Bermea, Dr. José Iván Morales Arredondo, Ing. Marco Antonio Rubio Ramos y al Ing. Gabriel Salinas Calleros.

Al proyecto DGAPA PAPIIT IN106918.

A mi hermosa Facultad de Ingeniería, por darme la oportunidad de formarme como ingeniera y proporcionarme los conocimientos y valores necesarios para ejercerla.

Toño muchas gracias por ayudarme con esta tesis, eres una excelente persona y un gran amigo. Todo lo demás te lo he dicho en persona.

A Alexia por las correcciones, comentarios, sugerencias y por tu amistad.

A todos mis compañeros del laboratorio, Miguel, Isra, Richi, Zei, Os, por los buenos momentos, los aportes de conocimiento y de cultura, pero sobre todo por estar ahí y apoyarme siempre.

Yaris, mi sol, mi mejor amiga, sabes que eres increíble, te agradezco desde lo más profundo de mi corazón, todo tu apoyo y cariño, sin ti esta tesis no se hubiera completado, mil gracias por los regaños y el apoyo. Te quiero.

Marisol amiga de toda la vida, gracias por estar conmigo en la distancia, apoyarme, regañarme y sobre todo por tu amistad tan auténtica desde los 6 años.

Maricruz, amiga incondicional y de aventuras en la ciudad, eres genial mujer, gracias por tus consejos, por escucharme cuando más lo necesité, por los abrazos y risas, por todo en serio gracias.

A mis amigos del bacho: Beto, Ivanchus, Neto y Diana, quienes siempre han estado y me han sacado muchas carcajadas.

Arah, Sam, Andy, Giss, amigos y compañeros de la carrera, gracias por los buenos momentos.

A mi familia, tíos, tías, abuelitos, pero sobre todo a mi tía Avelina, quien me apoyó durante gran parte de la universidad en muchos aspectos, siempre estaré en deuda contigo.

A todos los maestros y personas en general que me apoyaron durante esta etapa de mi vida.

Índice

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. JUSTIFICACIÓN	5
1.2. OBJETIVOS	6
1.2.1. <i>Objetivo general</i>	6
1.2.2. <i>Objetivo particular</i>	6
1.3. LOCALIZACIÓN	7
1.4. GENERALIDADES DE LA ZONA DE ESTUDIO	8
1.4.1. <i>Orografía</i>	8
1.4.2. <i>Hidrografía</i>	8
1.4.3. <i>Clima</i>	8
1.5. HISTORIA MINERA DE ZIMAPÁN.....	9
1.6. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL	10
2. MARCO GEOLÓGICO.....	11
2.1. GEOLOGÍA GENERAL.....	11
2.2. ESTRATIGRAFÍA.....	12
2.3. HIDROGEOLOGÍA.....	16
2.4. YACIMIENTOS MINERALES.....	18
3. MARCO TEÓRICO.....	20
3.1. PROCESOS GEOQUÍMICOS	20
3.2. ARSÉNICO.....	23
3.2.1. <i>Propiedades químicas</i>	23
3.2.2. <i>Presencia en el ambiente</i>	25
3.2.3. <i>Salud</i>	27
3.2.4. <i>Arsénico en el Mundo</i>	28
3.2.5. <i>Arsénico en México</i>	29
3.3. FLÚOR	30
3.3.1. <i>Propiedades químicas</i>	30
3.3.2. <i>Presencia en el ambiente</i>	31
3.3.3. <i>Salud</i>	33
3.3.4. <i>Flúor en el Mundo</i>	34
3.3.5. <i>Flúor en México</i>	35
3.4. NORMATIVIDAD.....	36
4. METODOLOGÍA.....	37
4.1. MUESTREO	37
4.2. ANÁLISIS QUÍMICOS A LAS MUESTRAS DE AGUA	38
4.2.1. <i>Determinación de As</i>	39
4.2.2. <i>Determinación de fluoruros</i>	40
4.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA ROCA.....	40
4.3.1. <i>Selección y tamizado de la roca</i>	40
4.3.2. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	41
4.3.3. <i>Fluorescencia de rayos X (FRX)</i>	42
4.3.4. <i>Determinación de área superficial por el método BET</i>	42
4.4. EXPERIMENTOS PRUEBAS “BATCH”	43

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	48
5.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)	50
5.3. ÁREA SUPERFICIAL POR MÉTODO BET	51
5.4. RESULTADOS DE PRUEBAS BATCH	52
5.5. DISCUSIÓN GENERAL	67
5.5.1. <i>Tiempo de agitación</i>	67
5.5.2. <i>Tamaño de partícula</i>	67
5.5.3. <i>BET</i>	67
5.5.4. <i>Efectividad del método de remoción</i>	68
6. CONCLUSIONES.....	69
6.1. GENERALES.....	69
6.2. PARTICULARES.....	69
6.3. RECOMENDACIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	71
ANEXOS.....	78
ANEXO 1: PESO EN GRAMOS DEL SÓLIDO (ROCA KSS) PARA PRUEBAS BATCH	79
ANEXO 2: CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN MG/L PARA EL POZO MUHI Y POZO Pb18	82
ANEXO 3: CONCENTRACIÓN DE FLUORURO EN MG/L PARA EL POZO MUHI Y PARA EL POZO Pb18 (SIN ESTADÍSTICA).....	83
ANEXO 4: CONCENTRACIÓN Y PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA EL POZO MUHÍ (CON ESTADÍSTICA).....	84
ANEXO 5: CONCENTRACIÓN Y PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO PARA EL POZO Pb18 (CON ESTADÍSTICA).....	85
ANEXO 6: CONCENTRACIÓN Y PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE FLUORURO PARA EL POZO MUHI (CON ESTADÍSTICA).....	86
ANEXO 7: CONCENTRACIÓN Y PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE FLUORURO PARA EL POZO Pb18 (CON ESTADÍSTICA).....	87
ANEXO 8: GRAFICAS BET-TAMAÑO <0.062 [MM].....	88
ANEXO 9: GRAFICAS BET-TAMAÑO 0.062 [MM]-0.125 [MM]	89
ANEXO 10: GRAFICAS BET-TAMAÑO 0.125 [MM]-0.292 [MM].....	90
ANEXO 11: GRAFICAS BET-TAMAÑO 0.292 [MM]-0.500 [MM].....	91

1. Introducción

1.1. Justificación

El municipio de Zimapán, Hidalgo está caracterizado por tener una larga y productiva historia minera, con aproximadamente 450 años de explotación, lo que ha llevado a la generación de una gran cantidad de desechos mineros (pasivos ambientales). Esto, aunado a las características geológicas del terreno han favorecido la contaminación antrópica y natural de agua subterránea, cuyo consumo constituye un peligro para la salud de la población, ya que existe la presencia de arsénico (As) y fluoruro (F⁻) en algunos pozos, los niveles de concentraciones rebasan los límites permisibles estipulados en la norma oficial mexicana de agua para uso y consumo humano (NOM-127-SSA1-2000). Debido a esta situación se ha buscado implementar medidas para poder disminuir la concentración de dichos contaminantes, se ha optado por mezclar agua de buena calidad con agua contaminada, con el fin de disminuir sus concentraciones. Otra alternativa ha sido abastecer con agua de cuerpos superficiales, sin embargo, esto es poco viable debido a que el volumen o calidad no son los adecuados. Asimismo, se han implementado sistemas de tratamiento para dichos contaminantes, pero debido a los altos costos de operación y mantenimiento o falta de personal capacitado, muchas veces funcionan de manera intermitente o son abandonados. Desafortunadamente ambos elementos (As y F⁻) pueden producir daños severos a la salud, como puede ser arsenicosis, cáncer, problemas cognitivos, afectaciones dentales y óseas, entre otras, por lo que es importante proporcionar opciones viables para solucionar este problema. La presente tesis tiene como finalidad realizar pruebas en lote para determinar la eficiencia de remoción de arsénico y fluoruro que se encuentran en aguas subterráneas naturalmente contaminadas, como en el caso de Zimapán. Dichos experimentos se realizaron con rocas calizas nativas debido a que estas rocas han presentado efectividad de retención en estudios previos. Se pretende encontrar la mayor retención de dichos elementos variando el tamaño de grano de la roca, así como el tiempo de interacción agua-roca. La importancia de este trabajo radica en conocer la efectividad de retención de la roca triturada para, en un futuro, poder implementar un sistema de remediación que sea viable, económico a nivel casero y resolver un grave problema de salud pública en México.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

- Estudiar la efectividad de la retención de As y F⁻ presentes en agua subterránea de la zona de Zimapán, Hidalgo en rocas calizas.

1.2.2. Objetivo particular

- Realizar experimentos en lote con agua naturalmente contaminada para hacer una comparación de la remoción de As y F⁻ en función del tiempo y tamaño de partícula.

La presente tesis queda documentada en la sección de anexos

1.3. Localización

El área de estudio se encuentra ubicada en el municipio de Zimapán en la porción occidental del estado de Hidalgo (Fig. 1). Se localiza entre las coordenadas geográficas 20° 30'-20° 60' latitud norte y 99° 10'-99° 30' longitud oeste (Romero, 2000).

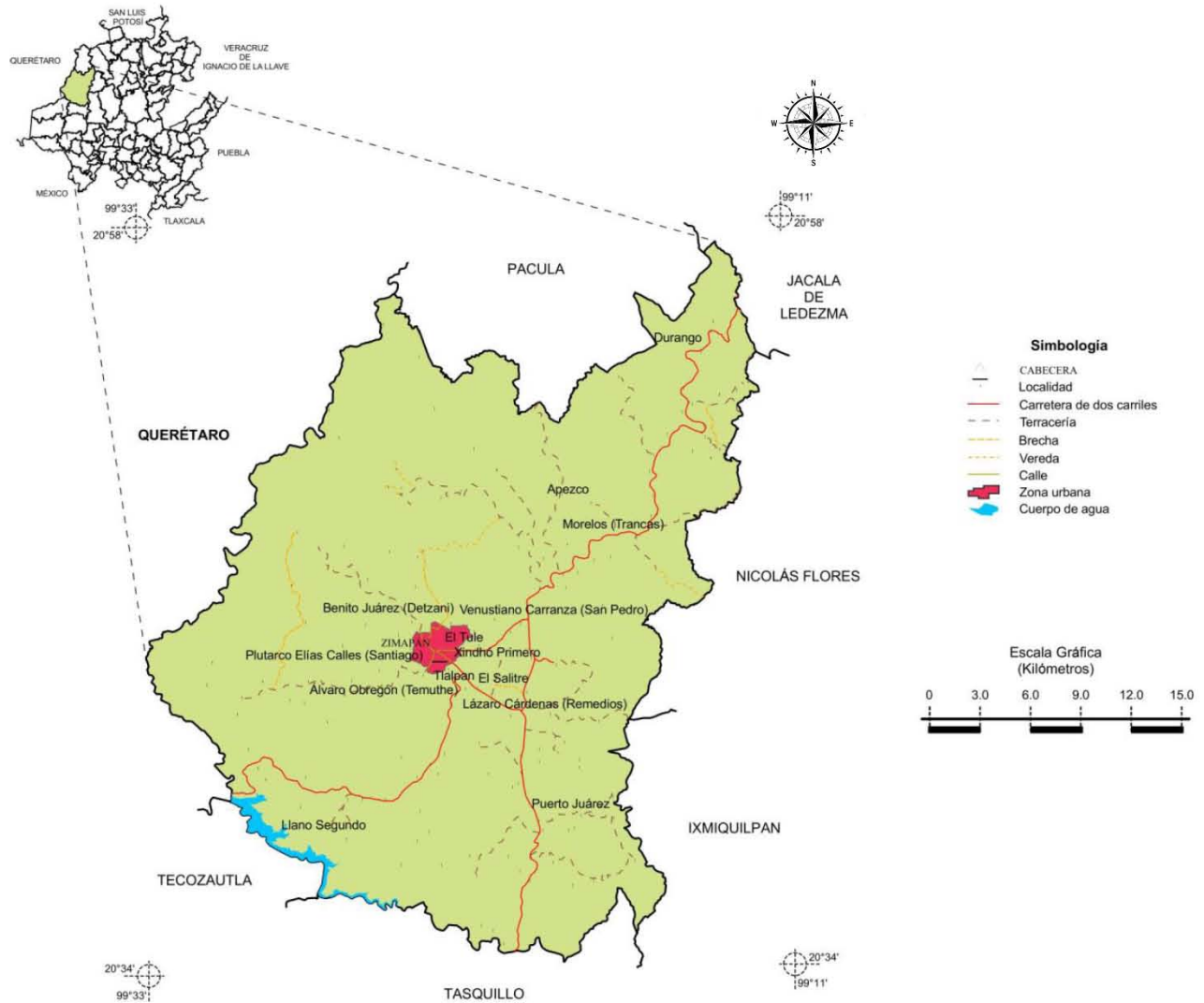


Figura 1. Mapa de localización del municipio de Zimapán (modificado de INEGI, 2009).

1.4. Generalidades de la zona de estudio

1.4.1. Orografía

El municipio de Zimapán pertenece a la Provincia Fisiográfica de la Sierra Madre Oriental y al sector central de la Faja Volcánica Trans-Mexicana (FVTM). Dentro de la Subprovincia Carso Huasteco Llanuras y Sierras de Querétaro e Hidalgo. El principal sistema de topofomas de esta región se encuentra formado por Sierras (INEGI, 2009).

1.4.2. Hidrografía

Está conformada principalmente por los ríos Tula, Metztlán, y Amajac. El Río Tula se une con el Río San Juan que al norte se convierten en el Río Moctezuma. Este es el límite natural entre los estados de Hidalgo y Querétaro (INEGI, 2009).

1.4.3. Clima

De acuerdo con el registro del Servicio Meteorológico Nacional (SMN) en el periodo registrado de 1951-2010 la temperatura promedio anual es de 18.9 °C con una temperatura máxima anual de 27.2 °C y una mínima de 10.7 °C, siendo el mes de mayo el más cálido y enero el más frío. El clima se caracteriza por ser semi-seco a semi-templado. La precipitación promedio de la zona es de 449.3 mm por año, siendo septiembre el mes con mayor precipitación mensual máxima de 273.5 mm.

1.5. Historia minera de Zimapán

El Distrito Minero de Zimapán fue descubierto por los indígenas y explotado por los españoles aproximadamente hace 450 años, lugar donde se fundó la compañía Real de Minas de San Juan Zimapán y en el que se levantaron las primeras haciendas de beneficio (Gerhard, 1972; Murguía, 1979 citado en Sánchez, A. y Sánchez, M. ,1991). Desde sus inicios, la explotación de las minas enfrentó una serie de dificultades; ya que el terreno se encontraba en un relieve muy escarpado lo que ocasionaba que el transporte de los minerales se dificultara, provocando que los animales que se utilizaban como carga no podían llegar a las haciendas de beneficio. Otra dificultad con la que se enfrentaban era la ubicación del Real de Minas, ya que se encontraba en la frontera de guerra con las diferentes tribus de la zona, lo que hacía que estuvieran a merced de constantes ataques. Todo esto provocó que la minería en la zona tuviera escasa continuidad y solo hasta después del siglo XVII fue cuando se descubrieron otras minas de importancia económica reactivándose la minería (Dahlgren, 1987 citado en Sánchez, A. y Sánchez, M. ,1991). El principal elemento que se explotaba en toda la zona era el beneficio de la plata, Hausberger (1995) clasificó en tres categorías, basándose en la tecnología que se utilizaba en ese tiempo para su separación de otros minerales:

- La plata de azogue (Mercurio) que se producía por amalgamación en frío.
- La plata de pie y cazo, que se producía por amalgamación con azogue en caliente.
- La plata de fuego, donde la separación del metal base se hacía por fundición en horno. Ésta era la técnica que más predominaba en Zimapán ya que los minerales de mena que se encontraban en esa zona contenían mezcla con minerales de plomo.

Hasta la fecha la principal fuente económica de este municipio se basa en la pequeña y mediana minería, convirtiéndola en una fuente importante de ingresos para el municipio.

1.6. Problemática ambiental

Zimapán tiene graves problemas por contaminación de As y F⁻ en su agua subterránea ya que las concentraciones de dichos elementos superan la norma oficial mexicana de agua para uso y consumo humano en varios pozos. En consecuencia, el agua que se extrae de los mismos no se puede consumir, aunque los habitantes de este municipio la siguen ocupando para uso doméstico. La contaminación por As fue detectada desde 1992, cuando se hicieron estudios analíticos en el agua para identificar la bacteria del cólera, dichos estudios también incluían análisis químicos para identificar metales pesados (Armienta *et al.*, 1997a). Más adelante se identificó que el fluoruro también se encontraba por encima de la norma en uno de los pozos. Además de que se han identificado problemas de salud causados por el arsénico (Armienta *et al.*, 1997b) se pueden tener por la presencia de fluoruro, principalmente en el pozo “Muhí” que es el más importante de la zona debido a que es el que tiene mayor caudal, siendo el más contaminado. Considerando esta situación se ha estudiado la zona desde hace varios años para entender el comportamiento de estos elementos, así como las posibles fuentes de dicha contaminación. Todo esto con el fin de proponer diversas alternativas viables para proteger a la población, incluyendo un sistema de remediación que ayude a los habitantes de las diferentes comunidades de Zimapán a que su consumo de agua sea de mejor calidad.

2. Marco geológico

2.1. Geología general

La zona de estudio se encuentra ubicada en la parte occidental del Cinturón de Pliegues y Cabalgaduras de la Sierra Madre Oriental. Esta última es una estructura continental que fue originada por un evento comprensivo del denominado orógeno mexicano, a finales del Cretácico y hasta el Paleógeno. Dicho evento tectónico generó grandes pliegues, cabalgaduras, fallas y fracturas como producto de los esfuerzos compresivos y distensivos con rumbo general noroeste-sureste; la mayoría de los pliegues son asimétricos con un buzamiento hacia el suroeste. Dentro de las principales geoformas se encuentran el Anticlinorio El Piñón, Sinclinal El Aguacate, Anticlinal Bonanza y la Cabalgadura el Doctor, entre otros. Las fallas principales son de tipo normal y están asociadas a rocas post-orogénicas, tienen un desplazamiento lateral, se encuentran asociadas a brechas de falla y por lo regular cortan en forma casi perpendicular al plegamiento. Las principales fallas regionales son: Estancia, San Pedro, Malacate y Muhí (Amaya y Fuentes, 2017; Fitz *et al.*, 2018). La figura 2 muestra el mapa geológico de la zona de estudio.

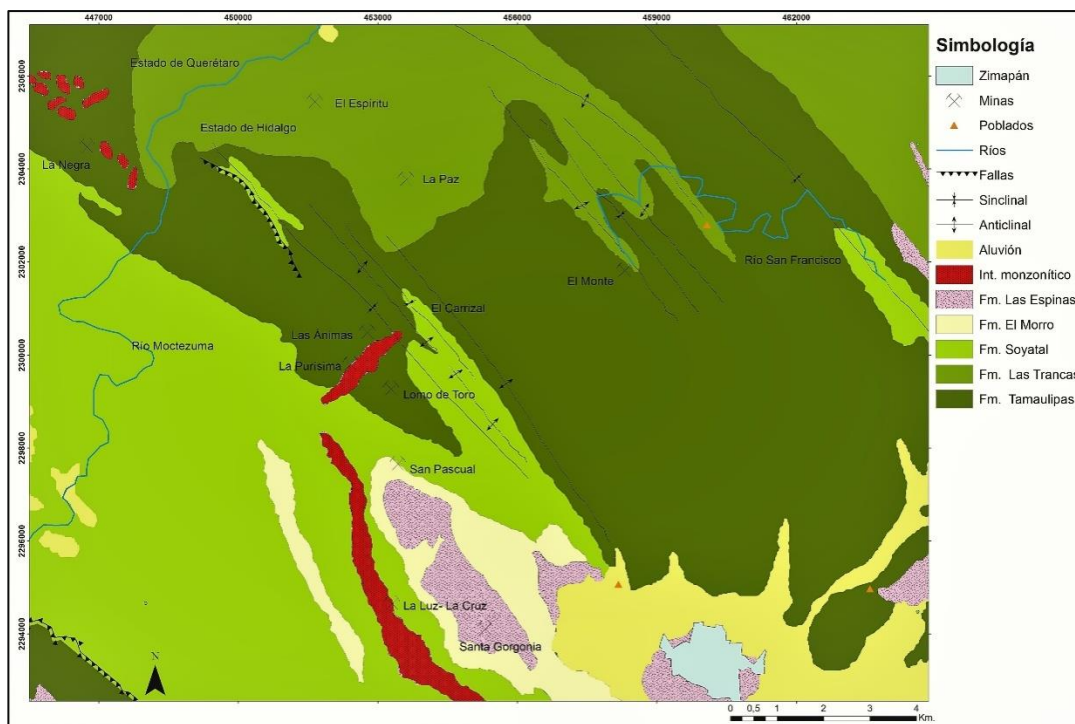


Figura 2. Mapa geológico de la zona de estudio (modificado de Molina, 2019).

2.2. Estratigrafía

La estratigrafía de la zona está compuesta por la Formación Las Trancas que se encuentra en concordancia con otra secuencia sedimentaria del Cretácico. La parte basal corresponde a las formaciones El Doctor/Formación Tamaulipas (calcáreo-pelítica) y la segunda superior es la Formación Soyatal (pelítico-calcárea). Las formaciones anteriores están penetradas por la intrusión de rocas ácido -intermedias (intrusivo Tolimán) y yace discordantemente a un conglomerado epicontinental del Oligoceno conocido como Conglomerado el Morro, seguido por una secuencia volcánica del Mioceno llamada Formación Las Espinas. La secuencia estratigráfica finaliza con abanicos aluviales formados por los conglomerados de Zimapán depositados en el Pleistoceno y terrazas de aluvión y coluvión depositados en el Holoceno (Romero, 2000). La figura 3 muestra la columna estratigráfica de la zona de estudio.

Formación Las Trancas (Jurásico Superior)

Constituida principalmente por lutitas calcáreas, limolitas ligeramente apizarradas, calizas micríticas piritíferas, con pedernal, así como algunas grauvacas, areniscas y rocas volcánicas, principalmente piroclásticas. Sobreyaciendo a esta Formación se encuentran concordantemente las formaciones del Cretácico Inferior. Debido a que la composición de esta Formación es en su mayoría arcillosa, no es propicia para el emplazamiento de yacimientos minerales, pero tuvo un control litológico importante en el paso de fluidos mineralizantes, funcionando como un sello en la parte inferior de la Formación El Doctor (Amaya y Fuentes, 2017; Carrasco-Velázquez *et al.*, 2009).

ERA	PERIODO	ÉPOCA	FORMACIÓN	ESPESOR [M]	LITOLOGÍA	DESCRIPCIÓN LITOLÓGICA	
CENOZOICO	CUATERNARIO	Holoceno	Aluvi3n	12	Qal	Gravas, arenas, limos, arcillas de composici3n sedimentaria y volc3nica	
		Pleistoceno	Fanglomerado Zimap3n	15	Qz	Clastos angulares y subangulares de calizas, cementados por caliche	
	NEOGENO	Plioceno	Las Espinas	375	Nse	Lavas, tobas y aglomerados andesito-bas3lticos	
		Mioceno					
	PALEOGENO	Oligoceno	Fanglomerado El Morro	400	Tom	Abanicos aluviales fragmentos semiangulares de rocas calizas y volc3nicas	
		Eoceno					
		Paleoceno					
	MESOZOICO	CRETACICO	Superior	Soyatal	1000	Kss	Alternancia de calizas, margas y lutitas. La litolog3a var3a lateralmente en algunos lugares es m3s calc3rea y en otros es m3s pel3tica
			Inferior	Tamaulipas / El Doctor	F. Tamaulipas hasta 1200 El Doctor/Tanimul/ hasta 2000	Kita Kid Kit	Estas formaciones se correlacionan. Se diferencian por la Facie y localizaci3n geogr3fica. Tamaulipas: Calizas de talud y cuenca. Estrato paralelo con n3dulos de pedernal, intercalaci3n de estratos finos de lutita. El Doctor Calizas de plataforma. Las facies del borde contienen arrecifes de rudistas y calizas biocl3sticas-ool3ticas. Estatificaci3n discontinua. Los dep3sitos del interior contienen en parte evaporitas
		JURASICO	Superior	Las trancas	Hasta 3000	Jit	Lutitas calc3reas fil3ticas, limolitas, calizas micr3ticas con pirita, arenisca y pedernal
Intrusivo Tig							

Figura 3. Columna estratigr3fica de la zona. En color rojo la formaci3n a la que pertenece la roca (modificado de Romero, 2000).

Formación El Doctor (Cretácico Inferior)

Wilson *et al.* (1955) dieron el termino Banco Calizo El Doctor, debido al pueblo El Doctor, que se encuentra ubicado en el estado de Querétaro y a 25 km al noroeste de Zimapán. A esta unidad la dividieron en cuatro facies: La Negra que está compuesta de estratos de caliza que van desde los 10 a los 20 cm de espesor con pseudoestratos lenticulares de pedernal, es común encontrar intercalaciones de lutita roja. La facie San Joaquín es una caliza de color gris oscuro, tiene estratificación gruesa con bastantes nódulos de pedernal negro. La facie El Socavón está compuesta de clásticos calizos, que tienen un espesor de 1 a 2 km, con calcarenita de estratificación gruesa y conglomerado de grano fino con coquina clástica. Por último, la facie Cerro Ladrón que es una gran masa lenticular de caliza que se encuentra en forma de banco, consiste en estratos delgados de caliza con lentes de pedernal negro. Se distinguen tres subfacies, una con rudistas, otra de lodos calcáreos litificados y por último una de conglomerado de grano fino.

Carrillo-Martínez (1981) divide a esta unidad en dos facies: La facie de plataforma compuesta por bancos gruesos bien estratificados de roca caliza de grano fino con miliólidos y la segunda, que es la facie de borde de plataforma, compuesta de calcarenita y calcirudita con abundancia de rudistas.

Formación Tamaulipas (Cretácico Inferior)

Carrillo-Martínez (2000) divide a esta Formación en dos facies:

- Facies de talud: Calizas con espesor variable, con nódulos y lentes de pedernal. Las calizas presentan una textura arenosa. Bajo el microscopio de luz transmitida algunas muestras de esta roca se observan clastos calcáreos y microfósiles.
- Facies de cuenca: Estratos delgados a gruesos de caliza mudstone y wackestone, por lo regular contienen radiolarios y foraminíferos planctónicos. Los estratos contienen nódulos o lentes de pedernal. El espesor de esta formación alcanza los 400 metros.

Formación Soyatal (Cretácico Superior)

Formada por lutitas de color amarillo que se encuentran alternadas con margas y calizas micríticas negras. Existen lugares donde es más calcárea y en otros más pelítica. Los estratos de esta formación se caracterizan por numerosos pliegues sinsedimentarios y estructuras “nodulares” (boudinage sinsedimentario), causados por ruptura y flujo de roca no consolidada (Carrillo-Martínez y Suter-Cargneluti, 1982). López-Doncel (2002) menciona que esta formación está compuesta por caliza, caliza margosa, marga, arenisca fina y lutita que se intercalan localmente con bancos de brecha calcárea.

