UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTADES DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA

PROGRAMA MULTIDISCIPLINARIO DE POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

COMPORTAMIENTO QUÍMICO DEL ARSÉNICO EN SEDIMENTOS DE SISTEMAS ACUÁTICOS CONTAMINADOS

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

Q.F.B NADIA AZENET PELALLO MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS:
DRA. MA. CATALINA ALFARO DE LA TORRE

CO-DIRECTOR:
DR. JAVIER CASTRO LARRAGOITIA
ASESOR:
DR. ALEJANDRO LÓPEZ VALDIVIESO

PROYECTO DE TESIS FINANCIADO POR CONACYT-SEMARNAT-2002-C01-0362

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. **MARZO DE 2006**

PROYECTO REALIZADO EN:

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INSTITUTO DE METALURGIA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

CON EL FINANCIAMIENTO DEL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA Y LA SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES PROYECTO:

CONACYT – SEMARNAT-2002-C01-0362

NADIA AZENET PELALLO MARTÍNEZ FUE BECARIA CONACYT CON EL CONVENIO

No. 186575

LA MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES RECIBE APOYO A TRAVÉS DEL PROGRAMA DE FORTALECIMIENTO AL POSGRADO NACIONAL (PIFOP – SEP- CONACYT).

RESUMEN

La actividad minera ha impactado negativamente los ecosistemas acuáticos y terrestres en el distrito de Villa de la Paz – Matehuala, S.L.P. (México). En este distrito se han explotado yacimientos de sulfuros polimetálicos tipo skarn de Pb-Zn-Cu (Au, Ag) por poco más de 200 años. Los residuos que se han generado durante estos años y que son jales, terreros y residuos de fundición se han depositado en presas y sobre el suelo en sitios cercanos a las minas. Aunque no hay evidencias claras, es posible que algunos residuos hayan sido depositados directamente en el acuífero superficial o en acueductos construidos para proveer de agua a las fundiciones. Dado que los residuos no fueron tratados y confinados adecuadamente, estos han sido dispersados por el viento, o bien a través de las escorrentías originadas por la precipitación pluvial o a través de las corrientes subterráneas contaminando el suelo y el acuífero superficial. En este trabajo se evaluó el comportamiento geoquímico del Arsénico en sedimentos acuáticos contaminados con residuos mineros en tres sitios localizados en la ciudad de Matehuala, (S.L.P., México) con el objetivo de entender los mecanismos que favorecen la transferencia y/o la movilización de este contaminante entre el agua y la fase sólida y explicar la presencia y formas químicas del As en el agua. Los sitios de muestreo corresponden a S1 (dos pozos de abastecimiento en el Club Deportivo La Florida), S2 (manantial en el Club de Tiro Halcones) y S3 (canal del sistemas de pozos y canales de Cerrito Blanco).

Para los propósitos de este trabajo se colectaron muestras de sedimentos acuáticos, del agua intersticial o agua de poro y de la columna del agua. Las muestras de agua se caracterizaron fisicoquímicamente (pH, fuerza iónica, carbón orgánico disuelto, sulfuros, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn y As) y en las muestras de sedimentos se determinó el contenido de As, de metales en función de la profundidad y se identificaron las fases sólidas principales por microscopia electrónica de barrido. En el agua intersticial se encontraron concentraciones que van en un rango de 0.89 μM–0.803 mM de As total disuelto Los resultados de la caracterización del agua intersticial y de la columna del agua indicaron presencia de As(V) en los sitios S1 a S3 y de

As(III). En los sitios S2 y S3 en concentraciones que variaron entre 0.29-36.32 μg/L para As(III). Las concentraciones de As total determinadas en los sedimentos variaron entre 257 y 5361 mg/Kg. En el agua intersticial de los sitios S1 y S2 se determinaron concentraciones altas de sulfuros (6.66 - 2300 μM) características de sedimentos reducidos. Estas condiciones reductoras explican no sólo la presencia de As(III) sino también la precipitación de sulfuros de As y de otros metales como el Fe y el Pb que fueron observados por microscopia electrónica en los sedimentos de los sitios mencionados. Los análisis mineralógicos demostraron que se trata de sedimentos con un alto contenido de calcita y yeso. La presencia de estas fases minerales explican el pH alcalino de los sedimentos pues la disolución de estas especies genera altos contenidos de carbonatos que actúan como un sistema tampón sobre los cambios de pH originados por la descomposición de la materia orgánica en los sedimentos. Además se identificaron otras fases minerales primarias de sulfuros metálicos como galena, pirita y calcopirita. Los sedimentos también se caracterizaron por ser ricos en sulfatos de forma que la producción de sulfuros diagenéticos no se ve limitada en estos sitios. Se puede concluir que los mecanismos principales que explican la movilización del As de la fase sólida hacia el agua intersticial y la columna del agua, en orden de importancia son: la producción de sulfuros disueltos como producto de la reducción de los sulfatos, de la disolución de sulfuros metálicos o de la disolución reductiva de óxidos hidróxidos de Fe, o bien de la disolución de minerales de Ca. Así mismo, el As se acumula en la fase sólida por adsorción sobre óxidos hidróxidos metálicos (ejem. de Fe) o sobre sulfuros (de Fe) probablemente de reciente precipitación (amorfos), o bien a través de la precipitación de sulfuros de As (rejalgar). Estas fases sólidas se observaron en el sedimento a la profundidad en que se determinó el mayor contenido de As.

Por otra parte, los cálculos de flujo difusivo de As demuestran que en los sitios S1 y S3 hay un aporte de As de los sedimentos hacia la columna de agua, mientras que en el sitio S2, el aporte de As del sedimento a la columna de agua es de As (III) mientras que la difusión del As (V) se da en el sentido columna de agua a sedimento.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS v

RESUMEN vii

INDICE ix

LISTA DE TABLAS xiii

LISTA DE FIGURAS xv

1 INTRODUCCIÓN 1

1.1Comportamiento geoquímico de los elementos traza en los sistemas acuáticos 1

1.1.1 Regulación de la concentración de los elementos traza en el agua y en los sedimentos acuáticos a través de las reacciones diagenéticas 2

1.1.2 Procesos de transporte de los ET 4

1.2 Estudios del arsénico en sedimentos acuáticos 5

1.2.1 Origen del As 5

1.3 Comportamiento geoquímico del As 6

1.4 Contaminación de los sedimentos acuáticos por actividades mineras en México 13

2 DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO 15

2.1 Descripción de la zona de estudio 15

2.2 Justificación del Estudio 21

3 OBJETIVOS 23

3.1 Objetivo general 23

3.1.1 Objetivos particulares 23

4 METODOLOGÍA 25

4.1 Localización y descripción de los sitios de muestreo 26

4.1.1 Club Deportivo “La Florida” 26

4.1.2 Club De Tiro “Halcones” 26

4.1.3 Canal “Cerrito Blanco” 27

4.2 Métodos de muestreo de agua y de sedimentos acuáticos 27

4.2.1 Lavado del material 27

4.2.2 Obtención de núcleos de sedimento 29

4.2.2.1 Seccionamiento del núcleo de sedimento 30

4.2.2.2 Muestreo y preservación del agua intersticial 30

4.2.2.3 Preservación y tratamiento de las muestras de sedimento 31

4.2.3 Dializadores 31

4.2.3.1Preparación de los dializadores 33

4.2.3.2 Llenado de los dializadores 33

4.2.3.4 Muestreo y preservación de la muestra 33

4.2.4 Muestreo de agua 34

4.3 Análisis del Sedimento 34

4.3.1 Características fisicoquímicas del agua 35

4.3.2Medición de pH en sedimento 36

4.3.3 Determinación de sulfuros disueltos totales (ΣH_2S) 36

4.3.3.1 Preparación de los estándares y soluciones 37

4.3.3.2 Pre-tratamiento de la muestra 37

4.3.4 Medición de carbón orgánico disuelto (COD) 38

4.3.5 Cuantificación de aniones en agua intersticial y en columna de agua 39

4.3.6 Determinación de arsénico (As) en muestras de agua y de sedimento. 40

4.3.7 Determinación de Arsénico (III) en agua 41

4.3.8 Cuantificación de metales en agua 43

4.3.9Análisis de elementos mayores en fase sólida 44

4.3.10 Análisis de carbón inorgánico y nitrógeno 44

4.3.11 Caracterización mineralógica 45

4.3.11.1 Determinación de fases principales en sedimento por difracción de rayos X 45

4.3.11.2 Caracterización mineralógica por microscopía electrónica de barrido 45

4.4 Control de calidad 46

5 RESULTADOS 49

5.1 Caracterización fisicoquímica del agua intersticial y de la columna de agua 49

5.1.1 Parámetros de la calidad del agua medidos *in situ* en la columna de agua 49

5.2 Parámetros de la calidad del agua intersticial determinados en el laboratorio 50

5.2.1 Interfase Agua Sedimento 50

5.2.2 Arsénico total disuelto 51

5.2.3 As (III) Y As (V) 52

5.2.4 Determinación de metales 54

5.2.5 Sulfuros disueltos ($\Sigma[HS^-]$) 56

5.2.6 Aniones 57

5.3 Contenido de metales y arsénico en el sedimento 59
5.3.1 Arsénico 59
5.3.2 Elementos Mayores 60
5.3.3 Análisis mineralógico por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X (DRX) 62

6 DISCUSION DE RESULTADOS 65

6.1 Caracterización fisicoquímicas de los sistemas 65
6.1.1 Condiciones redox de los sedimentos 66
6.1.2 Cambios de pH 68
6.2 Correlaciones entre las especies disueltas 69
6.3 Distribución vertical del As en el agua intersticial 72
6.4 Cálculos de índices de saturación 75
6.5 Comportamiento Geoquímico del Arsénico en el sedimento 78
6.5.1 Distribución de las especies disueltas de As en el agua intersticial y en la columna de agua 78
6.5.2 Movilización del As 81
6.5.3 Precitación de las fases sólidas 87
6.6 Transporte de Arsénico en la interfase agua sedimento 91

CONCLUSIONES 97

REFERENCIAS 101

ANEXOS 109

LISTA DE TABLAS

4.1	Lavado del material empleado en la colección y almacenamiento de las muestras de sedimento y de agua intersticial	28
4.2	concentraciones de reactivos para cada rango de concentración de sulfuros disueltos (tomado de Cline 1969)	37
4.3	Métodos de análisis y rangos de concentración de las curvas empleadas en la determinación de de elementos disueltos en agua intersticial y en columna de agua	41
4.4	Métodos de análisis y rangos de concentración de las curvas empleadas en la determinación de de elementos disueltos en agua intersticial y en columna de agua	43
4.5	Linealidad, límites de detección (LDD) límites de cuantificación (LDC) y porcentaje de exactitud o recuperación de los métodos empleados para la determinación de metales por absorción atómica	47
4.6	Linealidad, límites de detección (LDD) limites de cuantificación (LDC) y porcentaje de recuperación para la determinación de sulfuros	47
4.7	Linealidad, límites de detección (LDD) y porcentaje de recuperación de los métodos empleados para la determinación de aniones por cromatografía de líquidos (HPLC)	48
5.1	Parámetros fisicoquímicos de la calidad del agua determinados en la columna de agua en los sitios de muestreo “La Florida” (pozos 1 y 2), Club de Tiro “Halcones” y Canal de “Cerrito Blanco”	49
5.2	Rango de concentración de As total disuelto determinados en los sitios de muestreo S1 (Pozo 1 y Pozo 2), S2 y S3	51
5.3	Concentraciones de As (III) en el agua intersticial	54
5.4	Tabla 5.4. Rango de concentración (mM) de elementos mayores en agua intersticial La florida (S1), Halcones (S2) y Canal de Cerrito Blanco (S3)	54

5.5	Rango de concentración (mM) de elementos mayores en columna de agua; La florida (S1), Halcones (S2) y Canal de Cerrito Blanco (S3)	55
5.6	Concentración de Sulfuros Disueltos ($\Sigma[HS^-]$) en agua intersticial y columna de agua	56
5.7	Concentraciones promedio (mM) de los aniones principales determinados en el intersticial, en el sedimento	57
5.8	Concentraciones (mM) de aniones principales determinados en muestras de la columna de agua obtenidas mediante dializadores	58
5.9	Concentración de Arsénico total en sedimento	60
5.10	Rango de concentración (g/Kg.) de elementos mayores en los tres sitios muestreados, La florida (S1), Halcones (S2) y Canal de Cerrito Blanco (S3)	61
6.1	Correlación de As con los valores de Fe y HS^- determinados en agua intersticial de S1 y S2	70
6.2	Correlación de As con los valores de Fe determinados en columna de agua	71
6.3	Flujo de difusivo de As entre el sedimento y al columna de agua	73
6.4	Valores de PAI para las fases sólidas calculados a partir de las concentraciones en A.I. de S1 y S2	76

LISTA DE FIGURAS

1.1	Secuencia del uso de los oxidantes en las reacciones diagenéticas, las especies más oxidadas desaparecen conforme se incrementa la profundidad del sedimento y aparece la especie reducida. Tomada de Huerta-Díaz (2002)	3
1.2	Modelo Conceptual de la Movilidad Química de los Elementos Traza en los sedimentos basado en mecanismos físicos y/o biológicos como son el transporte asociados a las partículas en el sedimento, las perturbaciones biológicas (bioperturbación, bioventilación), difusión molecular, advección, resuspensión, sedimentación, transformación y degradación. Modificado de Reible y Thibodeaux (1999)	4
1.3	Esquema que representa la movilidad del arsénico en la columna de agua y en el sedimento del Lago Ohakuri, propuesto por Aggett y O'Brien (1985).	8
1.4	Modelo biogeoquímico. En esta figura se resume las reacciones de adsorción y precipitación que controlan la liberación y la incorporación en la fase sólida del As en el sistema As-Fe-S. Las flechas abiertas indican adsorción, las flechas rellenas indican reacciones de disolución-precipitación y las flechas curvas indican reacciones que pueden ser acopladas a la oxidación de la materia orgánica mediada por bacterias. El diagrama muestra las reacciones primarias para un sistema que pasa de condiciones oxidantes a reductoras; las rutas de reacción para la oxidación pueden ser diferentes. (Tomado de O'Day,2004).	10
2.1	Localización de sitio de estudio y ubicación de la disposición de los residuos mineros (modificado de Razo, 2002).	16
2.2	a) y b) Escurrimiento de jales por arrastre pluvial c) oxidación de sulfuros metálicos proveniente de material de jales d) canal de arrastre hacia los canales y arroyos intermitentes.	18
4.1	Localización de los puntos de muestreo (S) de agua intersticial y sedimento: (S1) club Deportivo La Florida; (S2) afloramiento del canal Cerrito de Cerrito Blanco; (S3) manantial del club Halcones	25
4.2	Muestreador de Sedimentos (nucleador de gravedad). Muestra el arreglo del nucleador a) antes de tomar la muestra, abierto b) Una vez que contiene la muestra, cerrado.	29

4.3	a) Vista de un núcleo de sedimento obtenido en un tubo plexiglass de 5 cm de diámetro exterior, 4.7 cm de diámetro interior y 51 cm de largo b) Seccionamiento de un núcleo de sedimento con anillos de acrílico.	30
4.4	a) Dializador visto de frente, b) vista lateral de la base del dializador c) cubierta.	32
4.5	a) Recuperación de la muestra de columna de agua de un dializador, la membrana es perforada con la punta para extraer la muestra y colocarla en el recipiente adecuado b) Obtención de muestras de agua intersticial de un dializador. La superficie clara corresponde la zona enterrada en el sedimento el resto es la columna de agua.	34
4.6	Cromatograma obtenido de un estándar multianión se observa la secuencia de aparición de los picos de las especies determinadas así como su tiempo de retención.	39
5.1	Identificación de la Interfase Agua – Sedimento en los dializadores expuestos a sedimentos. El color ocre en la membrana del dializador evidencia la sección del dializador expuesto al sedimento.	51
6.1	Figura 6.1 Patrón de reacciones diagéneticas observado en el sitio S2. Perfil de nitratos, especies oxidadas, y sulfuros, especies reducidas.	68
6.2	Correlaciones en el sitio S2 entre las concentraciones disueltas de a) As y $\Sigma[HS^-]$, correlación negativa. b) Fe y As. Las líneas curvas representan los intervalos de confianza a un 95%.	71
6.3	Correlaciones entre las concentraciones de As y Fe disueltos en columna de agua a) S3 correlación positiva b) S2, correlación negativa. Las líneas curvas representan los intervalos de confianza a un 95%.	72
6.4	Flujos de difusión molecular en los tres sitios de estudio, las flechas representan el sentido de los flujos a) S1, La Florida, el sentido del flujo del As total disuelto es positivo, del sedimento a la columna b) S2, el flujo del As total disuelto es negativo, de la columna de agua al sedimento c) S2, el flujo del As (III) va del sedimento a la columna de agua d) S3, en Cerrito Blanco se tiene un flujo del sedimento a la columna de agua del pico de concentración en los primeros centímetros del sedimento.	74

6.5 Gráficos de PAI en función de la profundidad para A.I de los sitios S1 y S2 y en columna de agua S1 pozo 1, S1 pozo2, S2, S3 se muestra la saturación, a la derecha del log de Ks (línea vertical), con respecto a a) oropimente (línea continua) y su polimorfismo amorfo (línea punteada) b)Escorodita c) Pirita d) arseniato de As hidratado e) Tri Ca Arseniato f) Ferrarisita (línea continua) y su polimosfirmo Guerinita (línea punteada). 77

6.5 Gráficos de PAI en función de la profundidad para A.I de los sitios S1 y S2 y en columna de agua S1 pozo 1, S1 pozo2, S2, S3 se muestra insaturación, a la izquierda del log de Ks (línea vertical), con respecto a g) Arsenopirita h) Calcita y i) Yeso. 78

6.6 Perfiles de concentración de As (III) en rojo y de As (V) en gris de muestras obtenidas en el sitio S2. 80

6.7 Perfiles de concentración de a) As disuelto en el A.I y As total en el sedimento; b)As y Fe disueltos en el A.I. c) As y $\Sigma[HS^-]$ disueltos en el A.I.; y d) pH. En las figuras la IAS se representa como una la línea punteada a profundidad de 0 cm. 82

6.8 a) Perfiles de concentración de a) As disuelto en A.I. As total en sedimento Perfiles de sulfuros, sulfatos y As total disueltos en agua intersticial. En las figuras la IAS se representa como una la línea punteada a profundidad de 0 cm. 86

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1.1 Comportamiento geoquímico de los elementos traza en los sistemas acuáticos

Las concentraciones de los elementos traza (ET) en las aguas continentales son modificadas por los aportes de estos elementos que llegan por la precipitación atmosférica y los procesos de intemperismo a los que son sometidos el suelo o el estrato geológico. El enriquecimiento de las aguas continentales con elementos traza se ha producido no sólo a través de los procesos naturales como son las emisiones volcánicas, la erosión, la incorporación de contaminantes por los organismos, sedimentación, reacciones diagenéticas, flujo de elementos traza disueltos a través de la interfase sedimento – agua (estos son procesos que internamente regulan las concentraciones de los elementos traza que provengan de emisiones naturales o antrópicas); sino también como consecuencia de las actividades humanas: domésticas, agrícolas e industriales. Las emisiones y la dispersión de los ET en el ambiente en ocasiones rebasan las movilizaciones naturales, lo cual genera un incremento de las concentraciones basales. Los elementos son liberados a la atmósfera en forma de vapores o bien unidos a partículas, de ahí que la atmósfera sea el medio más importante para su transporte hacia los sistemas acuáticos y terrestres lejanos al punto de origen de la contaminación (Langmuir, 1996;Hamilton-Taylor y Davison, 1995; Stumm y Morgan, 1996)

Una vez que los elementos traza llegan a los sistemas acuáticos, su concentración es regulada por una serie de procesos anteriormente descritos. En particular, la interfase sólido-liquido juega un papel importante en la regulación de la concentración y el estado redox de muchos ET disueltos. Estos procesos son en su mayoría mediados por la mineralización de la materia orgánica la cual actúa como un donador de electrones mientras que los elementos traza actuarían como los aceptores de

electrones. Este proceso produce variaciones de pH, pE y fuerza iónica en los sedimentos. A su vez, estos cambios modifican la forma química y física de los ET lo cual determina su movilización de la fase sólida a la que se encuentre adsorbido o formando parte estructural (p. ej. disolución reductiva de óxidos de Fe, Mn, Al; oxidación de sulfuros metálicos, alteración por intemperismo, etc.) o bien su fijación a la fase sólida o a partículas (precipitación, adsorción sobre materia orgánica, formación de complejos) e incluso su toxicidad (cambios en el estado redox – por ejemplo, reducción de As(V) a As(III) más tóxico).

Las partículas que sedimentan en los sistemas naturales son muy diversas, pueden ser minerales, partículas orgánicas o partículas inorgánicas cubiertas con materia orgánica. Pueden contener grupos funcionales localizados en la superficie que pueden interactuar con iones H^+, OH^-, iones metálicos y ácidos de Lewis. Debe considerarse la capacidad de las partículas para unir ET por procesos de intercambio iónico o sorción, además de la formación de complejos o compuestos de coordinación con ligandos orgánicos e inorgánicos en solución, como factores que determinan la especiación de los elementos traza en el agua (Stumm y Morgan, 1996). Las reacciones que ocurren en la interfase de las partículas biogénicas (o de origen biológico) y las partículas inorgánicas contribuyen a la unión, asimilación, transporte y sedimentación de los elementos traza en los ecosistemas acuáticos.

1.1.1 Regulación de la concentración de los elementos traza en el agua y en los sedimentos acuáticos a través de las reacciones diagenéticas

Los sedimentos están sometidos a cambios fisicoquímicos y biológicos que afectan la forma química (especies) en que se encuentran los elementos. Un conjunto de estos procesos son las reacciones de oxidación – reducción (redox), mediadas por microorganismos a través de la mineralización de la materia orgánica y que son considerados como parte importante de los procesos diagenéticos.

La diagénesis incluye no solo las reacciones redox sino que es la suma total de procesos (bióticos y abióticos) que conllevan cambios en un sedimento o roca sedimentaria inmediatamente después de su disposición en el agua. En el caso de las

reacciones mediadas por la descomposición de la materia orgánica, la diagénesis procede en una secuencia general en la cual los oxidantes son utilizados para oxidar la materia orgánica en el siguiente orden: oxigeno (O_2) > nitratos (NO_3^-) > óxidos de manganeso (Mn(IV)) > óxidos de hierro (Fe(III)) > sulfatos (SO_4^{2-}). El orden de estas reacciones es definido termodinámicamente por al energía libre de Gibbs (ΔG). A temperatura y presión constantes, procesos con valores de $\Delta G^o < 0$ (energía libre de Gibbs para el estado estándar) expresan que la reacción es espontánea (Castellan,1998). La Figura 1.1 muestra de manera esquemática la secuencia de reacciones diagenéticas que se producen en los ambientes acuáticos las cuales dependen de la disponibilidad de los agentes oxidantes, así como de la energía de Gibbs correspondiente.

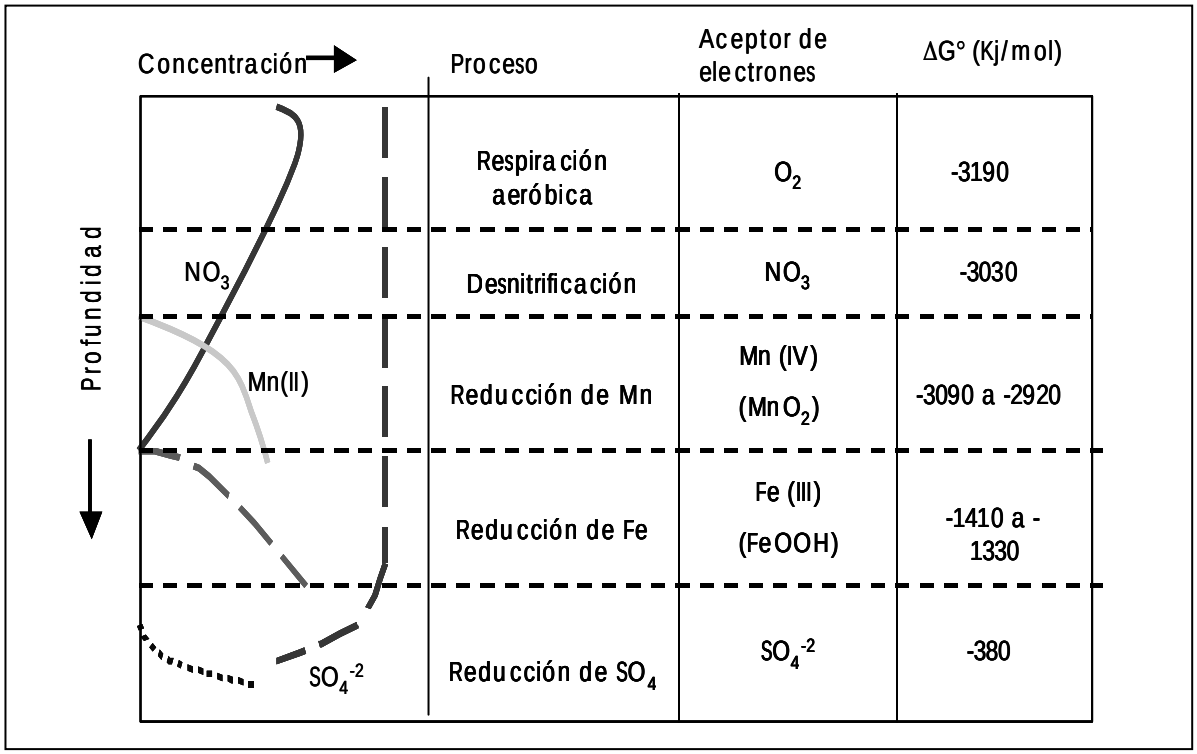


Figura 1.1 Secuencia del uso de los oxidantes en las reacciones diagenéticas, las especies más oxidadas desaparecen conforme se incrementa la profundidad del sedimento y aparecen las especies reducidas. Tomada de Huerta-Díaz (2002)

En consecuencia a las reacciones diagenéticas se provocan cambios químicos en el sedimento. El avance de las reacciones en la secuencia indicada en la Figura 1.1 puede favorecer el establecimiento de condiciones anóxicas en los sedimentos o en la columna del agua causada por el consumo de agentes oxidantes como el O_2. Por

ejemplo, una vez que el O_2 se ha consumido, se favorece la solubilidad de Fe y de Mn, puesto que sus óxidos son utilizados como oxidantes. Los sulfuros ($\Sigma[H_2S]$) resultan de la reducción de los SO_4^{2-}; estos pueden reaccionar con los minerales presentes en la fase sólida y formar sulfuros metálicos, principalmente de Fe. El ion Mn^{2+} puede precipitar como resultado de la remoción de arcillas minerales que reaccionan con los sulfuros para formar sulfuros de hierro (Stumm y Morgan, 1996).

Las reacciones oxidantes, respiración aeróbica y desnitrificación, ocurren a valores de Eh (potencial redox) positivos (0.816 – 0.431 mV, pH 7, 25°C). La presencia de estas especies determina las condiciones oxidantes del sistema, mientras que los procesos de reducción del Mn se dan en potenciales bajos (0.544 mV, pH 7, 25ºC) y la reducción de Fe (-0.156 mV, pH 7, 25ºC) y SO4 (-0.217 mV, pH 7, 25ºC) ocurre a potenciales redor (Eh) negativos (Langmuir, 1996).

1.1.2 Procesos de transporte de los elementos traza (ET)

El transporte y destino de los ET en los ecosistemas acuáticos son controlados por un balance entre los mecanismos que afectan su movilidad y que permiten un intercambio de solutos entre el sedimento y la columna de agua, tales como: la difusión molecular, las perturbaciones físicas (turbulencia, resuspensión de sedimentos), las perturbaciones biológicas (biodifusión y mezcla de partículas), la advección y la co-precipitación (Stumm y Morgan, 1996; Reible y Thibodeaux, 1999). Este conjunto de procesos se representa de forma esquemática en la Figura 1.2.

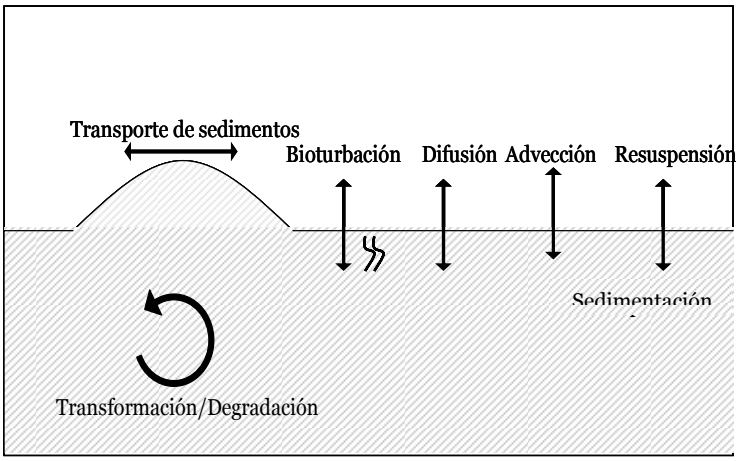


Figura 1.2. Modelo Conceptual de la Movilidad Química de los Elementos Traza en los sedimentos basado en mecanismos físicos y/o biológicos como son el transporte asociados a las partículas en el sedimento, las perturbaciones biológicas, difusión molecular, advección, resuspensión, sedimentación, transformación y degradación. Modificado de Reible y Thibodeaux (1999).

1.2 Estudios del arsénico en sedimentos acuáticos

El arsénico (As) es un metaloide con una abundancia promedio de 1.8 mg/Kg en la corteza terrestre. Es un elemento tóxico para los seres vivos incluyendo el hombre y se le ha relacionado con enfermedades cardiacas, daño neurológico y es un reconocido agente cancerígeno (Smedley y Kinniburgh 2002; OMS 2004; ATSDR, 2004).

El As es un importante constituyente de más de 200 minerales. La forma más abundante de As es la arsenopirita (FeAsS) que puede estar asociada a otros minerales como rejalgar (AsS) y oropimente (As_2S_3). Generalmente se cree que solo se forma a altas temperaturas en la corteza terrestre, sin embargo, se ha reportado (Savage, 1999; Smedley y Kinniburgh 2002) arsenopirita autigénica como un constituyente de sedimentos. Su origen ha sido explicado por su precipitación acoplada a la formación de pirita en condiciones reductoras. Durante la formación de la pirita el As es incorporado sustituyendo al Fe en la red cristalina formando pirita autigénica. Estas reacciones son generalmente mediadas por microorganismos. En el agua, en el suelo y en los sedimentos el As puede encontrarse en estados de oxidación (+III) y (+V) en forma de arsenitos (AsO_2^-), arseniatos (AsO_4^{3-} $HAsO_4^{2-}$ y H_2AsO_4) y como especies metiladas (monometilarsenato, CH_3AsO_2OH; dimetilarsenato, $(CH_3)_2AsOO^-$); dimetilarsina, $(CH_3)_2AsH$).

1.2.1 Origen del As

El aporte de As a los cuerpos de agua puede ser de tipo geológico (Brannon y Patrick, 1987; Smedley y Kinniburgh 2002; Raymahashay y Khare, 2003; Pandey y col., 2004) o bien de tipo antrópico (Moore, 1988; Chaillou, 2003; O'Day, 2004; Aggett y O'Brien, 1985; Smedley y Kinniburgh 2002; Donahue y Hendry, 2003; Razo y col. 2004). Este último por el aporte de As a través de las emisiones al ambiente como resultado de la actividad minera, de la industria metalúrgica, la producción o el uso de pesticidas y plaguicidas arsenicales en la agricultura y otros usos. El As, es transportado por escorrentía unido a la fase mineral de los depósitos de desechos mineros tales como presas de jales y terreros. El As en solución como resultado de la

disposición de agua contaminada, se adsorbe a arcillas y a óxidos-hidróxidos de Fe, Al y Mn (Stollenwerk, 2003; Hamilton-Taylor y Davison, 1995; Smedley y Kinniburgh 2002). O bien, si se trata de partículas finas de residuos dispuestos sin protección puede ser transportado por el viento (Ongley, 2002; Razo y col., 2004). Estas fracciones se depositan en los sedimentos. De esta forma, el sedimento constituye un reservorio importante del As y otros contaminantes que se acumulan a través de varios procesos incluido el transporte asociado a partículas suspendidas y a la difusión. Los sedimentos contribuyen a la contaminación de los cuerpos de agua cuando los elementos acumulados son movilizados de los sedimentos por factores fisicoquímicos y biológicos, por ejemplo durante los procesos diagenéticos que liberan el As adsorbido en la fase sólida.

En el sedimento, el comportamiento del As es regulado a través de los procesos fisicoquímicos y biológicos que se producen en la interfase agua – sedimento y que permiten explicar su interacción con la fase sólida. Esta interacción es muy importante pues determina la respuesta del As, y otros elementos traza, a los cambios fisicoquímicos del agua (Smedley y Kinniburgh 2002).

1.3 Comportamiento geoquímico del As

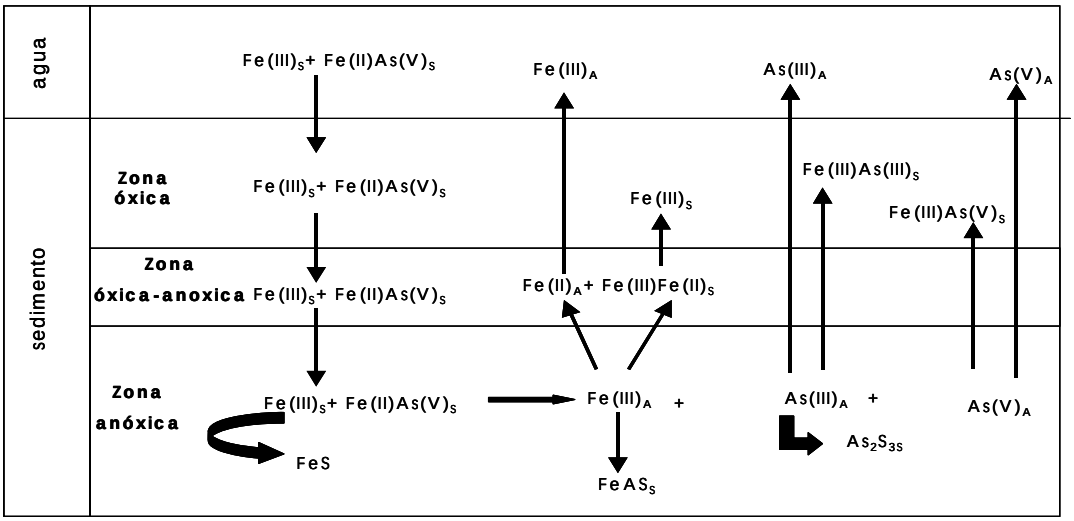
Como se indicó anteriormente, el arsénico es un elemento de interés toxicológico por sus efectos en la salud humana y por su impacto en los organismos acuáticos. Sin embargo, la toxicidad de este elemento está en función de su forma química. Es bien sabido que la especie reducida del arsénico, As (III), es la forma química de interés toxicológico (Abernathy, 1999; National Research Council - USA, 1999; Smith y Lingas, 2000; ATSDR, 2004). Las especies químicas de As predominantes en el agua están determinadas por las condiciones de pH y redox del medio. Estas modificaciones al medio son producidas por las reacciones diagenéticas. El indicador diagenético más sensible de los procesos geoquímicos que ocurren en los sedimentos acuáticos es el agua en contacto con la fase sólida y que se conoce como agua de poro o agua intersticial. Lo anterior se debe a que pequeños cambios que ocurren en los sedimentos se manifiestan por un cambio importante de concentraciones en el agua

intersticial que se puede estudiar e interpretar. Estos cambios resultan de una interacción entre las fases sólida y líquida que hacen que un análisis del agua intersticial nos permita determinar las especies disueltas y por ende las reacciones que posiblemente dieron origen a tales concentraciones. Las especies AsO_2^-, AsO_4^{3-} $HAsO_4^{2-}$ y $H_2AsO_4^-$ son las formas químicas más móviles de arsénico y que tienen una gran afinidad por los óxidos-hidróxidos de Fe, Al y Mn sobre los que se adsorben eficientemente en condiciones oxidantes en un intervalo entre 7 y 9. En la mayoría de las condiciones redox del medio ambiente el As (+V) se encuentra presente como $H_2AsO_4^-$ y el As (+III) en la forma de H_3AsO_3 . La concentración del As en solución está controlada por la adsorción del As sobre los minerales de hierro makinawita (FeS), marcasita (FeS_2), grieguita(Fe_3S_4) o sobre óxidos amorfos de hierro. El arsénico tiene alta afinidad por las arcillas pues estas tienen grupos óxido en la superficie, a los cuales es afín (Farquhar, 2002; Sullivan y Aller, 1996; Smedley y Kinniburgh 2002).

La presencia de materia orgánica y la lenta difusión de oxigeno en el sedimento, promueven el desarrollo de condiciones reductoras justo debajo de la interfase agua – sedimento. La reacciones de reducción ocurren cuando los lagos, suelos, sedimentos y acuíferos llegan a ser anaeróbicos, debido al consumo del O_2 durante la mineralización de la materia orgánica, mediada por microorganismos, siguiendo la secuencia de las reacciones diagenéticas (ver Figura 1.1). El proceso ocasiona cambios en el comportamiento redox del Fe. Esto es de particular importancia puesto que afecta directamente la movilidad del As al producirse la disolución reductiva de los hidróxidos de hierro, Fe (+III) a Fe (+II) en que el As adsorbido o enlazado con esta fase sólida se libera al agua y puede ser transportado por difusión produciendo un incremento de As en el agua intersticial y en la columna de agua. Lo anterior explica bien el ciclo del As entre el agua intersticial de los sedimentos poco profundos y las aguas superficiales como respuesta a las variaciones de las condiciones redox (Chaillou, 2003; Bednar, 2005; Aggett y O'Brien, 1985; O'Day y col., 2004;) acoplado al ciclo geoquímico del Fe. En los sedimentos bajo condiciones reductoras, el comportamiento geoquímico del As es regulado por el sistema sulfatos-sulfuros. Los elementos traza, incluido el As, asociados a los monosulfuros pueden ser liberados y redistribuidos durante su transformación a pirita y por otra parte el As puede

precipitar con los sulfuros diagenéticos (Huerta-Díaz, 1998; Stollenwerk, 2003; Agget y O'Brien 1985; Hamilton-Taylor y Davison, 1995; Smedley y Kinniburgh 2002).

Aggett y O'Brien (1985) realizaron un estudio en sedimento del lago Ohakuri localizado en Nueva Zelanda. Según sus observaciones este sitio fue contaminado por As proveniente de la descarga de efluentes geotermales y las descargas de la estación Wairakei operada por el Departamento de Electricidad de Nueva Zelanda al río que alimenta al lago. En su estudio encontraron que las concentraciones totales de As y de Fe (II) se incrementaban en el verano, debido a la actividad biológica, y al aumento del consumo del oxígeno disuelto. Esto al parecer ocurría creando un ambiente reductor cerca de la interfase agua – sedimento, que favorecía que Fe(+III) se redujera a Fe(+II) soluble al pH del sedimento (6.8 - 7.0). Bajo estas condiciones el As puede ser liberado hacia la solución y ser transportado por difusión molecular hacia los sedimentos más profundos o hacia la columna de agua. Según el modelo descrito por los autores, algunas de las especies de As (+III) y As (+V) solubles se difunden hacia la columna de agua, sin embargo, algo del arsénico se adsorberá a los óxidos hidróxidos de Fe y de esta forma su concentración en la solución disminuirá.



FFigura 1.3. Esquema que representa la movilidad del arsénico en la columna de agua y en el sedimento del Lago Ohakuri, propuesto por Aggett y O'Brien (1985).

Aggett y O'Brien (1985) correlacionaron las concentraciones de arsénico total y de Fe total disueltos en el agua intersticial de los sedimentos sugiriendo una asociación débil

debido a una baja correlación entre estos parámetros. Lo anterior lo fundamentaron en sus observaciones en que el As co-precipitaba como sulfuros en condiciones reductoras y el Fe formaba óxidos en condiciones oxidantes.

Así, la disminución de la concentración de estos elementos en el agua intersticial no ocurría a la misma profundidad. Para el sistema del lago Ohakuri, la disminución de la concentración del As en la interfase agua – sedimento se explicaba por su adsorción sobre los óxidos hidróxidos de Fe (III). La Figura 1.3 representa el ciclo del As en el lago Ohakuri (Nueva Zelanda).

Moore y col. (1988) realizaron un estudio en sedimentos reducidos, con un alto contenido de S del río Clark Fork de la reserva Miltown en Montana (EUA). En su trabajo determinaron As total y su distribución tanto en el agua intersticial como en la fase sólida además de la determinación de Zn, Mn, Fe, Cu y sulfuros. Según los autores, las variaciones en la concentración de As, Cu, Zn, Mn y Fe tanto en el agua como en el sedimento, estaban relacionadas con las condiciones redox del medio. Durante la reducción de los óxidos hidróxidos del Fe y del Mn, estos se disuelven y el As es liberado a la solución, el cual en condiciones reductoras existe predominantemente como As (+III) en el agua que en presencia de sulfuros disueltos precipita en forma de sulfuros diagenéticos de As. En la zona óxica el control de la concentración del As disuelto es limitada por la baja solubilidad de los óxidos e hidróxidos de Fe a pH neutro y a altas concentraciones de O_2 disuelto. Además, el As que está en solución es adsorbido y forma complejos de superficie sobre los óxidos hidróxidos de Fe (III). Cuando la reducción de estos ocurre, los metales adsorbidos y coprecipitado son liberados al agua intersticial. En un sistema cerrado, la concentración de SO_4^{2-} disminuye en el agua intersticial por la reducción mediada por la actividad microbiana a $\Sigma[H_2S]$ y es entonces cuando ocurre la formación de sulfuros metálicos. Un incremento de la concentración de SO_4^{2-} en el agua intersticial con la profundidad indica que esas reacciones de formación de sulfuros metálicos no están limitadas por sulfatos. El exceso de sulfatos disueltos en el agua intersticial generalmente se explica por la disolución de los minerales presentes en el sedimento.

Lo descrito por Moore y col. (1988) demuestra que los sulfuros diagenéticos controlan la distribución de As, Cu y Zn en los sedimentos que estudiaron.

Estos dos estudios, Agget y O'Brien, 1985, Moore y col., 1988 , a grandes rasgos sugieren que los sistemas acuáticos pueden ser clasificados como controlados por hierro o controlados por sulfuros con relación al comportamiento del As. El modelo de O'Day (2004) propuesto en la Figura 1.4 muestra las diferentes reacciones en que el As disuelto participa en función de las condiciones redox del medio.

