



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.
POSGRADO EN GEOCIENCIAS APLICADAS**

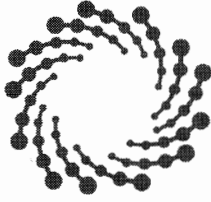
**Caracterización mineralógica de suelos impactados por
residuos minero-metalúrgicos en una fundición
abandonada en Matehuala, San Luis Potosí.**

Tesis que presenta
Luis Gerardo Hernández Bárcenas

Para obtener el grado de
Maestro en Geociencias Aplicadas

Directora de la Tesis:
Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2017



IPICYT

Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Caracterización mineralógica de suelos impactados por residuos minero-metalúrgicos en una fundición abandonada en Matehuala, San Luis Potosí**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Geociencias Aplicadas fue elaborada por **Luis Gerardo Hernández Bárcenas** y aprobada el día 4 de julio de 2017 por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas
Directora de la tesis

Dr. Israel Razo Soto
Miembro del Comité Tutorial

Dr. José Juan Francisco Castillo Rivera
Miembro del Comité Tutorial



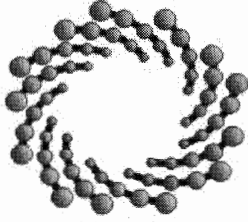
Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Hidrogeoquímica de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección de la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas.

Con financiamiento de los proyectos SEP-CB-2012-183025 y Royal Society NA140182. Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro: 575860) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

El autor agradece particularmente el apoyo de la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado y la M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), por las facilidades otorgadas para realizar los análisis experimentales de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido, respectivamente.

Así mismo el autor agradece a Giuliana Aquilanti, Luca Olivi, Clara Guglieri y Nicola Novello; todos ellos, staff del XAFS beamline en Elettra Sincrotrone Trieste, Italia.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 027 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Geociencias Aplicadas está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 4 días del mes de julio del año 2017, se reunió a las 09:15 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Miguel Avalos Borja	Presidente	IPICYT
Dr. José Juan Francisco Castillo Rivera	Secretario	UASLP
Dr. Israel Razo Soto	Sinodal externo	UASLP
Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN GEOCIENCIAS APLICADAS

sustentó el C.

Luis Gerardo Hernández Bárcenas

sobre la Tesis intitulada:

Caracterización mineralógica de suelos impactados por residuos minero-metalúrgicos en una fundición abandonada en Matehuala, San Luis Potosí

que se desarrolló bajo la dirección de

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 10:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 4 días del mes de julio de 2017.


Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



A Chayito y Rubén
A Erick, el dinosaurio

Agradecimientos

Agradezco profundamente a mis padres, Chayito y Rubén; a mis hermanos, Óscar, Lili, David y Katia; a mis sobrinos Naomi, Fa, Aby, Mimí y Mati porque son los seres humanos que más admiro, amo y que me llenan siempre de amor, paz y fortaleza. A Erick, el dinosaurio, por ser mi cómplice, compañero, y confidente.

Agradezco a la Dra. Nadia Martínez, por todo el aprendizaje, la confianza y el apoyo incondicional que me ha brindado desde siempre para mi desarrollo profesional.

Al Dr. Francisco Castillo y el Dr. Israel Razo por su valiosa contribución al desarrollo de este trabajo, por sus observaciones y recomendaciones que aportaron en la mejora y calidad de la discusión y análisis de los resultados. Así como también al Dr. Miguel Avalos Borja por su amable contribución para la interpretación de los resultados y sus apreciables comentarios para la mejora del documento de tesis.

Al Dr. René Loredó Portales, por las facilidades y disposición para llevar a cabo los análisis en el sincrotrón de Elettra; así como por sus enseñanzas para la interpretación de los resultados.

A mis compañeros y hermanos del laboratorio de Hidrogeoquímica Andrea del Pilar, Payaso, Rodrigo, Martín, Elena, Esaú. A Esther Salazar y Christian Cordero por su dedicación y valiosa aportación para el desarrollo de este trabajo. Y a la L.Q. Reyna Martínez por los análisis experimentales.

A Gaby Pérez por resolverme la vida y por hacernos felices con dosis de azúcar. A la Biblioteca Pública Universitaria de la UASLP por el espacio y el WIFI.

Y finalmente a mis compañeros de maestría Martha, Selene, Ángeles, Luz, Vichi, Uriel, Mauricio, Edna, Christian Tampico, Jorge y César, por todas las experiencias de vida.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	2
Créditos Institucionales	3
Agradecimientos.....	6
Contenido	7
Lista de tablas	9
Lista de figuras.....	10
Anexos	15
Resumen.....	16
Abstract	17
1. Introducción.....	1
1.1 Arsénico	1
1.2 Suelo y fases sólidas del suelo	7
1.3 Identificación de la mineralogía de arsénico en suelos	23
1.4 Especiación.....	33
1.5 Movilidad de arsénico.....	33
1.6 Sitio de estudio.....	38
Objetivo	47
Objetivos específicos:.....	47
Hipótesis.....	47
2. Materiales y métodos	48
2.1 Toma de muestras.....	48
2.2 Determinación de óxidos de hierro	48
2.3 Microscopía Electrónica de Barrido	49
2.4 Difracción de rayos X.....	50

2.5 Determinación de la fracción arcillosa	50
2.5.1 Eliminación de la fase soluble	50
2.5.2 Eliminación de carbonatos	51
2.5.3 Eliminación de oxi-hidróxidos de hierro.....	51
2.5.4 Dispersión de las arcillas.....	51
2.6 Espectroscopía de absorción de rayos X (XANES)	52
3. Resultados	53
3.1 Identificación de fases mayoritarias en las muestras de sustrato	53
3.1.1 Relación entre el arsénico y las fases mayoritarias del sustrato.	54
3.1.2 Relación entre el arsénico y los óxidos de Fe	63
3.2 Identificación de las fases de arsénico presentes en las muestras de sustrato	65
3.2.1 Generación de fases de arsénico por residuos mineros	70
3.2.2 Generación de fases de arsénico por residuos metalúrgicos.....	72
3.2.3 Comparación de los productos de solubilidad de las fases identificadas en el sustrato.....	75
4. Conclusiones.....	80
5. Referencias	82
Anexo I. Semicuantificación mineral y arsénico total.....	92
Anexo II. Difracción de Rayos X de fases sólidas EQS.....	93
Anexo III. Micrografías de suelo	102

Lista de tablas

Tabla I. Principales minerales de As. Modificado de Ravenscroft et al., (2009), con información de Mason y Berry (1978).	3
Tabla II. Propiedades de adsorción de algunos minerales comunes. Modificado de Ravenscroft et al. (2009). Con información de Langmuir (1997).....	20
Tabla III. Caracterización de las muestras de sustrato de la fundición abandonada en Matehuala.....	43
Tabla IV. Informe de campo y datos anicos de los puntos de verificación No. 14 y No. 16 de la carta edafológica F14A14 Matehuala. Modificado de CETENAL (1972a).....	44
Tabla V. Ubicación espacial de los puntos de muestreo. Elaborada con información de Martínez-Villegas et al. (2013).	48
Tabla VI. Semicuantificación mineral y contenido de óxidos de hierro en las muestras de sustrato.....	55
Tabla VII. Análisis de combinación lineal de las muestras de sustrato. El primer bloque de muestras corresponde a calcisoles impactados con residuos metalúrgicos, mientras que el segundo grupo corresponde a calcisoles impactados con residuos mineros según los resultados de este estudio.	66
Tabla VIII. Productos de solubilidad de fases de arsénico y minerales del suelo.	76
Tabla IX. Identificación mineral en la fase sólida de la muestra 1S durante el procedimiento de EQS.	95
Tabla X. Identificación mineral en la fase sólida de la muestra 1P durante el procedimiento de EQS.	98
Tabla XI. Identificación mineral en la fase sólida de la muestra 16P durante el procedimiento de EQS.	101

Lista de figuras

- Figura 1.** Diagrama Eh-pH para especies acuosas de As en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar (Smedley y Kinniburgh, 2002). 5
- Figura 2.** Diagrama de especiación de a) As(V) y b) As(III). Modificado de Henke, (2009). 6
- Figura 3.** Modelo básico molecular y estructural de los componentes de arcillas silicatadas cristalinas. a) Tetraedro, compuesto de un ion de silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno; y octaedro, compuesto de un ion de aluminio o magnesio rodeado por seis grupos hidróxido o átomos de oxígeno. b) En las arcillas silicatadas cristalinas, cientos de tetraedros u octaedros se unen para formar bloques conectados formando capas de silicio y aluminio. Los átomos de oxígeno apicales son adyacentes a las capas tetraédricas y octaédricas. Modificado de Brady y Weil (2002). 9
- Figura 4.** Diagrama simplificado de los grupos funcionales principales responsables de la gran cantidad de cargas negativas en los coloides de humus del suelo. Los grupos representados incluyen iones OH⁻, los cuales pueden perder sus hidrógenos por disociación y cargarse negativamente. Los grupos fenol, carboxilo y alcohol a la derecha del diagrama se muestran disociados, mientras que a la izquierda poseen sus iones H⁺ asociados, Nótese que adicionalmente, la asociación con un segundo ion de hidrógeno causa un sitio que exhibe una carga neta positiva. Modificado de Brady y Weil (2002). 11
- Figura 5.** Diagrama simplificado de la estructura de gibsita, un óxido de aluminio común en suelos meteorizados. Esta arcilla consiste de capas octaédricas unidas por enlaces de hidrógeno. Otros minerales de óxidos poseen hierro en lugar de aluminio en las posiciones octaédricas, y sus estructuras resultan menos regulares y cristalinas que las mostradas para gibsita. El plano de la superficie de los hidróxidos unidos covalentemente, les otorga la capacidad de adsorber aniones. Tomado de Brady y Weil (2002). 13
- Figura 6.** (Izquierda) Representación del desarrollo de cargas dependientes del pH en el borde de un cristal roto de un cristal de caolinita. Se muestran tres fuentes de carga neta negativa a pH alto: (A) una carga (-1) de la capa de

octaedros que ha perdido el ion H^+ por disociación. Note que dicha disociación puede generar cargas negativas a lo largo de todo el plano de los hidróxidos, no sólo en el borde roto. (B) media carga (-1/2) de cada oxígeno octaédrico que normalmente estaría compartiendo sus electrones con otro aluminio. (C) una carga (-1) de un átomo de oxígeno tetraédrico que normalmente estaría balanceado por un enlace con otro silicio. Las figuras al centro y derecha muestran el efecto de la acidificación, incrementando la actividad del ion H^+ en solución. En la figura a la derecha todos los oxígenos en el borde tienen asociado un ion H^+ , incrementando una carga neta positiva sobre la superficie del cristal. Modificado de Brady y Weil (2002)..... 14

Figura 7. Diagrama del efecto de la sustitución isomórfica sobre la carga neta. Note que para cada átomo de oxígeno, una de las dos cargas negativas está balanceada por una carga positiva, ya sea de un H^+ (formando un grupo hidroxilo) o de un átomo de Si en la capa tetraédrica (no mostrado, pero representado como +). En una lámina trioctaédrica (izquierda) tres de las posiciones octaédricas están ocupadas por un catión metálico con carga 2+ (típicamente Fe^{2+} o Mg^{2+}). Las cargas positivas y negativas están balanceadas, por lo tanto no hay carga neta. En una lámina dioctaédrica (centro) sólo dos de tres posiciones octaédricas están siendo ocupadas, pero en este caso, por un catión metálico con carga 3+ (Al^{3+} es el más común). Nuevamente, las cargas positivas y negativas están balanceadas, por lo cual, no existe una carga neta. La muscovita es un ejemplo de arcilla dioctaédrica. Durante la cristalización de la lámina de dioctaedros mostrada a la derecha, un átomo Mg^{2+} está ocupando una de las posiciones normalmente ocupadas por un átomo de Al^{3+} , por lo tanto dejando una carga neta de -1 en la lámina. Dicha carga negativa en el cristal puede ser balanceada por cationes de la solución del suelo adsorbidos sobre la superficie del cristal. Modificado de Brady y Weil (2002)..... 16

Figura 8. Mecanismos de sorción de un ion en la interface mineral/agua: (1) adsorción de un ion mediante la formación de un complejo de esfera externa (a); (2) pérdida de agua de hidratación y formación de un complejo de esfera interna (b); (3) difusión y sustitución isomórfica dentro de la estructura cristalina (c); (4) y

(5) difusión lateral rápida y formación de un polímero en superficie (d), o adsorción en un flanco (el cual, maximiza el número de enlaces del átomo) (e). Crecimiento de la partícula hacia arriba, los polímeros en la superficie terminan embebidos en la estructura cristalina (f); finalmente, el ion adsorbido puede difundirse de vuelta a la solución, ya sea como resultado de equilibrio dinámico o como producto de reacciones de óxido-reducción (g). Modificado de Charlet y Manceau (1993)..... 17

Figura 9. Diagrama representativo de adsorción de iones sobre un coloide o adsorbente por la formación de complejos de esfera interna y externa. (1) Las moléculas de agua rodean cationes y aniones difusos (tales como Mg^{2+} , Cl^- y HPO_4^-) in la solución. (2) En un complejo de esfera externa (como en el caso de ion Ca^{2+}), las moléculas de agua forman un puente entre el catión adsorbido y la superficie cargada del coloide. (3) En el caso de un complejo de esfera interna (como el ion HPO_4^- adsorbido), no intervienen moléculas de agua y el catión o anión se enlazan directamente con el átomo metálico (en este caso, aluminio) en la estructura del coloide. En este ejemplo, todas las cargas se originan por la disociación de iones H^+ de los grupos hidroxilo en la superficie. Aunque no se muestra en este ejemplo, las cargas permanentes por sustitución isomórfica al interior de la estructura de un coloide, pueden también dar lugar a adsorción de complejos de esfera externa. En otros coloides (no mostrados en este ejemplo), superficies de tetraedros de sílice cargadas forman complejos de esfera interna y externa por mecanismos similares. Modificado de Brady y Weil (2002). 18

Figura 10. Modelo atómico de SO_4^{2-} , $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} , y su relación con Ca dentro de la estructura de yeso. Tomado de Fernández-Martínez et al. (2008).... 23

Figura 11. Ilustración geométrica de la Ley de Bragg. Tomado de Pecharsky y Zavalij (2008)..... 26

Figura 12. Diagrama esquemático de una ilustración de una fuente de rayos X a partir de imanes de curvatura. Los electrones deben ser periódicamente inyectados al anillo para reponer las pérdidas que ocurren durante la operación normal. Modificado de Pecharsky y Zavalij (2008) 29

Figura 13. Representación esquemática de un espectro de absorción de rayos X (borde K del Se) y las transiciones electrónicas que corresponden a esas características básicas del espectro. Tomado de Alejandro Figueroa (2009).	31
Figura 14. Etapas de generación de residuos relacionados con la actividad minero metalúrgica de relevancia para el presente sitio de estudio.	35
Figura 15. Mapa de ubicación del terreno de la fundición abandonada y los puntos exactos de colecta de las muestras de sustrato.	40
Figura 16. Fotografías actuales del terreno de la antigua planta de fundición de Matehuala, San Luis Potosí. Se observa la demolición del sitio y el abandono del escombros en el sitio (Colección personal).	40
Figura 17. Clasificación textual de las muestras analizadas en el presente estudio y los puntos de referencia de la carta edafológica carta edafológica F14A14 Matehuala (CETENAL, 1972). Modificada de Cordero-Vázquez, (2016).	43
Figura 18. a) Agrupación de las muestras en tres grupos como resultado del análisis clúster. b) Análisis de Componentes Principales mostrando de izquierda a derecha, las muestras menos contaminadas y las muestras más contaminadas. Tomado de Salazar Amador, (2017).	45
Figura 19. Difractogramas de las muestras de sustrato y la explicación de sus picos a través de los estándares de calcita, cuarzo y yeso.	53
Figura 20. Gráfico de la relación del As respecto del contenido de a) calcita y b) yeso; el panel c muestra la relación de As con la semicuantificación para cada una de las muestras de sustrato.	56
Figura 21. Partículas de a) yeso con precipitados probablemente formados de arseniatos sulfatos de Fe; b) calcita con precipitados probablemente formados de algún arseniato de Fe-Pb agregado con probables partículas de silicatos; y c) cuarzo con precipitados probablemente de minerales de Pb-Fe.	58
Figura 22. Difractogramas de la fracción sólida del suelo obtenida después del procedimiento para la dispersión e identificación de filosilicatos.	62
Figura 23. Partícula con apariencia laminar cuya composición elemental revela la presencia de O, C, Si, Al, Mg, Fe y K observada en la muestra 1S.	63

Figura 24. Relación entre el contenido de As total respecto de la presencia de a) Óxidos de Fe y b) Fe total.	64
Figura 25. Micrografías de partículas de a) probable arseniato de calcio; b) probable arseniato de bario; c) probable arseniato de plomo; d) probable arseniato de Zn-Ca. Todas las micrografías fueron tomadas de la muestra 1S.	68
Figura 26. Partícula probablemente de escorodita observada en la muestra 1S.	69
Figura 27. Modelo conceptual de la fundición abandonada de Matehuala, S.L.P para explicar la presencia de As en distintas fases minerales debido a la probable operación de la metalurgia y los procesos geoquímicos que podría sufrir el As en el sitio a lo largo del tiempo.	70
Figura 28. Separación de las muestras en dos grupos de acuerdo con los ambientes de formación de las fases minerales de As. En tonos verdes se muestran las fases minerales relacionadas con residuos metalúrgicos; en tonos azules los minerales relacionados a residuos mineros.	74
Figura 29. Producto de solubilidad de las fases minerales de As identificadas en las muestras de sustrato.	77
Figura 30. Procesos fisicoquímicos involucrados en la movilidad de arsénico en los suelos de la fundición abandonada.	79
Figura 31. Relación entre semicuantificación mineral y su contenido de arsénico. El tamaño de los círculos representa la concentración de arsénico total (Tabla V).	92
Figura 32. Difractogramas de la muestra 1S (previo EQS) y de las fases sólidas correspondientes a cada una de las fases de la EQS y su identificación de fases a través de los patrones del ICDD.....	94
Figura 33. Difractogramas de la muestra 1P (previo EQS) y de las fases sólidas correspondientes a cada una de las fases de la EQS y su identificación de fases a través de los patrones del ICDD.....	97
Figura 34. Difractogramas de la muestra 16P y de las fases sólidas correspondientes a cada una de las fases de la EQS y su identificación de fases a través de los patrones del ICDD.....	100

Anexos

Anexo I. Semicuantificación mineral y arsénico total.....	92
Anexo II. Difracción de Rayos X de fases sólidas EQS.....	93
Anexo III. Micrografías de suelo	102

Resumen

En el municipio de Matehuala, San Luis Potosí, se han reportado concentraciones elevadas de arsénico total en suelos localizados en una antigua fundición, a las que se les atribuye la contaminación de arsénico en el acuífero; sin embargo, se desconocen las fases minerales en las que se encuentra presente dicho contaminante. En este trabajo se llevó a cabo una caracterización mineralógica de muestras de sustrato de suelo para identificar las fases de arsénico en las que se encuentra presente el contaminante y generar un modelo conceptual que explique congruentemente la presencia de las mismas en el sitio. Para alcanzar esto se realizaron análisis en bulto por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía extendida de estructura fina de absorción de rayos X. Los resultados de este estudio evidenciaron que las muestras se encuentran constituidas mayoritariamente por calcita, yeso y cuarzo. Así como también por minerales de arsénico como farmacosiderita $[KFe_4(AsO_4)_3(OH)]$, bukovskyita $[Fe_2(AsO_4)(SO_4)(OH)\cdot 9H_2O]$, escorodita $(FeAsO_4\cdot 2H_2O)$, beudantita $[PbFe_3(OH)_6SO_4AsO_4]$, clinoclasa $[Cu_3AsO_4(OH)_3]$, arseniato de sodio (Na_3AsO_4) , adamita (Zn_2AsO_4OH) , arsenolita (As_2O_3) , oropimente (As_2S_3) , una mezcla de arseniatos de calcio entre los que se encuentran guerinita $[Ca_5H_2(AsO_4)_4\cdot 9H_2O]$, haidingerita $(CaHAsO_4\cdot H_2O)$ y farmacolita $(CaHAsO_4\cdot 2H_2O)$; así como arsénico adsorbido sobre ferrihidrita $[As\equiv Fe(OH)_3]$. De las fases anteriores, clinoclasa, adamita, arsenolita, farmacolita y haidingerita poseen productos de solubilidad altos $(-4.79 < \text{Log } K < 10.10)$ que explican la movilidad del arsénico en el área de estudio a través de procesos de disolución. Los resultados de este estudio aportan al conocimiento de los procesos geoquímicos que sufre el arsénico a lo largo del tiempo cuando se dispone de forma no controlada en suelos de tipo calcisol en donde el principal reservorio de As, los óxidos de Fe, son insuficientes para contener la movilidad del arsénico.

PALABRAS CLAVE. Arsénico, suelo, calcisol, solubilidad, arseniatos metálicos.

Abstract

In the municipality of Matehuala, San Luis Potosí, high concentrations of total arsenic have been reported in soils in an old smelter; which are responsible for the contamination of the Matehuala aquifer. However, questions on the mineral phases that host the arsenic remain unresolved. In this work, a mineralogical characterization of soil substrate samples was performed to identify the arsenic phases in which the pollutant is present and to generate a conceptual model that explains logically the presence and potential mobility of arsenic at the study site. To achieve this, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray absorption near edge structure analyses were carried out. The results of this study showed that the samples are mainly composed of calcite, gypsum and quartz as well as pharmacosiderite $[KFe_4(AsO_4)_3(OH)]$, bukovskyite $[Fe_2(AsO_4)(SO_4)(OH)\cdot 9H_2O]$, scororite $(FeAsO_4\cdot 2H_2O)$, beudantite $[PbFe_3(OH)_6SO_4AsO_4]$, clinoclase $[Cu_3AsO_4(OH)_3]$, sodium arsenate (Na_3AsO_4) , adamite (Zn_2AsO_4OH) , arsenolite (As_2O_3) , orpiment (As_2S_3) , calcium arsenates as guerinite $[Ca_5H_2(AsO_4)_4\cdot 9H_2O]$, haidingerite $(CaHAsO_4\cdot H_2O)$ and pharmacolite $(CaHAsO_4\cdot 2H_2O)$, and arsenic adsorbed on ferrihydrite $[As\equiv Fe(OH)_3]$. Of these minerals, clinoclase, adamite, arsenolite, pharmacolite and haidingerite have high solubility products $(-4.79 < \text{Log } K < 10.10)$ which could explain the mobility of arsenic in the study area through dissolution processes. The results of this study contribute to the knowledge of the geochemical processes that undergo arsenic over time in calcareous environments, where the main reservoir of As, Fe oxides, is insufficient to contain the mobility of the contaminant.

KEY WORDS: Arsenic, soil, calcisol, solubility, metallic arsenates.

1. Introducción

El arsénico (As) es un metaloide que se encuentra presente en el ambiente de forma natural; de hecho, la contaminación natural por As afecta a más de 70 países alrededor del mundo (Ravenscroft et al., 2009). Sin embargo, ciertos procesos antropogénicos han potenciado su liberación al ambiente, impactando al suelo, el agua, la atmósfera y, por supuesto, los seres vivos (Henke, 2009; Wenzel, 2013). En el municipio de Matehuala, San Luis Potosí, se han reportado concentraciones elevadas de As en suelos impactados por residuos metalúrgicos (Castillo et al., 2015; Castro Larragoitia et al., 1997; Manz y Castro, 1997; Martínez-Villegas et al., 2013; Razo, 2006, 2002). Dichos suelos están localizados en un predio abandonado donde hasta el año de 1965 se encontraba una planta de fundición (Castro Larragoitia et al., 1997; Manz y Castro, 1997). Por otro lado, teniendo en cuenta que el suelo es un sistema heterogéneo, en éste pueden ocurrir diversas reacciones entre el As en fase acuosa y las fases sólidas del suelo, ya sea individual o simultáneamente. Sadiq, (1997) menciona que una de las reacciones del suelo más comúnmente reportada, y tal vez la primera que ocurre, es la adsorción de As sobre los coloides del suelo, los cuales pueden ser arcillas, superficies de óxidos e hidróxidos de Al, Fe y Mn, carbonatos de calcio, y/o materia orgánica. Sin embargo, la química del As es complicada y el comportamiento del As en suelos dependerá de la composición específica del mismo. En el presente trabajo, se estudió el comportamiento del As con los reservorios y componentes de suelos de tipo calcisol que subyacen una fundición abandonada en el municipio de Matehuala, San Luis Potosí. Los resultados ampliarán el conocimiento científico respecto de la química del As en ambientes contaminados por residuos metalúrgicos y cuyo entendimiento, contribuirá para la propuesta de estrategias de remediación adecuadas para los suelos típicos de la región y su potencial aplicación a ambientes similares en México y el mundo.

1.1 Arsénico

El As es un metaloide que se encuentra presente en el ambiente de forma natural en condiciones geológicas y climáticas diversas (Ravenscroft et al., 2009) con una

concentración para la corteza terrestre estimada de 1.8 mg/kg (Kabata-Pendias, 2011).

1.1.1 Minerales de arsénico

Respecto de los reservorios más importantes de As en el ambiente, se encuentran los minerales de tipo sulfuros y tipo óxidos (Ravenscroft et al., 2009). En los minerales tipo sulfuro, el As puede formar minerales tales como oropimente (As_2S_3), realgar (As_4S_4) y arsenopirita (FeAsS); así mismo puede sustituir al azufre y quedar ocluido en minerales más comunes como la pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS) y esfalerita (ZnS) (Ravenscroft et al., 2009). Dichos minerales se forman comúnmente en zonas de actividad hidrotermal y son asociadas comúnmente con depósitos metálicos. Son minerales estables en ausencia de fuentes de oxígeno, y por lo tanto, son rápidamente oxidados por meteorización. Por otro lado, los minerales de tipo óxido no incluyen al As en su estructura, sin embargo, son considerados reservorios de As debido a su alta capacidad de adsorción sobre su superficie. En contraste con los sulfuros, los óxidos se forman en ambientes con presencia de fuentes de oxígeno, pero se transforman fácilmente en ambientes anaerobios (Ravenscroft et al., 2009).

Los minerales primarios del As se muestran en la **Tabla I**. Entre algunos otros minerales que contienen al As, se encuentran enargita (Cu_3AsS_4), cobaltita (CoAsS), nicolita (NiAs), arsenolita (As_2O_3) y claudita (As_2O_3). Sin embargo, dichos minerales ocurren frecuentemente como minerales accesorios (no mayoritarios) en depósitos minerales (Mason y Berry, 1978).

La identificación de minerales de As incluye más de 320 especies minerales, de los cuales, al igual que otras sustancias sólidas inorgánicas de As pueden ser clasificadas dentro de 5 grupos: elemental, arseniuros, arsenosulfuros, arsenitos y arseniatos (Henke, 2009). En general, los arseniuros, arsenosulfuros y otros minerales de sulfuro que contienen al As están asociados a depósitos minerales anóxicos hidrotermales y rocas metamórficas e ígneas intrusivas, que una vez expuestos al oxígeno y agua bajo o cercanos a la superficie, dan paso a la

formación de los arsenitos y arseniatos por procesos de meteorización (Henke, 2009).

Tabla I. Principales minerales de As. Modificado de Ravenscroft et al., (2009), con información de Mason y Berry (1978).

Mineral	Fórmula química	Características	Ocurrencia geológica
Arsénico	As	Nodular, metálico, gris claro a gris oscuro.	Venas hidrotermales en rocas cristalinas
Oropimente	As ₂ S ₃	Primas transparentes, o amarillo-café amarillento, de lustre resinoso.	Encontrado en mineralización hidrotermal de baja temperatura y aguas termales.
Realgar	AsS	Primas resinosos de rojo a anaranjado.	Constituyente menor en venas hidrotermales de sulfuros. Ocasionalmente encontrado con calizas y arcillas en zonas volcánicas.
Arsenopirita	FeAsS	Prismas metálicos con secciones romboides transversales. Blanco-plateado a gris plata	Es el mineral más abundante de As, formado en ambientes con temperatura media a alta, asociado con Sn, Au y minerales Ni-Co-Ag
Escorodita	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	Verde-amarillento a café verdoso, verde azulado o verde oscuro; puede ser fibroso, granular o térreo.	Mineral primario en depósitos hidrotermales. Mineral secundario en monteras de hierro, una roca oxidada intensamente cubriendo un depósito mineral.

1.1.1.1 Arsenosulfuros y sulfuros

La arsenopirita es el mineral más común en la Tierra (Welch et al., 2000). Está basada en la estructura cristalina de marcasita (FeS₂), donde la mitad de los átomos de S son reemplazados por el As (Klein et al., 2002). Como resultado de la oxidación de arsenopirita, comúnmente ocurre la precipitación de escorodita (FeAsO₄·2H₂O) y/o arseniatos amorfos de Fe(III) (Craw et al., 2003; Krause y Ettl, 1988; Williams, 2001). Dentro de este grupo se incluye también al realgar, su polimorfo alacrinita (As₈S₉) y sulfuros de As amorfos. El oropimente es un mineral arsenosulfuro relativamente común que se asocia frecuentemente a realgar en depósitos hidrotermales, rocas ígneas intrusivas, emisiones volcánicas, aguas termales, y precipitados biológicos (Henke, 2009). Entre los minerales

arsenosulfuros relativamente menos comunes se encuentran enargita (Cu_3AsS_4), cobaltita $[(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}]$ y gersdorffita (NiAsS) (Henke, 2009).

1.1.1.2 Arseniuros

Los arseniuros más comunes en la naturaleza son escuterudita $[(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3]$, *chloanthite* $[(\text{Ni}, \text{Co})\text{As}_{3-x}]$, donde $x = 0.1-1.0$, esmaltita $[(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{3-x}]$, donde $x = 0.5 - 1.0$, niquelina (NiAs), saflorita $[(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2]$, lollingita (FeAs_2), westerveldita (FeAs) y rammelsbergita (NiAs_2) (Henke, 2009).

1.1.1.3 Arsenitos

Los dos arsenitos más comunes son los polimorfos arsenolita (As_2O_3 , isométrico) y claudita (As_2O_3 , monoclinico). Ambos, pueden formarse tras la meteorización de As elemental y algunos minerales arseniuros y arsenosulfuros, tales como arsenopirita y realgar (Nordstrom y Archer, 2003). En ciertas actividades industriales como plantas generadoras a base de carbón, instalaciones de procesamiento mineral, minería del carbón o simplemente en la quema de As(0) se produce As_4O_6 gaseoso (As_2O_3), el cual puede condensar como arsenolita (Cotton et al., 1999; Meharg, 2005).

1.1.1.4 Arseniatos

De entre los minerales de As, cerca del 60 % son arseniatos (Kabata-Pendias, 2011). La mayoría de los cuales, resultan de la oxidación extensiva de As elemental, arseniuros o arsenosulfuros en la meteorización de depósitos hidrotermales y rocas metamórficas e ígneas intrusivas (Henke, 2009). De acuerdo con Henke, (2009), la formación de arseniatos de Ca, Mn, Al y Fe(III) con As inorgánico (arseniato) está favorecida en ambientes donde la presencia de As(V) es abundante. Dicha precipitación puede ocurrir de forma natural en ambientes con bajas relaciones agua-sólido y temperaturas superiores a los 100°C en zonas hidrotermales, y entre los que se incluye escorodita, annabergita, farmacosiderita, farmacolita y beudantita (Pfeifer et al., 2004).

1.1.2 Especiación acuosa del As

Los números de valencia más comunes de As son -3, 0, +3 y +5 (Henke, 2009). En el agua, el As se encuentra en dos formas principales una forma reducida, arsenito, con valencia +3; y una forma oxidada, arseniato con valencia +5 (Ravenscroft et al., 2009).

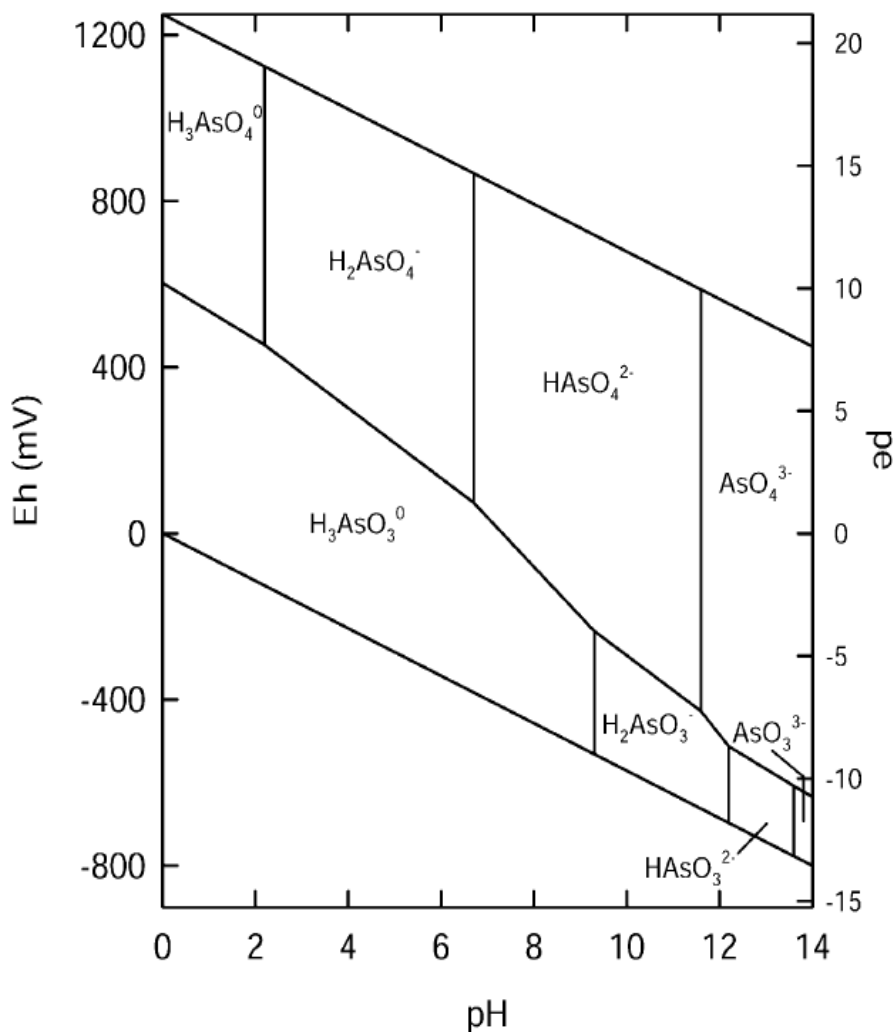


Figura 1. Diagrama Eh-pH para especies acuosas de As en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Las especies de As presentes en un medio acuoso dependen directamente de las condiciones de Eh y pH (Ferguson y Gavis, 1972). De acuerdo con la **Figura 1**, en condiciones oxidantes, la especie dominante es $H_2AsO_4^-$ a valores bajos de pH (menores a 6.9), mientras que a pH mayor, la especie $HAsO_4^{2-}$ predomina. Las especies $H_3AsO_4^0$ y AsO_4^{3-} existen en ambientes extremadamente ácidos o alcalinos, respectivamente (Smedley y Kinniburgh, 2002). La variación en la

proporción de dichas especies de arseniato en función del pH se muestra en la **Figura 2**. Bajo condiciones reductoras, a un pH menor a 9.2, predomina la especie sin carga H_3AsO_3^0 (Brookins, 1988; Yan et al., 2000) (**Figura 1**). La variación en la proporción de dichas especies de arsenito en función del pH se muestra en la **Figura 2**.