Fanglomerado El Morro (Paleógeno)

Es un conglomerado fluvio-lacustre, está constituido de rocas calizas, margas y rocas volcánicas, que se encuentran alojadas en una matriz de arenisca. En los conglomerados se interdigitan rocas de origen volcánico de tipo ácidas a intermedias. De manera más detallada se describe como un cuerpo de roca bien consolidado por guijas y guijarros de caliza angulares a subangulares. La mayoría de los fragmentos tienen una longitud de entre 2 a 20 cm; la matriz está compuesta por detritos de roca caliza con un tamaño de arena y en menor cantidad se encuentran granos de cuarzo, feldespato y micas. Los espesores de esta unidad son variables y puede ir desde unos cuantos metros hasta los 400 metros (Carrillo-Martínez y Suter-Cargneluti, 1982).

Formación Las Espinas (Neógeno)

Esta formación está compuesta de rocas sedimentarias y volcánicas, siendo las andesitas y basaltos constituyentes principales de esta formación, mientras que las tobas y aglomerados se encuentran en menor proporción conformando la base de la formación. Las corrientes de lava presentan estructuras amigdaloides que generalmente se constituyen de ópalo y calcedonia, en menor proporción también pueden estar compuestas por clorita o calcita. Esta unidad es muy importante desde la perspectiva económica debido a que aloja las mineralizaciones de estructuras tabulares. Sobreyace concordantemente a la Formación El Morro y discordantemente a las formaciones más antiguas (Carrillo-Martínez y Suter-Cargneluti, 1982).

Fanglomerado Zimapán (Cuaternario)

Conglomerado constituido por abanicos aluviales que están formados de fragmentos angulares y subangulares de calizas del Cretácico Inferior, cementadas por caliche. Este conglomerado aflora en los alrededores de Zimapán y su espesor es del orden de los 15 metros (Romero, 2000).

Aluvión (Cuaternario)

Está formado principalmente de sedimentos recientes, depósitos aluviales y coluviales. Se encuentran constituidos por gravas, arenas y limos de origen volcánico y sedimentario (Romero, 2000). Los depósitos aluviales se encuentran principalmente en las salidas de los cañones de los ríos Moctezuma y Extorax. El coluvión por su parte se encuentra principalmente en el pie de Talud de los numerosos escarpes y cantiles de la región. Mientras que el caliche está mejor desarrollado en la zona de San Pablo Tolimán (Carrillo, 2000).

Rocas intrusivas

Cuerpos intrusivos de composición principalmente cuarzomonzonítica. Dichos cuerpos se encuentran intrusionando a las formaciones Soyatal, Trancas y Tamaulipas. Se reportan edades de 62 a 57 Ma por el método Rb/Sr y de 50 a 38 Ma por el método K/Ar (Romero, 2000).

2.3. Hidrogeología

La geología de la zona de estudio define un acuífero complejo y heterogéneo, con variaciones laterales, reflejadas en los distintos valores de conductividad hidráulica. La parte norte-central del valle de Zimapán está conformada por el fanglomerado de Zimapán, que actúa como un acuífero libre y tiene parcial comunicación hidráulica con el acuífero subyacente de caliza fracturada de edad cretácica. Las formaciones principales de este acuífero son la Formación Soyatal y la Formación Tamaulipas, constituyen el acuífero más productivo y explotable de pozos profundos (100-180 m). El

flujo de agua es controlado por un sistema de fracturas con dirección regional NW-SE. Los pozos poco profundos (5-20 m) y con poca producción se encuentran localizados principalmente al oriente del Valle de Zimapán y están en las formaciones más jóvenes y en las rocas volcánicas que tienen una porosidad y permeabilidad secundaria causada por los diferentes sistemas de fracturas. Las fracturas y fallas juegan un papel muy importante en la hidrogeología de la zona ya que controlan la permeabilidad y el flujo del agua subterránea en la mayoría de los acuíferos. Los acuíferos “colgados” se encuentran tanto en las calizas fracturadas del Cretácico, en el fanglomerado Zimapán, así como en las rocas volcánicas (Armienta *et al.*, 2001) (Fig. 4).

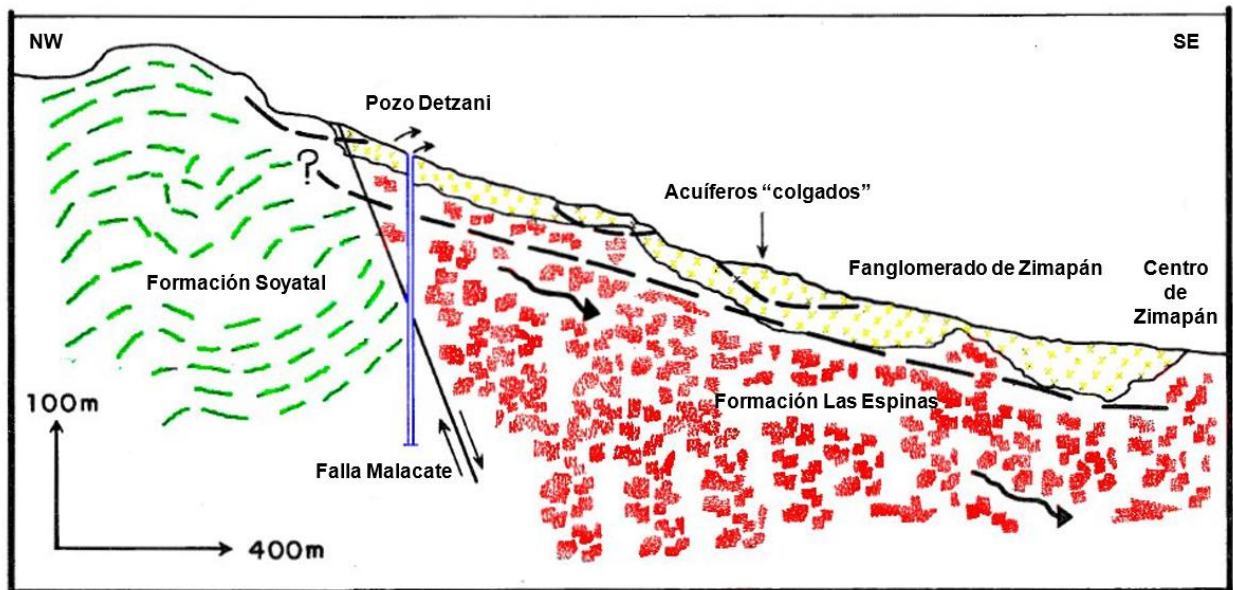


Figura 4. Sección NW-SE que muestra de manera esquemática una parte de la hidrogeología de Zimapán. La línea punteada indica los acuíferos “colgados” mientras que las flechas señalan la dirección de flujo. En color verde la Formación Soyatal, en rojo las Espinas y en amarillo el Fanglomerado de Zimapán (modificado de Armienta *et al.*, 2001).

El flujo regional de agua subterránea es hacia el sureste mientras que el flujo superficial es hacia el suroeste. La recarga principal para el acuífero en el fanglomerado proviene de las montañas que rodean el valle y, en menor medida, de la precipitación de este. Los pozos poco profundos (de 5 a 15 m de profundidad) fueron la fuente de agua potable en Zimapán hasta la década de 1970; desde entonces, los pozos perforados más profundos, hasta 180 m de profundidad, se han convertido en la principal fuente de abastecimiento (Armienta *et al.*, 1997a).

2.4. Yacimientos minerales

Los yacimientos minerales del Distrito Minero de Zimapán se pueden clasificar en dos tipos, el primero es de tipo skarn de Pb-Zn y el segundo de reemplazamiento de alta temperatura. La mineralización económica está alojada en estructuras de vetas, mantos y chimeneas compuestas principalmente de sulfuros masivos con algunos minerales típicos de skarn. La geometría de las chimeneas está controlada por diques y fallas; los mantos por lo regular son de reemplazamiento y por último las vetas que son cuerpos de reemplazamientos, así como de relleno de cavidades (Molina, 2019).

El Distrito Minero de Zimapán se encuentra dividido en cuatro áreas mineralizadas: La Luz-La Cruz, San Pascual-Santa Gorgonia, El Monte y El Carrizal, estas dos últimas son las más importantes, mientras que las dos primeras se encuentran inactivas actualmente, por lo cual no se mencionaran en el texto.

El Carrizal

Debido al tipo de mineralización, la forma en cómo se encuentra y la relación de contacto que tiene con el intrusivo sitúan a la mineralización de la zona de El Carrizal como un skarn. La mineralogía principal que existe en estas minas está compuesta primariamente por galena y esfalerita, aunque también de manera importante existen otros minerales como la pirita, calcopirita, arsenopirita, pirrotina, bornita y estibinita. Las minas se encuentran a unos 9 o 10 km al NW de Zimapán, aunque no se ha podido cuantificar las obras mineras antiguas y activas en esta zona, se sabe que incluyen socavones, galerías y chimeneas. Estas obras afectan el flujo natural del agua subterránea ya que la obliga a dirigirse hacia ellas actuando como receptores. También actúan como conductos de agua meteórica y de oxígeno atmosférico, lo que hace que los procesos de oxidación de sulfuros sean mucho más fáciles (Romero, 2000).

El Monte

Los yacimientos de esta zona son del tipo metasomático que se encuentra combinado con minerales precipitados a partir de fluidos hidrotermales producto de la interacción con rocas encajonantes. Este yacimiento se divide en tres áreas: Dolores-Chiquihuites, Tecomate-La Escondida y Concordia. Esta última es la más importante de todas debido a sus dimensiones, ya que tiene una potencia de aproximadamente 20 metros y una longitud de 450 metros. El rumbo general de este cuerpo es de N30°W y se encuentra cortado por un sistema de fallas con rumbo NE-SW. Los principales minerales de mena en todas las minas de El Monte son en orden de abundancia: arsenopirita, pirrotina, esfalerita, calcopirita, pirita, galena, etc. (Romero, 2000).

Los minerales del distrito minero de Zimapán se pueden clasificar en minerales hipogénicos y minerales supergénicos:

Hipogénicos: Minerales primarios que se forman en sus condiciones físico-químicas favorables. En la zona de estudio la galena es el de plomo hipogénico de mayor importancia en el distrito ya que contiene la mayoría de mena de plata con leyes que van de los 2.5 a 4 kg por tonelada. Otros minerales mena de plata importantes son argentita y pirargirita; de plomo están la alamosita, meneghinita, jamesonita y zinkenita; de cobre están la bornita, calcopirita, tenantita y tetraedrita y; de zinc la esfalerita. Este último es el único mineral hipogénico de zinc y se puede considerar como el sulfuro más abundante en los depósitos de mena (Carrillo-Martínez, 2000).

Supergénicos: Minerales secundarios que se forman en condiciones superficiales formados a partir de minerales primarios. El principal mineral supergénico, mena de plata es la argentojarosita, de plomo los principales son anglesita, cerusita, plumbojarosita, vanadinita y wulfenita de zinc están la adamita, smithsonita y auricalcita y de cobre están la azurita, calcatita, calcocita, crisocola, cobre nativo, malaquita y olivinita. Es importante mencionar que la plumbojarosita es el sulfato de plomo más abundante ya que se presenta en masas de varias decenas de metros de longitud con leyes de plomo de 17.8 %, de zinc de 2.7 % y 1695 g/t de plata (Carrillo-Martínez, 2000)

3. Marco teórico

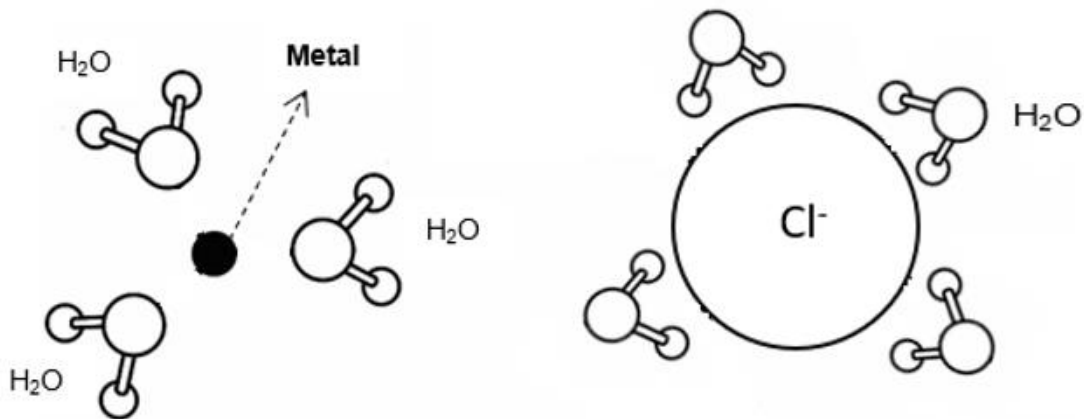
3.1. Procesos geoquímicos

La existencia y movilidad de los diferentes iones contenidos en el agua subterránea de la zona está controlada por diferentes procesos geoquímicos. Estos también determinan la cantidad y el tipo de componentes que pueden existir. Los procesos principales son: reacciones de ácido-base; reacciones de disolución-precipitación, disolución de gases, procesos de sorción y procesos biológicos o reacciones de biotransformación (Mestrinho, 1994).

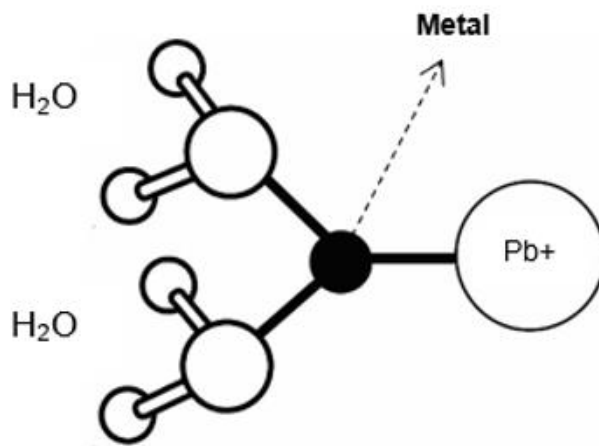
Los fenómenos de sorción incluyen la adsorción, la absorción y el intercambio iónico. La adsorción es un proceso en el cual los solutos se fijan a las paredes de los sólidos, mientras que la absorción propone que los solutos se introducen dentro de las paredes de los sólidos. El intercambio iónico es la sustitución de un soluto por otro en la pared del sólido (Romero, 2000).

Adsorción

La adsorción depende de la interacción entre la sustancia que se adsorbe, comúnmente llamada adsorbato, y la superficie sólida llamada adsorbente. Dicha interacción puede ser de dos tipos, física o química. La primera es el resultado de las fuerzas de Van der Waals, donde la sustancia adsorbida es adherida a la superficie sólida por una atracción electrostática, por lo tanto, resulta ser débil y a su vez reversible; en la mayoría de las ocasiones en este tipo de adsorción se forman complejos de esfera externa. La segunda es el resultado de enlaces químicos que se dan entre la sustancia adsorbida y la superficie sólida, por lo tanto, resulta ser fuerte y generalmente irreversible. La mayoría de las veces en este tipo de adsorción se forman complejos de esfera interna (Fig.5). En muchas ocasiones los complejos de esfera externa se diferencian de los complejos de esfera interna por tener una molécula de agua entre la sustancia adsorbente y la superficie sólida (Labastida, 2014).



Complejo de esfera externa



Complejo de esfera interna

Figura 5. Ejemplos de esfera externa y esfera interna (modificado de Labastida, 2014).

La adsorción de una sustancia dependerá de diferentes factores, entre los principales se encuentran:

- Solubilidad: A mayor solubilidad menor adsorción
- Peso molecular: Las moléculas más grandes se adsorben mejor que las moléculas de menor tamaño.
- Polaridad: A mayor polaridad menor adsorción

Uno de los principales factores que influyen en la retención de iones en los minerales es el punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés), que es el pH al cual la carga total en la superficie del mineral es cero, es decir la carga positiva causada por la protonación es igual a la carga negativa causada por la desprotonación. Esto ocurre debido a que existen cargas variables en la superficie de los minerales, dichas cargas dependen del pH de la solución. Éstas aparecen como producto de la protonación y desprotonación de los diferentes grupos funcionales en la superficie. Con un pH bajo (condiciones ácidas), los protones se adsorben en los grupos funcionales que hacen que la carga general en la superficie sea positiva, por lo tanto, los aniones pueden ser adsorbidos en dicha superficie. Con un pH alto (condiciones alcalinas), los átomos de oxígeno de los grupos funcionales se encuentran desprotonados, lo que causa que la superficie del mineral tenga una carga negativa general, por lo que los cationes pueden ser adsorbidos (Merkel *et al.*, 2005). En resumen, cuando el pH de la solución es menor al pH del punto de carga cero del mineral, éste retiene aniones, cuando es mayor retiene cationes. Por lo tanto, es importante conocer el valor de PZC de los minerales para poder entender la retención de los iones en éstos. En la tabla 1 se muestran los diferentes valores del pH punto de carga cero (PZC) para algunos minerales y sustancias comunes.

Tabla 1. pH punto de carga cero (PZC) de algunos minerales y sustancias (modificada de Appelo y Postma, 2005).

<i>Mineral o sustancia</i>	PZC
Caolinita	4.6
Montmorillonita	<2.5
Corindón	9.1
Hematita	8.5
Goethita	9.3
Hidróxido de hierro (III), Fe(OH)₃	8.5
Birnessita	2.2
Rutilo	5.8
Cuarzo	2.9
Calcita	9.5
Hidroxiapatita	7.6

3.2. Arsénico

3.2.1. Propiedades químicas

El arsénico es el elemento 33 dentro del grupo V de la tabla periódica, con una masa atómica de 74.922 [U]. Se encuentra distribuido aproximadamente un 0.00005 % en la corteza terrestre (Litter *et al.*, 2009). El arsénico es clasificado químicamente como un metaloide, debido a que tiene propiedades de metal como de no metal. El arsénico se presenta en dos formas: orgánicas o inorgánicas (ATSDR, 2007).

El As se presenta en la naturaleza en 245 minerales: 116 arseniatos, 65 sulfohaluros, 27 arseniuros, 13 sulfuros, 7 silicatos, 4 compuestos de As básico y 2 óxidos. Este elemento tiene un punto de fusión de 814 °C a 36 atm, se oxida con ácido nítrico de As III a As V y tiene una estructura cristalina romboédrica (Micete, 2005).

El arsénico se puede encontrar en diferentes formas en el ambiente, dados sus diferentes números oxidación -3, -1, 0, +3 y +5, aunque en aguas naturales se encuentra principalmente como arsenito (As (III)) o arseniato (As (V)), esto dependerá de las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (Fig. 6) que existan en el ambiente.

Cuando existen condiciones oxidantes predominan los arseniatos; por el contrario, en ambientes reductores predominan los arsenitos. El ácido arsénico sólo predomina a pH extremadamente bajos (< 2), situación poco común en aguas naturales. Se encuentra fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH menores que 6.9, mientras que, a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} . En condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-} . El ácido arsenioso aparece a bajo pH y condiciones reducidas suaves, pero se transforma en H_2AsO_3^- a medida que aumenta el pH. En condiciones reductoras, a pH inferior a 9.2, predominará la especie neutra. Sólo cuando el pH excede a 12 puede estar presente la especie HAsO_3^{2-} , por lo cual esta especie no se encontrará en aguas naturales (Litter *et al.*, 2009; Alloway *et al.*, 2013).

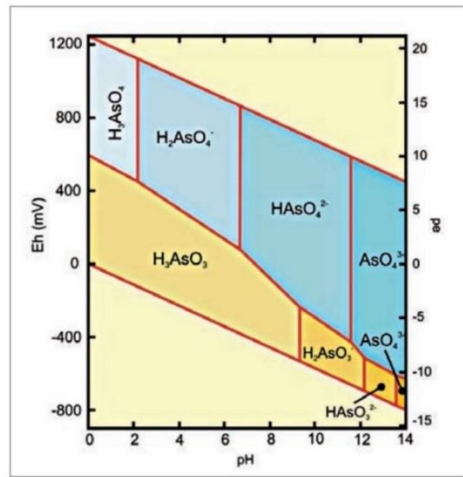
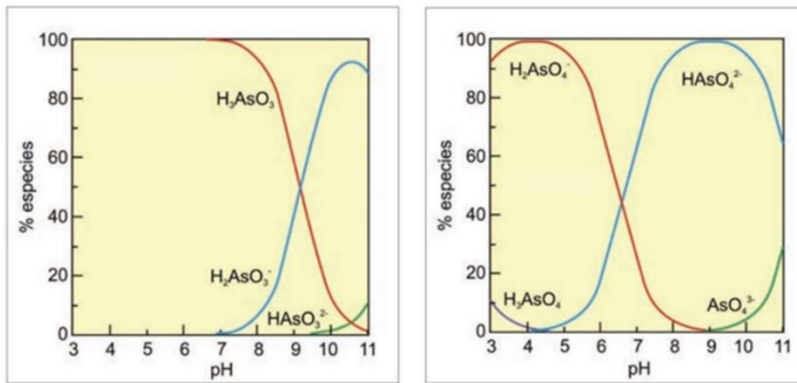


Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O



Especies de As (III) izquierda y especies de As (V) derecha en función del pH

Figura 6. Diagramas de especiación del arsénico (Modificada de Litter *et al.*, 2009).

3.2.2. Presencia en el ambiente

La presencia del arsénico en el agua depende principalmente de la disponibilidad del arsénico en las diferentes litologías que pueden estar en contacto con ellas o a la existencia de fuentes de contaminación (pasivos ambientales). Existen dos fuentes principales de donde proviene el arsénico. La primera es por fuentes naturales, como lo son las emisiones volcánicas hidrotermales, la actividad biológica, disolución de minerales con contenido de dicho elemento, etc. La segunda fuente se refiere a la causada por el hombre (antropogénico), tales como la minería, donde se generan grandes cantidades de desechos, algunos con alto contenido de arsénico, la fundición de metales, pesticidas, conservantes de madera, etc. (Litter *et al.*, 2009).

La mayoría de los minerales que contienen arsénico son minerales de mena o productos de alguna alteración (Alloway *et al.*, 2013). Los rangos de concentración de arsénico en algunos minerales se pueden observar en la tabla 2.

Las mayores concentraciones se encuentran principalmente en minerales sulfurosos tales como la pirita, marcasita o galena, ya que el arsénico sustituye al azufre en su estructura, debido a esto el contenido de As puede ser mayor al 10% en peso del mineral total. Además de los sulfuros, este elemento también se puede encontrar en óxidos y oxihidroxidos de hierro, donde se puede hallar retenido en la superficie o formando parte de la estructura. Otro grupo importante de minerales donde puede existir es en los fosfatos, en cantidades altas, por ejemplo, en el apatito. El arsénico es un elemento que puede sustituir al Si(IV), Al (III), Fe (III) y Ti (IV) en muchas de las estructuras de diferentes minerales (Litter *et al.*, 2009).

Tabla 2. Rangos típicos de concentraciones de arsénico en minerales formadores de rocas y minerales accesorios (Traducida de Alloway *et al.*, 2013).

Mineral	Rangos de concentración de Arsénico (mg/kg)
Minerales sulfurosos	
<i>Pirita</i>	100-130000
<i>Pirrotita</i>	5-100
<i>Marcasita</i>	20-126000
<i>Galena</i>	5-10000
<i>Esfalerita</i>	5-17000
<i>Calcopirita</i>	10-5000
Minerales de oxido	
<i>Hematita</i>	Hasta 160
<i>Fe (III) oxihidróxido</i>	Hasta 76000
<i>Magnetita</i>	2.7-41
<i>Ilmenita</i>	Menor a 1
Minerales silicatados	
<i>Cuarzo</i>	0.4-1.3
<i>Feldespato</i>	<0.1-2.1
<i>Biotita</i>	1.4
<i>Anfibol</i>	1.1-2.3
<i>Olivino</i>	0.08-0.17
<i>Piroxeno</i>	0.05-0.8
Minerales carbonatados	
<i>Calcita</i>	1-260
<i>Dolomita</i>	<3
<i>Siderita</i>	<3
Minerales sulfatados	
<i>Yeso/anhidrita</i>	<1-6
<i>Barita</i>	<1-12
<i>Jarosita</i>	34-2000
Otros minerales	
<i>Apatito</i>	<1-100
<i>Halita</i>	<3-30
<i>Fluorita</i>	<2

3.2.3. Salud

El arsénico es un elemento potencialmente tóxico al no ser fundamental para el cuerpo humano y que al ser ingerido principalmente por vía oral representa un riesgo para la salud. Los casos reportados de toxicidad en los humanos han sido resultado principalmente de la exposición al arsénico inorgánico. También influye de manera significativa la forma química del arsénico, esto debido a que los arsenitos son más tóxicos que los arseniatos, otro ejemplo es la arsina, que es altamente tóxica. En este caso, aunque la arsina es muy tóxica se encuentra en menor cantidad, ya que ésta y sus derivados son gases o líquidos volátiles. El enlace arsénico-carbono suele ser muy fuerte, por lo que los compuestos orgánicos de arsénico no son tan potencialmente tóxicos, debido a que la mayoría de las especies de mamíferos no son capaces de destruir estos enlaces y por lo tanto es excretado fácilmente. Lo contrario sucede con los compuestos inorgánicos de arsénico, que sufren reacciones de reducción y metilación secuenciales (ATSDR, 2007).

El As y sus compuestos derivados se pueden introducir al organismo del ser humano de tres formas: a través de la piel, por inhalación y/o ingestión oral (dieta). Cuando éste se encuentra en el organismo es absorbido y distribuido por todo el torrente sanguíneo, lo que ocasiona que esté en contacto con los diferentes órganos y tejidos.

La mayoría de los efectos tóxicos del arsénico se producen a largo plazo cuando el individuo está expuesto a este elemento en bajas dosis, pero de forma constante. Cuando sucede esto los efectos en las personas son muy notorios, ya que empiezan a aparecer lesiones tanto en manos como en pies, tales como, hiperqueratosis, hiperpigmentación, hipopigmentación, etc. También se ha observado algunas otras alteraciones a la salud como anemia moderada, enfermedad de pies negros, conjuntivitis, diabetes, desviaciones del electrocardiograma normal, afectaciones neurológicas y, por último, cáncer (WHO, 2017).