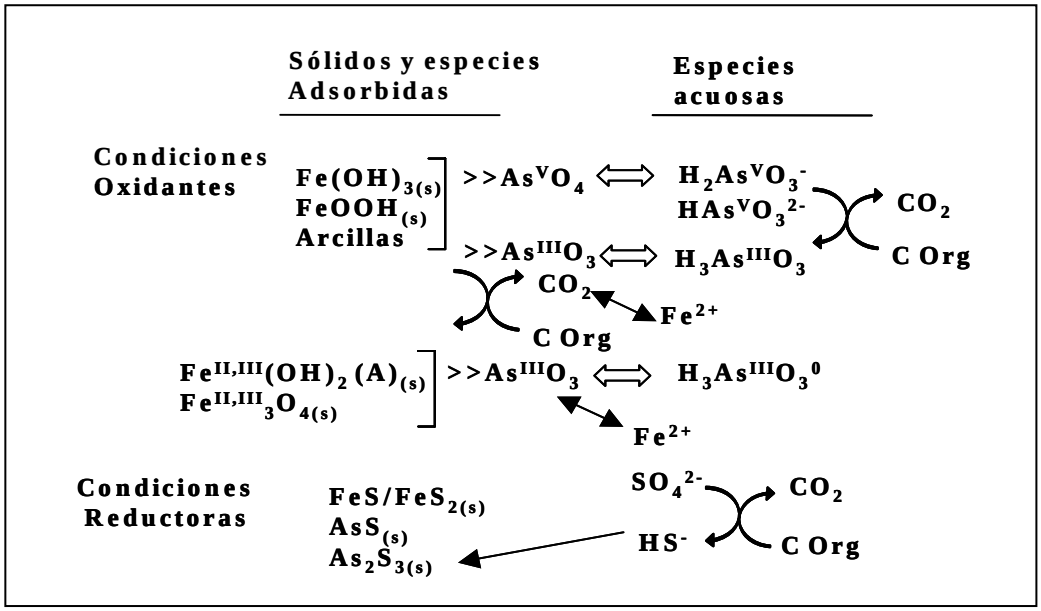


Figura 1.4 Modelo biogeoquímico que se resume las reacciones de adsorción y precipitación que controlan la liberación y la incorporación del As en la fase sólida, en un sistema As-Fe-S. Las flechas abiertas indican adsorción, las flechas rellenas indican reacciones de disolución-precipitación y las flechas curvas indican reacciones que pueden ser acopladas a la oxidación de la materia orgánica mediada por bacterias. El diagrama muestra las reacciones primarias para un sistema que pasa de condiciones oxidantes a reductoras; las rutas de reacción para la oxidación pueden ser diferentes (Tomado de O'Day, 2004).

Del experimento que ellos realizaron, observaron que en sedimentos acuáticos superficiales colectados en un sitio cercano a la Bahía de San Francisco contaminados por As procedente de una fábrica de pesticidas, este elemento migró de la superficie y se infiltró en el acuífero superficial. Sus resultados muestran que la movilización del As depende del comportamiento geoquímico de Fe de forma que la proporción (Fe:As) entre ambos elementos (en términos de masa) inicial en un sistema acuático

define la ruta de reacción y por tanto en destino del As en dicho sistema. El modelo que ellos obtuvieron predice que el máximo de As disuelto se obtiene en la transición de las condiciones redox cuando el arseniato adsorbido a los oxihidróxidos de Fe (III) es estable y la región de estabilidad es suficiente para la reducción del arseniato y sulfato a la formación de rejalgar u otras fases minerales de sulfuros de As.

El sulfuro de As inicial que se precipita en ambientes con alto contenido de hierro y con condiciones reductoras es el Rejalgar (aunque pueden ser otros minerales polimorfos de estabilidad termodinámica similar). En estos ambientes reductores la actividad del H_2S es regulada por la coexistencia del sulfuro del hierro con óxidos hidróxidos de Fe (III) en pH cercano al neutro. El modelo de O'Day predice que la precipitación inicial y la estabilización subsiguiente del rejalgar también depende de la concentración de As disuelto de forma que una vez que se excede una cierta concentración de As disuelto se precipita el rejalgar. En contraste, en los ambientes pobres en hierro no se regula con eficacia la concentración del H_2S disuelto porque la formación de FeS o la precipitación de la pirita es limitada; lo anterior permite que aumenten las concentraciones de sulfuros disueltos lo suficiente para estabilizar el Oropimente. Este se vuelve más soluble incrementando posteriormente al H_2S disuelto en concentraciones >1 mM debido a la formación de los complejos acuosos del arsénico-sulfuro.

Sin embargo, aún cuando los sistemas puedan ser descritos en función del hierro y los sulfuros en cuanto al comportamiento del As se refiere, existen otros elementos que también influyen en la movilidad del As. Brannon (1987) analizó la acumulación, especiación y movilización del As en sedimentos reducidos de puertos marítimos y ríos. En estos sedimentos anóxicos el As(III) fue la forma predominante del As. Las concentraciones determinadas en muestras obtenidas por extracción con ácido oxálico, que remueve óxidos pobremente cristalizados de Fe, Al y Mn, demostraron correlación del As extraído con óxidos de Fe, Al y Mn. De acuerdo con Brannon (1987), tanto el Al como el Fe son los constituyentes prioritarios de la fase reductora que influye en la fijación del As. El aluminio proporciona al igual que el Fe una superficie adsorbente para el As.

La movilización del As es mayor en sedimentos con bajo contenido de Fe y $CaCO_3$, como en el caso de sedimentos marinos, esto es debido a que un bajo contenido en Fe, supone una disminución de los óxidos-hidróxidos de Fe que son los principales adsorbentes del As. Por otra parte, diversos estudios sugieren una baja movilidad del As relacionada al contenido de Calcio en los sedimentos. Pandey y col. (2004) analizaron sedimentos del río Chattisgarh Shivaath de la región Chowki-Rajhangaon-Durg (CRD) en la India. La contaminación en la región CRD es aparentemente de origen geológico y es asociada con fases minerales formadas en la edad proterozoica temprana – media. Por medio de extracciones secuenciales, obtuvieron que la fracción unida a Ca (40%) indica que el As está adsorbido principalmente a arcillas y presumiblemente se trataba de As(V). Lo anterior lleva a la conclusión que una gran porción de As en los sedimentos de la región CRD están en un complejo de silicato o unido a calcio, en cualquier caso su movilidad está afortunadamente limitada. De acuerdo a Pandey y col. (2004), la movilidad del As es restringida por el alto contenido de sales de calcio que puede ocluir el As y lo hace menos soluble, lo cual concuerda con el estudio de Brannon (1987) quien observó una mayor movilidad del As en sedimentos con un bajo contenido de Al y de Ca.

Un alto contenido de Ca en sedimentos puede precipitar al As como arseniatos de calcio controlando así las concentraciones de As disuelto. Donahue y Hendry (2003) analizaron sedimentos del lago Rabbit localizado en Saskatchewan, Canadá. Este sitio es un depósito de jales a los cuales se realiza un tratamiento con Cal (CaOH). Determinaron concentraciones de As disuelto en cinco puntos de muestreo las cuales variaron entre 9.6 y 71 mg/L. Mediante extracciones químicas secuenciales de sedimentos demostraron cambios en la composición de la fase sólida a al cual está unida el As en función de la profundidad. Donahue y Hendry (2003) observaron que en los sedimentos superficiales (primero 34 cm) el As estaba asociado a minerales amorfos de hierro y a otros hidróxidos minerales, mientras que a una profundidad mayor el As estaba asociado a calcio en forma de arseniatos amorfos pobremente ordenados. Los autores observaron una alta proporción Ca:As en el sedimento, durante la neutralización de los residuos de jales sugiriendo que el As probablemente precipita como $Ca_4(OH)_2(AsO_4)_2{:}4H_2O$.

Por otra parte, otros estudios han demostrado una alta afinidad del As a los iones carbonato (Neberger y Helz, 2005; Kim y col, 2000; Appelo y col, 2002). Particularmente, de acuerdo a Appelo y cols (2002) en los casos de contaminación por As reportados en Bangladesh, las altas concentraciones de As en el agua subterránea parecen correlacionarse con el alto contenido de carbonatos en estos sistemas. Lo anterior podría explicar una mayor movilización del arsénico de sedimentos superficiales por la acción de aguas subterráneas con alto contenido de iones carbonato. Estas observaciones son interesantes y servirán de apoyo a la interpretación de los resultados de este proyecto ya que el estudio se desarrolló en sistemas con alto contenido de carbonatos y pH > 7 (Lara-Castro, 2003; Razo, 2004).

1.4 Contaminación de los sedimentos acuáticos por actividades mineras en México

En México existen reportes de contaminación de sedimentos y agua subterránea por actividades relacionadas a la minería. En Zimapán, Hidalgo, la actividad minera y de fundición sumada a la erosión de los suelos ricos de manera natural de As han incrementado las concentraciones de As en agua y sedimentos en ese lugar. Así lo demuestra un estudio realizado por Ongley y col. (2002) en el que se analizaron más de 150 muestras de suelo y sedimentos de arroyos. Colectadas entre 1995-1999. El rango de concentración de As encontrado varió de 6 a 30000 mg/kg en suelos, de 57 a 6725 mg/kg en sedimentos de río y de 650 a 32000 mg/kg en los jales cercanos al río del Valle de Zimapán Hgo. (Ongley y col., 2002).

En el distrito minero de San Antonio - El Triunfo, en Baja California Sur, hay más de 800 000 toneladas de desechos mineros con un promedio de 4% de oxido de Arsénico y unas 600 toneladas de arsenolita pura que quedaron en las cámaras abandonadas de las antiguas plantas de procesamiento de los minerales que operaron entre 1784 y 1983. Carrillo y Drever (1998) reportan concentraciones de As en el agua subterránea de la región de 0.4 a 1.5 mg/L. En su estudio Carrillo y Drever (1998) realizaron pruebas de lixiviación en muestras de jales oxidados y de muestras de arsenolita por una técnica de celda por vía húmeda, que simulaba las condiciones de intemperismo de los jales. El As removido de las muestras de jales genero una concentración

promedio de As en la solución de 1.5 mg/L, mientras que de muestras de arsenolita, el arsénico removido generó concentraciones promedio en la solución de 440 mg/L y hasta 800 mg/L. Cálculos realizados por los autores indican que a través de la disolución de los minerales de As de los sitios contaminados en este sitio minero, las concentraciones en el agua subterránea de la región podrían ser de por lo menos 0.5 - 2.0 mg/L de As. Las concentraciones de As determinadas en el agua subterránea en la región concordaron con las concentraciones de As que predijeron a través de sus pruebas en el laboratorio indicando de esta forma que existe una relación directa entre el contenido de As solubilizado a partir de los residuos mineros y la concentración de As en el agua subterránea.

CAPITULO 2
DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO

El sitio de estudio se localiza en la zona norte de la ciudad de Matehuala, San Luis Potosí, México. Ha estado asociado históricamente a la actividad minera desarrollada en el distrito minero de Santa María de la Paz el cual se localiza a 6 Km al Oeste de la ciudad de Matehuala, a 192 Km al NW de la ciudad de San Luis Potosí. El distrito minero se sitúa en el margen oeste de la Sierra Madre Oriental en las laderas de la sierra "El Fraile" a 100º 38´ de longitud Oeste y 23º 41´ latitud Norte (Castro y col. , 1997; Razo y col., 2004). El clima de la región es de tipo semiárido templado. La temperatura promedio anual es de 14º C. En la región Matehuala-Villa de la Paz, los vientos soplan predominantemente en dirección S-N y NW-SE (Razo y col., 2004).

Un yacimiento tipo skarn de Pb-Zn-Ag (Cu-Au) ha sido explotado en este sitio desde el Siglo XVIII (SEMIP, 1992). Este yacimiento está constituido por dos diferentes mineralizaciones: una mena de Pb-Zn-Ag y una mena de Cu-Au (Zn) ambas separadas por una falla geológica conocida como "Falla de Dolores" (Castro-Larragoitia, UASLP, comunicación personal).

La explotación de la mineralización de Pb-Zn-Ag fue suspendida en 1992. Esta mineralización está constituida por una serie de vetas hidrotermales. Presenta grados promedios de 7 % Pb, 5 % Zn y 145 mg Kg^{-1} Ag, y está constituida mayormente por galena [PbS], esfalerita [ZnS], arsenopirita [FeAsS], pirita [FeS_2] y sulfosales de Cu-Sb (SEMIP, 1992).

Actualmente se encuentran en operación las minas Dolores y Cobriza. En ellas se explota la mineralización skarn de Cu-Au (Zn) con contenidos promedio de 0.5 mg Kg^{-1} Au y 0.2 - 1.4% Cu. Los minerales principales corresponden a calcopirita [$FeCuS_2$], bornita [Cu_5FeS_4], esfalerita [ZnS], pirita [FeS_2] arsenopirita [FeAsS], (Megaw, 1999). La producción actual de las minas Dolores y Cobriza es de 3300 y 2100 t $día^{-1}$, respectivamente (Castro-Larragoitia, UASLP, comunicación personal).

En el desarrollo de la actividad minera en este sitio por más de dos siglos, se han generado residuos que se han depositado en presas de jales (5) que a su vez se han

construido dentro y en las cercanías del poblado de Villa de la Paz. Actualmente, sólo una presa de jales está en operación y una sexta está en construcción, el resto de las presas se encuentran abandonadas (Figura 2.1)

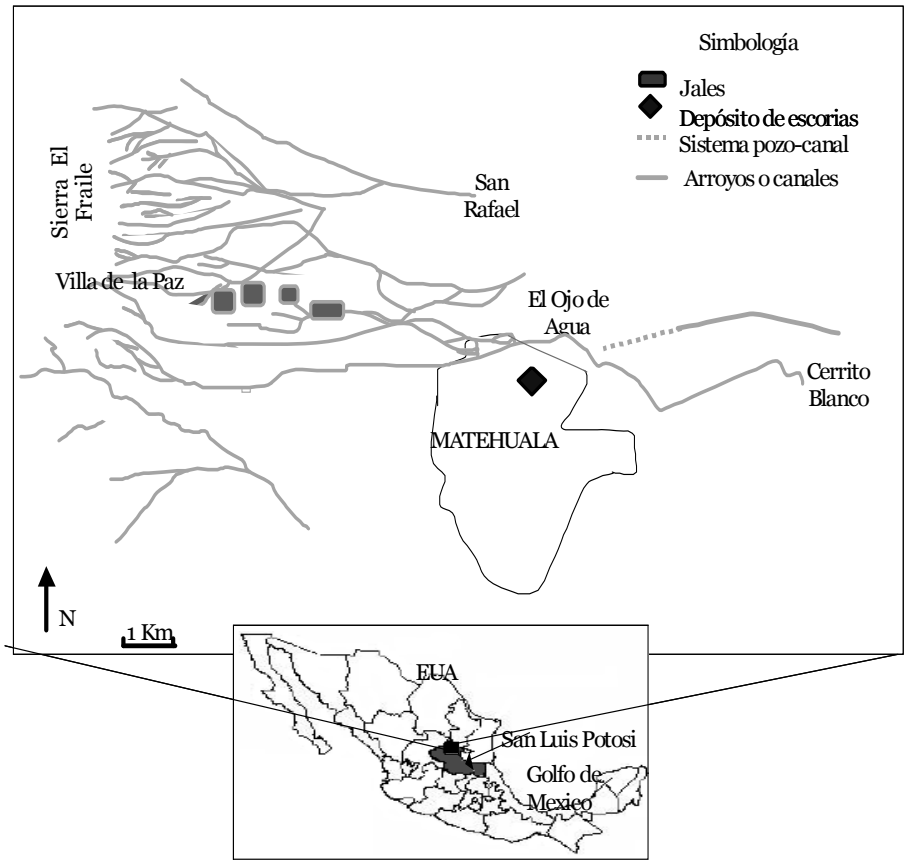


Figura 2.1 Localización de sitio de estudio y ubicación de los sitios de disposición de los residuos mineros (modificado de Razo, 2002).

El volumen de las presas de jales no ha sido calculado aún, pero se ha reportado que la presa formada con residuos producidos durante la explotación del sistema Pb-Zn-Ag contiene aproximadamente 8 x 10^6 toneladas de jales con una concentración promedio de 4 g Kg^{-1} de As, el cual está principalmente asociado a las partículas más pequeñas. Castro (1995) determinó que el contenido de As era de 41 g Kg^{-1} en la fracción <63 µm. El tamaño de partícula es un factor importante en la dispersión de los contaminantes. Partículas más finas o más pequeñas son más fácilmente transportadas por el viento. Razo (2002) reportó el transporte de material de los jales

ocasionado por los fuertes vientos procedentes tanto del S como del N durante los meses de Enero y Febrero principalmente.

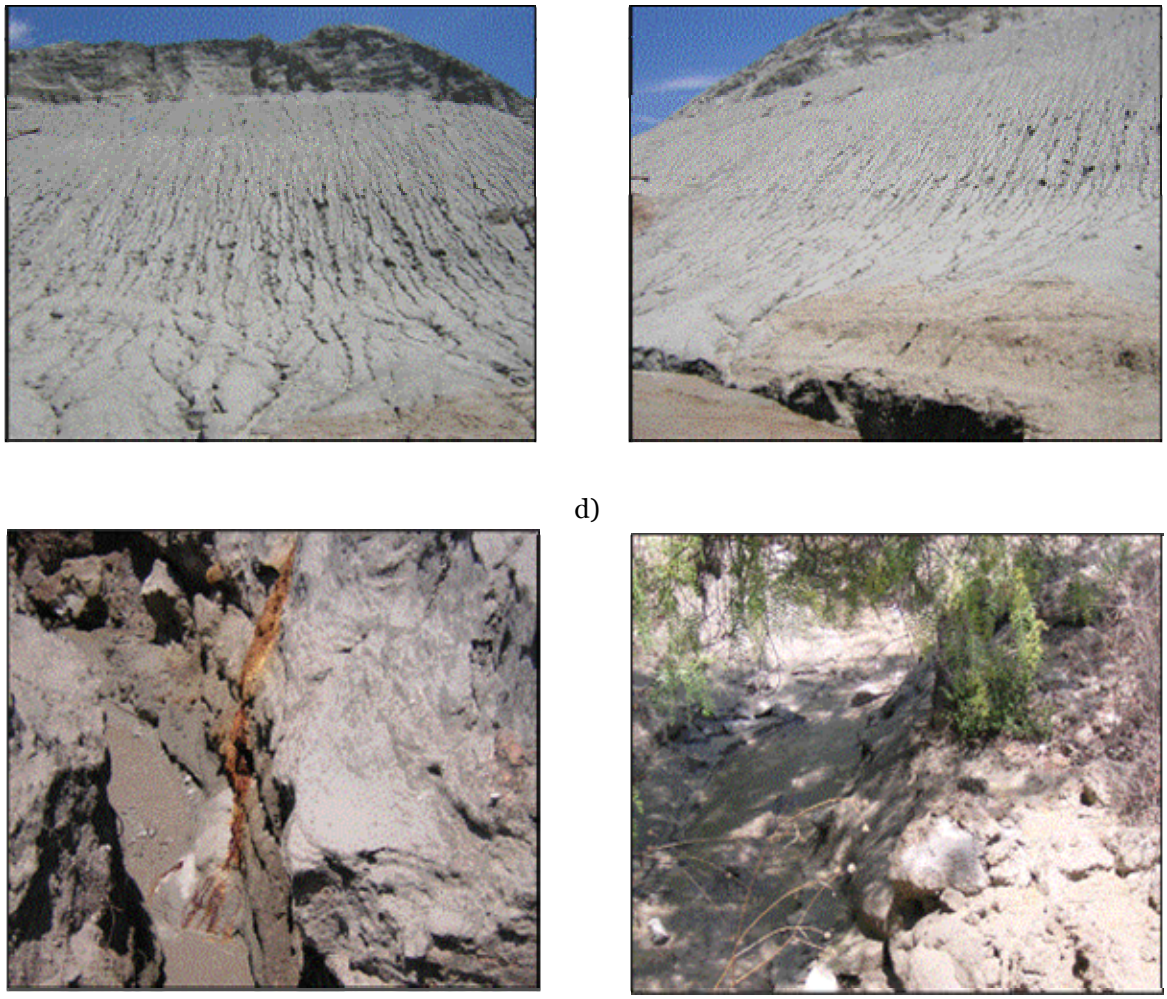
En la zona norte de la ciudad de Matehuala, se encuentra una antigua fundición abandonada la cual perteneció a la compañía ASARCO (American Smelting and Refining Company) y estuvo en funcionamiento hasta el año de 1948. El sitio es un gran depósito de escorias. Manz y Castro (1997) reportan que las dimensiones de este depósito son de 400 m x 250 m y una altura de poco más de 8 m, los residuos están dispuestos en montones en un área no restringida a la población. De acuerdo con Razo (2002) la composición química del residuo es principalmente SiO_2 (40 %), FeO (24 %), CaO (21 %), Al_2O_3 (3 %), K_2O (2 %), MgO (1 %), MnO (1%), Zn (3 %), Pb (0.5 %), As (0.4 %), Cu (0.2 %) y Ba (0.2 %). Además de la planta de ASARCO se tiene conocimiento de dos plantas de fundición que datan desde los inicios de la minería en el sitio (Siglo XVIII). Sin embargo, podrían existir más sitios similares en la ciudad de Matehuala que hasta ahora no han sido considerados (Tomasin Ferrandiz, cronista de la Ciudad de Matehuala, comunicación personal).

Razo y col. (2004) determinó que en el distrito minero de Villa de la Paz – Matehuala el área contaminada es de aproximadamente 105 Km^2 y se caracteriza por presentar concentraciones altas de arsénico en sedimentos, agua y suelo. Este impacto sobre el suelo y el agua es ocasionado por la dispersión de los residuos mineros, dispuestos sin ninguna protección, en presas de jales o sobre el suelo, expuestos al intemperismo y a la erosión. Además, éstos residuos son arrastrados por el transporte fluvial a través de arroyos cuya dirección de flujo es de W-E y por el transporte eólico de partículas en las direcciones S-N y NW-SE.

La precipitación pluvial en la región es escasa y ocurre en un período corto de tiempo (Razo, 2002) Sin embargo, en una inspección realizada en las presas de jales se observó un elevado grado de erosión ocasionado muy probablemente por lluvias (Figura 2.2 a, b) de forma que el material es arrastrado hacia pequeños canales y finalmente hacia arroyos intermitentes. Este arrastre ha ocasionado que los jales hayan sido dispersados a través del sistema de canales y arroyos cercanos a las presas de jales. En el material depositado en las presas de jales también se aprecia la alteración de minerales. Particularmente son evidentes pequeños escurrimientos

característicos de la oxidación de minerales sulfurosos tipo Drenaje Ácido de Mina (AMD, por sus siglas en inglés) (Figura 2.2 a). Razo y col. (2004) reporta además, evidencia de oxidación de sulfuros en depósitos de residuos históricos (depósitos de estériles de mina o terreros) localizados dentro y a los alrededores del pueblo de Villa de la Paz.

a) b)



c) d)

Figura 2.2 Depósitos de residuos en los que se aprecia el transporte de jales por arrastre pluvial (a y b), la oxidación de sulfuros metálicos presentes en los residuos y la generación de drenaje ácido (c) y el arrastre de residuos hacia los canales y arroyos intermitentes localizados en las inmediaciones de la presas de jales.

La alteración de los residuos mineros es de sumo interés ambiental y toxicológico pues la oxidación de los sulfuros metálicos libera los elementos traza (Pb, As) adsorbidos movilizándolos de la fase sólida hacia la solución (Brannon, 1987;

Williams, 2001). La solución proveniente de la alteración de los sulfuros metálicos es transportada por escorrentía pendiente abajo para finalmente llegar a los cuerpos de agua favoreciendo así la dispersión de los contaminantes en las diferentes matrices ambientales (agua, suelo) y su interacción con los organismos y las plantas. Jales y terreros, han sido parcialmente aprovechados por la población para la edificación de viviendas y otras obras urbanas lo cual también implica un riesgo para la salud, pues al alterarse estos materiales empleados en construcción, la exposición a los elementos tóxicos podría ser directa, aunque esto último aún no ha sido demostrado que ocurra.

Razo (2004) analizó muestras de suelo y sedimentos de arroyos y de tanques de almacenamiento de agua pluvial cercanos a las fuentes potenciales de contaminación localizadas en Matehuala y Villa de la Paz. En sedimentos de arroyos reportó concentraciones entre 0.020 y 28.6 g Kg^{-1} As. En muestras de suelo determinó concentraciones entre 0.019 y 17.38 g Kg^{-1} As. En muestras de agua de un sistema conocido de Pozos y Canales en la comunidad de Cerrito Blanco en Matehuala, Razo (2002) reportó concentraciones de As mayores a 6 mg L^{-1} en agua y de 0.4 – 1.5 g Kg^{-1} en sedimentos acuáticos de fondo. Un sistema similar de Pozos y Canales se localiza en la comunidad La Carbonera, sin embargo, este no presenta contaminación por As. Ambas comunidades de Cerrito Blanco y La Carbonera se localizan al Este de Matehuala, el primero a tan sólo unos 5 Km de la ciudad. Las concentraciones de As en el agua en el sistema de Cerrito Blanco exceden más de 1000 veces la concentración de As recomendada en la Normativa Mexicana vigente (50 μg L^{-1}; NOM-127) para agua potable aunque es necesario indicar que el agua contaminada no se utiliza para consumo humano sino para actividades de recreación.

Lara Castro (2003) caracterizó el agua del sistema Pozos y Canales y la laguna de la comunidad de Cerrito Blanco y estimó que las especies químicas de As predominantes bajo las condiciones fisicoquímicas de los sitios de estudio corresponden esencialmente a As(+V). Para ello utilizó un modelo químico termodinámico Mineql4.5 (Scheder y Mc Avoy, 2001) y propuso que el As disuelto se encuentra en forma de oxianiones ($H_2AsO_4^-$). En un solo sitio en la laguna de Cerrito Blanco (pH 9.0) estimó que el As debería encontrarse como $Ca_3(AsO_4)$. En su estudio, Lara Castro (2003) no encontró especies de As(+III) ni especies metiladas de As(+III) o As (+V).

Lara Castro (2003) también reportó una correlación positiva del As_T disuelto con el Fe_T disuelto, C_{inorg}, NO_3^- , posiblemente PO_4^{3-} y COD (carbón orgánico disuelto) lo que sugiere que una fracción del As es posiblemente solubilizado durante la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe (+III) acoplada a la mineralización de la materia orgánica. También determinó que menos de 1% del As_T en la columna de agua estaba asociado con las partículas en suspensión. Esto parece indicar más bien el transporte del As disuelto desde un sitio en donde probablemente fueron dispuestos residuos de mina y que han contribuido continuamente a la contaminación del agua del nivel somero del acuífero de Matehuala.

Bueno Pedroza (2005) realizó una delimitación de la zona contaminada por As en agua reportando las concentraciones más altas de As en la ciudad de Matehuala en la parte este de la ciudad. Dentro de esta zona contaminada se localizan dos sitios que se estudiaron en este trabajo: Club Deportivo "La Florida" y Club de tiro "Halcones". Para el primero, Bueno Pedroza (2005) reportó una concentración de 66-131 $\mu g\ L^{-1}$ de As en el agua de un pozo que se utiliza para el riego de áreas verdes y que en este trabajo se le denominará S1. El segundo corresponde a un afloramiento de agua dentro del club de tiro mencionado, a unos 100 m de la disposición de las escorias.

El presente trabajo de investigación forma parte del subproyecto 1: "Arsénico y metales pesados en el agua subterránea del valle de Matehuala S.L.P.: Fuentes, comportamiento y alternativas de tratamiento" que forma parte del proyecto CONACYT – SEMARNAT-2002-C01-0362: "Programa multidisciplinario para la evaluación y restauración ambiental de zonas mineras: 1. Villa de la Paz - Matehuala, S.L.P" dirigido por el Dr. Marcos Monroy Fernández (Instituto de Metalurgia, UASLP). El proyecto multidisciplinario comprende estudios de evaluación de la contaminación por As, Pb, Cu y otros metales en el suelos, el agua, los sedimentos acuáticos y de arroyos, así como su dispersión en el sitio, que permitan proponer medidas de remediación y tratamiento. Por otra parte incluye proyectos que evalúan el impacto de la contaminación en la salud de poblaciones por estudios de bioaccesibilidad y biodisponibilidad así como estudios de toxicología en los organismos expuestos (niños, plantas, y animales). Otro aspecto importante incluido en el proyecto global son los estudios de gestión que describen la evolución histórica

de la actividad minera en la zona que permita crear escenarios prospectivos de la problemática involucrando a los diversos sectores, político, económico, social, ambiental y cultural. El objetivo del proyecto multidisciplinario es integrar los resultados obtenidos para lograr una evaluación de la problemática ambiental y proponer las medidas de restauración integrando los diferentes componentes del problema.

2.2 Justificación del estudio

Como se planteó en el capitulo 1, las condiciones químicas, físicas y biológicas de los sedimentos, determinan en gran medida la calidad del agua y las especies químicas disueltas de los elementos traza como el As. El comportamiento geoquímico de este elemento puede ser controlado por el ciclo geoquímico del hierro en los sistemas acuáticos o bien, ser controlado por el ciclo geoquímico del azufre a través de reacciones de precipitación, disolución y óxido-reducción de los sulfuros que permitan explicar la movilidad o la fijación del As en la fase sólida. Es importante conocer el tipo de interacción del As con el Fe o el S y con otros elementos presentes en los sedimentos de los sistemas acuáticos contaminados en el distrito minero de Villa de la Paz y Matehuala porque proporcionan un modelo aproximado del comportamiento del As bajo diferentes condiciones redox. Lo anterior nos permite entender las condiciones fisicoquímicas bajo las que este elemento es movilizado (por ejemplo del sedimento al agua) y podemos predecir el efecto del cambio en las condiciones fisicoquímicas del medio sobre la concentración, la especiación, la movilización y la fijación de este por la fase sólida.

Reportes previos de altas concentraciones de As en agua en la zona de Villa de la Paz-Matehuala (Lara Castro, 2003; Razo y col 2004) indican que es necesario identificar los procesos involucrados en la movilización de As de los sedimentos o su acumulación en ellos que permitan en el futuro proponer acciones de remediación o de limpieza de los sitios contaminados e incluso del tratamiento y uso del agua contaminada. Una evaluación del comportamiento geoquímico del As nos permitirá explicar las altas concentraciones de As encontradas en el agua en los sistemas contaminados y conocer su contribución en la contaminación del agua subterránea. Y,

aunque no es el objetivo de este estudio, establece un preámbulo para estudios que nos permitan conocer la fuente de la contaminación en los diversos sitios. Así mismo, para promover o evaluar el manejo de los sedimentos contaminados *in situ* o bien su adecuado confinamiento.

CAPITULO 3
OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Determinar la concentración de As total en los sedimentos acuáticos en el Distrito Minero de Villa de la Paz – Matehuala y estimar los mecanismos que expliquen su comportamiento geoquímico en el sedimento de los cuerpos de agua contaminados.

3.1.1 Objetivos particulares

- Cuantificar la concentración de As total en el sedimento y total disuelto en el agua intersticial y su variación en función de la profundidad en el sedimento.

- Estimar la concentración de As (III) y de As (V) disueltos en función de la profundidad en el sedimento y proponer los mecanismos que favorecen su movilización entre la fase sólida (sedimento) y la solución (agua intersticial y columna de agua).

- Establecer la relación entre el As y la concentración de elementos mayores en la fase sólida así como la influencia de estos últimos en el comportamiento químico del As en los sedimentos

- Caracterizar la mineralogía de la fase sólida e identificar los principales minerales en los que el As se encuentra presente.

CAPITULO 4
METODOLOGÍA

Se seleccionaron tres sitios de muestreo los cuales se localizan en la parte norte de la ciudad de Matehuala, SLP. Se obtuvieron muestras de sedimentos de fondo mediante un nucleador de tipo Gravedad y muestras de la columna del agua con muestreadores de tipo diálisis (dializadores). Los procedimientos de muestreo se describirán en la Sección 4.2. La Figura 4.1 muestra la localización de los sitios de muestreo que a continuación se describen:

Pozos 1 y 2 del club Deportivo "La florida". En el pozo 1, se obtuvieron muestras de sedimentos en Septiembre de 2004 y muestras de la columna del agua en Diciembre de 2004. En el pozo 2 el muestreo de agua y sedimentos se realizó en Abril de 2005.

Manantial en el club de Tiro Halcones. El muestreo de sedimentos se realizo en Noviembre de 2004 y de agua en Abril de 2005.

Afloramiento del Canal Cerrito Blanco. El muestreo de sedimentos se realizó en Noviembre de 2004 y el muestreo del agua con dializadores en Diciembre de 2004.

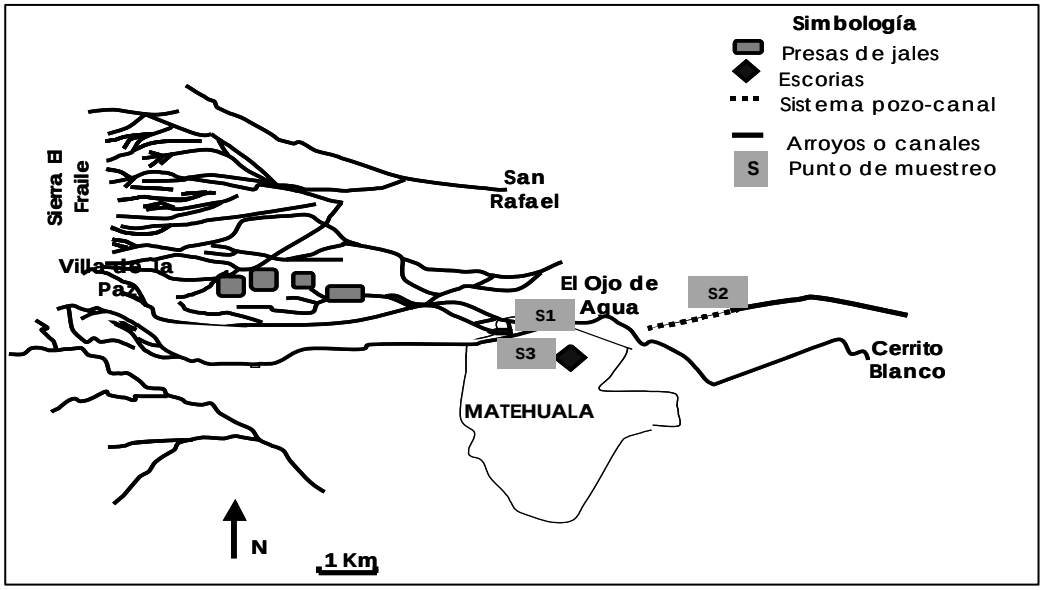


Figura 4.1. Localización de los puntos de muestreo (S) de agua intersticial y sedimento: (S1) club Deportivo La Florida; (S2) afloramiento del canal Cerrito de Cerrito Blanco; (S3) manantial del club Halcones

4.1 Localización y descripción de los sitios de muestreo

4.1.1 Club Deportivo "La Florida"

A este sitio de muestreo se le denominó **S1** y se localiza en el club deportivo "La Florida" al norte de la ciudad de Matehuala, S.L.P. En este lugar se encuentran 2 pozos. El primero de ellos, el cual llamamos **pozo 1** se localiza a 100º 38´34" longitud Oeste y 23º40'23" latitud Norte, tiene una profundidad aproximada de 16 m, la columna del agua es regularmente de 4 m. El pozo cuenta con un brocal de 40 cm. El agua es extraída mediante una bomba y se utiliza para riego de áreas verdes. De acuerdo con el propietario del lugar, el pozo fue contaminado a través de una inundación que se produjo en el lugar como consecuencia de un período de lluvias torrenciales (se cree que esto ocurrió alrededor de 1995 o hace 10-12 años) antes de que el pozo contará con el brocal lo que favoreció la entrada de materiales depositados en el suelo, probablemente residuos de jales. De este sitio se colectaron 3 núcleos de sedimentos de diferentes longitudes: un núcleo de 10 cm para la medición de pH, un núcleo de 17 cm para la determinación de metales tanto en el agua intersticial como en la fase sólida, y un núcleo de 12 cm del que se obtuvo el agua intersticial para el análisis de sulfuros. El muestreo de sedimento se describe en la sección 4.2.2 de este capítulo. Se instalaron además tres dializadores para el análisis de As total disuelto, metales disueltos, carbón orgánico disuelto (COD), aniones y sulfuros. La técnica de muestreo de agua con dializadores se describe en la sección 4.2.3 de este mismo capítulo.

El **pozo 2,** se localiza a una distancia aproximada de 100 m al E con respecto del primero y es de 15 m de profundidad. Su ubicación corresponde a 100º 38´ 31" longitud Oeste y 23º40'23" latitud Norte. La columna de agua es de 2 m. Hasta la fecha el agua de este pozo no se utiliza. En este sitio solo se colocaron 3 dializadores en la columna del agua para el análisis de As total disuelto, metales disueltos, COD, aniones y sulfuros.

4.1.2 Club De Tiro "Halcones"

A este sitio de muestreo se le denominó **S2**. Se localiza en el interior del club de tiro "Halcones" a 100º 38´ 22" longitud Oeste y 23º38'22" latitud Norte, y corresponde a

un afloramiento de agua en el fondo de una excavación a 3 m de profundidad aproximadamente del nivel del suelo. Por sus características de afloramiento del agua se le denominó manantial. La columna del agua es de 30-40cm. El agua que aflora, fluye y se infiltra a unos 6 m más abajo, en un conducto que tiene características de haber sido un acueducto construido ex profeso, pero se desconoce el destino del agua. Se estima que el flujo es de 2-4 L s^{-1}. Es probable que se trate de agua procedente de alguno de los canales y acueductos subterráneos construidos para transportar el agua a las fundidoras localizadas en esta área (Castro-Larragoitia, UASLP, comunicación personal; Ávalos-Lozano, UASLP, comunicación personal). En este sitio se colectaron dos núcleos de sedimento utilizando un tubo de acrílico de 5 cm de diámetro exterior, 4.7 cm de diámetro interior, 51 cm de largo. Un núcleo de 12 cm de longitud para la determinación de pH y un núcleo de 10 cm para la determinación de metales tanto en el agua intersticial como en la fase sólida. Además, en dos ocasiones se colocaron 3 dializadores en el sedimento para colectar agua intersticial. Se tomaron 3 muestras de agua de la columna del agua para la determinación del As total disuelto.

4.1.3 Canal "Cerrito Blanco"

A este sitio se le denominó **S3**. Se localiza en el Valle de Matehuala a 100º 36´ 41" longitud Oeste y 23º40'23" latitud Norte, y corresponde al punto en que aflora el agua en un sistema conocido como de Pozos y Canales de Matehuala y se encuentra a uno 2 m de profundidad. La columna de sedimento es de aproximadamente 12-15 cm y la columna del agua es de aproximadamente 45 cm. En el sitio se recolectó un núcleo de sedimento de 3 cm de longitud en que se determinó la concentración total de metales (sedimento + agua intersticial). Se colocaron 3 dializadores en la columna de agua para la caracterización fisicoquímica de esta.

4.2 Métodos de muestreo de agua y de sedimentos acuáticos

4.2.1 Lavado del material

Se empleó material de Polipropileno (PP) y de polietileno de alta densidad (HDPE) para el muestreo y preservación de sedimentos y del agua intersticial. Para colectar

muestras en las que se determinó COD y sulfuros se emplearon viales ámbar para resguardar las muestras de la luz.

Los botes, viales, jeringas y puntas de pipeta empleados para colectar y analizar muestras para metales y sulfuros en agua intersticial y columna de agua se lavaron con HNO3 al 10%. Posteriormente se enjuagaron de 4 a 6 veces con agua desionizada libre de metales. El material empleado para colectar las muestras en las que se determinaron aniones, se lavó con detergente libre de fosfatos (Extrán) y se enjuagó muy bien (4-6 veces) con agua desionizada. Los viales y las puntas de pipeta para colectar las muestras para la cuantificación de COD recibieron un tratamiento previo con persulfato de potasio de la siguiente manera: en una solución de 14 g/L de persulfato de potasio se sumergen los viales y puntas y se calientan a 60ºC durante 2.5 h. Posteriormente se enjuagan abundantemente con agua desionizada.

Tabla 4.1 Lavado del material empleado en la colección y almacenamiento de las muestras de sedimento y de agua intersticial

Análisis	Material	Lavado	Tratamiento
Sulfuros	Jeringas de PP Viales ámbar 2 mL	HNO_3 al 10% *	Purgados con nitrógeno (para eliminar la entrada de aire u oxígeno a las muestras)
Metales	Viales HDPE 4 ml Botes de PP Botes HDPE 125ml	HNO_3 al 10%*	Acidificado HNO_3
Aniones	Tubos eppendorff 1.5ml	Extrán libre de fosfatos*	No se requiere adición de reactivos
COD	Viales ámbar 4 ml	Persulfato de Potasio*	Acidificados HCl 10%

NOTAS:
*El material es enjuagado cuatro veces con abundante agua desionizada posterior a cada técnica de lavado.
Las puntas empleadas para la colección y el análisis de cada parámetro son tratadas de acuerdo al procedimiento de lavado para el material de colección y de preservación de las muestras

Todo el material se guardó evitando el contacto con el polvo. La preparación del material empleado en la colección y almacenamiento de las muestras, se resume en la tabla 4.1. Las características de los reactivos utilizados se incluyen en el Anexo 1.

4.2.2 Obtención de núcleos de sedimento

Se empleó un nucleador con mensajero de gravedad con un contrapeso de plomo modelo 2404-A14 de Wildco, que utiliza cilindros de plexiglass (5 cm de diámetro exterior, 4.7 cm de diámetro interior, 51 cm de largo) para colectar el sedimento y diafragmas (Eggshell, Cole-Parmer), Lexan Nose (Cole-Parmer). La figura 4.2 representa de manera gráfica el diseño del nucleador y la disposición de las piezas. Para la colección de las muestras se emplearon además tapones de polipropileno y tapones de caucho, botes, jeringas y espátulas de polipropileno (PP). Procurando que la perturbación del sitio fuera la menos posible, se colectaron tres núcleos de sedimento por sitio: uno para la determinación de As total y metales, COD y aniones. Otro más para cuantificar sulfuros y el tercero para la determinación de pH *in situ*.

El muestrador se deja caer cuidadosamente de forma que ayudado por el contrapeso de plomo, entre en el sedimento sin perturbaciones que lleven a la mezcla del mismo. Una vez que el sedimento a entrado al tubo plexiglass, se deja caer el mensajero, como se muestra en la figura 4.2, de manera que el mecanismo de cierre del muestreador se active. El nucleador se cierra y se crea un vacío de forma que se puede proceder a retirarlo del sedimento sin que este sea mezclado dentro del tubo de acrílico. El muestreador se retira del sedimento siempre en posición vertical y una vez fuera del agua se obtiene el cilindro con el sedimento colocando para ello tapones de caucho en la parte inferior y en la parte superior para evitar la pérdida de material.