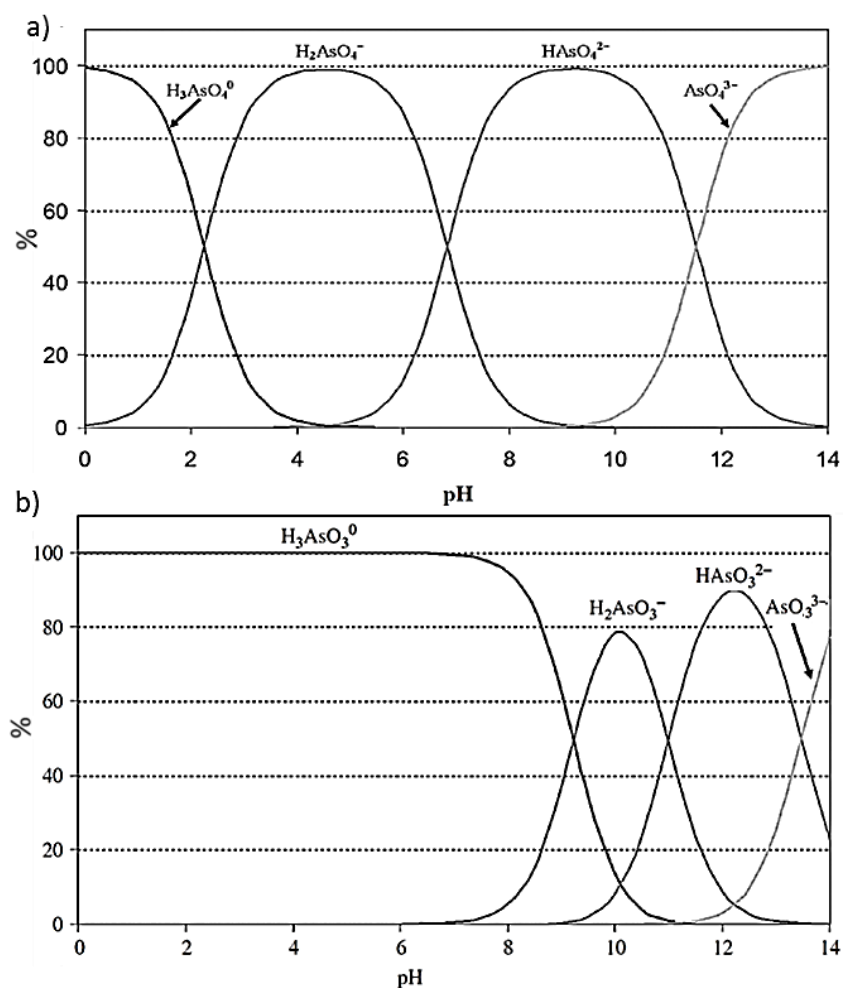


Figura 2. Diagrama de especiación de a) As(V) y b) As(III). Modificado de Henke, (2009).

La carga del ion arseniato/arsenito controla su comportamiento en el agua subterránea y en los sistemas de tratamiento de agua, debido a que los iones cargados negativamente se adsorben rápidamente sobre la superficie de óxidos metálicos, con una fuerza de sorción que depende en gran medida del pH (Ravenscroft et al., 2009) .

La actividad vegetal y microbiológica puede metilar al As(V) o As(III), formando, por ejemplo, el ácido dimetil arsénico (DMAA) y el ácido monometil arsénico (MMAA) (Cullen y Reimer, 1989). Sin embargo, las especies metiladas usualmente no son abundantes en solución acuosa con respecto a las formas inorgánicas de As (Smedley y Kinniburgh, 2002; Smith et al., 1998).

1.1.3 Arsénico en la atmósfera

El As entra a la atmósfera a través de la erosión eólica, emisiones volcánicas, volatilización a baja temperatura de suelos (principalmente por formación biológica de compuestos volátiles; Cullen y Reimer, 1989), aerosoles marinos y contaminación. El As es devuelto a la corteza terrestre a través de deposición seca y húmeda (Smedley y Kinniburgh, 2002). Las fuentes principales de contaminación de As están relacionadas a operaciones de fundición y quema de combustibles fósiles (Smedley y Kinniburgh, 2002).

1.1.4 Arsénico en suelo

El As se comporta químicamente de forma similar al fósforo en el suelo (Sadiq, 1997). En general, la química del As en el suelo es el resultado de las tendencias al equilibrio de las interacciones simultáneas o discretas de diversos factores. Dichas interacciones son afectadas por factores como la química de la solución, formación de fases sólidas, adsorción-desorción, condiciones y efectos redox, transformaciones biológicas, volatilización y el ciclo del As (Sadiq, 1997). Los cuales, dependen de las características fisicoquímicas de los componentes del suelo. En la siguiente sección, se describirán las principales características del suelo, así como de sus componentes del mismo con la intención de elucidar las características que favorecen las interacciones del As con las fases sólidas del suelo.

1.2 Suelo y fases sólidas del suelo

El suelo ha sido definido como un cuerpo natural dinámico compuesto de sólidos minerales y orgánicos, gases, líquidos y organismos vivos, el cual, puede servir como medio para el crecimiento de plantas (Brady y Weil, 2002). También, como la colección de cuerpos naturales que ocupan parte de la superficie de la Tierra, el

cual es capaz de soportar el crecimiento de plantas y que posee propiedades que son el resultado de los efectos integrados del clima y los organismos vivos, actuando sobre el material parental, condicionado por la topografía a lo largo del tiempo (Brady y Weil, 2002).

La reactividad del suelo hacia contaminantes ambientales depende, en gran medida, de unas de las partículas más pequeñas del suelo, de los coloides arcillosos y del humus (Brady y Weil, 2002). Dichos coloides, no solamente son fragmentos de roca y materia orgánica extremadamente pequeños ($<2 \mu\text{m}$), sino que son materiales altamente reactivos con superficies cargadas eléctricamente. Debido a su tamaño y forma, le otorgan al suelo una gran área de superficie reactiva. Lo que le permite al suelo actuar como un gran reactor electrostático (Brady y Weil, 2002).

1.2.1 Tipos de coloides del suelo

El suelo contiene numerosos tipos de coloides, cada uno de ellos con su composición, estructura y propiedades particulares. Los coloides más importantes del suelo pueden ser agrupados en cuatro grupos (Brady y Weil, 2002):

1.2.1.1 Arcillas cristalinas silicatadas

Poseen una estructura cristalina laminar similar a las páginas de un libro. Cada una de las láminas consiste de dos a cuatro hojas de átomos de oxígeno, silicio y aluminio cercanamente empaquetados y enlazados fuertemente (Brady y Weil, 2002).

Las arcillas silicatadas más importantes se conocen como filosilicatos (Del griego *phylon*, hoja) debido a su estructura plana laminar. Están compuestos de dos tipos de capas horizontales conocidas como tetraedros y octaedros (**Figura 3**) (Brady y Weil, 2002).

Los tetraedros consisten de dos planos de oxígenos con silicio principalmente en los espacios entre los oxígenos. El bloque principal para la capa de tetraedro es una unidad compuesta de un átomo de silicio rodeado de cuatro oxígenos, donde los oxígenos definen los ápices de un sólido geométrico de cuatro caras parecido

a una pirámide. A través de un enlace interno de cada tetraedro, cada uno compartiendo sus oxígenos basales con su vecino, dan paso a la formación de las capas tetraédricas (Brady y Weil, 2002).

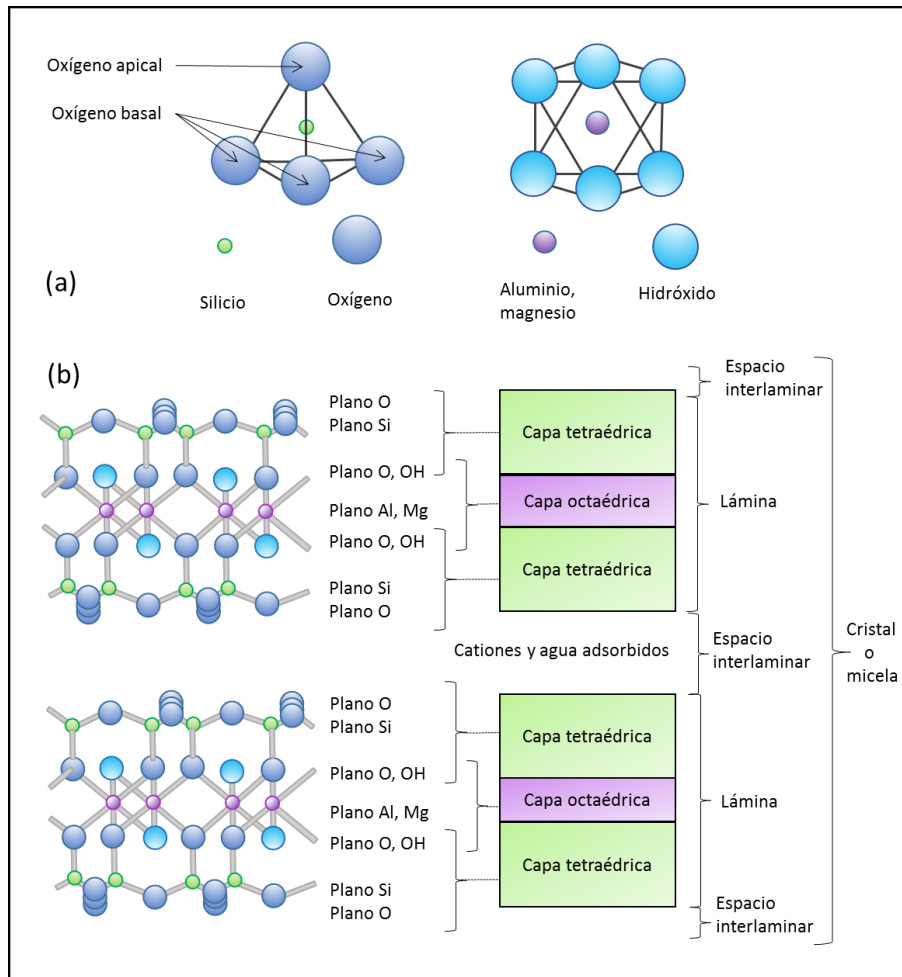


Figura 3. Modelo básico molecular y estructural de los componentes de arcillas silicatadas cristalinas. a) Tetraedro, compuesto de un ion de silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno; y octaedro, compuesto de un ion de aluminio o magnesio rodeado por seis grupos hidróxido o átomos de oxígeno. b) En las arcillas silicatadas cristalinas, cientos de tetraedros u octaedros se unen para formar bloques conectados formando capas de silicio y aluminio. Los átomos de oxígeno apicales son adyacentes a las capas tetraédricas y octaédricas. Modificado de Brady y Weil (2002).

Por otro lado, las capas de octaedros, tienen como bloque principal, seis átomos de oxígeno coordinados con un átomo central de aluminio o magnesio, formando un sólido geométrico de ocho caras. El cual, al unirse con otros octaedros, constituye una capa de octaedros. Cuando tres átomos de Mg^{2+} están coordinados

(y balanceando las cargas) con seis átomos de oxígeno/hidróxidos, entonces la capa se llama trioctaédrica, mientras que cuando los seis oxígenos/hidróxidos están coordinados con dos átomos de Al^{3+} , la capa se llama dioctaédrica. Note que dicha distinción se basa en el número de átomos metálicos requeridos para satisfacer las seis cargas negativas de los oxígenos/hidróxidos (**Figura 3**) (Brady y Weil, 2002).

Dichas estructuras laminares tetraédricas y octaédricas constituyen las unidades fundamentales de las arcillas silicatadas. Dos o más de ellas podrían estar empaquetadas en arreglos tipo sándwich con capas adyacentes enlazadas fuertemente compartiendo algunos de sus átomos de oxígeno. De hecho, el número y arreglo de capas tetraédricas (Si) y octaédricas (Al, Mg, Fe) contenidas en las unidades cristalinas o láminas, determina la clasificación de arcillas cristalinas en dos grupos principales: de tipo **1:1**, en las cuales, cada lámina contiene una capa tetraédrica y una octaédrica; y de tipo **2:1**, en donde, cada lámina posee una capa tetraédrica contenida entre dos capas tetraédricas. La naturaleza específica y la combinación de dichas capas constituyendo láminas varían de un tipo a otro y controlan las propiedades físicas y químicas exhibidas. La relación entre planos, capas y láminas se muestra en la **Figura 3** (Brady y Weil, 2002).

1.2.1.2 Arcillas silicatadas no cristalinas

De forma similar a las anteriores, están constituidas por átomos de silicio, aluminio y oxígeno fuertemente enlazados, sin embargo, no presentan láminas cristalinas ordenadas. Los dos tipos principales de arcillas silicatadas no cristalinas son el alófano y la imogolita. Este tipo de arcillas se forman principalmente a partir de ceniza volcánica, poseen una alta cantidad de cargas positivas y negativas y una alta capacidad de retención de agua. El alófano y la imogolita poseen además una alta capacidad de adsorción de fosfato y otros aniones, especialmente bajo condiciones ácidas (Brady y Weil, 2002).

1.2.1.3 Óxidos de Fe y Al

Consisten de átomos de Fe o Al coordinados con átomos de oxígeno (los cuales, están comúnmente asociados con iones de hidrógeno para formar grupos hidroxilos). Algunos, como la gibbsite (óxido de Al) y la goethita (óxido de Fe), están conformados de láminas cristalinas. Algunos óxidos de Fe y Al son no cristalinos, los cuales se forman típicamente como recubiertas sobre las partículas del suelo (Brady y Weil, 2002).

1.2.1.4 Orgánicos (humus)

En el suelo, también existen otro tipo de coloides que ni son minerales, ni tampoco son cristalinos, sino que son de tipo orgánico y se conocen como humus. Los coloides de humus consisten de cadenas complejas y anillos de átomos de carbono enlazados a átomos de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno (**Figura 4**).

Poseen altas cantidades de cargas, tanto positivas como negativas, por unidad de masa, pero la carga neta siempre es negativa y varía con el pH del suelo. La carga negativa del humus es extremadamente alta en suelos neutros y alcalinos. La **Figura 4** representa un diagrama simplificado para ilustrar los tres tipos de grupos OH^- a los cuales, se atribuye la gran cantidad de carga asociada a estos coloides (Brady y Weil, 2002).

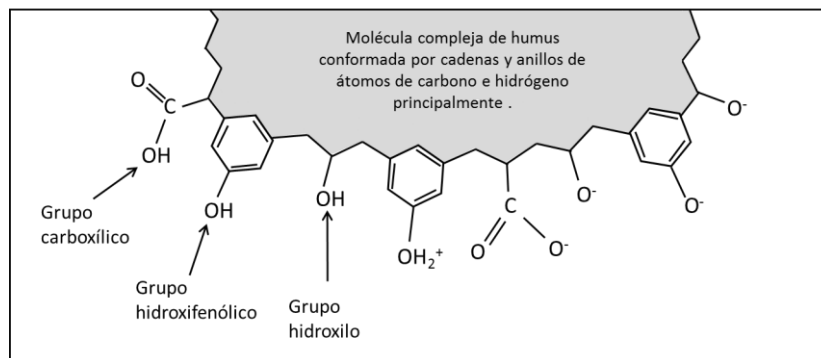


Figura 4. Diagrama simplificado de los grupos funcionales principales responsables de la gran cantidad de cargas negativas en los coloides de humus del suelo. Los grupos representados incluyen iones OH^- , los cuales pueden perder sus hidrógenos por disociación y cargarse negativamente. Los grupos fenol, carboxilo y alcohol a la derecha del diagrama se muestran disociados, mientras que a la izquierda poseen sus iones H^+ asociados. Nótese que adicionalmente, la asociación con un segundo ion de hidrógeno causa un sitio que exhibe una carga neta positiva. Modificado de Brady y Weil (2002).

Sin embargo, en ambientes áridos y semiáridos, el suelo presenta una acumulación secundaria sustancial de material calcáreo (Del latín *calcarium*; material que contiene 2 % o más de carbonato de calcio equivalente), que con frecuencia están asociados a materiales parentales altamente calcáreos (IUSS, 2007). Tal es el caso de los calcisoles, cuya definición los establece como suelos con una acumulación secundaria de material calcáreo, principalmente de depósitos aluviales, coluviales y eólicos de material meteorizado rico en bases. Los calcisoles, a su vez, presentan vegetación escasa, dominada por arbustos y árboles xerófitos y/o pastos efímeros (IUSS, 2007). El presente estudio se desarrolló en un sitio cuya clasificación del INEGI, (2004) corresponde a este tipo de suelo, por lo que, a lo largo del documento se presentarán las características típicas de los suelos, pero sobre todo, aquellas características concernientes a los calcisoles.

1.2.1.5 Calcita

La estructura cristalina de calcita (CaCO_3) está basada en grupos triangulares de CO_3 que comparten sus vértices con octaedros de CaO_6 (Alexandratos et al., 2007). De hecho, es ésta topología de vértices compartidos la que precisamente le da a la estructura de la calcita la flexibilidad que le permite el acomodo de una amplia variedad de distintos sustituyentes en su estructura (Alexandratos et al., 2007). Cabe mencionar que en un estudio efectuado por Armienta et al., (2012), en residuos mineros con alto contenido de As, en Zimapán, Hidalgo, se tiene un material, al igual que en el presente estudio, con un alto contenido de calcita, en el cual, la presencia de dicho mineral se consideró un promotor del aumento de pH y reductor de la movilidad de As, Cd, Zn, Cr, Pb, y Cu. Dichas observaciones, reportan un aumento del pH del suelo y la retención de As en suelos con contenidos abundantes de calcita.

1.2.2 Fuentes de carga sobre coloides del suelo

Existen dos fuentes principales de carga sobre los coloides del suelo: (1) hidroxilos y otros grupos funcionales sobre las partículas coloidales que pueden liberar o aceptar iones H^+ y proveer cargas negativas o positivas, y (2) desbalance de

cargas provocado por sustitución isomórfica de un catión por otro de tamaño similar pero de carga diferente en la estructura cristalina de las arcillas (Brady y Weil, 2002).

1.2.2.1 Cargas dependientes del pH

Todos los coloides, orgánicos e inorgánicos poseen cambios de carga en la superficie, asociados con los grupos OH^- , cargas dependientes del pH. Por ejemplo, la mayoría de las cargas asociadas con el humus, arcillas tipo 1:1, óxidos de hierro y aluminio y alófanos, son de este tipo (Brady y Weil, 2002). De hecho, la pequeña cantidad de carga neta que poseen los óxidos de Fe y Al (positiva y negativa) es causada por la remoción o adición de iones H^+ a los grupos en las superficies (planos) del oxi-hidróxido. La presencia de esos oxígenos y grupos hidroxilo unidos covalentemente le permite a la superficie de dichos coloides adsorber fuertemente y combinarse con ciertos aniones como el fosfato y el arseniato. La **Figura 5** muestra la estructura de gibsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, el óxido de aluminio más común.

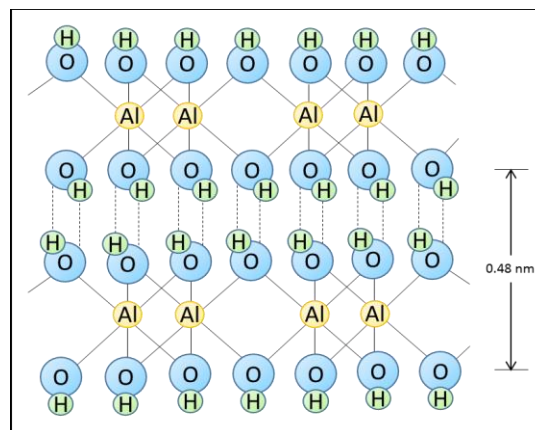


Figura 5. Diagrama simplificado de la estructura de gibsita, un óxido de aluminio común en suelos meteorizados. Esta arcilla consiste de capas octaédricas unidas por enlaces de hidrógeno. Otros minerales de óxidos poseen hierro en lugar de aluminio en las posiciones octaédricas, y sus estructuras resultan menos regulares y cristalinas que las mostradas para gibsita. El plano de la superficie de los hidróxidos unidos covalentemente, les otorga la capacidad de adsorber aniones. Tomado de Brady y Weil (2002).

El cual consiste de una serie de láminas de octaedros de aluminio unidos uno a uno por enlaces de hidrógeno entre los hidróxidos. Nótese que un plano de hidróxidos queda expuesto en las superficies superior e inferior de los cristales de

gibbsite (Brady y Weil, 2002). De forma similar, en el humus, las cargas positivas y negativas se desarrollan de acuerdo a la ganancia o pérdida de iones H^+ en los grupos OH^- (Brady y Weil, 2002), similar a lo que ocurre en los óxidos de Fe y Al y las orillas rotas de las arcillas silicatadas cristalinas.

Las cargas en las superficies de los minerales asociados a los cambios de pH en la solución, permiten definir parámetros como el punto de carga cero. El cual, está definido como el valor de pH en el cual, la densidad de carga neta superficial de un mineral es igual a cero; por lo tanto, debajo de dicho valor de pH, la superficie mineral presentará una carga neta positiva; y correspondientemente, por encima de dicho valor de pH, la superficie mineral presentará una carga neta negativa (Essington, 2004).

Además de la superficie de los minerales, las cargas dependientes del pH pueden ser generadas en los bordes de estructuras rotas de coloides del suelo pueden también generar cargas dependientes del pH (**Figura 6**).

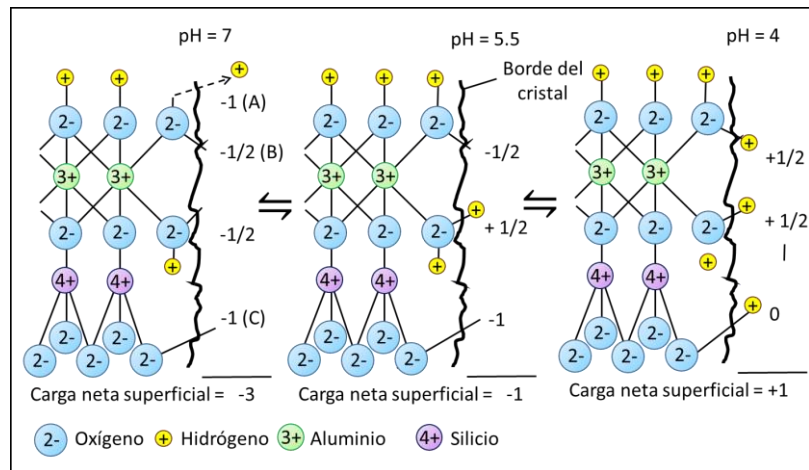
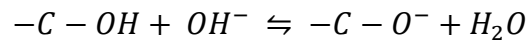
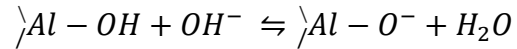


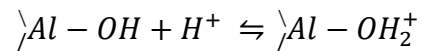
Figura 6. (Izquierda) Representación del desarrollo de cargas dependientes del pH en el borde de un cristal roto de un cristal de caolinita. Se muestran tres fuentes de carga neta negativa a pH alto: (A) una carga (-1) de la capa de octaedros que ha perdido el ion H^+ por disociación. Note que dicha disociación puede generar cargas negativas a lo largo de todo el plano de los hidróxidos, no sólo en el borde roto. (B) media carga (-1/2) de cada oxígeno octaédrico que normalmente estaría compartiendo sus electrones con otro aluminio. (C) una carga (-1) de un átomo de oxígeno tetraédrico que normalmente estaría balanceado por un enlace con otro silicio. Las figuras al centro y derecha muestran el efecto de la acidificación, incrementando la actividad del ion H^+ en solución. En la figura a la derecha todos los oxígenos en el borde tienen asociado un ion H^+ , incrementando una carga neta positiva sobre la superficie del cristal. Modificado de Brady y Weil (2002).

Los grupos OH⁻ o átomos de oxígeno están unidos a hierro o aluminio en los coloides inorgánicos y a carbono en el humus. Este tipo de fuente de carga, dependiente del pH puede dar paso a la generación de cargas positivas y negativas (Brady y Weil, 2002):

Cargas negativas:



Cargas positivas:



1.2.2.2 Cargas permanentes

En el caso de arcillas tipo 2:1, dichos cambios en la superficie son complementados por un cambio mucho mayor proveniente de la sustitución isomórfica de un catión por otro en láminas octaédricas y tetraédricas (sustitución isomórfica) (**Figura 7**). Dichas cargas, no son dependientes del pH y, por lo tanto, se conocen como cargas permanentes o constantes. Los cuales, a su vez, pueden dar origen a cargas positivas y negativas. Una carga negativa se origina en minerales donde ha ocurrido sustitución isomórfica de un ion con carga menor (por ejemplo, Mg²⁺) por uno con carga mayor (por ejemplo, Al³⁺) debido al desbalanceo de cargas negativas en los octaedros. Por otro lado, las cargas positivas tienen lugar cuando el catión sustituyente posee una carga mayor que el catión que sustituye. Por ejemplo, en una hoja trioctaédrica, hay tres iones magnesio (Mg²⁺) rodeados por oxígenos e hidroxilos, y la hoja no tiene carga. Sin embargo, si un ion Al³⁺ sustituye un ion magnesio, resultará una carga positiva (Brady y Weil, 2002).

Dichas propiedades y procesos de borde y superficie están altamente relacionadas con los procesos de adsorción, y por lo tanto, es más importante en minerales con gran área superficial, tales como arcillas, cubiertas de óxidos y algunos tipos de materia orgánica (Ravenscroft et al., 2009). En la siguiente

sección se presenta una descripción de adsorción y los procesos con los cuales se encuentra altamente relacionado cuando se refiere a las interacciones entre distintas fases del suelo.

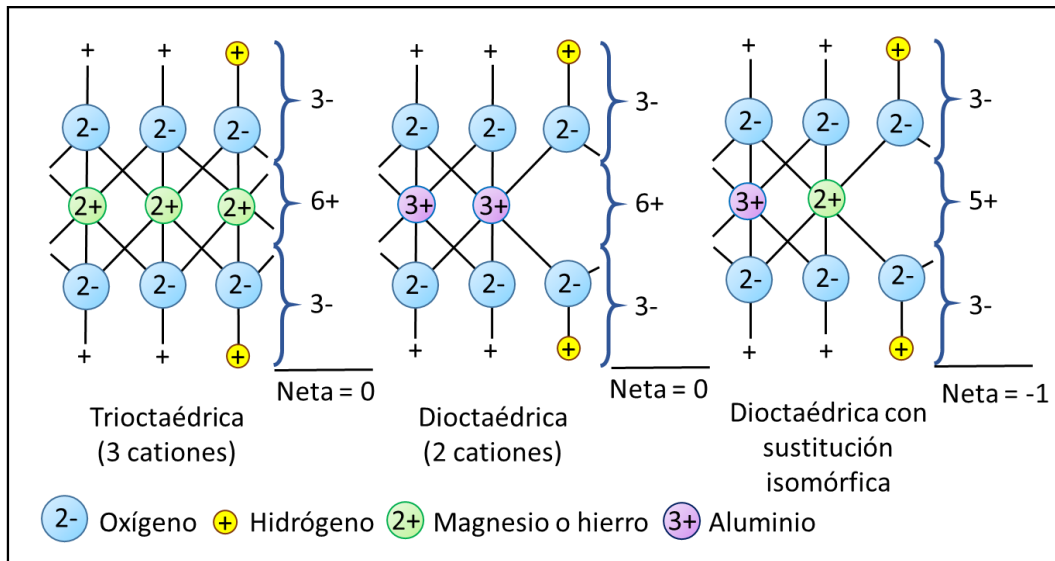


Figura 7. Diagrama del efecto de la sustitución isomórfica sobre la carga neta. Note que, para cada átomo de oxígeno, una de las dos cargas negativas está balanceada por una carga positiva, ya sea de un H^+ (formando un grupo hidroxilo) o de un átomo de Si en la capa tetraédrica (no mostrado, pero representado como +). En una lámina trioctaédrica (izquierda) tres de las posiciones octaédricas están ocupadas por un catión metálico con carga $2+$ (típicamente Fe^{2+} o Mg^{2+}). Las cargas positivas y negativas están balanceadas, por lo tanto, no hay carga neta. En una lámina dioctaédrica (centro) sólo dos de tres posiciones octaédricas están siendo ocupadas, pero en este caso, por un catión metálico con carga $3+$ (Al^{3+} es el más común). Nuevamente, las cargas positivas y negativas están balanceadas, por lo cual, no existe una carga neta. La muscovita es un ejemplo de arcilla dioctaédrica. Durante la cristalización de la lámina de dioctaedros mostrada a la derecha, un átomo Mg^{2+} está ocupando una de las posiciones normalmente ocupadas por un átomo de Al^{3+} , por lo tanto, dejando una carga neta de -1 en la lámina. Dicha carga negativa en el cristal puede ser balanceada por cationes de la solución del suelo adsorbidos sobre la superficie del cristal. Modificado de Brady y Weil (2002).

1.2.3 Sorción

La adsorción puede ser definida como la acumulación de una sustancia o material en la interface entre la superficie sólida y la solución. La adsorción puede incluir la remoción de moléculas de soluto y de solvente de la superficie sólida, y el agregado de moléculas de soluto a la superficie (Stumm, 1992). La adsorción no incluye procesos de precipitación en la superficie o polimerización (formación de pequeñas especies inorgánicas multinucleares como dímeros o trímeros) (Sparks,

2003). Adsorción, precipitación superficial y polimerización son ejemplos de sorción, un término utilizado de forma general cuando el mecanismo de retención es desconocido (Sparks, 2003). Existen ciertos mecanismos de sorción involucrando procesos físicos y químicos que pueden ocurrir sobre superficies minerales (**Figura 8**) (Sparks, 2003).

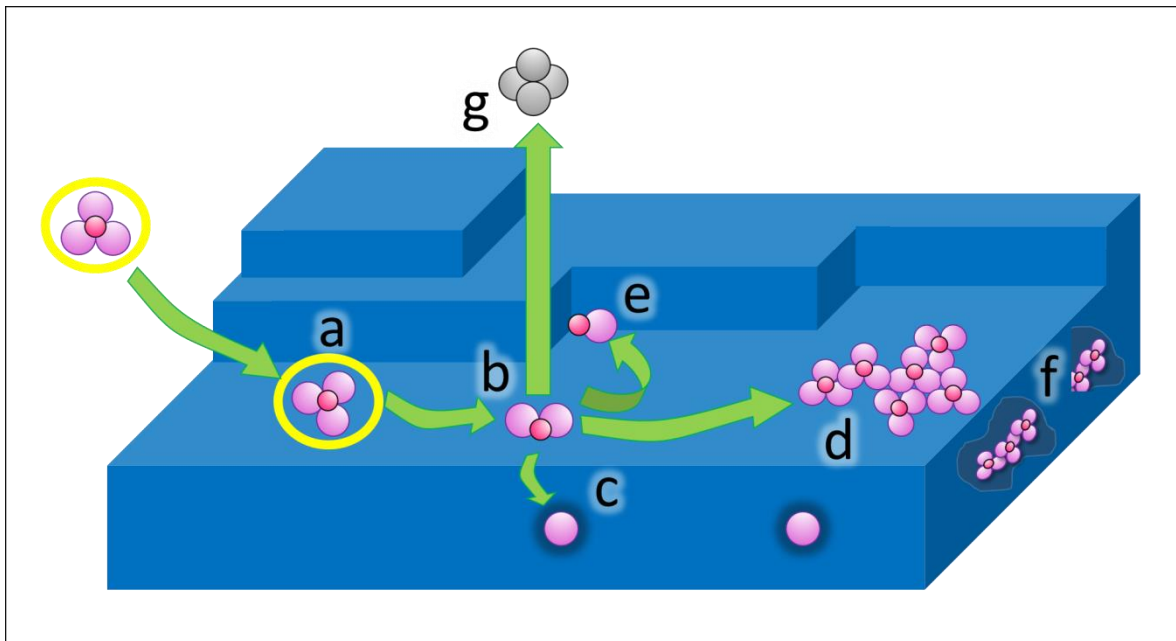


Figura 8. Mecanismos de sorción de un ion en la interfase mineral/agua: (1) adsorción de un ion mediante la formación de un complejo de esfera externa (a); (2) pérdida de agua de hidratación y formación de un complejo de esfera interna (b); (3) difusión y sustitución isomórfica dentro de la estructura cristalina (c); (4) y (5) difusión lateral rápida y formación de un polímero en superficie (d), o adsorción en un flanco (el cual, maximiza el número de enlaces del átomo) (e). Crecimiento de la partícula hacia arriba, los polímeros en la superficie terminan embebidos en la estructura cristalina (f); finalmente, el ion adsorbido puede difundirse de vuelta a la solución, ya sea como resultado de equilibrio dinámico o como producto de reacciones de óxido-reducción (g). Modificado de Charlet y Manceau (1993).

En la adsorción se involucran tanto fuerzas físicas como químicas. Entre las fuerzas físicas se incluyen las fuerzas van der Waals y procesos de complejación electrostática de esfera externa (intercambio iónico). Dichos complejos de esfera externa, se refieren, a los casos en lo que moléculas de agua rodean (hidratan) cationes y aniones en la solución; se puede referir también como el caso en que las moléculas de agua forman un puente entre el ion adsorbido y la superficie

cargada del coloide (adsorbente) para los procesos que ocurren en la interface sólido-líquido del suelo (**Figura 9**). Por lo tanto, el ion por si, mismo no está suficientemente cerca de la superficie del coloide (adsorbente) para formar un enlace con el sitio específico en la superficie. De otro modo, el ion está unido débilmente por atracción electrostática, la carga del ion hidratado oscilante balancea, el exceso de carga de signo opuesto sobre la superficie coloidal (adsorbente). Por lo tanto, los iones en complejos de esfera externa son fácilmente reemplazados por otros iones similarmente cargados (Brady y Weil, 2002).

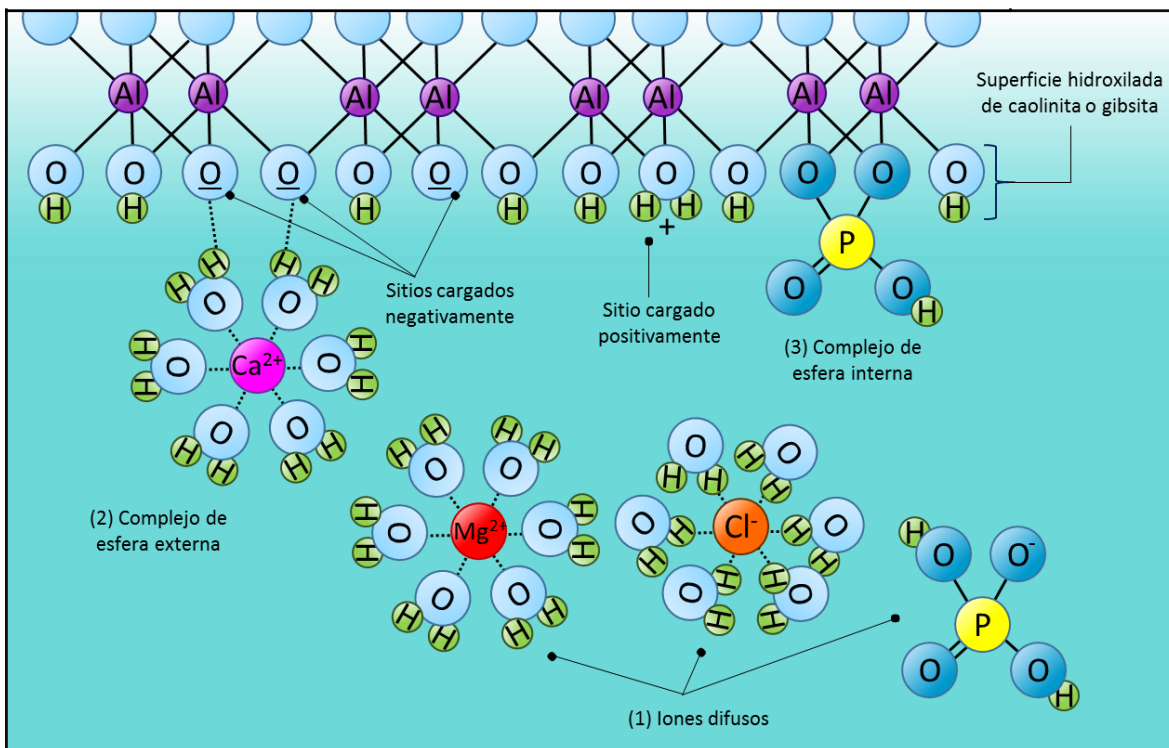


Figura 9. Diagrama representativo de adsorción de iones sobre un coloide o adsorbente por la formación de complejos de esfera interna y externa. (1) Las moléculas de agua rodean cationes y aniones difusos (tales como Mg^{2+} , Cl^- y HPO_4^-) en la solución. (2) En un complejo de esfera externa (como en el caso de ion Ca^{2+}), las moléculas de agua forman un puente entre el catión adsorbido y la superficie cargada del coloide. (3) En el caso de un complejo de esfera interna (como el ion HPO_4^- adsorbido), no intervienen moléculas de agua y el catión o anión se enlazan directamente con el átomo metálico (en este caso, aluminio) en la estructura del coloide. En este ejemplo, todas las cargas se originan por la disociación de iones H^+ de los grupos hidroxilo en la superficie. Aunque no se muestra en este ejemplo, las cargas permanentes por sustitución isomórfica al interior de la estructura de un coloide, pueden también dar lugar a adsorción de complejos de esfera externa. En otros coloides (no mostrados en este ejemplo), superficies de tetraedros de sílice cargadas forman complejos de esfera interna y externa por mecanismos similares. Modificado de Brady y Weil (2002).