3.2.4. Arsénico en el Mundo

Las concentraciones de arsénico en el agua subterránea en algunas partes del mundo son tan altas que han ocasionado problemas graves de salud a los habitantes. Diferentes casos han sido reportados internacionalmente; los principales países con dicho problema son: Polonia, Argentina, Bangladesh, Chile, China, India, España, Nepal, Taiwán y México (Alloway *et al.*, 2013). Nepal, por ejemplo, tiene concentraciones de arsénico más altas a 0.05 mg/l, de hecho, la concentración más alta reportada es de 4 mg/l. En la provincia Xinjiang, en China, las concentraciones de As oscilan entre 0.04 a 0.750 mg/l, donde se ha reportado que entre mayor profundidad tenga el pozo más aumenta la concentración de este elemento (Pokhrel *et al.*, 2009; Wang y Huang, 1994).

En Bangladesh el problema de contaminación por arsénico se identificó por primera vez en 1993. Desde entonces y hasta la actualidad la amenaza por arsénico prevalece, ya que ha ocasionado riesgos de diferentes enfermedades como cáncer, melanosis, hiperqueratosis etc. Las concentraciones varían desde 0.006 a 0.590 mg/l con un valor promedio de 0.0597 mg/l.

En el área de estudio, se ha encontrado relación entre el As elevado y la salinidad en el sistema de acuíferos con una correlación positiva, además la meteorización química y la existencia de otros minerales en los acuíferos son las principales fuentes de As en el agua potable. La geología local, la geomorfología, los tipos de sedimentos, el patrón de flujo de aguas subterráneas, los factores antropogénicos e hidroquímicos, el uso de fertilizantes y los efectos adversos del riego controlan la concentración de As (Chakraborti *et al.*, 2015; Huq *et al.*, 2019).

En al menos 14 países de Latinoamérica las concentraciones de arsénico rebasan las normas de agua potable de cada uno de los países. Por ejemplo, en la meseta alta denominada "Altiplano-Puna", que abarca áreas de Argentina, Bolivia, Chile y Perú, las altas concentraciones afectan aproximadamente a 3 millones de habitantes. El origen el arsénico en esta zona es principalmente de origen natural, como lo son depósitos minerales, salmueras, aguas termales y rocas volcánicas. En menor cantidad es de origen antrópico, que está relacionado a actividades mineras y liberación de drenaje

ácido minero (DAM). El rango de concentración de este elemento oscila entre 0.01-10 mg/l, siendo las concentraciones mayores relacionadas al DAM (Tapia *et al.*, 2019).

3.2.5. Arsénico en México

La contaminación por arsénico en México ha sido reportada en diferentes lugares de la República, principalmente en: San Antonio-El triunfo (zona minera en Baja California), Santa María de la Paz (San Luis Potosí), Zimapán (Hidalgo), La Comarca Lagunera, Chihuahua, y en campos geotérmicos como Los Azufres, los Humeros y Acoculco. Los altos niveles de arsénico en México fueron identificados en 1958 cuando se presentaron efectos adversos a la salud, en la Comarca Lagunera al norte del país, donde los niveles de arsénico en agua subterránea detectados fueron de los 0.008 mg/l a los 0.624 mg/l. El Valle de Guadiana en el estado de Durango, presenta concentraciones de aproximadamente 0.167 mg/l, siendo la concentración más alta encontrada en la zona volcánica del valle. En Santa María de la Paz las concentraciones de arsénico son tan elevadas que alcanzan los 5.9 mg/l, esto debido a que la mayoría de los cultivos de la región son regados con agua de mina. Mientras que, en Los Azufres, uno de los principales campos geotérmicos del país, las concentraciones de arsénico son tan elevadas que llegan a alcanzar los 24 mg/l en los pozos geotérmicos y 8 mg/l en agua superficiales. Otro campo geotérmico donde las concentraciones llegan a ser de hasta 73.6 mg/l es en Los Humeros en el estado de Puebla (Armienta y Segovia, 2008; Alarcón *et al.*, 2001).

Las Tres Vírgenes que es un campo geotérmico en Baja California Sur reportan concentraciones de As constantes que van desde 6.5 a 6.7 mg/l. El origen de dicho elemento puede deberse a la disolución de minerales primarios y/o a la dispersión de arsénico. Mientras que en el estado de Chihuahua la contaminación de arsénico está asociada principalmente a su contenido en las rocas donde las concentraciones oscilan desde 2.3 a 540 mg/kg (Alarcón *et al.*, 2013).

3.3. Flúor

3.3.1. Propiedades químicas

El flúor es el noveno elemento en la tabla periódica, pertenece al grupo VII, es decir a los halógenos, tiene una masa atómica de 18.9984 [U]. Se encuentra en cantidades menores al 0.01% en la corteza terrestre. Es un gas amarillo verdoso químicamente reactivo con olor fuerte e irritante, es muy raro que se produzca de forma natural ya que se combina con otros elementos. Debido a que este elemento tiene un electrón menos en su configuración electrónica que los gases inertes, es el elemento más electronegativo y reactivo de todos. También tiene una alta afinidad electrónica y alta energía de ionización, es decir tiende a tomar electrones fácilmente y no pierde electrones con facilidad respectivamente. El flúor reacciona con otros elementos para producir compuestos iónicos como el fluoruro de hidrógeno y el fluoruro de sodio en el agua, y luego de la disociación forma ion de fluoruro. El flúor tiene un número de oxidación de -1 en todos sus compuestos, mientras que otros halógenos (Cl, Br y I) tienen números de oxidación negativos sólo cuando se encuentran como iones halogenuro en los compuestos. Cuando están combinados con oxígeno, tienen números de oxidación positivos, la fuerza de estos elementos como agentes oxidantes disminuye conforme avanzamos del flúor al yodo en el grupo 7A, por lo que el flúor molecular puede reemplazar a los iones cloruro, bromuro y yoduro en disolución. De hecho, el flúor molecular es tan reactivo que también ataca al agua, por lo que estas reacciones no pueden efectuarse en disolución acuosa (Ayoob y Gupta, 2006; Chang, 2010).

3.3.2. Presencia en el ambiente

El flúor se encuentra distribuido en el ambiente de forma diversa, lo podemos encontrar en el aire, las plantas, los animales, el suelo, en el agua tanto superficial como subterránea, entre otros. En la figura 7 se puede observar el ciclo hidroggeoquímico del flúor, nos indica de manera general la transferencia de este elemento en los diferentes ambientes, así como sus transformaciones en los mismos. Las dos fuentes principales de fluoruro son: antropogénica, que puede ser generada principalmente por las industrias donde se fabrican plásticos, fertilizantes, ladrillos, cerámica, entre otros; y la natural, generada por emisiones volcánicas, meteorización y disolución de minerales y rocas (Alloway *et al.*, 2013).

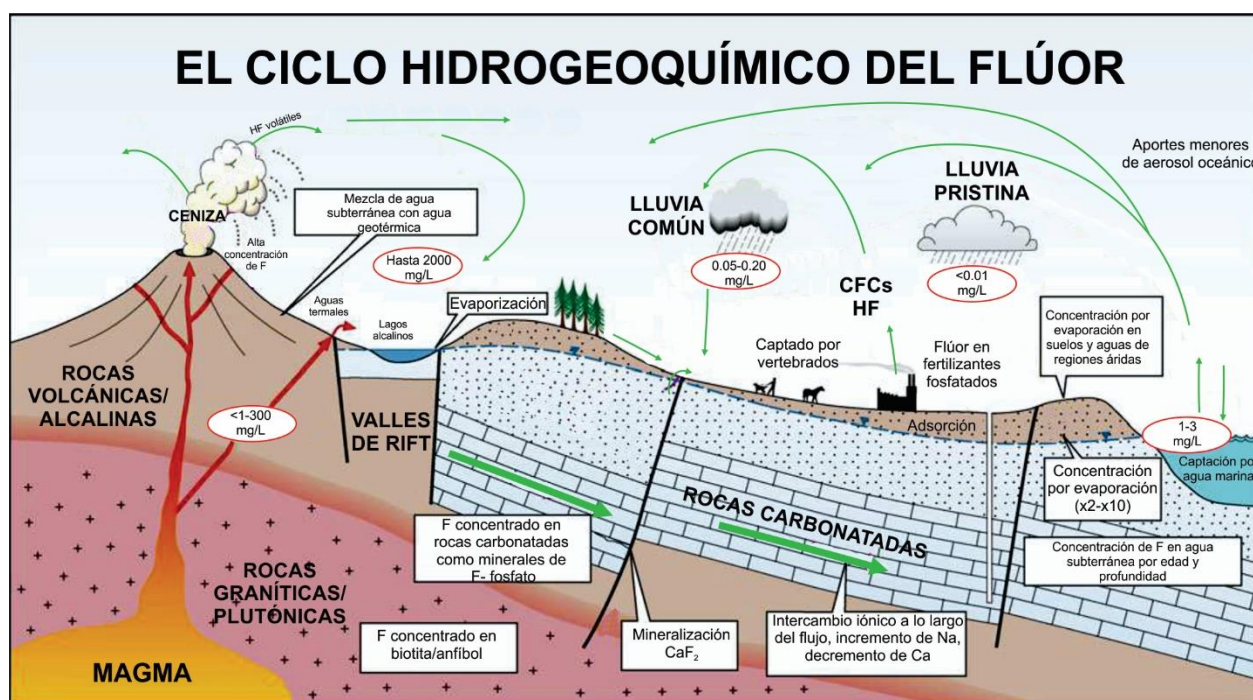


Figura 7. Ciclo hidroggeoquímico del flúor (modificado de Alloway *et al.*, 2013).

Determinadas litologías son la principal fuente generadora de flúor de manera natural, como se mencionó anteriormente este elemento no se encuentra como elemento libre en la naturaleza, es decir, siempre está combinado con otros elementos formando compuestos y minerales como: fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6), apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) y topacio ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{FOH})_2$). El fluoruro tiene un radio iónico muy similar al del ion hidróxido (OH^-) y por lo tanto lo puede sustituir durante la formación de minerales, como la

moscovita $(K_2Al_4)(Si_6Al_2O_{20})(OH,F)_4$ del grupo de las micas y a los anfíboles, tal como la amosita $(FeMg)_7(Si_4O_{11})_2(OH)_4$. En la intemperie el flúor tiende a liberarse de estos minerales. Por ejemplo, cuando una roca contiene una gran cantidad de biotitas y anfíboles, tienden a ser una fuente importante de fluoruro en los cuerpos de agua, aunque existen otros minerales como el topacio que debido a que es un mineral de alta temperatura es más difícil que se disuelva y por lo tanto el fluoruro se libere al ambiente. Otro mineral importante que contiene fluoruro es la apatita $(Ca_5(Cl,F,OH)(PO_4)_3)$, dicho mineral se puede formar a temperaturas altas y bajas, aunque las apatitas con alto contenido de flúor son más solubles que las más puras que se forman a temperaturas altas. El mineral que mayor aporta fluoruro al ambiente es la fluorita (CaF_2) , se puede encontrar en depósitos de vetas hidrotermales secundarias, cómo mineral autigénico en los sedimentos donde se encuentra principalmente en las arcillas por procesos de adsorción, así como por procesos biogeoquímicos que implican la eliminación del fósforo. En las rocas calizas se puede encontrar este elemento en el mineral fluorapatita, especialmente la variedad francolita. Mientras que en las areniscas las concentraciones de flúor son muy bajas, por lo que su contenido en el agua subterránea con estas rocas es menor (Alloway *et al.*, 2013; Vázquez *et al.*, 2016).

Los factores fisicoquímicos como el pH, la temperatura y las concentraciones de elementos como calcio, magnesio, hidróxidos influyen en el contenido de fluoruro disuelto en el agua. Los compuestos de flúor son más solubles y, por lo tanto, móviles en condiciones ácidas. Mientras que en condiciones alcalinas en presencia de carbonatos restringen la movilidad de los fluoruros en el medio ambiente. El flúor se fija como consecuencia de la reacción con los carbonatos para formar fluoruros estables. Sin embargo, en ausencia de carbonatos, las condiciones evaporíticas alcalinas producen la mayor solubilidad conocida del flúor a temperatura ambiente (Hayes *et al.*, 2017).

3.3.3. Salud

El flúor se ha considerado beneficioso para ayudar a prevenir caries, debido a esto se agrega a ciertos productos dentales como la pasta de dientes o enjuagues bucales. También es muy usado para la potabilización del agua, este proceso se conoce como fluoración, que consiste en añadir compuestos de flúor como fluoruro de sodio en concentraciones de 1 ppm al agua para su consumo humano (Chang, 2010).

El flúor lo podemos encontrar en los alimentos y bebidas, en pequeñas cantidades, ya que tiene funciones especiales en la formación de huesos, fortalecimiento de esmalte dental, mantenimiento de la estructura ósea, entre otros. No obstante, la exposición de flúor en dosis altas y/o por tiempos prolongados puede afectar la salud del ser humano y producir problemas graves como fluorosis dental, fluorosis esquelética, entre otros. El fluoruro en dosis altas se puede unir con el calcio sérico, dando lugar a hipocalcemia y posiblemente hipercalcemia, que conlleva efectos cardiacos graves (ATSDR, 2003). Los rangos de concentración y las afectaciones a la salud correspondientes reportadas se presentan en la Tabla 3. Sin embargo, estudios recientes han mostrado afectaciones a la salud en niños a partir de concentraciones de 0.7 mg/l en agua (Bashash et al., 2017).

Tabla 3. Efectos en la salud de las concentraciones de fluoruro en el agua potable (Traducido de Dissanayake, 1991).

<i>Concentración de fluoruro</i>	<i>Impacto en la salud</i>
<i>Ninguno</i>	Crecimiento limitado y fertilidad
<i>0.0-0.5 mg/l</i>	Caries dentales
<i>0.5-1.5 mg/l</i>	Promueve la salud dental dando como resultado dientes sanos, previene la caries dental.
<i>1.5-4.0 mg/l</i>	Fluorosis dental (manchas en los dientes)
<i>4.0-10 mg/l</i>	Fluorosis dental, fluorosis esquelética (dolor en los huesos de la espalda y el cuello)
<i>> 10.0 mg/l</i>	Fluorosis paralizante

3.3.4. Flúor en el Mundo

La contaminación por fluoruros es un problema a nivel mundial, su distribución global está condicionada al tipo de geología que existe en la zona, la profundidad, salinidad y otros parámetros fisicoquímicos, los principales lugares en el mundo que tienen concentraciones de fluoruro mayores a los límites establecidos por la OMS son: China, India, Sri Lanka, algunos países de África, norte de México, la región central de Argentina, Pakistán, entre otros (Alloway *et al.*, 2013).

En la India la contaminación por este elemento ha afectado severamente a la población, principalmente en el estado de Rajasthan, donde las concentraciones alcanzan los 16 mg/l, lo cual es preocupante debido a que los ciudadanos que consumen agua de esta zona enfrentan problemas de salud graves a causa de ello. En Sri Lanka las concentraciones de este elemento alcanzan los 10 mg/l, lo que ha ocasionado problemas de caries dentales y fluorosis principalmente en niños. Se ha reportado que estas concentraciones y los casos reportados se ubican principalmente en la zona árida de este país. Al este de África las concentraciones de fluoruro son tan altas que los rangos pueden ir desde 12 mg/l hasta 76 mg/l, las concentraciones tan altas se deben principalmente a la influencia de la actividad volcánica de la zona, la liberación de fluoruro de las rocas ígneas, así como de los gases de los mismos volcanes. En una comunidad de Canadá se han reportado casos de fluorosis esquelética crónica debido a que el agua de sus pozos contiene concentraciones de hasta 28 mg/l de fluoruro, causando la alta concentración de flúor que tienen los sedimentos de la zona (Maithani *et al.*, 1998; Dissanayake, 1991; Alloway *et al.*, 2013).

3.3.5. Flúor en México

La presencia del ion fluoruro en agua subterránea de diferentes zonas de México es un problema que afecta gravemente a la población debido a que se consume agua con concentración de este ion por arriba de la norma oficial mexicana, lo que ocasiona que se tengan problemas a la salud, principalmente afectaciones a dientes y huesos. Los principales estados de la República Mexicana que presentan este problema son San Luis Potosí, Aguascalientes, Chihuahua y la Comarca Lagunera (Valle de Guadiana, Durango). Existen dos pozos que se encuentran en la ciudad de Meoqui, Chihuahua, con concentraciones que van desde 4.8 mg/l hasta 5.9 mg/l (Armienta y Segovia, 2008). En otras zonas del país como Durango se tienen concentraciones que van desde 1.54 mg/l hasta la concentración más alta encontrada que es de 5.67 mg/l. Es importante recalcar que en el estudio realizado por Ortiz *et al.*, (1998) se reportó que el 95% de los habitantes de la ciudad de Durango consumían agua con concentración por arriba de 2.0 mg/l, lo cual es grave ya que dicha concentración se encuentra por arriba de la norma mexicana de agua potable. En el estado de Aguascalientes se ha reportado la presencia de fluorosis dental en 445 niños, en el estudio se reporta que la mayoría de los pozos del estado de Aguascalientes contienen concentraciones mayores a 1.5 mg/l y que casi el 100% de los niños consumían agua con concentraciones mayores a 5.0 mg/l (Armienta y Segovia, 2008), lo cual es preocupante debido a las consecuencias en la salud que esto ocasiona.

En zonas como San Luis Potosí las cantidades en el agua subterránea son tan elevadas que incluso se ha encontrado en el agua embotellada cantidades que van desde 0.33 a 6.97 mg/l, lo cual da un panorama general de la situación del estado (Armienta y Segovia, 2008).

Existen otras zonas de la República Mexicana que también tienen concentraciones altas de fluoruro, como lo es el municipio de Juventino Rosas en el estado de Guanajuato, donde las concentraciones van desde 1.07 mg/l hasta 3.03 mg/l (Morales *et al.*, 2015).

3.4. Normatividad

La calidad del agua es de gran importancia para la salud ya que afecta directamente a ésta, por lo que tener un control es indispensable. Debido a esto la mayoría de los países tienen su propia normatividad de agua para consumo humano. La regulación sirve para tener un control sobre la distribución, monitoreo, y producción del agua potable. En estas normas se establecen las concentraciones máximas permisibles que no afectan a la salud. La mayoría de los países se basan en la recomendación que estipula la Organización Mundial de la Salud (OMS) para distintos contaminantes. En el caso del arsénico, la OMS recomienda un valor de 0.01 mg/l, y en el caso de los fluoruros el límite recomendable es de 1.50 mg/l. En México la Norma Oficial Mexicana de salud ambiental para agua potable (NOM-127-SSA1-2000) establece los límites permisibles para estos elementos. Para el arsénico es de 0.025 mg/l y para el fluoruro es de 1.5 mg/l. Sin embargo, en otros países el límite permisible es diferente. En la tabla 4 se muestran los diferentes límites permisibles tanto para arsénico como para fluoruro en diferentes países del mundo.

Tabla 4. Límites permisibles de As y F⁻ en diferentes países del mundo.

País	Límite permisible As [mg/l]	Límite permisible F ⁻ [mg/l]	Norma regulatoria
México	0.025	1.5	NOM-127-SSA1-2000
E.U.A.	0.010	4	EPA (2012)
Canadá	0.010	1.5	Guidelines for Canadian Drinking Water Quality
Guatemala	0.010	1.7	COGUANOR NGO 29001 1985
Chile	0.05	1.5	NORMA CHILENA OFICIAL (1984)
Ecuador	0.05	0.8-1.7	CPE INEN 005-9-1
Australia	0.01	1.5	Australian Drinking Water Guidelines
El Salvador	0.01	1	NSO 13.07.01:08
Bolivia	0.01	1.5	NB 512 IBNORCA NORMA BOLIVIANA

4. Metodología

4.1. Muestreo

En el mes de junio de 2018 se realizó el muestreo de agua en pozos profundos (100-180 m) en la zona de Zimapán, Hidalgo. Se seleccionaron dos pozos para trabajar con ellos posteriormente. El primero de nombre Muhi, que es el más contaminado y el más importante de la zona, debido a que tiene el mayor caudal de agua. El segundo de nombre Pb18 o también nombrado Zim2 se encuentra contaminado por arsénico, pero no supera la norma mexicana de agua potable para fluoruros.

El muestreo se realizó primero “purgando” el pozo durante unos minutos, después se tomó la muestra de agua y se enjuagó el recipiente con la misma agua tres veces, dicho recipiente ya se había lavado con HCl al 10% y agua desionizada previamente. Además, *in situ* se realizó la medición de parámetros fisicoquímicos tales como pH, conductancia, temperatura y Eh con un equipo YSI. Professional Series. Professional Plus y un equipo Conductronic PC18 (Fig. 8), después en las muestras para analizar arsénico se realizó una filtración en unos cartuchos con una resina que separa el As V del As III, posteriormente se acidificó la muestra con ácido nítrico (14.8 N HNO_3) 1 gota (0.05 ml) por cada 10 ml de muestra para su conservación de acuerdo a APHA (2005).



Figura 8. Medición de parámetros fisicoquímicos en campo.

4.2. Análisis químicos a las muestras de agua

Se realizaron diferentes análisis químicos a las muestras de agua que se obtuvieron de los dos pozos de estudio. Se realizaron análisis de iones mayores, así como determinación de pH y conductividad eléctrica; esto se efectuó con un equipo OAKTON pH/CON 510 Series, mientras que para la determinación del Eh se empleó un equipo YSI. Professional Series. Professional Plus. La lectura de alcalinidad (carbonatos y bicarbonatos) así como la lectura de dureza del agua (calcio y magnesio), se realizó mediante el proceso químico de titulación (Fig. 9).



Figura 9. Titulación química para determinar calcio y magnesio en el agua subterránea y determinación de parámetros fisicoquímicos.

4.2.1. Determinación de As

Para la determinación de arsénico se utilizó la técnica analítica espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros y sistema de inyección en flujo (Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, FIAS). Este es un procedimiento que se utiliza frecuentemente para la cuantificación de arsénico, debido a que permite hacer el análisis con una cantidad pequeña de muestra además de que reduce considerablemente la cantidad de residuos y arsina. El límite de detección de As de este método es de 0 a 10 ppb (Litter *et al.*, 2009).

La espectroscopia de absorción atómica (AA) mide la cantidad de luz que es absorbida por los átomos del analito a la longitud de onda resonante característica. La luz que se absorbe sigue la ley de Lambert-Beer. De manera general, la técnica se basa en la formación de hidruros covalentes volátiles como la arsina (AsH_3), la cual reacciona con el borohidruro de sodio en solución ácida y genera un gas portador, que permite que éste sea transferido a una celda de cuarzo calentada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por una llama de mezcla aire-acetileno, que es en donde se produce la disociación y atomización de éstos (hidruros covalentes volátiles). Cuando los gases pasan a través de este tubo calentado, ocurre una descomposición térmica, y se liberan los átomos del elemento. Al pasar la luz emitida por la lámpara a través del conjunto de átomos, la absorción crece a medida que éstos se producen, llega a un máximo y cae al consumirse el analito y agotarse los átomos de la celda de absorción. Se puede registrar el máximo de absorción, que corresponde a la altura de pico, o el área bajo la curva, para relacionarlas con la concentración del analito. La luz incidente (de las longitudes de onda específicas a las cuales absorben los átomos del analito) es emitida por una lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodo y es absorbida por la solución que es interceptada por la luz (Litter *et al.*, 2009).

Para la determinación de arsénico se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer. AAnalyst 200 acoplado a un sistema Perkin Elmer. Flow Injection System. FIAS 100 en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM.

4.2.2. Determinación de fluoruros

La determinación de fluoruros se realizó por potenciometría con un electrodo selectivo en un equipo Thermo scientific Orion 5 star. Se realizó una curva de calibración de 1 y 10 mg/l. Se utilizó una solución para ajustar la fuerza iónica (TISAB, por sus siglas en ingles) para distribuir los complejos metal-fluoruro, basado en ácido acético glacial, cloruro de sodio y citrato de sodio. Se tomaron 10 ml de muestra, junto con 10 ml de la solución TISAB. Se leyeron todas las muestras por duplicado, antes y después de los experimentos para determinar la concentración de fluoruros inicial y final.

4.3. Métodos de análisis para la caracterización de la roca

4.3.1. Selección y tamizado de la roca

La muestra de roca se seleccionó debido a los buenos resultados de retención obtenidos en trabajos anteriores reportados por Labastida (2014); aunque él la reporta como KIT1, en esta tesis se llamara KSS debido a que pertenece a la Formación Soyatal. De acuerdo con estudios previos se determinaron cuatro tamaños (<0.062 mm, 0.062-0.125 mm, 0.125-0.292 mm y 0.292-0.500 mm) para tratar el agua extraída de los pozos ya que dichos tamaños o rangos habían presentado buena efectividad en los experimentos realizados anteriormente (Labastida, 2014). Posteriormente se realizó el tamizado de la roca con los cuatro diferentes tamaños de partícula, mediante mallas de tamizado previamente lavadas con agua desionizada y con un equipo de baño ultrasónico Cole-Parmer 8893 para evitar contaminación.

4.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X (RX) son radiaciones electromagnéticas. Cuando éstos son empleados en el análisis de sólidos cristalinos se pueden determinar fases mineralógicas, ya que tienen un ordenamiento geométrico característico, por lo que sus átomos ocupan posiciones específicas. Debido a este ordenamiento cada sólido puede ser descrito en términos de celda unitaria. Cuando un haz de RX incide sobre un sólido cristalino, el haz difractado refleja los planos de la estructura cristalina. Este fenómeno corresponde a la Ley de Bragg. Cuando se realiza esta prueba se obtiene un difractograma que presenta las diferentes intensidades obtenidas durante la prueba con respecto al ángulo de incidencia del haz de RX. Este patrón de difracción angular sirve para identificar la composición mineralógica de la muestra (Chang, 2010; Ciminelli *et al.*, 2009).

La muestra se mandó a analizar al laboratorio de DRX del LANGEM (Laboratorio Nacional de Geoquímica y Minerología), donde se molturó y se homogeneizó en un mortero de ágata, se tamizó en una malla de tamaño <75 micras y posteriormente se midió utilizando un porta muestras de aluminio (fracción no orientada) de doble carga. Dicha medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 4° a 80° en escaneo por pasos con un “step scan” de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40s por paso. Los difractogramas se obtuvieron en un Difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Hierro, tubo de cobalto de foco fino y detector PIXcel3D. La identificación se realizó utilizando el software HighScore (PANalytical) y las bases de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure data base) y ICDD (International Center for Diffraction Data).

4.3.3. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica que se aplica principalmente para identificar y cuantificar elementos contenidos en distintos tipos de materiales geológicos. Esta técnica se basa en la emisión de rayos X característica con un rango de energías de 1 a 60 keV. Dicha emisión es resultado de la excitación de los electrones que están ubicados en los diferentes niveles de energía internos de cada átomo y producidos por una fuente de energía externa que posteriormente se reordenan (Cornejo y Acarapi, 2009).

Para identificar y cuantificar los elementos en la roca, fue sometida a una fina molienda en un mortero de ágata, aproximadamente 15 gramos de muestra. Para el análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX), se empleó un Espectrómetro Rigaku ZSX Primus II en el Instituto de Geología de la UNAM.