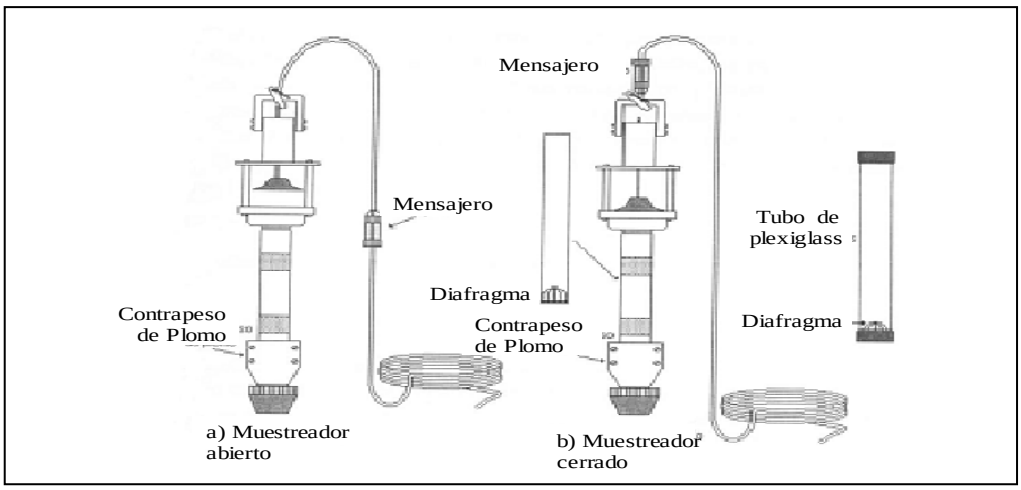


Figura4.2 Muestreador de Sedimentos (nucleador de gravedad). Se muestra el arreglo del nucleador (a) antes de tomar la muestra, abierto y (b) una vez que contiene la muestra, cerrado.

4.2.2.1 Seccionamiento del núcleo de sedimento

El núcleo de sedimento, como se ilustra en la figura 4.3 b, se secciona en segmentos de 0.5, 1.0 y 2.0 cm de espesor empleando para ello anillos de acrílico. Los primeros 5 cm de sedimento fueron cortados a intervalos de 0.5 cm a partir de la interfase agua - sedimento, los siguientes 5 cm a intervalos de 1 cm. La columna de sedimento restante se secciona cada 2 cm. Las muestras se colectaron en botes de polipropileno. Se conservaron en refrigeración durante su transporte al laboratorio y hasta su tratamiento.

a) b)

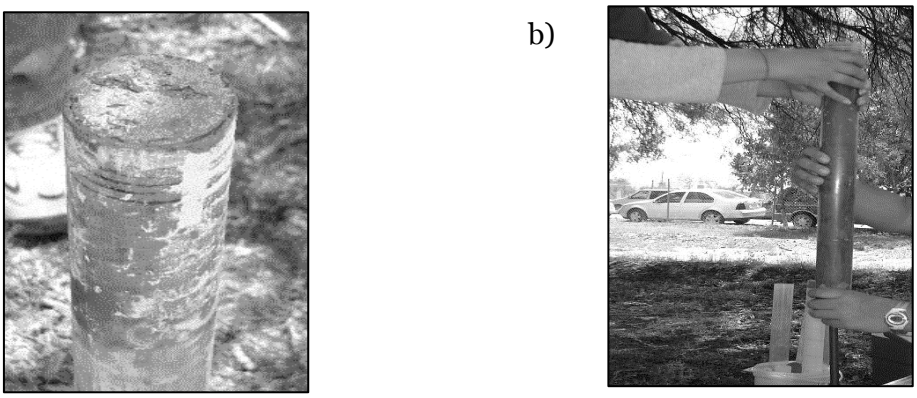


Fig. 4.3 (a) Vista de un núcleo de sedimento obtenido en un tubo plexiglass de 5 cm de diámetro exterior, 4.7 cm de diámetro interior y 51 cm de largo; (b) Seccionamiento de un núcleo de sedimento con anillos de acrílico.

4.2.2.2 Muestreo y preservación del agua intersticial

Las muestras de sedimentos fueron centrifugadas a 15000 rpm durante 15 minutos. El agua intersticial se obtuvo por decantación y se filtró con membranas de policarbonato de 0.22 μm de diámetro (Nuclepore). La muestra filtrada fue preservada de acuerdo al analito. Las muestras para metales fueron almacenadas en botellas de HDPE de 4 ml y acidificadas con HNO_3 grado ambiental a 0.02N. Las muestras para aniones se preservaron en tubos eppendorff sin acidificar. Las muestras para análisis de COD fueron guardadas preservando de la luz en viales ámbar y acidificadas con HCl al 10%. Las muestras para determinación de sulfuros se colectaron de un núcleo obtenido con un cilindro perforado a intervalos de 1 cm, cubierto en su totalidad con cinta adhesiva, con jeringas de PP lavadas con ácido y

purgadas con N_2. Las muestras fueron filtradas *in situ* con filtros de membrana de 0.2 µm de diámetro de poro (Nuclepore) e inmediatamente se colocaron en viales ámbar con la mezcla de los reactivos de Cline (véase sección 4.3.3.1). Todas las muestras fueron conservadas a 4ºC hasta su análisis.

4.2.2.3 Preservación y tratamiento de las muestras de sedimento

Las muestras sólidas, se secaron a 45° C ± 3° C durante 7 h. Para cuantificar los metales presentes en el sedimento se requiere que estos estén en solución por lo cual es necesario digerir la muestra mediante un tratamiento con ácidos fuertes como se describe enseguida:

A ~0.5 g de muestra seca se agregaron 15 ml de HNO_3 Grado Ambiental (Anachemia), se sometió a reflujo durante 60 min a 60°C; el HNO_3 se evaporó a sequedad. Posteriormente se añadieron 4 ml $HClO_4$ y la muestra se mantuvo en reflujo durante 60 min a 60° C; el ácido se evaporó llevando la muestra a sequedad. Finalmente se añadieron 15 ml de HF concentrado y la muestra se sometió a reflujo durante 12-18 h a 60°C y nuevamente se evaporó hasta sequedad. El residuo se disolvió en 50 ml de HNO_3 grado ambiental al 5%.

4.2.3 Dializadores

Los cambios químicos en el agua intersticial en función de la profundidad en los sedimentos son indicadores sensibles de los procesos diagenéticos que se producen en los sedimentos de ahí que se requieran muestreadores que permitan obtener muestras representativas del agua intersticial cuyo análisis permita trazar dichos procesos. El dializador es un dispositivo filtrador diferencial, de 1 cm de resolución, que permite obtener muestras filtradas *in situ* sin alterar la muestra y posteriormente analizarla en un laboratorio. Al permanecer insertos en el sedimento o suspendidos en la columna de agua, los solutos de la solución se difunden a través de la membrana hacia las celdas del dializador hasta que las soluciones externas e internas presenten concentraciones similares. El agua así colectada deberá presentar concentraciones de los elementos representativas del sitio de muestreo. Es claro que solo logran pasar por

difusión a través de la membrana todas las sustancias, entre ellas los elementos traza, de tamaño menor al diámetro de poro de la membrana de difusión. Los dializadores permiten tener un muestreo continuo, menores riesgos de artefactos en las reacciones redox e incluso disminuir la mezcla de las muestras. (Crispín y Alfaro, 2006).

Siguiendo el procedimiento descrito por Crispín y Alfaro (2006) para el muestreo con dializadores, se colectaron muestras de agua intersticial y de la columna del agua. Se emplearon dializadores de acrílico de 20.5 cm de ancho por 35 cm de alto. Los dializadores tienen 30 pares de celdillas de 0.5 cm de profundidad, separadas entre sí a intervalos de 1 cm una de otra (Figura 4.4 a); el volumen de las celdas varía entre 3 y 4 cm. La cubierta del dializador tiene ventanas que coinciden con las aberturas de las celdillas. La base y la cubierta del dializador se ensamblan colocando entre ellas el filtro de membrana; se utilizaron tornillos de acero inoxidable para ensamblar los dializadores.

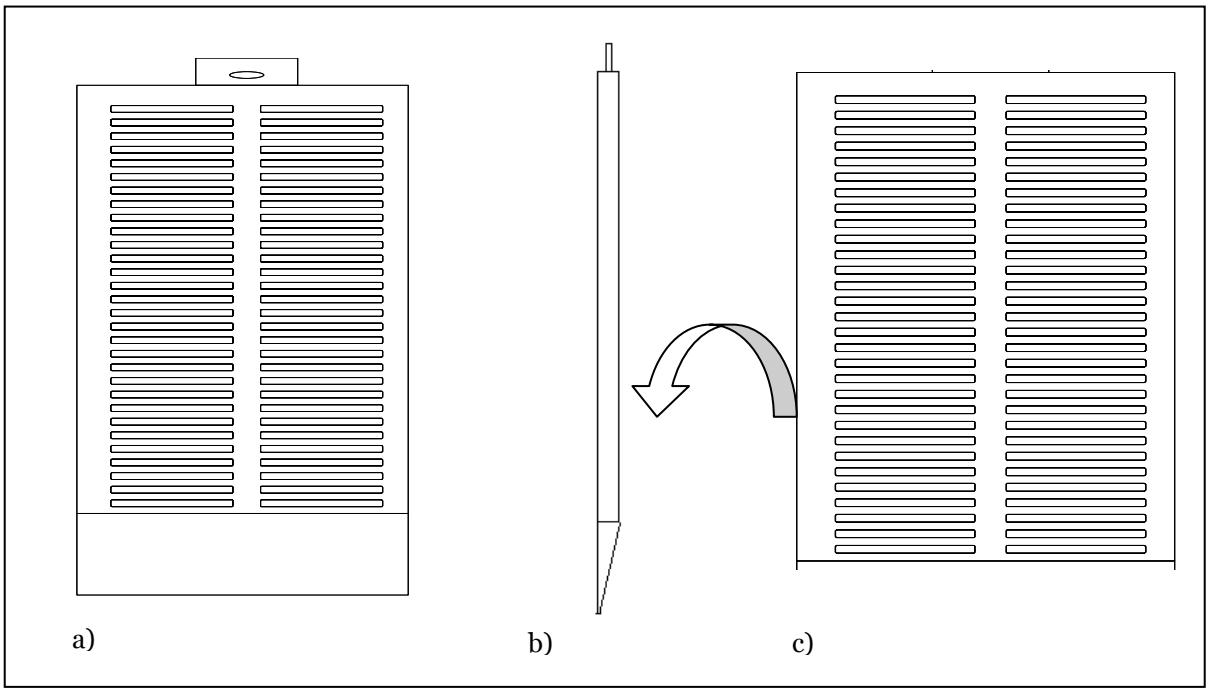


Fig. 4 .4 (a) Dializador visto de frente, (b) vista lateral de la base del dializador (c) cubierta.

4.2.3.1Preparación de los dializadores

El lavado de los dializadores se realiza con HNO_3 al 10 % por 24 h se enjuagan con agua desionizada y se dejan sumergidos en agua desionizada por 1 o 2 días para desorber el ácido. Posteriormente se enjuagan nuevamente con agua desionizada. Para evitar alterar las condiciones redox del sitio, se colocaron los dializadores bajo atmósfera inerte por al menos dos semanas. Para ello se hizo pasar diariamente una corriente de Nitrógeno (N_2) de 15 a 20 minutos. Posteriormente se prepararon como se indica enseguida y se desoxigenaron por una semana bajo atmósfera de N_2.

4.2.3.2 Llenado de los dializadores

Se empleó un filtro de membrana de 0.2 µm de diámetro de poro (Pall Co HT 200) la cual se cortó y lavó sumergiéndola en agua desionizada durante 24 h. Las celdillas fueron llenadas con agua desionizada y se colocó la membrana cuidadosamente para no generar formación de burbujas de aire en el interior de las celdas. Estos se preservaron en atmósfera inerte una semana hasta su instalación en los sitios de muestreo en donde los dializadores permanecieron de 2 a 3 semanas, para lograr por difusión a través de la membrana, el equilibrio entre el agua del dializador y la solución a la que está expuesto.

4.2.3.4 Muestreo y preservación de la muestra

Luego del periodo de exposición, los dializadores son recuperados del sedimento. Como se ilustra en la figura 4.5, el agua es recuperada del dializador con micropipetas con las puntas adecuadas preparadas como se describe en la sección 4.2.1. En campo se separan para cada determinación en los recipientes indicados y reciben el tratamiento para cada caso tal como se describe en la sección 4.2.1.

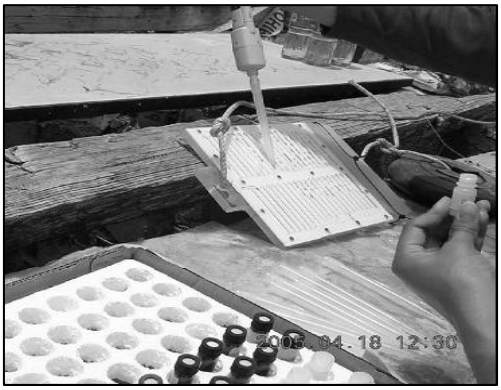


Figura 4.5 (a) Recuperación de la muestra de los dializadores en que la membrana es perforada con la punta de una pipeta para extraer la muestra y colocarla en el recipiente adecuado. (b) Obtención de muestras de agua intersticial de un dializador. De acuerdo a lo que se observa, la superficie más limpia corresponde a la parte del dializador que estuvo en contacto con el sedimento.

4.2.4 Muestreo de agua

Para determinar las características fisicoquímicas de la columna del agua se tomaron muestras de 4 - 5L en recipientes de PP. En los sitios de muestreo se determinó pH, temperatura, conductividad, turbidez y Oxigeno disuelto como se describe en la sección 4.3.1. Para la determinación de alcalinidad se tomaron muestras de agua en botes de HDPE de 125 mL previamente lavados con detergente (Extrán) y enjuagados abundantemente con agua desionizada; las muestras se preservaron a 4ºC durante su transporte al laboratorio. Las muestras de agua en las que se determinó As fueron colectadas en botes de HDPE lavados con ácido y una vez en el laboratorio fueron filtradas y acidificadas.

4.3 Análisis del Sedimento

En esta sección se describen los métodos y técnicas empleados para caracterizar la composición química y mineralógica de las muestras. En sedimentos y agua intersticial se determinó pH y metales (Ca, Mg, Fe, Na, K y Mn) además de As. En el agua intersticial se analizó también COD, Sulfuros y Aniones (F^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}). Se realizaron mediciones de campo de las características fisicoquímicas del agua: temperatura, conductividad, turbidez, oxigeno disuelto y en laboratorio se determinó la alcalinidad total para cada punto de muestreo. Se caracterizó la

mineralogía en algunas muestras de sedimentos por análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y por análisis de Difracción de Rayos X (DRX) en los sedimentos.

4.3.1 Características fisicoquímicas del agua

Para los tres sitios de muestreo, se midió en el agua *in situ*, la temperatura, la conductividad y la concentración de oxigeno disuelto en el agua con una sonda Horiba U-10, Water Quality Checker.

La determinación de la alcalinidad total se realizó, dentro de las 24 h siguientes a la toma de muestra por titulación potenciométrica (medidor de pH, ORION-520) utilizando para ello una solución valorada de H_2SO_4 0.027 N. La titulación se realizó utilizando 30 mL de muestra. El pH del punto final fue de 4.5. La solución de H_2SO_4 se valoró por titulación con una solución Na_2CO_3 0.05N. La alcalinidad se calculó a partir de la ecuación (4.1):

$$[Alc] = \left(\frac{0.5\,mol}{Eq} - g\right)\frac{N_{H^+}V_{H^+}}{V_{muestra}} \qquad (4.1)$$

[Alc] es la alcalinidad total en mol $CaCO_3$/L; N_{H^+} es la normalidad del ácido titulante; V_{H^+} y $V_{muestra}$ son los volúmenes del titulante y de la muestra respectivamente en mL; g (mol·L/eq²), es un factor de corrección por los H^+ que han sido titulados de pH 4.5 a 4.3 (H^+/K_w) en la determinación original de la alcalinidad total.

El cálculo de la proporción (α_1) del C_{inorg} correspondiente a [HCO_3^-] se calcula a partir de la ecuación (4.2):

$$\alpha_1 = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \qquad (4.2)$$

En donde:

$K1=10^{-6.3}$, es la primera constante de ionización de H_2CO_3 y $K_2 = 10^{-10.3}$, es la segunda constante de ionización del H_2CO_3, determinadas a T=25ºC y $P_{CO_2}= 10^{-3.5}$ atm (Stumm y Morgan, 1996) [ ] = mol/L y [H^+] se calcula a partir del pH de la muestra.

El cálculo de la proporción de (α_2) del C_{inorg} correspondiente a [CO_3^-] se calcula a partir de la ecuación (4.3):

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} \tag{4.3}$$

La concentración de C_{inorg} (ecuación 4.4) se calculó a partir de las ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3:

$$C_{inorg} = \frac{[Alc] - [OH^-] + [H^+]}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \tag{4.4}$$

4.3.2Medición de pH en sedimento

El núcleo reservado (ver sección 4.2.2 que indica el procedimiento de muestreo) para la medición del pH se obtuvo utilizando un cilindro de acrílico perforado en intervalos regulares de 1 cm y cubiertos totalmente con cinta adhesiva. El pH se midió *in situ* con un electrodo apropiado para su determinación en muestras de suelo y fases semisólidas (IQ 150 pH meter). Se obtuvieron perfiles de pH en función de la profundidad (cm) en el sedimento.

4.3.3 Determinación de sulfuros disueltos totales (ΣH_2S)

Los sulfuros totales disueltos fueron cuantificados en muestras de agua intersticial obtenidas de las secciones de sedimentos por centrifugación, así como, en muestras de agua obtenidas mediante dializadores. Para su determinación se utilizó el método colorimétrico del azul de metileno (Cline, 1969). Este método se basa en que el sulfuro de hidrógeno reacciona con el N,N'-dimetil-1,4-fenilendiamina originando un compuesto intermedio, el leuco-azul de metileno, el cual se oxida con Fe^{3+} a azul de metileno. El azul de metileno absorbe la luz a long de onda de 670 nm y por ello se determina mediante Espectrofotometría UV-Vis.

Los reactivos de Cline, solución A (cloruro de N-N'dimetil-1,4-fenilendiamina) y solución B (sulfato férrico), fueron preparados a diferentes concentraciones para dos

rangos de concentración según se indica en la tabla 4.2. La preparación de los estándares y reactivos se describe enseguida.

Tabla 4.2. Concentraciones de reactivos para cada rango de concentración de sulfuros totales disueltos (Cline, 1969).

Concentración de Σ [H_2S] (µM)	N-N'-p-fenilendiamina (g/500 mL)	Sulfato Férrico (g/500 mL)	Factor dilución (mL:mL)	Paso luz (cm)
3-40	0.5	0.75	1:1	1
250-2000	20.0	30.0	1:50	1

Las diluciones indicadas en la tabla se realizan con agua desionizada

4.3.3.1 Preparación de los estándares y soluciones

En la preparación de todos los reactivos se empleó agua desionizada previamente desoxigenada. La desoxigenación del agua se realizó calentando el agua hasta ebullición y luego enfriándola haciendo pasar una corriente de gas N_2. Todas las soluciones preparadas para la determinación de sulfuros se mantuvieron bajo atmósfera inerte por burbujeo de N_2, al abrigo de la luz y en refrigeración, para evitar la volatilización delos sulfuros.

Los estándares de sulfuros para la curva de calibración fueron preparados a partir de una solución madre de NaHS 50 mM valorada previamente por una titulación yodométrica (Orozco, 1987). Los estándares se prepararon con agua desionizada desoxigenada, agregando 30 µL de NaOH al 50% por cada 100mL para evitar la volatilidad de los sulfuros. Los reactivos de Cline, soluciones A y B, fueron preparados para cada rango de concentración, indicados en la tabla 4.2, disolviéndolos en una solución de HCl al 50%.

4.3.3.2 Pre-tratamiento de la muestra

Se emplearon dos métodos de pretratamiento. El primero fue aplicado *in situ* y se describe en la sección 4.2.2.2 en muestras que se cuantificaron empleando la curva

del rango 1 (Tabla 4.2). Estas muestras se analizaron el mismo día del muestreo pues el tiempo de estabilidad del complejo colorido es solo de 24 h.

Debido a la distancia del sitio de estudio al laboratorio, el número de muestras a analizar, resulta difícil el análisis de las mismas dentro de las siguientes 24 h del muestreo, por lo que se empleó un método para evitar la pérdida de los sulfuros por volatilidad. Se aplicó el método descrito por Gilboa-Garber (1971) que consiste en la precipitación de los sulfuros en campo con una solución de acetato de Zn al 10% y NaOH al 6% (5:1) previamente mezclada. Este método es recomendado cuando se deben analizar concentraciones elevadas de sulfuros (250 – 2000μM) o para eliminar las interferencias químicas que pueden desarrollar color con los reactivos del método de Cline (1969). En tubos eppendorf previamente lavados con ácido, se colocaron 0.5 mL de esta solución de Acetato de Zn:NaOH a los que se agregaron 0.7 mL de muestra obtenida de los dializadores. Esta operación debe realizarse lo más rápido posible para asegurar que los sulfuros disueltos precipiten y no se pierdan por volatilización. Las muestras fueron conservadas a 4ºC y al abrigo de la luz. En el laboratorio, las muestras se centrifugaron a 15 000 rpm por 15 min. El sobrenadante se decantó y la muestra fue resuspendida con agua desionizada en un volumen final de 1 mL al cual se agregan los reactivos de Cline (tabla 4.2) para la formación del color. Las muestras que recibieron este pretratamiento fueron cuantificadas con las curvas de los dos rangos de concentración (véase tabla 4.2). La formación de color azul es directamente proporcional a la concentración de sulfuros. La determinación de las concentraciones de HS^- se hizo por Espectrofotometría UV-VIS a una longitud de onda de 670 nm en un Espectrofotómetro SHIMADZU, Mod. 2101 PC.

4.3.4 Medición de carbón orgánico disuelto (COD)

Las muestras de agua intersticial fueron acidificadas *in situ* a un pH <3 con HCl al 10%. Las muestras permanecieron a 4ºC y al abrigo de la luz para evitar la proliferación de bacterias o algas en la muestra. Las muestras fueron analizadas dentro de las 72 h posteriores a la recolección de la muestra.

El análisis se llevó a cabo en el laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ciencias Químicas en un equipo TOC-500A SHIMADZU (Total Organic Analyzer). Una

alícuota de 20 µL es calcinada a 680ºC el proceso de combustión es asistido por un catalizador de Platino. La previa acidificación de la muestra asegura que el carbón inorgánico (HCO_3/CO_3) se convierta a CO_2 el cual se elimina de la muestra burbujeando O_2, de manera que el CO_2 desprendido de la calcinación es generado por la combustión de C orgánico el cual es secado en un condensador y posteriormente cuantificado por Espectrofotometría de Infrarojo.

4.3.5 Cuantificación de aniones en agua intersticial y en columna de agua

En las muestras de agua intersticial se determinaron los siguientes aniones: fluoruros (F), cloruros (Cl^-), bromuros (Br^-) nitratos (NO_3^-) fosfatos (PO_4^{3-}) y sulfatos (SO_4^{2-}). En esta secuencia se obtienen las especies en el cromatograma como se aprecia en la figura 4.6.

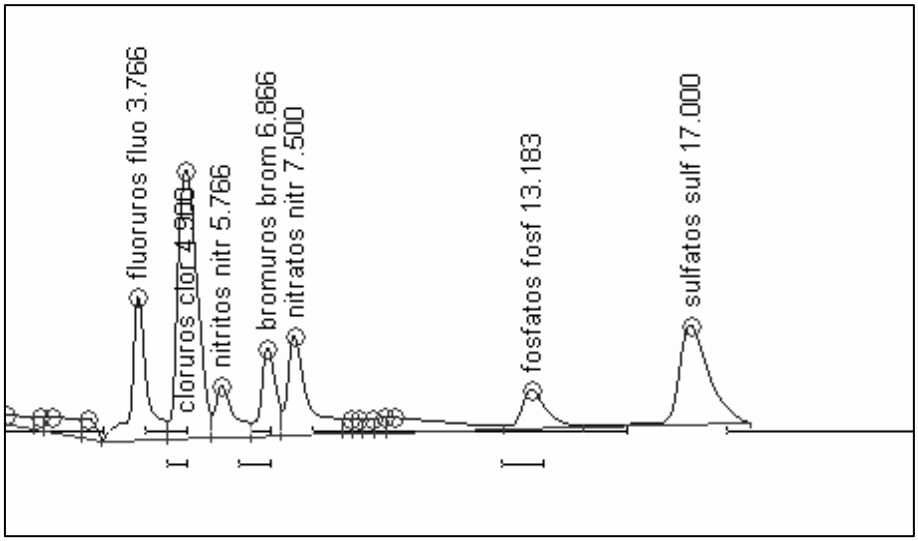


Figura 4.6 Cromatograma obtenido de un estándar multianión en donse se observa la secuencia de aparición de los picos de las especies determinadas así como su tiempo de retención.

La determinación se realizó por HPLC en un Cromatógrafo de iones ALLTECH con un Sistema de Detección Isocrática, detector de conductividad Alltech modelo 650 con Sistema supresor modelo 640, Bomba Alltech modelo 626, Columna Novosep A-1 (150 x 4.6 mm con pre-columna). Se utilizó una fase móvil de HCO_3/CO_3 (1.7/0.8 M) a un flujo de 1 mL/min con una inyección de 20 µL de muestra. La fase móvil es burbujeada constantemente con Helio. Se emplearon estándares de Fluoruros,

Cloruros, Bromuros, Nitratos, Fosfatos y Sulfatos para la construcción de curvas de calibración. Las curvas de calibración fueron construidas con estándares de 1-20 mg/L con excepción de cloruros y sulfatos en que los estándares de más alta concentración fueron de 40 y 80 mg/L respectivamente.

4.3.6 Determinación de arsénico (As) en muestras de agua y de sedimento

El Arsénico total se cuantificó empleando Espectrofotometría de Absorción Atómica con Generador de Hidruros (AAGH) o con Horno de Grafito (AAHG) en muestras del agua intersticial y de la columna del agua. El método con AAGH se fundamenta en la generación del hidruro de arsénico, la arsina (AsH_3) de acuerdo a la ecuación 4.5:

$$3\ NaBH_4(ac) + 4H_3AsO_3(ac) = 4AsH_3\,(g) + 3\ H_3BO_3(ac) + 3NaOH\ (ac)$$

(4.5)La especie que reacciona con el borohidruro de sodio para formar el hidruro es el As (III), por lo cual es necesario que todo el As en solución se encuentre reducido a As (III) (reacción 4.6). Para ello, el As se somete a una reacción con yoduro de potasio (KI) en medio ácido de acuerdo a lo que muestra la ecuación (4.6):

$$HAsO_4^{2-}\ (ac) + 2I^-(ac) + 4H^+(ac) = H_3AsO_3\ (ac) + I_2\ (s) + H_2O \qquad (4.6)$$

Como se describe a continuación a 1 mL de muestra se le agregan 2 ml de la solución reductora (KI:Acido Ascórbico) y 1 mL de HCl concentrado. Esta mezcla se calienta a 70° C durante 5 min en baño seco. Posteriormente se enfría y se lleva a un volumen de 10 mL con agua desionizada. Muestras de agua intersticial y de la columna del agua del sitio 3 debido al reducido volumen y las altas concentraciones de As en las muestras, estas se diluyeron 1/20 y 1/60 de muestra y se analizaron por Espectrofotometría AAHG. En esta determinación se empleó como modificador de matriz una solución de paladio a una concentración de 1000 ppb agregando 5 µL por cada 20 µL de muestra.

Se utilizó como control de calidad los estándares certificados TM-DWS del Instituto Nacional de Investigación sobre el Agua de Canadá (National Water Research Institute, NWRI; NCR•CNRC) cuya concentración es de 72.5 ± 11.2 µg L^{-1} y el estándar NIST 1640 (26.5± 3.4 µg/l). Las muestras digeridas de la fase sólida y algunas muestras de agua intersticial del sitio 2 cuyas concentraciones eran mayores a 0.5 mg

L^{-1} fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama con una flama de Oxido Nitroso - Acetileno. Además de los estándares certificados, el control de calidad de los análisis se verificó mediante el porcentaje de recuperación de la concentración de la concentración de una muestra preparada mediante la mezcla de varias muestras. A esta muestra mezclada se le añadió una concentración conocida del analito. Los porcentajes de recuperación variaron entre 95.2 y 98.2 lo cual se considera aceptable.

Para el análisis de las muestras de sedimentos el porcentaje de exactitud se calculó empleando dos estándares certificados de sedimento: TH-2 (8.70 ± 0.89 mg/Kg) y MESS-2 (20.7 ± 0.8 mg/Kg) del Instituto Nacional de Investigación sobre el agua (NWRI) de Canadá. Los resultados del porcentaje de recuperación y exactitud de cada uno de las determinaciones se presenta en la sección 4.4 de este capítulo. Los rangos de concentración empleados para la elaboración de estándares empleados en cada método de análisis se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Métodos de análisis y rangos de concentración de las curvas empleadas en la determinación de As disuelto en agua intersticial y en la columna del agua.

Elemento	Método Espectro-fotométrico	Longitud de onda (nm)	Rango de curva de calibración	
As	AAGH	193.7	2-20	$\mu g\ L^{-1}$
	AAHG	193.7	100-500	$\mu g\ L^{-1}$
	AAF	189.0	2.5 - 20	$mg\ L^{-1}$

Condiciones de análisis de As en Espectrofotometría AAF: flama de Oxido Nitroso/Acetileno

4.3.7 Determinación de Arsénico (III) en agua

Para cuantificar el As (III) la recolección de la muestra se realizó en botes de HDPE de 4 mL sin acidificar. La muestra fue trasladada y almacenada a 4° C. Para evitar la oxidación del As (III) acoplada a la reducción fotoquímica del Fe (III) o cualquier otra alteración química, las muestras fueron transportadas y almacenadas al abrigo de la luz. La determinación del As se realizó en un periodo no mayor a tres días después de que la muestra fue recolectada. La filtración impide la oxidación del As (III) por

actividad microbiana y garantiza que las especies analizadas son las especies disueltas originalmente colectadas al momento del muestreo (Bednar y col, 2002; McCleskey y col, 2004).

Las muestras fueron analizadas por Espectrofotometría AAGH analizando la muestra directamente sin tratamiento previo, es decir sin la previa reducción del As (V) a As(III) con KI. De esta forma, el As que reacciona con el borohidruro de sodio es el As (III) que se encuentra disuelto en la muestra. Se analizó por duplicado la muestra certificada NIST 1640 y el estándar TM-DWS del NCR•CNRC así como un estándar preparado de 250 ppb de As total. La reducción del As con borohidruro de sodio empleado en la metodología de análisis por AAGH pudiera estar generando valores de As III en las muestras analizadas, para descartar lecturas falso positivas, en algunas muestras de agua intersticial del sitio S2 (Club de tiro Halcones) se empleó un método adicional para la cuantificación de As (III). Este método consistió en la separación de especies inorgánicas de As (V) y As (III) empleando la resina Dowex de intercambio aniónico (1.8 de 100 a 200 mallas).

Previamente se realizó la conversión de la resina Dowex a la forma sódica con NaOH 1M (15 mL / 2.3 g de resina); el tratamiento se realiza durante 4 h con agitación constante. La resina se decanta y se lava con agua desionizada. Posteriormente, la resina se convirtió a la forma de acetato agregando CH_3COOH 1M (15 mL / 2.3 g de resina) y se agitó constantemente durante 4 h. Finalmente se lava con agua desionizada. La resina se empaca en columnas plexiglas de 15 cm de longitud y 1 cm de diámetro y se conserva en refrigeración en una bolsa plástica hasta su utilización.

Un volumen de 10 mL de muestra diluida y previamente filtrada y acidificada a pH<2 se mezcla con 10 mL de la solución buffer 0.001M total de CH_3COOH + $CH_3COONa{\cdot}3H_2O$, el pH se ajusta a 4.7 con NaOH 0.5 N. La mezcla (muestra + buffer) se hace pasar a través de la columna de Dowex con un flujo de 1-2 mL/min con jeringas previamente lavadas con ácido. En estas condiciones las formas de As (V) y las especies metiladas son retenidas por la resina. La solución que se recupera contiene el As (III) presente en la muestra así que la determinación de este se hace como As total pero corresponde a la especie As (III) (Ficklin, 1982).

4.3.8 Cuantificación de metales en agua

Los metales disueltos en agua intersticial y columna de agua fueron determinados por Espectrofotometría AAHG (VARIAN Modelo SpectrAA 220Z con horno GTA 110Z) y de Flama (VARIAN SpectrAA 220 FS). Los resultados de los límites de detección y de cuantificación se presentan en la sección 4.4.

El Hierro y el Manganeso fueron cuantificados por Espectrofotometría AAHG, con lámparas de cátodo hueco multielemento. Muestras y estándares se prepararon en una matriz de 0.02 N de HNO3 grado ambiental (Anachemia) y fueron analizados por duplicado. El rango de las curvas de calibración se presenta en la tabla 4.3.
Para el análisis de Fe se empleó una longitud de onda de 248.3 nm y para Mn 279.5 nm. Para determinar la exactitud del método se utilizó un estándar certificado TM-DWS (NWRI, NCR•CNRC). Los resultados del porcentaje de exactitud y recuperación para los elementos analizados se presentan en la sección 4.4.

Tabla 4.4 Métodos de análisis y rangos de concentración de las curvas empleadas en la determinación de de elementos disueltos en el agua intersticial y en la columna del agua.

Elemento	Método Espectro-fotométrico	Longitud de onda (nm)	Rango de curva de calibración
Fe	AAHG	248.3	10-40 µg/L
Mn	AAHG	279.5	1.0-10 µg/L
Ca*	AAF	422.7	1–8 mg/L
Mg*	AAF	285.2	0.25-5 mg/L
Na#	AAF	589.6	1–8 mg/L
K#	AAF	766.5	0.25–2 mg/L

* flama de Oxido Nitroso/Acetileno

\# flama de Aire/Acetileno

Calcio, Magnesio, Sodio y Potasio se determinaron por Espectrofotometría de AAF con lámparas de cátodo hueco multielemento. La matriz química de las muestras y estándares era de 0.02 N de HNO_3 grado ambiental (Anachemia) y fueron analizados

por duplicado. Los rangos de concentración empleados en las curvas de calibración se presentan en la tabla 4.4.

Para el análisis de Mg y Ca se agregó una sal de Estroncio como supresor de ionización en una concentración de 5000 µg/ mL. En el análisis de Ca, Mg, Na y K no se utilizó muestra certifica de forma que el control de calidad se verificó mediante el % de recuperación del analito en una muestra de concentración conocida por adición de estándar. De aquí se realiza el cálculo de porcentaje de recuperación (véase sección 4.4). Donde un porcentaje de recuperación > a 90% se considera aceptable

4.3.9 Análisis de elementos mayores en fase sólida

Las muestras de sedimento digeridas se diluyeron 1:5 y 1:10 y fueron enviadas al Centro Experimental Oaxaca del Servicio Geológico Mexicano (SGM) donde se analizaron un total de 30 elementos incluidos As, Fe, Ca, Mn, K, Na y Mg en un Espectrómetro ICP (plasma acoplado inductivamente, ICP por sus siglas en inglés) óptico (INTREPID II).

4.3.10 Análisis de carbón inorgánico y nitrógeno

El análisis para la determinación del contenido de carbono y nitrógeno se realizó mediante un Analizador Elemental LECO CHNS 932 en el laboratorio de Geoquímica Ambiental y Sedimentación de la UABC. El análisis de C total (CT) y N se lleva a cabo analizando directamente 2 mg de muestra de sedimento previamente macerada (para su homogenización) en el analizador elemental CHNS. El tratamiento para la determinación de carbono orgánico (CO) de las muestras se llevó a cabo según el método de Chang y col. (1996) el cual consiste en remover el carbono inorgánico de la muestra y liberar el CO_2, al decarbonatar el sedimento añadiendo 20 ml de HCl 0.5 M a 2 g de sedimento. Una muestra seca de sedimento desprovisto de carbono inorgánico se lleva a combustión por espacio de una hora a 105° C. Para determinar el carbono total (CT) se pesa una submuestra de ~2 mg de sedimento seco (tras enjuagar con agua desionizada y homogenizar con mortero). El análisis es igual que para el carbono total. El C inorgánico (CI) se calcula restando el CO del CT total. El sedimento seco y molido se colocó cuidadosamente en navecillas de estaño que fueron

previamente pesadas, y el peso exacto se registró en el equipo, para el cálculo de la concentración de carbono expresado en porcentaje. Como control de sesgo analítico se utilizó sedimento marino de referencia MAG-1 del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS) con una concentración de carbono de 2.15%.

4.3.11 Caracterización mineralógica

Para caracterizar las fases minerales de las muestras de sedimento, se analizaron 8 muestras de sedimento, previamente seleccionadas de acuerdo al contenido de As en la fase sólida. Las muestras de sedimentos que se eligieron presentaban las más altas concentraciones de As total en los sedimentos (y las más bajas) de cada uno de los sitios que se estudiaron o bien, correspondían a muestras superficiales.

4.3.11.1 Determinación de fases principales en sedimento por difracción de rayos X

Se determinaron las fases principales de las muestras de suelo y sedimento mediante el análisis por difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro RIGAKU DMAX 2200, ubicado en el Instituto de Metalurgia de la UASLP, con una radiación Kα de Cu. El análisis se llevó a cabo colocando una porción de la muestra, previamente seca y pulverizada en un mortero de ágata hasta lograr un tamaño de malla <200 μm, en un portamuestra de aluminio y fueron analizadas empleando La identificación de fases se realizó mediante el programa RIGAKU 2.0 que permite la comparación del difractograma generado por cada muestra con patrones de difracción estándares de fases minerales.

4.3.11.2 Caracterización mineralógica de los sedimentos por microscopía electrónica de barrido

Para identificar la presencia de fases minerales secundarias, que resultan de la alteración de las partículas minerales primarias, se realizó una caracterización mineralógica por MEB en las mismas muestras seleccionadas para el análisis por DRX. Esta caracterización por MEB se llevó a cabo empleando un microscopio PHILLIPS XL30, ubicado en el Instituto de Metalurgia de la UASLP, equipado con un

espectrómetro de rayos X por energía dispersiva EDAX DX460. Las muestras fueron montadas en probetas de resina epóxica. Posteriormente fueron desbastadas, pulidas y recubiertas con Carbón. Se empleó un detector de electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés) empleando un voltaje de aceleración del haz de electrones de 20 kv. Bajo estas condiciones se realizaron análisis químicos cualitativos y cuantitativos por espectrometría de rayos X (EDX) para la identificación de las fases minerales (30 segundos de tiempo de conteo).

4.4 Control de calidad

Para los métodos de análisis se evaluaron los parámetros de control de calidad en los métodos analíticos. Se evaluó linealidad, el Límite de Detección (LDD), el Límite de cuantificación (LCD) y el porcentaje de exactitud o recobro, según el caso en los diversos métodos de acuerdo a los estándares empleados referidos en cada sección de la metodología de cuantificación para cada elemento. Los resultados se presentan en las tablas 4.5 para los metales, 4.6 para los sulfuros y 4.7 para los aniones. Las muestras, los estándares y los blancos fueron analizados por duplicado. Las condiciones del muestreo fueron evaluadas con un blanco de campo para cada muestreo.

Tabla 4.5 Linealidad, límite de detección (LDD), límite de cuantificación (LDC) y porcentaje de exactitud o recuperación de los métodos empleados para la determinación de metales por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Análisis	Linealidad (r)	LDD (µM)	LDC (µM)	Exactitud (%)
As◇				
AAF	0.9998	8.0	0.021 (E10^3)	98.9*
AAGH	0.9995		0.0133	96.4
AAHG	0.9914	0.307	1.28	96.2
Fe◇	0.9925	0.0931	0.279	90.4
Mn◇	0.9913	0.0016	0.0236	91.3
Ca#	0.9986		0.249 (E10^3)	97.2*
Mg#	0.9934	0.0123	0.617	98.4*
Na#	0.9923	0.00869	0.435	98.6*
K#	0.9964		0.767	98.7*

◇ Los valores de LDD fueron calculados como 3σ/pendiente y los valores de LDC como 10σ/pendiente.
Se reportan los limites especificados por el proveedor del equipo VARIAN
* Porcentajes de recuperación.
Los porcentajes de recuperación y exactitud fueron calculados por el análisis de los estándares de concentración conocida (n=6 para el As y n=4 para el resto de los metales).

Tabla 4.6 Linealidad, límite de detección (LDD), límite de cuantificación (LDC) y porcentaje de recuperación para la determinación de sulfuros.

Análisis	Linealidad (r)	LDD	LDC	Recuperación (%)
Curva 1	0.9972	0.115 µM	0.331 µM	99.6
Curva 2	0.9930	0.122 mM	0.407 mM	98.4

Los valores de LDD fueron calculados como 3σ/pendiente y los valores de LDC como 10σ/pendiente. El porcentaje de recuperación es la lectura de un estándar adicionado a una muestra compuesta de concentración conocida (n=4).

Tabla 4.7 Linealidad, límite de detección (LDD) y porcentaje de recuperación de los métodos empleados para la determinación de aniones por cromatografía de líquidos (HPLC).

Ion	Linealidad (r)	LDD (mM)	Recuperación (%)
SO_4^{-2}	0.995	0.093	94.5
Cl^-	0.993	0.054	92.5
NO_3^{2-}	0.993	0.091	90.7
PO_4^{2-}	0.985	0.075	90.3
F^-	0.992	0.031	93.5
Br^-	0.993	0.054	91.4

Los valores de LDD fueron calculados como 3σ/pendiente, el porcentaje de recuperación es el promedio de la inyección (n=3) de estándares de concentración conocida.

CAPITULO 5

RESULTADOS

5.1 Caracterización fisicoquímica del agua intersticial y de la columna de agua

5.1.1 Parámetros de la calidad del agua medidos *in situ* en la columna de agua

Los resultados obtenidos de la calidad del agua en los tres sitios de muestreo antes descritos se muestran en la Tabla5.1.

Tabla5.1. Parámetros fisicoquímicos de la calidad del agua determinados en la columna de agua en los sitios de muestreo "La Florida" (pozos 1 y 2), Club de Tiro "Halcones" y Canal de "Cerrito Blanco".

Sitio	pH	Conductividad (mS)	Temperatura (˚C)	Oxigeno disuelto (mg/L)	Alcalinidad (mM $CaCO_3$)
S1 (La Florida)					
Pozo 1	8.17	2.87	22.4	9.87	0.824
Pozo 2	8.20	2.97	20.9	9.87	0.811
S2 (Club de tiro "Halcones")	8.00	3.15	21.7	1.47	1.36
S3 (Canal de "Cerrito Blanco")	8.33	2.81	22.3	8.7	0.915

Los valores corresponden a la determinación (n = 1; para la determinación de alcalinidad n=3.) *in situ* durante las diferentes campañas de muestreo emprendidas en dichos sitios.