Por otro lado, en los casos de formación de complejos de esfera interna, las fuerzas químicas son el resultado de interacciones de corto alcance, la cual involucra un mecanismo de intercambio de ligandos, enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno (Stumm y Morgan, 1996). Es decir, no involucra la participación de ninguna molécula de agua. Por lo tanto, se forman uno o más enlaces entre el ion adsorbido y los átomos en la superficie coloidal (adsorbente) (**Figura 9**). El reemplazo de iones en un complejo de esfera interna no puede ser reemplazado fácilmente por otro ion debido a que este tipo de adsorción implica enlaces fuertes que dependen de la compatibilidad natural de los iones específicos y del sitio de adsorción en la superficie coloidal (Brady y Weil, 2002).

1.2.3.1 Adsorción de arsénico sobre los minerales del suelo

La adsorción es considerado uno de los procesos clave respecto del control de la movilidad y disponibilidad de arseniato y arsenito en el ambiente (Sø et al., 2008), incluso, la adsorción de As sobre oxi-hidróxidos de Fe y Mn es considerada como la más importante y, por lo tanto, es la más difundida como el mecanismo que controla la movilidad y determina su liberación en el agua subterránea (Di Benedetto et al., 2006). Las propiedades de ciertos minerales que pueden adsorber As, se muestran en la **Tabla II**.

Los iones arseniato y arsenito pueden ser adsorbidos sobre superficies cargadas positivamente a través de la formación de complejos de esfera interna donde el átomo de As forma un enlace con los oxígenos que forman parte de la estructura cristalina o a través de la formación de complejos de esfera externa, donde las cargas parciales negativas de las moléculas de agua que se encuentran acomplejando al ion arseniato o arsenito, forman enlaces electrostáticos con la superficie de los minerales del suelo. A continuación, se describe las interacciones que pueden ocurrir entre el As y las superficies del suelo.

De acuerdo con Dixit y Hering (2003), la adsorción de As(V) sobre ferrihidrita y goetita depende del pH y de la concentración de As en solución. Para altas

concentraciones de arseniato, la adsorción sobre ferrihidrita y goetita disminuye continuamente desde pH 4 a pH 10. Sin embargo, a condiciones iniciales bajas, la adsorción de arseniato se vuelve uniforme sobre ferrihidrita por arriba de pH 8. Sin embargo, ante la presencia de sílice, la adsorción de As(III) decrece sobre la ferrihidrita en un rango de pH entre 4 y 10 incluso hasta un 35%, así como también decrece la adsorción de As(V) por encima de pH 6 hasta un 60% (Swedlund y Webster, 1999). Dicho efecto puede ser contrarrestado parcialmente por Mg y en particular Ca, el cual, aumenta la adsorción de As(V) sobre ferrihidrita a pH 9 (Smith y Edwards, 2005; Wilkie y Hering, 1996).

Tabla II. Propiedades de adsorción de algunos minerales comunes. Modificado de Ravenscroft et al. (2009). Con información de Langmuir (1997).

Mineral	Área superficial (m²/g)	Densidad de sitios superficiales (nm⁻²)	pH* (Punto de carga cero)
Sílice (amorfo)	53-292	4.2-12	3.5-3.9
Calcita	-	-	8.5-10.8
Gibsita [α -Al(OH) ₃]	120	2-12	9.84-10.0
Birnesita (α -MnO ₂)	180	2-18	1.5-2.8
Pirolusita (β -MnO ₂)	-	-	4.6-7.3
Ferrihidrita [Fe(OH) ₃]	250-600	20	8.5-8.8
Goetita [α -Fe(OH) ₃]	45-169	2.6-16.8	5.9-6.7
Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	1.8	5-22	4.2-6.9
Caolinita	10-38	1.2-6.0	≤2-4.6
Ilita	65-100	0.4-5.6	-
Montmorillonita (sódica)	600-800	0.4-1.6	≤2-3
Muscovita			6.6
Materia orgánica (humus)	260-1300**	2.3**	2***

*Valor de pH en el cual, el punto de carga es cero

**Material de humus

***Efluente de algas y aguas residuales (bacterias).

Adicionalmente, el As puede adsorberse sobre óxidos de Al amorfos, tal como fue demostrado por Goldberg (2002), quien obtuvo una adsorción del 100% de As(V)

en un rango de pH de 3 a 9. Sin embargo, la masa de As adsorbido sobre óxidos de aluminio es menor que el adsorbido sobre óxidos de Fe (Goldberg, 2002).

Luego del agotamiento de Fe reactivo, las formas reactivas dominantes del suelo están controladas por los niveles reactivos de Ca en suelos ricos en minerales como calcita y yeso; y por lo tanto, pueden controlar la concentración de As en agua, pero debido a su alta solubilidad (arseniatos de calcio, por ejemplo), este mecanismo no limita la concentración de As a niveles aceptables (Román-Ross et al., 2006).

De acuerdo con Sørensen (2011) en condiciones reductoras, el arsenito no se adsorbe sobre calcita. Mientras que, en condiciones oxidantes, el arseniato puede adsorberse sobre su superficie. La estructura cristalina de calcita está basada en grupos triangulares de CO_3 que comparten sus vértices con octaedros de CaO_6 . Esta topología de vértices compartidos es precisamente la que le da a la estructura de calcita esa flexibilidad que permite el acomodo de una amplia variedad de distintos sustituyentes (Alexandratos et al., 2007). La adsorción y coprecipitación de As(V) con calcita, fue evaluada a través de Espectroscopía Extendida de Absorción de Rayos X de Estructura Fina (EXAFS por sus siglas en inglés) por Alexandratos et al. (2007), dando como resultado, que el proceso de adsorción ocurre a través de la formación de complejos de esfera interna de As(V) compartiendo las equinas con octaedros de Ca. Mientras que el fenómeno de coprecipitación de As(V) ocurre al sustituir los sitios de ion carbonato en la estructura cristalina. Así mismo, Román-Ross et al. (2006) demostró que existe una transición entre el proceso de remoción de As por calcita que va de la adsorción a la coprecipitación en relación al aumento en la concentración, donde la formación de una solución sólida con calcita, puede tener un papel importante en la retención de migración de contaminantes en sistemas donde calcita puede precipitar como una suspensión fina de partículas (Fuller y Davis, 1987).

De acuerdo con Armienta et al., (2012), la calcita posee un efecto sobre la movilidad de los metales y metaloides tóxicos en el suelo como resultado de la neutralización de la posible generación de drenaje ácido de mina (DAM) y la

precipitación de carbonatos metálicos de baja solubilidad, además de otorgarle al medio, un pH neutro, favoreciendo la precipitación de hidróxidos de Fe que retienen al As, Sb y otros metales que se encuentren presentes.

Por otro lado, la presencia ubicua de arcillas en los suelos, sedimentos y rocas en los sistemas ambientales, puede contribuir a la retención de As a través de adsorción. De acuerdo con Goldberg (2002), la adsorción de As(V) y As(III) sobre caolinita, illita y montmorilonita posee una tendencia similar a la de los óxidos de Fe, aunque, la masa de As adsorbida es mucho menor para todos los casos. En el caso arcillas del tipo 2:1 como la muscovita, que es una arcilla del grupo de las micas de grano fino con una carga negativa superficial fuerte (Brady y Weil, 2002) con mayor afinidad a adsorber cationes, no es posible inferir procesos de adsorción de As o aniones en general sobre su superficie.

En casos como en el del presente estudio (ver descripción del sitio de estudio), donde los suelos pueden presentar un alto contenido de yeso (mayor de 70 %); y teniendo en cuenta el hecho de que tanto el grupo arseniato como el grupo sulfato, tienen la misma geometría (un tetraedro con un átomo central de As o S rodeado de 4 átomos de O) el reemplazo de ion sulfato (SO_4^{2-}) (del yeso) por un arseniato (AsO_4^{3-}) es factible cuando el yeso precipita en presencia de As. Dado que lo anterior requiere de la compensación de carga, el ion arseniato requiere del enlace de un protón adicional (Fernández-Martínez et al., 2006). Dicho reemplazo se ve favorecido en valores de pH alcalino ($6.8 < \text{pH} < 11.6$) donde el ion arseniato se encuentra monoprotonado (**Figura 2**). Dicho mecanismo fue propuesto por Fernández-Martínez et al. (2006, 2008) quienes demostraron la sustitución isomórfica de arseniato por sulfato en la estructura del yeso midiendo la expansión del volumen de la celda unitaria a través de técnicas de difracción de rayos X y neutrones (**Figura 10**), cuyo mecanismos fue posteriormente confirmado por Lin et al. (2013).

1.2.3.2 Formación de fases sólidas de As en suelos

El entendimiento de los procesos de formación de fases sólidas de As en los suelos tiene una alta relevancia dado que dicho proceso puede influir directamente

sobre las concentraciones de As en solución. El Bassam et al. (1975), reportó, por ejemplo, que el As puede combinarse con hidróxidos de Fe y Al para formar nuevos compuestos, mientras que algunos otros investigadores (Kabata-Pendias, 2011; Norrish, 2012; Woolson et al., 1971) especulan que lo más común se refiere a arseniatos de Fe y Al en suelos ácidos. En suelos alcalinos, y dada la similitud respecto de su solubilidad, $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ (todos de ellos, fases cristalinas), pueden formarse (Sadiq, 1997).

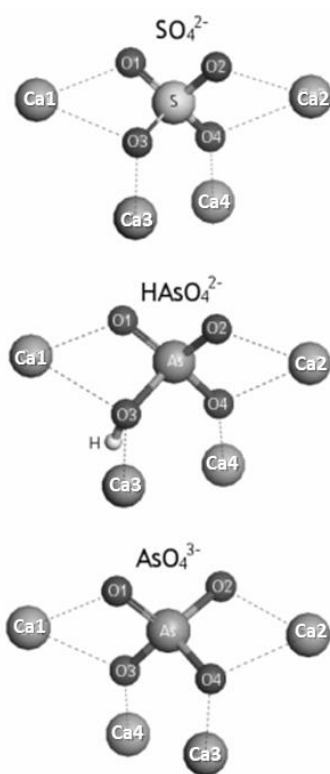


Figura 10. Modelo atómico de SO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , y su relación con Ca dentro de la estructura de yeso. Tomado de Fernández-Martínez et al. (2008).

1.3 Identificación de la mineralogía de arsénico en suelos

En el presente estudio, se quiere identificar la mineralogía de As en las muestras de suelo. Una de las aproximaciones más comunes para la determinación de fases en una mezcla en forma sólida, como es el caso de un análisis de suelo; es a través de métodos instrumentales donde se evalúa la interacción entre la muestra y fuentes energéticas (campos electromagnéticos, como fotones,

partículas cargadas, átomos y neutrones), comúnmente en forma de haz (D'Amore et al. 2005).

Por ejemplo, a través de técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se obtiene información acerca de la morfología, superficie y composición elemental de la muestra, es un análisis relativamente rápido con un mínimo de preparación de la muestra (en este caso, suelo); sin embargo, no es posible realizar la identificación de dichas fases minerales. Dicha deficiencia lo que podría complementarse con el uso de técnicas como Difracción de Rayos-X (DRX) para la identificación de los minerales presentes, sin embargo, representa una desventaja para las fases minoritarias y para fases amorfas. Es por ello que en casos como en el presente estudio en donde las fases de arsénico de interés se encuentran dentro de las fases minoritarias del suelo, el uso de técnicas como la Espectroscopia de Absorción de Rayos X (XAS), mediante radiación sincrotrón permitirá elucidar las fases de As presentes en el sitio.

A continuación, se muestra una breve descripción de las técnicas utilizadas en el presente estudio.

1.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite la observación y caracterización de materiales heterogéneos tanto orgánicos como inorgánicos en una escala nanométrica a micrométrica (Goldstein et al., 2012). La popularidad de los análisis MEB radica en la facilidad para obtener imágenes de superficies de una amplia variedad de materiales (Goldstein et al., 2012).

En un análisis por MEB, el área o volumen a analizar se irradia con un haz de electrones enfocado finamente y el cual, puede ser barrido en un ráster sobre la superficie de un espécimen para formar imágenes o puede ser estático para obtener un análisis en una posición específica (Goldstein et al., 2012). Los tipos de señales producidos por la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger y rayos X característicos (Reimer, 1998). Estas señales se obtienen de volúmenes

específicos de emisión dentro de la muestra y pueden ser usados para examinar características de la muestra tales como topografía, cristalografía, composición, etc. Las señales de imagen de mayor interés son las de electrones secundarios y electrones retrodispersados porque varían principalmente por el resultado de diferencias en la topografía de la superficie (Goldstein et al., 2012). Por otro lado, la información composicional de la muestra, puede obtenerse con un detector de silicio dopado con litio para energía dispersiva, el cual permite el registro de líneas características de rayos X (Goldstein et al., 2012). El proceso de generación de rayos X característicos inicia con la extracción de un electrón de los niveles atómicos cercanos al núcleo para formar un espacio vacío. De este estado excitado, un electrón de un nivel superior presenta una transición para ocupar el espacio vacío del nivel cercano al núcleo (Ngo, 1999). La espectroscopía de energía dispersiva (EDS) es la herramienta de análisis químico más utilizada frecuentemente. Posee distintas ventajas entre las que se encuentran un acceso relativamente sencillo ya que se encuentra comúnmente asociado a equipos de MEB, además de que el análisis se efectúa en minutos y los espectros son fácilmente interpretados por los expertos, además de que posee una buena resolución espacial. Por otro lado, una de las limitantes de esta herramienta corresponde a que proporciona información estrictamente atómica y no molecular (Ngo, 1999). Sin embargo, una aproximación de la composición de la muestra y sus proporciones puede obtenerse a través de una comparación entre el número de conteos de un elemento en la muestra con el número de conteos de un estándar de composición conocida (normalmente un elemento puro) es posible realizar un análisis cuantitativo (Reimer, 1998).

1.3.2 Difracción de rayos X

En la técnica de difracción de rayos X de polvos, un haz monocromático (de una sola frecuencia) de rayos X se dirige a una muestra pulverizada dispersa en un soporte, y la intensidad de la difracción se mide a medida que el detector se mueve a diferentes ángulos. El patrón obtenido es característico del material de la muestra y se le puede identificar comparándolo con una base de datos de patrones (Atkins y Jones, 2006). La ecuación central para analizar los resultados

de un experimento de difracción es la ley de Bragg (Atkins y Jones, 2006); la cual establece ciertas relaciones entre el ángulo de difracción, la longitud de onda y el espacio interplanar. Todos los planos con índices de Miller iguales son paralelos y se encuentran espaciados equidistantemente entre sí. Por lo tanto, cada plano en un conjunto (hkl) puede ser considerado como objeto de dispersión separado. El conjunto es periódico en dirección perpendicular a los planos y la distancia repetida en esta dirección es igual a la distancia interplanar d_{hkl} . La difracción de un conjunto de objetos equidistantes es únicamente posible para un ángulo específico. Los posibles ángulos, θ , están establecidos en la ley de Bragg, la cual se deriva geoméricamente en la **Figura 11** (Pecharsky y Zavalij, 2008):

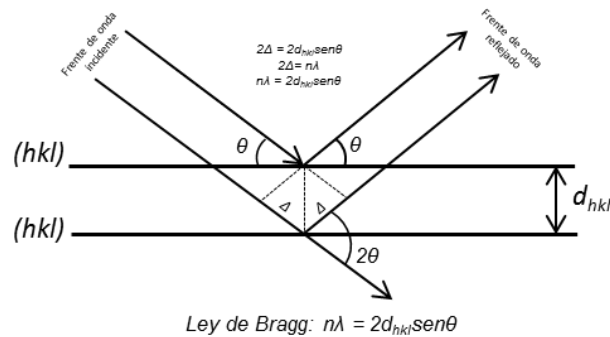


Figura 11. Ilustración geométrica de la Ley de Bragg. Tomado de Pecharsky y Zavalij (2008).

Considérese un frente de ondas incidente con vectores de propagación paralelos, los cuales forman un ángulo θ con los planos (hkl) en una reflexión, el frente de onda reflejado consistirá también de ondas paralelas, las cuales forman el mismo ángulo θ con todos los planos. Las diferencias del camino recorrido entre dos pares de ondas, reflejados antes y después en ambos casos por planos vecinos, Δ , son determinadas por la distancia interplanar como $\Delta = d_{hkl}\text{sen}\theta$. La diferencia total de camino recorrido es 2Δ , y la interferencia constructiva se observa cuando $2\Delta = n\lambda$, donde n es un entero y λ es la longitud de onda del frente de onda incidente. Este análisis geométrico resulta en la ley de Bragg que se muestra en la **Ecuación 1** (Pecharsky y Zavalij, 2008):

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{Ec. 1})$$

El entero n se conoce como el orden de reflexión. En muestras cristalinas, la ley de Bragg se cumple dado que los átomos se encuentran ordenados periódicamente, por lo que es posible obtener información sobre la estructura cristalina de la muestra.

El análisis de DRX permite así, identificar las fases minerales cristalinas en una muestra, incluso si ésta está compuesta por una mezcla de fases minerales. En cuyo caso es posible obtener una estimación de la cuantificación de cada una de las fases presentes a través del método de relación de intensidad de referencia, el cual, se describe brevemente a continuación.

1.3.2.1 Método de Relación de Intensidad de Referencia (RIR)

El método de Relación de Intensidad de Referencia (RIR) es un método usado para análisis cuantitativos en análisis de difracción de rayos X. El método RIR se basa en las relaciones de intensidad (RIR o establecidas experimentalmente entre los picos más fuertes de difracción en la fase examinada y un material estándar de referencia (Pecharsky y Zavalij, 2008). El material de referencia más común es el corindón y su pico correspondiente es (113). La relación de intensidad de referencia es referido para una mezcla 50:50 (wt.%) del material con corindón (Pecharsky y Zavalij, 2008).

La ecuación general (**Ecuación 2**) para un análisis cuantitativo basado en un estándar interno (Alexander y Klug, 1948) es:

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} = k \frac{X_{\alpha}}{X_{\beta}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde α es la fase a ser determinada, β es la fase estándar y k es la constante de calibración derivada de un gráfico de $I_{(hkl)\alpha} / I_{(hkl)\beta}$ vs X_{α}/X_{β} (Connolly, 2010).

El análisis de RIR en X'Pert HighScore trabaja en relación a los valores de RIR (o I/I_c); y determina la estimación de las fracciones en masa de las fases identificadas. Este método es conocido como el método normalizado de RIR y fue publicado por Chung, (1974). La normalización usada en este método asume que la suma de todas las fases identificadas es 100 %. Lo que significa que no hay

fases cristalinas sin identificar ni fases amorfas en la muestra, por lo que los resultados semicuantitativos pueden ser obtenidos sólo bajo estas condiciones. Si no están identificadas todas las fases, el resultado representa una buena estimación de las fracciones relativas en masa (Degen et al., 2014). La concentración X de la fase α está calculada por la **Ecuación 3** (Degen et al., 2014):

$$X_a = \frac{I_{(hkl)a}}{RIR_a I_{(hkl)a}^{rel}} = \left[\frac{1}{\sum_{j=1}^n (I_{(hkl)'j} / RIR_j I_{(hkl)'j}^{rel})} \right] \quad (\text{Ec. 3})$$

Los valores de RIR están basados en la relación de la altura neta del pico de la línea más fuerte ($I^{rel} = 100\%$) de la fase y de la línea más fuerte del corindón medido con radiación $\text{CuK}\alpha$ en una mezcla de porcentajes de pesos iguales (Degen et al., 2014).

En este caso, entonces es posible obtener una estimación de la composición individual de cada una de las fases minerales presentes en una mezcla, lo que representa una ventaja cuando se trata de identificar las variaciones entre la composición relativa de las fases presentes para estudios de evolución de muestras al ser sometidas a algún procedimiento fisicoquímico, por ejemplo, o cuando se quiere medir la variación de la composición relativa de las fases en suelos con composiciones relativas conocidas como resultado de algún tipo de perturbación antropogénica.

1.3.3 Radiación sincrotrón

Las fuentes de radiación sincrotrón son las fuentes de radiación de rayos X más potentes. Tanto como el brillo del haz así como la coherencia de las ondas electromagnéticas generadas son excepcionalmente altas. La potencia de salida del sincrotrón excede a los tubos convencionales de rayos X por varios órdenes de magnitud. Enormes cantidades de energía son almacenadas en anillos sincrotrón en una órbita circular (**Figura 12**), donde haces de electrones acelerados o positrones se mueven en una órbita circular, controlados por un campo magnético, a velocidades relativistas (Pecharsky y Zavalij, 2008). En el sincrotrón italiano

Elettra, un sincrotrón de tercera generación, los electrones circulan en el anillo cerca de la velocidad de la luz proporcionando una alta intensidad, radiación ultra brillante que va desde la región del infrarrojo hasta los rayos X. Esto, dado que atraviesa distintos dispositivos magnéticos como onduladores, *wigglers*, e imanes de curvatura. Los haces de radiación son colectados en sistemas ópticos a vacío y se propagan a través de distintas líneas hasta alcanzar estaciones experimentales donde un arreglo de distintas técnicas analíticas y de procesamiento se encuentra disponible. La luz resultante, es 10^{10} veces más brillante que la proporcionada por fuentes convencionales (Elettra-Sincrotrone Trieste, 2011).

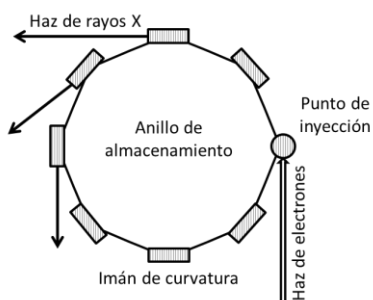


Figura 12. Diagrama esquemático de una ilustración de una fuente de rayos X a partir de imanes de curvatura. Los electrones deben ser periódicamente inyectados al anillo para reponer las pérdidas que ocurren durante la operación normal. Modificado de Pecharsky y Zavalij (2008)

Una de las aplicaciones que pueden darse a la radiación de luz sincrotrón corresponde a técnicas relacionadas a la espectroscopia de absorción de rayos X para el estudio de distintos materiales como se muestra a continuación.

1.3.4 Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

De acuerdo con Alejandro Figueroa (2009), la espectroscopía de absorción de rayos X se basa en la medición de la absorción de fotones en función de la energía del haz en la cercanía de un borde de energía correspondiente a la energía correspondiente a un nivel energético dado. Un espectro típico de absorción de rayos X se muestra en la **Figura 13** para el caso de un átomo aislado y para cuando el átomo se encuentra dentro de una estructura. Se distinguen tres regiones en el espectro (Alejandro Figueroa, 2009).

- i) Región del pre-borde: se refiere a las transiciones electrónicas con absorción de energía menor que la energía de ligadura. Esto ocurre cuando un átomo absorbente posee estados desocupados o parcialmente desocupados por debajo del nivel de Fermi (parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto). Tales transiciones tienen menos probabilidades y, por lo tanto, producen solamente pocas oscilaciones en el espectro de absorción. La posición exacta del pico depende de los detalles del estado de oxidación, tipo de simetría del sitio (octaédrica, tetraédrica, etc.) y de la naturaleza del enlace (Alejandro Figueroa, 2009);
- ii) Borde de absorción: región caracterizada por un aumento abrupto de la absorción cuando la energía absorbida resulta suficiente para extraer electrones del átomo absorbente (Alejandro Figueroa, 2009);
- iii) Transiciones para los estados del continuo: corresponden a la absorción de fotones con energías mayores que la energía de ligadura atómica, de manera que ocurren transiciones para estados del continuo, no localizados en el átomo absorbente y el exceso de energía es cargada por el fotoelectrón en forma de energía cinética. Esta región se subdivide en dos:
 - iii.i) la región XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy): está comprendida en la región de hasta 50 eV por encima del borde de absorción, sobre esta región suele haber variaciones intensas de la absorción (Alejandro Figueroa, 2009). El espectro XANES trabaja en la región donde la longitud de onda del fotoelectrón es del orden de las distancias interatómicas y, por ello, su camino libre medio es lo suficientemente largo como para que le ocurran dispersiones múltiples y transiciones a estados desocupados, siendo rico en información cristaloquímica del átomo absorbente, como el estado de oxidación, la densidad de estados desocupados y la estructura cristalina en que está inmerso el átomo absorbente (Alejandro Figueroa, 2009).

iii.ii) Región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure): Se le llama así a la absorción en energía que ocurre en la región entre 50 hasta 1000 eV por encima del borde de absorción y que presenta oscilaciones más suaves en la absorción (estructura fina). Esta estructura fina posee información precisa sobre la estructura atómica local alrededor del átomo absorbente. En esta región, el camino libre medio del fotoelectrón es corto y las dispersiones múltiples se vuelven menos probables. Esto hace que las contribuciones más importantes al espectro EXAFS generalmente involucren sólo dos átomos, un absorbente y un retrodispersor, dando lugar a la dispersión simple. Sin embargo en casos los caminos de dispersión múltiple pueden tener contribuciones relevantes como para ser tenidas en cuenta en el análisis de los espectros (Alejandro Figueroa, 2009).

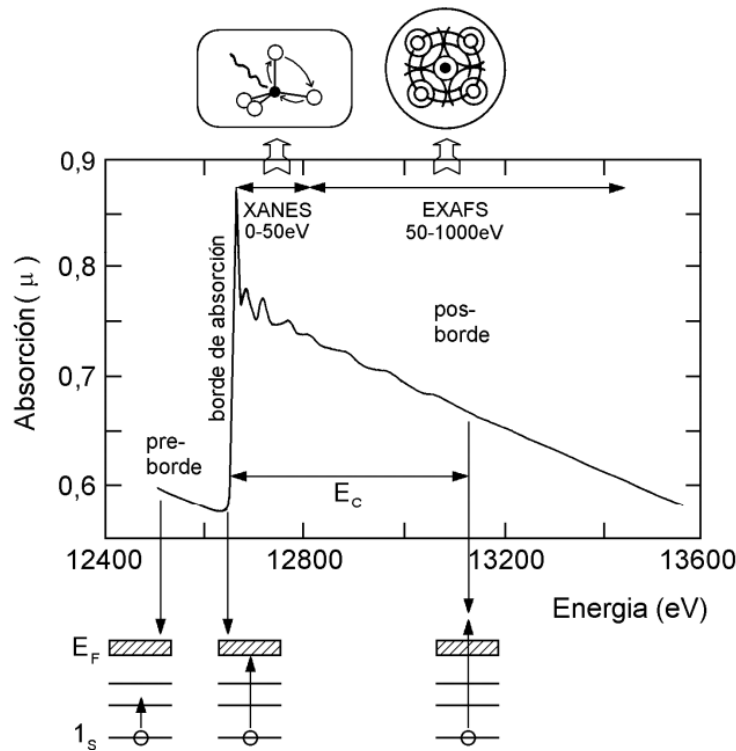


Figura 13. Representación esquemática de un espectro de absorción de rayos X (borde K del Se) y las transiciones electrónicas que corresponden a esas características básicas del espectro. Tomado de Alejandro Figueroa (2009).

1.3.4.1 Espectroscopía Extendida de Estructura Fina de Absorción de rayos X (XANES)

El espectro XANES proporciona información física y química del entorno local de un dado elemento, por ejemplo, de la simetría local alrededor del átomo absorbente a través de la comparación directa con espectros de referencia. En este sentido, el espectro XANES se considera como una impresión digital de la estructura tridimensional local. El espectro XANES permite determinar la coordinación, simetría y geometría del entorno, el estado de oxidación, los niveles de ocupación de orbitales, entre otras posibilidades. En el presente estudio, los análisis de XANES se realizaron en la línea XAFS del sincrotrón italiano Elettra, la cual está dedicada a la espectroscopía de absorción de rayos X. Instalada sobre una fuente magnética de curvatura y diseñada para cubrir un amplio rango energético de 2.4 a 27 keV (Alejandro Figueroa, 2009). Similarmente como ocurre para otras técnicas, la interpretación de un espectro de XAS de un material puede realizarse a través de comparación de espectros de estándares de referencia. En este caso se mostrará un tratamiento estadístico que puede aplicarse a dicho análisis, y el cual se muestra a continuación.

1.3.5 Análisis mediante el ajuste de combinación lineal (ACL)

El ajuste de combinación lineal, es un método de análisis para la interpretación de XANES o datos EXAFS utilizando estándares de referencia. Este método establece que los datos de una muestra desconocida pueden explicarse como una superposición lineal de los datos de dos o más referencias. El resultado del ACL es la fracción de cada referencia en la muestra analizada, así como la incertidumbre del análisis (Ravel, 2014). La forma de efectuar este análisis es a través de un “encaje combinatorio” donde el conjunto de referencias se compara con los datos de la muestra en todas las combinaciones posibles, dando como resultado varias combinaciones ordenadas por los parámetros estadísticos del ajuste más cercano a los datos de la muestra. Se considera que el ajuste más cercano a los datos de la muestra es aquel cuyo valor del factor de combinación “R”, es el número más pequeño de todas las combinaciones (Kelly et al., 2008).

1.4 Especiación

Las técnicas mencionadas anteriormente pueden ser consideradas como técnicas de especiación que se utilizan para evaluar la complejidad química y el comportamiento de contaminantes en el ambiente y en sistemas biológicos. Tal como en el presente estudio, donde se pretende evaluar la mineralogía de As en las muestras de sustrato. Es importante mencionar, que la importancia ambiental de este tipo de análisis reside en el uso de la especiación como herramienta para la determinación precisa de riesgos ecológicos y a la salud humana referentes a las especies metálicas descubiertas y cuantificadas en un sitio y así, direccionar este tipo de conocimiento hacia el diseño, selección, optimización y monitoreo de estrategias de remediación, en casos donde sea necesario (D'Amore et al., 2005). Es importante mencionar que la definición de especiación se refiere a la forma química de un analito, por ejemplo el estado de oxidación, los átomos o moléculas a los cuales se encuentra unido, o las fases minerales con las cuales se encuentra asociado (Davidson, 2013). Ure (1991) re definió el término especiación en tres clases:

- (i) Especiación clásica, considerando una forma química específica. Por ejemplo, Cr^{III} vs. Cr^{VI} o mercurio inorgánico vs. monometil-mercurio.
- (ii) Especiación funcional, las especies están definidas por su papel. Por ejemplo, especies disponibles para las plantas.
- (iii) Especiación operacional, las especies están definidas por los agentes empleados para extraerlas. Por ejemplo, especies solubles en EDTA 0.05 mol L^{-1} , o metales liberados por una extracción secuencial.

1.5 Movilidad de arsénico

La movilidad de los elementos en el suelo, es resultado de la reactividad química de dicho elemento con la matriz del suelo, por lo tanto, la movilidad depende de la especie y del sitio en cuestión (Jurinak y Tanji, 1993). En condiciones normales del suelo, la solubilidad, movilidad y biodisponibilidad del As está influenciada por procesos de adsorción-desorción con oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn; minerales tipo arcilla, carbonatos (en condiciones oxidantes) y minerales sulfuros (bajo

condiciones reductoras) (Cullen y Reimer, 1989; Sadiq, 1997). Sin embargo, minerales secundarios tipo arseniato pueden controlar la solubilidad de As cuando éste se encuentra en una concentración tal que excede la capacidad de los sitios disponibles para enlaces de ligandos y la concentración de arseniatos y cationes metálicos disueltos excede el producto de solubilidad de los minerales arseniatos (Drahota et al., 2009).

Uno de los ambientes en donde el As se encuentra de forma abundante es el relacionado con actividad industrial donde ocurren procesos de fundición de Pb, Cu, Sn, Co, Au y Ag (Fernández-Martínez et al., 2008). Tal es el caso de la presente investigación, que corresponde a un sitio contaminado resultado de la intensa actividad minero metalúrgica en el municipio de Matehuala, al norte de San Luis Potosí, México (el sitio se describe en la siguiente sección).

Tal como lo menciona Razo (2006), las principales fases portadoras de elementos potencialmente tóxicos (EPT), entre ellos el As, emitidas en los procesos de fundición corresponden a óxidos y sulfatos. Sin embargo, es importante considerar que la dispersión de metales en este tipo de industria no es exclusiva propiamente del proceso de fundición, sino que se presenta también durante el transporte y almacenamiento de la materia prima (Razo, 2006), que consiste principalmente de concentrados de sulfuros metálicos (Clevenger et al., 1991; Spear et al., 1998). Los cuales, tendrán a bien la generación de residuos con propiedades físicas y químicas que dependen considerablemente de la mineralogía del yacimiento, del proceso de extracción, de las condiciones de disposición y del clima del sitio (Razo, 2006). En este sentido, la disposición y manejo tanto de la materia prima, pero sobre todo de los residuos, representa una fuente potencial de contaminación elementos potencialmente tóxicos en los ambientes minero-metalúrgicos en el territorio mexicano. La **Figura 14** muestra un breve modelo conceptual que muestra las etapas de generación de residuos importantes para el presente estudio, así como el tipo de residuo con potencial de ser originada para cada una de las etapas mencionadas. De izquierda a derecha se muestra la generación de los residuos a partir de la materia prima, entre las que se incluyen actividades de manejo, almacenamiento y transporte del concentrado mineral **Figura 14** en

donde se tiene una generación potencial de residuos tipo sulfuro así como sulfosales de Cu-Sb. La siguiente etapa está constituida por el proceso de fundición y los procesos de neutralización de efluentes ácidos típicamente generados en este tipo de actividad industrial (**Figura 14**) con potencial de generación de trióxido de As, yeso, arseniatos metálicos (Ca, Fe, Cu, Na) y oxi-hidróxidos de Fe. Por último, la meteorización de los residuos mineros y metalúrgicos provenientes de las primeras dos etapas una vez que han sido depositados y abandonados en el sitio (**Figura 14**) con potencial de generar arseniatos metálicos (Ca, Fe, Cu, Na), oxi-hidróxidos de Fe y sales de Pb-As-Fe.

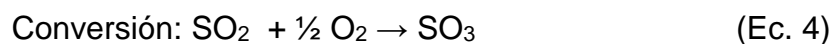


Figura 14. Etapas de generación de residuos relacionados con la actividad minero metalúrgica de relevancia para el presente sitio de estudio.

Específicamente en la primera etapa de transporte y almacenamiento de la materia prima, los minerales portadores de As como la arsenopirita (FeAsS) son procesados como materia prima causando la liberación de altas cantidades de As al ambiente en forma de arseniatos o arsenitos (Charlet et al., 2001; Sadiq, 1997). Yu et al., (2014) mencionaron que en un esfuerzo por controlar la contaminación por polvos de As_2O_3 y vapores con alto contenido de As, en procesos de tostación directa de minerales de As, la tostación directa fue reemplazada por tostación alcalina agregando NaOH o NaCO_3 (Liang et al., 2006; Wu, 1998; Zhu y Kou, 2002). La adición de dichos compuestos alcalinos, además de la posible adición de sales fundentes como el cloruro de sodio (Moore, 2013) podrían favorecer la formación de minerales de arseniato de sodio en el residuo del proceso metalúrgico.

De hecho, en procesos metalúrgicos de fundición, ocurre generación de residuos ácidos (ácido sulfúrico) resultado de procesos de lavado de gases (óxidos de As y azufre) y exhalaciones provenientes de los hornos de fundición (Zhu et al., 2014).

De forma general, el proceso de producción de ácido sulfúrico a partir de gases de exhalación de fundición ricos en SO₂ ocurre en dos etapas (Davenport et al., 2002):



En la primera etapa ocurre la oxidación de SO₂ a SO₃ con oxígeno haciendo pasar el gas sobre un lecho catalizador en un convertidor. En la segunda etapa se realiza la absorción de SO₃ por contacto en contracorriente del gas producido en el paso anterior con ácido sulfúrico al 98-99 % en una torre de absorción donde el SO₃ reacciona con el agua para producir ácido sulfúrico (Padilla Durán, 2013).

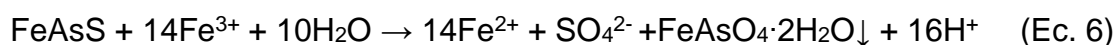
Comúnmente, dichos residuos ácidos, son tratados con cal y sales de hierro (Mohan y Pittman Jr., 2007). De acuerdo con Swash y Monhemius (1995), durante el proceso de neutralización de ácido sulfúrico, a través de la adición de un exceso de cal, los aniones sulfato se combinan con cationes de calcio para formar yeso (CaSO₄·2H₂O), removiendo la mayoría de iones sulfato de la solución. Así, ciertas actividades industriales de fundición de minerales generan una gran cantidad de lodos de yeso con alto contenido de As producido en la neutralización de soluciones ácidas (Fernández-Martínez et al., 2008). Frecuentemente, este yeso se encuentra asociado a arseniatos de calcio (Charlet et al., 2001). De hecho, la precipitación de arseniatos de calcio se ha reportado en estudios de laboratorio que tratan de simular la adición de cal y sales de hierro a efluentes industriales (Swash y Monhemius, 1995; Zhu et al., 2014) para analizar el tipo de arseniatos que precipitan a tales condiciones; entre los que se ha observado la formación de haidingerita (Bothe y Brown, 1999a; Nishimura y Robins, 1998), farmacolita (Rodríguez-Blanco et al., 2007) y guerinita (Bothe y Brown, 1999a), entre otros. Incluso, con relaciones entre yeso y dichos arseniatos, como el caso de Rodríguez-Blanco et al. (2007), quienes reportaron que en presencia de As, a 25 °C y pH neutro, tiene como resultado la precipitación de cristales de farmacolita (CaHAsO₄·2H₂O) sobre la superficie de yeso.