4.3.4. Determinación de área superficial por el método BET

El método principal para medir área superficial de materiales muy pequeños es el método de adsorción de superficie Brun-nauer-Emmett-Teller (BET). Este método fue creado por los autores (cuyos nombres nominan el método) quienes modificaron el concepto original de la adsorción propuesto por Langmuir (1918).

El área específica fue calculada por el método BET en el equipo Autosorb-1 de la marca Quantachrome en el ICAT (Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología) de la UNAM. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras fueron colocadas en una celda Quantachrome de 9 mm y posteriormente desgasificadas a temperatura ambiente por 17 h para remover impurezas y agua adsorbida, la desgasificación consiste en colocar la muestra en una celda de 9 mm y ponerla en el equipo para que mediante vacío y temperatura ambiente se limpie la superficie de la muestra. Las isotermas de adsorción de nitrógeno fueron programadas para coleccionar 44 puntos de datos, de los cuales los primeros 11 fueron usados para calcular el área específica y para el volumen y tamaño promedio de poro se utilizó el último punto de la adsorción y primero de la desorción.

4.4. Experimentos pruebas “batch”

Los experimentos “batch” o también llamados experimentos en lote, permiten determinar la capacidad de un material geológico para “retener” un determinado contaminante. En este caso fluoruro y arsénico. El motivo por el cual se trabajó con este tipo de experimentos es simular condiciones naturales del comportamiento del agua subterránea en contacto con la litología predominante de la zona. Debido a que las rocas que interactúan con el agua subterránea son calizas fracturadas, presentan diferentes tamaños de partícula que es posible encontrar suspendidas en el agua, lo que puede ocasionar que existan procesos de sorción por parte de dichas partículas como adsorción, coprecipitación, etc. (Romero, 2000).

El tamaño de partícula que se seleccionó se describió previamente y la relación agua-roca de igual forma fue elegida debido a los buenos resultados obtenidos por Labastida (2014), la cual fue de 1:5 (20 g / 100 ml).

La figura 10 resume de manera general los experimentos en pruebas batch:

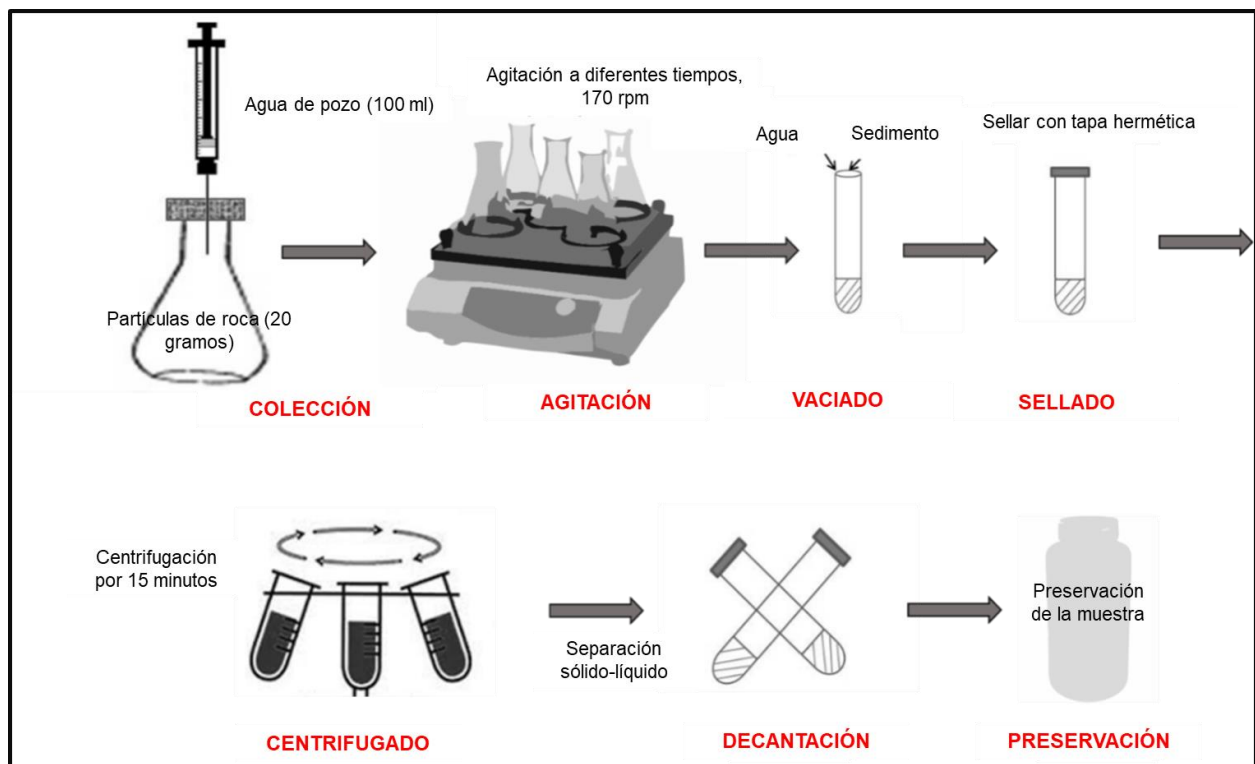


Figura 10. Ilustración de pruebas batch

El procedimiento detallado de trabajo fue el siguiente:

- ★ Se seleccionaron cuatro tamaños de partícula
 - <0.062 mm
 - 0.062-0.125 mm
 - 0.125-0.292 mm
 - 0.292-0.500 mm
- ★ Se pesaron 20 g de cada uno de los diferentes tamaños de partícula en un matraz Erlenmeyer de 250 ml
- ★ Se midieron 100 ml de agua de cada pozo
- ★ Se vaciaron los 100 ml al matraz con el polvo de roca ya previamente colocada en el recipiente
- ★ Se pusieron los cuatro tamaños de partícula en los cinco diferentes tiempos en agitación en un equipo Thermo scientific a 170 RPM.
- ★ Se traspasó el contenido de los matraces a tubos de plástico para centrifuga con tapa hermética.
- ★ Se centrifugó en un aparato SOL-BAT a 500 RPM para separar el sólido del líquido durante 15 minutos.
- ★ Se vació el sobrenadante a una botella de polietileno previamente lavada, cuidando que el sólido se quedara en el tubo y el líquido en la botella
- ★ Por último, se acidificó la muestra para la conservación de arsénico de acuerdo a APHA (2005).

5. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos de la química del agua y sus parámetros fisicoquímicos, la caracterización de la roca y los experimentos batch. La tabla 5 muestra los parámetros fisicoquímicos medidos en campo.

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos medidos en campo de los pozos Muhi y Pb18.

Nombre de la muestra	Temperatura °C	pH	Cond. Elec. ($\mu\text{S/cm}$)	ORP	Eh (mV)
Muhi P 18	27.24	7.54	599	54.9	254.9
Pb 18	24.4	7.41	549	55.3	255.3

Se observa que el pH de ambos pozos es ligeramente alcalino y tienen un Eh similar. La conductividad eléctrica indica que el pozo Muhi tiene una concentración ligeramente mayor de iones disueltos en el agua (Véase tabla 5).

En la tabla 6 se muestran los parámetros fisicoquímicos y la concentración de iones mayores en ambos pozos, determinados con técnicas analíticas de laboratorio.

Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos y concentración de iones mayores de los pozos Muhi y Pb18 (concentraciones en mg/l).

Clave	Nombre	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Aniones					Cationes				Balance iónico (%)
				CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
ZIM1801	MUHI	7.41	585	-	289.97	66.5	6.44	2.26	49.25	4.37	55.15	19.11	2.07
ZIM1804	Pb-18	6.81	522	-	267.57	62.15	8.96	0.647	10.55	1.60	84.30	16.24	0.95

De manera general, se observa que ambos pozos tienen un pH ligeramente alcalino y que la concentración de iones mayores con mayor abundancia son los bicarbonatos, sulfatos y calcio. El pozo Muhi presenta un pH y una conductividad eléctrica ligeramente mayor que el Pb18 (Véase tabla 6).

En la figura 11 se muestra el diagrama Piper de los pozos de estudio. Ambos se clasifican como aguas bicarbonatadas-cálcicas.

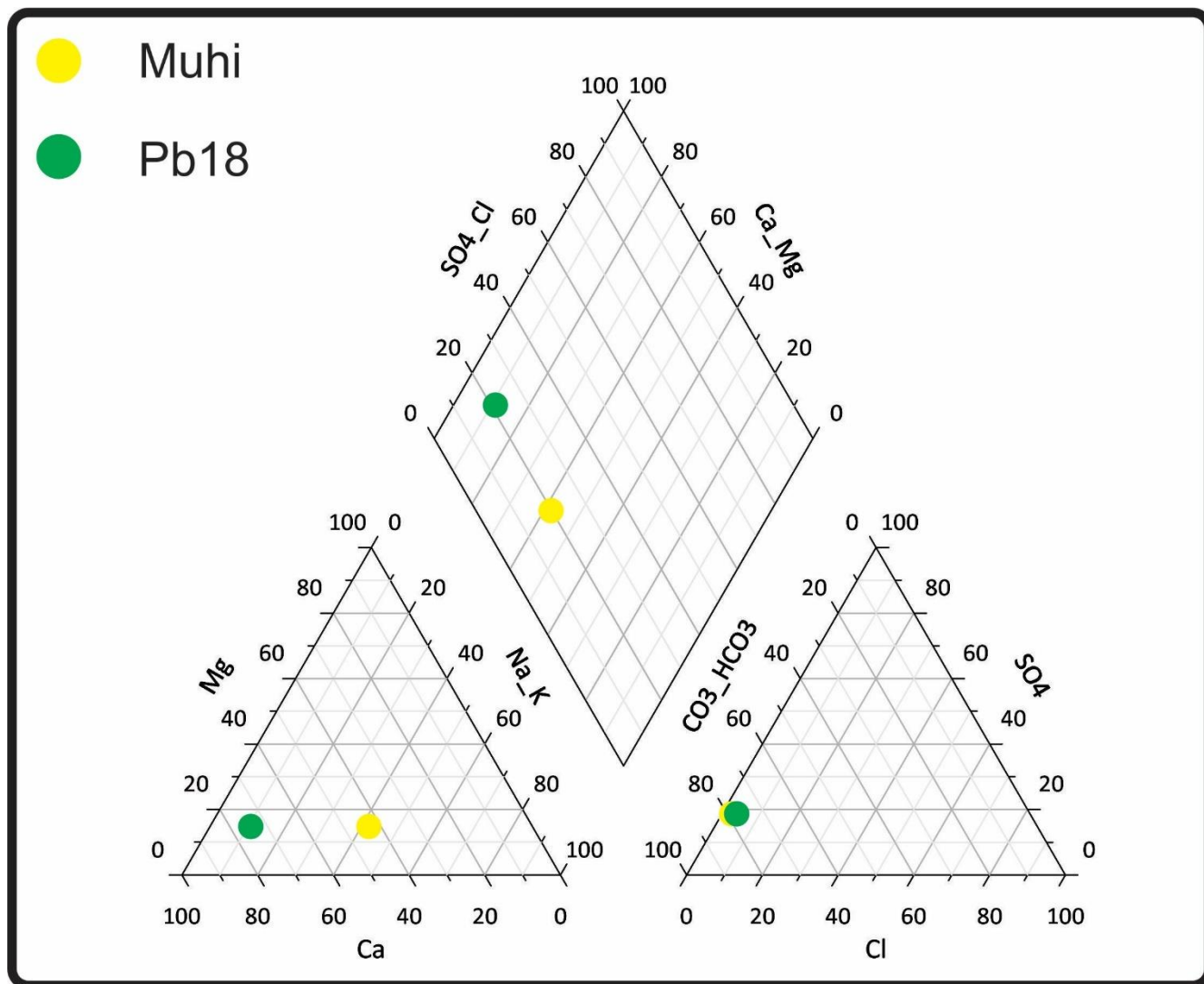


Figura 11. Ilustración de diagrama Piper de los pozos Muhi y Pb18 (realizado mediante Grapher v14).

Es importante mencionar que la concentración alta de bicarbonatos y sulfatos en ambos pozos puede tener una influencia importante en el fenómeno de sorción debido a que al ser ambos aniones compiten con otros elementos como el fluoruro y el arsénico en los sitios de sorción de la roca (Sosa, 2019).

La concentración de fluoruro para el pozo Muhi se encuentra por encima de lo permitido por la norma oficial mexicana de agua potable, ya que el límite permisible para este elemento es de 1.5 mg/l. La concentración para este pozo es de 2.26 mg/l, lo cual corresponde a 1.5 veces más que el límite permisible.

La tabla 7 muestra la concentración de otros elementos menores presentes en ambas muestras de los dos pozos. Se observa que el pozo Muhi tiene una mayor concentración de estos elementos respecto al pozo Pb18.

Tabla 7. Concentración de elementos presentes en ambos pozos.

Clave	Nombre	SiO ₂ [mg/l]	Pb [ppb]	Fe [mg/l]	As total [mg/l]
ZIM1801	MUHI	15.76	1.576	0.43	1.2966
ZIM1804	Pb-18	14.71	0.973	0.29	0.40

Cabe mencionar que ambos pozos tienen una concentración de arsénico superior a la establecida en la norma oficial mexicana de agua potable, que es de 0.025 mg/l. En el caso del pozo Muhi esta concentración supera 50 veces la norma.

Debido a que los experimentos de pruebas batch de la presente tesis se realizaron aproximadamente un mes después de que llegaron las muestras al laboratorio, se volvieron a realizar ciertos análisis para corroborar que las condiciones del agua muestreada no hubiesen cambiado de manera significativa (véase tabla 8 y tabla 9).

Tabla 8. Parámetros fisicoquímicos, alcalinidad y dureza del agua, previos a las pruebas batch.

Clave	Nombre	pH	Conductividad (μS/cm)	CO ₃ ²⁻ [mg/l]	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	Ca ²⁺ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]
ZIM1801	MUHI	7.64	577	7.2	268.4	54.82	22.93
ZIM1804	Pb-18	7.47	531	4.8	253.76	79.40	22.93

Tabla 9. Concentración de arsénico y fluoruro de ambos pozos, previos a las pruebas batch (concentraciones en mg/l).

Clave	Nombre	As	F-
ZIM1801	MUHI P-18	1.2688	2.26
ZIM1804	Pb-18	0.4806	0.65

Como se puede observar en ambas tablas, las concentraciones de arsénico y fluoruro comparadas con la concentración inicial (véase tabla 7) no muestran diferencias

significativas por lo que se considera que no fueron alteradas durante el almacenamiento.

En cuanto a la alcalinidad y dureza del agua, no existen cambios sustanciales y éstos podrían atribuirse a la propia técnica de titulación o a la posible solubilización del dióxido de carbono del ambiente.

La disminución de calcio puede deberse a la posible precipitación de CaCO_3 . Ya que el agua subterránea se encuentra saturada de dióxido de carbono, lo que hace que la solubilidad del carbonato crezca y cuando se encuentra en la superficie exista un proceso de desgasificación y precipitación de carbonato de calcio ya que se encuentra saturado en las nuevas condiciones.

Además, como se mencionó en el capítulo 3, el punto de carga cero es de suma importancia para la retención de iones en los sólidos. En este caso el pH del agua (véase tabla 8) es menor al pH de la calcita que es el mineral con mayor abundancia en la roca KSS (véase tabla 1). Lo cual hace que los iones cargados negativamente, es decir aniones, se retengan en la superficie de la calcita por fuerzas electrostáticas.

5.1. Difracción de rayos x (DRX)

A continuación, se detalla el resultado de los análisis de identificación de fases en la muestra de roca KSS mediante DRX (Tabla 10) y el difractograma se muestra en la figura 12.

Tabla 10. Identificación de fases cristalinas en la roca KSS

Muestra	Fases identificadas	SemiQuantRIR*	Observaciones
Kss1	Calcita: CaCO_3	89	En <i>cursiva</i> las fases por confirmar con mediciones más lentas, o bien otras metodologías
	Cuarzo: SiO_2	4	
	Fluorita: CaF_2	1	
	Filosilicatos de tipo mica	4	
	<i>Posibles trazas de feldespatos</i>	2	

Como se puede observar en la tabla 10 la fase mineral que predomina es la calcita, por lo que se puede clasificar a esta roca como una caliza debido a que las rocas calizas están formadas por más del 50% de minerales carbonatados. La importancia de este mineral es que juega el papel principal en la retención de ambos contaminantes.

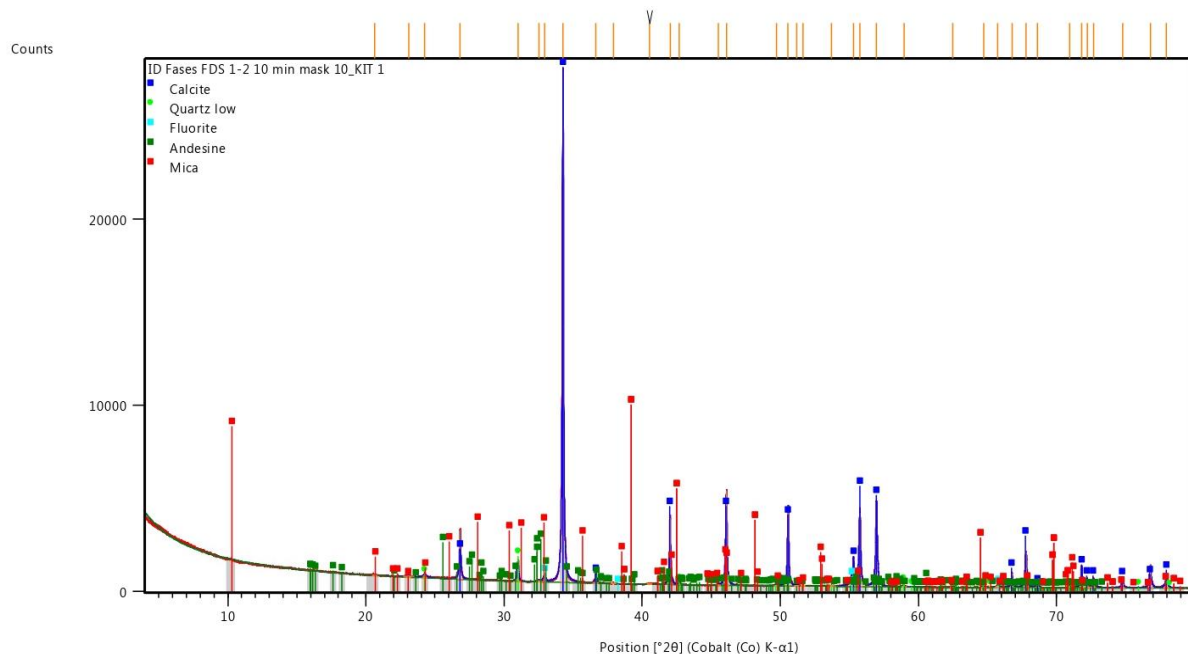


Figura 12. Difractograma de la roca KSS

La fluorita y las micas también son importantes para este trabajo debido a que ambas pueden liberar fluoruro al agua, ya que, estos minerales tienen en su estructura cristalina al ion hidroxilo que es sustituido fácilmente por el fluoruro debido a su similitud en radio iónico, el fluoruro tiene un radio iónico de 1,36 angstroms (Å), mientras que el ion hidroxilo de 1,40 Å (Hayes et al., 2017; Fleischer y Robinson, 1963).

En el caso del cuarzo al ser un mineral con átomos ligados fuertemente a su estructura cristalina, no muestra una alta efectividad en la retención de especies iónicas del agua.

5.2. Fluorescencia de rayos x (FRX)

El análisis de (FRX) muestra un alto contenido de CaO, corroborando los resultados de DRX donde muestran un porcentaje de 89% de calcita. Se realizó el cálculo con los pesos moleculares del CaCO₃ y del CaO y se obtuvo una relación de 1.78, la cual se multiplica por el porcentaje de CaO reportado en FRX (véase tabla 11). El porcentaje final dado en esta operación de CaCO₃ es de 86.63% que es muy similar a la reportada por DRX. Es importante mencionar que aquí se está considerando que todo el carbonato de calcio está como calcita (CaCO₃). También este análisis muestra que el SiO₂ se encuentra en segundo lugar al igual que en DRX. En tercer lugar se encuentran los óxidos de aluminio; en cuarto, los óxidos de magnesio; y, en quinto lugar, los óxidos de potasio, que pueden estar asociados al contenido de micas presentes en la roca.

Tabla 11. Concentración de elementos mayores-análisis cuantitativo: Roca Soyatal (KSS).

Elementos	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	P X C	Suma
%	7.814	0.091	1.672	0.65	0.015	0.473	48.671	0.168	0.292	0.053	40.06	99.959

En la tabla 12. se muestra el contenido de elementos traza en la roca KSS, donde se observa que el elemento que predomina es el Sr junto con el Ba.

Tabla 12. Concentración de elementos traza-análisis cuantitativo: Roca Soyatal

Elementos	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Th	Pb
µg/g	12	543	220	6	15	<1	29	<3	5	9	10	19	3	9

5.3. Área superficial por método BET

En la tabla 13 muestra las áreas superficiales de la roca KSS en los cuatro tamaños trabajados en la presente tesis. También se indica el volumen total del poro, así como el tamaño medio de poro. Turner *et al.* (2005) reporta un área superficial para la calcita de 0.229-0.277 m²/g para partículas de 150 µm.

Tabla 13. Resultados de área superficial por método BET

Clave	Tamaños [mm]	Área superficial específica [m ² /g]	Volumen total de poros* [cm ³ /g]	Tamaño medio de poro [Å]
1	<0.062	10.79	0.09474	351.2
2	0.062-0.125	10.21	0.09255	362.7
3	0.125-0.295	9.934	0.08552	344.4
4	0.292-0.500	10.52	0.0909	345.6

En un material idealizado y perfecto es de esperarse que a menor tamaño de grano mayor sea el área superficial, sin embargo, en el caso de las partículas de roca KSS son materiales heterogéneos por lo cual no cumplen con la regla, ya que, no solo influye el tamaño de partícula para tener una mayor área superficial, sino que también influyen factores como la porosidad, forma de la partícula, tamaño de poro, etc. También es importante mencionar que el área superficial puede incluir la superficie externa como la interna, por ejemplo, las paredes de los poros son claramente una superficie interna, pero también existen fracturas, fisuras, etc. que penetran profundamente en el interior y contribuyen a la superficie interna, mientras que las grietas superficiales y las hendiduras formarán parte de la superficie externa. Por lo tanto, es difícil distinguir una de otra y en este caso se considera todo como área superficial (Gregg y Sing, 1982).

5.4. Resultados de pruebas batch

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de los experimentos en pruebas batch. La concentración inicial para cada elemento y cada pozo están reportados en la tabla 9.

La figura 13 y 14 muestran respectivamente el comportamiento de la retención de arsénico y fluoruro en el pozo Muhi (color rosa) y el pozo Pb18 (color verde) para 24,12,8,4 y 2 horas de interacción agua-roca, a cuatro diferentes tamaños de esta (1 = <0.062 mm, 2= 0.062-0.125 mm, 3=0.125-0.295 mm, 4= 0.292-0.500 mm).

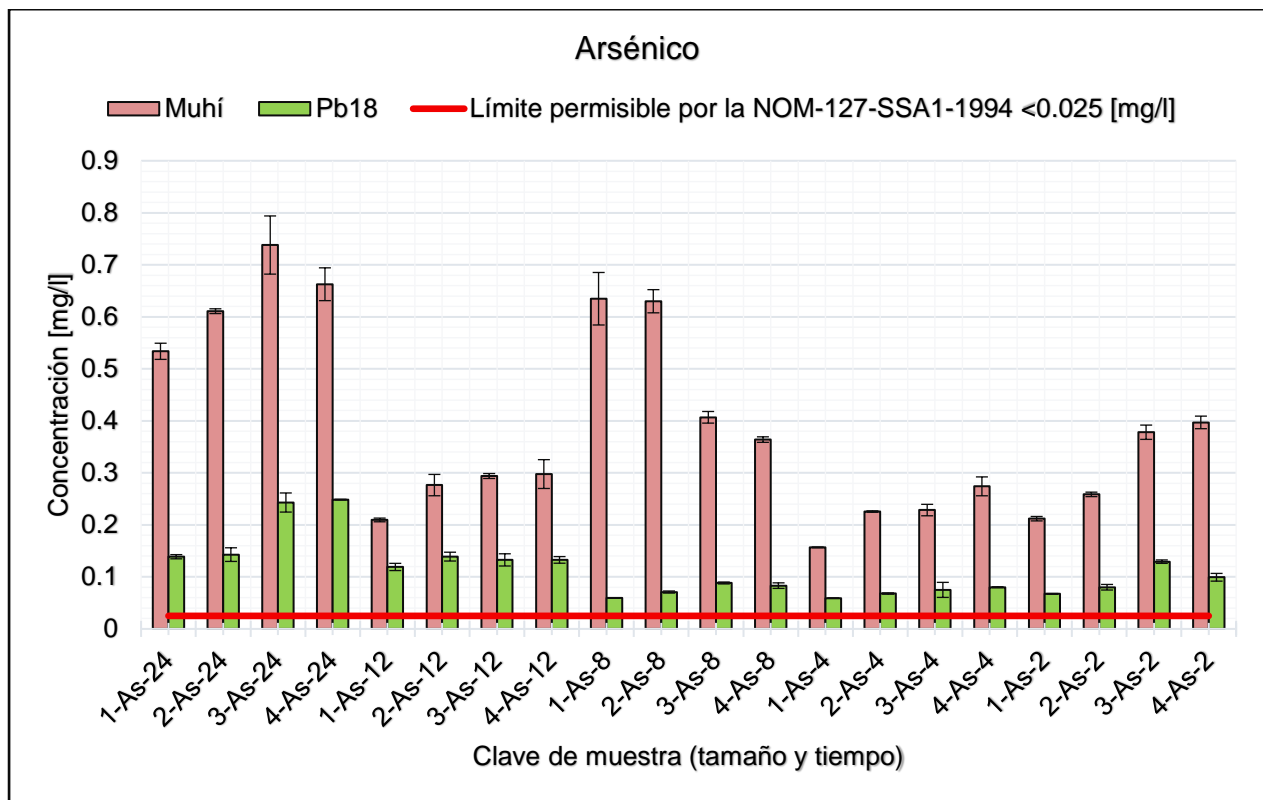


Figura 13. Concentración de arsénico en el pozo Muhi y Pb18.

La primera gráfica (Fig.13) muestra el comportamiento de remoción de arsénico en ambos pozos, con todas las variables involucradas. Se observa de manera general que la mayor sorción se logra a las 4 horas con el menor tamaño para el pozo Muhi, y para el pozo Pb18 se logra a las 8, 4 y 2 horas también con el primer tamaño. También es importante mencionar que la tendencia general de la gráfica para el pozo Muhi puede

ser explicada mediante un proceso de sorción-desorción ya que la concentración de arsénico varía con respecto al tiempo, es decir la formación de un complejo de esfera externa, cuya remoción es inestable. Cabe mencionar que la propia roca caliza contiene arsénico y puede existir un aporte de este elemento al medio acuoso, dando como resultado variaciones en la concentración de arsénico en el agua (Sosa, 2019).