De acuerdo a la información que se muestra en la Tabla 5.1, el agua en los sitios de muestreo es alcalina, sin duda debido a la naturaleza del sustrato geológico del acuífero rico en carbonatos. Los valores de conductividad altos sugieren un alto contenido de sólidos disueltos debidos posiblemente a la disolución de minerales como la calcita y sulfatos de calcio presentes en el suelo o en los sedimentos. La concentración de oxígeno disuelto en el sitio S2 está muy por debajo de la saturación (~8.53 mg/L; salinidad al 0.0%) a pesar de que la columna de agua es muy pequeña

(0.30 m) y de que los sitios que se muestrearon están expuestos a la atmósfera. La baja concentración de oxígeno disuelto en este sitio es particularmente interesante sobre todo si se compara con los otros dos sitios de muestreo. Como se indicará en la sección 5.2.5, en este sitio se detectaron concentraciones de sulfuros disueltos en la columna de agua y la presencia de As (III) (véase la Tabla 5.3).

5.2 Parámetros de la calidad del agua intersticial determinados en el laboratorio

5.2.1 Interfase Agua Sedimento

En esta sección se presentan los resultados de concentración de As total, As(III) y As(V) disueltos, sulfuros, metales y aniones. Las figuras A2-1 a A2-10 en el Anexo 2 muestran los perfiles de concentración de cada uno de los parámetros determinados en el laboratorio, en función de la profundidad en el sedimento. En dichas figuras el valor de cero "0" en el eje en que se representa la profundidad se atribuye a la Interfase Agua-Sedimento (IAS) la cual se determina por inspección visual de los dializadores una vez que se recuperan del sedimento, después de un período de exposición de dos semanas. La Figura 5.1 muestra una fotografía de un dializador que ha sido retirado del sedimento; el color ocre sobre el filtro de membrana indica que esa sección del dializador estuvo expuesta a la columna del agua. En los perfiles de concentración se asignan valores negativos a la distancia que representan las celdas del dializador expuestas a la columna de agua con respecto de la IAS (celdas por encima de la interfase), y positivos a las celdas expuestas al sedimento, es decir por debajo de la IAS. Únicamente en los sitios S1 (Pozo 1) y S2 se pudieron determinar perfiles de concentración en el agua intersticial. En los sitios S1 (Pozo 2) y S3, los dializadores se colocaron en la columna de agua ya que en caso de S1 el pozo era profundo (16 m) y no tenía columna de sedimento y en S3 el sedimento es escaso, apenas 2.5- 3 cm.

Figura 5.1. Identificación de la Interfase Agua – Sedimento en los dializadores expuestos a sedimentos. El color ocre en la membrana del dializador evidencia la sección del dializador expuesto a la columna del agua.

5.2.2 Arsénico total disuelto

Se determinaron las concentraciones totales de As disuelto en el agua intersticial y en la columna de agua en los tres sitios de muestreo considerados en este proyecto. En los sitios S2 y S3 se determinaron concentraciones altas de As en el orden de mM (es decir, mg L^{-1}), mientras que en el sitio S1 fueron del orden de µM (es decir, µg/L). Los resultados obtenidos de dichas concentraciones se muestran en la Tabla 5.2, en donde el rango de concentración refiere a las concentraciones más baja y más alta determinadas en los perfiles de concentración.

Tabla 5.2 Rango de concentración de As total disuelto determinados en los sitios de muestreo S1 (Pozo 1 y Pozo 2), S2 y S3.

Sitio	Agua Intersticial	Columna de agua
S1 (µM)		
Pozo 1	1.89 – 13.53*	0.35 – 2.28
Pozo 2		1.48 –4.92
S2 (mM)	0.284– 0.803* #	0.334–1.64
S3 (mM)	0.02-0.068*	0.044 – 0.0574

Los rangos de concentración corresponden a los valores determinados en agua intersticial obtenida por centrifugación de muestras de sedimentos (*) o colectada con dializadores (#)

Sitio S1 – Club "La Florida". Los perfiles de concentración de As en el agua intersticial en el Pozo 1 (Figuras A2-1 c) muestran dos máximos de concentración: uno muy pronunciado entre 2 - 4 cm de profundidad en el sedimento, y otro muy amplio en la profundidad 8-12 cm. En ambos máximos la concentración es de ~13.6 µM. En el sedimento, bajo la interfase la concentración de As disminuye en forma abrupta de 4.08µM (1.75 cm) a ~1.87 µM, en los siguientes cm. En la columna de agua, la concentración disminuye hasta 0.35 µM (Figura A2-1 c).

Sitio S2 – Club de tiro "Halcones". Los perfiles de As en el agua intersticial, obtenidos en muestras recuperadas por centrifugación y de dializadores, muestran que su concentración disminuye por debajo de los 2 cm de profundidad hasta 0.284 mM a 3-3.5 cm y nuevamente la concentración se incrementa hasta 0.803 mM (6 cm) y se mantiene casi constante. Se determinaron concentraciones máximas de As disuelto de hasta de 0.81 mM en el agua intersticial (Figura A2-5b y A2-6b). En la columna del agua, sobre la interfase Agua – Sedimento se aprecia un incremento considerable en la concentración de As total disuelto. La Figura A2-6b muestra perfiles de As obtenidos mediante dializadores en donde se aprecia que la concentración sobre la IAS, es decir en la columna de agua, se incrementa rápidamente alcanzado valores de hasta 0.33-1.34 mM. Se determinó la concentración de As en una muestra colectada manualmente de la columna de agua en donde se cuantificó una concentración de 67.8 (± 3.4) mg/L ó 0.905 mM.

Sitio S3 – Canal de "Cerrito Blanco". En este sitio, las concentraciones de As cerca de la IAS fueron de 0.68 mM y disminuyeron hasta 0.02 mM en los estratos inferiores en el sedimento (cm 2.5 bajo la IAS; Figura A2-8a) mientras que en la columna de agua la concentración se mantuvo casi sin variación como se aprecia en la figura A2-9 a. Las concentraciones en las muestras tomadas con dializadores en la columna de agua variaron entre 0.061 mM y 0.044 mM.

5.2.3 As (III) Y As (V)

La especiación de As se estimó solo en las muestras de agua obtenidas con dializadores debido a que dichas muestras se preservaron inmediatamente después de retirar los muestreadores del sedimento. Se aseguró así la preservación de las especies

hasta su análisis el cual se produjo en los dos días siguientes al muestreo. De acuerdo a algunos autores (Bednar y col., 2002; Blaine y col., 2004) la conservación de la muestra mediante la adición de ácidos (HCl, H2SO4) o EDTA, en la oscuridad y sobre todo en aquellas con alto contenido de sulfatos se favorece que se preserve la relación As(III)/As(V) por al menos 3 meses. En este proyecto, las muestras de agua tienen un alto contenido de sulfatos (>1400 mg/L) y un bajo contenido de Fe (< 1 μM).

En el sitio S1, se colocaron dializadores únicamente en la columna de agua debido a que la profundidad de los pozos en este sitio (15-16m) dificultó la instalación de dializadores en el sedimento. No se detectó As(III) en el análisis de las muestras de agua colectadas con dializadores, en este sitio y se consideró que la concentración total de As disuelto corresponde a As (V) en la columna de agua.

En el sitio S2, las concentraciones de As (III) en el agua intersticial variaron entre 0.18 mM y 0.48 mM y disminuyen drásticamente hacia la interfase agua – sedimento. En la columna de agua se detectaron concentraciones entre 0.06 mM y 0.16 mM. Por diferencia entre las concentraciones de As (III) y el As total se obtuvo la concentración de As (V). Asumiendo solo la presencia de As inorgánico, en el agua intersticial en el sedimento encontramos que ~40% de As total disuelto está en forma de As (V). Cercano a la interfase la proporción se incrementa a casi el 70 % mientras que ya en columna de agua, el As (V) representa un 90 a 95% del total aproximadamente (Figuras A2-6 c y A2-6d). Estos valores se obtuvieron al comparar las concentraciones de As(III) y As(V) a la misma profundidad.

En el caso del sitio S3, en el sistema de pozos – canal de Cerrito Blanco, se detectaron concentraciones de As(III) en la columna de agua en muestras obtenidas mediante dializadores. Estas concentraciones variaron entre 0.0038 y 0.0053 mM. Asumiendo también la presencia de solo especies inorgánicas, el % de As (V) es de 90 ± 1.2. Las concentraciones de As (III) se muestran en la Tabla 5.3 (Figura A2-9 b) mientras que para As total disuelto se muestran en la Figura A2-9 a. La tabla 5.3 muestra las concentraciones de As (III) disuelto.

Tabla 5.3. Concentraciones de As (III) en el agua intersticial y en columna del agua

Sitio	As (III) (µg/L)
S1	
Pozo 1*	ND
Pozo 2*	ND
S2	7450 - 36320
S3*	286 – 394

Los rangos de concentración corresponden a valores determinados en el agua intersticial y columna de agua (*) de muestras obtenidas mediante dializadores.

5.2.4 Determinación de metales

En las muestras de agua intersticial obtenidas por centrifugación y filtración de muestras de sedimentos colectados con un nucleador y por dializadores (véase secciones 4.2.2.2 y 4.2.3.4) se determinó la concentración de metales (Ca, Fe, Mn, Na, K y Mg). En los sitios S1 y S2 se pudieron cuantificar las concentraciones de estos elementos en el agua intersticial obtenidas por ambos procedimientos mientras que para el sitio S3 las concentraciones de metales solo se determinaron en muestras colectadas mediante dializadores expuestos en la columna de agua. Los resultados se muestran en la tabla 5.4 y corresponden a los intervalos de concentración en las muestras en el sedimento obtenidas por las dos técnicas de muestreo.

Tabla 5.4. Rango de concentración (mM) de elementos mayores en agua intersticial en La Florida (pozo 1, S1-1) y en el Club de Tiro Halcones (S2). Obtenidas por centrifugación de la muestra de sedimento

Elementos	S1-1	S2
Calcio (mM)	14.37 – 18.87	7.45 - 21.65
Hierro (10^{-3}, mM)	1.37 – 11.34	1.24 - 52.72
Manganeso (10^{-3}, mM)	0.091 - 2.05	2.98 - 27.91
Sodio (mM)	1.10 – 4.9	2.98 - 7.72
Potasio (mM)	0.29 - 0.77	0.18 – 0.59
Magnesio (mM)	1.87 - 2.73	2.44– 3.10

Tabla 5.5. Rango de concentración (mM) de elementos mayores en columna de agua; La florida (S1), Halcones (S2) y Canal de Cerrito Blanco (S3). De muestras obtenidas con dializadores

Elementos	S1-1	S1-2	S2	S3
Calcio (mM)	15.06 – 17.11	13.17 - 16.25	10.98 – 15.45	18.29 – 23.83
Hierro (10^{-3}, mM)	2.67 - 27.21	2.81 – 8.97	3.57 – 17.37	2.29 –12.72
Manganeso (10^{-3}, mM)	0.20 – 1.40	0.10-0.68	7.63 – 10.9	0.69 – 2.16
Sodio (mM)	1.10 - 5.80	3.26 - 5.53	3.59 - 7.24	1.26 - 4.32
Potasio (mM)	0.15 - 0.57	0.15 - 0.64	0.15 – 0.39	0.46 – 1.70
Magnesio (mM)	1.40 - 2.04	2.15 - 3.10	2.15 – 2.54	1.35 – 2.42

El **calcio** es el metal de mayor concentración en los tres sitios. Este puede provenir de la disolución de minerales como la calcita o bien los sulfatos de calcio, que son los minerales más abundantes en el suelo, en la región. De las muestras de agua obtenidas mediante los dializadores se observa en el sitio S1 “La Florida” en el Pozo 1, que el perfil de Ca muestra un gradiente de concentración que indica el transporte de este elemento, de la columna de agua al agua intersticial (ver Figuras A2-1d y A2-2e). En el sitio S2 se observa un gradiente de concentración que favorece el transporte del metal, del agua intersticial a la columna de agua (ver figura A2-6 g). En el sitio S3, solo se analizaron muestras de la columna de agua.

Las concentraciones de **sodio**, **magnesio** y **potasio** en muestras de agua y de agua intersticial, como se muestra en las tabla 5.4 y 5.5 son similares en los tres sitios que se estudiaron.

El **hierro** y el **manganeso** son dos elementos que frecuentemente han sido reportados asociados a la geoquímica del As (Aggett, 1985; Smedley, 2002; O’Day, 2004). En los sitios que se estudiaron, sus concentraciones son muy bajas incluso inferiores a las del arsénico (tablas 5.4 y 5.5). Los perfiles de concentración de Fe en función de la profundidad, en los sedimentos, muestran un gradiente de concentración en la interfase agua sedimento que parece favorecer el transporte de este elemento hacia la columna de agua (S1, Figura A2-1e y A2-2c; S2, Figura A2-6f). En el caso del Mn hay un incremento en las secciones cercanas a la IAS y posteriormente una disminución en la columna de agua, lo que al parecer indicaría un

flujo de este elemento del sedimento al agua.

5.2.5 Sulfuros disueltos ($\Sigma[HS^-]$)

La formación de los sulfuros se favorece generalmente a través de la reducción de los sulfatos. Son estables sólo bajo condiciones reductoras. Su concentración en el agua en los sitios que se estudiaron generalmente decrece hacia la interfase agua – sedimento. En el agua intersticial, en los sedimentos, su concentración es mayor. En la columna de agua, por encima de la interfase agua – sedimento, las condiciones generalmente son oxidantes y la concentración de los sulfuros decrece rápidamente por debajo de los límites de detección de las técnicas analíticas (Véase sección 4.3.3). Así, la presencia de sulfuros en el agua nos da idea del estado redox del sistema y se han asociado con el comportamiento geoquímico del As (Moore, 1987; Chaillou, 2004; O'Day, 2004).

En los sitios S1 (pozo 1) y S2 se determinaron concentraciones altas en el agua intersticial las cuales varían de acuerdo a la profundidad mostrando un máximo de concentración en el sedimento. La concentración de sulfuros totales disueltos en el sitio S3 varió entre 0.5 y 1.0 µM. En el sitio S1 las concentraciones se mantienen relativamente bajas en los primeros 5 centímetros del sedimento y se incrementan posteriormente para alcanzar una concentración de 75.3 µM (Figura A2-1b). Es en el sitio S2 donde se determinaron las concentraciones más altas de sulfuros disueltos alcanzando valores de 1,260 µM en la columna de agua y de 2,300 µM en el agua intersticial a 3 cm bajo la interfase agua – sedimento (Figura A2-6e).

Tabla 5.6 Concentración de Sulfuros Disueltos ($\Sigma[HS^-]$) en agua intersticial y columna de agua.

Sitio	Sulfuros Disueltos Totales ($\Sigma[HS^-]$; µM)
S1	
Pozo 1◇	6.66 – 75.31
Pozo 2*	ND
S2	120 – 2300
S3*	0.52 - 1.05

*Columna de agua, ◇ muestras obtenidas de un núcleo de sedimento

5.2.6 Aniones

La determinación de aniones en muestras de la columna de agua y en el agua intersticial es importante en la caracterización fisicoquímica del agua. Junto con los cationes mayores determinan la fuerza iónica de la solución y nos permitieron calcular los productos de actividad iónica (PAI) para varios compuestos. Así, es posible predecir, bajo las condiciones fisicoquímicas de los sitios de estudio, considerando que los sistemas se encuentran al estado estacionario, la formación de fases sólidas que pueden controlar la concentración del As disuelto. El cálculo de IAP se explicará y discutirá en el capítulo de Discusión de Resultados (ver sección 6.4).

En la tabla 5.7 se muestran las concentraciones promedio de los aniones principales determinados en el agua intersticial. Los aniones fueron cuantificados en la columna de agua en los tres sitios de muestreo y en el agua intersticial solo en pozo 1 del sitio S1 y en el sitio S2. La Tabla 5.8 muestra los rangos de concentración de los aniones en la columna de agua en los tres sitios de muestreo.

Tabla 5.7 Concentraciones promedio (mM) de los aniones principales determinados en el agua intersticial en La Florida (S1) y en el Club de Tiro Halcones (S2).

Especie	S1-1	S2
F^- (mM)	0.100 – 0.164	0.052-0.088
Cl^- (mM)	1.77 – 2.44	2.72 - 6.10
Br^- (mM)	nd	nd
NO_3^- (mM)	nd- 0.432	nd- 0.390
PO_4^{3-} (mM)	nd	nd
SO_4^{2-} (mM)	10.45 – 16.22	15.25 – 26.04

Tabla 5. 8 Concentraciones (mM) de aniones principales determinados en muestras de la columna de agua obtenidas mediante dializadores.

Especie	S1-1	S1-2	S2	S3
F^- (mM)	0.072 - 0.103	0.068- 0.126	0.046 – 0.131	0.071 – 0.0968
Cl^- (mM)	1.41 – 3.44	2.24 – 3.42	1.77 – 3.09	1.18 – 2.10
Br^- (mM)	nd	nd	nd	nd
NO_3^- (mM)	0.409 – 0.634	0.464 –0.600	0.102 – 0.196	0.214 – 0.24
PO_4^{3-} (mM)	nd	nd	nd	nd
SO_4^{2-} (mM)	14.18 – 26.46	14.89 – 21.56	14.91 –23.96	16.45 – 28.125

En los tres sitios de muestreo, la concentración de los aniones varía de la siguiente forma en orden decreciente de su concentración: $SO_4^{2-}>Cl^->NO_3^-$, aunque después de los dos primeros cm bajo la interfase agua – sedimento (IAS), las concentraciones de nitratos son cercanas a cero. El perfil de los sulfatos en el sitio S1 mostró dos máximos de concentración (Figura A2-1 l). Se observa un gradiente de concentración en la interfase agua – sedimento que favorece su transporte del sedimento hacia la columna de agua ya que su concentración es menor en la columna de agua que en el agua intersticial. En el sitio S2 también hay un incremento de la concentración de los sulfatos cerca de la IAS posteriormente decrece en los sedimentos más profundos (Figura A2-5 g). Al igual que en el sitio S1, la concentración de sulfatos es menor en la columna de agua (Figura A2-6n). En el sitio S3 se observan concentraciones ligeramente mas altas en las muestras de columna de agua mas cercanas al sedimento posteriormente se vuelen constantes. Los nitratos disminuyen en los primeros dos centímetros de profundidad en los sedimentos de S1 y S2 (Figuras A2-1 k y 5 i) y son menores al límite de detección del método de cuantificación (ver sección 4.4).

Las concentraciones de Fosfatos y Bromuros fueron no detectables (ND) por el método empleado para su cuantificación (ver sección 4.4). Las concentraciones de fluoruros fueron relativamente constantes en todo el perfil de concentración obtenido

en la columna de agua y en el agua intersticial en los tres sitios de muestreo. Su concentración varió entre 1.4 y 1.7 ppm en los tres sitios.

5.3 Contenido de metales y arsénico en el sedimento

Los perfiles de As en la fase sólida nos permiten conocer: (a) el aporte histórico de este elemento a los sedimentos, y (b) trazar los procesos biogeoquímicos que afectan a los elementos y que nos permiten entender su movilización entre la fase sólida y la solución así como su ciclo en los sistemas acuáticos. Como se describió en la metodología (ver sección 4.2.2), se colectaron núcleos de sedimentos en los sitios de muestreo, se seccionaron a intervalos (o segmentos) de 0.5 a 2cm de espesor. Las muestras se sometieron a digestión ácida para determinar las concentraciones totales de As, Ca, Na, Fe, K, Mn y Mg. En esta sección se presentan los resultados de los análisis de las muestras para todos los elementos. Los análisis se realizaron en un Espectrómetro de Emisión de Plasma (ICP) óptico. Las concentraciones de As fueron determinadas tanto por análisis por Espectrometría de Emisión de Plasma (ICP óptico), como por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama (AAF). Las concentraciones obtenidas por ambas técnicas son muy similares. En este capítulo se presentan las concentraciones de As calculadas por análisis de AAF. Los resultados se presentan en las Figuras A2-3, A2-7 y A2-10 en el Anexo 2.

5.3.1 Arsénico

El perfil de As en sedimentos del sitio S1 muestra un máximo de concentración en que la concentración corresponde a 1984 mg/Kg en el cm 4, posteriormente la concentración disminuye hasta una profundidad de 7.5 cm a partir de donde la concentración se mantiene relativamente constante (Figura A2-3 a) .

En el sitio S2 se observa un máximo de concentración muy importante en los primeros 2.5cm bajo la interfase agua – sedimento que corresponde a un aporte importante del contaminante; a esta profundidad la concentración de As es de 5361 mg/Kg posteriormente disminuye y se mantiene constante por dos centímetros más para nuevamente aumentar ligeramente hasta alcanzar una concentración de 3200 mg/Kg. La concentración disminuye nuevamente y se hace constante con la

profundidad.

En el sitio S3, se observa que la concentración de As total es mayor cerca de la interfase agua – sedimento y disminuye con la profundidad. Los rangos de concentración de As (mg/Kg) se muestran el la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Concentración de Arsénico total en sedimento

Sitio	(mg/Kg)
S1	257 – 1986.5
S2	2344-5361
S3	1640- 2536.5

*Concentraciones obtenidas por análisis de absorción atómica de flama

5.3.2 Elementos Mayores

En el sitio S1 la forma de los perfiles de los elementos cuantificados en el sedimento Ca, Na, Fe, K, Mn y Mg, son muy semejantes entre sí, incluido el de As. Se observa un máximo de concentración el cual inicia en los 2 primeros centímetros de profundidad y se incrementa hasta un máximo de concentración a 4.5 cm el cual disminuye hasta el cm 6 o 7 para otros elementos, posteriormente las concentraciones disminuyen y se mantienen prácticamente constantes con la profundidad. Los perfiles de concentración se muestran en las Figuras A2-3b a A2-3g.

En los sedimentos del sitio S2, los perfiles de concentración de As, Ca, Fe, K, Mg y Na se presentan en las figuras A2-7a a A2-7g, y se observa que igualmente como en sitio S1 los perfiles de As, Ca, Fe, K, Mg tienen un comportamiento similar. Presentan dos máximos de concentración. El primero a una profundidad de 2.5 ± 0.5 cm, enseguida la concentración disminuye y se hace prácticamente constante en los siguientes 1.5 cm. El segundo máximo de concentración ocurre a una profundidad de 6.0 ± 0.5cm. Posteriormente se observa una disminución en las concentraciones. Para el caso de

Mn y Na se observa el primer máximo a la misma profundidad, pero se observa que el segundo máximo de concentración es definido por un solo punto y no se considera significativo. La concentración aumenta ligeramente con la profundidad.

En los sedimentos del sitio S3, los perfiles de concentración de As, Ca, Fe, K, Mg, Mn y Na en función de la profundidad, se presentan en las figuras A2-10a a A2-10g. Estos perfiles tienen una forma similar y no se observan máximos de concentración bien definidos. Se observa sólo un pequeño incremento de concentración cerca de la interfase agua – sedimento que se puede apreciar bien en el caso de Ca, K y Fe para posteriormente disminuir, lo cual se observa claramente para el Mn. Es de importancia señalar que en este sitio la columna de sedimentos es pequeña de solo 3.5 cm y poco compactada. Debido a esto, es difícil hacer observaciones acerca del comportamiento de los elementos en este sedimento. La forma de los perfiles puede ser más bien consecuencia del muestreo y seccionamiento de los núcleos y no producirse como consecuencia de procesos de acumulación de los sedimentos o procesos geoquímicos. El fondo sobre el que está acumulado el sedimento es rocoso por lo que seguramente los sedimentos fueron incorporados al flujo en algún punto cercano y son arrastrados hasta ahí por la corriente subterránea. En la Tabla 5.10 se presentan los rangos de concentración de los elementos, determinados en los sedimentos de los tres sitios estudiados.

Tabla 5.10. Rango de concentración (g/Kg) de elementos mayores en los tres sitios muestreados, La florida (S1), Club de Tiro Halcones (S2) y Canal de Cerrito Blanco (S3).

Elementos	S1-1	S2	S3
Calcio (g/Kg)	148 - 360.7	148-175	139.4 - 184.9
Hierro (g/Kg)	10.2 - 37.2	17.4-22.2	31.5 – 39.4
Manganeso (g/Kg)	0.19 - 0.94	0.42-0.61	0.6 - 0.8
Sodio (g/Kg)	1.0 - 3.85	10.3-13.0	1.5 – 2.05
Potasio (g/Kg)	6.3 - 22.8	1.5-2.5	11.9 – 14.3
Magnesio (g/Kg)	4.1-12.58	7.3-9.0	6.5 – 7.9

5.3.3 Análisis mineralógico por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Rayos X (DRX)

Se analizaron un total de 8 muestras seleccionadas como se indicó en la sección 4.3.9 de la metodología, las muestras se eligieron en base al contenido de As de los tres sitios por Difracción de Rayos X (DRX). Se eligieron muestras de sedimentos que presentaron los contenidos más altos de As. Para el sitio S1 se analizó las muestras de los cm 4, 6 y 14 (S1-8, S1-11 y S1-17 respectivamente). Para el sitio S2 se analizaron 3 muestras a 2.5, 3.5 y 6 cm (S2-5, S2-8 y S2-11, respectivamente). Para el sitio S3 se analizaron a 1.5 y 3 cm (S3-3 y S3-6).

Los resultados de los análisis por difracción de Rayos X demostraron que las fases minerales principales en el sedimento corresponden a Calcita ($CaCO_3$) Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y Cuarzo (SiO_2) en los tres sitios de muestreo.

En el Anexo 3 (A3) se presentan fotomicrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB) y los espectros obtenidos de los análisis puntuales realizados por espectroscopía de rayos X por energía dispersiva acoplada al microscopio, sobre las 8 muestras seleccionadas.

De manera general se puede observar que en todos los puntos de muestreo seleccionados se identificaron fases minerales primarias de sulfuros minerales, tales como pirita, esfalerita, arsenopirita y calcopirita. Sin embargo se encontraron fases secundarias generadas por la alteración de sulfuros de arsénico, plomo, cobre, zinc y hierro así como neo-formaciones, es decir formaciones *in situ*, de sulfuros amorfos de arsénico en el sitio S2.

En forma particular, en el sitio S1 “La Florida”, se observa la presencia de arsenopirita de manera muy abundante en las tres secciones analizadas siendo más abundante en la profundidad de 4 cm (S1-8). Esta muestra corresponde con el máximo de concentración de As disuelto y As total en el sedimento (Figuras A3-1 a y A3-1 b). En este mismo punto se encontraron partículas de pirita la cual se observaba en agregados secundarios propios de zonas anóxicas (Figura A3-1 c). Estas formaciones son apreciables en los tres puntos de análisis a las tres profundidades.

En las muestras colectadas en S2, Halcones se encontraron partículas de formación de sulfuros amorfos de As (Figuras A3-2a y A3-2b) Este proceso se ve favorecido por las condiciones altamente reductoras del sistema como lo indican las altas concentraciones de sulfuros disueltos y la presencia de altos niveles de As (III) en el sitio así como la baja concentración de Oxigeno Disuelto en la columna de agua (véase tablas 5.1, 5.3 y 5.6). Estas fases se encontraron en abundancia a las profundidades en que se observaron las concentraciones más altas de As tanto en el agua intersticial como en el sedimento. El sitio presenta además una gran cantidad de partículas minerales cuya naturaleza parece indicar que son de procedencia alóctona (es decir, externa al sistema) como fluorita, óxidos de hierro y algunas partículas de sulfuros metálicos con algún grado de alteración. Por ejemplo, se encontraron fases de calcopirita la cual presenta otra fase, un silicato complejo de Fe-Ca-As (Figura A3-2 c) Así, dadas las condiciones altamente reductoras de este sistema, la alteración no pudo tener lugar en este sitio más bien, aparentemente las partículas fueron trasportadas hasta ese punto ya con un grado previo de alteración.

En el sitio S3 de Cerrito Blanco, los análisis realizados por EDS señalan que las fases secundarias derivadas de la alteración de sulfuros, tienen una composición compleja o bien, la presencia de más de una fase. Partículas con altos contenidos de Pb asociados a As y Ca (Figura A3-3 a). O bien, partículas con composiciones complejas tales como Pb-Al-Fe-As que pueden corresponder a mezclas de fases submicroscópicas, posiblemente asociado a carbonatos o a silicatos. Se presentan además, fases minerales primarias (Figura A3-3 b) así como la presencia de sulfuros de plata (Figura A3-3c) que son minerales característicos de los jales viejos lo cual corrobora el impacto a este sistema por la dispersión de estos residuos mineros.

CAPITULO 6
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 Caracterización fisicoquímica de los sistemas

La caracterización fisicoquímica de los sedimentos acuáticos nos permite definir las reacciones y procesos que afectan la distribución y transporte de las especies químicas en ese medio y el intercambio de sustancias con la columna del agua.

El modelo del equilibrio químico nos permite identificar las variables que influyen de manera más importante en las interacciones agua – mineral y agua – atmósfera y establecer las fronteras químicas en los sedimentos acuáticos. Sin embargo, al emplear este modelo surgen discrepancias entre la composición que supone el equilibrio químico y la que se determina mediante el monitoreo de un cuerpo de agua. Estas diferencias se producen cuando por ejemplo: 1) las condiciones de no-equilibrio prevalecen, en cuyo caso los sistemas se debieran estudiar en términos cinéticos, 2) cuando hay reacciones químicas importantes que no se han considerado o identificado, o, 3) cuando los datos analíticos para el sistema no proporcionan la información exacta o específica (Stumm y Morgan, 1996).

Los sistemas acuáticos naturales son sistemas abiertos y dinámicos con entradas y salidas de masa y de energía. Los modelos del estado estacionario conciben, bajo condiciones idealizadas donde el tiempo no es considerado como una variable, un sistema de reacción que puede ser empleado frecuentemente como contraparte idealizado para comparar lo que sucede en un sistema natural abierto del agua (Stumm y Morgan, 1996).

Los sistemas estudiados en este trabajo son sistemas naturales abiertos y dinámicos en los cuales las reacciones químicas no están consideradas al equilibrio, sino más al estado estacionario que nos permitan comprender el comportamiento geoquímico del As. Es importante señalar que los procesos microbiológicos también juegan un papel importante en la modificación de las características fisicoquímicas de los sedimentos, y en consecuencia el comportamiento geoquímico del As. El estado estacionario se

supone en este trabajo bajo la consideración de que los sedimentos han sido acumulados en los sitios que se estudiaron durante varios años y que al menos en los últimos 10 años no se han producidos eventos extraordinarios como lluvias torrenciales o algún otro fenómeno natural que pudiera haber perturbado considerablemente los sistemas. De tal manera que la discusión de los resultados analíticos de este trabajo se sujeta a las anteriores observaciones.

6.1.1 Condiciones redox de los sedimentos

Las condiciones redox de los sedimentos afectan directamente las características fisicoquímicas de los sedimentos y la distribución de los elementos traza resultantes de la movilización y la reprecipitación de especies sólidas en diferentes ambientes redox. La frontera óxica – subóxica es la zona donde se desarrolla la diagénesis temprana, es decir, la oxidación de la materia orgánica empleando los oxidantes presentes en los sedimentos. De ahí que sea en esta zona donde existe un control importante de la distribución de las especies sensibles a los cambios redox pues estos cambios generan gradientes químicos y flujos de los elementos (Chaillou, 2003; Stumm y Morgan, 1996).

La distribución de las especies redox disueltas en los sitios S1 y S2, en los cuales se obtuvo agua intersticial, siguen el patrón clásico de las reacciones diagenéticas: desaparecen las especies oxidadas (NO_3^-) en los primeros centímetros cercanos a la superficie y aparecen las especies reducidas (Fe^{2+}, Mn^{2+} y HS^-) en los sedimentos más profundos (figura 6.1).

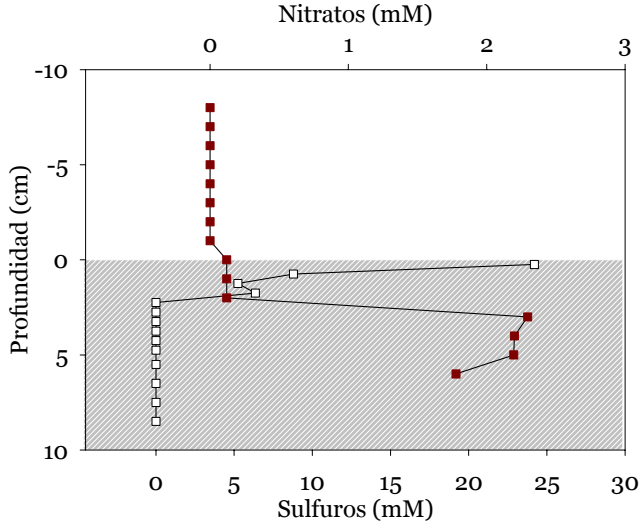


Figura 6.1 Patrón de reacciones diagenéticas observado en el sitio S2. Perfil de nitratos, especies —□— oxidadas, y sulfuros, especies reducidas —■—

En los sedimentos de ambos sitios en los primeros dos centímetros (figuras A2- 1k, A2-5i y A2-6b anexo 2), las concentraciones de Nitratos se pueden determinar porque las concentraciones son superiores al LD del método empleado, lo cual indica condiciones oxidantes, y a medida que se consumen la concentración disminuye hasta alcanzar valores por debajo del LD del método. El nitrato actúa como aceptor de electrones durante la oxidación de la materia orgánica. Esta desaparición de nitratos coincide con un aumento de la concentración de Fe disuelto, lo cual sugiere que a la profundidad en que este proceso ocurre se produce la disolución reductiva de los óxidos hidróxidos de Fe. Al cambiar las condiciones de oxidantes a reductoras, los óxidos de Fe se disuelven de tal forma que en el agua intersticial se observa un incremento del Fe disuelto. El Mn sigue el mismo patrón que el Fe, se presenta un incremento en la concentración del Mn disuelto posterior a la desaparición de los nitratos. A esta profundidad donde el hierro y el manganeso aparecen podemos considerar el inicio de condiciones anóxicas, pues de acuerdo al orden de las reacciones diagenéticas los óxidos de estas especies se consumen como aceptores de electrones en las reacciones que se llevan a cabo para la mineralización de la materia orgánica (véase sección 1.1). Sin embargo, el mejor indicador de las condiciones reductoras del sistema son las concentraciones de sulfuros disueltos. En los sedimentos de los sitios S1 y S2 aparecen en los primeros centímetros y se ven incrementadas a los 5 centímetros y 2 centímetros de profundidad respectivamente (A2-1b y A2-5g), cuando se han agotado el oxígeno, los nitratos y los óxidos de Fe y Mn. En la secuencia de las reacciones diagenéticas se lleva a cabo la reducción de los sulfatos como el último aceptor de electrones.

Para los resultados obtenidos en el sitio S1, es importante aclarar que la relación de los sulfuros con el comportamiento del As o del Fe en esta fracción del sedimento no es del todo clara, pues la resolución es de 2 cm para los perfiles de concentración para el análisis de sulfuros realizado en muestras de agua intersticial obtenidas directamente de los núcleos de sedimento. Por el contrario para el mismo sitio, el análisis de As y Fe se realizó en agua intersticial obtenida por centrifugación de muestras que se obtuvieron seccionando un núcleo de sedimento a intervalos de 0.5cm (sección 4.2.2.2). Esta diferencia de resolución impide hacer observaciones

más precisas de las variaciones de la concentración de sulfuros con la profundidad.

En el sitio S3 no se logró hacer esta caracterización en agua intersticial pues no se obtuvo suficiente muestra, sin embargo la presencia de especies reducidas en la columna de agua (As (III y HS^-) sugieren condiciones ligeramente reductoras.

Las condiciones geológicas, alto contenido de minerales de sulfatos principalmente yeso ($CaSO_4 \cdot 2(H_2O)$) (sección 5.3.3), de los tres sitios producen concentraciones altas de sulfatos disueltos en los tres sistemas de manera que la reducción de los sulfuros no se ve limitada por la concentración de los sulfatos (Moore, 1987).

6.1.2 Cambios de pH

Por otra parte, el pH debería disminuir conforme se incrementa la profundidad, esto por la generación de protones por la oxidación de las especies reducidas presentes en el sedimento como se describe en las semirreacciones en las ecuaciones 6.1 a 6.5; o por la alteración de sulfuros metálicos presentes en el sedimento, por ejemplo la pirita (ecuación 6.6), lo cual provoca cambios en el pH que pueden favorecer la movilidad de las especies químicas del As (véase sección 1.3).

$$CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O \quad (6.1)$$

$$4NH4^+ + 5O_2 + 2H_2O = 4NO_3^- + 20H^+ \quad (6.2)$$

$$Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + 5/2H_2O = Fe(OH)_3 + H^+ \quad (6.3)$$

$$2Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O = 2MnO_2 + 4H^+ \quad (6.4)$$

$$HS^- + 2O_2 = SO_4^{2-} + H^+ \quad (6.5)$$

*Procesos favorecidos por la actividad bacteriana

$$FeS_2(s) + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (6.6)$$

En los sedimentos de los tres sitios de muestreo se determinaron valores de pH alcalinos en la columna de agua y en el agua intersticial (figuras A2-1a, A-2a, A2-5a, A2-6a y A2-9 f). Y aunque en S1 y S2 hay una disminución de pH cercana a la IAS (s1 $\Delta pH = 0.3$; s2 $\Delta pH = 0.5$) en los sedimentos más profundos se determinaron valores de pH mayores a 7.0 y que no variaron con la profundidad. La acidez generada por la descomposición de la materia orgánica es neutralizada por la disolución de los

minerales presentes en los sedimentos, calcita principalmente. Los carbonatos actúan como un buffer neutralizando la producción de acidez en el sistema de acuerdo a la reacción:

$$CaCO_3\,(s) + H^+ \quad = \quad Ca^{+2} + HCO_3^- \qquad (6.7)$$

Esta neutralización del pH favorece ciertas reacciones de precipitación de fases sólidas a las que puede estar unido el As. Por ejemplo, la disolución de la calcita incrementa las concentraciones de calcio disuelto lo cual favorece la precipitación del As en forma de arseniatos de Ca (Donahue y Hendry, 2003).

6.2 Correlaciones entre las especies disueltas

Con relación al comportamiento del As, los sistemas acuáticos pueden ser clasificados como controlados por hierro o controlados por sulfuros. El modelo de O'Day muestra las diferentes rutas que puede tomar el As disuelto en función de las condiciones redox (Figura 1.4 en el capitulo 1).

Un cambio en las condiciones redox del sistema ocasiona cambios en el estado redox de los elementos como el Fe afectando directamente la movilidad del As. Esto es, al producirse la disolución reductiva de los hidróxidos de hierro, Fe (+III) a Fe (+II), se produce una liberación del As adsorbido o enlazado con esta fase sólida (ec. 6.3). El As disuelto se incrementa en el agua intersticial y es transportado por difusión hacia la columna de agua produciendo un incremento de su concentración en el agua subsuperficial. Sin embargo, la presencia de sulfuros disueltos en el agua intersticial o en la columna del agua puede orientar sobre los procesos que suceden tanto en el sedimento como en la columna de agua. De ahí que las correlaciones del As con el Fe y los sulfuros disueltos, nos den una información importante sobre las interacciones que puedan afectar su movilidad. (Aggett y O'Brien 1985; Hamilton-Taylor y Davison, 1995; Smedley y Kinniburgh 2002; O'Day y col., 2004).

Para determinar la asociación del As con el Fe y los sulfuros disueltos en el sitoo de estudio, se estimó la correlación entre As, Fe y $\Sigma[HS^-]$ disueltos en el agua intersticial de los sitios S1 y S2 a un 95% de confianza. La Tabla 6.1 muestra los valores para r de las correlaciones significativas ($P<0.05$).

Tabla 6.1 Correlación de As con los valores de Fe y HS^- determinados en agua intersticial de S1 y S2

Correlación	Sitio	r
$\Sigma[HS^-]$ – As	S2#	0.703
Fe – As	S1	0.297
	S2#	0.624

Correlaciones determinadas en muestras de agua intersticial obtenidas con dializadores(#) y obtenidas por centrifugación (*)

Los resultados de los cálculos de correlación entre sulfuros disueltos y As en el sitio S1 son estadísticamente no significativos. Esto puede obedecer a que, como se mencionó previamente, la relación de los sulfuros con el comportamiento del As en los sedimentos no es del todo clara por la diferencia de la resolución en que se obtuvieron las muestras. Para el análisis de sulfuros (2cm) y para el análisis de As (0.5 cm). Sin embargo, la comparación de los perfiles de concentración de As disuelto y de $\Sigma[HS^-]$ en el AI del sitio S1 parece mostrar una movilización de As a la misma profundidad que se produce un incremento de la concentración de sulfuros a 5 cm en el sedimento. Este aspecto se discutirá en la Sección 6.2.

En la figura 6.2 se muestra gráficamente las correlaciones entre el arsénico con sulfuros disueltos y hierro. En el sitio S2, como se aprecia en la figura 6.2 a), la correlación entre As y HS^- es negativa, es decir, al incrementarse la concentración de sulfuros disueltos disminuye la concentración de As disuelto. Esta correlación puede indicar la precipitación del As con los sulfuros. Los resultados de la correlación entre Fe y As demuestran que en el sitio S1 esta no es significativa. Los máximos de concentración de ambos elementos no se producen a la misma profundidad (véase figura 6.7). Sin embargo, es muy probable que el incremento o la disminución de la concentración de As sea asociado al incremento de Fe disuelto, como se discutirá en la sección 6.5.2. Mientras tanto, en el sitio S2 la relación es negativa y significativa, con una r= 0.624.

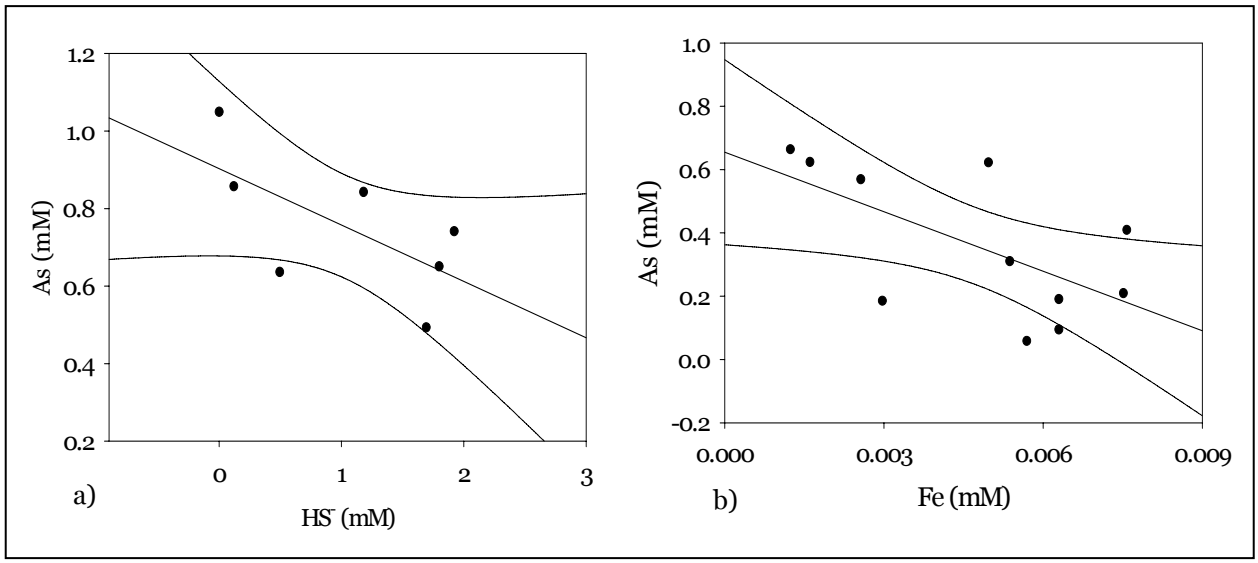


Figura6.2 Correlaciones entre las concentraciones disueltas de a) As y $\Sigma[HS^-]$, y entre b) Fe y As en el agua intersticial en el sitio S2. Las líneas curvas representan los intervalos de confianza de la correlación a un nivel de 95%.