Por otro lado, dicho tratamiento con cal, ha sido reportado como el método más común para el tratamiento de residuos industriales (Bothe y Brown, 1999b) y tiene como resultado la formación de compuestos de arseniatos de calcio con variadas estequiometrias, grados de hidratación, estabilidad, estructura cristalina, hábito cristalino y otras propiedades (Nishimura y Robins, 1998). De acuerdo con Zhu *et al.* (2006) la estructura de dichos precipitados de arseniato de calcio depende del pH y de la relación Ca/As.

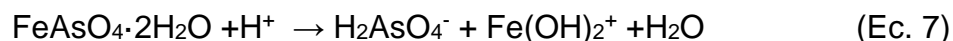
Adicionalmente, y no exclusivo de la industria metalúrgica, el proceso de ablandamiento de agua utilizando cal (Henry y Heinke, 1999; Weber, 1979) para la remoción de iones metálicos divalentes, principalmente Ca^{2+} y Mg^{2+} a través de la precipitación de CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tiene también, como resultado la precipitación de arseniatos de calcio como subproductos.

En sitios mineros y suelos contaminados, se ha identificado una combinación entre As(V) adsorbido sobre óxidos de hierro y/o coprecipitado como alguna de las formas de arseniatos de hierro, resaltando la importancia de la presencia de los óxidos de hierro en dichos ambientes (Morin y Calas, 2006). La relación Fe/As de los materiales que contienen al As tiende a indicar el tipo de proceso que toma lugar (Paktunc *et al.*, 2003). Bajas relaciones Fe/As (1-1.5 w/w) son encontradas estequiométricamente en minerales comunes de arseniatos de hierro, por ejemplo, escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), arsenosiderita ($\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), farmacosiderita [$\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$], y yukonita [$\text{Ca}_7\text{Fe}_{11}(\text{AsO}_4)_9\text{O}_{10} \cdot 24.3\text{H}_2\text{O}$]. Valores altos de relaciones Fe/As son propuestos a favorecer adsorción de As(V) sobre óxidos de Fe (Paktunc *et al.*, 2003).

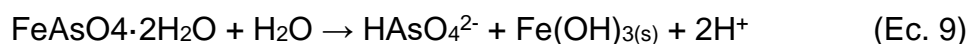
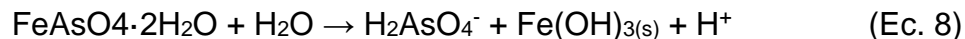
La escorodita, al igual que otros minerales de Fe pueden formarse también en ambientes con temperatura ambiente (< 50 °C) en sitios de meteorización de residuos mineros y sitios de oxidación de depósitos sulfurosos minerales y de carbón (Henke, 2009). Particularmente, la escorodita es un mineral secundario producto de la oxidación de arsenopirita, a través de la siguiente reacción (**Ecuación 6**):



La scorodita, puede disolverse congruente o incongruentemente, dependiendo del valor de pH (Harvey et al., 2006). La disolución congruente, liberando concentraciones equimolares de As y Fe, ocurre a pH bajo de acuerdo con la siguiente reacción (**Ecuación 7**) (Dove y Rimstidt, 1985):



A valores altos de pH, scorodita se disuelve incongruentemente, formando hidróxido de hierro y oxianiones arseniato (H_2AsO_4^- o HAsO_4^{2-}) de acuerdo a lo descrito por Zhu y Merkel (2001) en las **Ecuaciones 8 y 9**:



De acuerdo con Swash y Monhemius (1994), scorodita puede ser producida en procesos de precipitación hidrotermal a temperaturas mayores a 150 °C o por neutralización controlada a 95 °C a presión atmosférica (Demopoulos et al., 2003; Filippou y Demopoulos, 1997; Singhania et al., 2005, 2006). De acuerdo con Haffert et al., (2010), la precipitación de scorodita aparentemente limita la concentración máxima de As en un amplio rango de pH para ambientes estudiados en su investigación.

Sin embargo, pueden haber excepciones en ambientes donde el sistema químico está dominado por fases de As menos oxidado As(III) como arsenolita, donde el As disuelto puede incrementarse en aguas moderadamente ácidas debido a la alta solubilidad de arsenolita (Haffert y Craw, 2008). Dando lugar a la precipitación casi inmediata de scorodita, reemplazando localmente a arsenolita, donde el As(III) es oxidado por el oxígeno atmosférico (Haffert y Craw, 2008).

1.6 Sitio de estudio

El presente trabajo se realizó con muestras de sustrato colectadas en un terreno abandonado en la ciudad de Matehuala (**Figura 15**). Cabe mencionar, que en el presente estudio, se determinó utilizar la palabra *sustrato*, para generalizar la

heterogeneidad del sitio; ya que durante la colecta, se observaron, además de los suelos, muestras cuya apariencia corresponde a escombros de construcción (**Figura 16**).

El municipio de Matehuala, se localiza en la Zona Altiplano del Estado de San Luis Potosí, aproximadamente a 195 km al norte de la capital del Estado. De acuerdo con información del INEGI (2009) posee una población total de 91 522 habitantes; un clima seco semicálido y un rango de precipitación que va de 300 a 500 mm. En el terreno donde se colectaron las muestras de sustrato (**Figura 16**), se realizaron actividades metalúrgicas de fundición como parte de las actividades del Distrito Minero Santa María de la Paz, la fundición estuvo en operación durante el periodo 1905-1965 (Castro Larragoitia et al., 1997; Gámez Rodríguez, 2014). El mineral procesado era proveniente de las minas de Villa de la Paz para la obtención de Ag, Au y Pb (Gámez Rodríguez, 2014). Consistió de vetas hidrotermales Ag-Pb-Zn y mineralización tipo skarn de Cu-Au (Castro Larragoitia et al., 1997) y poseía sulfuros como pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2) y bornita (Cu_5FeS_4) (Castro Larragoitia et al., 1997); además de sulfosales de Cu-Sb (Megaw, 1999; SEMIP, 1992).

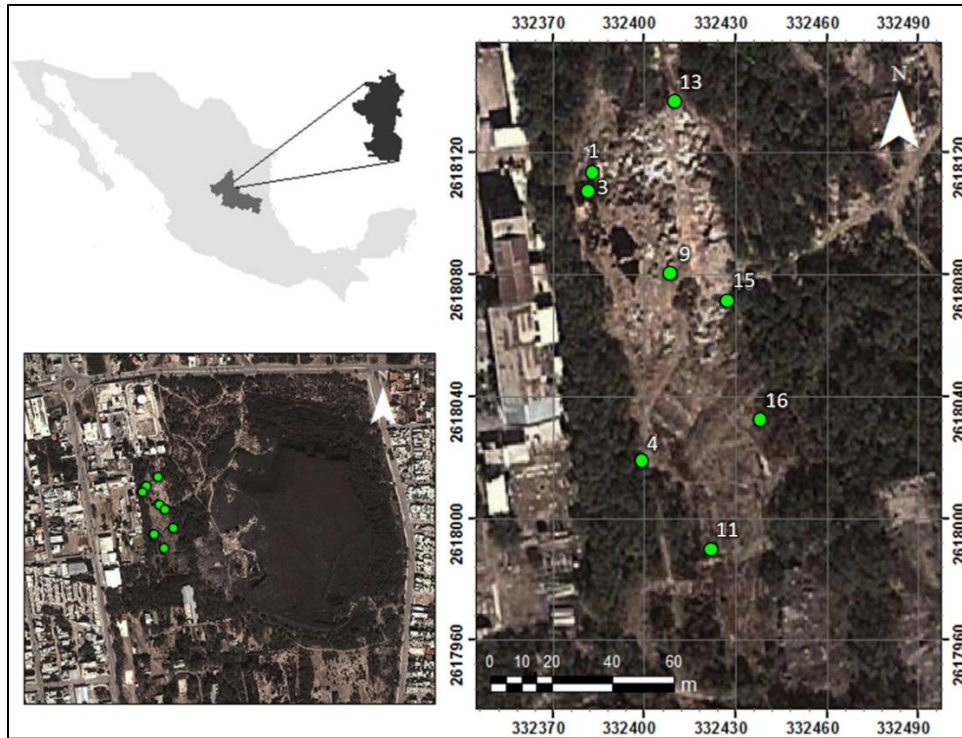


Figura 15. Mapa de ubicación del terreno de la fundición abandonada y los puntos exactos de colecta de las muestras de sustrato.



Figura 16. Fotografías actuales del terreno de la antigua planta de fundición de Matehuala, San Luis Potosí. Se observa la demolición del sitio y el abandono del escombros en el sitio (Colección personal).

La **Tabla III** muestra la caracterización de las 14 muestras de sustrato, construida a partir de información reportada por Martínez-Villegas et al. (2013) (pH, CE, potencial redox, As, Ca, Cd, Fe, Pb) y Cordero-Vázquez et al. (2016) (contenido de arena, limo y arcilla). Las muestras poseen valores de pH que van de pH neutro a ligeramente alcalino con valores de 6.96 a 9.2, siendo la muestra 1P la que posee el valor más bajo y la muestra 9S la que posee el valor más alto. La

conductividad eléctrica contiene valores que van de 0.048 mS/cm para la muestra 4S y de hasta 1.427 mS/cm para la muestra 1S. Los valores correspondientes al potencial óxido-reducción se encuentran en un rango de 141 mV, cuyo valor corresponde a la muestra 9S y de hasta 237.5 mV para la muestra 1S. Las concentraciones de As presentan valores que varían en un rango de 280 mg/kg para la muestra 4S y de hasta 43 080 mg/kg para la muestra 1S. Dichos valores se encuentran por encima de la concentración de referencia total de As establecida en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para suelos de uso industrial, cuyo valor es igual a 260 mg/kg. El contenido de calcio se encuentra en un rango de 85 690 a 171 240 mg/kg para las muestras 9S y 13S, respectivamente. El valor más alto reportado para cadmio corresponde a la muestra 1P con un total de 1430 mg/kg, mientras que en las muestras 3S, 3P, 4S, 9P y 11P no se detectó la presencia de dicho elemento. Las muestras 1S, 1P, 15S, 15P, 16S y 16P sobrepasan la concentración de referencia total para cadmio establecida en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para suelos de uso industrial correspondiente a 450 mg/kg. Los valores reportados para hierro van desde 25 710 mg/kg para la muestra 3S, mientras que nuevamente, la muestra 1S posee el valor más alto registrado con 56 690 mg/kg. Finalmente, los valores reportados en la literatura del contenido de plomo van de 590 mg/kg para la muestra 9P y de 38 390 mg/kg para la muestra 1S. De acuerdo con la concentración de referencia total para plomo para suelos de uso industrial (800 mg/kg), once de las muestras sobrepasan dicho valor, dos de las muestras presentan concentraciones menores y en una de las muestras, no se determinó. Las muestras 1S, 13S, 13P, 16S y 16P poseen una textura franco arenosa (Arena 50-70, limo 0-50, arcilla 0-20) (**Tabla III**); las muestras 4S, 9P y 11P poseen una textura arcillosa (Arena 0-45, limo 0-40, arcilla 40-100) (**Tabla III**); las muestras 15S y 15P una textura areno francosa (Arena 70-86, limo 0-30, arcilla 0-15) (**Tabla III**); la muestra 1P una textura franco limosa (Arena 20-50, limo 74-88, arcilla 0-27) (**Tabla III**), la muestra 3S una textura franco arcillo arenosa (Arena 45-80, limo 0-28, arcilla 20-35) (**Tabla III**); y finalmente, la muestra 3P una textura franco arcillosa (Arena 20-45, limo 15-52, arcilla 27-40) (**Tabla III**).

Las clases texturales de cada muestra se ilustran claramente en el triángulo de textura de la **Figura 17**. Algunas de las cuales, concuerdan con las texturas reportadas para una región cercana a la zona de estudio establecidas en la carta edafológica F-14-A-25 (CETENAL, 1972) y su punto de verificación número 16 (con profundidades 0-20 y 20-35 cm) ubicado aproximadamente a 4 km al sureste de la zona de estudio. Dicho punto de verificación, posee una textura migajosa arcillosa para la profundidad 0-20 cm (**Tabla IV**); que corresponde a la textura determinada para la muestra 3P de este estudio y una textura migajosa arcillosa arenosa para la profundidad 20-35 cm, a sí mismo identificada en la muestra 3S de este estudio.

Tabla III. Caracterización de las muestras de sustrato de la fundición abandonada en Matehuala.

Muestra	pH	CE (mS/cm)	ORP (mV)	As	Ca	Cd	Fe	Pb	Arena	Limo	Arcilla
						(mg/kg)				%	
1S	7.12	1.427	237.5	43080	94950	1240	56690	38390	55.8	36.72	7.48
1P	6.96	0.5115	226.75	33100	116110	1430	27990	14760	42.52	54	3.48
3S	8.32	0.0715	173	1060	139190	0	25710	2340	64.36	6	29.64
3P	8.77	0.061	163	1570	149370	0	27040	3320	29.08	38	32.92
4S	8.94	0.048	146	280	168040	0	25850	810	36.36	24	39.64
9S	9.2	0.078	141	8700	85690	210	34060	13420	N.D.	N.D.	N.D.
9P	9.07	0.053	149	1380	161790	0	28950	590	25.08	32.72	42.2
11P	8.68	0.052	158	830	159890	0	27810	690	16.36	34	49.64
13S	9.17	0.069	161	2700	171240	120	25870	3650	70.52	18	11.48
13P	8.88	0.128	163.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	66.36	20	13.64
15S	8.36	0.568	179	31650	141550	770	36950	13190	75.8	20.72	3.48
15P	7.59	0.639	226	35530	130720	1180	40260	14470	75.08	20	4.92
16S	8.85	0.059	158	14430	134940	530	41790	15480	56.52	24	19.48
16P	7.39	0.257	203	25710	120200	810	55820	24450	58.36	26	15.64

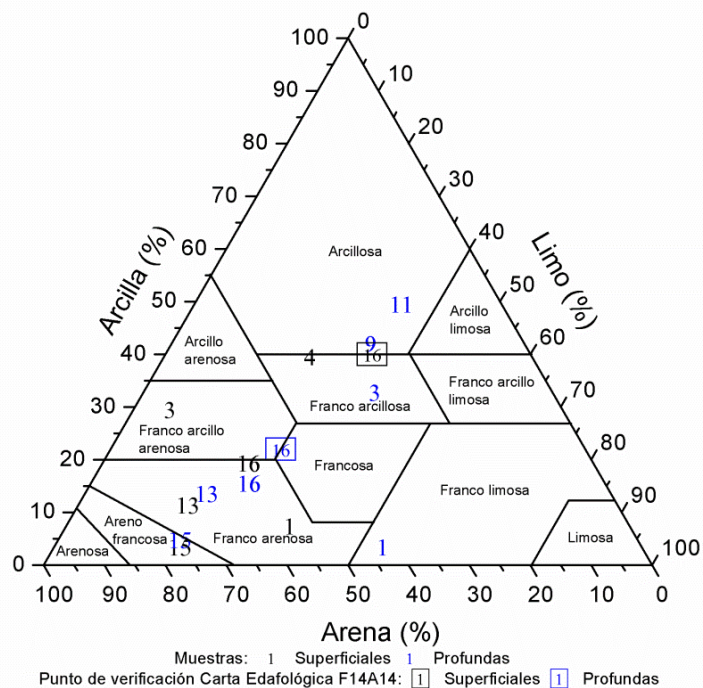


Figura 17. Clasificación textural de las muestras analizadas en el presente estudio y los puntos de referencia de la carta edafológica carta edafológica F14A14 Matehuala (CETENAL, 1972). Modificada de Cordero-Vázquez, (2016).

Tabla IV. Informe de campo y datos analíticos de los puntos de verificación No. 16 de la carta edafológica F14A14 Matehuala. Modificado de CETENAL (1972).

INFORME DE CAMPO															
Punto de verificación	Espesor horizonte A (cm)	Reacción al HCl	Textura	Forma	Tamaño del agregado	Desarrollo	Color seco	Color húmedo	Denominación	Tipo de suelo					
16	35	Fuerte	Media	Bloques angulares	Media (11-20mm)	Moderado	7.5YR 7/2 Gris rosáceo	5YR 5/2 gris rojizo	Ócrico	Xerosol cálcico					
DATOS ANALÍTICOS															
Punto de verificación	Profundidad (cm)	% Arcilla	% Limo	% Arena	Clasificación textural	Color seco	Color húmedo	CE (mmhos/cm)	pH agua 1:1	% Mat. orgánica	Na	meq/ 100g			ppm
16	0-20	40	34	26	Migajosa-arcillosa	7.5YR 7/2 Gris rosáceo	5YR 5/2 Gris rojizo	<2	7.7	2.40	0.48	1.38	26.27	1.25	1.53
16	20-35	22	28	50	Migajosa-arcillosa-arenosa	5YR 7/2 Gris rosáceo	7.5YR 5/2 Café	<2	7.7	1.63	1.61	0.83	26.25	1.25	0.20

De acuerdo con Salazar Amador (2017), y como resultado de un análisis clúster (**Figura 18a**) y de componentes principales (**Figura 18b**), las muestras se separan en tres grupos de acuerdo con el nivel de contaminación que presentan. Así, las muestras pertenecientes al primer grupo, compuesto por las muestras 11P, 9P, 13S, 4S, 3P y 3S; presentan el nivel de contaminación más bajo (De 280 a 2700 mg/kg de As) y ausencia de yeso; mientras que el segundo grupo formado por las muestras 16P, 16S, 15P, 15S, y 1P; presentan un mayor grado de contaminación (De 14430 a 35530 mg/kg de As) y presencia de yeso de 0 a 43 %; finalmente, el tercer grupo que comprende a la muestra 1S con el nivel máximo de contaminación (43080 mg/kg de As) y 70 % de yeso. Dicha clasificación por grupos de acuerdo con su nivel de contaminación, se observa de izquierda a derecha en la **Figura 18b** quien atribuye dicha clasificación particularmente y en orden de importancia al contenido de As, Cd, ORP, Pb, CE y Fe, así como Al contenido de limo en las muestras.

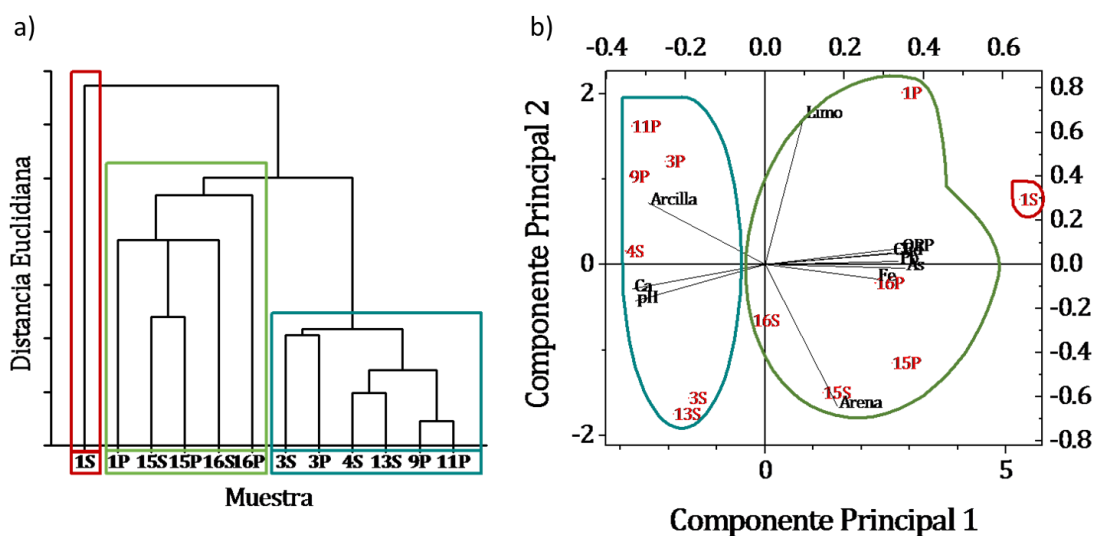


Figura 18. a) Agrupación de las muestras en tres grupos como resultado del análisis clúster. b) Análisis de Componentes Principales mostrando de izquierda a derecha, las muestras menos contaminadas y las muestras más contaminadas. Tomado de Salazar Amador, (2017).

Adicionalmente, en el estudio de Salazar Amador (2017) se presentaron los resultados de las pruebas de movilidad de As realizadas a algunas de las muestras de la presente investigación (1S, 1P, 4S, 15S, 15P, 16S y 16P), las

cuales, fueron evaluadas a través de un procedimiento de Extracción Química Secuencial (EQS). Salazar Amador (2017) concluyó que el As se encuentra tanto en fracciones geoquímicas vulnerables a los cambios del medio ambiente (soluble, intercambiable y extraíble) así como en la fracción residual. Siendo ésta última la que contiene la mayor concentración relativa de As en las muestras y lo cual se asocia a la muy probable presencia de arseniatos de plomo poco solubles como la beudantita y arseniatos de hierro como la bukovskyita y la paraescorodita. Así mismo, Salazar Amador (2017) sugiere una presencia probable de fases solubles tales como farmacolita, la haidingerita, la clinoclasa y la weilita responsables de la movilidad de As en el sitio.

Objetivo

Caracterizar mineralógicamente muestras de sustrato recolectadas en una fundición abandonada, identificar sus fases de arsénico y generar un modelo conceptual que explique la presencia de las mismas en el sitio.

Objetivos específicos:

1. Determinar la mineralogía de las muestras de sustrato en bulto por difracción de rayos X.
2. Identificar la presencia de filosilicatos en las muestras por difracción de rayos X.
3. Cuantificar la presencia de óxidos de hierro por el método citrato-bicarbonato-ditionito.
4. Establecer la relación del arsénico con las fases mayoritarias del sustrato y los óxidos de hierro.
5. Observar las fases mayoritarias en las muestras por microscopía electrónica de barrido acoplada a EDS.
6. Identificar las fases de arsénico a través de XANES, análisis de combinación lineal y microscopía electrónica de barrido.
7. Generar un modelo conceptual que explique la naturaleza de las fases minerales de arsénico.
8. Clasificar las muestras de sustrato en grupos de acuerdo a la naturaleza de sus fases de arsénico.
9. Comparar los productos de solubilidad de las fases minerales de arsénico presentes.

Hipótesis

En los suelos de la fundición abandonada, el arsénico se encuentra presente en forma de minerales secundarios como arseniatos metálicos de hierro, calcio, sodio.

2. Materiales y métodos

2.1 Toma de muestras

Con la intención de identificar los minerales de As presente en los suelos de la fundición, se analizaron un total de 14 muestras que fueron colectadas en un estudio previo por Martínez-Villegas et al. (2013). El número total de muestras colectadas por Martínez-Villegas et al. (2013) supera el número de muestras seleccionadas para su análisis en el presente trabajo, sin embargo, se seleccionaron aquellas muestras con la mayor concentración de As con la intención de obtener una mejor señal de respuesta cuando las muestras fueran sometidas a las distintas técnicas analíticas. Las muestras constaron de muestras superficiales tomadas de 0 a 5 cm y muestras profundas tomadas de 5 a 30 cm, etiquetadas con la letra S y P respectivamente. Las muestras se etiquetaron como 1S y 1P; 3S y 3P; 4S; 9S y 9P; 11P; 13S y 13P; 15S y 15P; 16S y 16P. La **Tabla V** muestra las coordenadas geográficas de la ubicación exacta del sitio de colecta de cada una de las muestras (Martínez-Villegas et al., 2013).

Tabla V. Ubicación espacial de los puntos de muestreo. Elaborada con información de Martínez-Villegas et al. (2013).

Muestra	Superficial	Profundo	Coordenadas UTM	
	(0-5 cm)	(5-30 cm)	X	Y
1	1S	1P	332383	2618114
3	3S	3P	332381	2618107
4	4S	-	332399	2618019
9	9S	9P	332409	2618080
11	-	11P	332422	2617990
13	13S	13P	332410	2618137
15	15S	15P	332427	2618071
16	16S	16P	332438	2618032

2.2 Determinación de óxidos de hierro

Siguiendo la metodología modificada de Mehra y Jackson (1958), se pesaron 5 g previamente tamizado (malla 270; $\varnothing = 0.06$ mm) en un tubo de centrifuga de 100 ml y se agregaron 40 ml de citrato de sodio 0.3 M y 5 ml de NaHCO_3 1 M. Se agitó

el tubo para mezclar los reactivos y se colocó en baño maría de 75 a 80 °C por algunos minutos agitando con una varilla de vidrio cuidando no superar los 80 °C para evitar la descomposición del ditionito y la posible formación de FeS. Cuando la temperatura de la suspensión alcanzó la temperatura deseada (75 - 80 °C), se agregó 1 g de Na₂S₂O₄ e inmediatamente después se agitó durante 1 min, después intermitentemente durante 5 min. Posteriormente, se agregó una segunda porción de Na₂S₂O₄ y se continuó la agitación intermitente por 10 min. Luego de la digestión, se agregaron 10 ml de NaCl (saturada) para promover la floculación y se centrifugó por 5 min a 1600 rpm. Se decantó y se recuperó el sobrenadante en un matraz volumétrico de 100 ml, se aforó con agua desionizada y se mezcló. La concentración de hierro en solución se midió por ICP-OES.

El contenido de hierro en las muestras (%) se calculó usando la siguiente expresión:

$$\% Fe = \frac{(Fe_{sol} * V)}{W} * 10^{-4} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde:

Fe_{sol} = Concentración de Fe en la solución obtenida por ICP-OES (mg/l).

V = Volumen de la digestión (l).

W = Peso de la muestra (kg).

Este procedimiento se llevó a cabo para las muestras 1S, 1P, 15S, 15P, 16S y 16P.

2.3 Microscopía Electrónica de Barrido

Los análisis de MEB se efectuaron directamente sobre las muestras originales de sustrato y sobre las fases sólidas provenientes de cada una de las fases operacionales definidas en el procedimiento de extracción química secuencial (**Anexo III**). Para ambos casos, se colectó una pequeña porción de polvo fino (sin tamizar) y se colocó sobre cinta de carbono previamente fijada sobre pines de aluminio. Las muestras se analizaron utilizando un microscopio ambiental electrónico de barrido FEI - ESEM QUANTA FEG-250 acoplado a un sistema de espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Los análisis de microscopía

electrónica de barrido (MEB) se realizaron usando un detector de electrones retro dispersados en condiciones de bajo vacío (10-130 kPa).

2.4 Difracción de rayos X

Los análisis de DRX de polvos se efectuaron sobre muestras tamizadas con malla No. 10 (ASTM) para las muestras colectadas directamente en el sitio de estudio. Adicionalmente, fueron analizadas las fases sólidas provenientes de cada una de las fases operacionales definidas en el procedimiento de extracción química secuencial. Dichos análisis de DRX se efectuaron utilizando un difractómetro de rayos-X Bruker D8 Advance con radiación Cu K α y un difractómetro de rayos-X SmartLab RIGAKU con radiación Cu. En ambos casos, las muestras se analizaron en un intervalo 2θ de 5 a 90° y una velocidad de paso de 0.02°s⁻¹. La identificación de fases se llevó a cabo utilizando el software X'pert HighScore Plus y la base de datos PDF-4+ (International Centre for Diffraction Data). La semicuantificación de la muestra se llevó a cabo por el método de Relación de Intensidad de Referencia (RIR) provisto como herramienta dentro del software X'pert High Score Plus.

2.5 Determinación de la fracción arcillosa

La determinación de la composición mineralógica de las partículas de arcilla presentes en el suelo se realizó mediante un procedimiento en el que se eliminó la presencia de las fases solubles, los carbonatos y los oxi-hidróxidos de hierro; seguido por un proceso de dispersión, floculación y liofilización como se describe a continuación.

2.5.1 Eliminación de la fase soluble

Se pesaron 16 gramos de muestra (previamente tamizados malla 10, $\varnothing = 2$ mm) y se colocaron en matraces Erlenmeyer de 2 L. Se agregó 1.6 L de agua desionizada y se colocaron en agitación por 30 min (340 rpm). Posteriormente se centrifugaron a 1 800 rpm para separar las fases. Se midió la conductividad eléctrica en la fase líquida y la fase sólida se colocó nuevamente en agitación con 1.6 L de agua desionizada para repetir el proceso hasta alcanzar una conductividad eléctrica constante.

2.5.2 Eliminación de carbonatos

A la fase sólida proveniente del experimento anterior se le agregaron 320 ml de acetato de sodio 1 M (pH 5 con ácido acético) y se colocó en agitación durante 5 h. Se centrifugó a 1800 rpm para separar las fases.

2.5.3 Eliminación de oxi-hidróxidos de hierro

A la fase sólida del experimento anterior se le agregaron 320 ml de clorhidrato de hidroxilamina 0.1 M (pH 2 con ácido clorhídrico) y se colocó en agitación durante 2 horas. Se centrifugó a 1800 rpm para separar las fases. La fase sólida se lavó con agua desionizada.

2.5.4 Dispersión de las arcillas

Una vez eliminadas las fracciones soluble, carbonatos y oxi-hidróxidos de hierro, la muestra se lavó con agua desionizada y se sometió a la metodología descrita por Kimpe (1993) para la separación de suelo para análisis mineralógicos.

La muestra de suelo se colocó en vasos de precipitados y se agregaron 200 ml de agua desionizada y se colocó en el sonicador durante 30 s. Dicha suspensión, se tamizó con una malla 325 y se enjuagó la arena. La suspensión conteniendo al limo y arcilla se colectó en una probeta de 1 L. La muestra se volvió a colocar en el vaso de precipitado y el procedimiento se repitió nuevamente para incrementar la cantidad de arcillas recolectadas.

Posteriormente en la probeta, se agregó agua desionizada hasta 640 ml aproximadamente y se agitó vigorosamente. Se dejó reposar la suspensión por 7 h a temperatura ambiente para luego extraer los 10 cm superiores del sobrenadante con ayuda de un sifón. Se repitió este procedimiento hasta que el sobrenadante se aclaró. Para flocular la arcilla, se agregó $MgCl_2$ 1 M y se descartó el sobrenadante. Para suspensiones con pH alcalino, se utilizó una solución buffer de acetato de Mg para evitar la precipitación de $Mg(OH)_2$. La arcilla se centrifugó con $MgCl_2$ 1 M y posteriormente la arcilla se lavó con agua desionizada para remover el exceso de sal y se verificó que el sobrenadante estuviera libre de Cl^- (utilizando $AgNO_3$). La eliminación de humedad en la muestra se llevó a cabo por liofilización.

2.6 Espectroscopía de absorción de rayos X (XANES)

Para los análisis de espectroscopia de absorción de rayos X (XAS), al igual que en las técnicas de MEB y DRX se analizaron muestras colectadas directamente en el sitio de estudio. Las muestras y los estándares utilizados se prepararon para su análisis formando pastillas en función de la longitud de absorción basada en el contenido de As utilizando polivinil pirrolidona o nitruro de boro como matriz. Las muestras fueron analizadas en la línea de EXAFS del Elettra Sincrotrone Trieste Italia en modo de fluorescencia empleando un detector de deriva de silicio y en modo de transmisión para los estándares y las muestras concentradas. El pico de absorción de As (11867eV) fue analizado 100eV por debajo y 800eV por encima para adquirir señal de Absorción cerca de la estructura del borde (XANES) y absorción extendida de estructura fina (EXAFS) para cada muestra. Se colectaron de 2-4 espectros de acuerdo a la calidad del mismo. Se tomó en cada lectura un espectro de GaAs como referencia. Los compuestos utilizados como estándar fueron: escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), clinoclasa [$\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$], farmacosiderita [$\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$], arsenolita (As_2O_3), beudantita [$\text{PbFe}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{AsO}_4$], oropimente (As_2S_3), arseniato de sodio (Na_3AsO_4), adamita ($\text{Zn}_2\text{AsO}_4\text{OH}$), bukovskyita [$\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], arsénico adsorbido sobre ferrihidrita [$\text{As} \equiv \text{Fe}(\text{OH})_3$], así como también una mezcla de arseniatos de calcio entre los que se incluyen guerinita [$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], haidingerita ($\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y farmacolita ($\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

El análisis de datos se realizó con el software de análisis de XAS, Athena y Artemis, que se basa en la librería de análisis de XAFS IFEFFIT. Los datos normalizados se emplearon para los análisis de combinación lineal (ACL). Los ACL se realizaron entre -20 y 30eV utilizando al menos cuatro estándares y ajustando todas las contribuciones entre 0 y 1, sin forzarlas a sumar 1 para un mejor alineamiento. Las contribuciones finales fueron recalculadas.

Finalmente, tomando en cuenta la composición relativa de las fases minerales obtenidas por el ACL, se realizó un análisis estadístico de componentes principales utilizando el software de análisis de datos y generación de gráficos OriginPro 2016.

3. Resultados

3.1 Identificación de fases mayoritarias en las muestras de sustrato

Los análisis de DRX del bulto de las muestras dieron como resultado que éstas están compuestas por mezclas de calcita, yeso y cuarzo. La **Figura 19** muestra los difractogramas realizados a las 14 muestras de sustrato.

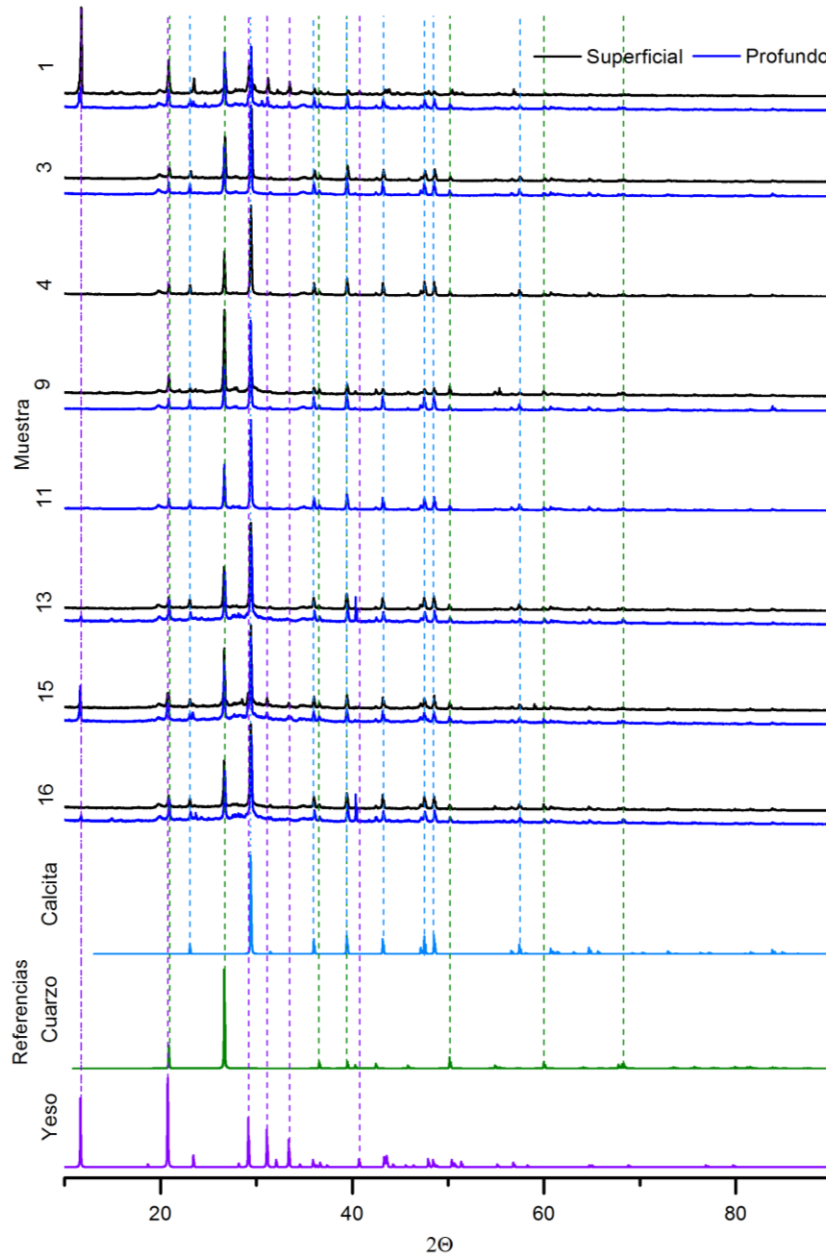


Figura 19. Difractogramas de las muestras de sustrato y la explicación de sus picos a través de los estándares de calcita, cuarzo y yeso.