Para el pozo Pb18 la tendencia general es: entre menor tiempo mayor es la sorción.

Se observa que para As ningún pozo en cualquier tiempo y sin importar el tamaño de partícula se llega a la norma de agua potable, ya que ésta es de 0.025 mg/l como se puede ver en una línea roja en la gráfica. Es importante mencionar que, aunque no se llega a la norma, sí existe una alta efectividad de remoción para el arsénico de hasta más del 80% demostrando que éste es un medio de remoción viable (véase figura 15).

La siguiente gráfica (Fig.14) muestra el comportamiento de remoción para el fluoruro en ambos pozos con todas las variables involucradas.

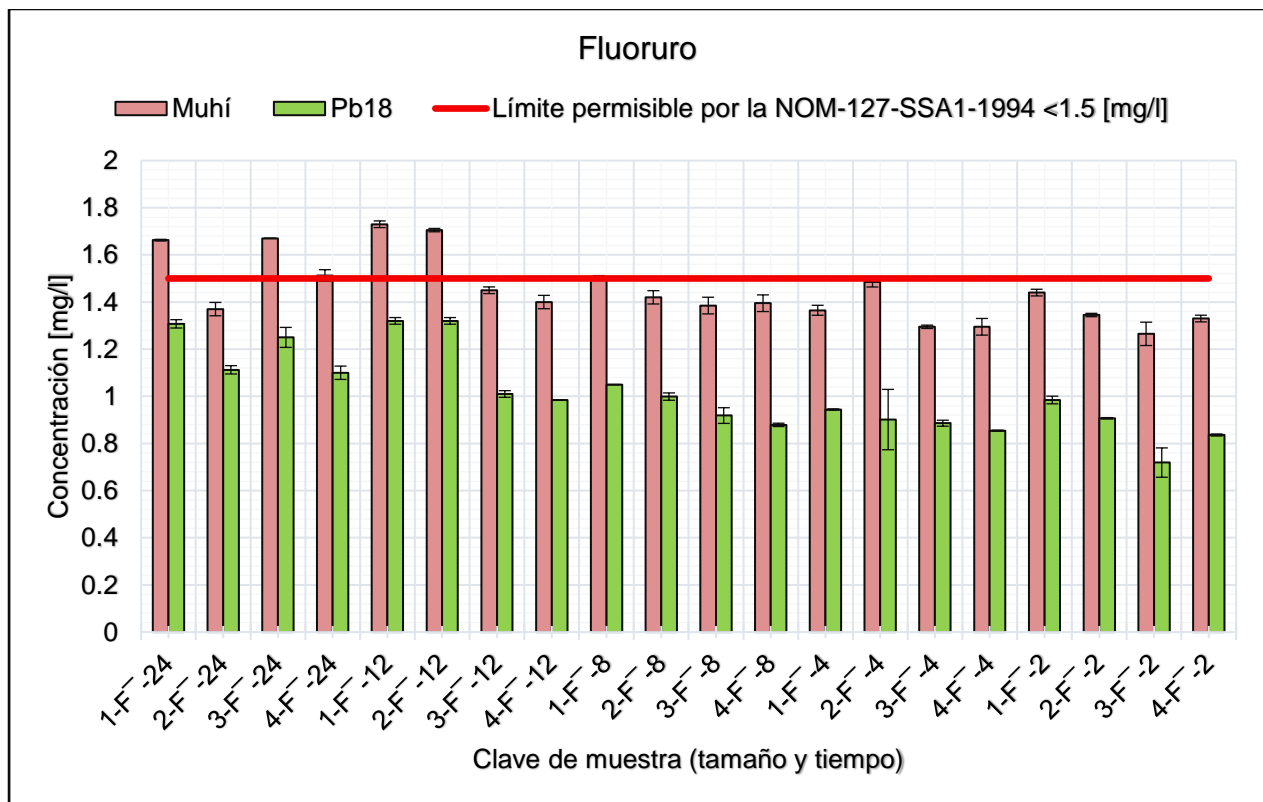


Figura 14. Concentración de fluoruro en el pozo Muhi y Pb18.

En esta gráfica se muestra que la mayoría de las muestras están muy cercanas o por debajo de la concentración que establece la norma oficial de agua potable para fluoruro (línea roja). También se puede decir que entre menor tiempo mejor es la remoción de este elemento para el pozo Muhi. De hecho, por debajo de 12 horas y hasta 2 horas la remoción es tan eficiente que todo se encuentra debajo de la norma. Mientras que para el Pb 18 ocurre un proceso de liberación de fluoruro por parte de la roca, esto ya que la concentración final supera la concentración inicial. Aunque a pesar de que la roca aporte fluoruro al agua, ésta no supera en ningún caso la norma de agua potable y se libera menos a menor tiempo. Para corroborar estos datos se hizo una prueba rápida batch con agua desionizada y se eligieron tres tamaños y tres tiempos al azar, para corroborar el aporte de fluoruro por parte de la roca al agua (véase tabla 14).

Tabla 14. Aporte de fluoruro por parte de la roca KSS

Clave	Tiempo	Tamaño de partícula	Concentración de F ⁻ [mg/l]
X(4-4)	4 horas	0.292-0.500	0.988
X(3-8)	8 horas	0.125-0.292	1.11
X(1-8)	8 horas	<0.062	1.19

Las siguientes dos gráficas (Fig. 15 y 16) muestran el porcentaje de remoción para cada elemento y para cada pozo, considerando todas las variables (tiempo y tamaño de partícula).

En la figura 15, se observa un alto porcentaje de remoción de arsénico para ambos pozos. El menor porcentaje de remoción se presenta con 24 horas. Ambos pozos tienen un comportamiento similar (mismos porcentajes de remoción), con excepción de los resultados a 8 horas, los cuales se desfazan notablemente. Los mejores porcentajes de remoción casi alcanzan el 90% de remoción y esto ocurre a las 4 horas.

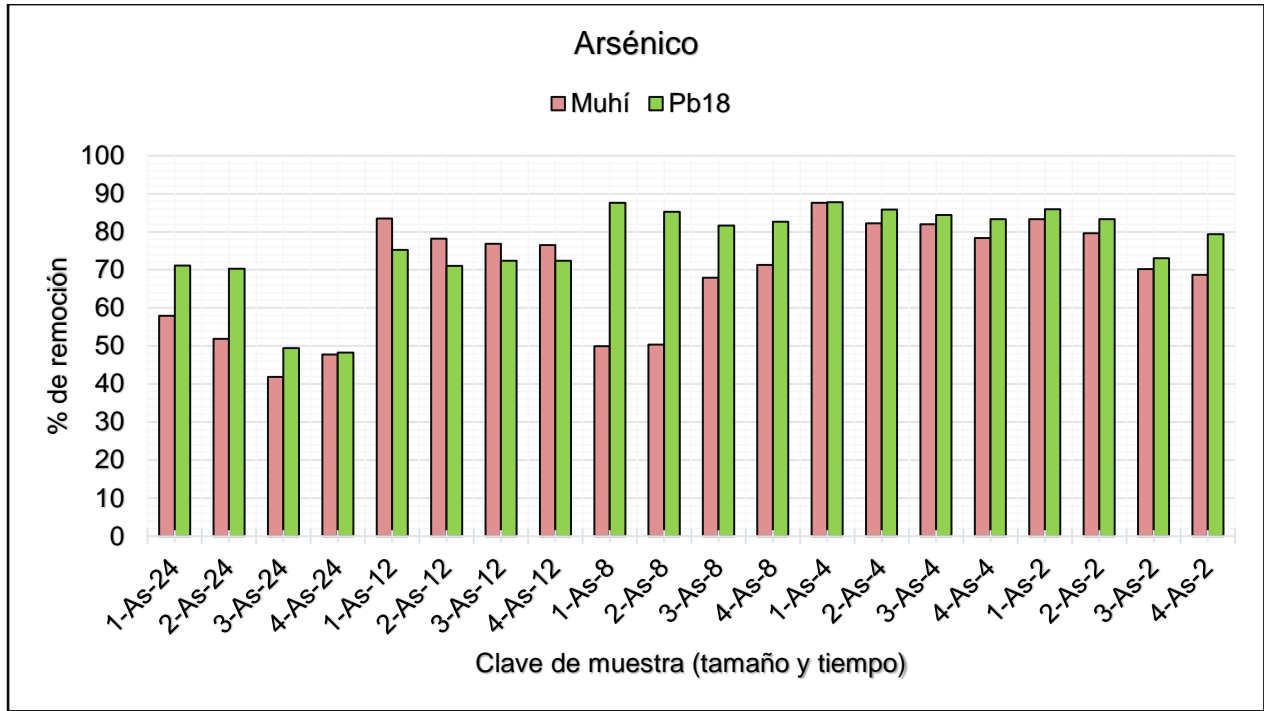


Figura 15. Porcentaje de remoción de arsénico para ambos pozos.

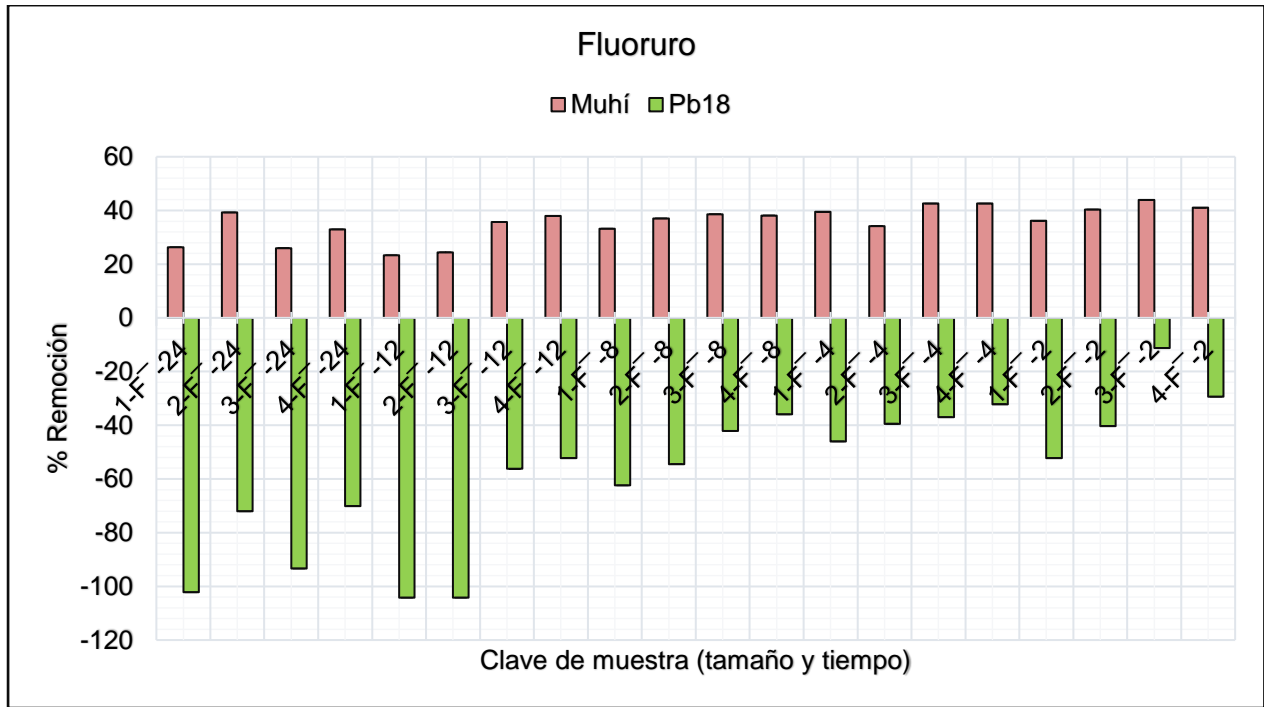


Figura 16. Porcentaje de remoción de fluoruro para ambos pozos.

La figura 16 muestra el porcentaje de remoción de fluoruro para ambos pozos. Para el pozo Muhi se observa que % de remoción mayor se da a las 4 horas y es de más del 40 % en los dos primeros tamaños. Al igual que en la gráfica para arsénico a las 24 horas no se observa un buen porcentaje de remoción para fluoruro.

Mientras que, para el pozo Pb18 existe una liberación de fluoruro por parte de la roca, lo que incrementa el % de este ion al agua, haciendo que los porcentajes de remoción en la gráfica se muestren negativos. El mayor aporte de fluoruro al agua se da a las 24 horas, se infiere que, al ser el mayor tiempo, la interacción agua-roca es mayor y por lo tanto el aporte incrementa, lo que no sucede en 4 y 2 horas.

Las gráficas siguientes expresan los mismos resultados vistos en la figura 13 y la figura 14, pero expresados en dos formas diferentes, para cada elemento y para cada pozo. Primero expresado con respecto al tiempo y luego expresado con respecto al tamaño de partícula.

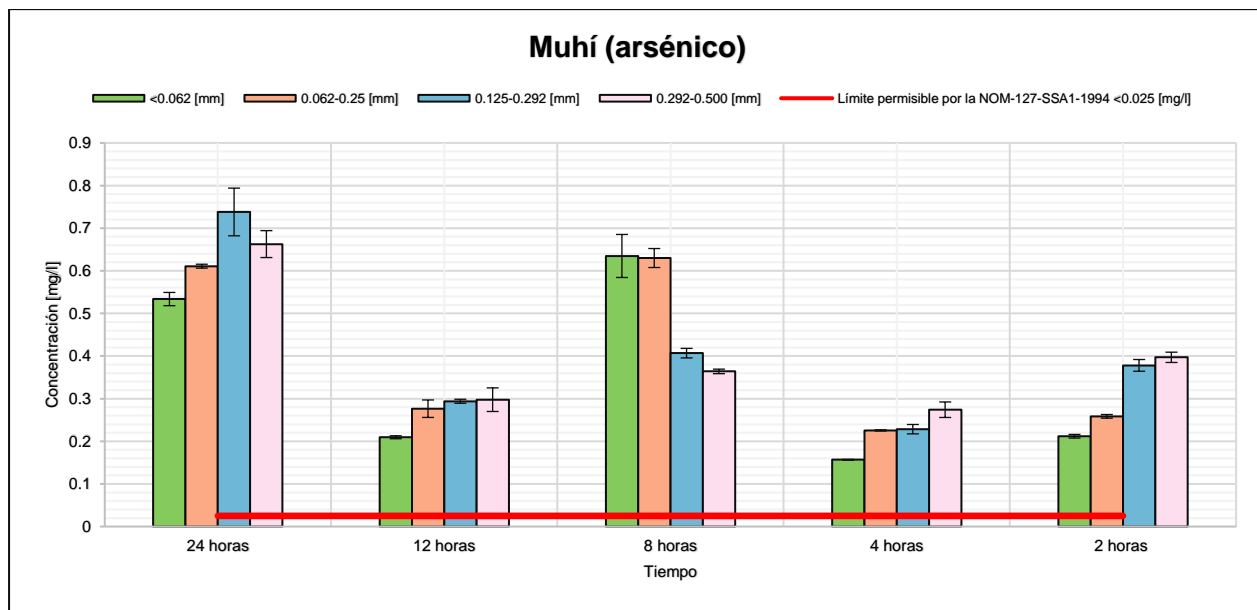


Figura 17. Remoción de arsénico para el pozo Muhi, expresado con respecto al tiempo.

En la figura 17 se observa que la mejor remoción se da a las 12, 4 y 2 horas, pero de acuerdo con una optimización de tiempo, el ideal es a 4 horas.

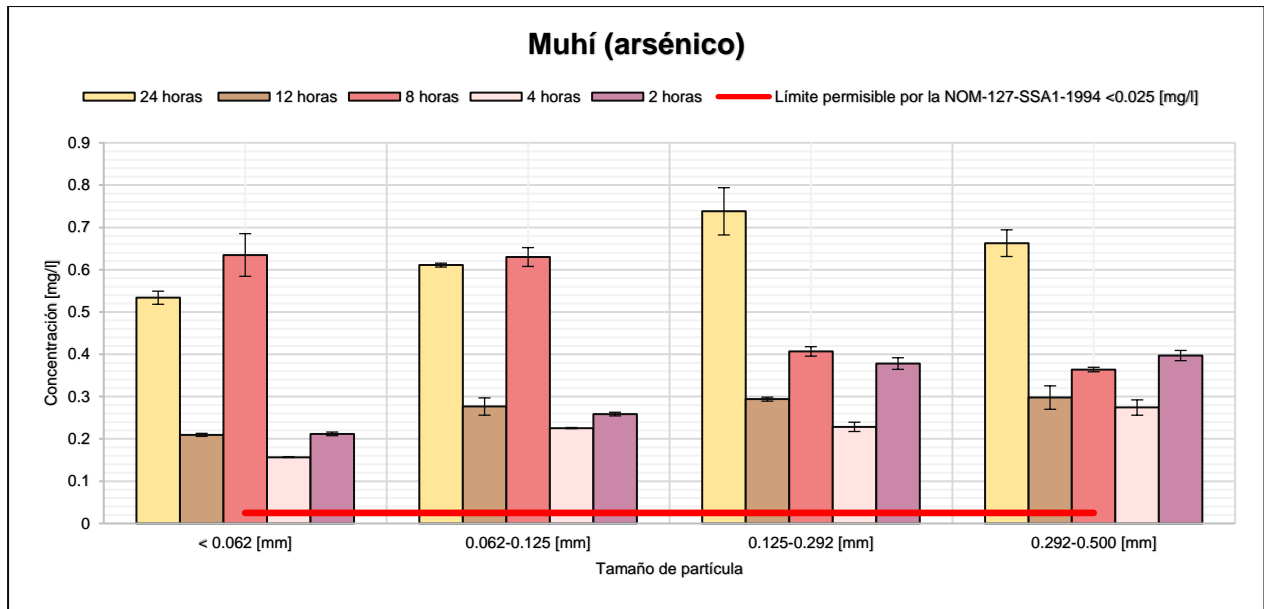


Figura 18. Remoción de arsénico para el pozo Muhí, expresado con respecto al tamaño de partícula.

En este caso, nótese que se ve una ligera tendencia de mejor remoción en los dos primeros tamaños, aunque en términos generales se puede decir que el tamaño de partícula no es tan determinante para la remoción de arsénico (Fig. 18).

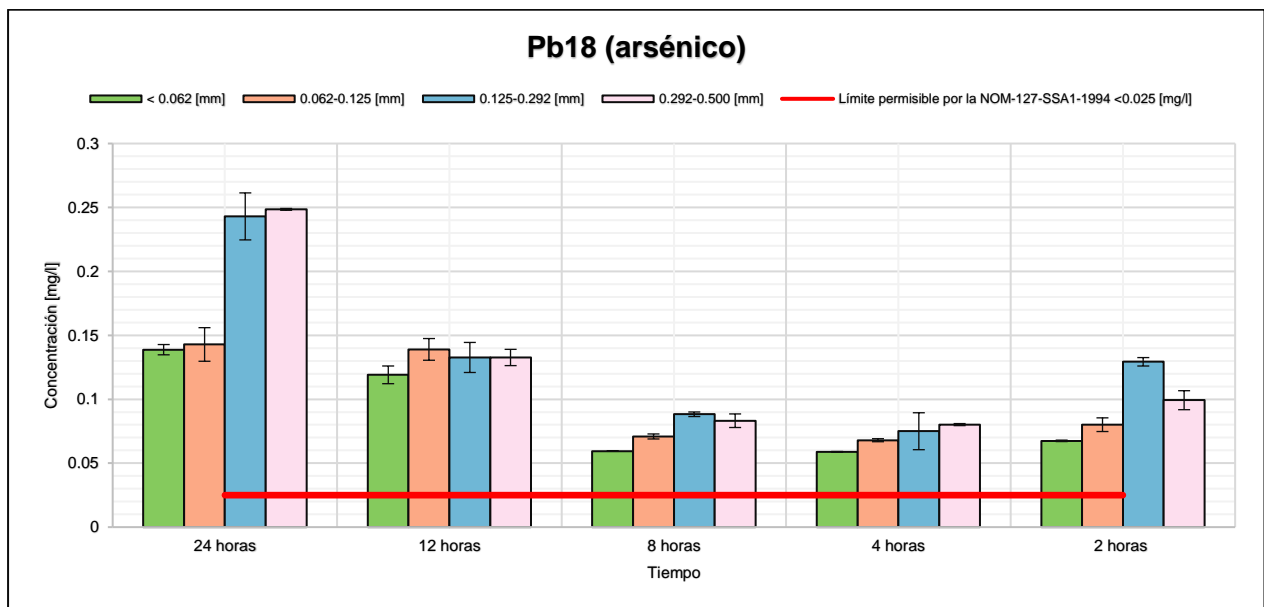


Figura 19. Remoción de arsénico para el pozo Pb18, expresado con respecto al tiempo.

Para el pozo Pb18, el comportamiento de mejor remoción se da a menor tiempo, principalmente en 8 y 4 horas (Fig. 19).

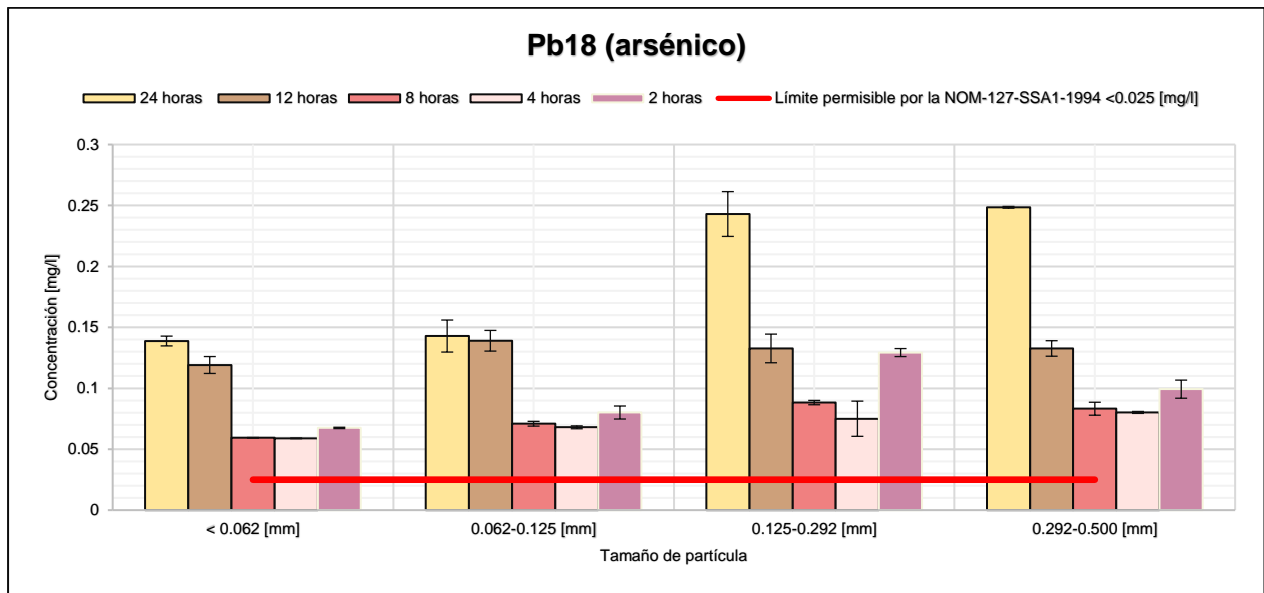


Figura 20. Remoción de arsénico para el pozo Pb18, expresado con respecto al tamaño de partícula.

En la figura 20 se observa claramente que la mayor retención se encuentra en los dos primeros tamaños (los más pequeños, que coincide con los tamaños en el Muhi).

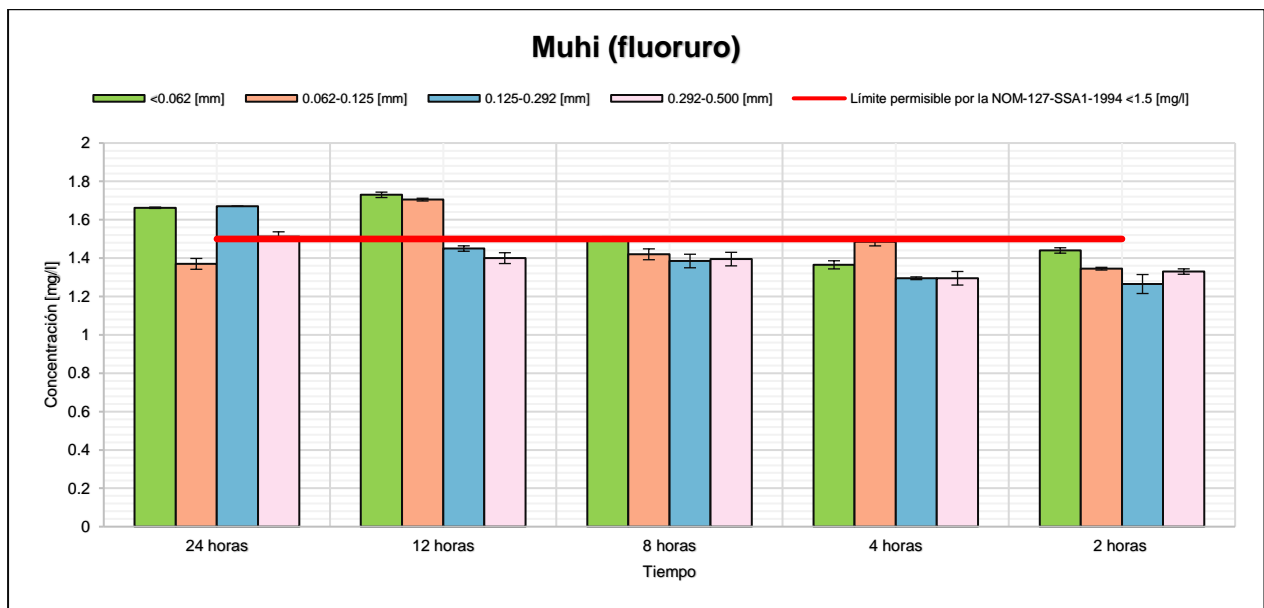


Figura 21. Remoción de fluoruro para el pozo Muhi, expresado con respecto al tiempo.

En la gráfica (Fig. 21) se nota explícitamente que la mejor remoción se da a menor tiempo.