Se realizaron cálculos de las correlaciones entre As y Fe disueltos en la columna del agua. Los resultados muestran correlaciones significativas a un intervalo de confianza del 95%, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.2.

Tabla 6.2 Correlación de As con los valores de Fe determinados en columna de agua

Correlación	Sitio	r
	S1 pozo 1	0.2228
Fe – As	S1 pozo 2	0.6148
	S2	0.9097
	S3	0.8316

Las correlaciones se realizaron empleando los datos de las muestras colectadas con los dializadores. Los datos presentados corresponden a los obtenidos con un solo dializador.

Al igual que en el agua intersticial obtenida en sedimentos del pozo 1 en el sitio S1, en la columna de agua no existe correlación entre As y Fe disueltos. En el pozo 2 del sitio S1 se obtuvo una correlación significativa (r=0.6148). La Figura 6.3 muestra las correlaciones de Fe y As de manera gráfica en la columna de agua.

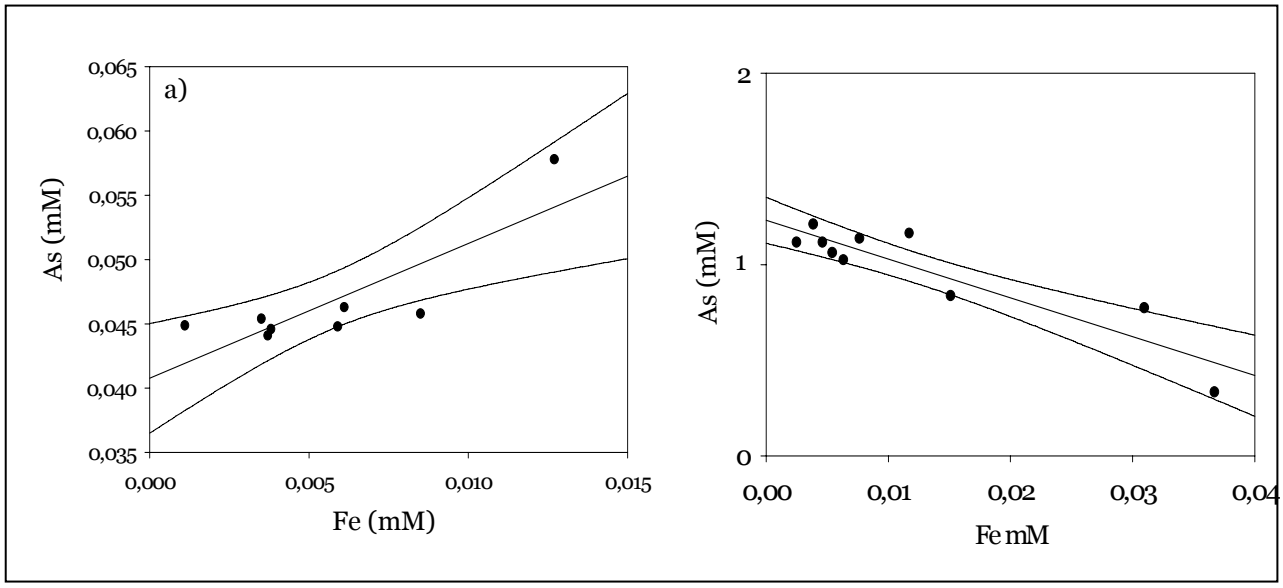


Figura 6.3. Correlación entre las concentraciones de As y Fe disueltos en la columna del agua, a) para el sitio S3, y b) para el sitio S2. Las líneas curvas representan los intervalos de confianza de la correlación a un nivel de 95%.

Es posible que las bajas correlaciones entre As y Fe disueltos en la columna de agua se explique por la formación de óxidos hidróxidos de Fe como consecuencia de la difusión de Fe disuelto de los sedimentos a la columna de agua y su oxidación a Fe(III); As podría adsorberse a los óxidos hidróxidos recién formados (Agget y O'Brien,1985; Dixit, 2003).

En el sitio S2 la correlación entre As y Fe disueltos en la columna del agua es negativa como se muestra en la Figura 6.3b; mientras la concentración de As se incrementa, la concentración de Fe disminuye a la misma profundidad. La concentración de As debe ser explicada, sin duda, por otro proceso diagenético que no es mediado por el comportamiento geoquímico del Fe. La correlación entre ambos elementos es positiva en el sitio S3 (Figura 6.3 a). Es decir a una mayor concentración de As existe una mayor concentración de Fe disuelto lo que sugiere que se movilizan juntos o bajo las mismas condiciones fisicoquímicas.

6.3 Distribución vertical del As en el agua intersticial

En ausencia de bioperturbación o de resuspensión de los sedimentos, el mecanismo principal del transporte de las sustancias disueltas entre dos fases es la difusión

molecular. Se estimó el flujo vertical del As entre el agua intersticial y la columna de agua utilizando la primera Ley de Fick:

$$J=-ØD_s\ (\Delta C/\Delta Z) \qquad (6.8)$$

Donde, J es el flujo por difusión (mmol o µmol cm $^{-2}$ año^{-1}), ΔC/ΔZ es el gradiente de concentración (C) en una profundidad determinada (Z), Ø es la porosidad, Ds es el coeficiente de difusión corregido por la tortuosidad en el sedimento; $D_s= D_o/Θ^2$ donde Θ es la tortuosidad y D_o es el coeficiente de difusión del ion en el agua calculado a dilución infinita (Li y Gregory, 1974) corregido por la temperatura medida en el sitio de estudio al tiempo del muestreo, mediante la ecuación (6.9):

$$\text{Log DT}= \frac{1.37023*(T-25) + 8.36x10^{-4} *(T-25)^2}{109 + T} + \frac{\log(D_o * 273+T)}{298} \qquad (6.9)$$

La tortuosidad es asumida como [1 – ln(Ø²)] en los sedimentos con un contenido de humedad de 95 - 100%. El gradiente de concentración se calculó como la diferencia de concentración entre el agua y el sedimento. C1 corresponde a la concentración del analito en el AI en el sedimento y C2 es su concentración en columna de agua. Si el valor del flujo es negativo implica una difusión de la columna de agua al sedimento y un flujo positivo indica un flujo del analito del sedimento hacia la columna de agua. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Flujo difusivo de As entre el sedimento y la columna de agua.

Sitio	% Humedad	mmol cm seg^{-1}	ΔC (mmol)	ΔZ (cm)
S1 pozo 1	94.6	2,0156x10^{-8}	11.9563	5
S2	95.5	As (V) = -1,88067x10^{-6} As (III)= 1,99687x10^{-7}	-0.9101 0.14495	4 6
S3	96.1	8.4139x10^{-8}	0.01919	2.25

Ds = 8.94978x10^{-6} (Li y Gregory, 1974)
Nota: Para S2, se calculó el flujo tanto para As (III) y As (V) para los otros dos sitios se carece de los valores para cada especie.

De estos resultados se deduce que, existe un flujo positivo del As total en los sitios S1 y S3, es decir, del sedimento hacia la columna de agua. En el sitio S2 el flujo de As total disuelto es negativo, es decir, de la columna de agua al sedimento mientras que hay un aporte de As (III) del sedimento a la columna de agua. La importancia de este mecanismo de transporte del As en estos sistemas se discutirán en la sección 6.5.2 de este capítulo.

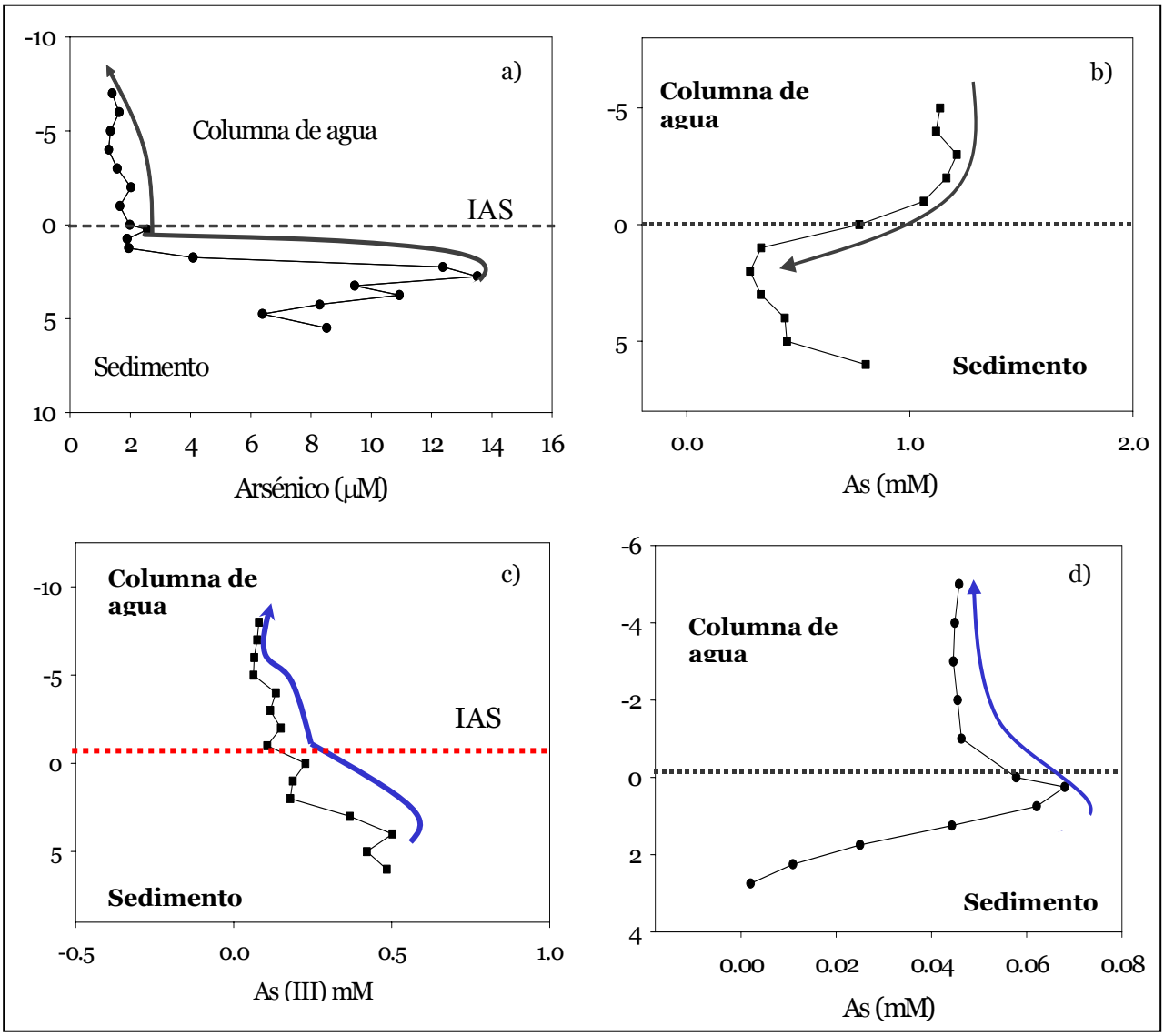


Figura 6.4 Flujos de difusión molecular en los tres sitios de estudio, las flechas representan el sentido de los flujos: a) sitio S1, La Florida, el sentido del flujo del As total disuelto es positivo, del sedimento a la columna; b) sitio S2, el flujo del As total disuelto es negativo, de la columna de agua al sedimento; c) sitio S2, el flujo del As (III) es positivo, y, d) sitio S3, en el canal de afloramiento de Cerrito Blanco se tiene un flujo del sedimento a la columna de agua considerando solo los primeros centímetros del sedimento.

6.4 Cálculos de producto de actividad iónica (PAI) para algunas fases sólidas minerales

Un mineral en contacto con el agua subterránea representa un sistema geoquímico que consiste en una fase sólida y una fase en solución. Si la solución inicialmente no contiene ninguno de los componentes del mineral, entonces existe desequilibrio entre las fases y el mineral se disolverá para proveer componentes a la solución. Los datos termodinámicos soportan la posibilidad de la precipitación de sulfuros de As y Fe en sedimentos acuáticos reducidos o que el As puede estar presente por sustitución en la pirita biogénica o bien como complejos de sorción en sulfuros minerales de arsénico como el oropimente (Moore, 1988; Huerta-Díaz, 1998; Aggetty y O'Brien, 1985; Smedley y Kinniburgh 2002; O'Day y col., 2004). Además, elementos como el calcio pueden controlar la solubilidad del As al formar fases minerales que precipitan al As en forma de arseniatos de calcio (Bothe y Brown, 1999; Donahue y Hendry, 2003).

Con el fin de evaluar estas posibilidades, se calculó el producto de actividad iónica (PAI) empleando las concentraciones disueltas determinadas en el agua intersticial y en columna de agua para el As, $\Sigma[HS^-]$, Ca, Fe y los valores de pH de acuerdo a las reacciones de disolución de cada especie. Se consideraron las siguientes ecuaciones:

$$AB_{(s)} = A^+_{(ac)} + B^-_{(ac)} \quad (6.10)$$

$$Ks = \{A^+\}\{B^-\} \quad (6.11)$$

$$PAI = [A^+](\gamma A) \cdot [B^-](\gamma B) \quad (6.12)$$

Donde [ ] es la concentración determinada del analito (A, B, i) y γ es el coeficiente de actividad calculado a partir de la fuerza iónica (I) de la solución:

$$I = \tfrac{1}{2}(\Sigma[i]\, z_i^2) \quad (6.13)$$

Donde [i] es la concentración de del analito o los iones en el agua (mol/L) y Z es la carga del ion. El coeficiente de actividad, de acuerdo con la teoría de Davis (Langmuir, 1996; Stumm y Morgan, 1996), se calcula a partir de:

$$\text{Log}\ \gamma\pm = -A\,|z+\ z-|\left(\frac{\sqrt{I}}{1+I} - 0.2I\right) \quad (6.14)$$

A= constante dieléctrica del solvente (1.825×10^{-6} en aguas continentales a T = 25°C);

|z+ z-|= carga del ion implicado en la reacción.

Los cálculos de equilibrio mineral son de utilidad para predecir la posibilidad de que esté presente un mineral reactivo en el sistema de forma termodinámicamente estable. Para ello, se comparan los valores calculados de PAI con el log Ks (producto de solubilidad) de un mineral. Si los valores de PAI son ≥ a Ks se consideran condiciones de saturación o sobresaturación, lo cual indica que es posible que el mineral en cuestión esté precipitando o bien que se haya formado por las condiciones de sobresaturación del medio. Si los valores de PAI son < a Ks, el sistema está en condiciones de instauración con respecto a ese mineral, más bien el mineral debe estarse disolviendo. Debido a incertidumbres inherentes a los cálculos de Ks, es generalmente considerado un rango de valores para Ks de ±5% para establecer las condiciones de equilibrio para el mineral en cuestión. Los valores de PAI determinados para arsenopirita nos indican que no hay precipitación de esta fase mineral en estos sistemas

Los resultados presentados en la tabla 6.4 demuestran condiciones de saturación y sobresaturación para el oropimente y su polimorfismo amorfo así como para la pirita, la escorodita y del arseniato tricálcico.

Tabla 6.4. Valores de PAI para las fases sólidas calculados a partir de las concentraciones en A.I. de S1 y S2

Especie	Log K_s	Log PAI	Referencias
As_2S_3 (s, oropimente)	-88.91	-89.11 a –72.12	Webster (1990)
As_2S_3 (s, am)	-87.51		Eary (1992)
$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$	-24.41	-11.62 a -9.06	Yinian Zhu (2001)
FeS_2 (pirita)	-16.4	-4.64 a –3.36	Huerta-Díaz (1998)
FeAsS (arsenopirita)	-93.75	-34.29 a 128.04	Langmuir y Mahoney (1998)
$CaCO_3$ (calcita)	8.48	0.822 a 0.836	Langmuir,1996
$CaSO_4 \cdot H_2O$ (yeso)	4.54	0.9 a 1.18	Langmuir, 1996
$Ca_3(AsO_4)_2{:}4H_2O$ (TriCa arseniato)	-21.257	-5.92 a –10.01	Parkhust y Appelo (1999)

Los valores de PAI corresponden a los valores medios obtenidos en los dos sitios de muestreo S1 y S2

Mientras tanto, para calcita y yeso se obtuvieron valores menores a los de K_s lo cual puede indicar que las concentraciones disueltas de cada especie están insaturadas con respecto a la fase sólida, de manera que hay disolución de estas fases, como se señaló en la sección 6.1.2, es para amortiguar la producción de protones.

La figura 6.5 representa los valores de PAI a diferentes profundidades en el sedimento para las fases minerales seleccionadas, los puntos sin líneas corresponden a los promedios de PAI en columna de agua. Los perfiles de PAI en función de la profundidad mostrados en las gráficas representan el estado de saturación si están dentro de la zona sombreada que indica el equilibrio (log de Ks ± 5% para cada especie), y cuanto más se alejen a la derecha de esta zona muestra el grado de sobresaturación. El estado de instauración corresponde a los puntos a la izquierda de la franja de equilibrio.

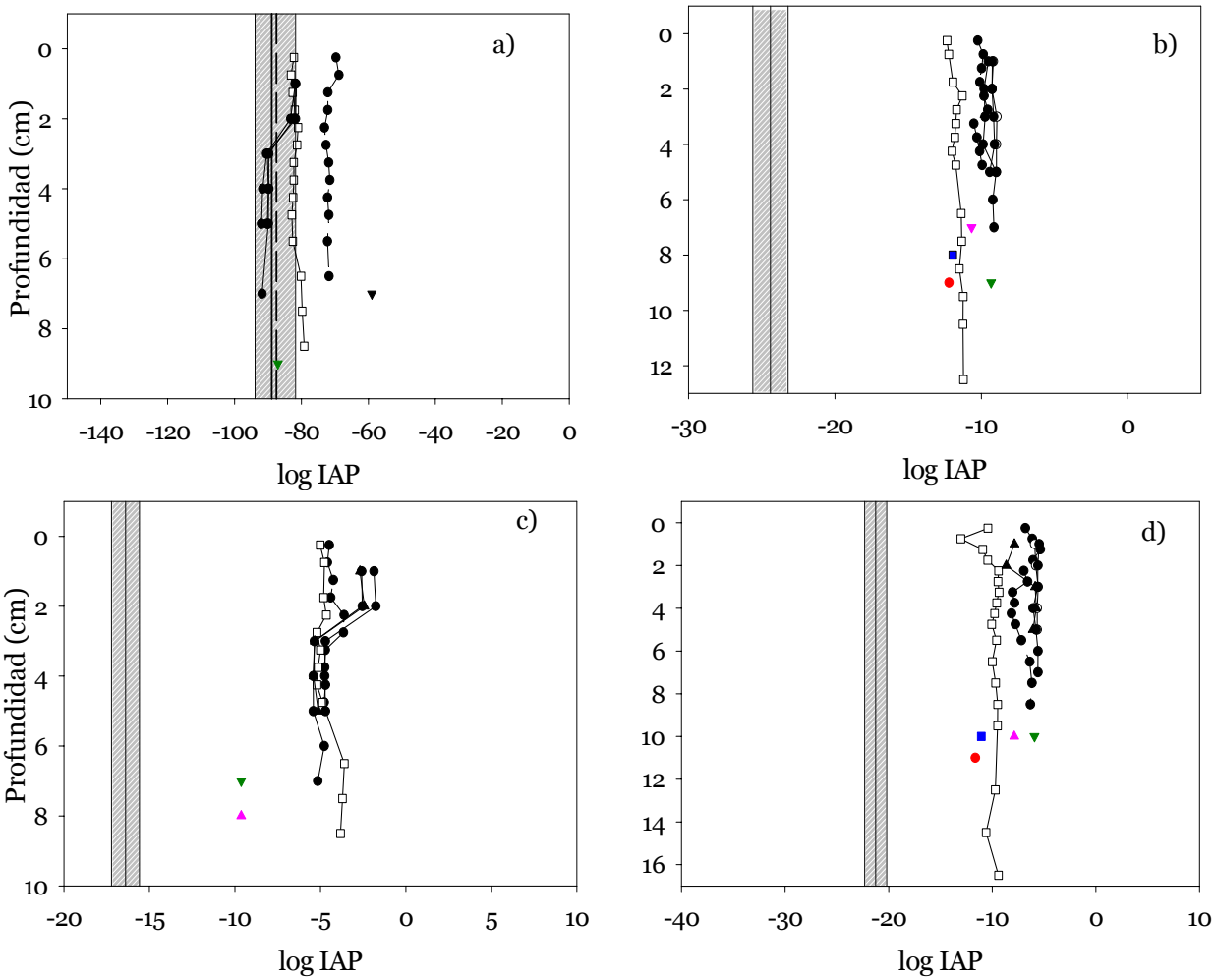


Figura 6.5. Gráficos de PAI en función de la profundidad para A.I de los sitios S1 —□— y S2 —●— y en columna de agua S1 pozo 1 ●, S1 pozo2 ■, S2 ▼, S3 ▲ se muestra la saturacıon, a la derecha del log de Ks (línea vertical), con respecto a a) oropimente (línea continua) y su polimorfismo amorfo (línea punteada) b)Escorodita c) Pirita d) Tri Ca Arseniato.

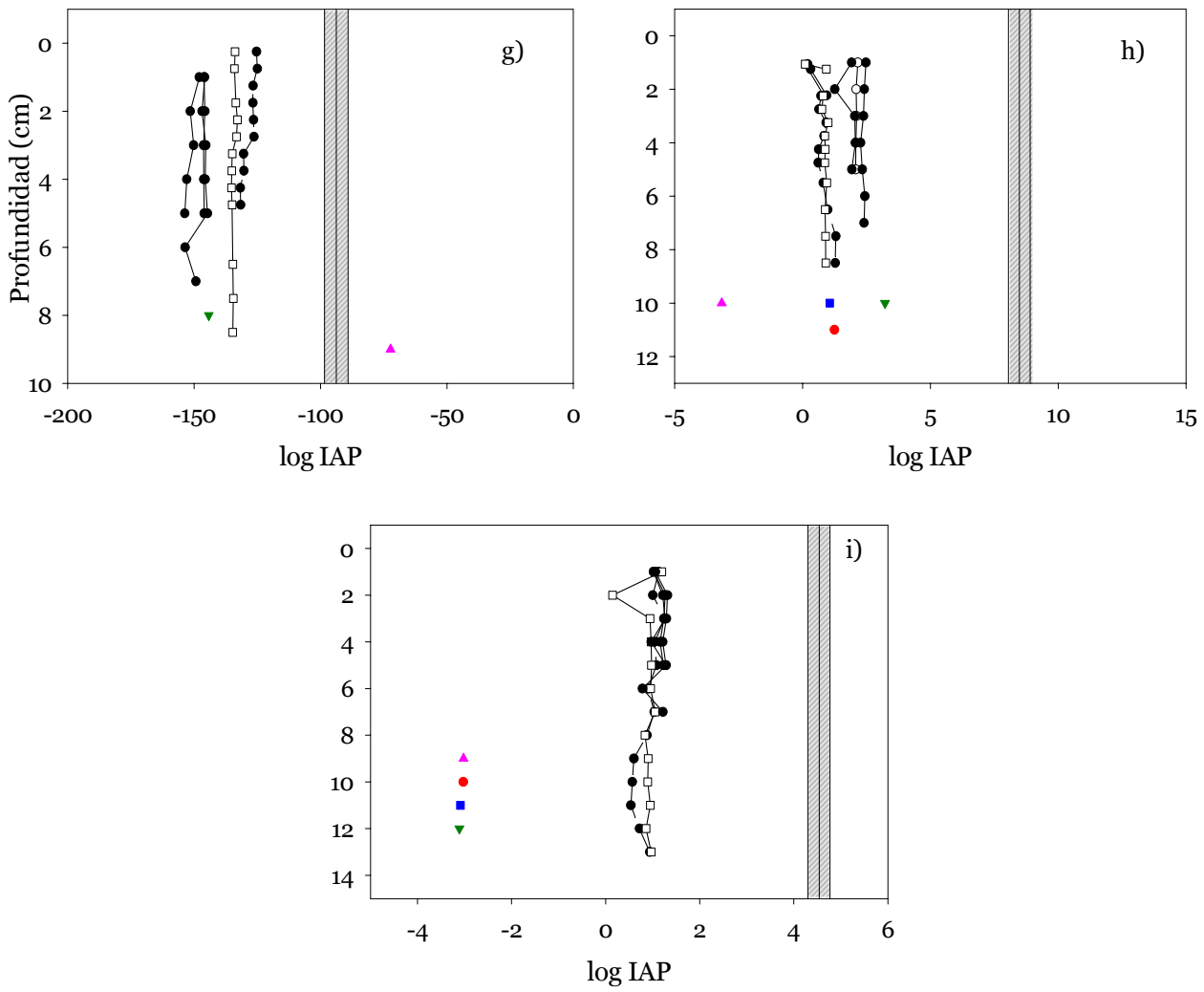


Figura 6.5 (continuación) Gráficos de PAI en función de la profundidad para A.I de los sitios S1 —□— y S2 —●— y en columna de agua S1 pozo 1 ●, S1 pozo2 ■, S2 ▼, S3 ▲ se muestra insaturación, a la izquierda del log de Ks (línea vertical), con respecto a g) Arsenopirita h) Calcita y i) Yeso.

6.5 Comportamiento Geoquímico del Arsénico en el sedimento

6.5.1 Distribución de las especies disueltas de As en el agua intersticial y en la columna del agua

En los sedimentos las condiciones redox se vuelven más reductoras conforme aumenta la profundidad en los sedimentos. El arsénico es una especie sensible a los cambios redox, el As (V) es reducido a As (III), proceso mediado probablemente por la actividad microbiana, que incluye procesos de metabolismo y detoxificación. (Swartz, 2004; Smedley y Kinniburgh 2002). La movilidad o fijación del As en los

sedimentos depende de las condiciones redox del sistema y del estado de oxidación del As. Por ejemplo, la relativa afinidad del As(V) y del As(III) por los óxidos de hierro depende de la composición de la solución es decir, la salinidad, fuerza iónica, del pH y de las características de los óxidos de hierro. En un pH de 6-9, típico de los ambientes acuáticos naturales, el As(III) es adsorbido de manera similar que el As(V) sobre óxidos amorfos de hierro y la goetita (Appelo, 2002; Dixit, 2003). Por otra parte, estudios realizados por Kim (2000) y Neuberger (2005) sugieren que los complejos inorgánicos mas estables del As son aquellos que forma el As (III) con carbonatos lo cual promovería la movilización del As. Además, la importancia de conocer el estado redox de las especies del As es por que el estado de oxidación también determina la toxicidad. Pues el As(III) es la forma más tóxica del As (Smedley y Kinniburgh 2002; ATSDR, 2004).

En el sitio S1 la especiación del As se realizó solo en muestras de columna de agua en este sitio el As (III) fue no detectable (ND) por lo que podemos entonces considerar que las concentraciones de As total corresponden a As (V) en la columna del agua. En el sedimento, los primeros 2 centímetros indican que se trata de una zona oxidada donde el As(V) puede ser la especie dominante. Centímetros más abajo con la aparición de sulfuros disueltos y en sedimento la presencia de pirita biogénica, especies características de condiciones reducidas es razonable esperar que también exista As (III) presente en el agua intersticial.

En el sitio S2 y en el sitio S3 se hace la siguiente consideración. Debido a que las especies orgánicas de As no se estimaron, en las discusiones siguientes se asumirá que el As total (100%) corresponde a As inorgánico.

Sitio S2 "Halcones". En el agua intersticial del sitio S2, encontramos que un ≈60% del As total disuelto corresponde a As (III). De manera que aproximadamente un 40% del As total es As(V) a partir del cm 2. En el sedimento superficial la proporción de As(V) se incrementa a 70 % mientras que en la columna de agua, donde la concentración de As total disuelto aumenta considerablemente de 0.85 mM en el agua intersticial hasta 1.65 mM en la columna de agua. Del total de As disuelto, en la columna de agua el 90-95% está como As(V) y sólo 5-10% es As(III) (Figura 6.6).

La presencia de As(III) en la columna de agua en concentraciones de 0.16 mM, indica que en este sistema la oxidación del As(III) es lenta en este sitio. Esto puede atribuirse a las condiciones redox del sistema donde el oxígeno disuelto está muy por debajo de su nivel de saturación (~8.53 mg/L) en la columna de agua (1.47 mg/L; véase sección 5.1.1) lo que permite la presencia de concentraciones de sulfuros disueltos. De tal manera que al difundir el As(III) de sedimento a la columna de agua, como lo indica el sentido de flujo, las condiciones de la columna de agua propician la presencia de As(III) dadas las concentraciones de sulfuros disueltos. Se detectaron concentraciones de As(III) en el agua intersticial en muestras obtenidas en el mismo sitio S2 pero unos 6 m adelante del punto donde aflora el agua. Lo anterior sugiere que la cinética de oxidación del As(III) es lenta debido a que detectaron concentraciones a pesar de que el agua estuvo expuesta a la atmósfera.

El As (III) en el agua intersticial pudo originarse por reducción del As(V) o bien, a través de la disolución o desorción de As(III) de la fase sólida. Este es un proceso dependiente del potencial redox del sistema (Aggett yO' Brien, 1985). En este estudio no se determinó el potencial redox en cada sección del sedimento para establecer el equilibrio con respecto a estas dos especies. Sin embargo, la presencia de una alta proporción de As (III) en el sistema de sedimentos sugiere que en estos sedimentos la reducción de As (V) a As (III) es considerablemente rápida, pues el As (V) que difunde de la columna de agua al sedimento (véase sección 6.3), que es un 90 a 95% del total, disminuye a un 35-40% bajo la interfase agua - sedimento mientras que la concentración de As (III) se incrementa al 60-65% del As total en los centímetros más profundos.

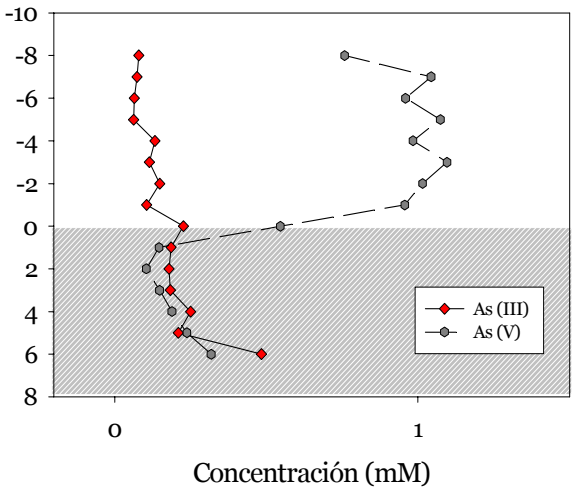


Figura 6.6 Perfiles de concentración de As (III) en rojo y de As (V) en gris de muestras obtenidas en el sitio S2.

Sitio S3, "Cerrito Blanco". En las muestras de columna de agua de este sitio, se calculó que aproximadamente un 9.5% del As total disuelto corresponde a As (III). Asumiendo también la presencia de solo especies inorgánicas.

6.5.2 Movilización del As

Sitio S1 "La Florida". En este sitio, los perfiles de concentración de As en el agua intersticial muestran dos máximos de concentración. El primero se observa entre 2-4 cm y corresponde a una concentración de 13.5 μM. El segundo ocurre entre 8 y 12 cm con un máximo de 13.6 μM.

El primer incremento de la concentración de As disuelto coincide con el máximo de concentración de As total en la fase sólida (Figura 6.7 a). Existen tres posibles causas del incremento en la concentración de As disuelto relacionadas con la disolución de la fase sólida: 1) disolución de la arsenopirita (Mc Guire y col., 2001); 2) disolución y desorción del As presente en fases minerales de hierro (Aggett y O'Brien, 1985; Smedley y Kinniburgh 2002), y, 3) disolución y desorción del As presente en fases minerales de manganeso (Moore, 1988; Smedley y Kinniburgh 2002).

Los análisis realizados en el MEB señalan una presencia importante de arsenopirita a la profundidad donde se produce la máxima concentración de As disuelto. La disolución de la arsenopirita, es un proceso asociado a la actividad microbiana generalmente en sistemas donde prevalece pH ácido (García-Flores, 2002; Mc Guire y col., 2001). No obstante, aún cuando en el sistema de estudio se determinó pH alcalino, existe una disminución de pH bajo la interfase agua – sedimento, donde se produce el primer máximo de concentración de As (Figura A2-1a). Como se discutió en la sección 6.1.2., esta variación de pH está probablemente asociada a la producción de protones resultantes de la disolución de los sulfuros presentes en el sedimento (ejemplo: arsenopirita, pirita, calcopirita, esfalerita, etc.) y de los procesos diagenéticos que ocurren a esta profundidad (como ejemplos reacciones 6.1 a 6.4). Sin embargo, las características del sistema favorecen la rápida neutralización de la acidez (sección 6.1.2) de manera que no es posible detectar una disminución importante del pH en los sedimentos que se estudiaron (véase sección 4.3.2). La resolución de los métodos de muestreo de 0.5 a 1 cm o más puede también haber influido en que no se detecte de forma más precisa las variaciones de pH. Sin

embargo, aun considerando la neutralización de la acidez en los sedimentos, el proceso de disolución de la arsenopirita no es del todo claro bajo las condiciones de alcalinidad de los sistemas estudiados. Debido a esto, se considera interesante el realizar estudios futuros que permitan comprender la movilización del As a partir de la arsenopirita bajo las condiciones fisicoquímicas de los sistemas estudiados.

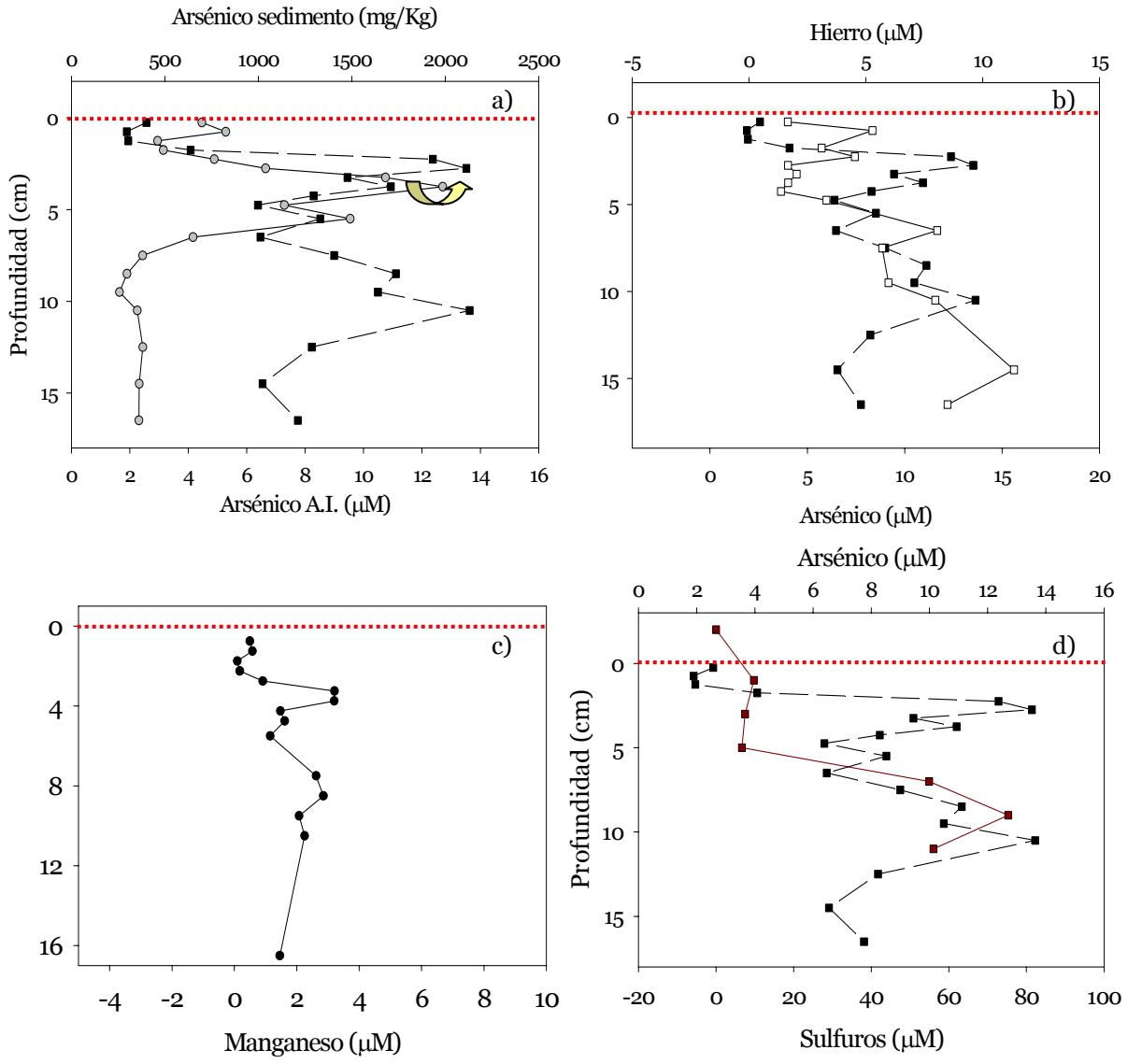


Figura 6.7. Perfiles de concentración de a) As disuelto en el Sitio S1 en el A.I —■— y de As total en el sedimento —○—;b) As —■— y Fe —□— disueltos en el A.I. c) As —■— y Σ[HS⁻] —■— disueltos en el A.I., y d) Manganeso disuelto —●—. En las figuras la línea punteada a profundidad de 0 cm representa la interfase agua – sedimento.

Los procesos de disolución y desorción del As de las fases minerales de Fe y Mn pueden suceder acopladas a las reacciones de mineralización de la materia orgánica como se describe en la sección 1.3. La disolución de las fases minerales de hierro presentes en los sedimentos provocan un incremento en las concentraciones de hierro disueltos y en consecuencia de As que estuviera presente (adsorbido) en el mineral (reacción 6.6). Lo anterior puede apoyarse en los perfiles de concentración de As y Fe disueltos que se muestran en la Figura 6.7b ya que se aprecia una movilización del hierro cercana a la IAS, que puede indicar que una alteración de los sulfuros metálicos de hierro contribuyan a la concentración de As disuelto cuando este es disuelto junto con los sulfuros.

Por otra parte, los máximos de concentración de As y Mn disueltos se producen a la misma profundidad. Lo anterior sugiere que una vez que los óxidos hidróxidos de Mn se disuelven o que se reducen el As se libera contribuyendo con esto a las concentraciones de As disuelto.

El aporte de As a la solución por ataque químico de muestras de jales, suelos y sedimentos utilizando agua meteórica (pH 5.6; método ASTM 3987) se originó al parecer por disolución de sulfuros metálicos de la fase sólida según lo propuesto por Razo (2002), en muestras colectadas en el distrito minero de Villa de la Paz y Matehuala. Razo (2002) demostró que el As es el elemento más móvil con respecto a otros elementos que cuantificó como el Pb y el Zn. En los sedimentos tiene una movilidad de 4.9 a 13.6 mg/Kg de muestra. La interpretación que el autor dio a sus resultados fue que por intemperismo los sulfuros metálicos se oxidan y este proceso puede movilizar cantidades importantes de As y metales.

La segunda movilización de As sucede entre los centímetros 8 y 12 aproximadamente con una concentración máxima de 13.6 μM. Existe una relación con las concentraciones de Sulfuros disueltos, es decir, a la misma profundidad en la que aparece el máximo de concentración de sulfuros disueltos se incrementa la concentración de As disuelto. Tal relación se aprecia en la figura 6.7c.

En un sistema cerrado, la concentración de sulfatos disminuye en el agua intersticial por la reducción de estos a sulfuros; esta reacción es mediada por la actividad microbiana (reacción 6.5). Sin embargo, en este sitio no se observa una disminución

de la concentración de sulfatos disueltos a la profundidad en la que se producen los sulfuros, lo que indica que las reacciones de formación de sulfuros metálicos no están limitadas por la reducción de los sulfatos. El exceso de sulfatos proviene de la disolución de los minerales presentes en el sedimento. De acuerdo a los análisis de DRX hay un alto contenido de yeso ($CaSO_4 \cdot 2(H_2O)$) en estos sedimentos. La formación de sulfuros metálicos durante la diagénesis ha sido reportada en sedimentos con alto contenido de sulfatos (Moore, 1988; Huerta-Díaz, 1998; O'Day y col., 2004), especialmente de sulfuro de hierro. Estos últimos son un control conocido del comportamiento químico de muchos elementos en los sedimentos reducidos. Esas reacciones son mediadas por microorganismos y el hierro es precipitado por los iones sulfuro, en esta reacción el As puede co-precipitar y acumularse en esta fracción del sedimento. De ahí que sin la limitación de sulfatos el control principal de la distribución del Arsénico en la segunda movilización sea la producción de sulfuros diagenéticos y la formación de pirita biogénica asociada a la redistribución de los monosulfuros de hierro que pueden liberar elementos traza, incluido el As, que estén unidos o adsorbidos en su estructura (Moore, 1988; Keimowitz, 2005; Huerta-Díaz, 1998; Smedley y Kinniburgh 2002; O'Day y col., 2004). La observación de sedimento de este sitio y de la profundidad donde se observa la producción de sulfuros permite demostrar la existencia de pirita autigénica de origen microbiano (Bajpai y Col., 2001). Además, los cálculos de PAI descritos en la sección 6.4 demuestran que la formación de esta fase sólida es termodinámicamente posible en las condiciones fisicoquímicas del sitio muestreado.

Sitio S2 "Halcones". Los perfiles de concentración de As en el agua intersticial muestran una disminución del As disuelto con la profundidad lo cual es evidente a partir de los dos primeros centímetros bajo la IAS. Posteriormente la concentración se incrementa a partir de 6cm permaneciendo constante en los sedimentos má profundos. La disminución de la concentración del As en el agua intersticial coincide con el máximo de concentración de As total que se observó en el sedimento (Figura 6.8 a). Esto sugiere que el As precipita probablemente como sulfuros de As amorfos y se acumula en la fase sólida, la precipitación de las fases sólidas se discute en la sección 6.5.3. Los cambios en el pH en el AI muestran una disminución en los

primeros 2 cm, luego se incrementa y finalmente permanece casi invariable a profundidad mayor de 4 cm. Estos cambios de pH pueden explicarse con las reacciones 6.6 y 6.7 discutidas en la sección 6.1.2. Por otra parte, el decremento en los niveles de As está relacionado con las condiciones redox del sistema, pues aparece justamente donde desaparecen los nitratos y se incrementan los sulfuros como se aprecia en la figura 6.8 b. Las concentraciones de sulfatos disueltos también están incrementadas en esta sección del sedimento, posteriormente disminuyen conforme aumenta la profundidad.