El color negro corresponde a las muestras superficiales, mientras que el color azul representa las muestras profundas. Las líneas verticales punteadas corresponden a los picos principales de dichos minerales, los cuales, a su vez, representan a los picos con mayor intensidad en los difractogramas de las muestras. Para el caso de calcita (CaCO_3), los tres picos principales ubicados en las posiciones $2\theta = 29.4$, 48.5 y 39.4 , se identificaron en todas las muestras, tanto superficiales como profundas (**Figura 19**). A su vez, los tres picos principales de cuarzo (SiO_2) ubicados en $2\theta = 26.6$, 20.8 y 50.1 se identificaron en todas las muestras (**Figura 19**). Para el caso de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cuyos tres picos principales se ubican en las posiciones $2\theta = 20.7$, 11.6 y 29.1 , se identificaron en las muestras 1S, 1P, 13P, 15S, 15P y 16P (**Figura 19**). La presencia de yeso no se descarta en las muestras restantes (3S, 3P, 4S, 9P, 9P, 11P, 13S y 16S); dicha fase, al igual que otras fases en las muestras podrían encontrarse con composiciones bajas (<5%), tal que su identificación por el análisis de DRX resulte complicada.

3.1.1 Relación entre el arsénico y las fases mayoritarias del sustrato.

De acuerdo con la **Figura 20a** y la **Tabla VI**, las muestras presentan una tendencia respecto del contenido de calcita y As total. La muestra 1S posee el menor contenido de calcita (13 %) (**Tabla VI**) y a su vez, contiene la mayor concentración de As total (43 080 mg/kg); para las muestras 1P, 15S, 15P, 16S y 16P, el contenido de calcita aumenta hasta un 62 % (**Tabla VI**) mientras que, la concentración de As, disminuye (entre 14430 y 35530 mg/kg); así mismo, para las muestras 3S, 3P, 4S, 9P, 11P, 13S, 13P, la calcita se vuelve el mineral mayoritario con hasta 65 % (**Tabla VI**), y a su vez, posee la menor concentración de As con valores debajo de 2700 mg/kg. Por lo tanto, la concentración de As en el sustrato aumenta con la disminución en el contenido de calcita. Dado que la presencia de As en las muestras se atribuye al impacto que ha tenido la actividad minero-metalúrgica en los suelos del sitio de estudio, puede argumentarse entonces, que los suelos del sitio han sufrido un impacto por las actividades minero-metalúrgicas del sitio modificando tanto la composición relativa de calcita, así como el contenido de As total.

La muestra 9S se encuentra fuera de la tendencia mencionada dado que su composición corresponde mayoritariamente a cuarzo, debido a la presencia de ladrillo descrita en la sección previa de colecta de muestra.

Tabla VI. Semicuantificación mineral y contenido de óxidos de hierro en las muestras de sustrato.

Muestra	Calcita	Yeso %	Cuarzo	Muscovita*	Fe ₂ O ₃ %
1S	13	70	17	✓	1.12
1P	50	43	7	✓	0.51
15P	59	33	8	-	0.70
15S	47	15	38	-	0.57
16P	54	10	36	-	0.46
13P	57	10	33	-	N.D.
9S	32	n.d.	68	-	N.D.
16S	62	n.d.	38	✓	0.33
3S	60	n.d.	40	-	N.D.
3P	62	n.d.	38	-	N.D.
4S	64	n.d.	36	-	N.D.
11P	64	n.d.	36	-	N.D.
9P	65	n.d.	35	-	N.D.
13S	65	n.d.	35	-	N.D.

*Identificado después del procedimiento para la identificación de filosilicatos

n.d.: no detectable

N.D.: No determinado

Por otro lado, y respecto de la relación entre la composición relativa de yeso y As (**Figura 20b**), la muestra 1S con una composición relativa de yeso elevada (70 %) (**Tabla VI**), posee también la mayor concentración de As total (43 080 mg/kg); mientras que en las muestras como la 1P, 15P, 15S, y 16P donde la composición relativa de yeso disminuye (**Tabla VI**), también disminuye la concentración de As (hasta 25710 mg/kg), y finalmente, en las muestras donde no se detectó la presencia de yeso corresponden aquellas donde la concentración de As total también fue menor (**Tabla VI, Figura 20b-c**). Dichos resultados, permiten

evidenciar una relación entre el yeso y la concentración de As, la concentración de As aumenta conforme aumenta la composición relativa de yeso **Figura 20c**.

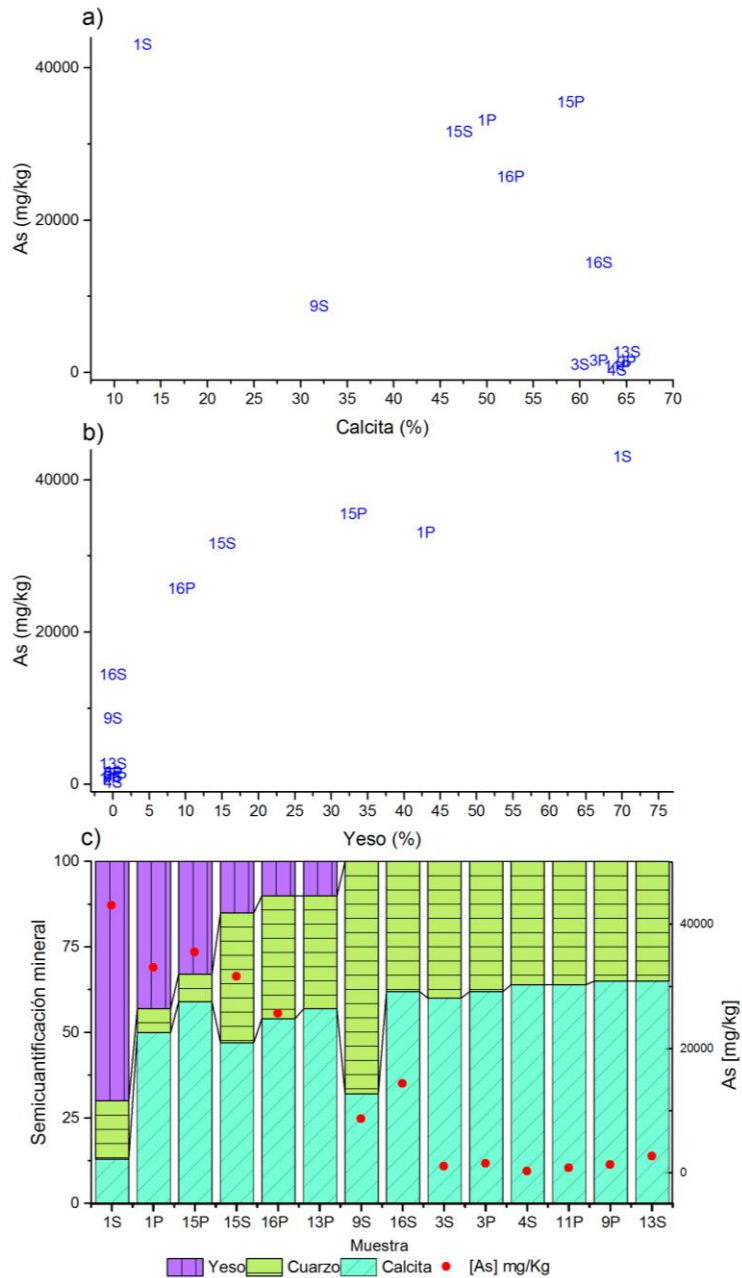


Figura 20. Gráfico de la relación del As respecto del contenido de a) calcita y b) yeso; el panel c muestra la relación de As con la semicuantificación para cada una de las muestras de sustrato.

Dada la naturaleza de los suelos del sitio de estudio de tipo calcisol, y la relación observada del aumento de la concentración de As respecto del aumento de la composición relativa de yeso (**Figura 20c**); la presencia de dicha fase mineral en

las muestras se relaciona entonces con el posible depósito de residuos, resultado de probables actividades de neutralización de efluentes como parte del proceso metalúrgico; por lo tanto, en este estudio, se propone que en las muestras recolectadas, un aumento en la composición relativa de yeso se debe a un mayor grado de contaminación del sustrato, en niveles tales que incluso pueden llegar a ser la fase mayoritaria con una composición relativa de hasta el 70 % (**Figura 20c**). Tal es el caso de la muestra 1S, que posee la mayor composición relativa de yeso y la mayor concentración de As, lo que ha permitido, clasificarla como una muestra de sustrato compuesta mayormente de residuos metalúrgicos a diferencia de las demás muestras de tipo calcisol con grados variados de impacto por los residuos de la actividad minero-metalúrgica.

Como se mencionó arriba, el impacto del depósito de residuos de las actividades minero-metalúrgicas en el sitio, tiene un efecto sobre la presencia de As en las muestras; pero también tiene un efecto en la composición mineral relativa de la muestra, disminuyendo la composición relativa de calcita, incrementando la composición relativa de yeso, permitiendo diferenciar entre muestras con distinto grado de contaminación, tal como fue expuesto por Salazar Amador (2017).

La presencia de partículas cuya morfología y composición química se asociaron a partículas de yeso, calcita y cuarzo se observó en los análisis de MEB (**Figura 21**). Así mismo, la **Figura 21** muestra la presencia de partículas de menor tamaño depositadas sobre las superficies de dichos minerales, que podrían corresponder a fases de arseniatos metálicos (Ca, Fe, Pb, Al, Mg) de acuerdo con los resultados del análisis EDS (**Figura 21a-c**). Tal como estableció Villalobos et al. (2010), en suelos contaminados con As y con contenido elevado de calcita, como es el caso del presente estudio, se favorece la precipitación de arseniatos metálicos. Dados los resultados de EDS en las partículas depositadas sobre calcita, yeso y cuarzo, sugieren los primeros indicios de que, en el sitio, el arsénico podría encontrarse formando este tipo de minerales de arseniatos metálicos.

La presencia de arseniatos metálicos fue confirmada con los resultados del análisis de ACL sobre los espectros XANES que se presentará en la siguiente

sección. Sin embargo, no fue posible asignar una identidad a las partículas observadas por MEB en relación a las fases de As obtenidas por XANES.

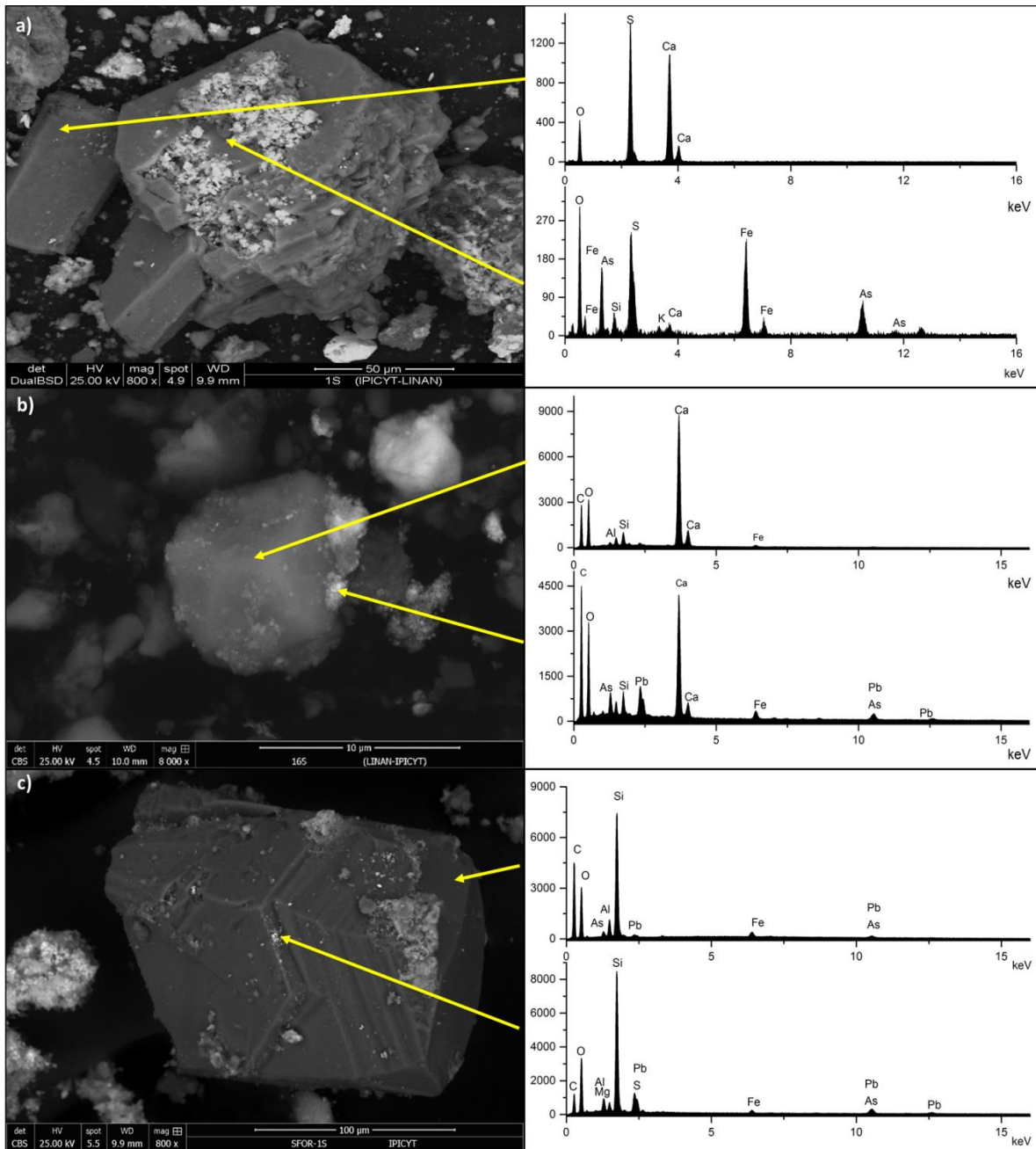


Figura 21. Partículas de a) yeso con precipitados probablemente formados de arseniats sulfatos de Fe; b) calcita con precipitados probablemente formados de algún arseniato de Fe-Pb agregado con probables partículas de silicatos; y c) cuarzo con precipitados probablemente de minerales de Pb-Fe.

La presencia de partículas aparentemente de yeso se observó en la **Figura 21a**, donde, aparecen cristales euhedrales observados en la muestra 1S, cuyo análisis EDS indicó una composición mayoritaria en porcentaje atómico de oxígeno (62 %), azufre (14 %) y calcio (14 %); elementos que constituyen la composición química del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), así mismo, se identificó la presencia de C (10%) atribuido a la probable presencia de alguna partícula depositada sobre la superficie. Adicionalmente, dichos cristales euhedrales exhiben una morfología asociada a un hábito prismático, similar al hábito observado en la morfología del yeso en micrografías obtenidas por MEB disponibles en la literatura (Ashrit et al., 2015; Benzaazoua et al., 2002; Buck y Van Hoesen, 2002; Deng et al., 2013; Oliver y Baez, 2012; Rodríguez et al., 2008; Zhang et al., 2015). Las partículas depositadas sobre dicha superficie del yeso, se atribuyen a un probable arseniato sulfato de hierro. Esto, tras observar que el análisis EDS mostró una composición atómica de oxígeno (46 %), arsénico (8 %), S (6 %) y hierro (8 %), elementos que podrían encontrarse en un arseniato sulfato de hierro. La presencia de carbono (24 %), y Ca (0.6 %) se atribuyó a la presencia de yeso.

La **Figura 21b** presenta partículas con morfología prismática asociada a calcita y es congruente con micrografías correspondientes a partículas de calcita disponibles en la literatura (Arifin et al., 2015; Chen et al., 2016; Cizer et al., 2012; Jones y Peng, 2016; Palanisamy y Subramanian, 2016). La imagen fue tomada de la muestra 16S donde calcita es el mineral predominante con una composición relativa del 62 % (**Tabla VI**). Los análisis de EDS indicaron que dichas partículas poseen una composición atómica en su mayoría explicadas por Ca (10 %), carbono (36 %) y oxígeno (52 %). También se detectó, en menor cantidad, la presencia de aluminio (0.69 %), sílice (0.92 %), hierro (0.2 %) y As (0.16 %) que podrían corresponder a la presencia de partículas de algún arseniato de hierro, agregado con partículas de silicatos, que explicarían la presencia de Si y Al.

Un análisis EDS sobre las partículas depositadas sobre calcita, permitió identificar la presencia de Pb, lo que podría atribuirse a la presencia de algún arseniato de Fe-Pb; lo cual concuerda con los resultados de XANES que se presentan en la

siguiente sección de este documento y también con los resultados reportados previamente por Razo (2006), quien identificó también por MEB un carbonato de Pb-Ca portador de As en suelos del área de la fundición de Matehuala.

La **Figura 21c** muestra una partícula probablemente de cuarzo tomada de la muestra 1S. De acuerdo con el análisis EDS, la partícula presenta una composición atómica de silicio (5 %), oxígeno (30 %) y carbono (65 %). En este sentido, silicio y oxígeno son los componentes del cuarzo, mientras que el carbono fue asociado a la muy probable presencia de partículas finas de calcita depositadas sobre la superficie de dicho mineral. Adicionalmente, se obtuvo la señal de aluminio, arsénico, hierro y plomo sobre la superficie de cuarzo, muy probablemente derivados de la presencia de alguna fase sólida de tamaño fino depositada sobre ella atribuida a algún mineral de Pb-Fe. La morfología de cuarzo observada en este estudio se comparó con algunas de las morfologías de cuarzo disponibles en la literatura obtenidas por MEB (Güven et al., 2015; Ulusoy et al., 2003; Vos et al., 2014).

Los análisis de DRX de la fracción arcillosa de las muestras, después de la eliminación de las fases soluble, carbonatos y oxi-hidróxidos de Fe, Mn y Al; y la dispersión de arcillas para las muestras 1S, 1P y 16P según la metodología descrita en el capítulo 2, dieron como resultado la presencia de moscovita y cloruro de plomo en las muestras 1S, 1P y 16S (Tabla VI), además de calcita y cuarzo. La **Figura 22** muestra los difractogramas obtenidos de la fase sólida. El difractograma de la muestra 1S posee picos en las posiciones características para cuarzo ($2\theta = 26.6, 20.8$ y 50.1), moscovita ($2\theta = 19.7, 24.7, 35.6$) y cloruro de plomo ($2\theta = 22.7, 32.2$ y 40.7).

Mientras que las muestras 1P y 16P poseen picos en las posiciones características de cuarzo ($2\theta = 26.6, 20.8$ y 50.1), calcita ($2\theta = 29.4, 48.5$ y 39.4) y moscovita ($2\theta = 19.7, 24.7, 35.6$) (**Figura 22**). Si bien, el procedimiento descrito en el capítulo 2 estaba orientado a la eliminación de las fases mayoritarias a fin de evidenciar la posible presencia de filosilicatos resulta evidente que dicho procedimiento resultó exitoso sólo para la eliminación de yeso (**Figura 22**). Por el

contrario, la presencia de cuarzo, un mineral altamente estable prevalece en el suelo aún después de someter la muestra a los procedimientos mencionados anteriormente. La presencia de calcita no se eliminó completamente, prevalece y resiste al ataque ácido con acetato de sodio, interfiriendo en la identificación de las arcillas en el suelo. La presencia de moscovita, se logró después de la eliminación de yeso, lo que concluye que, en efecto, la composición de las arcillas en el suelo es lo suficientemente baja como para identificarlas en un análisis convencional de DRX sobre la muestra. Este hecho abre la posibilidad de que en el suelo exista la presencia de otras arcillas sobre las cuales el As podría adsorberse en las muestras de la antigua fundición. La muscovita $[KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2]$ por su parte, es una arcilla de tipo 2:1, que se detectó en las 3 muestras 1S, 1P y 16P cuyos valores de pH son 7.12, 6.96 y 7.39 respectivamente; los cuales se encuentran muy cerca del punto de carga cero de muscovita (6.6, Langmuir 1997) por lo que muscovita podría adsorber aniones de arsénico de presentarse una ligera disminución del pH en las muestras. Finalmente, la identificación del cloruro de plomo ($PbCl_2$) en la muestra 1S, puede atribuirse a un proceso de precipitación como un subproducto tras la adición de iones Cl^- proveniente del $MgCl_2$ como floculante en la etapa final del procedimiento descrito en el capítulo 2; y la aportación de iones Pb^{2+} a la solución como resultado de la disolución de fases solubles como la beudantita identificada en la muestra 1S después del análisis de XANES, cuyos resultados se mostrarán más adelante.

En la muestra 1S, a través de un análisis de MEB, se observaron fases minerales con una morfología aparentemente laminar, comúnmente asociada a minerales de tipo arcilla y cuya composición reveló la presencia de oxígeno, carbono, silicio, aluminio, magnesio, hierro y potasio, componentes típicos de algún probable aluminosilicato (**Figura 23**), sin embargo no fue posible relacionarlo con la muscovita identificada en dichas muestras, debido a que como se ha mencionado, estas fases constituyen las fases menores del suelo cuya identificación por DRX resulta complicado.

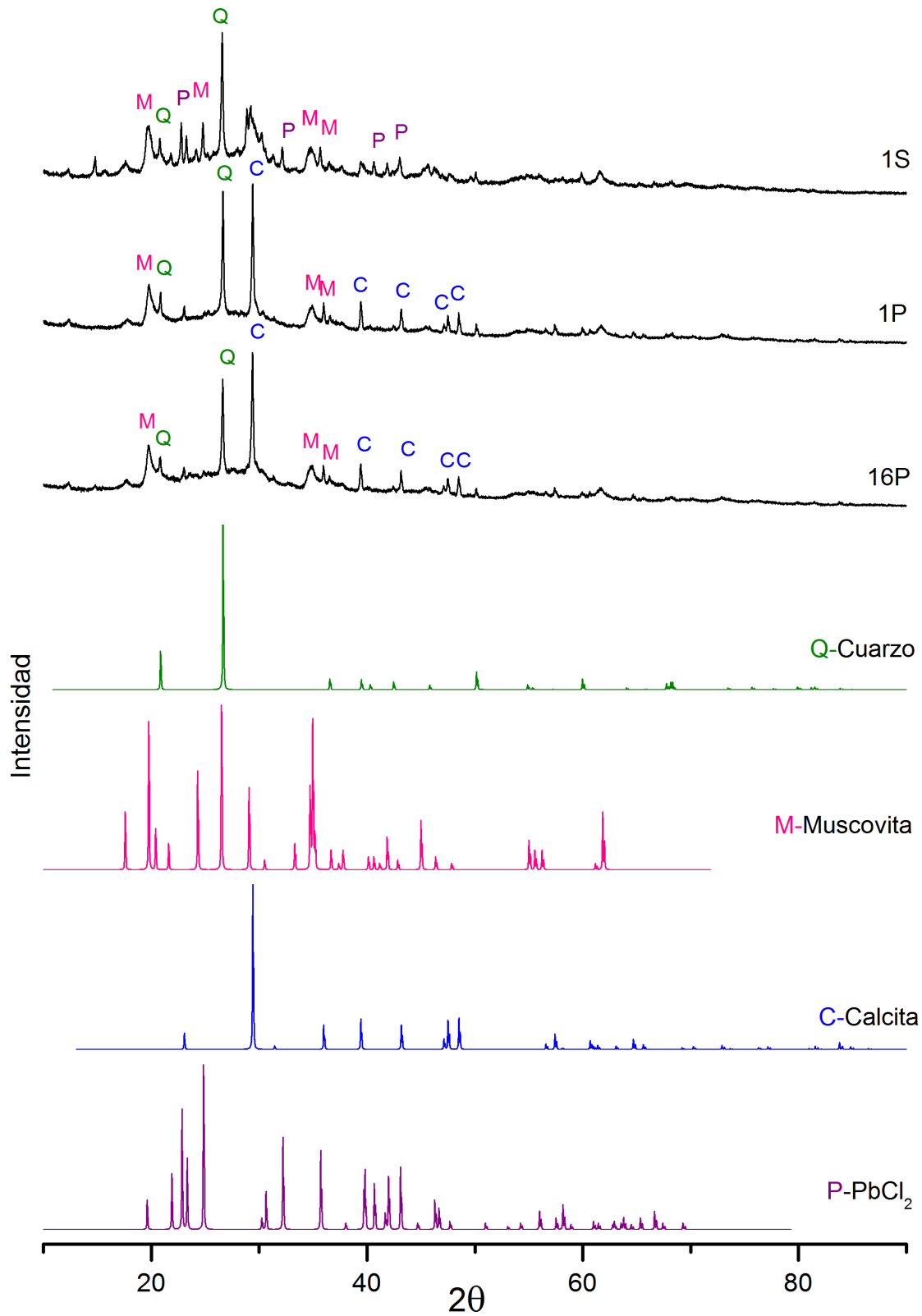


Figura 22. Difractogramas de la fracción sólida del suelo obtenida después del procedimiento para la dispersión e identificación de filosilicatos.

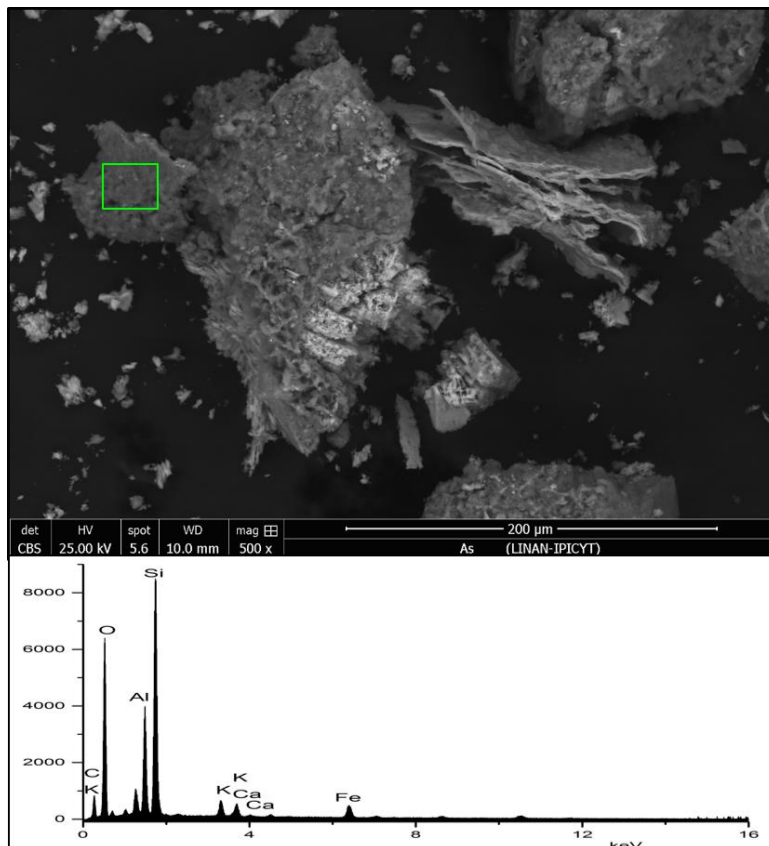


Figura 23. Partícula con apariencia laminar cuya composición elemental revela la presencia de O, C, Si, Al, Mg, Fe y K observada en la muestra 1S.

3.1.2 Relación entre el arsénico y los óxidos de Fe

La **Tabla VI** muestra el contenido de óxidos de Fe para las muestras, el cual va de 0.33 a 1.12 %. Siendo la muestra 1S la de mayor contenido de óxidos de Fe con 1.12 %; mientras que la muestra 16S representa el menor contenido de óxidos de hierro con 0.33 %. Dichas concentraciones, presentan una relación directamente proporcional respecto del contenido de As, a mayor concentración de óxidos de Fe, mayor concentración de As (**Figura 24a**), fenómeno atribuido al mecanismo de adsorción de iones arseniato en presencia de minerales tipo oxi-hidróxidos de Fe a través de la formación de complejos de esfera externa (Di Benedetto et al., 2006).

Por otro lado, al comparar las concentraciones de Fe total contra las concentraciones de As (**Figura 24b**), es posible distinguir dos tendencias entre las

muestras. La primera representada por 1S, 15P, 15S y 1P con una concentración elevada de As (**Figura 24b**); mientras que la segunda dada por las muestras 16P, 16S, 9S, 9P, 11P, 4S, 3P, 3S y 13S con una concentración menor de As (**Figura 24b**). Dicho comportamiento se atribuye a la presencia de minerales adicionales portadores de As en las muestras 1S, 15P, 15S y 1P, minerales que podrían ser relativamente despreciables o no estar presentes en el resto de las muestras, por ejemplo, minerales como clinoclasa y arseniatos de calcio, que contienen As pero no poseen Fe dentro de su estructura. Lo cual, explicaría el aumento en la concentración de As en las muestras, sin ningún efecto sobre la concentración de hierro tal como se observa en la **Figura 24b**. Los análisis de DRX no mostraron evidencia de la presencia de minerales de óxidos de hierro, debido a que éstos se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica, pero sobre todo debido a que estos minerales pueden presentarse en el suelo como minerales amorfos, poco cristalinos, lo que los deja fuera del alcance de dicha técnica.

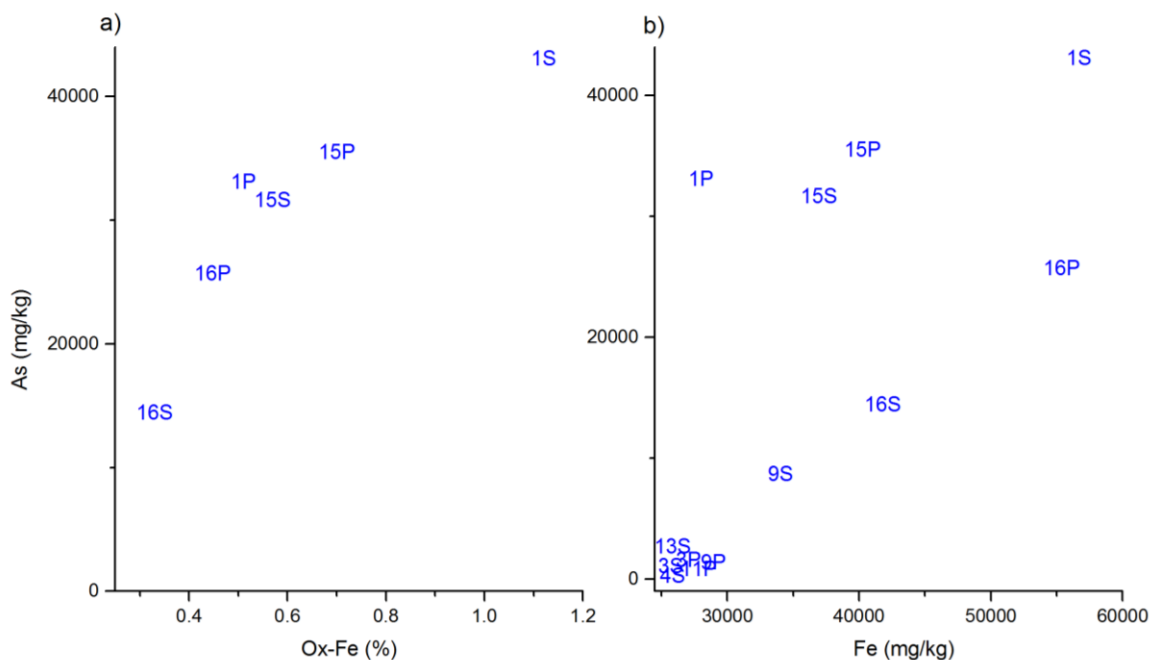


Figura 24. Relación entre el contenido de As total respecto de la presencia de a) Óxidos de Fe y b) Fe total.

3.2 Identificación de las fases de arsénico presentes en las muestras de sustrato

Los análisis puntuales de XAS realizados a las muestras dieron como resultado que el As se encuentra presente en fases minerales como farmacosiderita, bukovskyita, escorodita, arseniatos de calcio (guerinita, haidingerita y farmacolita), beudantita, clinoclasa, arseniato de sodio, adamita, arsénico adsorbido sobre ferrihidrita, y por último dos fases de As(III): arsenolita y oropimente. La **Tabla VII** muestra la composición puntual aproximada en cada una de las muestras de acuerdo al análisis de combinación lineal realizada en los espectros de XANES.

La muestra 1S está compuesta en orden de abundancia por farmacosiderita, bukovskyita y arsénico adsorbido sobre ferrihidrita. La muestra 3S está constituida por farmacosiderita, bukovskyita, arsénico adsorbido sobre ferrihidrita y por último, oropimente. La muestra 16S está constituida por farmacosiderita, arsénico adsorbido sobre ferrihidrita, así como bukovskyita y arsenolita. La muestra 16P mostró la presencia de farmacosiderita, bukovskyita, arseniato de sodio y clinoclasa. La muestra 9S está compuesta por bukovskyita, arseniatos de calcio, farmacosiderita y arsenolita. La muestra 15S está compuesta de bukovskyita, farmacosiderita, arseniatos de calcio y clinoclasa. La muestra 1P está constituida en orden de abundancia por arsénico adsorbido sobre ferrihidrita, seguido por bukovskyita, arseniatos de calcio y clinoclasa. Finalmente, la muestra 15P está compuesta de bukovskyita, clinoclasa, arseniatos de calcio y farmacosiderita.

La muestra 3P, está constituida por clinoclasa, arseniatos de calcio, y beudantita. En la muestra 13S se identificó la presencia de escorodita, arseniatos de calcio, arseniato de sodio y arsenolita. Mientras que en la muestra 9P se identificó escorodita, arseniatos de calcio, arseniato de sodio y oropimente. Finalmente, en la muestra 11P se identificó adamita, escorodita, oropimente y arseniato de sodio. Estos resultados son congruentes con los reportados por Razo (2006), quien identificó por MEB-EDS la presencia de carbonato de Pb-Zn con concentraciones detectables de As, carbonato de Pb-Ca portador de As, carbonato de Pb-Mn, sulfato de Pb-Cu portador de As, sulfato de Pb-Fe, arseniato de Pb-Ca y galena en muestras de suelo recolectadas en la misma fundición abandonada.

Tabla VII. Análisis de combinación lineal de las muestras de sustrato. El primer bloque de muestras corresponde a calcisoles impactados con residuos metalúrgicos, mientras que el segundo grupo corresponde a calcisoles impactados con residuos mineros según los resultados de este estudio.

Muestra	Escorodita	Ferrihidrita	Ca-AsO ₄	Adamita	Clinoclasa	Na-AsO ₄	Beudantita	Bukovskyita	Farmacosiderita	Arsenolita	Oropimente	Factor R
	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	As≡Fe(OH) ₃	Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·9H ₂ O CaHAsO ₄ ·H ₂ O CaHAsO ₄ ·2H ₂ O	Zn ₂ AsO ₄ OH	Cu ₃ AsO ₄ (OH) ₃		PbFe ₃ (OH) ₆ SO ₄ AsO ₄	Fe ₂ (AsO ₄)(SO ₄)(OH)·9H ₂ O	KFe ₄ (AsO ₄) ₃ (OH)	As ₂ O ₃	As ₂ S ₃	
Calcisoles impactados con residuos metalúrgicos												
1S	0	22.1	0	0	0	0	0	34.8	43.1	0	0	6E-04
3S	0	16.2	0	0	0	0	0	36.9	43.4	0	3.5	3E-04
16S	0	36.2	0	0	0	0	0	23.6	37.5	2.7	0	3E-04
16P	0	0	0	0	6.2	8.9	0	29	55.9	0	0	5E-04
9S	0	0	22.6	0	0	0	0	47.9	20.7	8.8	0	1E-03
15S	0	0	17.9	0	15.9	0	0	45.2	21	0	0	9E-04
1P	0	34.6	23.2	0	15.3	0	0	26.9	0	0	0	3E-04
15P	0	0	18.3	0	25.3	0	0	38.7	17.7	0	0	6E-04
Calcisoles impactados con residuos mineros												
3P	0	0	41.4	0	47.4	0	11.2	0	0	0	0	9E-04
13S	47	0	26.6	0	0	21.6	0	0	0	4.9	0	6E-04
9P	50.6	0	25.5	0	0	19	0	0	0	0	4.9	5E-04
11P	24.9	0	0	34.2	0	18.5	0	0	0	0	22.4	5E-04

La **Figura 25**, contiene micrografías de partículas obtenidas de la muestra 1S por MEB. La **Figura 25a** muestra una partícula de aspecto fibroso que podría ser atribuida a algún arseniato de calcio según los resultados del análisis EDS donde a pesar de observar la presencia de calcio, arsénico y oxígeno, componentes de los arseniatos de calcio, se detectó también la presencia de carbono (**Figura 25a**), atribuido a la cinta de carbono sobre la cual se encuentra depositada la muestra para su análisis en MEB. Esto teniendo en cuenta los resultados obtenidos por XANES que evidencian la presencia de arseniatos metálicos en el sitio. De entre los arseniatos de calcio identificados en el presente estudio, aquél cuya morfología fibrosa ha sido reportada corresponde a haidingerita (Hernández-Bárceñas et al., 2017).