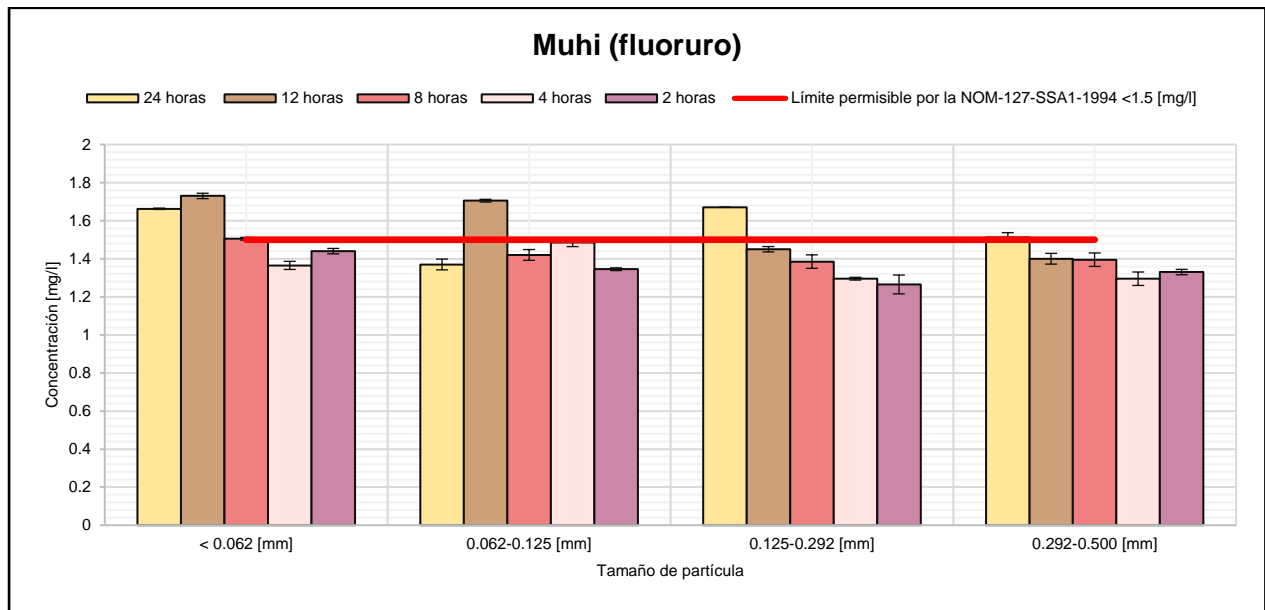


Figura 22. Remoción de fluoruro para el pozo Muhi, expresado con respecto al tamaño de partícula.

El ultimo tamaño (0.292-0.500 mm) sin importar el tiempo está por debajo de la norma, pero grosso modo todos los tamaños son buenos para la retención (Fig. 22).

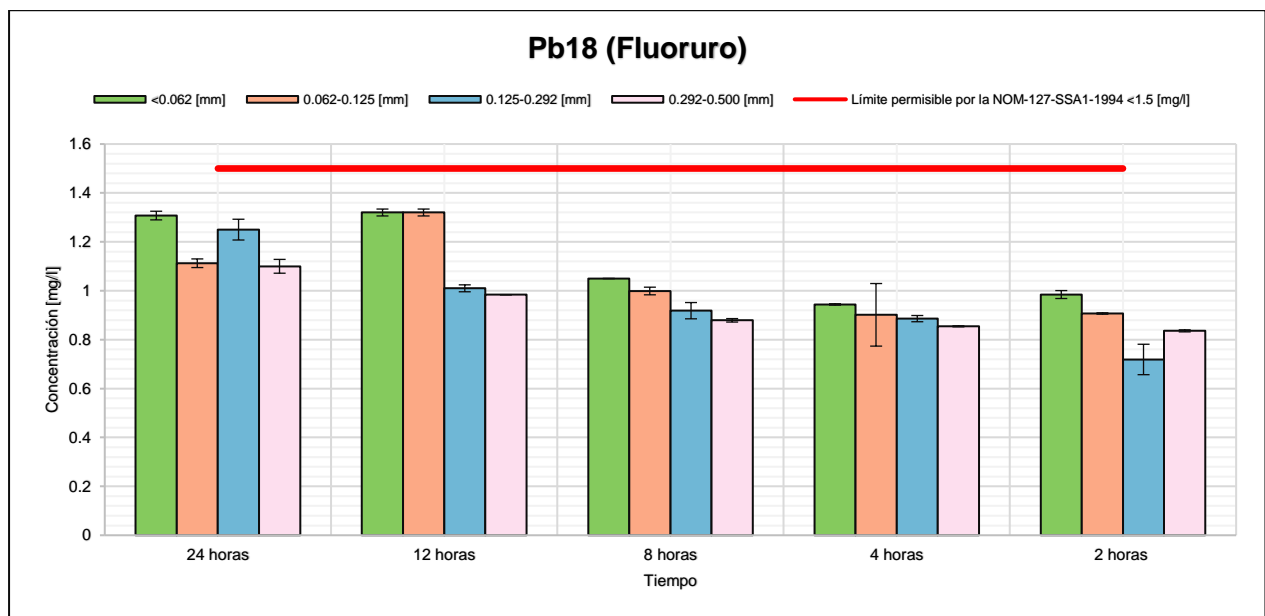


Figura 23. Remoción de fluoruro para el pozo Pb18, expresado con respecto al tiempo.

En esta gráfica se observa que existe menor aporte de fluoruro en menor tiempo (8, 4 y 2 horas) mientras que el mayor aporte se da a las 24 horas, como se había corroborado previamente (Fig. 23).

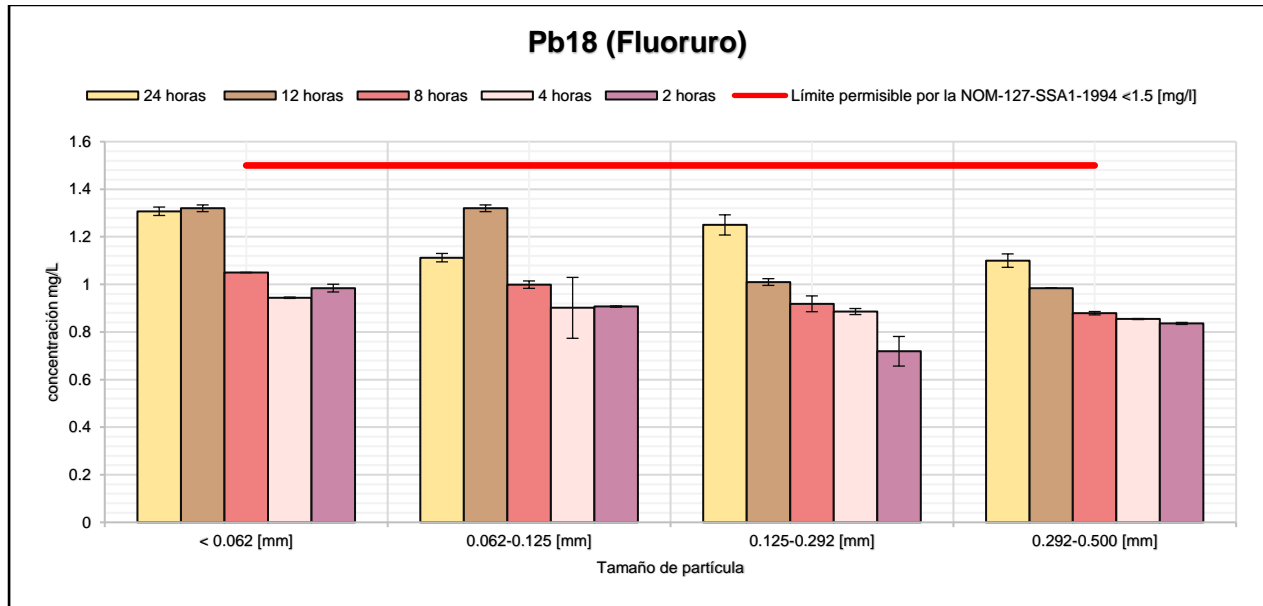


Figura 24. Remoción de fluoruro para el pozo Pb18, expresado con respecto al tamaño de partícula.

En esta gráfica (Fig. 24) se observa que el menor aporte de fluoruro se da tamaños de partícula mayores. Aunque de forma genérica, no se observa que el tamaño de partícula sea determinante en la remoción.

Las gráficas siguientes expresan el comportamiento de remoción de arsénico y fluoruro, en ambos pozos, considerando en el eje de las “x”: Área superficial, volumen total de poros y tamaño medio de poro.

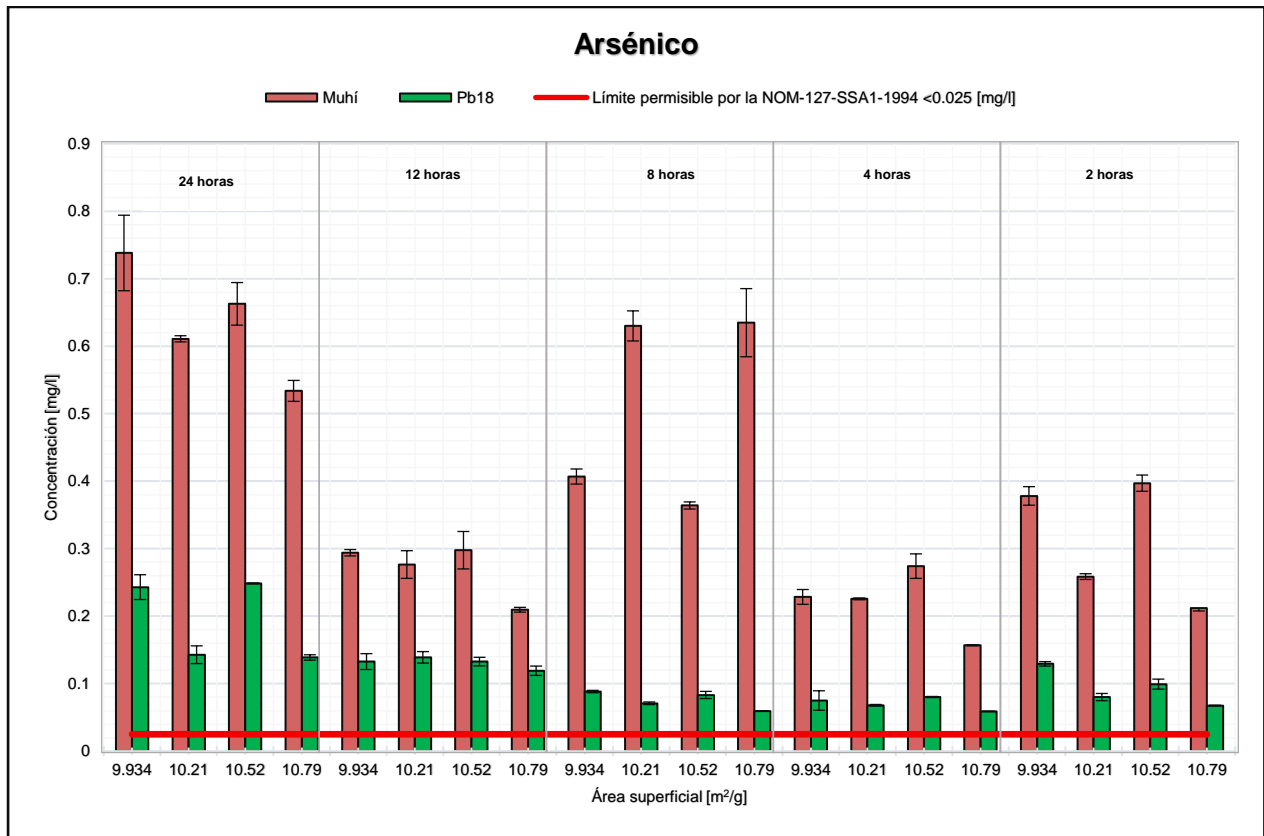


Figura 25. Remoción de arsénico para ambos pozos, expresado con respecto al área superficial.

La figura 25 muestra la remoción de arsénico en ambos pozos vs el área superficial. Se observa que a mayor área superficial mayor remoción en los cinco diferentes tiempos; a excepción del tiempo en 8 horas en el pozo Muhi, ya que, la mayor remoción se da en la penúltima área superficial.

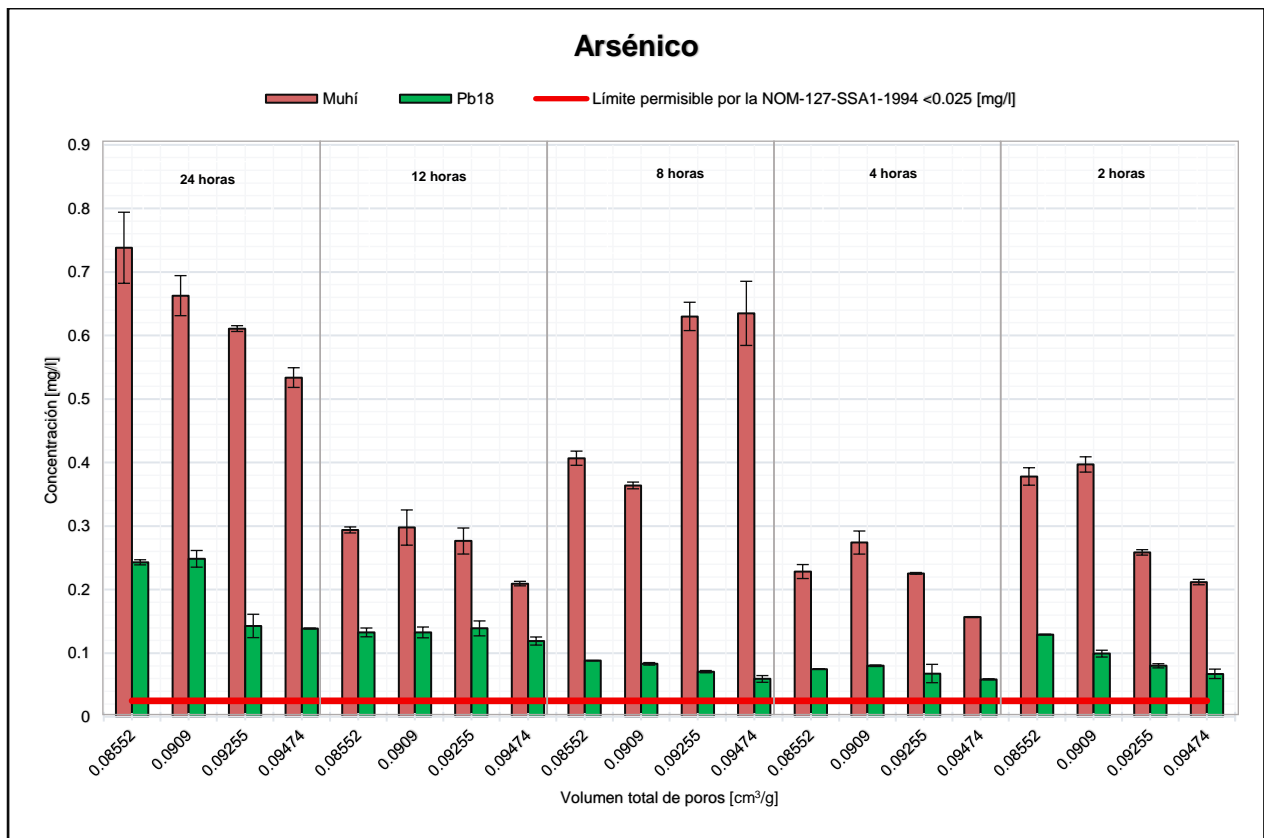


Figura 26. Remoción de arsénico para ambos pozos, expresado con respecto al volumen total de poros.

En esta gráfica se observa que el volumen total de poros es proporcional a la remoción para ambos pozos en todos los tiempos; es decir, a mayor volumen total de poro, mayor remoción. Con excepción del experimento en 8 horas para el pozo Muhi, debido a que la mejor remoción en este tiempo se da con $0.0909\text{ cm}^3/\text{g}$.

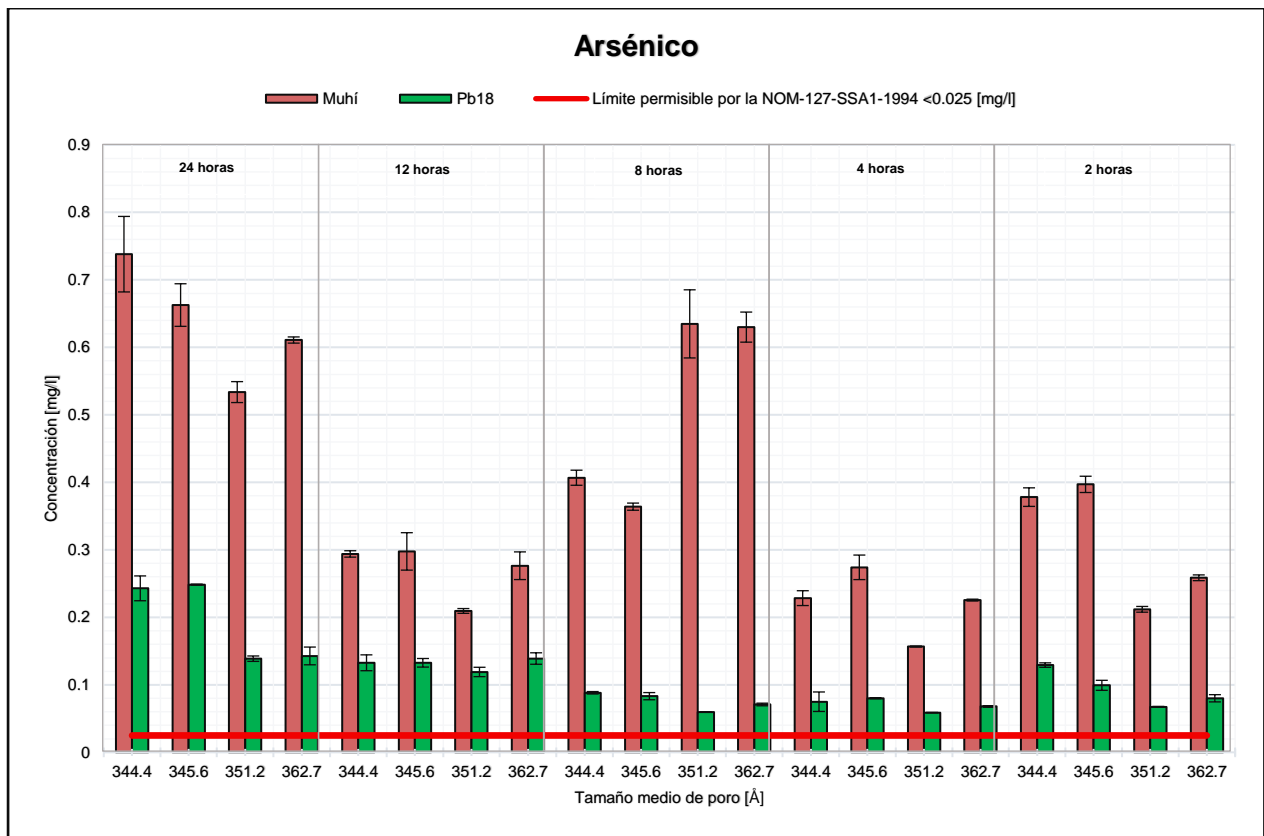


Figura 27. Remoción de arsénico para ambos pozos, expresado con respecto al tamaño medio de poro.

En la figura 27 se deduce que la mejor remoción se da en 351.2 Å. Con excepción del tiempo a 8 horas en el pozo Muhi donde la mejor remoción se da en los tamaños menores.

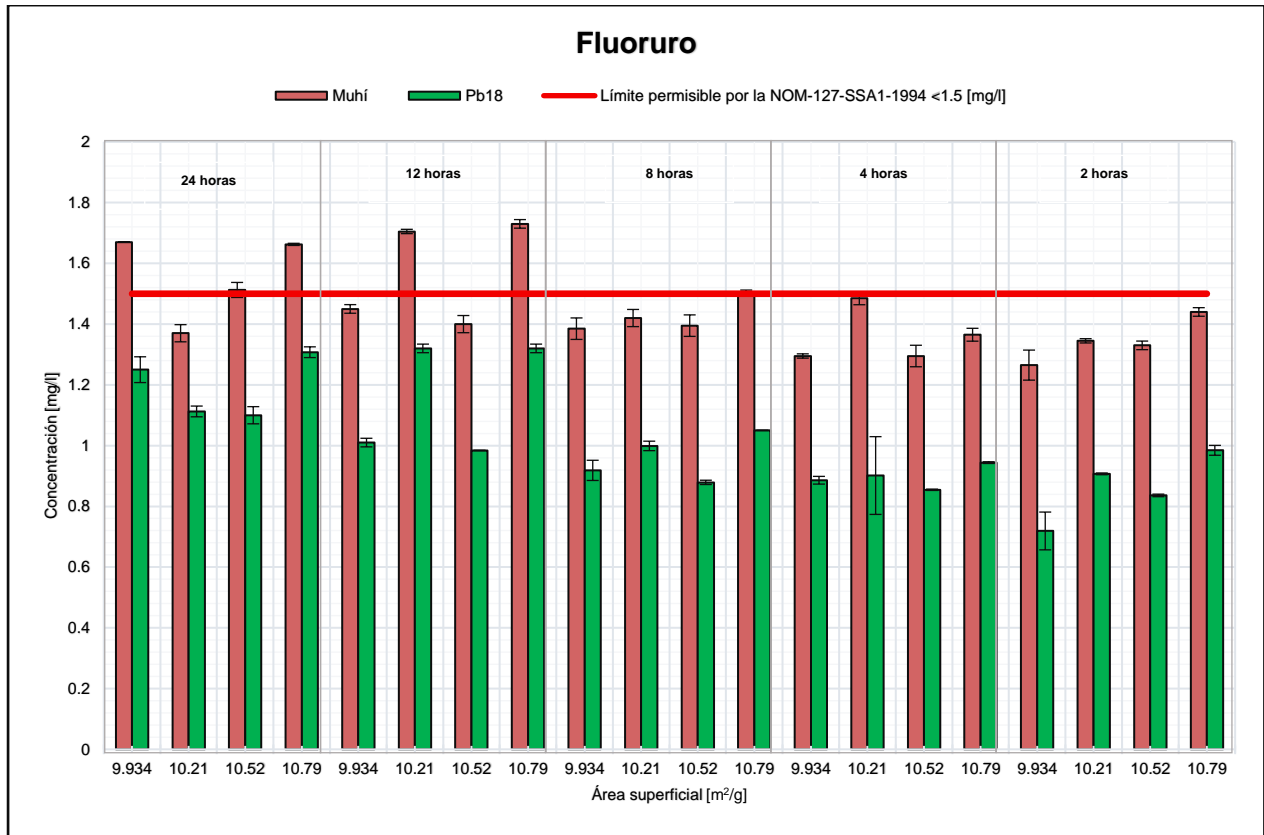


Figura 28. Remoción de fluoruro para ambos pozos, expresado con respecto al área superficial.

En la figura 28 se demuestra que la mejor remoción ocurre para la tercera área superficial; con excepción del bloque de 24 horas, donde ocurre a 10.21 m²/g y en 2 horas que ocurre a 9.934 m²/g.

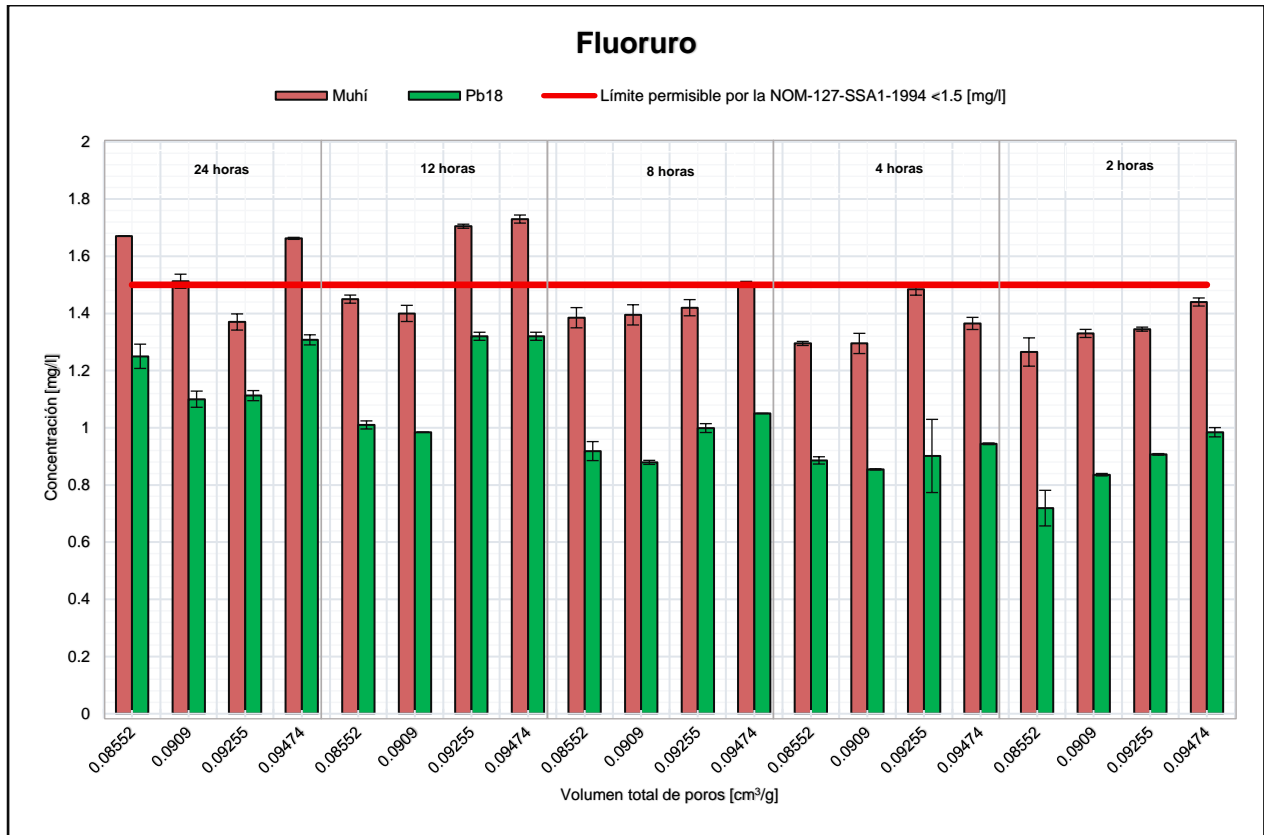


Figura 29. Remoción de fluoruro para ambos pozos, expresado con respecto al volumen total de poros.

La figura 29 indica que la mejor remoción se da a 0.0909 cm³/g; con excepción de 24 horas, donde se da a 0.09255 cm³/g, y a 2 horas en 0.08552 cm³/g.