A priori, la presencia de Fe disuelto puede explicarse de la disolución reductiva de fases minerales de Fe que contienen As, tales como óxidos hidróxidos de hierro, o bien, una disolución de sulfuros metálicos como la arsenopirita, y una oxidación de los sulfuros a sulfatos presentes en el sedimento. La razón de ello, es que el primer incremento de la concentración de As total disuelto que ocurre bajo la interfase agua – sedimento coincide con el primer máximo de concentración de As en la fase sólida de forma que el As disuelto proviene de residuos ricos en As depositados en un período preciso, probablemente los residuos fueron colocados *ex profeso* en la corriente subterránea. Sin embargo, aunque el hierro disuelto se incrementa, la concentración del As total disuelto no se ve modificada por el posible aporte de este proceso al AI, pues la concentración del As disuelto no se incrementa, sino mas bien decrece en el punto donde existe el máximo de Fe. Así se observa una correlación negativa entre As y Fe en esos sedimentos (r=0.9097).

Mientras tanto la disminución en la concentración de As disuelto que aparece 3 cm bajo la IAS, muestra una relación de la concentración del As y de los niveles de sulfuros disueltos (Figura 6.8 b) con una correlación negativa (r=0.703) pues al incrementarse los valores de los sulfuros disueltos en el agua intersticial, la concentración del As disminuye en los siguientes 6 centímetros. Esta constituiría una evidencia clara de que As esta siendo eliminado de la solución debido a su precipitación como sulfuro. Esta correlación aunque baja es significativa. La precipitación de las fases sólidas se discute en la sección 6.5.3.

Una comparación de los perfiles de concentración de sulfuros disueltos obtenidos mediante dializadores, con los perfiles de concentración del As y los sulfatos en el

agua intersticial obtenida de un núcleo de sedimento por filtración, sugiere que la disminución de la concentración de sulfatos obedece al proceso de reducción a sulfuros. Esta disminución de los sulfatos disueltos conforme aumenta la profundidad coincide con el incremento de la concentración del As disuelto. Esto puede atribuirse a que al limitarse la producción de sulfuros disueltos a partir de los sulfatos, la precipitación del As con los sulfuros también es limitada lo cual se refleja en el aumento de las concentraciones del As disuelto que puede provenir de la movilización del As de la fase sólida.

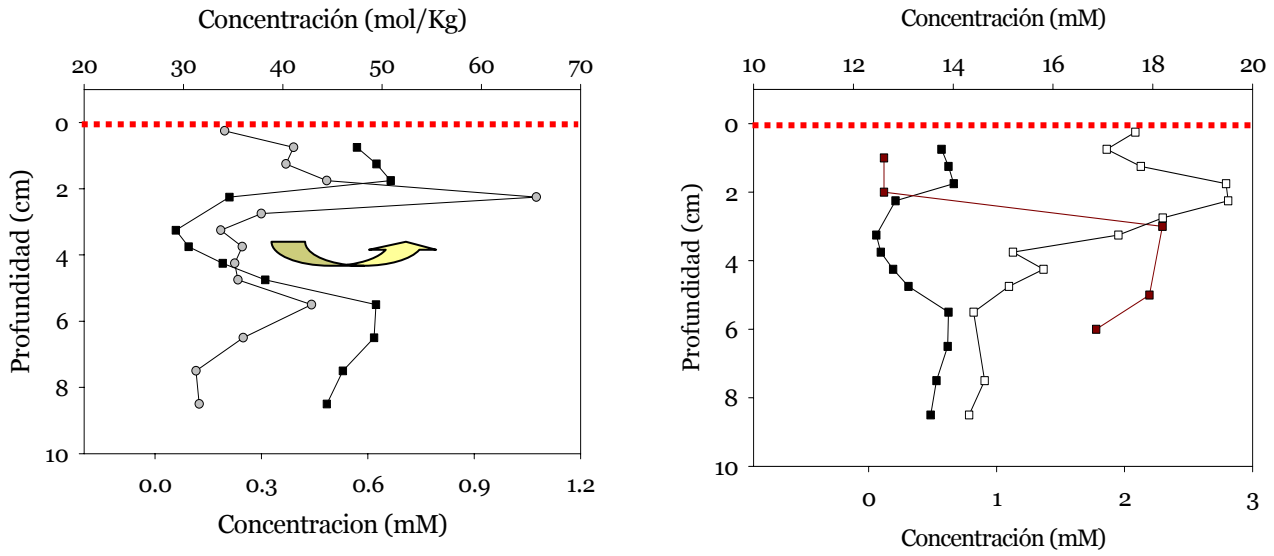


Figura 6.8 a) Perfiles de concentración de As disuelto en el agua intersticial —■— y —○— As total en sedimento. b) Perfiles de sulfuros —■— y sulfatos —□— y de As total —■— disueltos en agua intersticial en el sitio S2. En las figuras la interfase agua – sedimento se representa como una la línea punteada a profundidad de 0 cm.

Sitio S3 "Cerrito Blanco" La caracterización del comportamiento geoquímico del As en este sitio solo lo podemos elucidar del perfil de las muestras obtenidas del sedimento y de las observaciones hechas al microscopio ya que la columna de sedimento que obtuvimos en este sitio fue de 3.5 cm y por lo tanto fue difícil colectar agua intersticial. Los resultados de los cálculos realizados del flujo de difusión del As sugieren la movilidad del arsénico de los sedimentos al agua intersticial probablemente asociada a los sulfuros, es posible que esta sea ocasionada por la alteración de la arsenopirita o bien por el aporte de las fases secundarias.

Probablemente el As (III) presente en la columna de agua sea producto de la difusión molecular del As reducido en los primeros centímetros de profundidad o bien que este sea transportado desde otro punto donde la disolución de las fases minerales sea mayor. Este caso no debe ser descartado pues la presencia de partículas altamente alteradas que se observaron al microscopio, sugiere que hay transporte de las mismas desde otro punto. La presencia de estas partículas en el sedimento, descritas en la sección 6.5.3, puede ser un indicio de que existen dos contribuciones del As a la columna de agua en este punto de muestreo: la disolución de la fase sólida debida a la alteración *in situ* de las partículas alteradas transportadas desde otro punto que pone al As en solución y el As disuelto en la corriente. Mientras que la presencia de As (III) en columna de agua expuesta a la atmósfera sugiere que la cinética de oxidación de este elemento en el sistema es lenta.

6.5.3 Precitación de las fases sólidas

Los sedimentos son registros de los cambios ambientales que suceden en el entorno pues reciben sustancias procedentes de procesos externos tales como los depósitos atmosféricos, inundaciones, aportes por contaminación de fuentes antropogénicas, intemperismo de minerales. Por otra parte los procesos internos como reacciones diagenéticas, sedimentación, flujo de elementos traza disueltos a través de la interfase agua-sedimento, incorporación de contaminantes por los organismos, desgaste del sustrato geológico pueden cambiar la forma química y la composición del sedimento (Stumm y Morgan, 1996).

Los perfiles de concentración de As en la fase sólida nos permiten conocer el aporte histórico de este elemento a los sedimentos. Asimismo, una variación importante en los elementos mayores (concentración > 1mg L^{-1}) tales como Sodio y Potasio nos dan una idea de aportes externos de sedimentos, a través de inundaciones, escorrentías o depósitos directo de residuos de minerales a los acuíferos.

La pirita es un mineral que con frecuencia se le ha reportado en sedimentos reducidos y parece jugar un papel muy importante en el ciclo geoquímico del As. Las ecuación 6.6 muestra las reacción de alteración de la pirita la cual se disuelve generando primero Fe^{2+} que se oxida en ambientes óxicos a Fe^{3+} el cual se precipita como óxidos

de Fe. El sulfuro que se genera de la disolución de la pirita se oxida a SO_4 y por supuesto se libera el arsénico que haya estado adsorbido o asociado formando parte del mineral (Savage, 2002; Swartz, 2004; Aggett y O'Brien 1985; Smedley y Kinniburgh 2002).

Sin embargo, bajo condiciones reductoras y a pH cercanos a 7 u 8 el hierro catalizado por la actividad microbiana se vuelve soluble y es movilizado como Fe (II) esto ocurre generalmente como un ion Fe^{2+} sin complejar (reacción 6.6). Cuando hay sulfuros presentes y las condiciones son lo suficientemente reductoras, el Fe (II) puede precipitar como sulfuros (reacciones 6.17 y 6.18) en forma cristalina o bien como sulfuros amorfos (Langmuir, 1996) .

$$Fe^{2+} + HS^- = FeS\ (s, am) + H^+ \qquad (6.17)$$

$$Fe^{2+} + HS^- + S^0 = FeS_2\ (s, pirita) + H^+ \qquad (6.18)$$

Los cálculos de PAI cuyos valores se presentan en la sección 6.4 y las observaciones hechas al microscopio demuestran la presencia de pirita o de sulfuros de Fe presentes en las muestras. En el sitio S1 se encontraron partículas de pirita en forma de agregados secundarios comunes en las zonas anóxicas de suelos y sedimentos (Figura 2 c, Apéndice 2). (Bajpai, 2001; Smedley y Kinniburgh 2002) Estas formaciones son apreciables a las diferentes profundidades que se seleccionaron para analizar al microscopio. Es decir a 4cm bajo la interfase agua – sedimento, podemos encontrar la pirita autigénica, lo cual corresponde muy bien a la profundidad a la que aparecen los sulfuros (Figura A2-1b y A2-5g), lo anterior puede atribuirse a la transformación de los monosulfuros de hierro a pirita, que está asociada a actividad microbiana (Bajpai y col., 2001). Por lo tanto, la disminución de la concentración de As disuelto conforme se incrementa la profundidad puede atribuirse a que el As es co-precipitado con la pirita biogénica, formando parte estructural de este mineral. Sin embargo la proporción de As en estas fases minerales es tan baja que no es posible determinarla con la técnica MEB empleada en este estudio.

Por otra parte, aun cuando los perfiles de concentración de As y Ca disueltos en agua intersticial aparentemente no presentan relación entre el As y el Ca y no existe correlación estadísticamente significativa entre estas especies, los cálculos de PAI

(sección 6.4) sugieren que existen condiciones de sobresaturación de arseniatos de calcio como el arseniato tricálcico ($Ca_3(AsO_4)_2{\cdot}4H_2O$. Esta fase mineral puede estar controlando la solubilidad del As en el sistema. Donahue y Hendry (2003) reportan la formación de este tipo de compuestos en sedimentos ricos en Ca que controlan la solubilidad del As en presas de jales. Sin embargo, en las observaciones hechas al microscopio en las muestras de sedimentos de este sitio, no se identificaron estas fases minerales, por lo que quizá sea necesario realizar pruebas de extracción secuencial para estimar la proporción del As unido al Ca para comprender la importancia de la formación de estas partículas minerales en el control del As en los sedimentos.

La presencia de sulfuros de As fue corroborada por la observación al microscopio en muestras del sitio S2. En las condiciones del sitio (altas concentraciones de sulfuros disueltos y la presencia de altos niveles de As (III) y un bajo contenido en hierro (~ 1 mol Fe: 62 mol As)), se esperaría la presencia de Oropimente o de alguna forma amorfa. De acuerdo a un estudio realizado por O'Day y col. (2004) el sulfuro de As que precipita inicialmente en condiciones reductoras y pobres en hierro es el Oropimente (As_2S_3). Dado que no existe una regulación eficaz del H_2S disuelto debido a la restricción de la precipitación de la pirita o de otros sulfuros de hierro las concentraciones de sulfuros aumentan lo suficiente para estabilizar el Oropimente, que es el sulfuro más estable de As bajo estas condiciones.

Las fases minerales de sulfuros amorfos de As (Figura A3-3, Anexo 3) corresponden quizá a un sulfuro amorfo de As (Oropimente) o de cualquiera de sus polimorfismos. No obstante la estequiometría dada por el análisis de microsonda determina más bien un sulfuro amorfo como el rejalgar (AsS, As_4S_4). Sin embargo, al tratarse de una fase en estado de formación la forma cristalina aun no está definida. Es difícil identificar fases de sulfuros de As pues son partículas muy finas y en baja abundancia además de que son inestables en el aire. La precipitación de fases amorfas de rejalgar y oropimente está reportada en la bibliografía que se produce a temperaturas entre 0 y 50°C (Nordstrom, 2003).

Es muy probable que la precipitación de las fases minerales de sulfuros amorfos estén relacionadas con la actividad microbiana. Newman y col. (1997) realizaron estudios *In Vitro* e identificaron a una bacteria (*Desulfotomaculum auripigmentum*) capaz de

reducir As (V) a As (III) y precipitar oropimente o As_2S_3 amorfo en cultivos de laboratorio. Por otra parte, Huber y col. (2000) aislaron la bacteria *Pyrobacterium arsenicatum* que es un organismo hipertermófilo autoquimiolitotrófico que crece empleando bióxido de carbono como una fuente del carbón, hidrógeno como donante de electrones y arseniato, sulfuro o tiosulfato como aceptores de electrones. De ahí la importancia de evaluar en este sitio la presencia de los microorganismos que estén favoreciendo la precipitación de As como sulfuro.

Los cálculos de PAI (sección 6.4), sugieren la precipitación de arseniatos de calcio hidratados, arseniato tricálcico, ferrarisita y guerinita. Aunque, al igual que en el sitio S1, no se observa una relación entre los perfiles de concentración de As y Ca disueltos en agua intersticial, tampoco se identificaron estas fases minerales en las observaciones hechas al microscopio en las muestras de sedimentos. Estas fases minerales pueden estar controlando la solubilidad del As en el sistema, por lo tanto se recomienda realizar pruebas de extracción secuencial para estimar la proporción del As unido al Ca en este sitio.

En el sitio S3 se encontró al As unido en la mayoría de los casos a fases secundarias derivadas de la alteración de sulfuros, con altos contenidos de Pb. Estas partículas presentan una composición compleja, como por ejemplo, Pb-Al-Fe-As o bien, la presencia de más de una fase (figura A2-4 a). Estas mezclas de fases submicroscópicas, son derivadas de la alteración de fases minerales primarias.

Varios autores han reportado la formación de este tipo de compuestos como producto de la oxidación de la arsenopirita (Richardson y Vaughan, 1989; Williams, 2001), o bien, como producto de la precipitación *in situ* asociada a procesos de neutralización (Juillot y col., 1999; Donahue y col., 2000). La solubilidad de estos compuestos secundarios bajo distintas condiciones climáticas, geoquímicas y de grado de saturación, no ha sido del todo bien definida (Krause y Ettel, 1989). Sin duda, la principal dificultad en analizar muestras minerales secundarias es la naturaleza compleja de estos compuestos, los cuales incluso constituyen mezclas de fases complejas (Juillot y col., 1999).

Los cálculos de PAI (sección 6.4), sugieren la precipitación de arseniatos de calcio (arseniato tricálcico). En las observaciones hechas al microscopio no se identificaron estas especies minerales de manera pura pero se observaron compuestos amorfos del

tipo arseniatos de Pb-Ca posiblemente asociados a carbonatos (Figura A3-2 a). Lara - Castro (2003) realizó cálculos de PAI en este mismo sistema con los datos obtenidos en columna de agua y sugiere también la posibilidad termodinámica de la precipitación de arseniatos de Ca. Por otra parte, Razo y col. (2004) reporta la presencia de fases secundarias complejas con un alto contenido de As en sedimentos en tanques y arroyos e identifica fases secundarias complejas, presumiblemente arseniatos de hierro y de Ca-Fe-Pb, como productos de la alteración de arsenopirita. Sin embargo, en su estudio no queda claro con relación al aporte del As a los sedimentos. Como se discutió en la sección 6.5.2, el flujo del As del sedimento a la columna de agua, sugiere que estas partículas presentes en el sedimento contribuyen a la concentración de As disuelto en la columna de agua.

De acuerdo a los datos termodinámicos calculados para el producto de actividad iónica, la arsenopirita también puede estar precipitando en este sitio pues se observan condiciones cercanas a la saturación (Figura 6.5 g). La precipitación de esta fase puede ser asociada a pirita autigénica en pequeñas cantidades.

Las condiciones de instauración de la calcita y del yeso, en los tres sitios de muestreo, sugieren que estas especies actúan como buffer en estos sistemas. La disolución de estas fases minerales incrementa el pH en los tres sitios.

6.6 Transporte de Arsénico en la interfase agua sedimento

En el sitio S1, La Florida, hay un flujo de As disuelto del sedimento a la columna de agua de manera que es probable que este aporte de As a la columna provenga de la alteración de los sulfuros metálicos que se encuentran en los sedimentos y que producen esta movilización. Es probable que a través de los principales procesos geoquímicos que se producen en este sitio como son la precipitación de la pirita y de algunos sulfuros de As asociados, así como la aparente formación y precipitación de arseniatos de Ca, logra retener parte del As en los sedimentos de tal manera que las concentraciones que se encuentran en columna de agua son bajas en comparación con las encontradas en el agua intersticial. Las concentraciones obtenidas de As disuelto en el pozo 1 en muestras colectadas con dializadores fueron diferentes de acuerdo a la posición de estos en el pozo principalmente porque los dializadores no fueron

colocados exactamente en el lugar donde se colectaron los núcleos de sedimento sino a uno o dos metros de distancia. En consecuencia, la concentración de As en el agua intersticial fue de ~0.65 μM y no se detectó As (III). De los perfiles de concentración de los demás elementos, el que llama la atención es el de Fe en uno de los dializadores (D3; figura A2-6 f) donde se aprecia el máximo de Fe cercano en la interfase agua sedimento, manteniéndose una concentración de 1.10-11.34 μM en la columna de agua en donde se observan dos máximos de concentración. El primer máximo se concentración se observa a 5cm sobre la interfase agua – sedimento en donde se produce también un incremento en la concentración de Carbón Orgánico Disuelto (COD). Este incremento en la concentración de Fe puede atribuirse simplemente a la disolución de minerales de Fe asociados a la materia orgánica, cuando esta es mineralizada. En esta misma profundidad, se observa una ligera disminución de Ca, SO_4^{2-}, Cl^- y Na con respecto a lo que se encuentra en la fase sólida, lo que sugiere que la dirección de la difusión de estos analitos es del sedimento al agua.

Este aporte de los sedimento a la columna de agua hace suponer que al retirar el sedimento del pozo se disminuiría la concentración de As en la columna de agua. Sustentando esta hipótesis las concentraciones medidas en la columna de agua posteriores al dragado de sedimentos del pozo, disminuyeron significativamente de 60 ± 10 μg/L a 21 ± 3 μg/L logrando así entrar dentro de los límites permisibles para As de la NOM-127 para agua potable.

En relación al pozo 2 se encuentran concentraciones mayores de As en la columna de agua que las que se encontraron en el pozo 1 (Figura A2-4 b). Ambos pozos se alimentan de la misma corriente subterránea. La dirección del flujo subterráneo al parecer va del pozo 1 al pozo 2 y el flujo horizontal del agua en esta zona es de 20-40 m/año (Castro-Larragoitia y Cardona, comunicación personal, UASLP, 2006). De tal manera que es probable que el As disuelto proveniente del material depositado en el pozo 1 por la inundación, haya sido transportado por la diseminación horizontal de la pluma de contaminación. Esto sugiere que las concentraciones de As disueltas en la columna de agua del pozo 2 son una dilución natural del contenido de As en el pozo 1.

Por otra parte, los datos de la correlación del Fe con el As en la columna de agua en este pozo (sección 6.2), sugieren una asociación del Fe que aunque la correlación es

débil, es más importante que en el pozo 1. Lo cual indica que esta correlación en este pozo sea más importante en el sedimento que la encontrada en el pozo 1. No obstante que no se tienen valores de concentración de As y Fe en el AI y esto dificulta la comprensión del comportamiento geoquímico del As a cabalidad, en este sitio.

En el sitio S2, los resultados parecen indicar que el aporte del As al agua intersticial no se produce solo a través de la disolución de los óxidos hidróxidos de hierro o de otros minerales que se estén alterando *in situ*, sino que también hay un aporte importante de la columna de agua que puede explicarse a partir de los flujos de difusión. De acuerdo a los resultados de la Tabla 6.3, el valor del flujo del As total en este sistema es negativo lo que implica que el As disuelto en el sedimento procede de la difusión del As disuelto en la columna de agua hacia los sedimentos, como proceso dominante, aunque también debe haber un aporte a través de la movilización del As en la fase sólida. Por otra parte, el As total disuelto en la columna de agua se debe sumar al As que se transporta por difusión molecular del sedimento en forma de As (III) como se demuestra en los valores de flujos para el As (III) (Tabla 6.3), de tal manera que podemos suponer que el aporte de As del sedimento a la columna de agua es el que se encuentra en forma de As (III). Sin embargo, el aporte de As al agua intersticial en los sedimentos, no solo procede de la difusión del As disuelto en la columna de agua, sino que puede provenir de partículas que se depositan en este sitio y en las que se encuentre adsorbido o formando parte estructural de las mismas. Es muy probable que este As proceda de actividades de fundición debido a la cercanía del manantial con la antigua fundición. Además las concentraciones disueltas en la columna de agua son muy altas (hasta 123 mg L^{-1}) y no corresponden a fuentes naturales, de las cuales se reportan concentraciones de 10-5000 μg L^{-1} en zonas ricas en As (Smedley y Kinniburgh 2002). Ni a las concentraciones que se pueden encontrar por disolución de material de jales, en condiciones de intemperismo, que van en un rango de entre 1.5 y 3 mg L^{-1} (Carrillo y Dreever, 1997; Razo y col., 2004). Estas altas concentraciones pueden tener su origen, muy probablemente, a las actividades de procesos de fundición de los minerales en horno, pues al fundirse minerales que contengan As, por ejemplo arsenopirita, se producen gases de trióxido de As (As_2O_3) que son sublimados en cámaras de las que el residuo en fase sólida, es

retirado. La disposición de estos residuos es desconocida. Sin embargo, la hipótesis de que el As disuelto que provenga de residuos de fundición, particularmente trióxido de As, se sustenta en que esta fase mineral puede solubilizarse fácilmente y aportar concentraciones considerables de As. Carrillo y Drever (1997) realizaron pruebas de lixiviación en muestras de arsenolita por la técnica de celda húmeda, que simula las condiciones de intemperismo. El As removido de las muestras de arsenolita fue en promedio 440 mg/L logrando solubilizar concentraciones de hasta 800 mg/L. Es muy posible que los residuos de fundición, ricos en As, estén dispuestos en algún punto cercano al sitio de estudio, presuntamente en alguna sección de algún túnel o acueducto, muy comunes en esta zona de la ciudad, y que entren en contacto con el agua del manantial (Castro-Larragoitia, comunicación personal, UASLP, 2005). Estas partículas son arrastradas por una corriente desde otro punto, probablemente donde se encuentren depositados residuos de la fundición, de manera que este As en fase sólida entra al ciclo de la disolución reductiva, la precipitación y la difusión como As (III).

En el sitio S3, los cálculos realizados del flujo de difusión del As sugieren la movilidad del arsénico hacia la fase acuosa desde los sedimentos aunque es probable que el As en solución en la columna de agua del canal provenga de la disolución de material de jales presuntamente depositado en uno de los pozos (Ferrándiz, Comunicación personal) y que está siendo solubilizado y alterado en este punto, lo cual es evidente por las observaciones de las fases encontradas en los sedimentos de este sitio, pues el estado de alteración ya es bastante avanzado lo cual no sugiere alteración *in situ* sino más bien evidencia que han sido arrastradas y que parte del As disuelto proviene en solución en la corriente. Otra contribución del As a la columna de agua puede estarse dando por la disolución de las partículas depositadas por la corriente. Es muy probable que la contribución de estas partículas a la concentración del As total disuelto en la columna de agua sea el As (III), que es el 9.5% del total. Esto como resultado de la movilización cercana a las IAS, pues dicha movilización del As liberaría As (III) a la solución (Véase figura 1.3). Aunque también cabe la posibilidad que este As (III) venga disuelto en la columna de agua pues al parecer las condiciones redox del sistema permiten que esta especie sea estable pues también se encuentran

concentraciones de sulfuros disueltos (Tabla 5.6).

CONCLUSIONES

Se estudió el comportamiento geoquímico del As en sedimentos acuáticos contaminados con residuos mineros en tres sitios que han sido afectados por residuos de tipo jales o de fundición de una planta que fue abandonada alrededor del año 1950. Se realizo la caracterización fisicoquímica del agua intersticial y del sedimento identificándose a estos como reservorios de As y otros elementos traza (Cu, Pb, etc) que han llegado al agua subterránea a través del deposito directo de residuos mineros o del transporte eólico de estos.

En los tres sitios que se estudiaron se identificaron mecanismos de movilización, redistribución y fijación o precipitación de As entre la fase sólida y la solución. Son sedimentos con pH alcalino (> 7) debido al alto contenido de minerales de calcio y sulfatos, como calcita y yeso. La disolución de estos minerales actúa como buffer en la producción de acidez que se genera por la disolución de sulfuros metálicos. Esta misma mineralogía rica en sulfatos, propicia que la producción de sulfuros diagenéticos no esté limitada por la concentración de sulfatos. Las altas concentraciones de sulfuros sugieren que se trata de sedimentos reducidos. De manera que en los tres sitios de muestreo podemos considerar que el comportamiento geoquímico del As está ligado predominantemente al proceso redox sulfatos-sulfuros y probablemente en menor importancia a la disolución de los carbonatos.

No obstante la presencia de sulfuros, los sedimentos superficiales contienen especies oxidadas como los nitratos indicando que en los primeros dos centímetros de los sedimentos se tienen condiciones subóxicas que pueden favorecer la movilización del As de la fase sólida. Esta tiene un contenido importante de sulfuros metálicos como la arsenopirita y otras fases asociadas como en el caso de los sitios S1 y S3. Estos cambios de condiciones redox impactan en la forma química de las especies de As así como en su fijación o movilización.

Los resultado obtenidos sugieren que los mecanismos que favorecen la movilización del As a la solución y que explican las altas concentraciones de este elemento en el agua intersticial son:

1) Procesos de disolución y/o oxidación de sulfuros metálicos como la pirita y otras fases con alto contenido de As que llegaron a esos sitios durante un arrastre masivo de sedimentos (inundación, S1) o a través de la corriente subterránea (S3). Este mecanismo explica el máximo de concentración sub-superficial observado en los sedimentos de los sitios S1, "La florida" y S3 "Cerrito Blanco".

2) Disolución y redistribucion de sulfuros metálicos durante el proceso de formación de sulfuros diagenéticos, particularmente de hierro. (sitios S1 y S2). Este proceso explica los máximos de concentración de As a más de 4 cm de profundidad en el sedimento de forma que se produce una alta concentración de sulfuros y de As que se movilizan hacia el agua intersticial; al mismo tiempo se observó una disminución de la concentración de sulfatos disueltos. Asimismo se observaron partículas de pirita autigénica por microscopia electrónica cuya formación es probablemente favorecida por la presencia de sulfuros.

3) Difusión de As disuelto de la columna de agua al sedimento (Sitio S2 "Halcones").

El hierro parece no tener un papel importante en el comportamiento geoquímico del As en los sedimentos, aunque la redistribución de los sulfuros de hierro y la presencia de pirita en el sedimento sugieren que los sulfuros de hierro pueden tener alguna función en el control de la concentración de As disuelto en el sitio S1.

Los sulfuros juegan también un papel importante en la fijación del As en los sedimentos. En el sitio S2, se observaron sulfuros amorfos de reciente formación lo cual sugiere que este proceso de precipitación controla las concentraciones de As disuelto. Por otra parte, el cálculo del índice de saturación para los sulfuros amorfos indica condiciones de sobresaturación con respecto al oropimente aunque no se encontraron evidencias que demuestren su presencia.

Los cálculos de los índices de saturación para la formación de arseniatos de Calcio indican condiciones de sobresaturación en los tres sitios de muestreo; estos compuestos solo se observaron en los sedimentos del sitio S3. La precipitación y la

disolución de los arseniatos de calcio también puede tener una función en el control de la concentración de As en la solución.

El origen de las altas concentraciones de As disuelto en el agua intersticial y en la columna de agua parece ser distinto en los tres sitios de muestreo. En el sitio 1, S1, estas concentraciones provienen de la alteración de material con un alto contenido de jales que entró a uno de los pozos durante una inundación. En el sitio S2, el As proviene muy probablemente de residuos de fundición, con un alto contenido de arsenolita. Y en el sitio S3, el As procede de una fuente con un alto contenido de minerales muy alterados y que son arrastrados por la corriente que bien pueden corresponder a residuos de jales que se confinaron en un acueducto o en el manto freático. No hay sin embargo evidencias claras del lugar donde se depositaron estos residuos o registros que indiquen el período en que estos fueron depositados.

De los resultados encontrados en el presente estudio se hacen las siguientes recomendaciones:

1) La producción de sulfuros disueltos en los sedimentos de los tres sitios de estudio sugieren actividad microbiana debido a que este proceso es principalmente mediado por microorganismos en que los sulfatos son reducidos a sulfuros durante la oxidación de la materia orgánica. Además se observó la presencia de pirita biogénica cuya formación es mediada igualmente por microorganismos. Por ello, se recomienda aislar e identificar los microorganismos que pueden estar participando de tales procesos.

2) Los cálculos de los productos de actividad iónica y la presencia de fases minerales de arseniatos de Ca, permiten sugerir que el calcio desempeña un papel importante en el control de las concentraciones de As disuelto. Los resultados obtenidos en este trabajo no permiten deducir claramente algún mecanismo que permita entender la relación entre el As y el Ca. Se sugiere realizar pruebas de extracción secuencial que permitan estimar la proporción del As unido al Ca y comprender la significancia de la formación de estas partículas minerales en el control del As en los sedimentos.

3) Debido a que la fuente de As disuelto en los tres sistemas proviene de los residuos mineros o de fundición con los que el nivel somero del acuífero se ha contaminado, es importante trazar el origen del As. Este estudio actualmente se realiza mediante isótopos estables de Pb en los mismos sitios de muestreo.

REFERENCIAS

Abernathy C. O., Liu Y. P., Longfellow D., Aposhian V. H., Beck B. Fowler B., Goyer R. Menzer R., Rossman T., Thompson C. y Waalkes M. (1999). "Arsenic health effects, mechanisms of actions, and research issues", *Enviromental Health Perspectives.* **107:** 593–597.

Aggett, J. y O'Brien G. A. (1985). "Detailed model for the mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in lake Ohakuri", *Environmental Science and Technology*, **19:** 231-238.

Appelo C.A.J., Vanderweidenm J. J., Tournassat C., y Charlet L. (2002). "Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic", *Environmental Science and Technology*, **36:** 3096-3103.

ATSDR (2004) Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Diseases Registry Toxicological profile for arsenic USA.

Bajpai U., Kumar, M., Shukla M., Prakash A. y Sricastava G.P. (2001) "Natur and composition of pyrite framboids and organic substrate from degraded leaf cuticules ok Late Tertiary sediments, Mahuadanr Valley, Palau, Bihar" *Current Science*, **81**:102-106.

Bednar, A.J., Garbarino J.R. Ranville J.F. Wildeman T.R. (2002) "Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples". *Environmental Science and Technology*, **36:** 2213-2218.

Bothe, J.V., y Brown, P.W. (1999) "Arsenic immobilization by calcium arsenate formation", *Environmental Science and Technology* **33**:3806–3811.

Brannon, J.M. and Patrick, W. H. (1987) "Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments", *Enviromental Science and Technology*., **21**, 450-459.

Bueno Pedroza (2005) “Interpretacion hidrogeoquímica de los sistemas de flujo de la parte norte del altiplano Potosino”, Tesis para obtener el grado de M. C. Universidad Autónoma de Nuevo León, Linares N.L.

Castellan G. W. (1987) **Fisicoquímica**, 2ª Ed. Adisson Wesley Longman de México. México D.F.

Castro,J., Kramar,U. y Puchelt,H., (1997) “200 years of minig activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico- Consequences to environment and geochemical exploration”, *Journal of Geochemical Exploration*. **58:** 81-91

Carrillo A. y Dreever J.I. (1998) “Environmental assessment of the potential of arsenic leaching into ground water from mine wastes in Baja California Sur, Mexico”, *Geofísica Internacional*, **37:** 35-39.

Cebrian, M.E., Albores, M.A., Garcia -Vargas, G., Del Razo,L.M., Ostrosky-Wegman, P., (1994) “Chronic arsenic poisoning in humans” En: Nriagu, J.O. (Ed.), Arsenic in the Environment, Part II: Human Health and Ecosystem Effects” John Wiley. New York, pp. 93–107.

Chaillou G., Chäfer J., Anschutz P., Lavaux G. y Blanc B. (2003) “The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France)”. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **67:** 2993-3003.

Cline, J.D. (1969) “Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters”, *Limnology and Oceanography,* **14:** 454-458.

Craw D., Falconer D., Younsong J.H. (2003) “Environmental arsenopyrite stability and dissolution theory, experiment and field observations”, *Chemical Geology*, **199**:71-82.

Crispín E. I. y Alfaro de la Torre M.C. (2006) “Manual de uso y manejo de dializadores para la determinación *in situ* de metales traza disueltos en aguas naturales” En tesis para obtener el grado de M.C. “Utilidad de la resina Chelex 100-Ca en comparación con la resina Chelex 100-Na en la determinación de metales traza con la técnica de gradientes de difusión en capa fina (DGT)” Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P.

Dixit S. y Hering J. G. (2003) “Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility”, *Enviromental Science and Technology*, **37**: 4182-4189.

Donahue R. Hendry M.J. (2003) “Geochemistry of arsenic in uranium mine mill tailling, Saskatchewan, Canada”, *Applied Geochem*istry, **18:** 1733-1750.

Eary L.E. (1992) “The solubility of amorfous As2S3 from 25 to 90 C”, *Geochimica et Cosmochim*ica *Acta*, **40:** 925-934.

Faquhar M,Charnock J.M., Livens F. Y. Vaughan D.J (2002) “Mechanisms of arsenic uptake fromaqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: an x-ray absorption spectroscopy study”, *Enviromental Science and Technology*, **36**: 1757-1762.

Ficklin W. (1982) “Separation of As (III) and As (V) in groundwaters by ion exchange”, *Talanta*, **5:** 371-373.

Gilboa-Garber N. (1971) “Direct spectrophotometric determination of inorganic sulfide in biological materials and in other complex mixtures”, *Analytical Biochemistry* **43:** 129-133.

Hamilton-Taylor J. y Davison W., (1995) “Redox driven cycling of trace elements in lakes” En: Physics and chemistry of lakes. Lerman A. y Gat., 2nd. Ed. Springer New York E.U.U.A.

Huber G.R., Sacher M.,Vollman A., Huber H., y Rose D. (2000) “Respiration of arsenate and selenate bye hyperthermophilic archea”, *Systematic and Applied Microbiology* **23**: 305-314. En: Nordstrom (2003)

Huerta-Diaz M.A., Tessier A. y Carignan R. (1998) “Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments”, *Applied Geochemistry*, **13:** 213-233.

Huerta-Díaz (2002) “Geoquímica de Sedimentos”. Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Disponible en: http://iio.ens.uabc.mx/Curso%20Internet%20Miguel%20Angel/Temario_y_CV/Curso%20Corto%20Geoquimica%20Sedimentos.htm

Juillot, F., Ildefonse, Ph., Morin, G., Calas, G., de Kersabiec, A.M. y Benedetti, M.(1999) “Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control”, *Applied Geochemistry*, **14**: 1031-1048.

Kim, M., Nriagu, J., y Haack S. (2000) “Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater”, *Environmental Science and Technology*, **34**: 3094-3100.

Krause, E. y Ettel, V.A. (1989) “Solubilities and Stabilities of Ferric Arsenate Compuonds”,*Hydrometallurgy*, **22**: 311-337. Citado en Razo (2002).

Lara Castro, R.H. (2003) “Comportamiento geoquímico del arsénico en cuerpos de agua superficiales contaminados en la región minera de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P.” Tesis para obtener el grado de M. C., Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí S. L. P.

Langmuir,D. (1996) **Aqueous Environmental Geochemistry**, Ed Prentice-Hall Inc. E.U.U.A.

Manz,M. y Castro L. J., (1998) “The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. María de la Paz Mining District in México”, *Environmental Pollution*. **1:** 7-13.

McCleskey, R., B., Nordstrom, D., K., Maest.S. A. (2004) “Preservation of water samples for arsenic (III/V) determinations: an evaluation of literature and new analytical results”, *Applied Geochemistry* **19:** 995-1009.

McCreadie, H., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., (2000) “Influence of reduction reactions and solid-phase composition on porewater concentrations of arsenic”, *Environmental Science and Technology* **34:** 3159–3166. Citado en Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. (2002).

Moore, J. N., Ficklin W. H. y Jonhs C. (1988) “Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments”, *Environmental Science Technology*, **22:** 432–437.

Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud Ambiental, agua para uso y consumo humano-limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización", Secretaría de Salud y Asistencia, México, 1999.

Neuberger C.S. y Helz G. (2005) “Arsenic(III) carbonate complexing” *Applied Geochemistry*, **20**: 1218–1225.

Newman D.K., Beveridge T.J. y Morel F.M.M. (1997) “Precipitation of arsenic trisulfide by Desulfotomaculum auropigmentum”, *Applied and Environmental Microbiology*, **63:** 2022-2088.

Nordstrom K., D. y Archer D.,G., (2003) “Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry” En: Arsenic in ground water, Welch A. y Stollenwerk K. Ed. Kluwer Academic Publisher. Massachussets. USA.

Nriagu J. O., *Arsenic in the environment*. Ecosystem Effects [Ed] Jonh Wiley and Sons p 320.

O'Day**,** Peggy A. O'Day P.A., Vlassopoulos D., Root R., y Rivera N. (**2004)** "The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions" PNAS, Proceedings of National Academic of Sciences of USA. **101:** 13703-13708.

Ongley, L.K. Armienta, A. Sherman, L. Adams, D. (2002) Memorias del congreso anual de Geological Society of America, Denver Colorado; Paper No. 185-11.

Orozco F. 1987, **Análisis Químico Cuantitativo**, 17ª. Ed, Editorial Porrúa, México.

Pandey et. al. (2004) "Sediment contamination by arsenic in parts of central –east India and analytical studies on its mobilization" *Current Science*, **86:**190 – 197.

Raymahashay. B.C. y Khare A. S. (2003) "The arsenic cycle in Late Quatenary fluvial sediments: Mineralogical considerations" *Current Science,* **86**:1102 – 1104.

Razo S. I. , (2002) "Evaluación de la contaminación por metales y del riesgo en salud en un sitio minero de sulfuros polimetálicos: caso de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. (México)", Tesis para obtener el grado de M. C. Universidad Autonoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S. L.P.

Razo, I. Carrizales, L. Castro, J. Diaz-Barriga, F. Monroy, M. (2004) "Arsenic and Heavy Metal Pollution of Soil, Water and Sediments in a Semi-Arid Climate Mining Area in México" *Water Air and Soil Pollution*, **152:** 129-152.

Reible, D.D. y Thibodeaux L.J. (1999) Sediment Management Work Group. Contaminated Sediment Management Program Technical Papers. Paper 5: "Using natural processes to define exposure from sediments".

Richardson, S. y Vaughan, D.J. (1989) “Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces” *Mineralogical Magazine*, **53**: 223-229. Citado en Razo (2002)

Savage, K.S., Tingle, T.N., O’Day, P.A., Waychunas, A. y Bird, D.K. (2000) “Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Toulomme County, California”, *Applied Geochemistry*, **15**: 1219-1244.

Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. (2002) ‘A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters’, *Applied Geochemistry*, **17:** 517-568.

Smith Allan H., Lingas Elena O, y Rahman Mahfuzar “Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency”, boletin de la OMS disponible en internet:
http://www.who.int/docstore/bulletin/pdf/2000/issue9/bu0751.pdf

Welch A.H. y Stollenwerk K. G.(2003) Arsenic in ground water, Ed. Kluwer Academic Publisher. Massachussets. USA .

Stumm, W., Morgan J. J. 1996, **Aquatic Chemistry**, 2nd Ed., Wiley- Interscience Publication E.U.U.A.

Subcommittee on Arsenic in Drinking water, Comitee on Toxicology, Board on Environmental Studies and Toxicology, Commission on Life Sciences, National Research Council, “*Arsenic in drinking water*”. USA. 1999.

Sullivan, K.A., Aller, R.C., (1996) “Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1465–1477 citado en Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. (2002).

USEPA, 2001**.** Implementation Guidance for the Arsenic Rule – Drinking Water Regulations for Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source

Contaminants Monitoring - (EPA-816-K-02-018) disponible en: http://www.epa.gov/safewater/

Webster J.G. (1990) “The solubility of As2S3 and speciation of as in dilute and sulfide-bearing fluids at 25 and 90 C”. *Geochimica et Cosmochim*ica *Acta* (54), 1009-1017.

WHO (2003) “Arsenic, drinking-water and health risks substitution in arsenic mitigation: a discussion paper” disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/WSH03.06fulltext.pdf

Widerlund, A., Ingri, J., 1995. “Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, Northern Sweden”. *Chemical Geology* 125, 185–196. citado en Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G.

Williams M. (2000) “Arsenic in mine waters: an international study” *Environmental Geology*, **3**: 267-278.

Zhu Y., Merkel B.J. (2001) “The dissolution and solubility of scorodite, FeAsO4:H2O Evaluation and simulation with PHREEQC2”. Wiss.Mitt Inst. Für Geologic. TU Bergakedemic Freibeg, Germany, **18:** 1-12

ANEXO 1

Reactivos y estándares

Reactivo	Fórmula	**Laboratorio**	**Pureza**	**Otros**
Acetato de Zinc	$(C\ H3COO)_2Zn$	Fluka	99.5%	Polvo
Bicarbonato de Sodio	Na_2CO_3	J.T Baker,	99.4%	Polvo
Carbonato de Sodio anh.	$NaHCO_3$	Fermont	99.6%	Cristales
Hidróxido de Sodio	NaOH	Sigma	100.2%	Lentejas
Persulfato de Potasio	$K_2S_2O_8$	Fermont	99.4%	Cristales
Acetato de Sodio	NaC_2OOH	Baker Analysed		Cristales
Yoduro de Potasio	KI	J.T,. Baker	99.5%	Cristales
Yodo Resublimado	I_2	Fermont	99.9%	Cristales
Cloruro de Estroncio	SrCl	Fermont	99.3%	Cristales
Tiosulfato de Sodio	S2O2Na3	Hycel de México	0.1N	Solución
Sulfato Férrico	Fe_2SO_4	PQM	99.2%	cristales
Sulfuro de Sodio	$Na_2S{:}9H_2O$	PQM	100.6%	Cristales
Cloruro de p-p-fenilendiamina		Aldrich	99%	Cristales
Ácido Nítrico	HNO_3	Anachemia	Grado ambiental	líquido
Ácido fluorhídrico	HF	Fluka	48-51%	líquido
Ácido Acético Glacial	C_2OOH	PQM	99.8%	líquido
Ácido Perclórico	$HCLO_4$	PQM	69-72%	líquido
Agua desionizada				

Nota:
PQM: Productos Químicos Monterrey

ESTANDARES				
Elemento		**Laboratorio**	**Concentración**	**Otros**
Arsénico	As	EM Science	1000 ppm	Solución
Calcio	Ca	Hycel de México	1000 ppm	Solución
Hierro	Fe	EM Science	1000 ppm	Solución
Manganeso	Mn	VWR	1000 ppm	Solución
Sodio	Na	Hycel de México	1000 ppm	Solución
Potasio	K	Hycel de México	1000 ppm	Solución
Magnesio	Mg	Hycel de México	1000 ppm	Solución
Fluoruros	F-	Alltech	198 ±2 ppm	Solución
Cloruros	Cl^-	Alltech	203 ± 1 ppm	Solución
Bromuros	Br^-	Alltech	199 ± 1 ppm	Solución
Nitratos	NO_3^-	Alltech	203 ± 2 ppm	Solución
Fosfatos	PO_4^{3-}	Alltech	201 ±1 ppm	Solución
Sulfatos	SO_4^{2-}	Alltech	201 ±1 ppm	Solución
GASES				
Helio	He	Praxair	Grado Cromatográfico	
Argón	Ar	Infra	Ultra alta pureza	
Nitrógeno	N	Infra	Grado Reactivo	
Oxido Nitroso	NO_2	Infra	Ultra alta pureza	
Acetileno	C2H2	Infra	Ultra alta pureza	

ANEXO 2

Gráficos de perfiles de concentración de As, Ca, Na, Fe, K, Mg y Mn en función de la profundidad en el agua intersticial y en el sedimento

La Florida pozo 1.