Adicionalmente, se identificaron agregados de prismas alargados con superficies irregulares cuyo análisis EDS revela una composición heterogénea formada de carbono, oxígeno, silicio, bario, aluminio, azufre, arsénico y hierro atribuidas a probables partículas de calcita y cuarzo agregados probablemente con arseniatos de bario (**Figura 25b**). Zhu *et al.*, (2006) reportaron agregados granulares con morfologías cristalinas romboédricas similares a las observadas en la **Figura 25b** correspondientes a un arseniato de bario con fórmula $Ba_3(AsO_4)_2(c)$, sin embargo, en este estudio no se identificó la presencia de ningún arseniato de bario en los resultados de XANES ni DRX (**Tabla VI, Tabla VII**). Como resultado de un análisis de DRX efectuado a las fases sólidas después de un procedimiento de EQS (Salazar Amador 2017) se identificaron fases minerales de bario tales como oxihidróxido de bario y aluminio ($Al_2BaH_4O_6$); óxido de germanio bario y aluminio ($Al_2BaGe_2O_8$) y fluoruro de sodio, bario y manganeso ($NaBa_2Mn_3F_{11}$) en las muestras 1S, 1P y 16P respectivamente (**Anexo II**).

Por otro lado, la **Figura 25c** muestra una micrografía donde se observan partículas globulares cuyo análisis EDS mostró la presencia de oxígeno (61 %), carbono (21 %), fósforo (6 %), calcio (6 %), plomo (3 %) y arsénico (2 %) que podrían atribuirse a la probable presencia de algún arseniato de plomo.

Finalmente, se identificaron partículas con morfologías prismáticas con puntas afiladas atribuidas a algún probable arseniato de zinc y/o calcio (**Figura 25d**) cuyo análisis EDS revela la composición de dicha partícula compuesta mayoritariamente por carbono, oxígeno, arsénico, zinc, aluminio y calcio (**Figura 25d**). Los análisis de XANES mostraron la presencia de un arseniato de zinc: adamita (Zn_2AsO_4OH), sin embargo, no fue posible asociarla a dicha partícula.

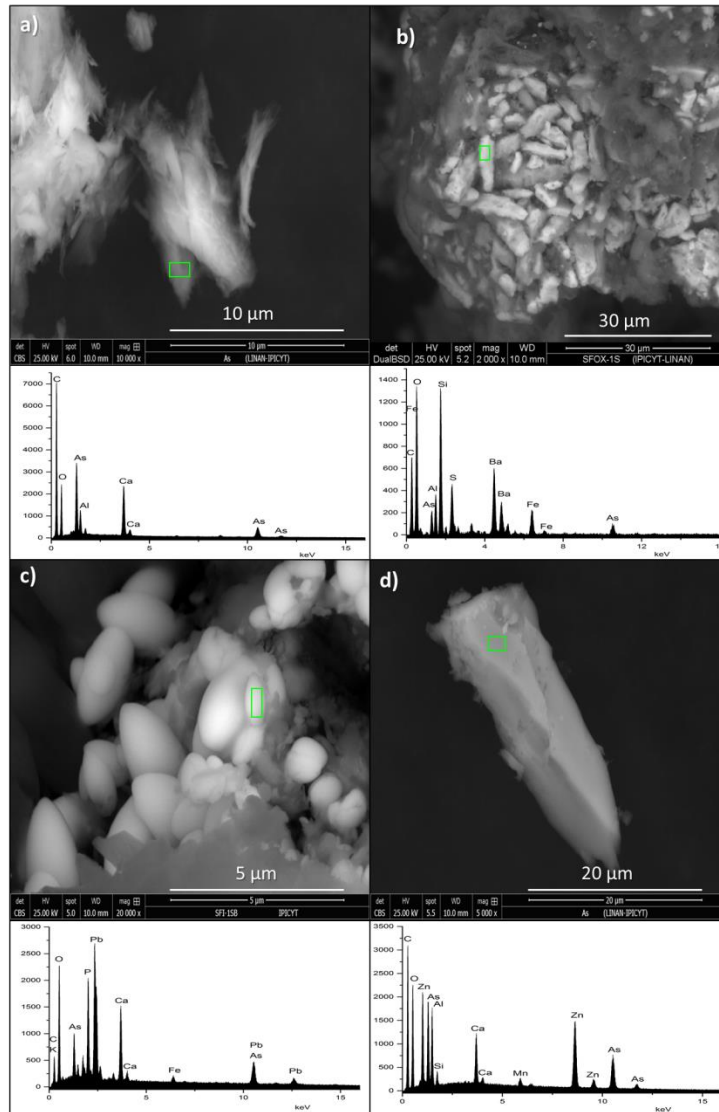


Figura 25. Micrografías de partículas de a) probable arseniato de calcio; b) probable arseniato de bario; c) probable arseniato de plomo; d) probable arseniato de Zn-Ca. Todas las micrografías fueron tomadas de la muestra 1S.

Por otro lado, se identificaron morfologías botroidales con superficies irregulares y de aspecto poroso (**Figura 26**) cuya composición EDS muestra la presencia de oxígeno, carbono, arsénico, hierro que se podría atribuir a algún arseniato de hierro, de entre los que se identificaron por los análisis XANES, podría atribuirse a escorodita (**Tabla VII**).

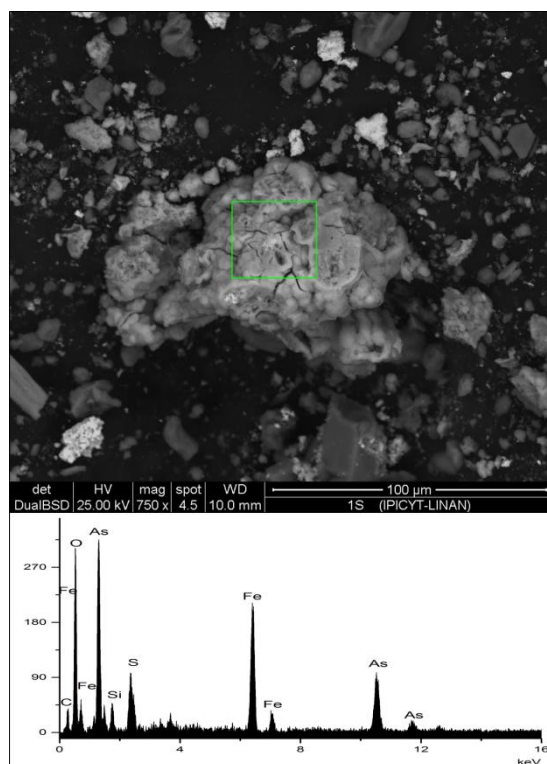


Figura 26. Partícula probablemente de escorodita observada en la muestra 1S.

Las diferencias entre la composición mineral de las muestras concuerdan con las diferencias observadas en las características fisicoquímicas de las muestras (pH, CE, ORP, contenido de As, Ca, Cd, Fe y Pb) (**Tabla III**) por lo que en este estudio proponemos que dichas diferencias son el resultado del impacto de los suelos originales del área, calcisoles, por el depósito de residuos minero-metalúrgicos abandonados en el sitio hace más de 5 décadas.

Tomando en cuenta los ambientes de formación de las fases minerales encontradas en este estudio y la probable operación de la fundición abandonada, las fases de As identificadas se pueden clasificar en dos categorías, una correspondiente a actividades de manejo, almacenamiento y transporte de

materia prima que incluiría todo aquél mineral que no haya sido procesado químicamente y que pudiera, a su vez generar residuos de la meteorización de los mismos (**Figura 27**) y otra correspondiente a actividades de fundición-tostación, neutralización de efluentes como parte del proceso metalúrgico; así como a la posible generación de residuos por la meteorización de los mismos.

3.2.1 Generación de fases de arsénico por residuos mineros

En este caso, tenemos la presencia de oropimente, del cual, Mason y Berry (1978), mencionaron que es un mineral primario asociado a aguas y procesos de mineralización hidrotermal de baja temperatura, cuyo proceso de formación coincide con lo descrito por (Castro Larragoitia et al., 1997; Manz y Castro, 1997) respecto de que el mineral de Ag-Pb-Zn procesado en este horno de fundición en Matehuala, fue descubierto en filones hidrotermales con minerales Cu-Au en skarns. Por otro lado, la presencia de este mineral primario de oropimente en solamente dos de las doce muestras analizadas (**Tabla VII**), podría indicar que el oropimente se encontraba como mineral accesorio en dicho yacimiento.

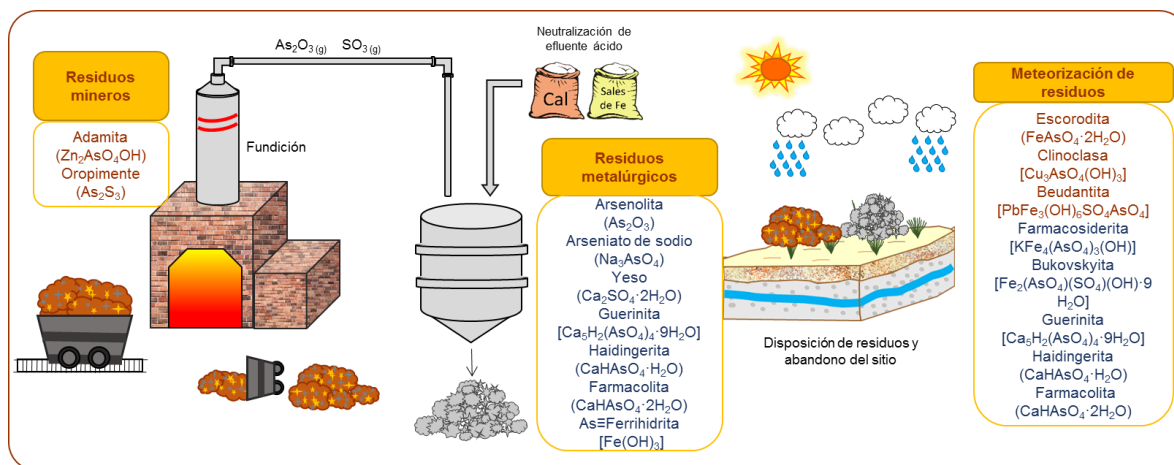
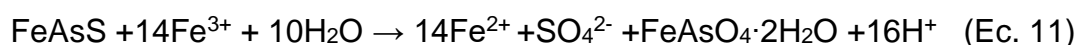


Figura 27. Modelo conceptual de la fundición abandonada de Matehuala, S.L.P para explicar la presencia de As en distintas fases minerales debido a la probable operación de la metalurgia y los procesos geoquímicos que podría sufrir el As en el sitio a lo largo del tiempo.

De forma similar, la adamita presenta una relación de intercrecimiento con minerales de olivenita, ocurre como mineral accesorio en la zona de oxidación de depósitos polimetálicos enriquecidos con cobre y zinc (Gołębiewska et al., 2007)

como los reportados por (Manz y Castro, 1997) para la zona de estudio. La presencia de adamita, podría entonces atribuirse a los procesos de mineralización propios del sitio de estudio. Los procesos de meteorización de oropimente y adamita, podrían favorecer la formación de otras fases de As. Tal es el caso de beudantita, que ha sido descrita como producto de la oxidación de minerales que contienen sulfuros (USGS, 1976). En este caso, el único mineral tipo sulfuro identificado fue el oropimente en las muestras 3S, 9P y 11P, no obstante, no fue identificado en la muestra 3P donde se mostró la presencia de beudantita. Sin embargo, no se descarta la presencia de remanentes de los minerales procesados en la fundición, los cuales, eran minerales sulfuros que pueden estar siendo oxidados en el sitio.

De forma similar, Filippi et al. (2015), reportó la oxidación de arsenopirita a escorodita asociada a fases pseudomorfas de azufre así como con presencia de arseniato férrico amorfo, kankita, oxi-hidróxidos férricos portadores de As y jarositas. El mecanismo de oxidación de arsenopirita a escorodita fue propuesto por Dove y Rimstidt (1985) y se presenta en la **Ecuación 11**:



En el presente estudio, la presencia de escorodita podría atribuirse a dicho mecanismo. No obstante, ni pirita ni arsenopirita fueron identificadas en el presente estudio. Sin embargo, Razo (2006), identificó en muestras de suelo de dicha fundición abandonada, entre otras, partículas de arsenolita y arsenopirita a través de análisis de MEB. La presencia de escorodita como mineral secundario (producto de la meteorización de arsenopirita) ha sido reportado comúnmente en sitios mineros (Demopoulos, 2005; Dove y Rimstidt, 1985; Filippi et al., 2015; Haffert et al., 2010; Moldovan et al., 2003; Moldovan y Hendry, 2005), incluso fue reportado por (Castillo et al., 2015) en muestras de sedimento de un afluente que se localiza en los terrenos de la antigua fundición en Matehuala.

En este estudio se identificó también la presencia de un mineral secundario de arseniato de cobre, clinoclasa en las muestras 1P, 15S, 15P, 16P y 3P, cuyos

valores de pH van de 6.96 a 8.85 (**Tabla III**). Dichos valores de pH concuerdan con lo establecido por (Magalhaes et al., 1988) quienes indicaron que la precipitación de clinoclasa en presencia de ion calcio, está favorecida en ambientes con valores de pH > 4 y en presencia de iones Cu^{2+} y Ca^{2+} ; por otro lado y similarmente a lo reportado por (Frost et al., 2009), la clinoclasa está asociada nuevamente a zonas de oxidación de depósitos minerales de cobre, tal como en el presente estudio, relativo al procesamiento de minerales de cobre (Castro Larragoitia et al., 1997).

3.2.2 Generación de fases de arsénico por residuos metalúrgicos

Dentro de las fases involucradas en esta categoría se encuentra la arsenolita, que de acuerdo con Haffert et al. (2010), es un compuesto de As(III) que se forma cuando ocurre una oxidación incompleta de sulfuros que contienen As tales como pirita y arsenopirita. Dicha oxidación es llevada a cabo en operaciones metalúrgicas para la liberación de oro encapsulado en pirita y arsenopirita en procesos de tostación, donde una vez terminado el proceso, este material es descartado en relaves (Haffert et al., 2010). Dadas las actividades metalúrgicas de nuestra zona de estudio y que Castro Larragoitia et al., (1997) identificaron la presencia de pirita y arsenopirita en relaves del distrito minero La Paz, en este estudio la arsenolita es atribuida a la oxidación incompleta de pirita y arsenopirita en las operaciones metalúrgicas históricas en los terrenos de la ahora fundición abandonada.

La presencia de arseniato de sodio en el sitio ha sido relacionada con la posible adición de sales fundentes como el cloruro de sodio (Moore, 2013) para disminuir el punto de fusión de los minerales previo al proceso de fundición, dando lugar a la posible precipitación de arseniatos de sodio. Sin embargo, aunque la adición de fundentes podría haber ocurrido en el lugar, por el momento no se cuenta con información que confirme la adición de los mismos al proceso.

Por otro lado y relativo al proceso de neutralización de efluentes; en el ambiente, la presencia de minerales secundarios de arseniatos de calcio (guerinita, farmacolita y haidingerita) se ha reportado en muestras de sedimentos de un

afluente que se localiza en los terrenos de la antigua fundición en Matehuala por Castillo et al. (2015). Por otro lado, Zhu et al. (2014) identificaron la formación de farmacolita como producto de meteorización de sulfuros de As en relaves al centro de China.

De igual forma, asociado a los procesos de neutralización de efluentes ácidos, se encuentra la precipitación de oxi-hidróxidos de hierro con As adsorbido en soluciones con presencia de $\text{Fe}^{3+}/\text{AsO}_4$ a temperatura ambiental (Jia y Demopoulos, 2005; Krause y Ettl, 1989; Langmuir et al., 1999). Específicamente a aquellos donde las relaciones molares $\text{Fe}^{3+}/\text{As}^{5+}$ son mayores a 3 (Majzlan et al., 2012), dando paso a la formación de ferrihidrita con As adsorbido tal como es el caso de la presente investigación. A través de ciertos procesos de maduración (≥ 50 años), re movilización, y cristalización de precipitados de ferrihidrita, se favorece la formación de farmacosiderita, tal como lo describió Haffert et al. (2010), en residuos de actividad minera de minerales portadores de Au en Nueva Zelanda. En el presente estudio, la presencia de As adsorbido sobre ferrihidrita y del As en solución por más de 50 años podría propiciar la formación de farmacosiderita, un mineral secundario, cristalino, arseniato de hierro, identificado en las muestras 1S, 3S, 9S, 15S 15P, 16S y 16P.

Finalmente, la bukovskyita es un mineral secundario relativamente raro, descrito, entre otros, para depósitos medievales del depósito Kank en República Checa por (Novák et al., 1967) y en residuos mineros (minerales portadores de Au) en Nueva Zelanda por Haffert et al. (2010). Donde, de forma general, se argumenta que la bukovskyita se origina como un producto de la meteorización donde existen concentraciones elevadas de sulfato y los residuos permanecen húmedos la mayoría del tiempo (Majzlan et al., 2012). El presente estudio posee las condiciones mencionadas por Majzlan et al. (2012), la presencia de humedad atribuida por el acuífero somero en el sitio (Rodríguez Rodríguez, 2016); así, como la presencia de sulfato disuelto proveniente del yeso presente en los suelos (**Tabla VI**), y la presencia de As en solución por ya más de 5 décadas, lo cual, favorecería la formación de bukovskyita. Así mismo, la presencia de bukovskyita fue reportada por Majzlan et al. (2012) en sitios donde los espacios entre fragmentos de roca

están rellenos de arcillas. En este sentido, en el presente estudio, se identificó la presencia de un filosilicato, muscovita solamente en las muestras 1S, 1P y 16S, no obstante, la bukovskyita fue identificada en ocho de las doce muestras presentes en este estudio. Dicha diferencia podemos inferirla a que la abundancia de los minerales arcillosos no suficiente para lograr su identificación por medio del análisis de DRX, pero sí es lo suficientemente abundante como para propiciar o favorecer la formación de microambientes que favorecen la precipitación de la bukovskyita; incluso, Majzlan et al. (2012), establecieron que la formación de bukovskyita ocurrió precisamente en microambientes donde estaban presentes los minerales arcillosos.

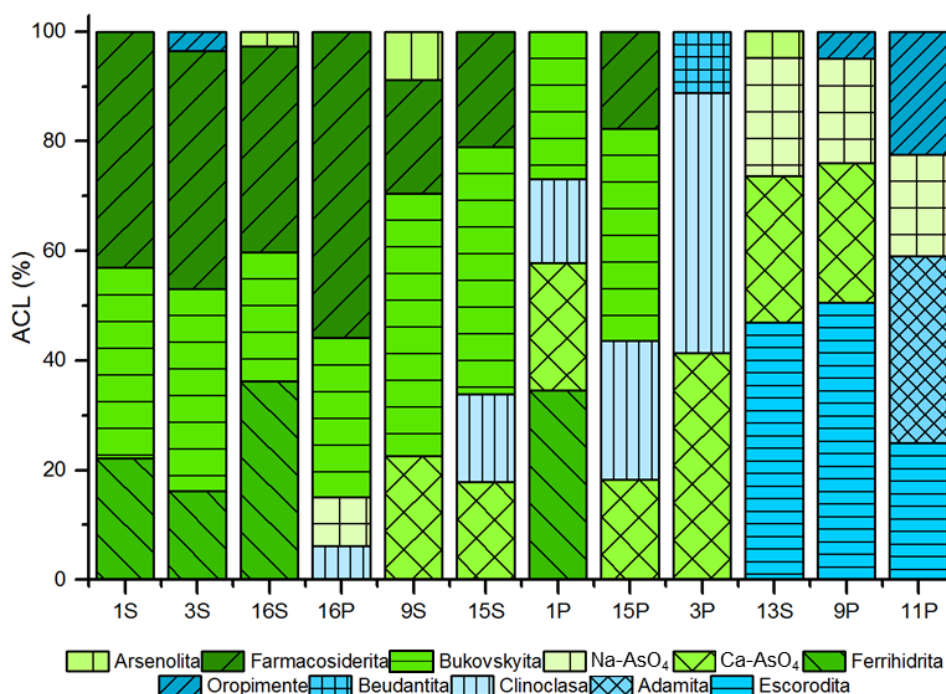


Figura 28. Separación de las muestras en dos grupos de acuerdo con los ambientes de formación de las fases minerales de As. En tonos verdes se muestran las fases minerales relacionadas con residuos metalúrgicos; en tonos azules los minerales relacionados a residuos mineros.

La separación de las muestras en dos grupos de acuerdo a las dos categorías de generación de residuos, se observa en la **Figura 28**. El grupo 1 se observa a la izquierda en todos verdes conformado por las muestras 1S, 3S, 16S, 16P, 9S, 1P, 15S y 15P con una predominancia de fases asociadas a procesos de fundición,

neutralización de efluentes y/o sus correspondientes procesos de meteorización, como son farmacosiderita, ferrihidrita, bukovskyita, yeso y arseniatos de calcio. Este primer grupo presenta una variación de izquierda a derecha respecto de la presencia de farmacosiderita, ferrihidrita, bukovskyita y yeso **Figura 28 y Figura 20b**. Las muestras con mayor contribución de dichas fases se encuentran a la izquierda. Al desplazarse a la derecha, se observa una disminución en la contribución de dichas fases, dando paso a la presencia de otras fases como oropimente (Muestra 3S), arsenolita (Muestra 16S), arseniatos de calcio y arsenolita (9S) arseniato de sodio y clinoclasa (Muestra 16P) **Figura 28**.

Por otro lado, el segundo grupo de muestras, ubicado en la parte derecha de la **Figura 28**, en tonos azules conformado por las muestras 11P, 9P, 13S y 3P se caracteriza por una predominancia de minerales asociados a los procesos de transporte y almacenamiento de materias primas y/o sus posibles procesos de meteorización, así como del suelo natural del sitio; en donde las muestras presentan una mayor abundancia respecto del contenido de oropimente, adamita, arseniato de sodio, escorodita, arsenolita y cuarzo; en este caso, la muestra más representativa es la muestra 11P, ubicada a la derecha. Las muestras 13S y 9P mostraron la presencia de arseniatos de calcio; hasta que, nuevamente las muestras se componen principalmente de arseniatos de calcio, clinoclasa y beudantita como lo es el caso de la muestra 3P.

3.2.3 Comparación de los productos de solubilidad de las fases identificadas en el sustrato.

De acuerdo con su producto de solubilidad, en el área de estudio hay desde fases altamente solubles hasta fases consideradas prácticamente insolubles (**Tabla VIII**). La **Tabla VIII** muestra la fórmula estequiométrica, el producto de solubilidad y la reacción de solubilidad correspondiente. Alternativamente, la **Figura 29** muestra los valores de cada una de las constantes de solubilidad para cada una de las fases reportadas; así como también los valores asociados a las constantes de solubilidad de yeso y calcita con la intención de mostrar una perspectiva del grado de solubilidad mineral de las fases de As tomando como ejemplo la constante del

yeso que es considerado un mineral altamente soluble ($\text{Log } K = -4.8$); y el valor de la constante de solubilidad de calcita ($\text{Log } K = -8.48$), considerada como un mineral insoluble en condiciones ambientales. Tomando este criterio como referencia es posible diferenciar fases solubles y fases “insolubles”.

Tabla VIII. Productos de solubilidad de fases de arsénico y minerales del suelo.

Mineral	Reacción	Log K	Referencia
Fases de arsénico			
Clinoclasa	$\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3 + 5\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$	10.10 ± 0.38	Magalhaes, Pedrosa De Jesus, et al., (1988)
Adamita	$\text{Zn}_2\text{AsO}_4(\text{OH}) + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	5.71 ± 0.22	(Magalhaes, Pedrosa De Jesus, et al. (1988)
Arsenolita	$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3$	-1.38	Ball and Nordstrom (1991)
Farmacolita	$\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.68	Rodríguez-Blanco et al. (2007)
Haidingerita	$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-4.79	Bothe and Brown (1999)
Beudantita	$(\text{H}_3\text{O})_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{2.86}(\text{SO}_4)_{1.69}(\text{AsO}_4)_{0.31}[(\text{OH})_{5.59}, (\text{H}_2\text{O})_{0.41}] + 4.91\text{H}^+ \rightarrow 0.32\text{Pb}^{2+} + 2.86\text{Fe}^{3+} + 1.69\text{SO}_4^{2-} + 0.31\text{AsO}_4^{3-} + 6.68\text{H}_2\text{O}$	-13.94 ± 1.89	Forray et al. (2014)
Escorodita	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-20.24	Ball and Nordstrom (1991)
Bukovskyita	$\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{AsO}_4^{3-} + 10\text{H}_2\text{O}$	-30.63	Majzlan et al. (2012)
Guerinita	$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Ca}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{HAsO}_4^{2-} + 9\text{H}_2\text{O}$	-30.69	Bothe and Brown (1999)
Ferrihidrita	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-39	Norvell and Lindsay (1982)
Oropimente	$\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HS}^- + 3\text{H}^+$	-46.3	Ball and Nordstrom (1991)
Fases minerales			
Cuarzo	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	-3.98	Ball and Nordstrom (1991)
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.58	Ball and Nordstrom (1991)
Calcita	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-8.48	Ball and Nordstrom (1991)

Entre las fases solubles se encuentran clinoclasa ($\text{log } K = 10.10$); adamita ($\text{log } K = 5.71$), arsenolita ($\text{log } K = -1.38$), farmacolita ($\text{log } K = -4.68$) y haidingerita ($\text{log } K = -4.79$); éstas dos últimas, con valores de $\text{Log } K$ similares al valor de la constante del yeso. Esta propiedad indica una movilidad potencial del As a través de la disolución de clinoclasa, adamita, arsenolita, farmacolita y haidingerita hacia la solución del suelo. En el caso de presentarse, la movilidad de As puede ser favorecida espacialmente por la textura gruesa y de tipo arenosa de las muestras de este estudio (**Figura 17**) (Cordero-Vázquez, 2016). Salazar Amador (2017), indicó que para muestras del presente sitio, se obtiene una liberación de As a la solución cuando las muestras se someten a pruebas de solubilidad con agua

desionizada a pH neutro, confirmando que la movilidad de As en el sitio puede ocurrir a través de procesos de solubilidad de fases minerales solubles de As como la clinoclasa, adamita, arsenolita, farmacolita y haidingerita. Dichos procesos de solubilidad pueden ocurrir a través de fenómenos de precipitación pluvial, escorrentías y flujo lateral del acuífero somero, mismo que posee un nivel freático de 2.2 m en una surgencia de agua localizada a 500 m aproximadamente de la zona de estudio (Rodríguez Rodríguez, 2016) y explica la contaminación de As en el agua del sitio (Lara-Del Río, 2015; Martínez-Villegas et al., 2013; Razo, 2002).

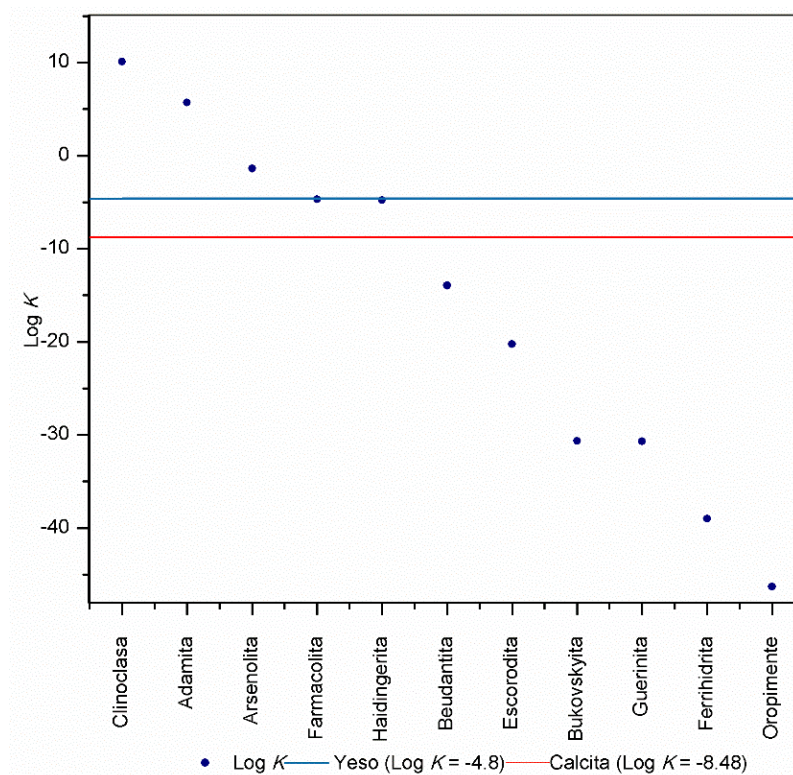


Figura 29. Producto de solubilidad de las fases minerales de As identificadas en las muestras de sustrato.

De hecho, el estudio realizado por Martínez-Villegas et al. (2013), reportó la movilidad de As en el sitio a través de procesos de disolución-precipitación de arseniatos de calcio altamente solubles. Lo cual, resalta la importancia del contacto de las fases de As solubles con agua, que favorece la movilidad del As en el sitio. Así mismo, tal como describieron Dold y Fontboté (2001), en ambientes semiáridos como el del presente caso de estudio, donde la mayoría de las fases

de As corresponden a minerales secundarios de arseniatos (Ca-Cu-Fe-Pb-Zn) y no a minerales de tipo sulfuro, la precipitación mineral controlada por sobresaturación juega un papel importante en la especiación de As.

Adicionalmente, se tienen las fases minerales de beudantita (Log $K = -13.94$), escorodita (Log $K = -20.24$), bukovskyita (Log $K = -30.63$), guerinita (Log $K = -30.69$), ferrihidrita (Log $K = -39$) y oropimente (Log $K = -46.3$) cuyos valores se encuentran por debajo del valor de la constante de calcita y, por lo tanto, pueden considerarse como fases minerales “insolubles”, considerándose así que actúan como reservorios del As en el sitio. Es decir, no presentan potencial de disolución al someterse a los efectos de la disolución (Ball y Nordstrom, 1991; Bothe y Brown, 1999a; Forray et al., 2014; Majzlan et al., 2012; Norvell y Lindsay, 1982). Es importante mencionar, que a pesar de que su producto de solubilidad sea bajo, el oropimente no se considera como reservorio de As dados los procesos de oxidación de oropimente típicos de los minerales tipo sulfuro que movilizan al As al ambiente.

De igual forma como se mencionó para las fases solubles, los resultados obtenidos respecto de la abundancia de fases insolubles en las muestras del presente estudio, coinciden con los resultados obtenidos por Salazar Amador (2017). Las muestras con una mayor abundancia de fases insolubles, presentaron también una concentración elevada en la concentración de As medido en la fracción residual del experimento de EQS presentado por Salazar Amador (2017) quien asoció esta fracción residual a los minerales de arsénico recalcitrantes con muy baja solubilidad como beudantita, escorodita, bukovskyita y guerinita identificados en el presente estudio. De hecho, la concentración de As en la fracción residual es la concentración mayor entre las distintas fracciones evaluadas por Salazar Amador (2017); lo que podría sugerir, que la precipitación de minerales de baja solubilidad representa el mecanismo principal de retención de As en el presente estudio. De igual forma, la precipitación de minerales de muy baja solubilidad de arseniatos metálicos en muestras de suelo de una antigua fundición de Cu y planta de As_2O_3 fue propuesto por Villalobos et al. (2010) como el mecanismo predominante que controla la movilidad de As en dicho sitio.

En resumen, en el presente estudio se identificaron procesos relevantes para la movilidad del As en el sitio y los cuales se presentan en la **Figura 30**.

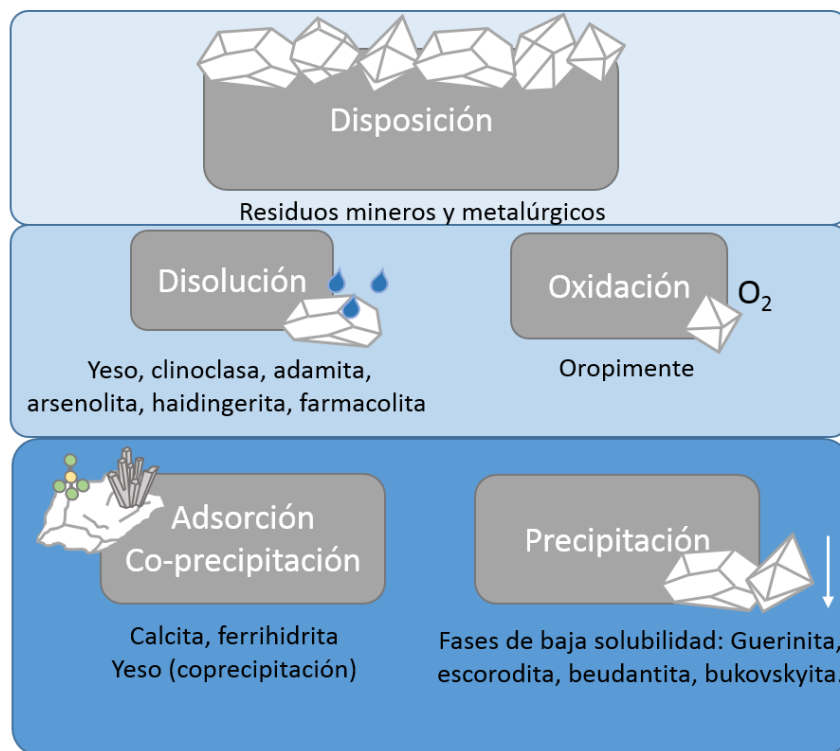


Figura 30. Procesos fisicoquímicos involucrados en la movilidad de arsénico en los suelos de la fundición abandonada.

Una vez realizada la disposición no controlada de los residuos mineros y metalúrgicos en el sitio, ocurren procesos de solubilidad de clinoclasa, adamita, arsenolita, farmacolita y haidingerita; así como procesos de oxidación de oropimente. Una vez en solución, el As puede adsorberse y/o coprecipitar sobre la superficie de calcita y ferrihidrita; así como la coprecipitación con yeso sustituyendo al ion sulfato en la estructura cristalina del yeso Lin et al. (2013). Finalmente, la formación de fases minerales de baja solubilidad como beudantita, escorodita, bukovskyita y guerinita actúan como reservorios del As en el sitio.

4. Conclusiones

Las muestras están compuestas mayoritariamente por calcita, yeso y cuarzo. En una proporción mucho menor, se identificó además la presencia de muscovita. Las muestras poseen óxidos de hierro de entre 0.33 y 1.12 %. Existe una relación proporcional directa entre la concentración de As total y la composición relativa de yeso y una inversamente proporcional entre la concentración de As total y la composición relativa de calcita en el suelo. La muestra con una mayor proporción de yeso, posee la mayor cantidad de As total; mientras que las muestras con proporciones intermedias de yeso, poseen concentraciones menores de As total, y finalmente, las muestras donde no se detectó la presencia de yeso, son aquellas muestras donde la concentración de As total fue menor. Lo que sugiere un impacto del suelo de la fundición abandonada en Matehuala por los residuos de la actividad minero-metalúrgica, lo cual ha modificado sus características fisicoquímicas.

El As presenta una relación directamente proporcional con respecto al contenido de óxidos de Fe; las muestras con mayor contenido de óxidos de Fe, poseen mayores concentraciones de As. Adicionalmente, se observó que el As incrementa lineal y proporcionalmente con el Fe total, aunque con una concentración de As que se sale de dicha tendencia para algunas de las muestras, lo que sugiere, además de la asociación del As con los óxidos de hierro, la presencia de otro tipo de minerales As que contribuye con la aportación de excedente de éste.

El As se encuentra presente en fases minerales como farmacosiderita, bukovskyita, escorodita, arseniatos de calcio (guerinita, haidingerita y farmacolita), beudantita, clinoclasa, arseniato de sodio, adamita, arsénico adsorbido sobre ferrihidrita, así como arsenolita y oropimente como resultado del impacto de las actividades minero metalúrgicas. Esto como resultado del impacto de los calcisoles del sitio con la disposición de residuos metalúrgicos y residuos mineros.