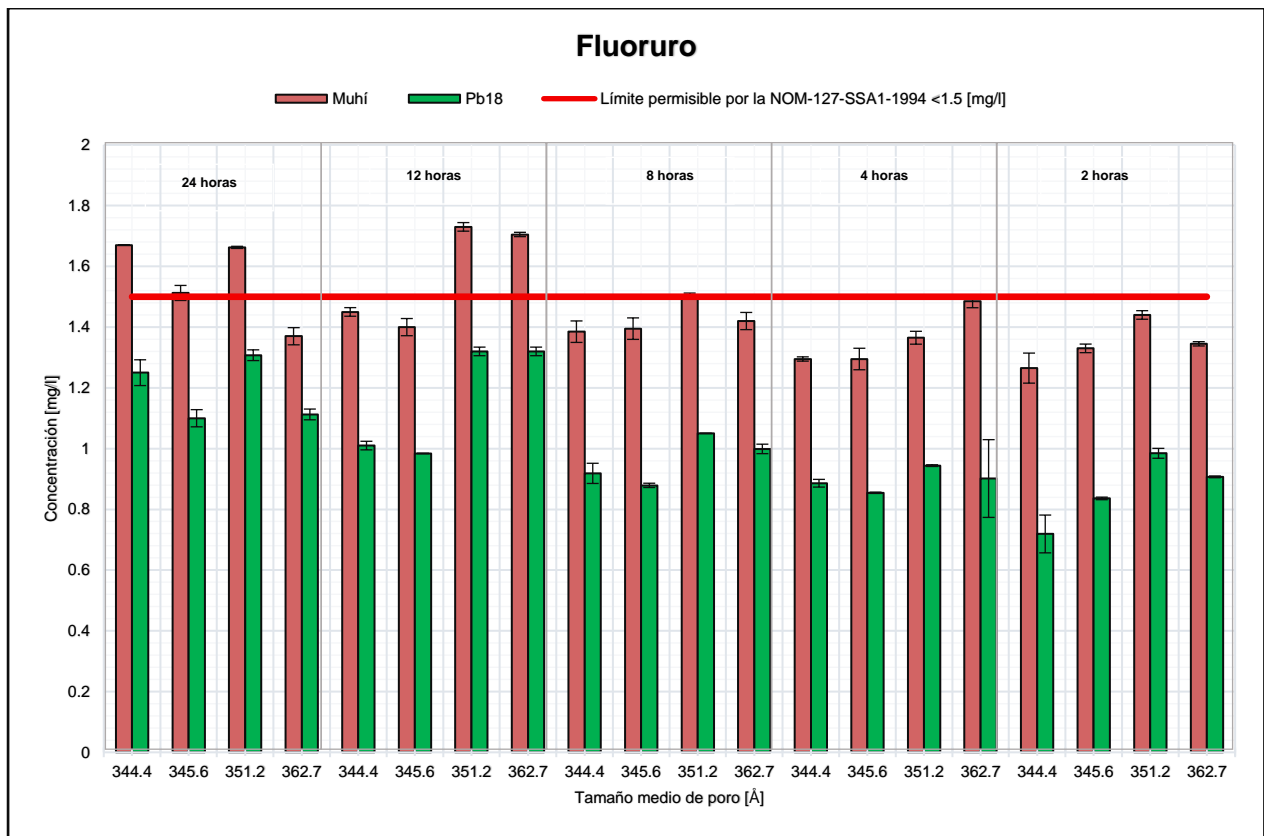


Figura 30. Remoción de fluoruro para ambos pozos, expresado con respecto al tamaño medio de poro.

En esta gráfica (Fig. 30) se observa que la mejor remoción se da en ambos pozos, en los dos primeros tamaños medios de poro (344.4 y 345.6 Å); con excepción del primer bloque de 24 horas, donde la mejor remoción se da en el tamaño medio de poro más grande (362.7 Å).

5.5. Discusión general

5.5.1. Tiempo de agitación

El tiempo de agitación es el factor principal que influye en la retención de los contaminantes mediante la roca caliza (KSS). Para ambos pozos la optimización del tiempo de agitación fue de 4 horas. Se observó una tendencia general: a menor tiempo de agitación, mayor remoción de ambos contaminantes, lo que indica que la retención de éstos se da en las primeras horas.

Es importante mencionar que la roca contiene arsénico (Sosa, 2019) y fluoruro debido a su origen geológico; por lo tanto, mientras menor interacción agua-roca en los tiempos evaluados en este experimento, menor la liberación de estos contaminantes al medio acuoso.

5.5.2. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula no resultó ser un factor determinante en el proceso de remoción para los dos contaminantes; pero cabe resaltar la siguiente tendencia general:

- Para arsénico: menor tamaño de partícula, mayor sorción.
- Para fluoruros: mayor tamaño de partícula, mayor sorción.

5.5.3. BET

El área superficial de las partículas de la roca caliza considera factores como son: imperfecciones propias de la roca, espacios intersticiales, defectos de impurezas, porosidad, fracturas, hendiduras, etc., que pueden ser sitios de sorción para la retención de iones. Dicho esto, el tamaño de partícula no es el único factor determinante para el área superficial; ya que, en sólidos porosos con una superficie interna mayor, en varios ordenes de magnitud a la superficie externa, ésta resulta ser la más relevante al determinar la superficie total del sólido. Esto explica nuestras diferencias de tamaño de partícula y área superficial.

A mayor volumen total de poro (que coincide con un tamaño medio de poro mayor) la retención de arsénico se ve favorecida en ambos pozos. Caso distinto sucede para

fluoruros, cuya remoción es favorecida a un menor volumen total de poros (que coincide con un tamaño medio de poro menor). Esto quizá se pueda explicar debido a la diferencia de radios iónicos entre arseniato y fluoruro, donde la movilidad de iones grandes se ve desfavorecida al cruzar tamaños de poro pequeños. La distancia interatómica As-O en el ion arseniato, de acuerdo con Bardelli *et al.* (2011), es $\sim 1.7 \text{ \AA}$; mientras que, para el fluoruro es de 1.36 \AA de acuerdo con Hayes *et al.* (2017).

5.5.4. Efectividad del método de remoción

El factor determinante en la remoción de arsénico y fluoruro es el tiempo, mientras que los factores secundarios resultan ser: el tamaño de partícula, área superficial, volumen de poro y tamaño medio de poro.

Griffin *et al.* (1986) sugiere que la mejor relación agua-roca es de 1:20 para estos experimentos, dicha relación no fue la óptima ya que la mejor relación fue 1:5 (20 g / 100 ml).

Dadas las características geoquímicas de la roca caliza, ésta posee arsénico (Sosa, 2019) y fluoruro (véase tabla 10, % de CaF_2) de origen. Pero es importante mencionar que las concentraciones de fluorita en la roca son órdenes de magnitud mayores comparadas con las de arsénico (no se determinó fase mineral de arsénico en DRX). Debido a esto, se explica que, a tamaños de partícula menores, se ve favorecida la solubilidad de fluoruro. Sin embargo, pese a las altas concentraciones de fluorita, fue posible llegar a un equilibrio termodinámico tal que: en el pozo Muhi (con una concentración de 2.25 mg/l de F^-) se potabilizó el agua para este elemento y en el caso del pozo Pb18 (con una concentración de 0.65 mg/l de F^-) se aportó una cantidad importante de este elemento al agua sin exceder la norma oficial mexicana para agua potable. Estos datos demuestran la viabilidad del método de remoción para este elemento.

Los resultados aportados en este trabajo (véase Fig.15), demuestran que los porcentajes de remoción de arsénico superan el 80% de retención de este elemento para ambos pozos.

6. Conclusiones

6.1. Generales

- Este método de remoción de contaminantes es efectivo, en ambos pozos y para ambos elementos.
- Se potabiliza el agua para fluoruros en ambos pozos.
- Se obtienen porcentajes de remoción de más del 80% para arsénico en ambos pozos.
- La roca KSS resulta ser un medio eficiente para la retención de As y F⁻.
- A menor tiempo de agitación, mayor remoción de ambos contaminantes.
- La relación agua-roca 1:5 (20 g/ 100 ml) es eficiente para la remoción de As y F⁻.
- El tamaño de partícula no es significativo en el proceso de sorción, siempre que este sea menor a 0.500 mm.
- La retención de F⁻ y As está influenciada (positivamente) por diferentes factores como el área superficial, tamaño de poro, volumen de poro, etc.

6.2. Particulares

- La mejor remoción de ambos contaminantes para ambos pozos se da a un tiempo de 4 horas.
- Aunque el tamaño de partícula no juega un papel importante en la retención de los iones, se concluye que para arsénico a menor tamaño de partícula mayor sorción, mientras que, para fluoruros a mayor tamaño de partícula en el rango estudiado, mayor sorción.
- A mayor volumen total de poro que coincide con mayor tamaño medio de poro se favorece la retención de arsénico en ambos pozos.
- A menor volumen total de poro que coincide con menor tamaño medio de poro se favorece la retención de fluoruro en ambos pozos.

6.3. Recomendaciones

- Realizar más experimentos batch con tiempos menores a dos horas para ver el comportamiento de retención de los contaminantes.
- Hacer experimentos con agua de diferente firma geoquímica.
- Reutilizar el sobrante de roca y ver hasta qué punto se alcanza la saturación.
- Del sedimento obtenido de la saturación, realizar estudios de DRX y Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para observar la posible precipitación de alguna fase mineral.
- Se recomienda realizar más experimentos (por ejemplo, isotermas de adsorción) para definir el mecanismo de retención de ambos iones, es decir determinar si es adsorción, precipitación, intercambio iónico o algún otro proceso geoquímico.
- Determinar con más experimentos la influencia que tienen otros iones (sulfatos, carbonatos y bicarbonatos) en la retención de arsénico y fluoruro en la roca.

Bibliografía

- **Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2003).** Toxicological profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- **Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2007).** Toxicological profile for Arsenic. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- **Alarcón, M.T., Montenegro, I., Romero, P., Martín, I.R. y Trejo, R. (2001).** Contenido de arsénico en el agua potable del valle del Guadiana, México. Ing. Hidr. en México XVI (4), 63-70.
- **Alarcón-Herrera, M. T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H. B., Gutierrez, M., Reyes-Gomez, V. M., Nuñez, D., Martín-Dominguez, I.R. y Sracek, O. (2013).** Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. Journal of Hazardous Materials. 262. 960-969.
- **Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P.; Selinus, O. (2013).** Essentials of Medical Geology. Revised Edition. Springer. International Medical Geology Association.
- **Amaya, A. y Fuentes, L. J. (2017).** Importancia de la geología en el proyecto de inversión minera de la mina Guadalupe ubicada en la comunidad de verdosas, Municipio de Zimapán, estado de Hidalgo. Tesis para obtener el grado de Ingeniero Geólogo. México. IPN.
- **APHA. (2005).** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC.
- **Appelo, C. A. J., y Postma, D. (2005).** Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd. Ed. Balkema, Rotterda.
- **Armienta, M. A., Rodríguez, R., Aguayo, A., Cenicerros, N., Villaseñor, G. (1997a).** Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, México. Hydrogeology Journal. 5(2). 39-46.

- **Armienta, M. A., Segovia, N. (2008).** Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environ Geochem Health*. 30. 345-353.
- **Armienta, M. A., Villasenor, G., Rodriguez, R., Ongley, L. K., y Mango, H. (2001).** The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapan Valley, Mexico. *Environmental geology*. 40(4-5). 571-581.
- **Armienta, M.A., Rodríguez, R., Cruz, O. (1997b).** Arsenic Content in Hair of People Exposed to Natural Arsenic Polluted Groundwater at Zimapán, México. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*9. 583-589.
- **Australian Drinking Water Guidelines. (2011).** Paper 6 National Water Quality Management Strategy. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra.
- **Ayoob, S., y Gupta, A. K. (2006).** Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36(6). 433-487.
- **Bardelli, F., Benvenuti, M., Costagliola, P., Di Benedetto, F., Lattanzi, P., Meneghini, C., Romanelli, M., Valenzano, L. (2011).** “Arsenic uptake by natural calcite: An XAS study”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 75. 3011-3023.
- **Bashash, M., Thomas, D., Hu, H., Martinez-Mier, E.A., Sanchez, B.N., Basu, N., Peterson, K.E., Ettinger, A.S., Wright, R., Zhang, Z., Liu, Y., Schnaas, L., Mercado-García, A., Téllez-Rojo, M.M., Hernández-Avila, M. (2017).** Prenatal fluoride exposure and cognitive outcomes in children at 4 and 6–12 years of age in Mexico. *Environ Health Perspect*. 125. 9. 097017.
- **Carrasco-Velázquez, B. E., Martínez-Hernández, E., y Ramírez-Arriaga, E. (2009).** Estratigrafía de la Formación El Morro del Paleoceno-Eoceno en Zimapán, Hidalgo. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 61(3). 403-417.
- **Carrillo-Martínez, M. (1981).** Contribución al estudio geológico del Macizo Calcáreo El Doctor, Querétaro: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 5(1). 25-29.
- **Carrillo-Martínez, M. (2000).** Hoja Zimapán, con Resumen de la geología de la hoja Zimapán, estado de Hidalgo: Universidad Nacional Autónoma de México,

Instituto de Geología, Carta Geológica de México, escala 1:100,000, mapa con texto explicativo.

- **Carrillo-Martínez, M., y Suter-Cargneluti, M. (1982).** Tectónica de los alrededores de Zimapán, Hidalgo y Querétaro, Libro Guía de la excursión geológica a la región de Zimapán y áreas circundantes, estados de Hidalgo y Querétaro, Hidalgo, México. VI Convención Geológica Nacional: México, DF, Sociedad Geológica Mexicana.1-20.
- **Chakraborti, D., Rahman, M.M., Mukherjee, A., Alauddin, M., Hassan, M., Dutta, R.N., Pati, S., Mukherjee, S.C., Roy, S., Quamruzzman, Q. (2015).** Groundwater arsenic contamination in Bangladesh-21 years of research. J. Trace Elem. Med. Biol. 31. 237-248.
- **Chang, R. (2010).** Química, 10ma edición McGraw Hill. México.
- **Ciminelli V.S.T., Caldeira C.L., Cordeiro S.G., Pinto de Carvalho R., MüllerK., Silva Dantas S., Duarte G., Teixeira M.C., Pantuzzo L.F. (2009).** Especiación de arsénico en muestras acuosas y sólidas por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y Raman, espectroscopía de absorción de rayos X y extracción secuencial, Litter M.I., Armienta M.A., Farías S.S. (eds.) En IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos, CYTED, Argentina, Capítulo 11.
- **COGUANOR NGO 29001 AGUA POTABLE. (1985).**http://www.ada2.org/sala-prensa/publicaciones/doc_view/28-coguanor-29001-99 (consultada el 01 de mayo de 2018).
- **Cornejo L., Acarapi J. (2009).** Espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, Litter M.I., Armienta M.A., Farías S.S. (eds.) En IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos, CYTED, Argentina, Capítulo 9.
- **CPE INEN 005-9-1: Código Ecuatoriano de la construcción C.E.C. (1997).**<https://archive.org/details/ec.cpe.5.9.2.1997/page/n1> (consultada el 01 de mayo de 2019).

- **Dahlgren, C.B. (1987).** Minas históricas de la República Mexicana; revista de las minas descubiertas en los tres últimos siglos. México, Oficina Tipográfica de la Secretaría de Fomento.
- **Dissanayake, C. B. (1991).** The fluoride problem in the groundwater of Sri Lanka—environmental management and health. *Int. J. Environ. Stud.* 38. 137–156.
- **EPA (Environmental Protection Agency). (2012).** Edition of the drinking water standards and health advisories. Environmental Protection Agency (EPA/822-S-12-001). Washington, DC, USA.
- **Fitz-Díaz, E., Lawton, T. F., Juárez-Arriaga, E., & Chávez-Cabello, G. (2018).** The Cretaceous-Paleogene Mexican orogen: Structure, basin development, magmatism and tectonics. *Earth-Science Reviews.* 183. 56-84.
- **Fleischer, M., y Robinson, W. O. (1963).** Some problems of the geochemistry of fluorine. In: D.M. Shaw *Studies in analytical geochemistry.* University of Toronto Press Toronto, Ont. 6. 58-75.
- **Gerhard, P. (1972).** A guide to the Historical Geography of New Spain. Cambridge University Press.
- **Gregg, S. J., y Sing, K. S. W. (1982).** Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press. 195-197.
- **Griffin, R.A., Sack, W.A., Roy W.R., Ainsworth, C., Krapac, I.G. (1986).** Batch type 24-h distribution ratio for contaminant adsorption by soil materials. Hazardous and industrial solid waste testing and disposal: Sixth Volume, ASTM publication. Code Number 04-9333000-16 Philadelphia, pp. 390-408.
- **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. (2017).** Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario.
- **Hausberger, B. (1995).** La minería novohispana vista a través de los libros de cargo y data de la real hacienda (1761-1767). *Estudios de historia novohispana.* 15. 35-66.
- **Hayes, T.S., Miller, M.M., Orris, G.J., and Piatak, N.M. (2017).** Fluorine, chap. G of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds.,

Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. G1–G80.

- **Huq, M.E., Fahad, S., Shao, Z., Sarven, M.S., Al-Huqail, A.A., Siddiqui, M.H., Rahman, M.H., Khan, I.A., Alam, M., Saeed, M., Rauf, A., Basir, A., Jamal. y Khan, S.U. (2019).** Alta contaminación por arsénico y presencia de otros metales traza en el agua potable del distrito de Kushtia, Bangladesh. *Revista de gestión ambiental.* 242. 199-209.
- **INEGI. (2009).** Prontuario de información geográfica del municipio de Zimapán, Hidalgo. Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
- **Labastida, I. (2014).** Evaluación de un sistema basado en rocas calizas, para tratar el drenaje ácido de mina en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo. Tesis de Doctorado en Ciencias de la Tierra. México. UNAM.
- **Langmuir, I. (1918).** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society.* 40(9). 1361-1403.
- **Litter, M. I., Armienta, M. A., y Farías, S. (2009).** Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. IBEROARSEN, CYTED, Buenos Aires.
- **López-Doncel, R., (2002).** Estudios estratigráficos y deposicionales de la Formación Soyatal (Turoniano), en la Sierra de Álvarez y Sierra del Coro, porción centro-occidental del estado de San Luis Potosí (resumen), en XVI Convención Geológica Nacional, Puerto Vallarta, Jalisco: México, D.F., Sociedad Geológica Mexicana. 335-336.
- **Maithani, P. B., Gurjar, R., Banerjee, R., Balaji, B. K., Ramachandran, S., y Singh, R. (1998).** Anomalous fluoride in groundwater from western part of Sirohi district, Rajasthan and its crippling effects on human health. *Current Science.* 773-777.
- **Merkel, B. J., Planer-Friedrich, B., y Nordstrom, D. K. (2005).** Groundwater geochemistry. A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. 2.

- **Mestrinho, S. SP (1994).** Fundamentos de la Hidrogeoquímica, en Congreso Latino Americano de Hidrología Subterránea. Santiago: ALHSUD.
- **Micete, F. S. (2005).** Diseño de una planta piloto basada en adsorción en rocas calizas para el tratamiento del agua contaminada con arsénico del pozo Zimapán, en el municipio de Zimapán, Hidalgo. Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales. México. UAM.
- **Molina, A. (2019).** Geoquímica y distribución de Sb en jales del distrito minero de Zimapán, Hidalgo. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Tierra. México. UNAM.
- **Morales, I., Rodríguez, R., Armienta, M. A., y Villanueva, R. E. (2015).** The origin of groundwater arsenic and fluorine in a volcanic sedimentary basin in central Mexico: a hydrochemistry hypothesis. Hydrogeology journal. 24(4). 1029-1044.
- **Murguía, A. (1979).** Relación de las minas de Zimapán. Papeles de Nueva España. 2ª Serie, en Francisco del Paso y Troncoso. Relaciones Geográficas de México. México, Editorial Cosmos.
- **NB 512 IBNORCA NORMA BOLIVIANA. (2010).**http://www.anesapa.org/wp-content/uploads/2014/07/NB512AP_Requisitos-ene2011.pdf(consultada el 01 de mayo de 2019).
- **NOM-127-SSA1-2000 (2000).**<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html> (consultada el 01 de mayo de 2019).
- **NORMA CHILENA OFICIAL. (1984).**<http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/e/cd-cagua/ref/text/42.pdf> (consultada el 01 de mayo de 2019).
- **NORMA SALVADOREÑA OBLIGATORIA NSO 13.07.01:08. (2009).**http://usam.salud.gob.sv/archivos/pdf/normas/NORMA_AGUA_POTABLE_2_a.pdf (consultada el 01 de mayo de 2019).
- **Ortiz, D., Castro, L., Turrubiarres, F., Milan, J., y Diaz-Barriga, F. (1998).** Assessment of the exposure to fluoride from drinking water in Durango, Mexico, using a geographic information system. Fluoride. 31.183–187.

- **Pokhrel, D., Bhandari, B. S., y Viraraghavan, T. (2009).** Arsenic contamination of groundwater in the Terai region of Nepal: an overview of health concerns and treatment options. *Environment International*. 35(1). 157-161.
- **Romero, F. (2000).** Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo. Tesis de Maestría en Ciencias. Instituto de Geofísica. México. UNAM.
- **Sánchez, A. y Sánchez, M. T. (1991).** Zimapán, Hidalgo: Panorama Geográfico-Económico de la actividad Minera en 1990. *Revista Geográfica*. 5-30.
- **Sosa, A. S. (2019).** Aplicación de rocas calizas para la remediación de acuíferos contaminados. Tesis de Maestría en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geofísica. México. UNAM. [En revisión]
- **Tapia, J., Murray, J., Ormachea, M., Tirado, N., y Nordstrom, D. K. (2019).** Origin, distribution, and geochemistry of arsenic in the Altiplano-Puna plateau of Argentina, Bolivia, Chile, and Perú. *Science of The Total Environment*. 678. 309-325.
- **Turner, B.D., Binning, P., Stipp, S.L.S. (2005).** Fluoride removal by calcite: evidencie for fluoride precipitation and surface adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 39. 9561-9568.
- **Vázquez, P., Hernández, A., Muñoz, S. (2016).** Fluoruro, medio ambiente y salud. *Revista de educación, cooperación y bienestar social*. 9
- **Wang, L., Huang, J. (1994).** Chronic arsenism from drinking water in some areas of Xinjiang, China. In: Nriagu, J.O. (Ed.), *Arsenic in the Environment, Part II: Human Health and Ecosystem Effects*. John Wiley, New York, pp. 159–172.
- **Wilson, B. W., Hernández, J.P., Meave, E. (1955).** Un banco calizo del Cretácico en la parte oriental del estado de Querétaro, México: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 18.1-10.
- **World Health Organization (WHO). (2017).** *Guidelines for Drinking Water Quality. Recommendations*. Fourth ed. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

ANEXOS

ANEXO 1: Peso en gramos del sólido (roca KSS) para pruebas batch

Muestra	Tamaño	Pozo	Tiempo (horas)	Clave (botella)	Peso (gramos)
1	1	A	24	1A-As-24	20.0231
				1A-F-24	
2	1	A*	24	1A*-As-24	20.0057
				1A*-F-24	
3	1	B	24	1B-As-24	20.0051
				1B-F-24	
4	1	B*	24	1B*-As-24	20.0306
				1B*-F-24	
5	2	A	24	2A-As-24	20.0038
				2A-F-24	
6	2	A*	24	2A*-As-24	20.0020
				2A*-F-24	
7	2	B	24	2B-As-24	20.0403
				2B-F-24	
8	2	B*	24	2B*-As-24	20.0138
				2B*-F-24	
9	3	A	24	3A-As-24	20.0058
				3A-F-24	
10	3	A*	24	3A*-As-24	20.0346
				3A*-F-24	
11	3	B	24	3B-As-24	20.0159
				3B-F-24	
12	3	B*	24	3B*-As-24	20.0040
				3B*-F-24	
13	4	A	24	4A-As-24	20.0070
				4A-F-24	
14	4	A*	24	4A*-As-24	20.0108
				4A*-F-24	
15	4	B	24	4B-As-24	20.0252
				4B-F-24	
16	4	B*	24	4B*-As-24	20.0166
				4B*-F-24	
17	1	A	12	1A-As-12	20.0248
				1A-F-12	
18	1	A*	12	1A*-As-12	20.0046
				1A*-F-12	
19	1	B	12	1B-As-12	20.0176
				1B-F-12	
20	1	B*	12	1B*-As-12	20.0322
				1B*-F-12	
21	2	A	12	2A-As-12	20.0279
				2A-F-12	
22	2	A*	12	2A*-As-12	20.0090
				2A*-F-12	
23	2	B	12	2B-As-12	20.0088
				2B-F-12	
24	2	B*	12	2B*-As-12	20.0055
				2B*-F-12	
25	3	A	12	3A-As-12	20.0063
				3A-F-12	
26	3	A*	12	3A*-As-12	20.0045
				3A*-F-12	
27	3	B	12	3B-As-12	20.0029
				3B-F-12	
28	3	B*	12	3B*-As-12	20.0078
				3B*-F-12	
29	4	A	12	4A-As-12	20.0030

				4A-F ⁻ -12	
30	4	A*	12	4A*-As-12	20.0020
				4A*-F ⁻ -12	
31	4	B	12	4B-As-12	20.0035
				4B-F ⁻ -12	
32	4	B*	12	4B*-As-12	20.0078
				4B*-F ⁻ -12	
33	1	A	4	1A-As-4	20.0063
				1A-F ⁻ -4	
34	1	A*	4	1A*-As-4	20.0078
				1A*-F ⁻ -4	
35	1	B	4	1B-As-4	20.0026
				1B-F ⁻ -4	
36	1	B*	4	1B*-As-4	20.0000
				1B*-F ⁻ -4	
37	2	A	4	2A-As-4	20.0080
				2A-F ⁻ -4	
38	2	A*	4	2A*-As-4	20.0015
				2A*-F ⁻ -4	
39	2	B	4	2B-As-4	20.0035
				2B-F ⁻ -4	
40	2	B*	4	2B*-As-4	20.0088
				2B*-F ⁻ -4	
41	3	A	4	3A-As-4	20.0406
				3A-F ⁻ -4	
42	3	A*	4	3A*-As-4	20.0334
				3A*-F ⁻ -4	
43	3	B	4	3B-As-4	20.0523
				3B-F ⁻ -4	
44	3	B*	4	3B*-As-4	20.0700
				3B*-F ⁻ -4	
45	4	A	4	4A-As-4	20.0446
				4A-F ⁻ -4	
46	4	A*	4	4A*-As-4	20.0540
				4A*-F ⁻ -4	
47	4	B	4	4B-As-4	20.0413
				4B-F ⁻ -4	
48	4	B*	4	4B*-As-4	20.0418
				4B*-F ⁻ -4	
49	1	A	8	1A-As-8	20.0412
				1A-F ⁻ -8	
50	1	A*	8	1A*-As-8	20.0436
				1A*-F ⁻ -8	
51	1	B	8	1B-As-8	20.0084
				1B-F ⁻ -8	
52	1	B*	8	1B*-As-8	20.0018
				1B*-F ⁻ -8	
53	2	A	8	2A-As-8	20.0098
				2A-F ⁻ -8	
54	2	A*	8	2A*-As-8	20.0267
				2A*-F ⁻ -8	
55	2	B	8	2B-As-8	20.0050
				2B-F ⁻ -8	
56	2	B*	8	2B*-As-8	20.0090
				2B*-F ⁻ -8	
57	3	A	8	3A-As-8	20.0214
				3A-F ⁻ -8	
58	3	A*	8	3A*-As-8	20.0284
				3A*-F ⁻ -8	