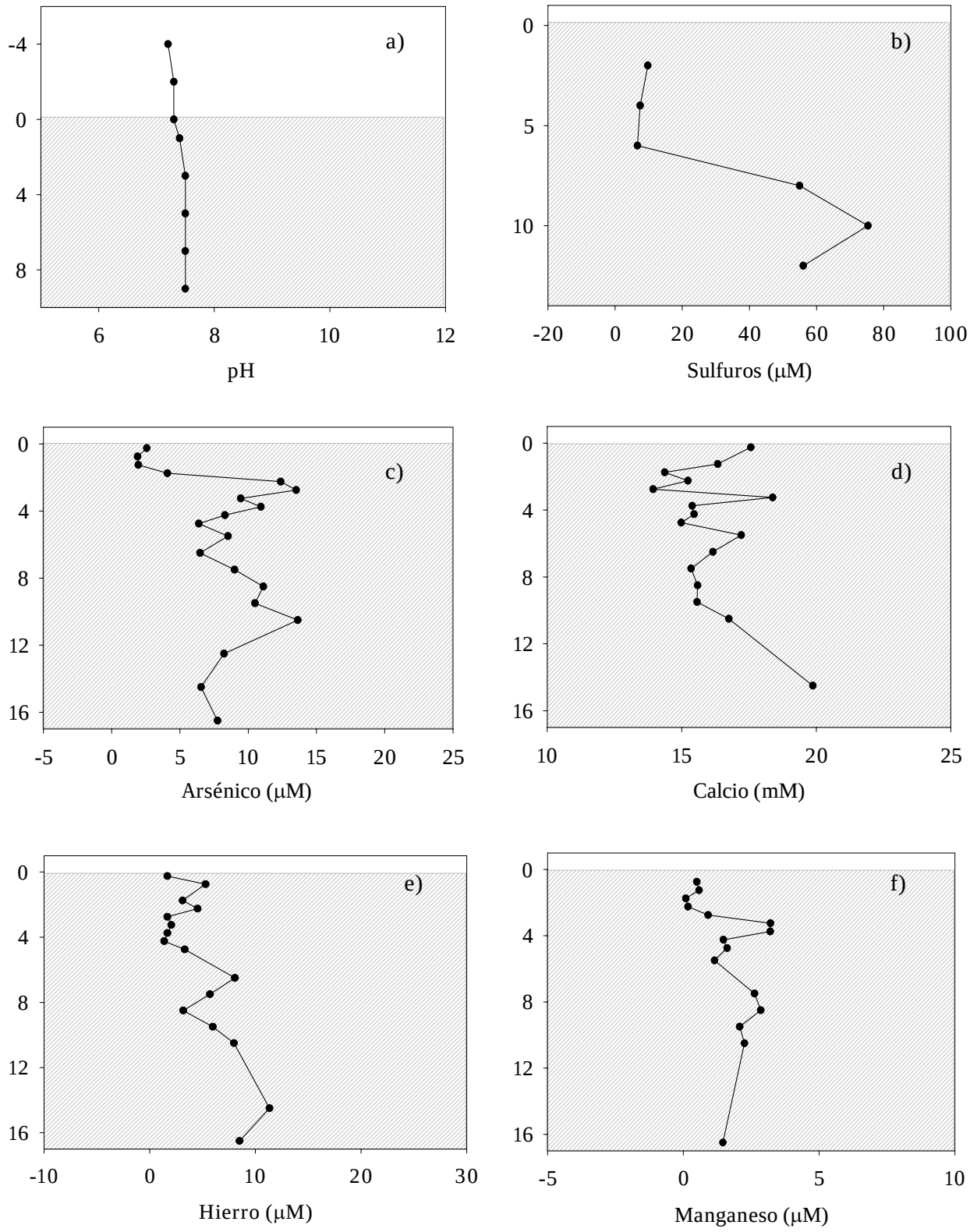


Figura A2-1 Perfiles de concentración VS profundidad de agua intersticial de un núcleo obtenida por centrifugación a) pH b) Sulfuros c) Arsénico d) Calcio e) Hierro f) Manganeso

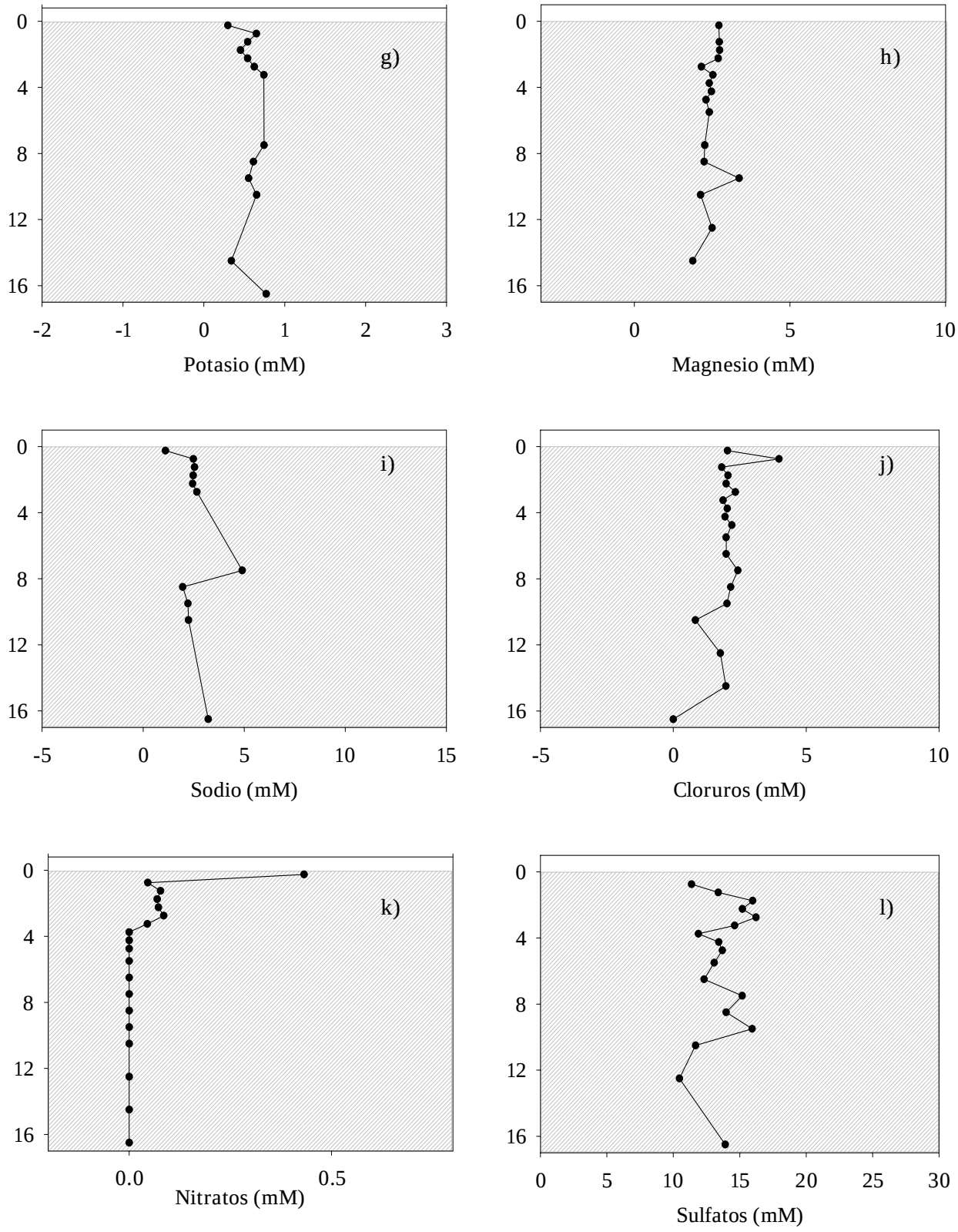


Figura A2-1(Continuación) Perfiles de concentración VS profundidad de agua intersticial de un núcleo obtenida por centrifugación g) Potasio h) Magnesio i) Sodio j) Cloruros k) Nitratos l) Sulfatos

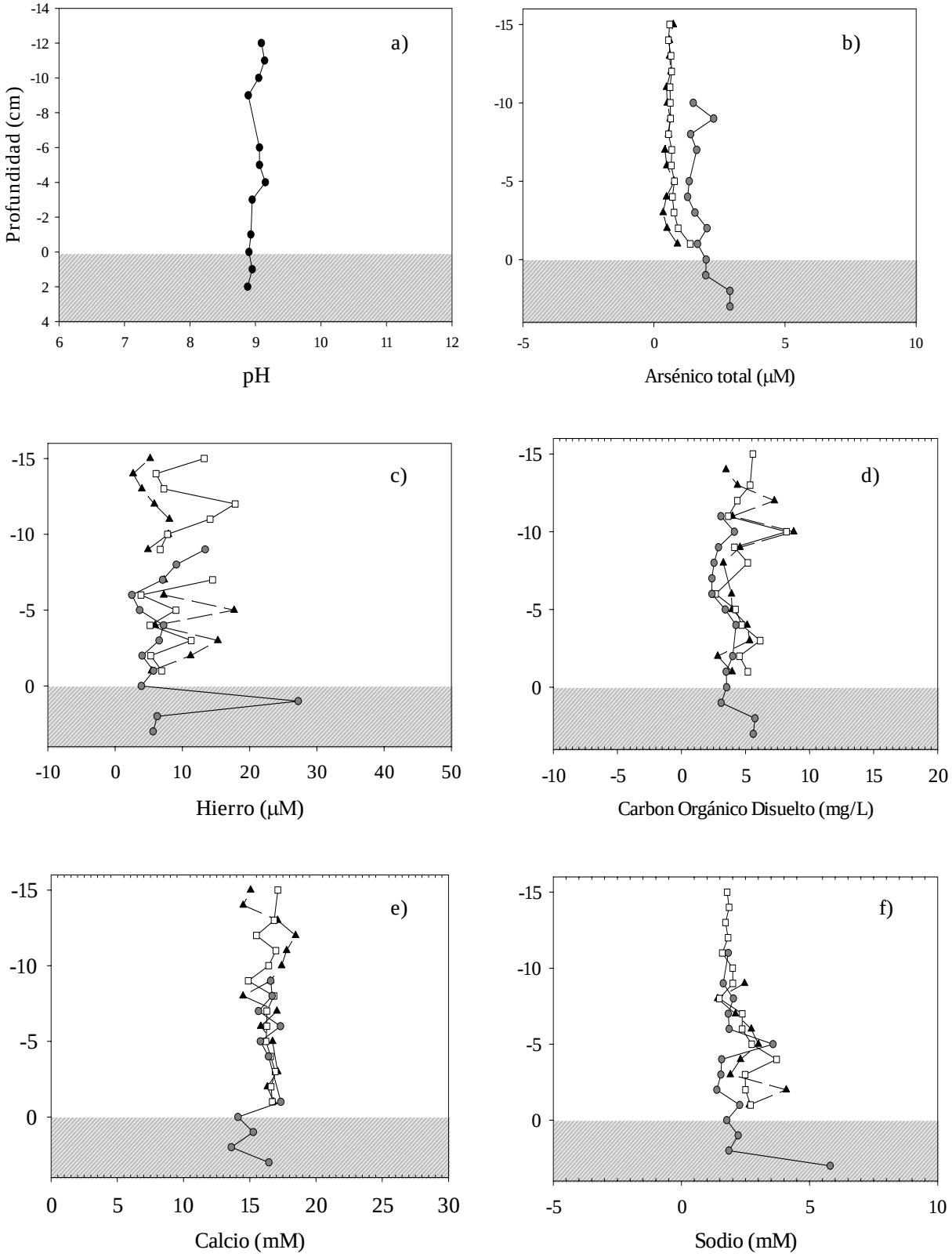


Figura A2-2 Perfiles de concentración VS profundidad de agua obtenida con dializadores (a) pH b) Arsénico total c) Hierro d) Carbón Orgánico Disuelto e) Calcio f) Sodio

—▲— Dializador 1 —□— Dializador 2 —●— Dializador 3

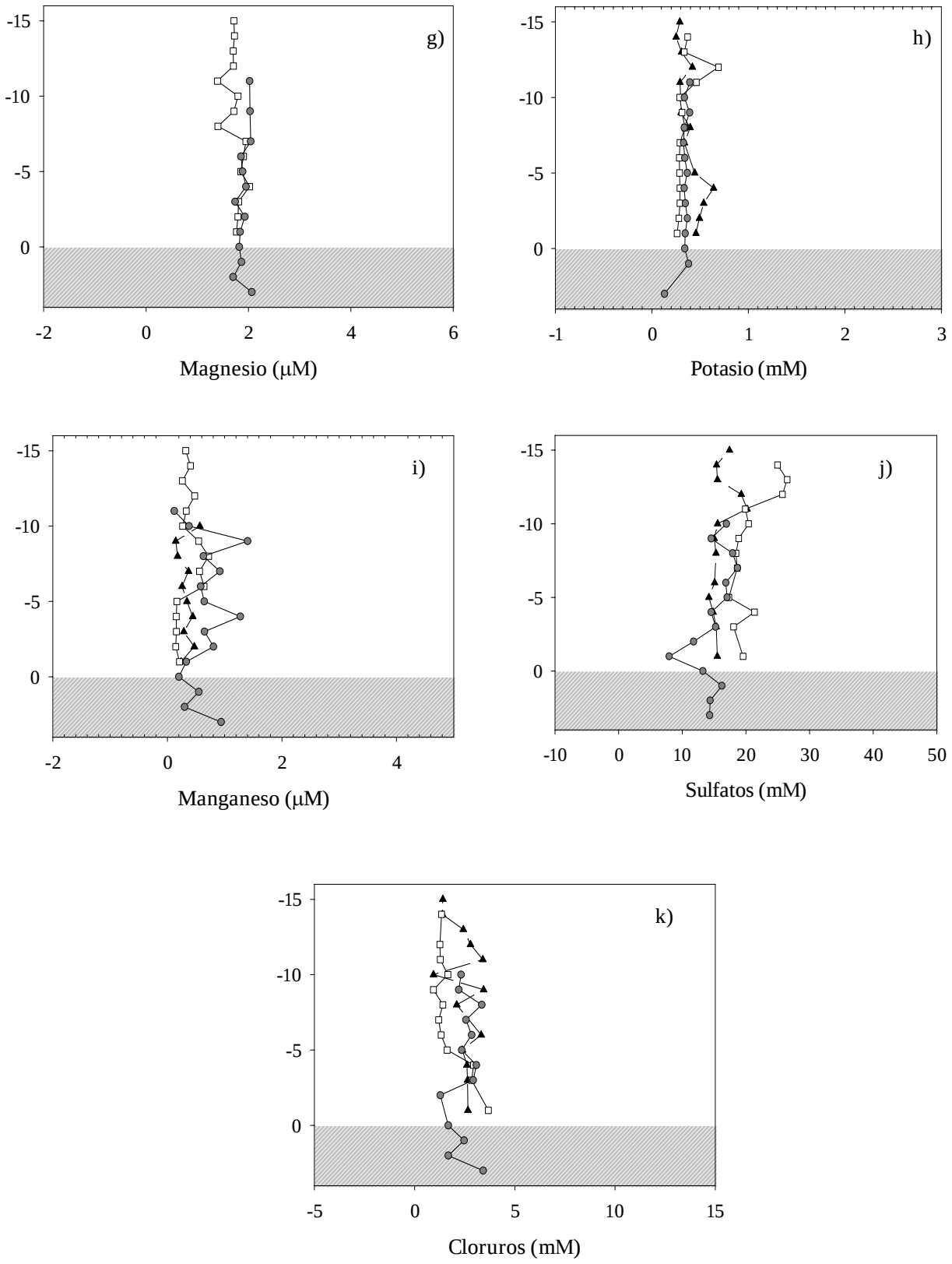


Figura A2-2 Perfiles de concentración VS profundidad de agua obtenida con dializadores g) Magnesio h) Potasio i) Manganeso j) Sulfatos k) Cloruros

Dializador 1 Dializador 2 Dializador 3

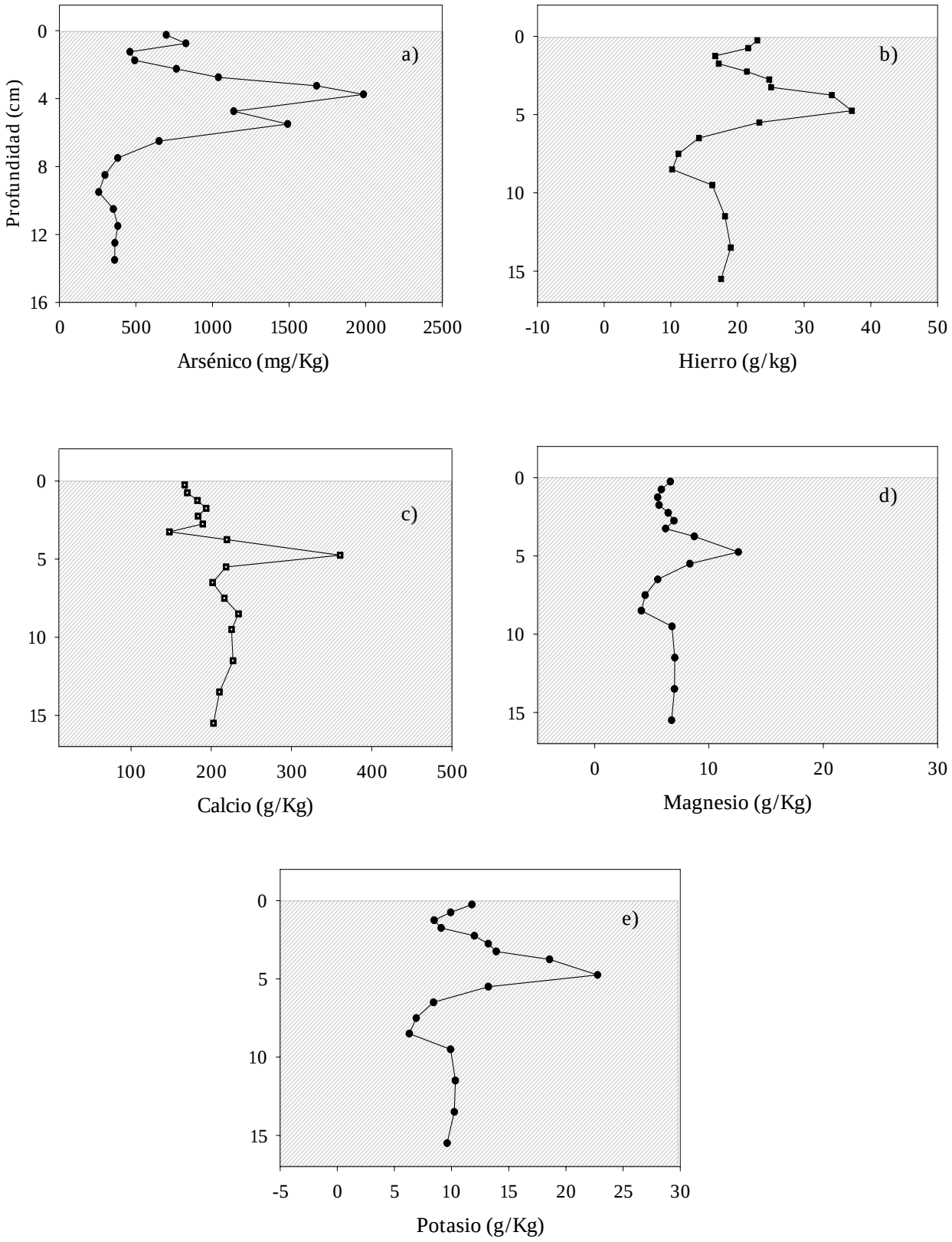
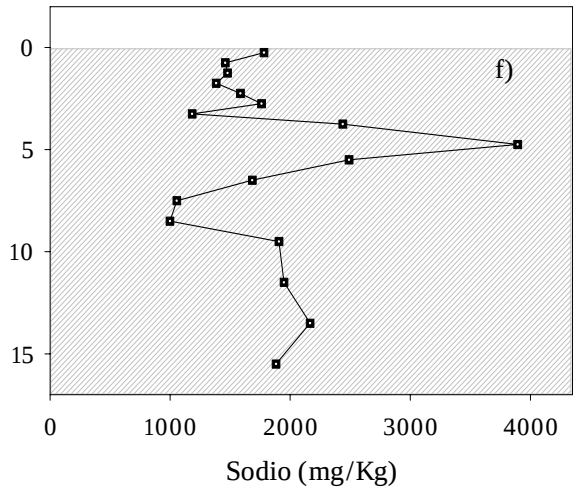


Figura A2-3 Perfiles de concentración VS profundidad en sedimento a) Arsénico b) Hierro c)Calcio d)Magnesio e) Potasio



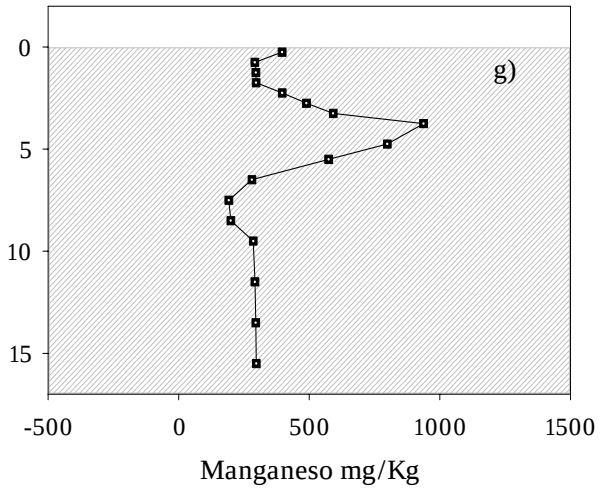


Figura A2-3 (Continuación) Perfiles de concentración VS profundidad en sedimento f) Sodio g) Manganeso

La Florida Pozo 2

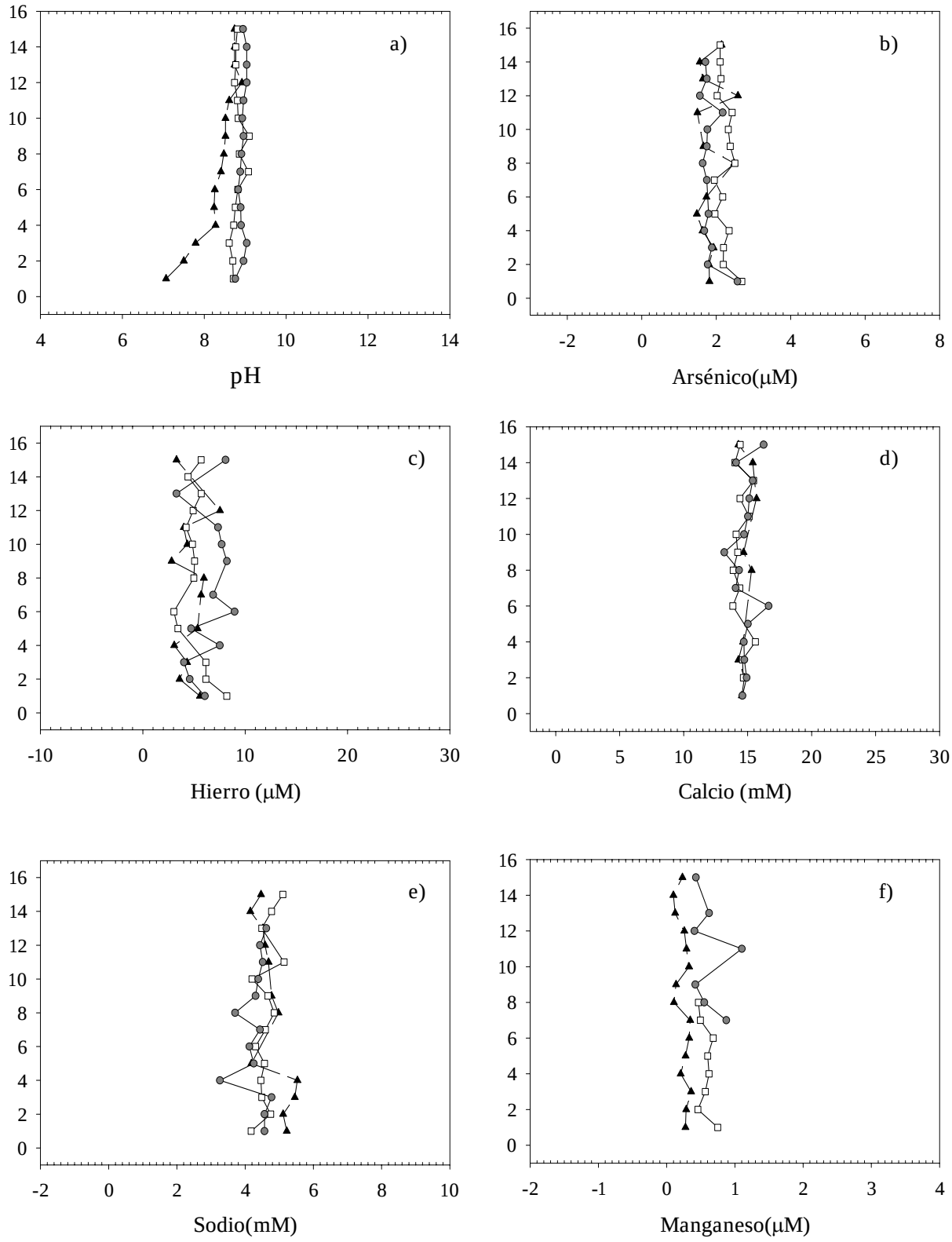


Figura A2-4 Perfiles de concentración VS profundidad de agua obtenida con dializadores
a) pH b) Arsénico total c) Hierro d) Calcio e) Sodio f) Manganeso

—▲— Dializador 1 —□— Dializador 2 —●— Dializador 3

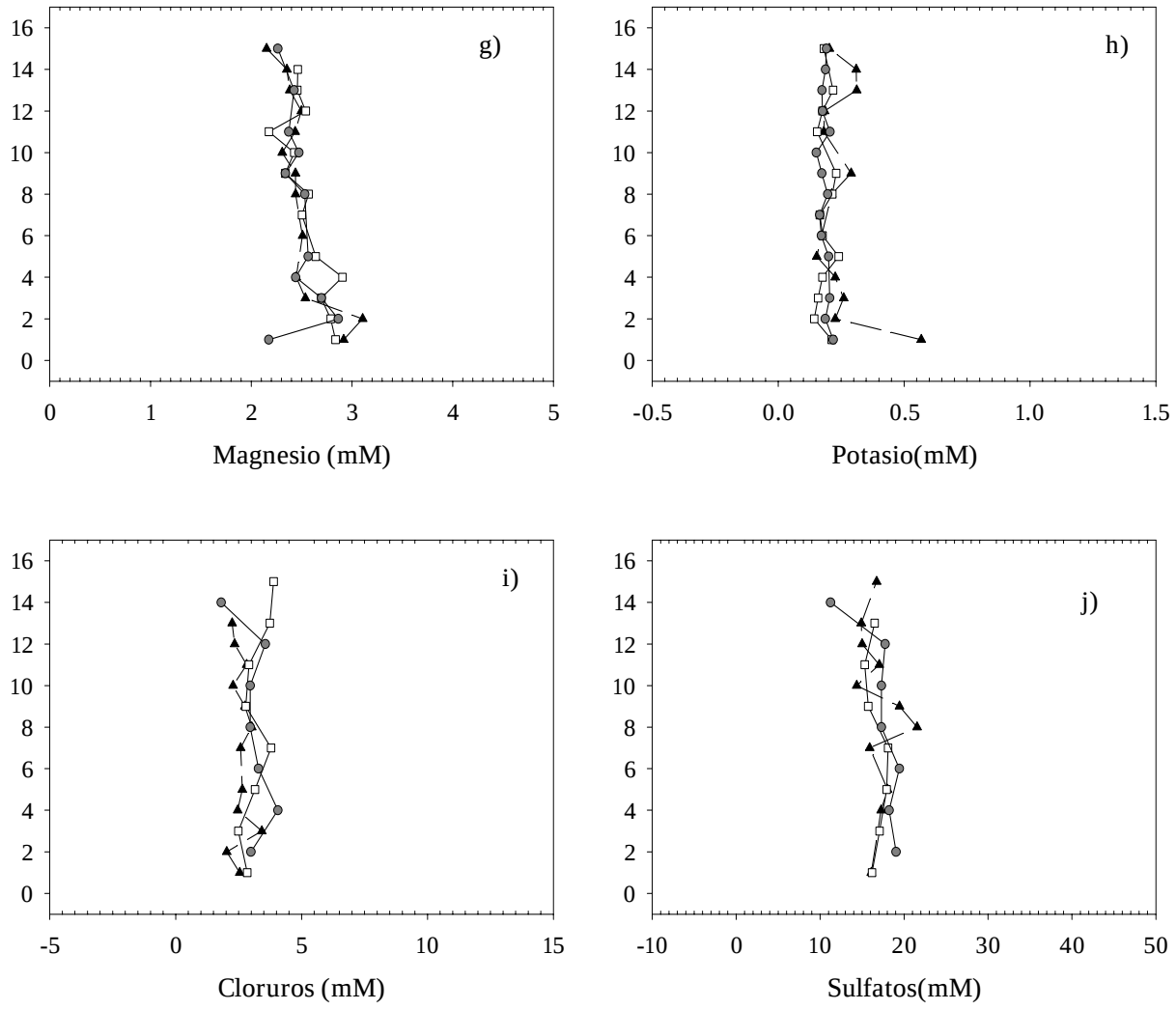


Figura A2-4 (Continuación) Perfiles de concentración VS profundidad de agua obtenida con dializadores g)Magnesio h) Potasio i) Cloruros j) Sulfatos

Dializador 1 Dializador 2 Dializador 3

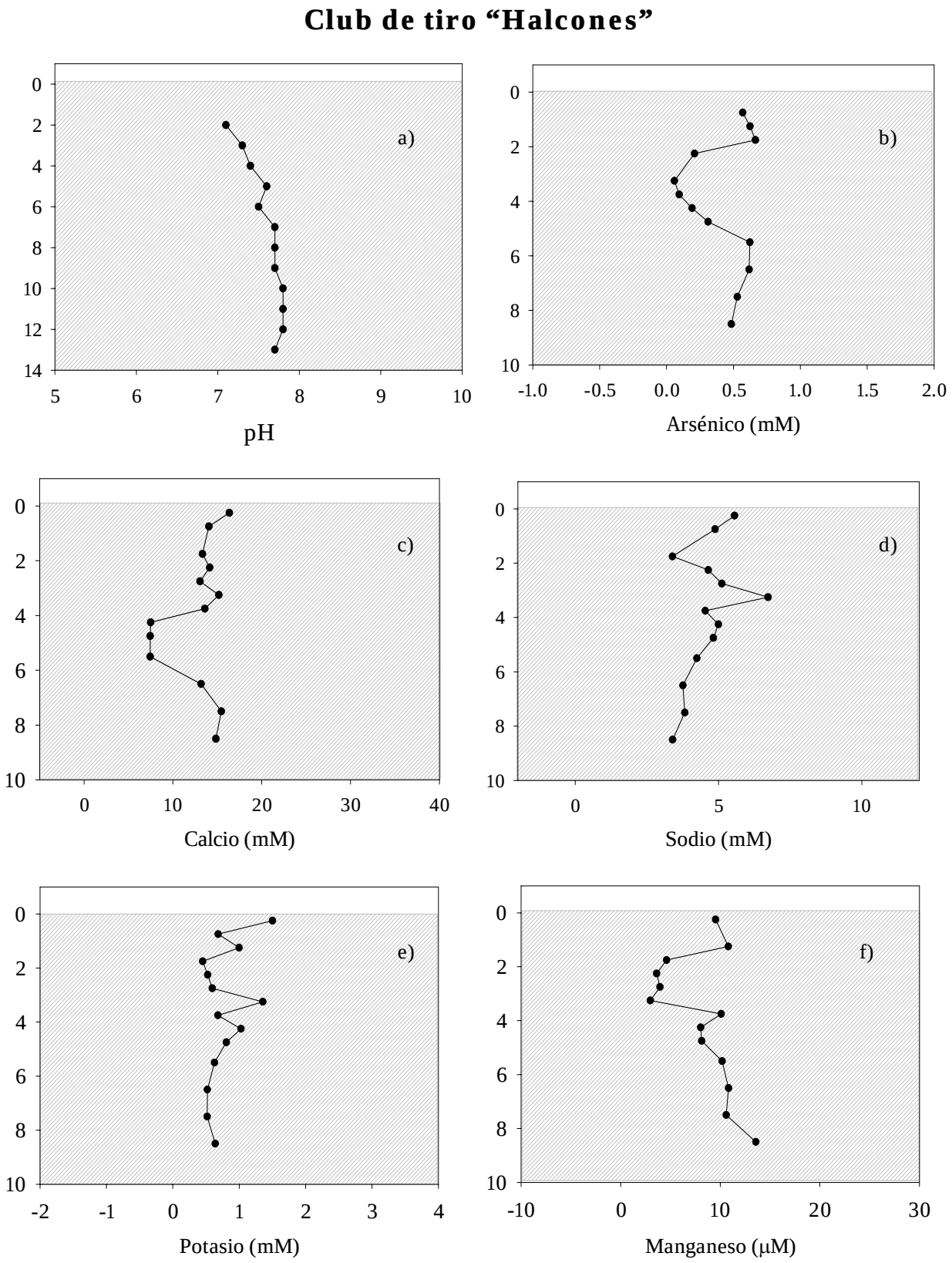


Figura A2-5 Perfiles de concentración VS profundidad de agua intersticial de un núcleo obtenida por centrifugación a) pH b) Arsénico c) Calcio d) Sodio e) Potasio f) Manganeso

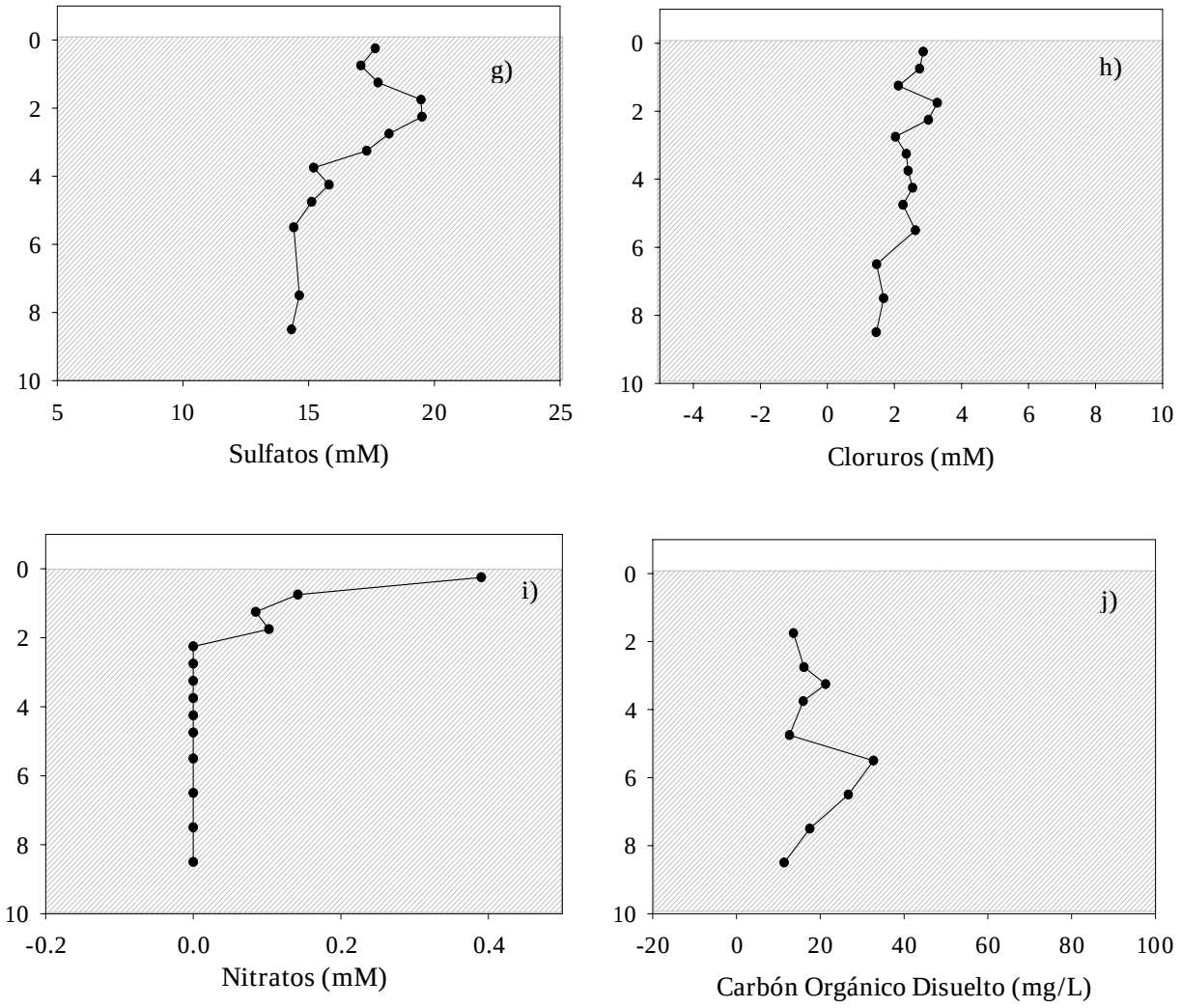


Figura A2-5 (Continúa)Perfiles de agua intersticial de un núcleo g)Sulfatos h) Cloruros i) Nitratos j) Carbón Orgánico Disuelto

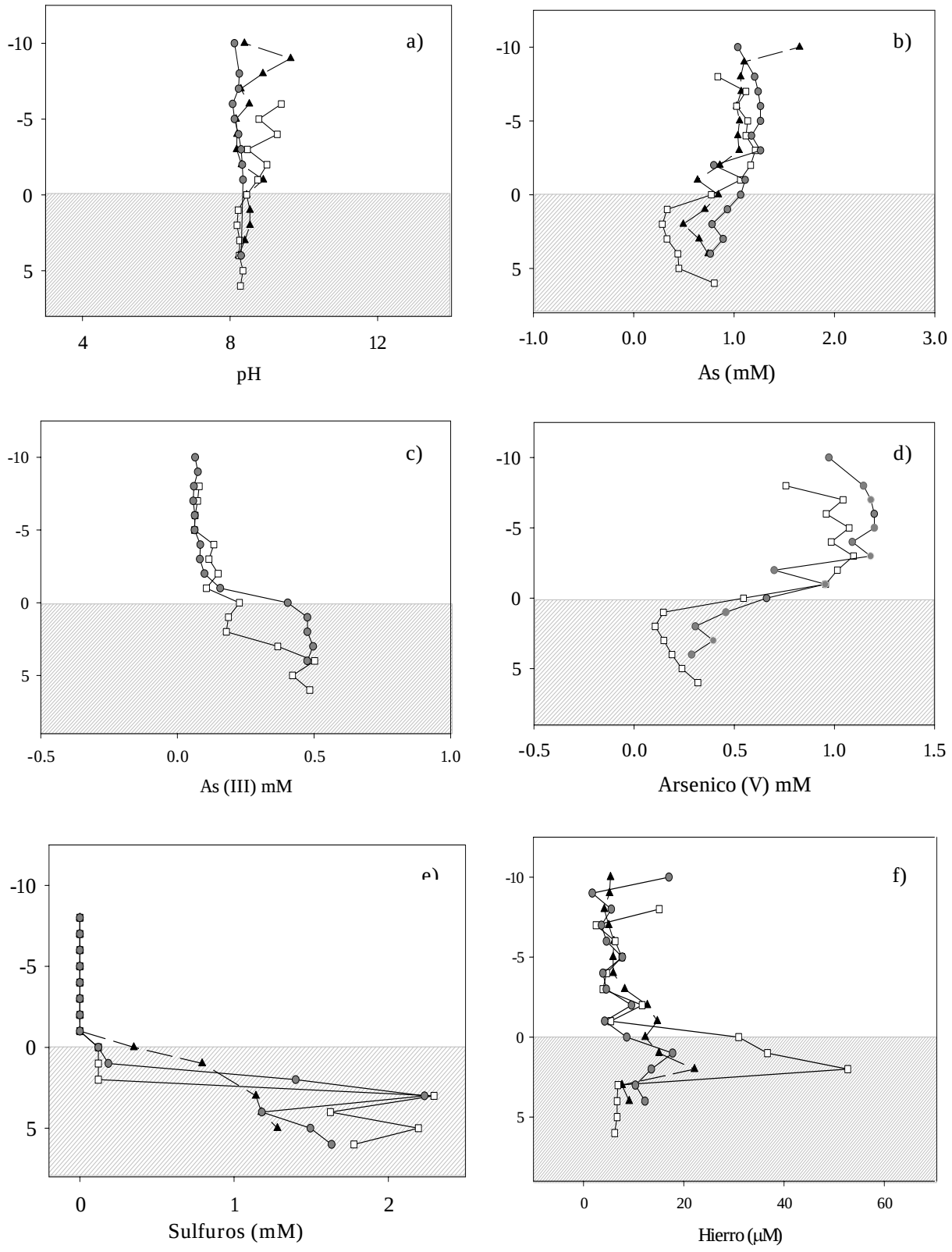


Figura A2-6 Perfiles de concentración vs profundidad de muestras obtenidas por dializadores la parte sombrada corresponde al sedimento, la zona clara a la columna de agua centrifugación a) pH b) Arsénico total disuelto c) Arsénico (III) d) Arsénico (V) e) Sulfuros f) Hierro —▲— Dializador 1 —□— Dializador 2 —●— Dializador 3