Los análisis por MEB permitieron observar los minerales que componen la matriz del suelo (calcita y cuarzo) y un producto de la neutralización de efluentes ácidos (yeso) así como precipitados probablemente de arseniatos metálicos (Ca, Fe, Pb).

Dicho lo anterior, y en función de los productos de solubilidad de cada una de las fases mencionadas, así como el contacto con agua de lluvia, escorrentías y agua subterránea, el As tiene un alto potencial de movilidad espacial y en el sitio a través de la disolución de clinoclasa, adamita, arsenolita, farmacolita y haidingerita. Por lo que se considera necesario restringir el contacto de los suelos con el agua subterránea y el agua de lluvia, esto a través de una barrera física que evite que las fases de As se sigan disolviendo en el sitio. Ya sea, a través de una barrera impermeable o a través del confinamiento de los residuos o, en su defecto, la estabilización de los residuos hacia fases de una menor solubilidad como la beudantita, escorodita, bukovskyita y guerinita que se identificaron como reservorios del As en el presente estudio.

5. Referencias

- Alejandro Figueroa, S.J., 2009. Propiedades asociadas a la estructura local en sistemas nanométricos: Estudio mediante el empleo de técnicas basadas en el uso de luz de sincrotrón (Doctorado). Universidad Nacional de la Plata.
- Alexander, L., Klug, H.P., 1948. Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures. *Anal. Chem.* 20, 886–889. doi:10.1021/ac60022a002
- Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J., Reeder, R.J., 2007. Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4172–4187. doi:10.1016/j.gca.2007.06.055
- Arifin, Z., Riyanto, A., Lailiyah, Q., Triwikantoro, Pratapa, S., Darminto, 2015. Precipitated CaCO₃ with Unique Crystalline Morphology Prepared from Limestone. *Trans. Indian Ceram. Soc.* 74, 202–207. doi:10.1080/0371750X.2015.1084892
- Armienta, M.A., Villaseñor, G., Cruz, O., Cenicerros, N., Aguayo, A., Morton, O., 2012. Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapán, Central Mexico. *Appl. Geochem., Geochemistry of Arsenic during Low-Temperature Water-Rock Interaction* 27, 2225–2237. doi:10.1016/j.apgeochem.2012.01.015
- Ashrit, S., Kumar Banerjee, P., V. Chatti, R., R, V., G, U., 2015. Characterization of gypsum synthesized from LD slag fines generated at a waste recycling plant of a steel plant. *New J. Chem.* 39, 4128–4134. doi:10.1039/C4NJ02023E
- Atkins, P.W., Jones, L., 2006. Principios de química: los caminos del descubrimiento. Ed. Médica Panamericana.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters (USGS Numbered Series No. 91–183), Open-File Report. U.S. Geological Survey; Books and Open-File Reports Section [distributor].
- Benzaazoua, M., Belem, T., Bussiére, B., 2002. Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill. *Cem. Concr. Res.* 32, 1133–1144. doi:10.1016/S0008-8846(02)00752-4
- Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999a. The stabilities of calcium arsenates at 23±1 o C. *J. Hazard. Mater.* 69, 197–207. doi:10.1016/s0304-3894(99)00105-3
- Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999b. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3806–3811. doi:10.1021/es980998m
- Brady, N.C., Weil, R.R., 2002. *The Nature and Properties of Soils*. Prentice Hall.
- Brookins, D.G., 1988. *Eh-Ph Diagrams for Geochemistry*. Springer Verlag.
- Buck, B.J., Van Hoesen, J.G., 2002. Snowball morphology and SEM analysis of pedogenic gypsum, southern New Mexico, U.S.A. *J. Arid Environ.* 51, 469–487. doi:10.1006/jare.2001.0849
- Castillo, F., Ávalos-Borja, M., Jamieson, H., Hernández-Bárcenas, G., Martínez-Villegas, N., 2015. Identification of diagenetic calcium arsenates using

- synchrotron-based micro X-ray diffraction. *Bol. Soc. Geológica Mex.* 67, 479–491.
- Castro Larragoitia, J., Kramar, U., Puchelt, H., 1997. 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico—consequences for environment and geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.* 58, 81–91. doi:10.1016/S0375-6742(96)00054-4
- CETENAL, 1972. Carta Edafológica Matehuala F-14-A-25. Comisión de Estudios del Territorio Nacional.
- Charlet, L., Ansari, A.A., Lespagnol, G., Musso, M., 2001. Risk of arsenic transfer to a semi-confined aquifer and the effect of water level fluctuation in North Mortagne, France at a former industrial site. *Sci. Total Environ.* 277, 133–147.
- Charlet, L., Manceau, A., 1993. Structure, formation, and reactivity of hydrous oxide particles: Insights from x-ray absorption spectroscopy, in: *Environmental Particles*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL., pp. 117–164.
- Chen, H., Qing, C., Zheng, J., Liu, Y., Wu, G., 2016. Synthesis of calcium carbonate using extract components of croaker gill as morphology and polymorph adjust control agent. *Mater. Sci. Eng. C* 63, 485–488. doi:10.1016/j.msec.2016.03.017
- Chung, F.H., 1974. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 7, 519–525. doi:10.1107/S0021889874010375
- Cizer, Ö., Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Elsen, J., Gemert, D.V., Balen, K.V., 2012. Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. *J. Mater. Sci.* 47, 6151–6165. doi:10.1007/s10853-012-6535-7
- Clevenger, T.E., Saiwan, C., Koirtyohann, S.R., 1991. Lead speciation of particles on air filters collected in the vicinity of a lead smelter. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1128–1133. doi:10.1021/es00018a017
- Connolly, J.R., 2010. *Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods*.
- Cordero-Vázquez, C.Y., 2016. *Determinación de Granulometría y Textura de Suelos de Matehuala, San Luis Potosí Contaminados con Arsénico (Licenciatura)*. Universidad Tecnológica de Tabasco, Tabasco, México.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., Bochmann, M., 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Ed. ed. Wiley.
- Craw, D., Falconer, D., Youngson, J.H., 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chem. Geol.* 199, 71–82. doi:10.1016/S0009-2541(03)00117-7
- Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89, 713–764. doi:10.1021/cr00094a002
- D'Amore, J.J., Al-Abed, S.R., Scheckel, K.G., Ryan, J.A., 2005. Methods for speciation of metals in soils: a review. *J. Environ. Qual.* 34, 1707–1745. doi:10.2134/jeq2004.0014
- Davenport, W.G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K., 2002. Chapter 14 - Capture and Fixation of Sulfur, in: *Extractive Metallurgy of Copper*. Pergamon, Oxford, pp. 217–246. doi:10.1016/B978-008044029-3/50017-4

- Davidson, C.M., 2013. Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils, in: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils, Environmental Pollution*. Springer Netherlands, pp. 97–140. doi:10.1007/978-94-007-4470-7_4
- Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U., Nénert, G., 2014. The HighScore suite. *Powder Diffr.* 29, S13–S18.
- Demopoulos, G.P., 2005. On the preparation and stability of scorodite. *ResearchGate* 25–50.
- Demopoulos, G.P., Lagno, F., Wang, Q., Singhania, S., 2003. The atmospheric scorodite process. *Copp.* 2003 597–616.
- Deng, M., Liu, Q., Xu, Z., 2013. Impact of gypsum supersaturated solution on surface properties of silica and sphalerite minerals. *Miner. Eng.* 46–47, 6–15. doi:10.1016/j.mineng.2013.03.013
- Di Benedetto, F., Costagliola, P., Benvenuti, M., Lattanzi, P., Romanelli, M., Tanelli, G., 2006. Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from Electron Spin Echo spectroscopy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 246, 458–465. doi:10.1106/j.epsl.2006.03.047
- Dixit, S., Hering, J.G., 2003. Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4182–4189. doi:10.1021/es030309t
- Dold, B., Fontboté, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochem. Explor.* 74, 3–55. doi:10.1016/S0375-6742(01)00174-1
- Dove, P.M., Rimstidt, J.D., 1985. The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Am. Mineral.* 70, 838–844.
- Drahota, P., Rohovec, J., Filippi, M., Mihaljevič, M., Rychlovský, P., Červený, V., Pertold, Z., 2009. Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic. *Sci. Total Environ.* 407, 3372–3384.
- El Bassam, N., Keppel, H., Tietjen, C., 1975. Arsenic transfer in soils. Presented at the ESNA *Environ. Pollut.*, pp. 1–6.
- Elettra-Sincrotrone Trieste, 2011. Elettra and FERMI lightsources [WWW Document]. Elettra FERMI Light. URL <https://www.elettra.trieste.it/index.html> (accessed 6.13.17).
- Essington, M.E., 2004. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press LLC.
- Ferguson, J.F., Gavis, J., 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Res.* 6, 1259–1274. doi:10.1016/0043-1354(72)90052-8
- Fernández-Martínez, A., Cuello, G.J., Johnson, M.R., Bardelli, F., Román-Ross, G., Charlet, L., Turrillas, X., 2008. Arsenate Incorporation in Gypsum Probed by Neutron, X-ray Scattering and Density Functional Theory Modeling. *J. Phys. Chem. A* 112, 5159–5166. doi:10.1021/jp076067r
- Fernández-Martínez, A., Román-Ross, G., Cuello, G.J., Turrillas, X., Charlet, L., Johnson, M.R., Bardelli, F., 2006. Arsenic uptake by gypsum and calcite: Modelling and probing by neutron and X-ray scattering. *Phys. B Condens.*

- Matter, Proceedings of the Eighth International Conference on Neutron Scattering 385–386, Part 2, 935–937. doi:10.1016/j.physb.2006.05.276
- Filippi, M., Drahota, P., Machovič, V., Böhmová, V., Mihaljevič, M., 2015. Arsenic mineralogy and mobility in the arsenic-rich historical mine waste dump. *Sci. Total Environ.* 536, 713–728. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.113
- Filippou, D., Demopoulos, G.P., 1997. Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation. *JOM* 49, 52–55. doi:10.1007/s11837-997-0034-3
- Forray, F.L., Smith, A.M.L., Navrotsky, A., Wright, K., Hudson-Edwards, K.A., Dubbin, W.E., 2014. Synthesis, characterization and thermochemistry of synthetic Pb–As, Pb–Cu and Pb–Zn jarosites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 127, 107–119. doi:10.1016/j.gca.2013.10.043
- Frost, R.L., Sejkora, J., Čejka, J., Keeffe, E.C., 2009. Vibrational spectroscopic study of the arsenate mineral strashimirite $\text{Cu}_8(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —Relationship to other basic copper arsenates. *Vib. Spectrosc.* 50, 289–297. doi:10.1016/j.vibspec.2009.02.002
- Fuller, C.C., Davis, J.A., 1987. Processes and Kinetics of Cd/Sup 2 +/- Sorption by a Calcareous Aquifer Sand. *Geochim Cosmochim Acta U. S.* 51:6. doi:10.1016/0016-7037(87)90331-0
- Gámez Rodríguez, M., 2014. Propiedad y empresa minera en la Mesa centro-norte de México. Guanajuato, San Luis Potosí y Zacatecas, 1880-1910 (Doctorado). Universidad Autónoma de Barcelona.
- Goldberg, S., 2002. Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals Contribution from the George E. Brown Jr., Salinity Laboratory. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 413–421. doi:10.2136/sssaj2002.4130
- Goldstein, J., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Jr, A.D.R., Lyman, C.E., Fiori, C., Lifshin, E., 2012. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists. Springer Science & Business Media.
- Gołębiewska, B., Pieczka, A., Franus, W., 2007. Olivenite-Adamite Solid Solution From Oxidation Zone in Rędziny (West Sudetes, Poland). *Mineralogia* 37, 101–110. doi:10.2478/v10002-007-0001-1
- Güven, O., Özdemir, O., Karaagaçlıoğlu, İ.E., Çelik, M.S., 2015. Surface morphologies and floatability of sand-blasted quartz particles. *Miner. Eng.* 70, 1–7. doi:10.1016/j.mineng.2014.08.007
- Haffert, L., Craw, D., 2008. Mineralogical controls on environmental mobility of arsenic from historic mine processing residues, New Zealand. *Appl. Geochem.* 23, 1467–1483. doi:10.1016/j.apgeochem.2007.12.030
- Haffert, L., Craw, D., Pope, J., 2010. Climatic and compositional controls on secondary arsenic mineral formation in high-arsenic mine wastes, South Island, New Zealand. *N. Z. J. Geol. Geophys.* 53, 91–101. doi:10.1080/00288306.2010.498403
- Harvey, M.C., Schreiber, M.E., Rimstidt, J.D., Griffith, M.M., 2006. Scorodite Dissolution Kinetics: Implications for Arsenic Release. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6709–6714. doi:10.1021/es061399f
- Henke, K. (Ed.), 2009. Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment. John Wiley & Sons, Ltd.
- Henry, J.G., Heinke, G.W., 1999. Ingeniería ambiental. Pearson Educación.

- Hernández-Bárceñas, G., Castillo, F., Ávalos-Borja, M., Martínez-Villegas, N.V., 2017. Síntesis de arseniatos de calcio (guerinita, haidingerita y farmacolita) morfológicamente similares a los encontrados en suelos contaminados. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 33, 153–163. doi:10.20937/RICA.2017.33.01.14
- INEGI, 2009. Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. Matehuala, San Luis Potosí. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, México.
- INEGI, 2004. Guía para la interpretación de cartografía. Edafología.
- IUSS, 2007. Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Primera actualización 2007. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos No. 103.
- Jia, Y.F., Demopoulos, G.P., 2005. Adsorption of arsenite onto ferrihydrite from aqueous solutions: Influence of media (sulfate vs nitrate), added gypsum, and pH alteration. *Env. Sci Technol* 39, 661–668.
- Jones, B., Peng, X., 2016. Mineralogical, crystallographic, and isotopic constraints on the precipitation of aragonite and calcite at Shiqiang and other hot springs in Yunnan Province, China. *Sediment. Geol.* 345, 103–125. doi:10.1016/j.sedgeo.2016.09.007
- Jurinak, J.J., Tanji, K.K., 1993. Geochemical Factors Affecting Trace Element Mobility. *J. Irrig. Drain. Eng.* 119, 848–867. doi:10.1061/(ASCE)0733-9437(1993)119:5(848)
- Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition. ed. CRC Press.
- Kelly, S.D., Hesterberg, D., Ravel, B., 2008. Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy, in: *Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods*, SSSA Book Series. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Kimpe, C.R., 1993. Soil Separation for Mineralogical Analysis, in: *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Lewis Publishers, Canada.
- Klein, C., Hurlbut, C.S., Dana, J.D., 2002. The 22nd edition of the manual of mineral science: (after James D. Dana). J. Wiley.
- Krause, E., Ettel, V.A., 1989. Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy* 22, 311–337. doi:10.1016/0304-386X(89)90028-5
- Krause, E., Ettel, V.A., 1988. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: New data and further discussion. *Am. Mineral.* 73, 850–854.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.
- Langmuir, D., Mahoney, J., MacDonald, A., Rowson, J., 1999. Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3379–3394. doi:10.1016/S0016-7037(99)00259-8
- Lara-Del Río, A.D.J., 2015. Evaluación de acumulación de arsénico en cabello de poblaciones expuestas a este contaminante en el complejo hidráulico Matehuala-Cerrito Blanco (Tesis de Maestría). IPICYT, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí, S.L.P., México.

- Liang, R.-X., Yang, G.-Z., Yang, J.-N., 2006. A study of dearsenifying and recovering arsenic of high copper-nickel-arsenic slag [J]. *Env. Monit China* 22, 27–29.
- Lin, J., Chen, N., Nilges, M.J., Pan, Y., 2013. Arsenic speciation in synthetic gypsum (CaSO₄·2H₂O): A synchrotron XAS, single-crystal EPR, and pulsed {ENDOR} study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 106, 524–540. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.019
- Magalhaes, M., Pedrosa De Jesus, J., Williams, P., 1988. The Chemistry of Formation of Some Secondary Arsenate Minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II). *Mineral. Mag.* 52, 679–690. doi:10.1180/minmag.1988.052.368.12
- Majzlan, J., Lazic, B., Armbruster, T., Johnson, M.B., White, M.A., Fisher, R.A., Plášil, J., Loun, J., Škoda, R., Novák, M., 2012. Crystal structure, thermodynamic properties, and paragenesis of bukovskýite, Fe₂(AsO₄)(SO₄)(OH)·9H₂O. *J. Mineral. Petrol. Sci.* 107, 133–148. doi:10.2465/jmps.110930
- Manz, M., Castro, L.J., 1997. The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico. *Environ. Pollut.* 98, 7–13.
- Martínez-Villegas, N., Briones-Gallardo, R., Ramos-Leal, J.A., Avalos-Borja, M., Castañón-Sandoval, A.D., Razo-Flores, E., Villalobos, M., 2013. Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: A case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem. *Environ. Pollut.* 176, 114–122. doi:10.1016/j.envpol.2012.12.025
- Mason, B., Berry, L.G., 1978. *Elements of mineralogy*, New York. ed. Freeman.
- Megaw, P.K.M., 1999. The high-temperature, As-Pb-Zn-(Cu) carbonate replacement deposits of Central Mexico, in: VMS (Ed.), *VMS and Carbonate-Hosted Polymetallic Deposits of Central Mexico: Vancouver, B.C. British Columbia and Yujon Chamber of Mines, Cordillera Roundup*, pp. 25–44.
- Meharg, A., 2005. *Venomous Earth: How Arsenic Caused The World's Worst Mass Poisoning*. Palgrave Macmillan.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1958. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7, 317–327. doi:10.1346/CCMN.1958.0070122
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.* 142, 1–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006
- Moldovan, B.J., Hendry, M.J., 2005. Characterizing and Quantifying Controls on Arsenic Solubility over a pH Range of 1–11 in a Uranium Mill-Scale Experiment. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4913–4920. doi:10.1021/es0482785
- Moldovan, B.J., Jiang, D.T., Hendry, M.J., 2003. Mineralogical Characterization of Arsenic in Uranium Mine Tailings Precipitated from Iron-Rich Hydrometallurgical Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 37, 873–879. doi:10.1021/es025947a
- Moore, J.J., 2013. *Chemical Metallurgy*. Elsevier.
- Morin, G., Calas, G., 2006. Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* 2, 97–101. doi:10.2113/gselements.2.2.97

- Ngo, P.D., 1999. Energy Dispersive Spectroscopy, in: Wagner, L.C. (Ed.), *Failure Analysis of Integrated Circuits*, The Springer International Series in Engineering and Computer Science. Springer US, pp. 205–215. doi:10.1007/978-1-4615-4919-2_12
- Nishimura, T., Robins, R.G., 1998. A re-evaluation of the solubility and stability regions of calcium arsenites and calcium arsenates in aqueous solution at 25°C. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev. Int. J.* 18, 283–308. doi:10.1080/08827509808914159
- Nordstrom, D.K., Archer, D.G., 2003. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry, in: Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. (Eds.), *Arsenic in Groundwater*. Kluwer Academic Publisher, Boston, pp. 1–25.
- Norrish, K., 2012. Geochemistry and mineralogy of trace elements, in: Nicholas, D.J.D., Egan, A.R. (Eds.), *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*. Academic Press, New York.
- Norvell, W.A., Lindsay, W.L., 1982. Estimation of the Concentration of Fe³⁺ and the (Fe³⁺)(OH)₃ Ion Product from Equilibria of EDTA in Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 710–715. doi:10.2136/sssaj1982.03615995004600040009x
- Novák, F., Povondra, P., Vtelensky, J., 1967. Bukovskýit, Fe₃+2(AsO₄)(SO₄)(OH)7H₂O, from Kank, near Kutná Hora, a new mineral. *Acta Univ. Carol. Geol.* 4, 297–325.
- Oliver, A., Baez, I.M., 2012. Morphological Study of Gypsum Boards with PCM through Scanning Electron Microscopy. *J. Mater. Civ. Eng.* 24, 401–408. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000402
- Padilla Durán, R., 2013. Conversión de SO₂ a azufre elemental sin generación de contaminantes usando BaS-BaSO₄. *Rev. Met. UTO* 33, 09.
- Paktunc, D., Foster, A., Laflamme, G., 2003. Speciation and characterization of arsenic in Ketzá River mine tailings using x-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2067–2074. doi:10.1021/es026185m
- Palanisamy, K., Subramanian, V.K., 2016. CaCO₃ scale deposition on copper metal surface; effect of morphology, size and area of contact under the influence of EDTA. *Powder Technol.* 294, 221–225. doi:10.1016/j.powtec.2016.02.036
- Pecharsky, V., Zavalij, P., 2008. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.*, Second Edition. ed. Springer Science & Business Media.
- Pfeifer, H.-R., Gueye-Girardet, A., Reymond, D., Schlegel, C., Temgoua, E., Hesterberg, D.L., Chou, J.W., 2004. Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, Southern Switzerland: field evidence for repeated sorption–desorption and oxidation–reduction processes. *Geoderma, Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment* 122, 205–234. doi:10.1016/j.geoderma.2004.01.009
- Ravel, B., 2014. *The Athena Users Guide*. Version 0.9.19.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K., 2009. *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*, 1a ed. ed. John Wiley & Sons, Singapur.
- Razo, I., 2006. Identificación de áreas prioritarias de restauración de suelos contaminados por arsénico y metales pesados en el sitio minero y

- metalúrgico de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. (México) (Tesis de Doctorado). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí.
- Razo, 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) (Maestría). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P., México.
- Reimer, L., 1998. Scanning Electron Microscopy, Springer Series in Optical Sciences. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-540-38967-5
- Rodríguez, J.D., Jimenez, A., Prieto, M., Torre, P., Garcia-Granda, S., 2008. Interaction of gypsum with As(V)-bearing aqueous solutions: Surface precipitation of guerinite, sainfeldite, and $\text{Ca}_2\text{NaH}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a synthetic arsenate. *Am. Mineral.* 93, 928–939. doi:10.2138/am.2008.2750
- Rodríguez Rodríguez, R.M., 2016. Obtención de un modelo conceptual hidrogeológico de concentraciones de arsénico variables en agua superficial y subterránea en Matehuala, San Luis Potosí (Tesis de Licenciatura). Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora.
- Rodríguez-Blanco, J.D., Jiménez, A., Prieto, M., 2007. Oriented Overgrowth of Pharmacolite ($\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) on Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). *Cryst. Growth Des.* 7, 2756–2763. doi:10.1021/cg070222+
- Román-Ross, G., Cuello, G.J., Turrillas, X., Fernández-Martínez, A., Charlet, L., 2006. Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chem. Geol.* 233, 328–336. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.04.007
- Sadiq, M., 1997. Arsenic Chemistry in Soils: An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. *Water. Air. Soil Pollut.* 93, 117–136. doi:10.1023/A:1022135909197
- Salazar Amador, M.E., 2017. Fraccionamiento de Arsénico en Suelos Contaminados con Arseniatos en Matehuala, San Luis Potosí, México. (Licenciatura). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P., México.
- SEMIP, 1992. Monografía Geológico-Minera del Estado de San Luis Potosí.
- Singhania, S., Wang, Q., Filippou, D., Demopoulos, G.P., 2006. Acidity, valency and third-ion effects on the precipitation of scorodite from mixed sulfate solutions under atmospheric-pressure conditions. *Metall. Mater. Trans. B* 37, 189–197. doi:10.1007/BF02693148
- Singhania, S., Wang, Q., Filippou, D., Demopoulos, G.P., 2005. Temperature and seeding effects on the precipitation of scorodite from sulfate solutions under atmospheric-pressure conditions. *Metall. Mater. Trans. B* 36, 327–333. doi:10.1007/s11663-005-0062-8
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517–568. doi:10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- Smith, E., Naidu, R., Alston, A.M., 1998. Arsenic in the Soil Environment: A Review, in: Donald L. Sparks (Ed.), *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 149–195.

- Smith, S.D., Edwards, M., 2005. The influence of silica and calcium on arsenate sorption to oxide surfaces. *J. Water Supply Res. Technol. - Aqua* 54, 201–211.
- Sø, H.U., 2011. Adsorption of arsenic and phosphate onto the surface of calcite as revealed by batch experiments and surface complexation modelling. Technical University of Denmark (DTU).
- Sø, H.U., Postma, D., Jacobsen, R., Larsen, F., 2008. Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5871–5884. doi:10.1016/j.gca.2008.09.023
- Sparks, D.L., 2003. 5 - Sorption Phenomena on Soils, in: Sparks, D.L. (Ed.), *Environmental Soil Chemistry (Second Edition)*. Academic Press, Burlington, pp. 133–186.
- Spear, T.M., Svee, W., Vincent, J.H., Stanisich, N., 1998. Chemical speciation of lead dust associated with primary lead smelting. *Environ. Health Perspect.* 106, 565–571.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. Wiley, New York.
- Stumm, W., Morgan, J., 1996. *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and rates in natural waters.*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Swash, P.M., Monhemius, A.J., 1995. Synthesis, characterization and solubility testing of solids in the Ca-Fe-AsO₄ system. *Sudbury '95—Mining Environ. CANMET* 17–28.
- Swash, P.M., Monhemius, A.J., 1994. Hydrothermal precipitation from aqueous solutions containing iron(III), arsenate and sulphate, in: *Hydrometallurgy '94*. Springer Netherlands, pp. 177–190. doi:10.1007/978-94-011-1214-7_10
- Swedlund, P.J., Webster, J.G., 1999. Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Water Res.* 33, 3413–3422. doi:10.1016/S0043-1354(99)00055-X
- Ulusoy, U., Yekeler, M., Hiçyılmaz, C., 2003. Determination of the shape, morphological and wettability properties of quartz and their correlations. *Miner. Eng.* 16, 951–964. doi:10.1016/j.mineng.2003.07.002
- Ure, A.M., 1991. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Microchim. Acta* 104, 49–57. doi:10.1007/BF01245495
- USGS, 1976. *Journal of Research of the U. S. Geological Survey, 1976, volume 4, issue 2*. U.S. Geological Survey.
- Villalobos, M., García-Payne, D.G., López-Zepeda, J.L., Ceniceros-Gómez, A.E., Gutiérrez-Ruiz, M.E., 2010. Natural Arsenic Attenuation via Metal Arsenate Precipitation in Soils Contaminated with Metallurgical Wastes: I. Wet Chemical and Thermodynamic Evidences. *Aquat. Geochem.* 16, 225–250. doi:10.1007/s10498-009-9065-4
- Vos, K., Vandenberghe, N., Elsen, J., 2014. Surface textural analysis of quartz grains by scanning electron microscopy (SEM): From sample preparation to environmental interpretation. *Earth-Sci. Rev.* 128, 93–104. doi:10.1016/j.earscirev.2013.10.013
- Weber, W.J., 1979. *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*. Reverte.

- Welch, A.H., Westjohn, D. b., Helsel, D.R., Wanty, R.B., 2000. Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry. *Ground Water* 38, 589–604. doi:10.1111/j.1745-6584.2000.tb00251.x
- Wenzel, W.W., 2013. Arsenic, in: Alloway, J.B. (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Environmental Pollution. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 241–282.
- Wilkie, J.A., Hering, J.G., 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, A collection of papers presented at the Symposium on Colloidal and Interfacial Phenomena in Aquatic Environments 107, 97–110. doi:10.1016/0927-7757(95)03368-8
- Williams, M., 2001. Arsenic in mine waters: an international study. *Environ. Geol.* 40, 267–278. doi:10.1007/s002540000162
- Woolson, E.A., Axley, J.H., Kearney, P.C., 1971. Correlation between Available Soil Arsenic, Estimated by Six Methods, and Response of Corn (*Zea mays* L.)1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* - SSSAJ 35. doi:10.2136/sssaj1971.03615995003500010030x
- Wu, Y.-G., 1998. A new dearsenifying technology of copper and nickel alloy with high arsenic [J]. *Nonferrous Min. Metall.* 8, 28–30.
- Yan, X.-P., Kerrich, R., Hendry, M.J., 2000. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2637–2648. doi:10.1016/S0016-7037(00)00380-X
- Yu, G., Zhang, Ying, Zheng, S., Zou, X., Wang, X., Zhang, Yi, 2014. Extraction of arsenic from arsenic-containing cobalt and nickel slag and preparation of arsenic-bearing compounds. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24, 1918–1927. doi:10.1016/S1003-6326(14)63272-6
- Zhang, D., Yuan, Z., Wang, S., Jia, Y., Demopoulos, G.P., 2015. Incorporation of arsenic into gypsum: Relevant to arsenic removal and immobilization process in hydrometallurgical industry. *J. Hazard. Mater.* 300, 272–280. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.07.015
- Zhu, C.-L., Kou, J.-J., 2002. A new technology for normal atmosphere dearsenifying of arsenic matte [J]. *Nonferrous Met. Extr. Metall.* 1, 15–17.
- Zhu, Xing, Qi, X., Wang, H., Shi, Y., Liao, T., Li, Y., Liu, C., Wang, X., 2014. Characterization of High-arsenic Sludge in Copper Metallurgy Plant. *ResearchGate* 173–186. doi:10.1002/9781118888056.ch21
- Zhu, Xiangyu, Wang, R., Lu, X., Liu, H., Li, J., Ouyang, B., Lu, J., 2014. Secondary minerals of weathered orpiment-realgar-bearing tailings in Shimen carbonate-type realgar mine, Changde, Central China. *Mineral. Petrol.* 109, 1–15. doi:10.1007/s00710-014-0344-4
- Zhu, Y., Merkel, B.J., 2001. The dissolution and solubility of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Evaluation and simulation with PHREEQC2. *Wiss Mitt Inst Für Geol. TU Bergakademie Freiberg: Germany.*
- Zhu, Y.N., Zhang, X.H., Xie, Q.L., Wang, D.Q., Cheng, G.W., 2006. Solubility and stability of calcium arsenates at 25o C. *Water. Air. Soil Pollut.* 169, 221–238. doi:10.1007/s11270-006-2099-y

Anexo I. Semicuantificación mineral y arsénico total

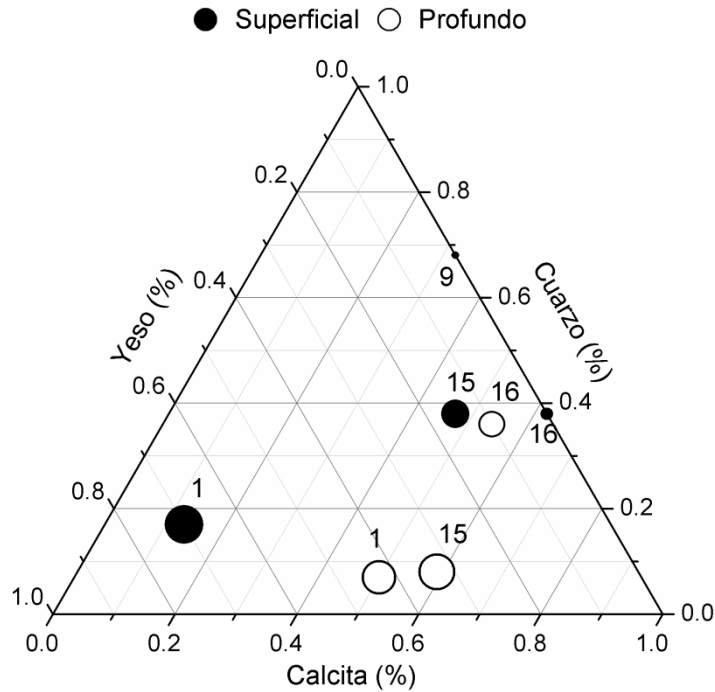


Figura 31. Relación entre semicuantificación mineral y su contenido de arsénico. El tamaño de los círculos representa la concentración de arsénico total (Tabla V).

La **Figura 31**, muestra los porcentajes correspondientes a la semicuantificación mineral obtenida por DRX. Los círculos representan la concentración de arsénico total para cada una de las muestras (Tabla V). La **Figura 31** presenta la relación entre el yeso y la cantidad de arsénico. A mayor concentración de arsénico mayor presencia de yeso.

Anexo II. Difracción de Rayos X de fases sólidas EQS.

Muestra 1S

La **Figura 32** muestra los difractogramas correspondientes a las fases sólidas, de la muestra 1S y los patrones de DRX con los que fueron explicados. En el panel superior se presenta una medición más minuciosa de la muestra previo al proceso de EQS, donde se logró la identificación de un arseniato de hierro llamado escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anglesita (PbSO_4) además del yeso, calcita y cuarzo identificados previamente (**Tabla VI**). Las mediciones correspondientes a las fases sólidas de las fracciones soluble (SFS), intercambiable A (SFIA), intercambiable B (SFIB), extraíble (SFE), oxi-hidróxidos de Fe y Mn (SFOX), materia orgánica (SFOR) y residual (SFR) se muestran debajo en orden descendiente.

Como puede observarse, después de la extracción con agua a pH 7.0 y la remoción de la fase soluble del suelo, se observó, en efecto, la eliminación de gran parte del yeso de la muestra de suelo según la disminución de los tres picos principales ubicados en las posiciones $2\theta = 20.7$, 11.6 y 29.1 (**Figura 32, Tabla IX**). No obstante, la disolución del yeso no ocurrió totalmente, ya que su presencia se identificó tanto en el sólido de la fracción soluble como en el sólido de la fracción intercambiable A (**Figura 32, Tabla IX**). Por otro lado, los picos principales de calcita y cuarzo, se identificaron como las fases predominantes después de la extracción con agua (**Figura 32, Tabla IX**) con, inclusive, un incremento en la intensidad del pico en la posición $2\theta = 26.6$ correspondiente a cuarzo (**Figura 32**), efecto probablemente debido a la disminución de la intensidad de los picos de yeso que permite observar gráficamente con mayor detalle los picos restantes del difractograma. Además, se identificaron escorodita y anglesita como fases persistentes a la disolución con agua desionizada (**Figura 32, Tabla IX**).

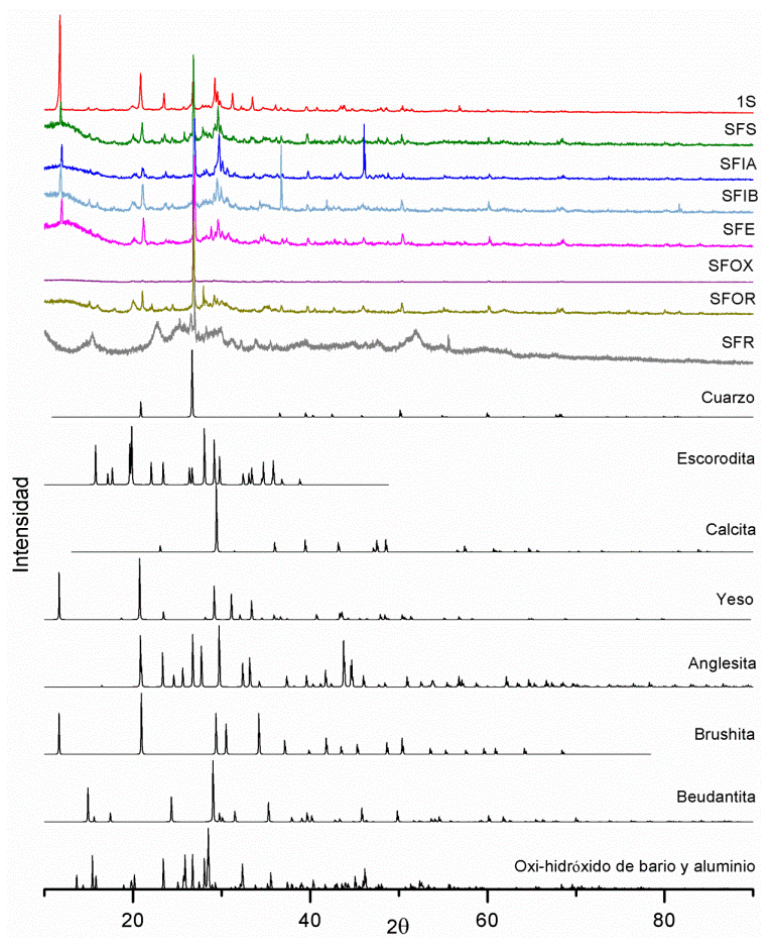


Figura 32. Difractogramas de la muestra 1S (previo EQS) y de las fases sólidas correspondientes a cada una de las fases de la EQS y su identificación de fases a través de los patrones del ICDD.

Después del procedimiento con cloruro de magnesio y la eliminación de especies adsorbidas sobre las arcillas, la mineralogía de la muestra permanece similar con respecto a la fracción anterior toda vez que el cloruro de magnesio es una sal de intercambio cuya función no es la de modificar ninguna estructura mineral. En esta muestra, se identificó la presencia de calcita, cuarzo, yeso, escorodita y anglesita (**Figura 32, Tabla IX**). Sin embargo, se observa un incremento considerable en la intensidad del pico en la posición $2\theta = 29.7$ y $2\theta = 46.0$, cuyas posiciones corresponden a calcita y cuarzo respectivamente (**Figura 32**). Después de la extracción con fosfato mono-ácido de potasio para la remoción de especies adsorbidas, el difractograma revela la presencia de cuarzo y escorodita además de la presencia de un fosfato de calcio llamado brushita [$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] que pudo

haber precipitado durante la EQS debido a la adición de fosfato mono-ácido de potasio como reactivo extractante (**Figura 32, Tabla IX**).