59	3	B	8	3B-As-8	20.0008
				3B-F ⁻ -8	
60	3	B*	8	3B*-As-8	20.0075
				3B*-F ⁻ -8	
61	4	A	8	4A-As-8	20.0085
				4A-F ⁻ -8	
62	4	A*	8	4A*-As-8	20.0224
				4A*-F ⁻ -8	
63	4	B	8	4B-As-8	20.0069
				4B-F ⁻ -8	
64	4	B*	8	4B*-As-8	20.0138
				4B*-F ⁻ -8	
65	1	A	2	1A-As-2	20.0018
				1A-F ⁻ -2	
66	1	A*	2	1A*-As-2	20.0104
				1A*-F ⁻ -2	
67	1	B	2	1B-As-2	20.0054
				1B-F ⁻ -2	
68	1	B*	2	1B*-As-2	20.0080
				1B*-F ⁻ -2	
69	2	A	2	2A-As-2	20.0055
				2A-F ⁻ -2	
70	2	A*	2	2A*-As-2	20.0009
				2A*-F ⁻ -2	
71	2	B	2	2B-As-2	20.0092
				2B-F ⁻ -2	
72	2	B*	2	2B*-As-2	20.0251
				2B*-F ⁻ -2	
73	3	A	2	3A-As-2	20.0005
				3A-F ⁻ -2	
74	3	A*	2	3A*-As-2	20.0424
				3A*-F ⁻ -2	
75	3	B	2	3B-As-2	20.0143
				3B-F ⁻ -2	
76	3	B*	2	3B*-As-2	20.0065
				3B*-F ⁻ -2	
77	4	A	2	4A-As-2	20.0005
				4A-F ⁻ -2	
78	4	A*	2	4A*-As-2	20.0023
				4A*-F ⁻ -2	
79	4	B	2	4B-As-2	20.0130
				4B-F ⁻ -2	
80	4	B*	2	4B*-As-2	20.0130
				4B*-F ⁻ -2	

**ANEXO 2: Concentración de arsénico en mg/l para el pozo Muhi y pozo Pb18
(sin estadística)**

Arsénico					
Pozo MUHI			Pozo Pb18		
Clave	Muestra	Concentración[mg/l]	Clave	Muestra	Concentración[mg/l]
1A-As-24	1	0.5447	1B-As-24	3	0.1359
1A*-As-24	2	0.5228	1B*-As-24	4	0.1416
2A-As-24	5	0.6141	2B-As-24	7	0.1521
2A*-As-24	6	0.6076	2B*-As-24	8	0.1336
3A-As-24	9	0.7776	3B-As-24	11	0.2300
3A*-As-24	10	0.6985	3B*-As-24	12	0.2560
4A-As-24	13	0.6404	4B-As-24	15	0.2490
4A*-As-24	14	0.6850	4B*-As-24	16	0.2480
1A-As-12	17	0.2070	1B-As-12	19	0.1240
1A*-As-12	18	0.2120	1B*-As-12	20	0.1142
2A-As-12	21	0.2910	2B-As-12	23	0.1330
2A*-As-12	22	0.2620	2B*-As-12	24	0.1450
3A-As-12	25	0.2973	3B-As-12	27	0.1410
3A*-As-12	26	0.2906	3B*-As-12	28	0.1244
4A-As-12	29	0.3173	4B-As-12	31	0.1372
4A*-As-12	30	0.2781	4B*-As-12	32	0.1282
1A-As-8	49	0.5991	1B-As-8	51	0.0593
1A*-As-8	50	0.6705	1B*-As-8	52	0.0596
2A-As-8	53	0.6458	2B-As-8	55	0.0723
2A*-As-8	54	0.6143	2B*-As-8	56	0.0695
3A-As-8	57	0.3990	3B-As-8	59	0.0895
3A*-As-8	58	0.4148	3B*-As-8	60	0.0870
4A-As-8	61	0.3678	4B-As-8	63	0.0795
4A*-As-8	62	0.3603	4B*-As-8	64	0.0870
1A-As-4	33	0.1573	1B-As-4	35	0.0591
1A*-As-4	34	0.1563	1B*-As-4	36	0.0587
2A-As-4	37	0.2266	2B-As-4	39	0.0688
2A*-As-4	38	0.2247	2B*-As-4	40	0.0671
3A-As-4	41	0.2363	3B-As-4	43	0.0648
3A*-As-4	42	0.2207	3B*-As-4	44	0.0852
4A-As-4	45	0.2613	4B-As-4	47	0.0808
4A*-As-4	46	0.2870	4B*-As-4	48	0.0796
1A-As-2	65	0.2089	1B-As-2	67	0.0671
1A*-As-2	66	0.2149	1B*-As-2	68	0.0679
2A-As-2	69	0.2617	2B-As-2	71	0.0839
2A*-As-2	70	0.2556	2B*-As-2	72	0.0763
3A-As-2	73	0.3684	3B-As-2	75	0.1270
3A*-As-2	74	0.3879	3B*-As-2	76	0.1316
4A-As-2	77	0.4056	4B-As-2	79	0.0940
4A*-As-2	78	0.3885	4B*-As-2	80	0.1045

ANEXO 3: Concentración de fluoruro en mg/l para el pozo Muhi y para el pozo Pb18 (sin estadística)

FLUORUROS [mg/l]			
MUHI		Pb18	
Clave	Concentración[mg/l]	Clave	Concentración[mg/l]
1A-F ⁻ -24	1.66	1B-F ⁻ -24	1.32
1A*-F ⁻ -24	1.67	1B*-F ⁻ -24	1.30
2A-F ⁻ -24	1.35	2B-F ⁻ -24	1.10
2A*-F ⁻ -24	1.39	2B*-F ⁻ -24	1.13
3A-F ⁻ -24	1.67	3B-F ⁻ -24	1.28
3A*-F ⁻ -24	1.67	3B*-F ⁻ -24	1.22
4A-F ⁻ -24	1.53	4B-F ⁻ -24	1.08
4A*-F ⁻ -24	1.50	4B*-F ⁻ -24	1.12
1A-F ⁻ -12	1.74	1B-F ⁻ -12	1.31
1A*-F ⁻ -12	1.72	1B*-F ⁻ -12	1.33
2A-F ⁻ -12	1.70	2B-F ⁻ -12	1.33
2A*-F ⁻ -12	1.71	2B*-F ⁻ -12	1.31
3A-F ⁻ -12	1.44	3B-F ⁻ -12	1.00
3A*-F ⁻ -12	1.46	3B*-F ⁻ -12	1.02
4A-F ⁻ -12	1.38	4B-F ⁻ -12	0.98
4A*-F ⁻ -12	1.42	4B*-F ⁻ -12	0.98
1A-F ⁻ -8	1.51	1B-F ⁻ -8	1.05
1A*-F ⁻ -8	1.50	1B*-F ⁻ -8	1.05
2A-F ⁻ -8	1.44	2B-F ⁻ -8	0.99
2A*-F ⁻ -8	1.40	2B*-F ⁻ -8	1.01
3A-F ⁻ -8	1.41	3B-F ⁻ -8	0.90
3A*-F ⁻ -8	1.36	3B*-F ⁻ -8	0.94
4A-F ⁻ -8	1.42	4B-F ⁻ -8	0.88
4A*-F ⁻ -8	1.37	4B*-F ⁻ -8	0.87
1A-F ⁻ -4	1.38	1B-F ⁻ -4	0.95
1A*-F ⁻ -4	1.35	1B*-F ⁻ -4	0.94
2A-F ⁻ -4	1.50	2B-F ⁻ -4	0.99
2A*-F ⁻ -4	1.47	2B*-F ⁻ -4	0.81
3A-F ⁻ -4	1.29	3B-F ⁻ -4	0.88
3A*-F ⁻ -4	1.30	3B*-F ⁻ -4	0.90
4A-F ⁻ -4	1.27	4B-F ⁻ -4	0.86
4A*-F ⁻ -4	1.32	4B*-F ⁻ -4	0.85
1A-F ⁻ -2	1.45	1B-F ⁻ -2	0.97
1A*-F ⁻ -2	1.43	1B*-F ⁻ -2	1.00
2A-F ⁻ -2	1.34	2B-F ⁻ -2	0.91
2A*-F ⁻ -2	1.35	2B*-F ⁻ -2	0.91
3A-F ⁻ -2	1.30	3B-F ⁻ -2	0.76
3A*-F ⁻ -2	1.23	3B*-F ⁻ -2	0.68
4A-F ⁻ -2	1.34	4B-F ⁻ -2	0.84
4A*-F ⁻ -2	1.32	4B*-F ⁻ -2	0.83

**ANEXO 4: Concentración y porcentaje de remoción de arsénico para el pozo Muhí
(con estadística)**

Arsénico				
Pozo MUHI			Datos estadísticos	
Clave	Concentración[mg/l]	% Remoción	Varianza	Desviación estándar
1A-As-24	0.5337	57.9339	0.0002	0.0155
2A-As-24	0.6109	51.8535	0.0000	0.0046
3A-As-24	0.7381	41.8309	0.0031	0.0559
4A-As-24	0.6627	47.7695	0.0010	0.0315
1A-As-12	0.2095	83.4883	0.0000	0.0035
2A-As-12	0.2765	78.2078	0.0004	0.0205
3A-As-12	0.2940	76.8324	0.0000	0.0047
4A-As-12	0.2977	76.5369	0.0008	0.0277
1A-As-8	0.6348	49.9675	0.0025	0.0505
2A-As-8	0.6300	50.3468	0.0005	0.0223
3A-As-8	0.4069	67.9343	0.0001	0.0112
4A-As-8	0.3640	71.3115	0.0000	0.0053
1A-As-4	0.1568	87.6438	0.0000	0.0007
2A-As-4	0.2256	82.2194	0.0000	0.0013
3A-As-4	0.2285	81.9928	0.0001	0.0110
4A-As-4	0.2741	78.3969	0.0003	0.0182
1A-As-2	0.2119	83.2992	0.0000	0.0042
2A-As-2	0.2586	79.6166	0.0000	0.0043
3A-As-2	0.3781	70.1982	0.0002	0.0138
4A-As-2	0.3970	68.7086	0.0001	0.0121

**ANEXO 5: Concentración y porcentaje de remoción de arsénico para el pozo Pb18
(con estadística)**

Arsénico				
Pozo Pb18			Datos estadísticos	
Clave	Concentración[mg/l]	% Remoción	Varianza	Desviación estándar
1B-As-24	0.1388	71.1237	2E-05	0.0040
2B-As-24	0.1429	70.2761	2E-04	0.0131
3B-As-24	0.2430	49.4382	3E-04	0.0184
4B-As-24	0.2485	48.2938	5E-07	0.0007
1B-As-12	0.1191	75.2185	5E-05	0.0069
2B-As-12	0.1390	71.0778	7E-05	0.0085
3B-As-12	0.1327	72.3913	1E-04	0.0118
4B-As-12	0.1327	72.3939	4E-05	0.0064
1B-As-8	0.0594	87.6332	3E-08	0.0002
2B-As-8	0.0709	85.2455	4E-06	0.0020
3B-As-8	0.0883	81.6334	3E-06	0.0018
4B-As-8	0.0832	82.6852	3E-05	0.0053
1B-As-4	0.0589	87.7424	6E-08	0.0003
2B-As-4	0.0680	85.8562	1E-06	0.0012
3B-As-4	0.0750	84.3924	2E-04	0.0144
4B-As-4	0.0802	83.3156	6E-07	0.0008
1B-As-2	0.0675	85.9613	3E-07	0.0006
2B-As-2	0.0801	83.3313	3E-05	0.0053
3B-As-2	0.1293	73.0961	1E-05	0.0033
4B-As-2	0.0993	79.3435	6E-05	0.0074

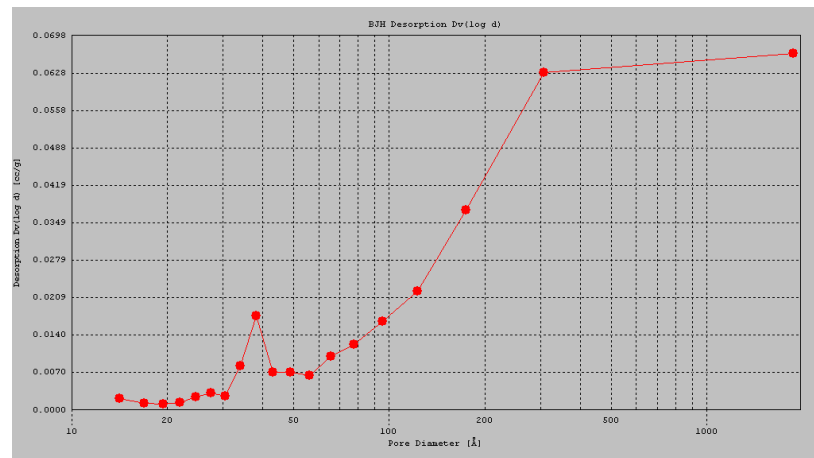
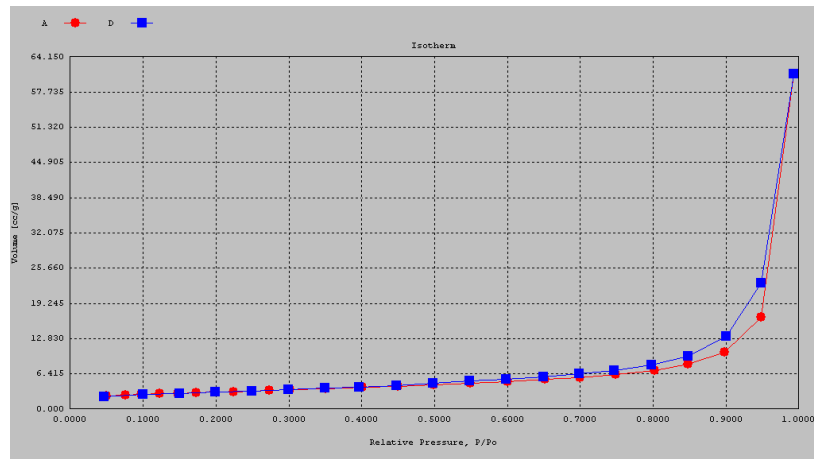
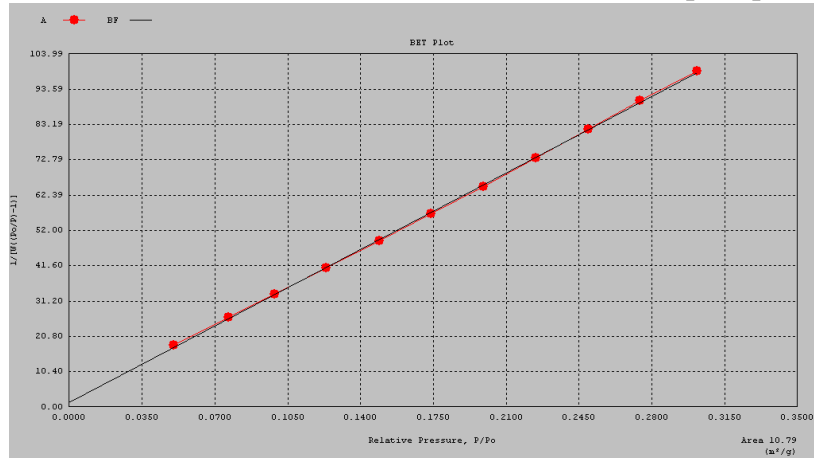
**ANEXO 6: Concentración y porcentaje de remoción de fluoruro para el pozo Muhi
(con estadística)**

Fluoruros				
Pozo MUHI			Datos estadísticos	
Clave	Concentración[mg/l]	% Remoción	Varianza	Desviación estándar
1A-F ⁻ -24	1.66	26.27	1E-05	0.00
2A-F ⁻ -24	1.37	39.25	8E-04	0.03
3A-F ⁻ -24	1.67	25.94	0E+00	0.00
4A-F ⁻ -24	1.51	32.93	6E-04	0.02
1A-F ⁻ -12	1.73	23.28	2E-04	0.01
2A-F ⁻ -12	1.71	24.39	5E-05	0.01
3A-F ⁻ -12	1.45	35.70	2E-04	0.01
4A-F ⁻ -12	1.40	37.92	8E-04	0.03
1A-F ⁻ -8	1.51	33.26	5E-05	0.01
2AF ⁻ -8	1.42	37.03	8E-04	0.03
3A-F ⁻ -8	1.39	38.58	1E-03	0.04
4A-F ⁻ -8	1.40	38.14	1E-03	0.04
1A-F ⁻ -4	1.37	39.47	5E-04	0.02
2A-F ⁻ -4	1.49	34.15	5E-04	0.02
3A-F ⁻ -4	1.30	42.57	5E-05	0.01
4A-F ⁻ -4	1.30	42.57	1E-03	0.04
1A-F ⁻ -2	1.44	36.14	2E-04	0.01
2A-F ⁻ -2	1.35	40.35	5E-05	0.01
3A-F ⁻ -2	1.27	43.90	2E-03	0.05
4A-F ⁻ -2	1.33	41.02	2E-04	0.01

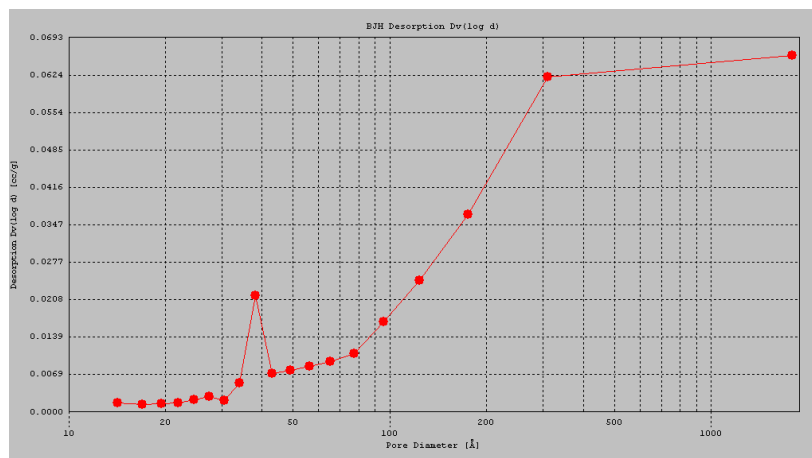
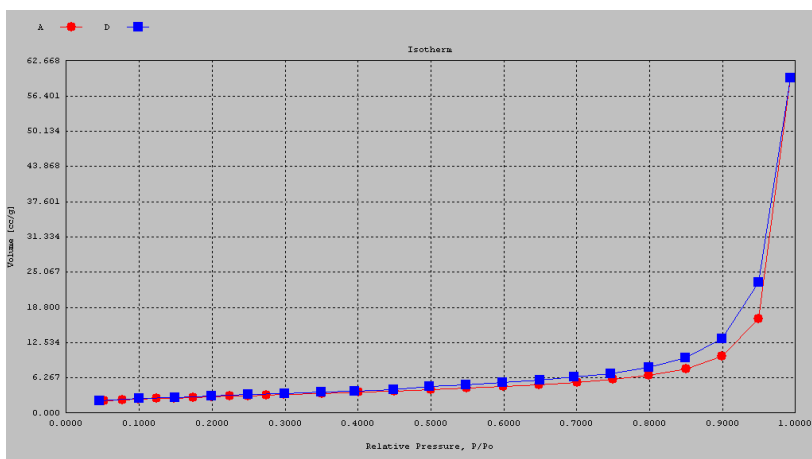
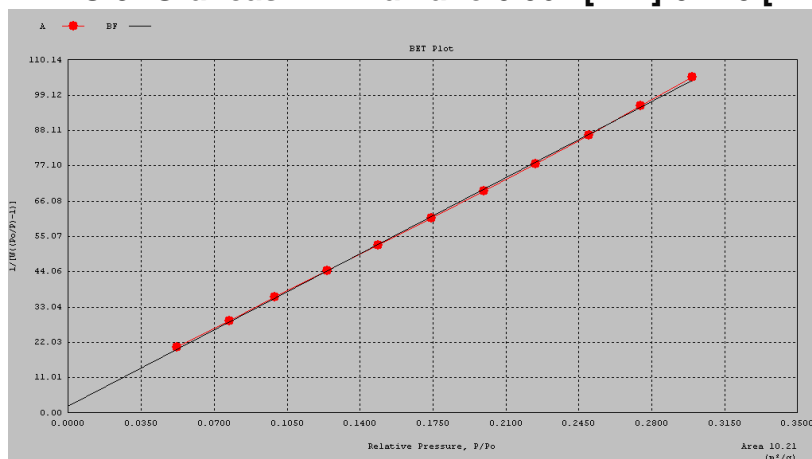
**ANEXO 7: Concentración y porcentaje de remoción de fluoruro para el pozo Pb18
(con estadística)**

Fluoruros				
Pozo Pb18			Datos estadísticos	
Clave	Concentración[mg/l]	% Remoción	Varianza	Desviación estándar
1B-F ⁻ -24	1.31	-102.24	0.00	0.02
2B-F ⁻ -24	1.11	-72.08	0.00	0.02
3B-F ⁻ -24	1.25	-93.35	0.00	0.04
4B-F ⁻ -24	1.10	-70.15	0.00	0.03
1B-F ⁻ -12	1.32	-104.18	0.00	0.01
2B-F ⁻ -12	1.32	-104.18	0.00	0.01
3B-F ⁻ -12	1.01	-56.23	0.00	0.01
4B-F ⁻ -12	0.98	-52.20	0.00	0.00
1B-F ⁻ -8	1.05	-62.41	0.00	0.00
2B-F ⁻ -8	1.00	-54.52	0.00	0.02
3B-F ⁻ -8	0.92	-42.07	0.00	0.03
4B-F ⁻ -8	0.88	-35.96	0.00	0.01
1B-F ⁻ -4	0.94	-46.02	0.00	0.00
2B-F ⁻ -4	0.90	-39.44	0.02	0.13
3B-F ⁻ -4	0.89	-37.05	0.00	0.01
4B-F ⁻ -4	0.85	-32.17	0.00	0.00
1B-F ⁻ -2	0.98	-52.28	0.00	0.02
2B-F ⁻ -2	0.91	-40.29	0.00	0.00
3B-F ⁻ -2	0.72	-11.21	0.00	0.06
4B-F ⁻ -2	0.84	-29.31	0.00	0.00

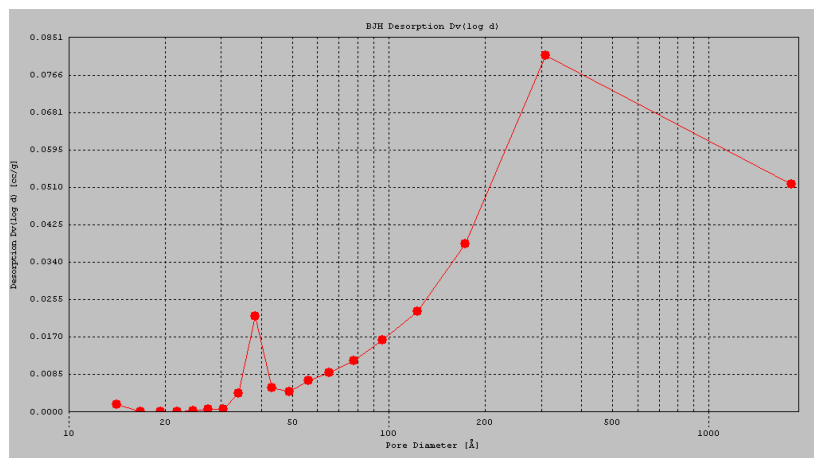
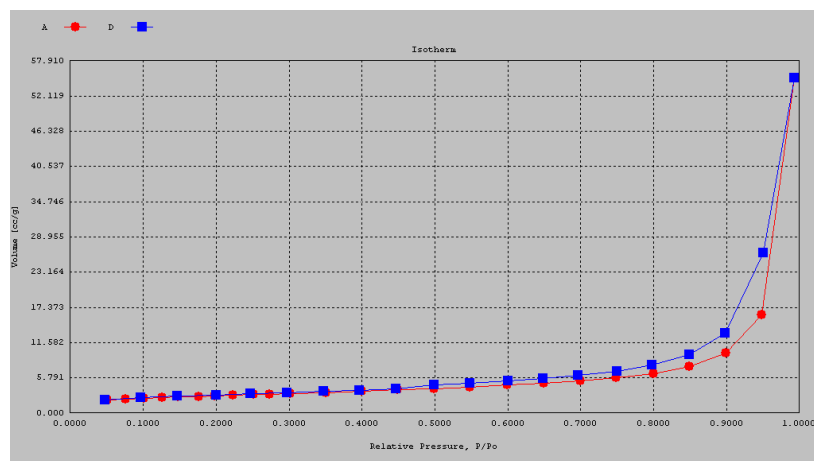
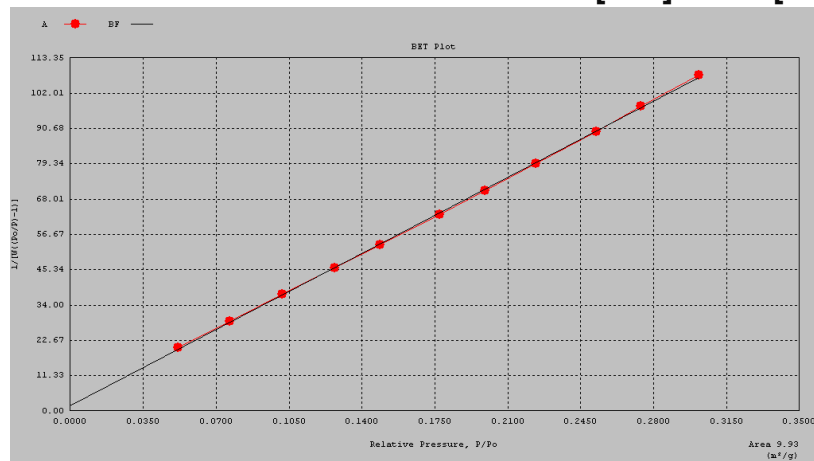
ANEXO 8: Graficas BET-Tamaño <0.062 [mm]



ANEXO 9: Graficas BET-Tamaño 0.062 [mm]-0.125 [mm]



ANEXO 10: Graficas BET-Tamaño 0.125 [mm]-0.292 [mm]



ANEXO 11: Graficas BET-Tamaño 0.292 [mm]-0.500 [mm]