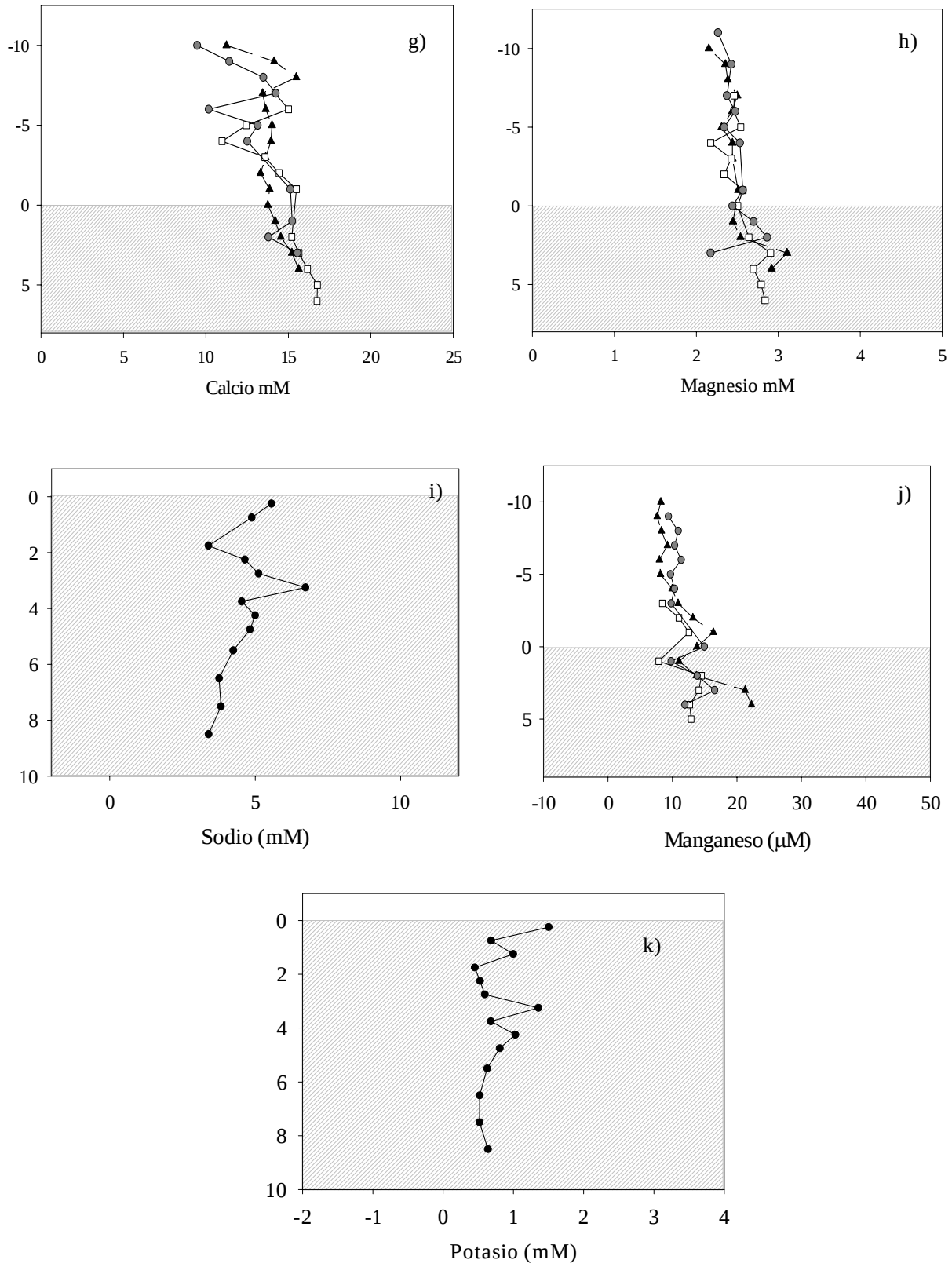


Figura A2-6 (Continuación) Perfiles de concentración vs profundidad de muestras obtenidas por dializadores la parte sombrada corresponde al sedimento, la zona clara a la columna de agua centrifugación g) Calcio h) Magnesio i) Sodio j) Manganeso k) Potasio —▲— Dializador 1 —□— Dializador 2 —●— Dializador 3

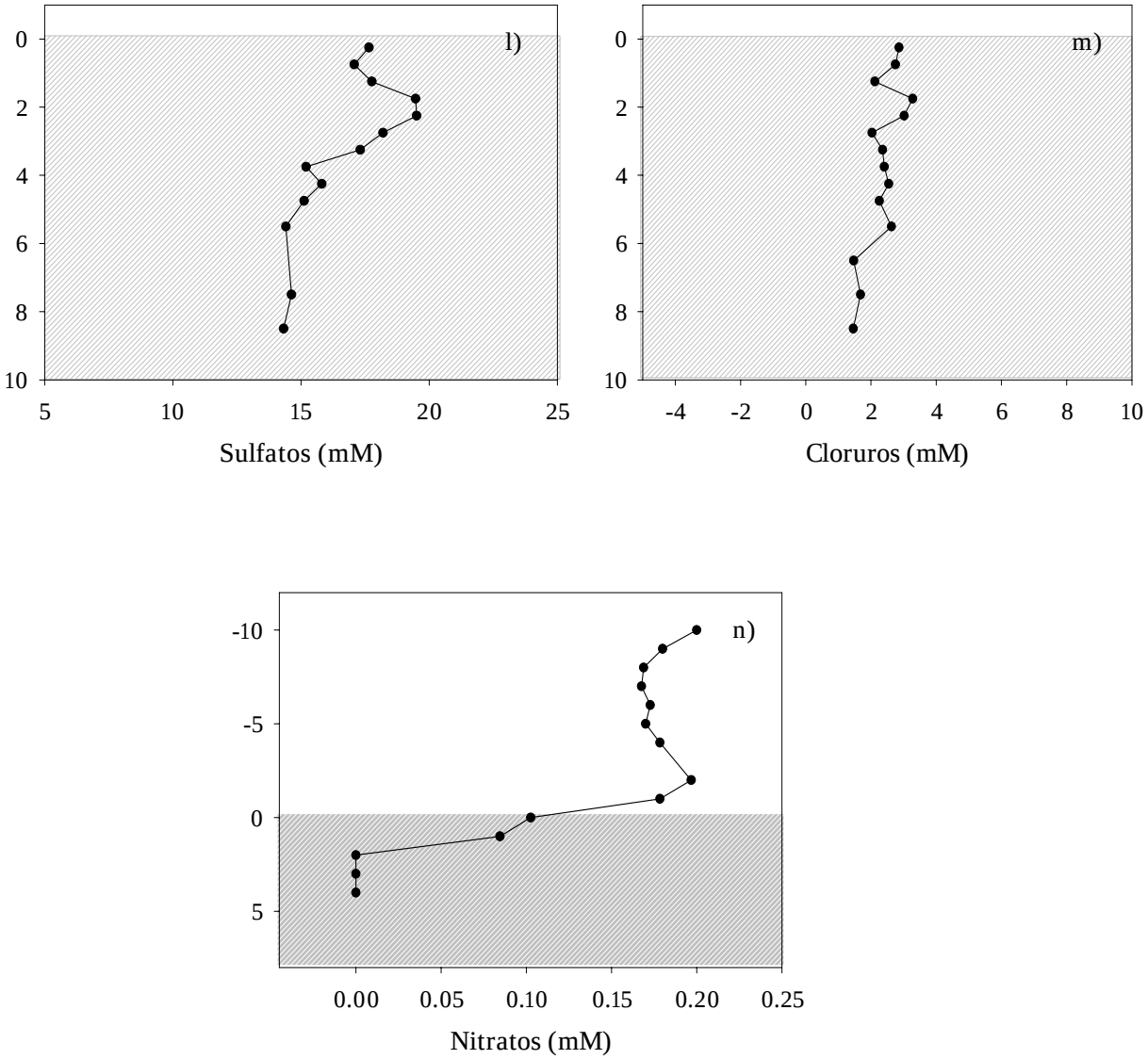


Figura A2-6 (Continuación) Perfiles de concentración vs profundidad de muestras obtenidas por dializadores la parte sombrada corresponde al sedimento, la zona clara a la columna de agua centrifugación l) Sulfatos m) Cloruros n) Nitratos

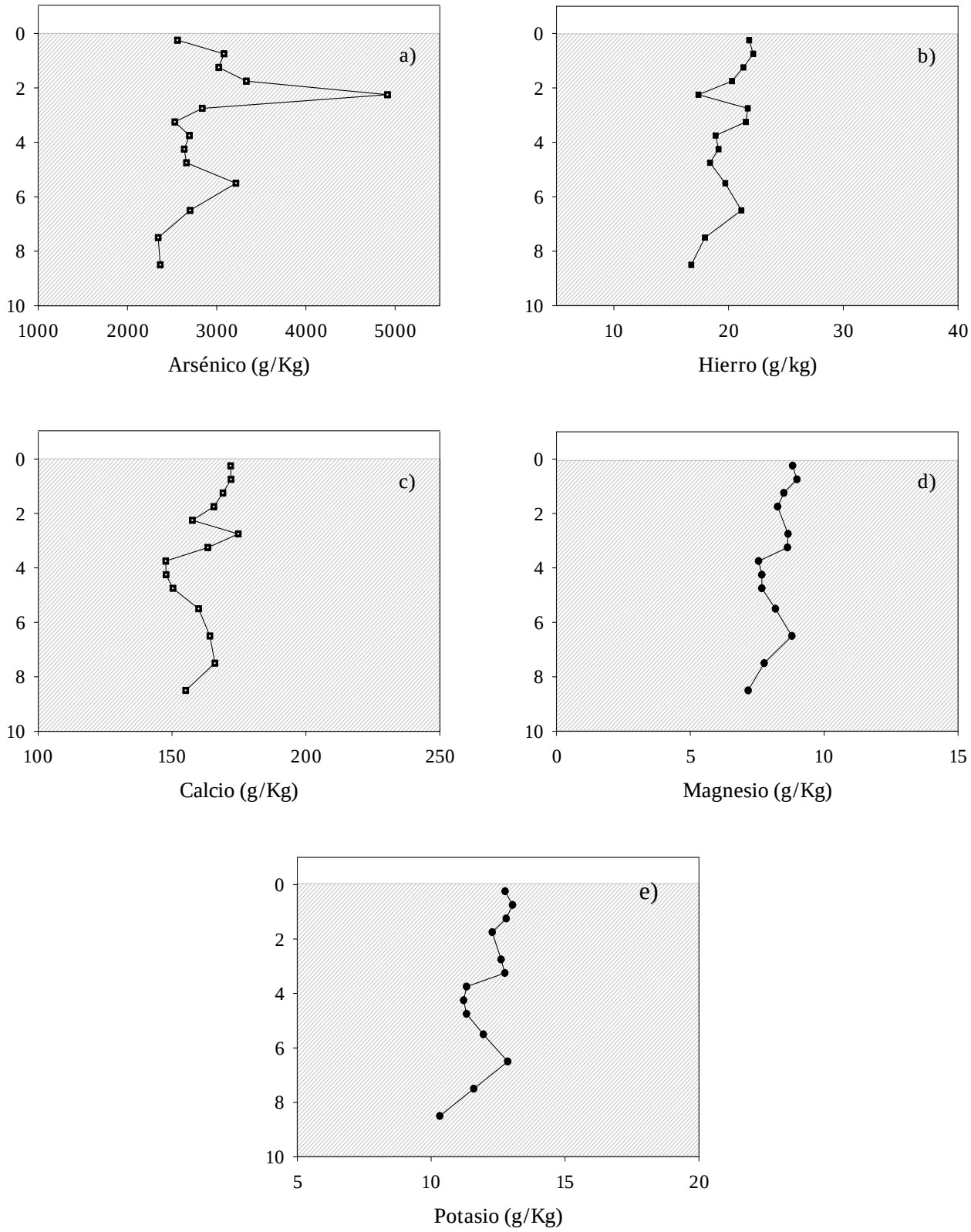


Figura A2-7 Perfiles de concentración vs profundidad de muestras de sedimento a) Arsénico b)Hierro c)Calcio d)Magnesio e) Potasio

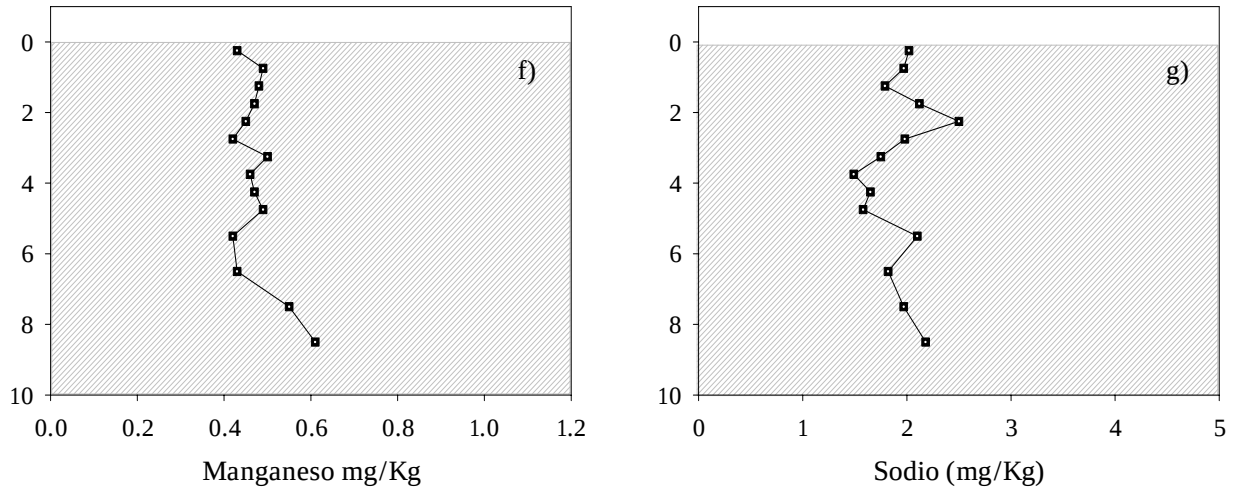


Figura A2-7 (continuación) Perfiles de concentración vs profundidad de muestras de sedimento f)Manganeso g) Sodio

S3 Canal de “Cerrito Blanco”

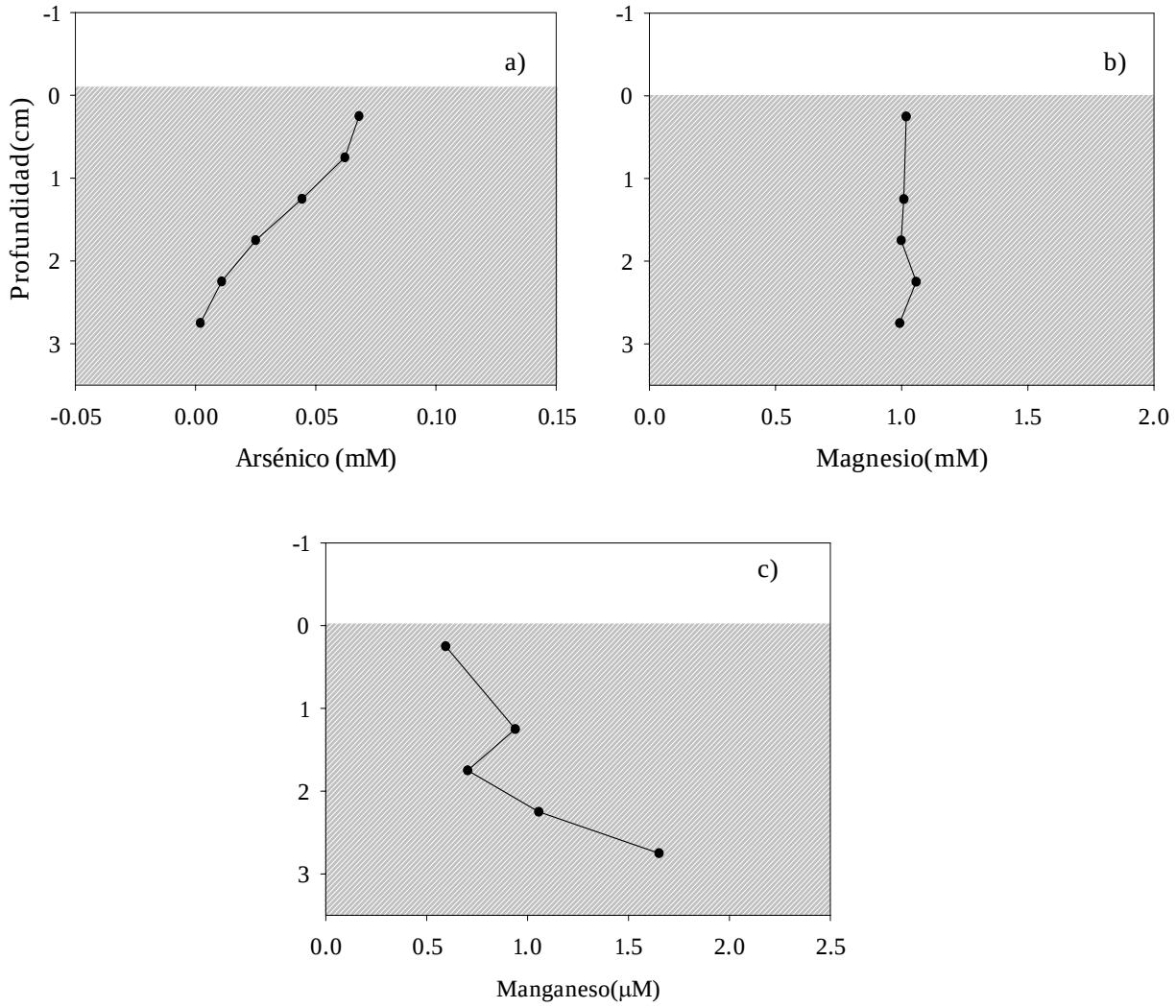


Figura A2-8 Perfiles de concentración VS profundidad de agua intersticial de un núcleo obtenida por centrifugación a) Arsénico b) Magnesio c) Manganeso

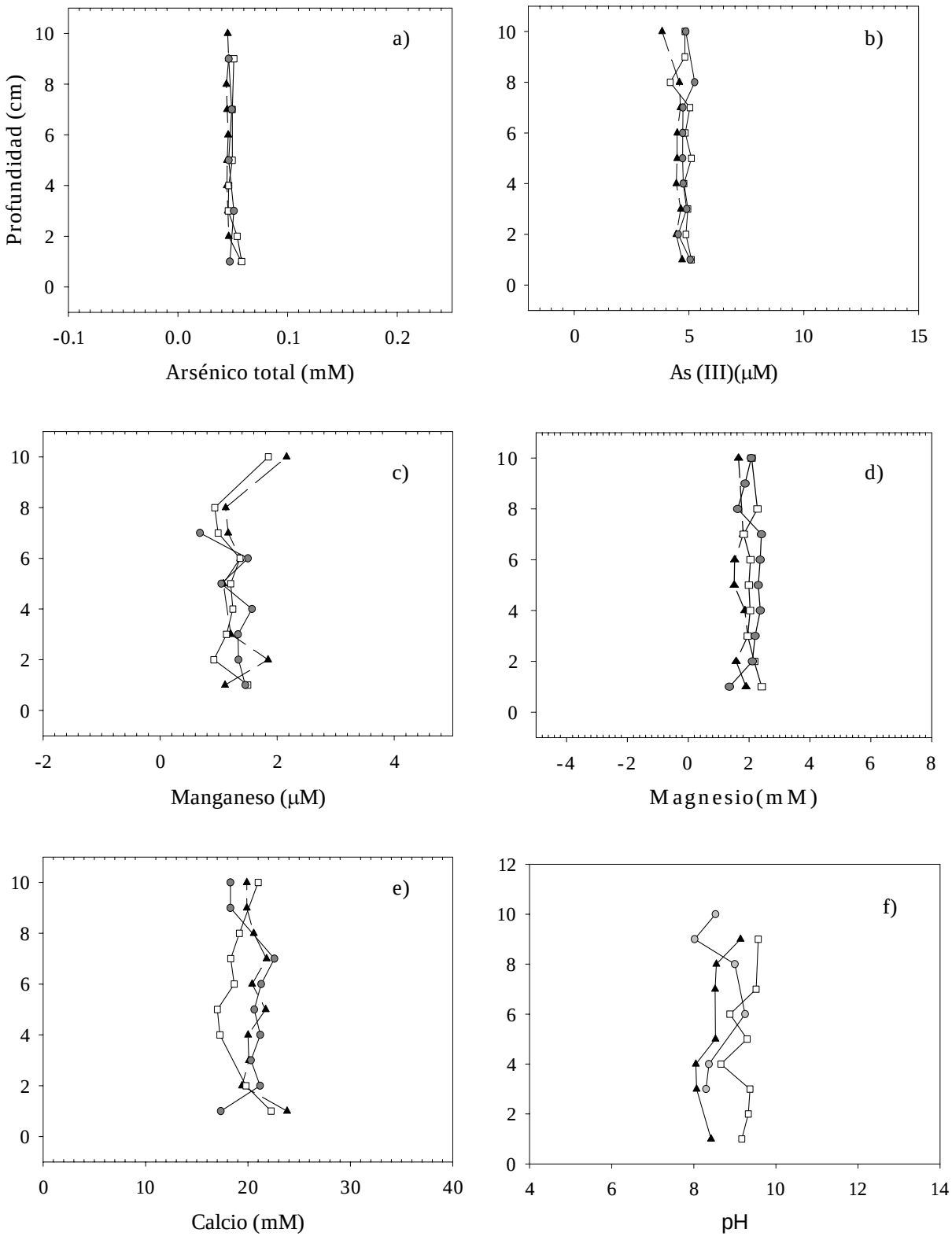


Figura A2-9 Perfiles de concentración VS profundidad de agua obtenida con dializadores
a) Arsénico total b) Arsénico (III) c)Manganeso d) Magnesio e) Calcio f) pH

Dializador 1 Dializador 2 Dializador 3

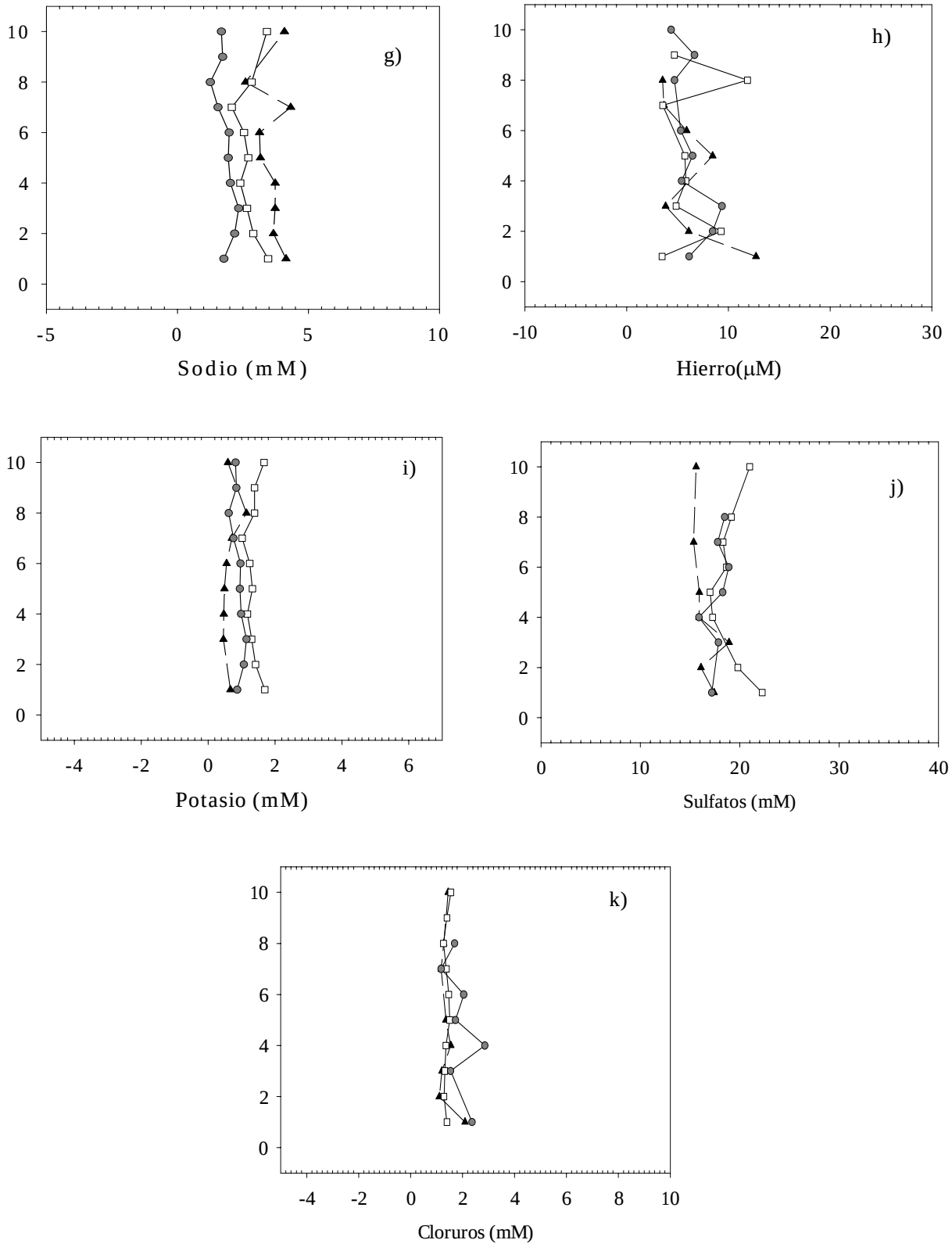


Figura A2-9 (continuación) Perfiles de concentración VS profundidad de agua obtenida con dializadores g) Sodio h) Hierro i) Potasio j) Sulfatos k) Cloruros

Dializador 1 Dializador 2 Dializador 3

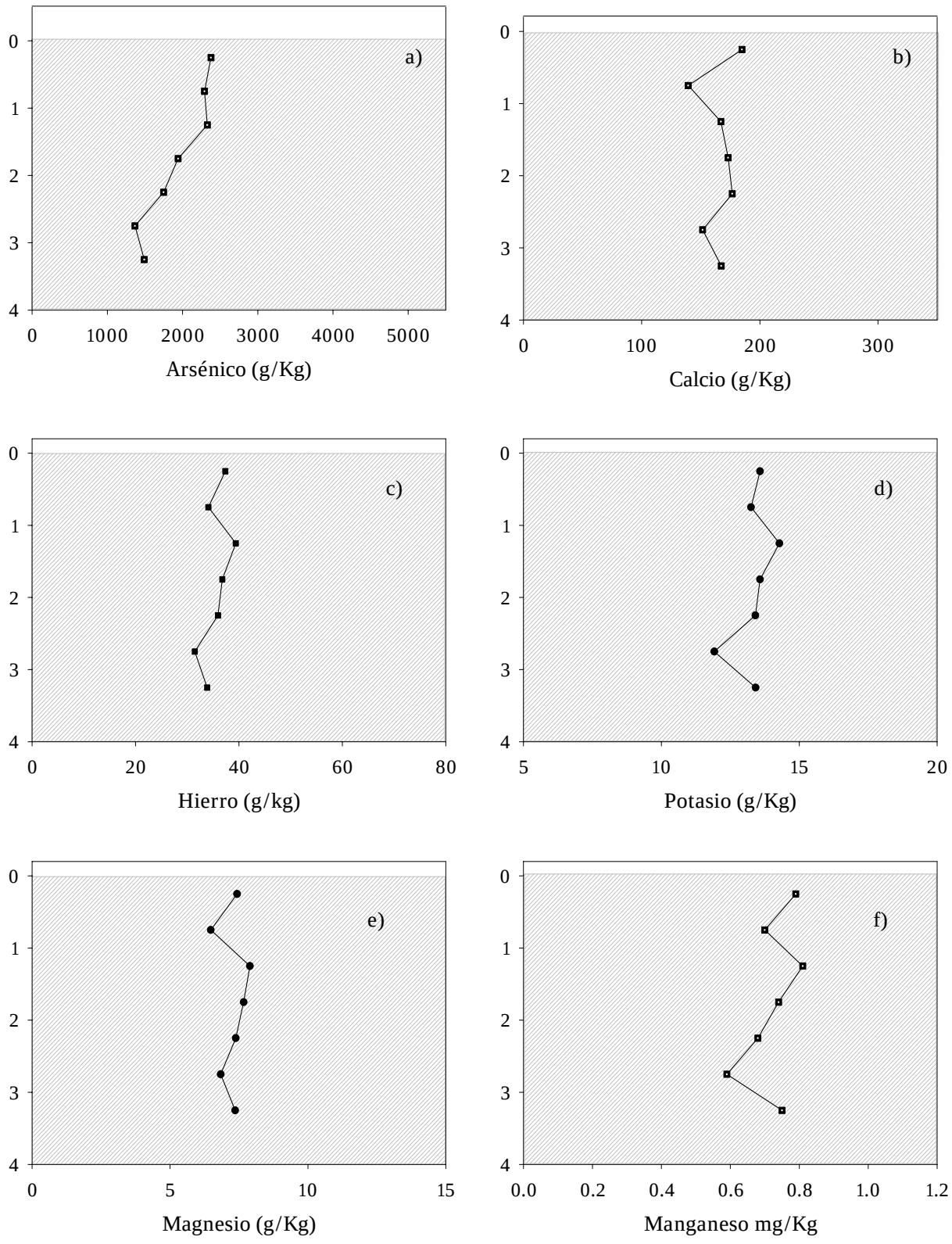


Figura A2-10 Perfiles de concentración VS profundidad en sedimento a) Arsénico b) Calcio c) Hierro d)Potasio e) Magnesio f) Manganeso

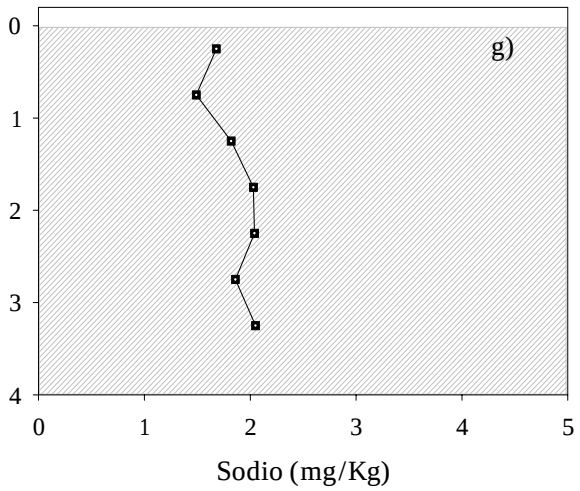


Figura A2- 10 (continuación) Perfiles de concentración VS profundidad en sedimento g) Sodio

ANEXO 3

Microfotografías de muestras de sedimento
analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido

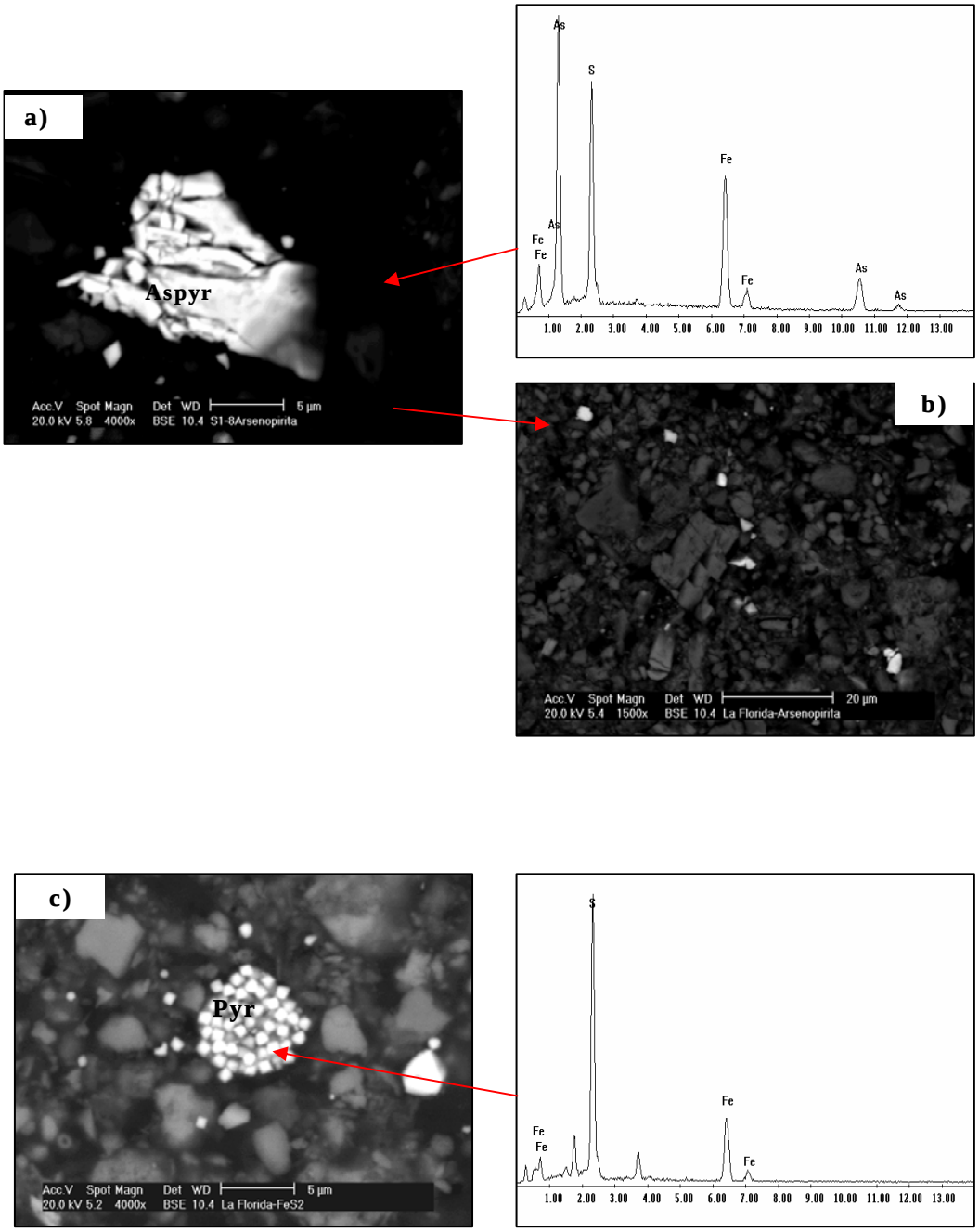


Figura A3-1. Fotomicrografías obtenidas por MEB con detector de electrones retrodispersos y espectros de análisis puntuales por EDS de muestras de sedimentos de la Florida pozo 1 mostrando a) partícula de arsenopirita sin alteración b) partículas de arsenopirita c) cristales de neo-formación de pirita característicos de zonas anóxicas

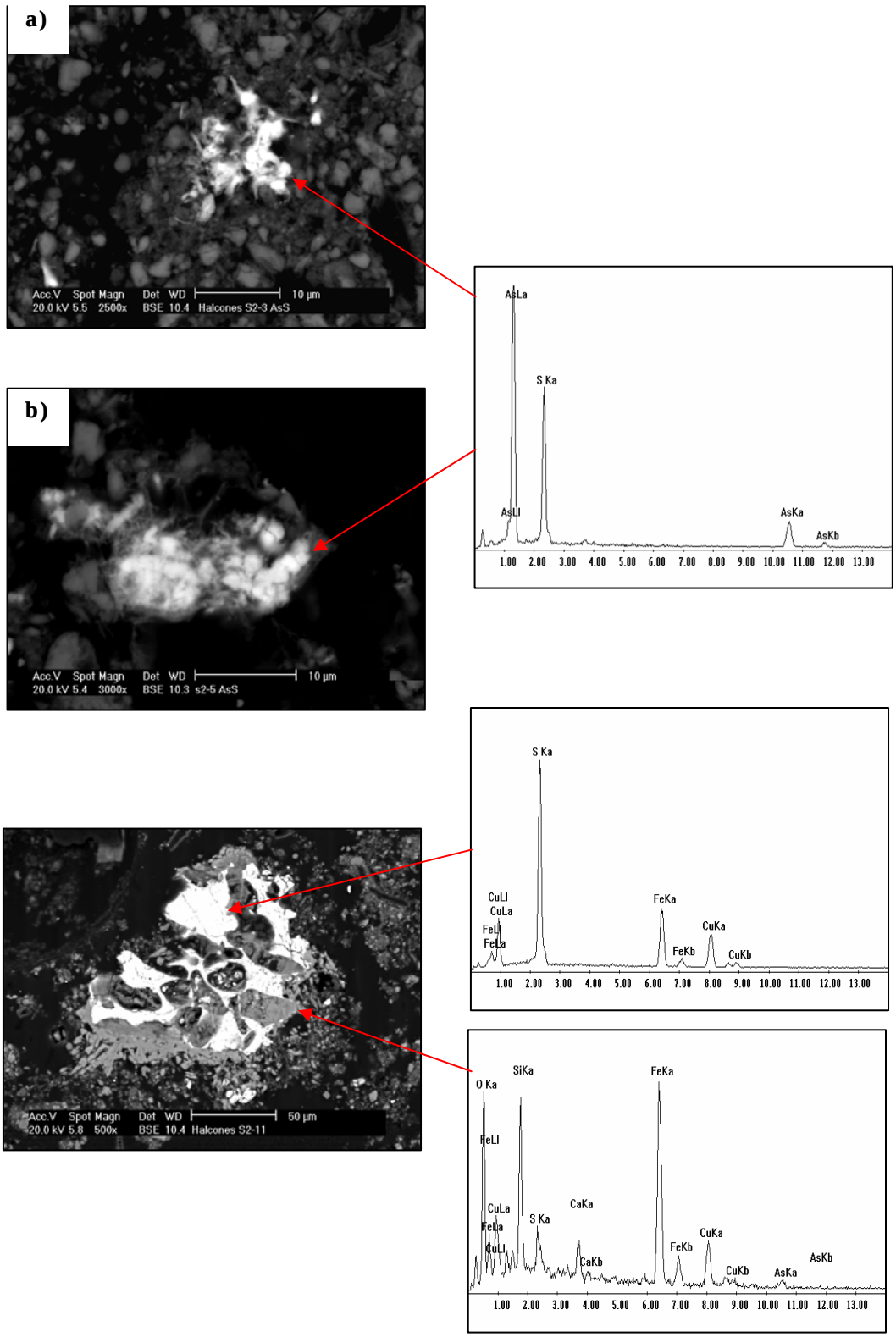


Figura A3-2. Fotomicrografías obtenidas por MEB bajo el modo electrones retrodispersos y espectros de análisis puntuales por EDS de muestras de sediemtento del Club de tiro "Halcones"mostrando partículas de sulfuros amorfos de arsénico (AsS) a)1.5 cm b) 6.0 cm de profundidad c) calcopirita con alteración

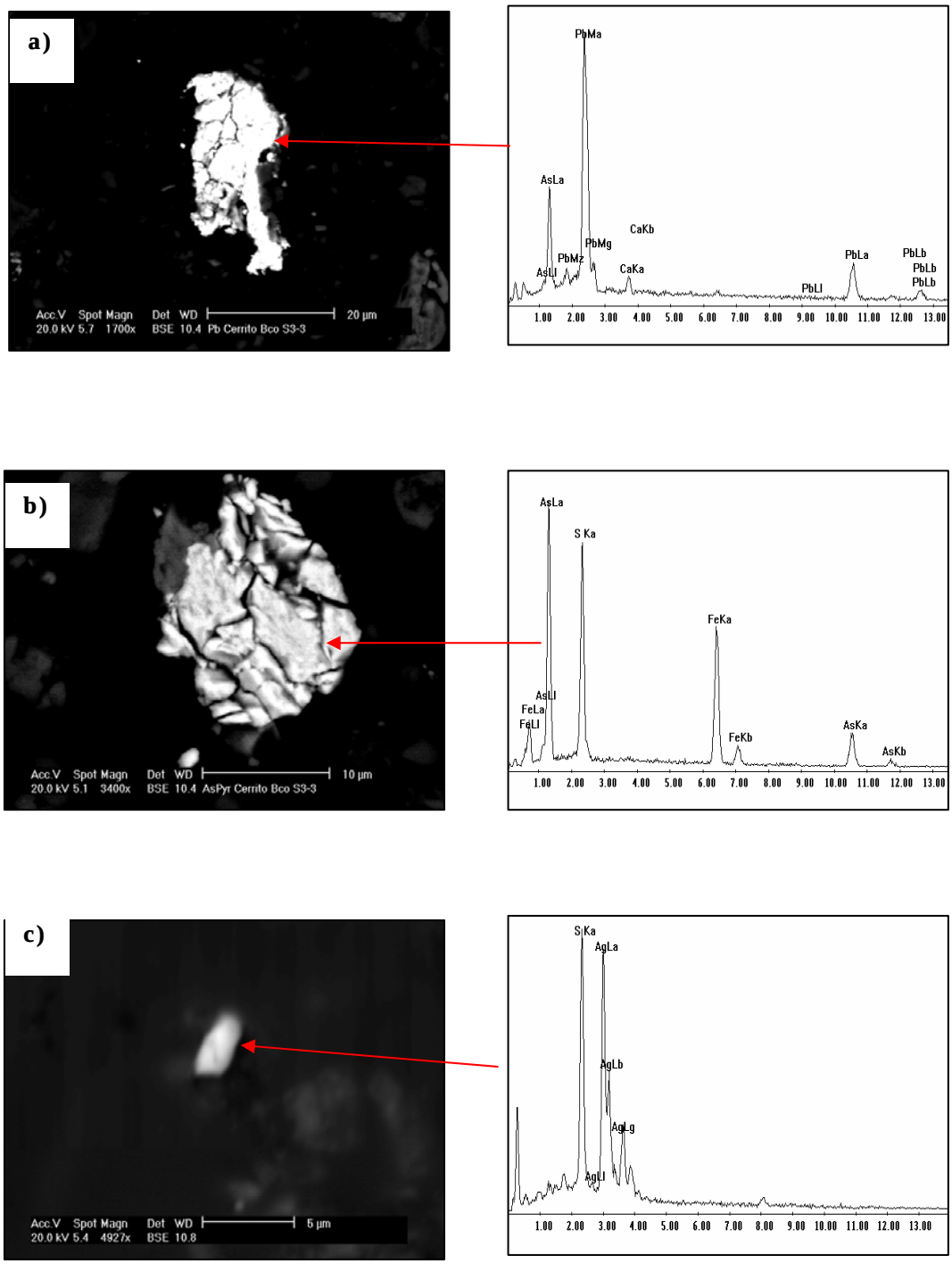


Figura A3-3. Fotomicrografías obtenidas por MEB bajo el modo electrones retrodispersos y espectros de análisis puntuales por EDS de muestras de sedimento del Canal de "Cerrito Blanco" mostrando a) una partícula compleja con un alto contenido de Pb alterada b) arsenopirita sin alteración y c) sulfuros de plata.