Tabla IX. Identificación mineral en la fase sólida de la muestra 1S durante el procedimiento de EQS.

Mineral	Muestra 1S							
	1S	SFS	SFIA	SFIB	SFE	SFOX	SFOR	SFR
Cuarzo SiO ₂	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Escorodita FeAsO ₄ ·2H ₂ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Calcita CaCO ₃	✓	✓	✓					
Yeso CaSO ₄ ·2H ₂ O	✓	✓	✓					
Anglesita PbSO ₄	✓	✓						
Brushita CaHPO ₄ ·2H ₂ O				✓	✓			
Beudantita Pb(Fe _{2.54} Al _{1.46})(As _{1.07} O ₄)(S _{0.93} O ₄)(OH) ₆						✓		
Oxi-hidróxido de bario y aluminio Al ₂ BaH ₄ O ₆								✓

En este contexto, la formación de la brushita podría haber interferido en la identificación de calcita ya que no fue posible identificar los picos característicos en la fase sólida de esta etapa de la EQS a pesar de que el fosfato mono-ácido de potasio no tiene ningún efecto sobre calcita, quien además, representa la menor composición porcentual respecto del yeso y cuarzo para la muestra 1S.

Después de la extracción con acetato de sodio a pH 5 para la disolución de carbonatos, se observó la eliminación de los picos característicos de la calcita ubicados en $2\theta = 23.05, 43.1$ y 35.9 debido a la disolución de la calcita. A pesar de la disminución del pH persiste la presencia de brushita y escorodita (**Figura 32, Tabla IX**).

Después de la extracción con clorhidrato de hidroxilamina a pH 2, y la remoción de los oxi-hidróxidos de Fe y Mn, las fases persistentes corresponden a cuarzo y escorodita (**Figura 32**). Se observa la presencia de un arseniato sulfato hidróxido de hierro, plomo y aluminio llamado beudantita $[\text{Pb}(\text{Fe}_{2.54}\text{Al}_{.46})(\text{As}_{1.07}\text{O}_4)(\text{S}_{.93}\text{O}_4)(\text{OH})_6]$ (**Figura 32, Tabla IX**).

Después de la extracción con peróxido de hidrógeno 30 % v/v a pH 2; y acetato de amonio y ácido nítrico y la remoción operacionalmente definida de las fracciones correspondientes a la materia orgánica y sulfuros, la muestra presenta la persistencia de cuarzo (pico ubicado en $2\theta = 26.7$) y escorodita (**Figura 32, Tabla IX**). En este difractograma no se observó la presencia de beudantita (**Figura 32, Tabla IX**).

Para la difracción de la fracción residual, es decir, la fase sólida que quedó después de someter la muestra a todas las etapas de la EQS, se identificó la presencia de un oxi-hidróxido de bario y aluminio $\text{Al}_2\text{BaH}_4\text{O}_6$ (**Figura 32**).

Muestra 1P

Tal como se mencionó en la sección de resultados de DRX, la muestra 1P se describió como una mezcla de calcita, yeso y cuarzo (**Tabla VI**), sin embargo, un análisis más detallado, logró identificar un filosilicato denominado moscovita $[\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3]$ (**Figura 33, Tabla X**). El difractograma de la fracción soluble, muestra que en este caso, y a diferencia de la muestra 1S, después de la extracción con agua a pH 7.0 y la remoción de la fase soluble del suelo, la eliminación de yeso ocurrió totalmente ya que no se observaron picos característicos de yeso después de realizar el lavado. La muestra conserva la presencia de picos característicos de calcita y moscovita identificadas en la muestra previo a la EQS (**Figura 33, Tabla X**).

Posterior al procedimiento de extracción con cloruro de magnesio y la eliminación de especies adsorbidas sobre las arcillas, persistieron calcita y cuarzo; sin embargo se identificó la presencia de un aluminosilicato de calcio, anortita $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (**Figura 33, Tabla X**).

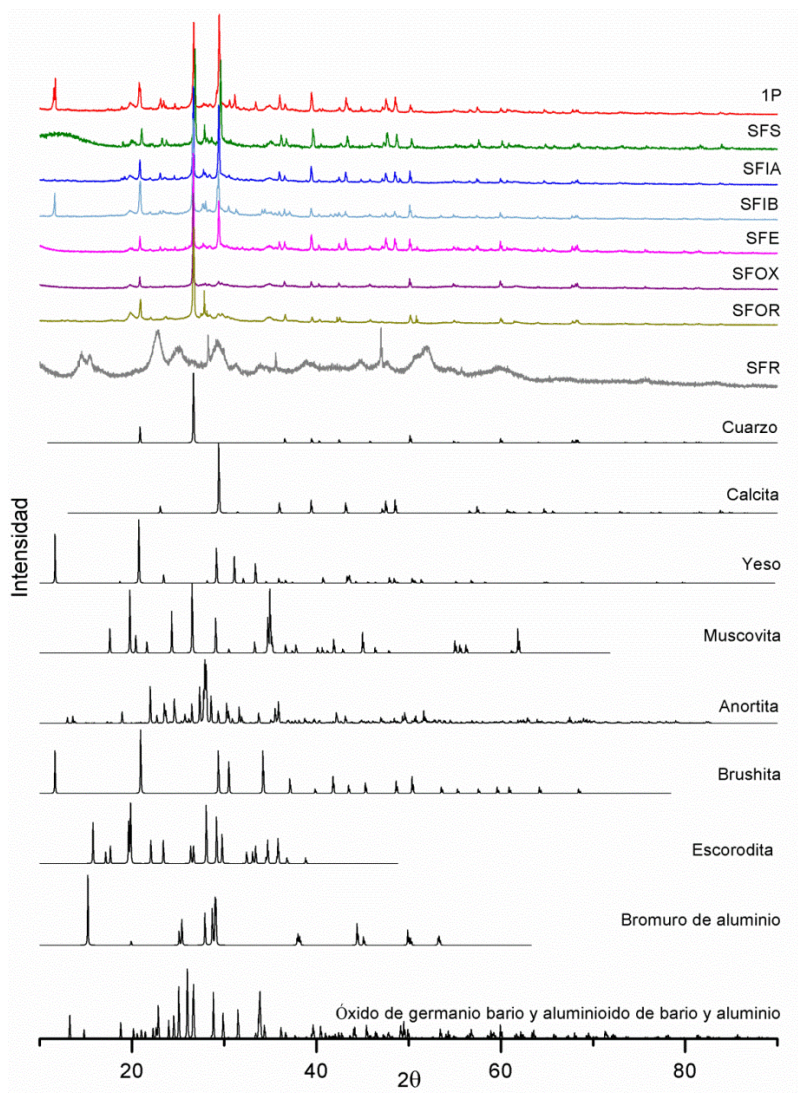


Figura 33. Difractogramas de la muestra 1P (previo EQS) y de las fases sólidas correspondientes a cada una de las fases de la EQS y su identificación de fases a través de los patrones del ICDD.

Continuando con la eliminación de especies adsorbidas a través de la adición del fosfato mono-ácido de potasio, se determinó la presencia de cuarzo, calcita, anortita, y tal como en la muestra 1S, la formación de un precipitado de fosfato de calcio brushita (**Figura 33, Tabla X**), resultado de la adición del fosfato mono-ácido de potasio a la solución.

Después de la disolución de los carbonatos con acetato de sodio a pH 5 se observó la presencia de cuarzo y anortita; sin embargo, persistió la presencia de

Tabla X. Identificación mineral en la fase sólida de la muestra 1P durante el procedimiento de EQS.

Mineral	Muestra 1P							
	1P	SFS	SFIA	SFIB	SFE	SFOX	SFOR	SFR
Cuarzo SiO ₂	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Calcita CaCO ₃	✓	✓	✓	✓	✓			
Yeso CaSO ₄ ·2H ₂ O	✓							
Moscovita H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	✓	✓						
Anortita CaAl ₂ Si ₂ O ₈			✓	✓	✓			
Brushita CaHPO ₄ ·2H ₂ O				✓				
Escorodita FeAsO ₄ ·2H ₂ O							✓	
Bromuro de aluminio AlBr ₃								✓
Óxido de germanio bario y aluminio Al ₂ BaGe ₂ O ₈								✓

calcita, indicando que la disolución de los carbonatos no ocurrió de forma completa, debido a que, en este caso, y tal como se muestra en la Tabla I, la calcita comprende el 50 % de la muestra. Al igual que en la muestra 1S, en esta etapa ocurre la eliminación del fosfato de calcio formado en el tratamiento para la eliminación de especies adsorbidas con fosfato mono ácido de potasio (**Figura 33**).

Después de la extracción con clorhidrato de hidroxilamina (pH 2) para la remoción de los oxi-hidróxidos de Fe y Mn, se conservó exclusivamente la presencia de cuarzo, probablemente debido al incremento de la intensidad en el pico posicionado en $2\theta = 26.6$ lo que originó dificultades para la distinción entre picos de menor intensidad y el ruido (**Figura 33**).

El difractograma obtenido después del tratamiento con peróxido de hidrógeno 30 % v/v a pH 2; y acetato de amonio y ácido nítrico para la eliminación de la materia orgánica y sulfuros, muestra la presencia de cuarzo y de un arseniato de calcio, escorodita (**Figura 33, Tabla X**).

El difractograma de la fracción residual obtenido después de la digestión ácida con ácidos fluorhídrico, nítrico y clorhídrico presentó picos poco definidos atribuidos probablemente a la presencia de residuos de papel filtro. Sin embargo, se identificó la presencia de bromuro de aluminio [AlBr_3] y un óxido de germanio bario y aluminio ($\text{Al}_2\text{BaGe}_2\text{O}_8$) (**Figura 33, Tabla X**).

Muestra 16P

Un análisis de DRX más detallado de la muestra previo al tratamiento de EQS mostró la presencia de moscovita además de calcita, cuarzo y yeso identificados previamente en la de resultados de DRX (**Figura 34, Tabla XI**). Una vez realizado el lavado con agua desionizada a pH = 7 para la eliminación de la fracción soluble, se eliminó el yeso y se observó solamente la presencia de calcita, cuarzo, y moscovita (**Figura 34, Tabla XI**). Siguiendo con la eliminación de especies adsorbidas agregando cloruro de magnesio, se identificó la presencia de calcita, cuarzo y moscovita, al igual que en las muestras anteriores, esta etapa del proceso de EQS no tiene un efecto mayor sobre la composición de la muestra.

Posteriormente con la eliminación de especies adsorbidas a través de la adición de fosfato mono ácido de potasio, se conservó cuarzo y se identificaron además, brushita al igual que en las muestras anteriores tras la adición de fosfato mono ácido de potasio; se identificó también un silicato albita [$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$] (**Figura 34, Tabla XI**). Para la fracción extraíble correspondiente a la eliminación de los

carbonatos agregando acetato de sodio a pH = 5, se observó que la eliminación de los carbonatos no ocurre de forma eficiente ya que persiste la respuesta de calcita, así como cuarzo, brushita, y albita, eliminando por otro lado, la señal de moscovita (**Figura 34, Tabla XI**).

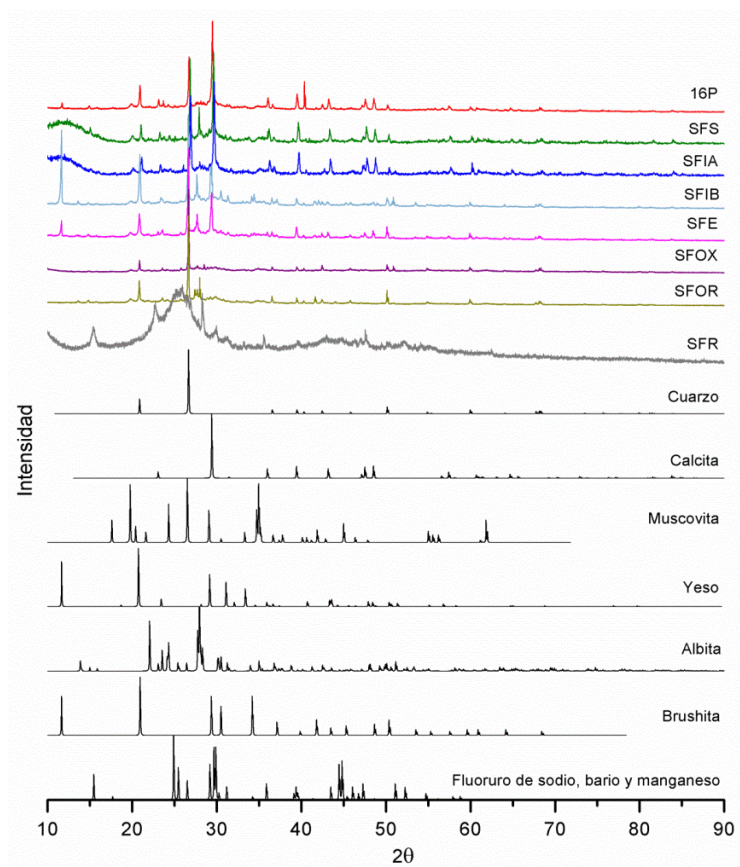


Figura 34. Difractogramas de la muestra 16P y de las fases sólidas correspondientes a cada una de las fases de la EQS y su identificación de fases a través de los patrones del ICDD.

Posteriormente, en la eliminación de los oxi-hidróxidos de Fe y Mn a través del clorhidrato de hidroxilamina a pH 2, la muestra contiene cuarzo y albita (**Figura 34, Tabla XI**), al igual que en el muestra 1P, ocurre un aumento en la intensidad del pico $2\theta = 26.6$ correspondiente a cuarzo, debido a la eliminación de los oxi-hidróxidos de Fe y Mn cuya naturaleza puede tener efecto de recubrimiento o compactación de los colides del suelo (Brady y Weil, 2002). Finalmente en la eliminación de la materia orgánica y sulfuros a través de peróxido de hidrógeno 30 % v/v a pH =2 y acetato de amonio y ácido nítrico; la muestra se conservó

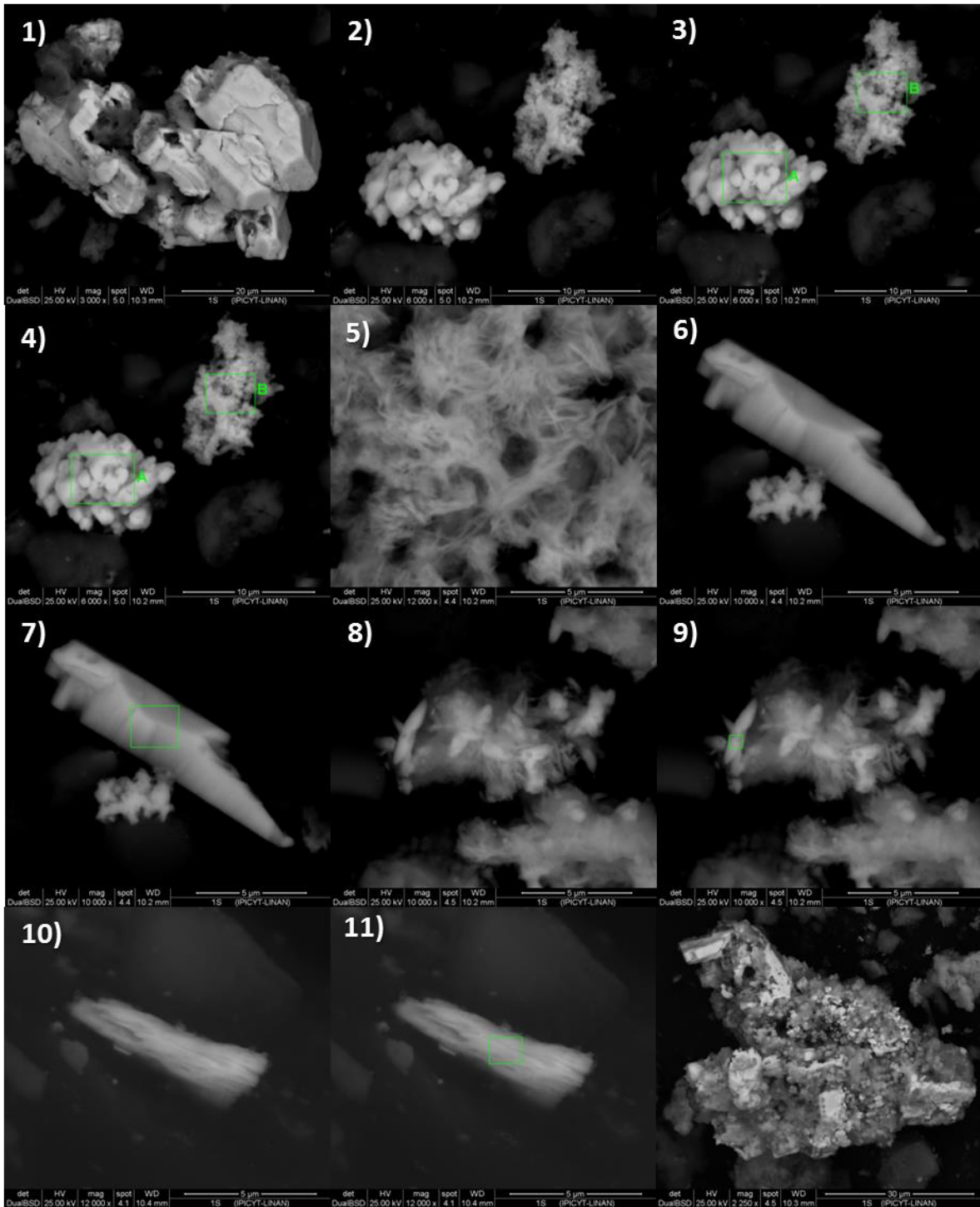
prácticamente igual, ya que sólo se detectó la presencia de cuarzo y albita (**Figura 34, Tabla XI**) identificadas en la sección anterior. En la fracción sólida posterior al tratamiento residual con digestión de ácidos fluorhídrico, nítrico y clorhídrico se identificó fluoruro de sodio, bario y manganeso ($\text{NaBa}_2\text{Mn}_3\text{F}_{11}$) (**Figura 34, Tabla XI**).

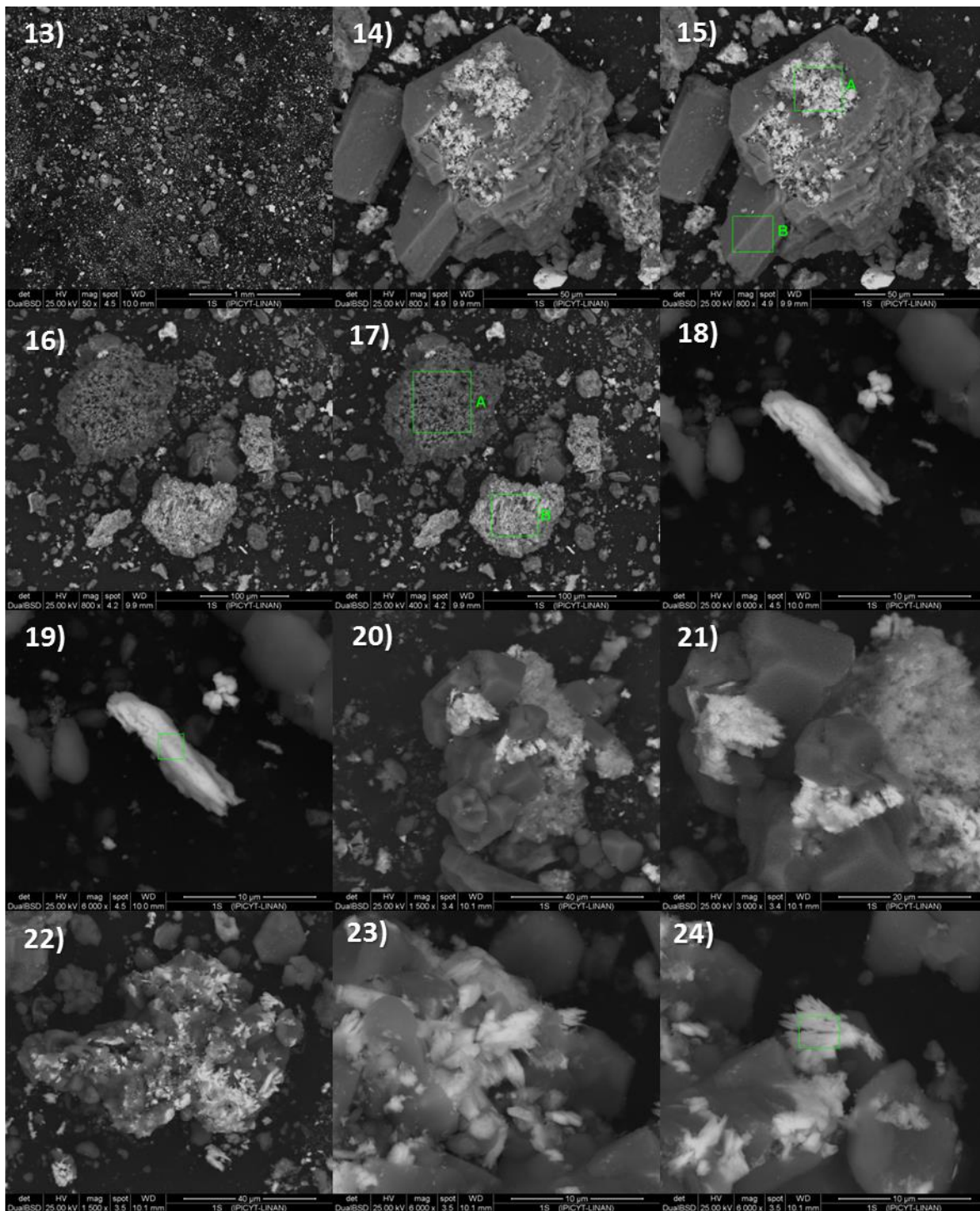
Tabla XI. Identificación mineral en la fase sólida de la muestra 16P durante el procedimiento de EQS.

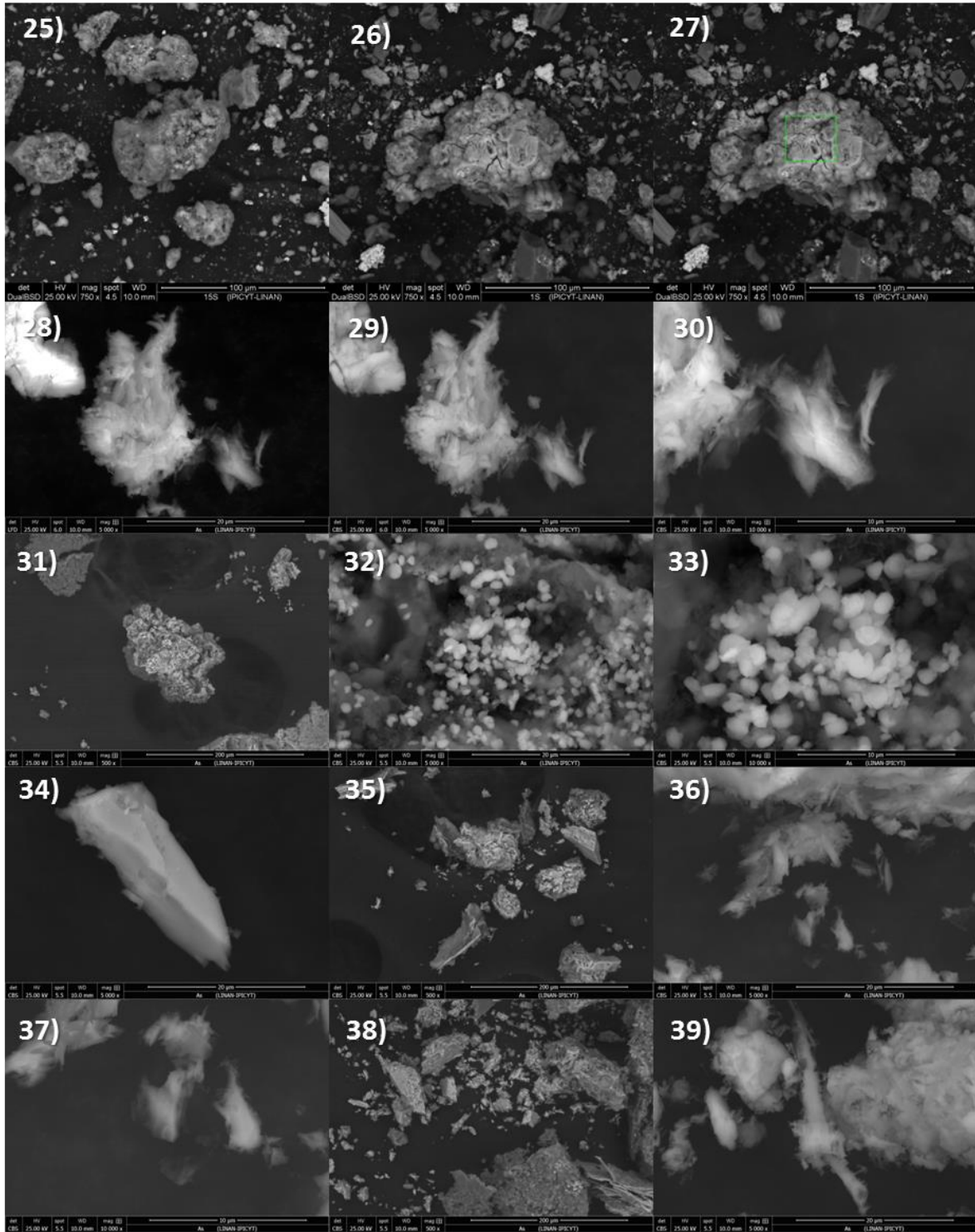
Muestra 16P								
Mineral	16P	SFS	SFIA	SFIB	SFE	SFOX	SFOR	SFR
Cuarzo								
SiO_2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Calcita								
CaCO_3	✓	✓	✓	✓	✓			
Moscovita								
$\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$	✓	✓	✓	✓				
Yeso								
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	✓							
Albita								
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$				✓	✓	✓	✓	
Brushita								
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				✓	✓			
Fluoruro de sodio, bario y manganeso								
$\text{NaBa}_2\text{Mn}_3\text{F}_{11}$								✓

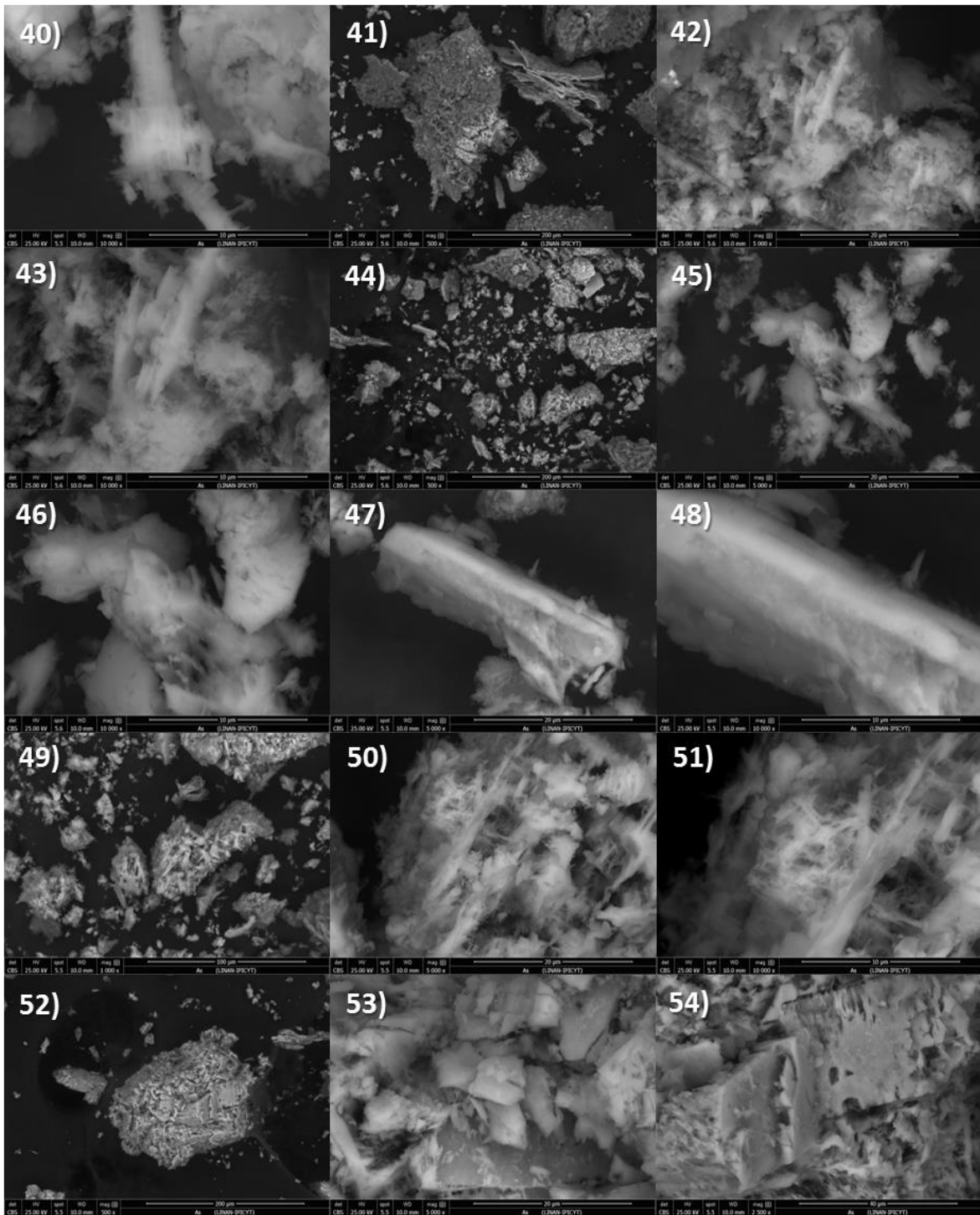
Anexo III. Micrografías de suelo

Muestra 1S- Previo EQS







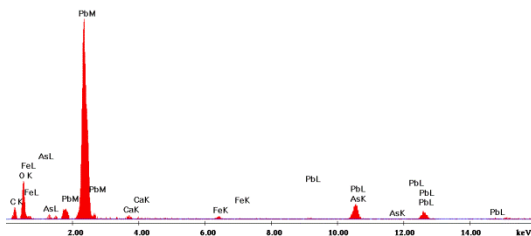


Análisis EDS: 1S-Previo EQS

3-A)

D:\transfer\2016\Marzol\Gerardol\431615_BSE_zona A02.spc

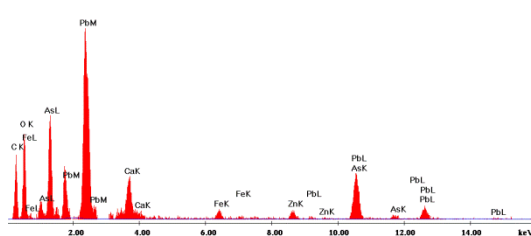
Label A_15_BSE_zona A02.tif



3-B)

D:\transfer\2016\Marzol\Gerardol\431615_BSE_zona B 02.spc

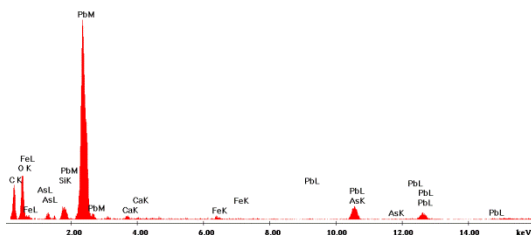
Label A_15_BSE_zona B 02.tif



7)

D:\transfer\2016\Marzol\Gerardol\431615_BSE_05.spc

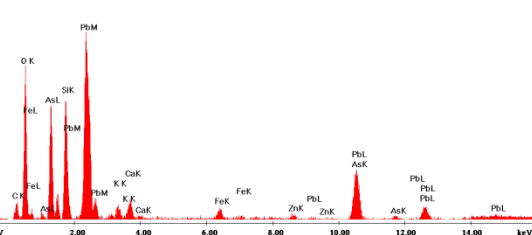
Label A_15_BSE_05.tif



9)

D:\transfer\2016\Marzol\Gerardol\431615_BSE_07.spc

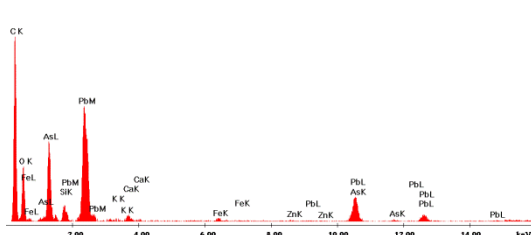
Label A_15_BSE_07.tif



11)

D:\transfer\2016\Marzol\Gerardol\431615_BSE_09.spc

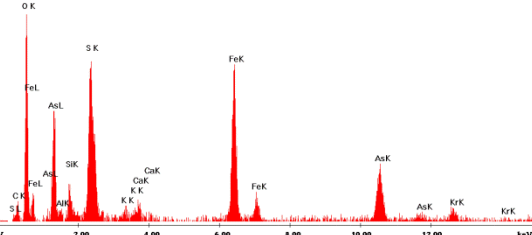
Label A_15_BSE_09.tif



15-A)

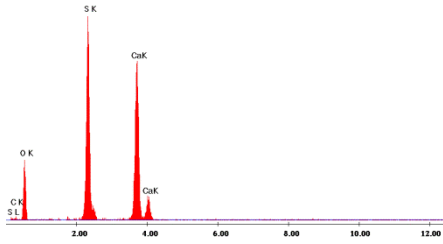
D:\transfer\2016\Marzol\Gerardol\031615_zonaA02.spc

Label A_15_zonaA02.tif



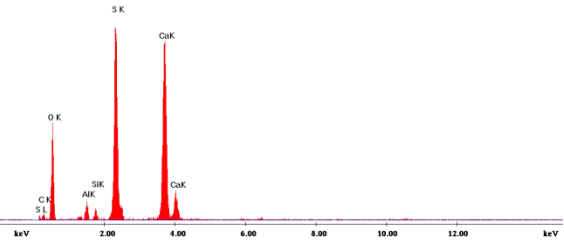
15-B)

D:\transfer\2016\Marzo\Gerardo\8031615_zonaB02.spc



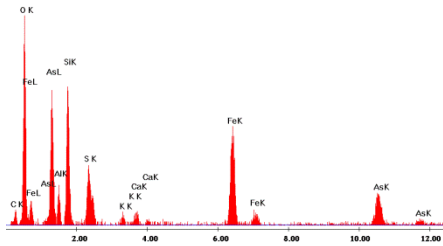
17-A)

D:\transfer\2016\Marzo\Gerardo\8031615_zonaA04.spc



17-B)

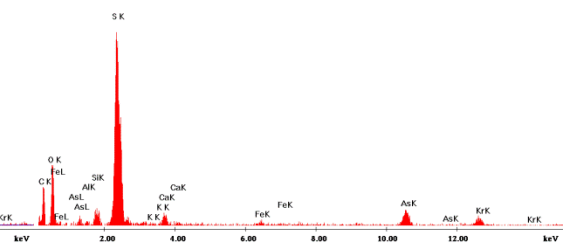
D:\transfer\2016\Marzo\Gerardo\8031615_zonaB04.spc



19)

Label A: 15_06 EDS.EI

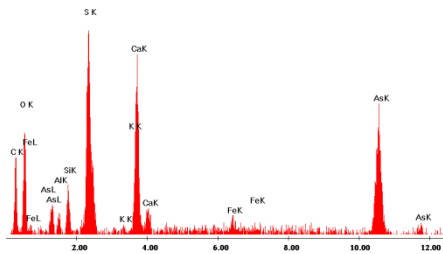
D:\transfer\2016\Marzo\Gerardo\8031615_06 EDS.spc



24)

Label A: 15_012 EDS.II

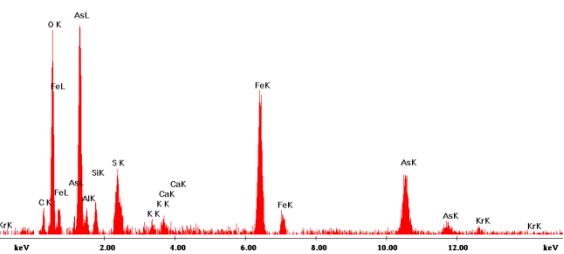
D:\transfer\2016\Marzo\Gerardo\8031615_012 EDS.spc

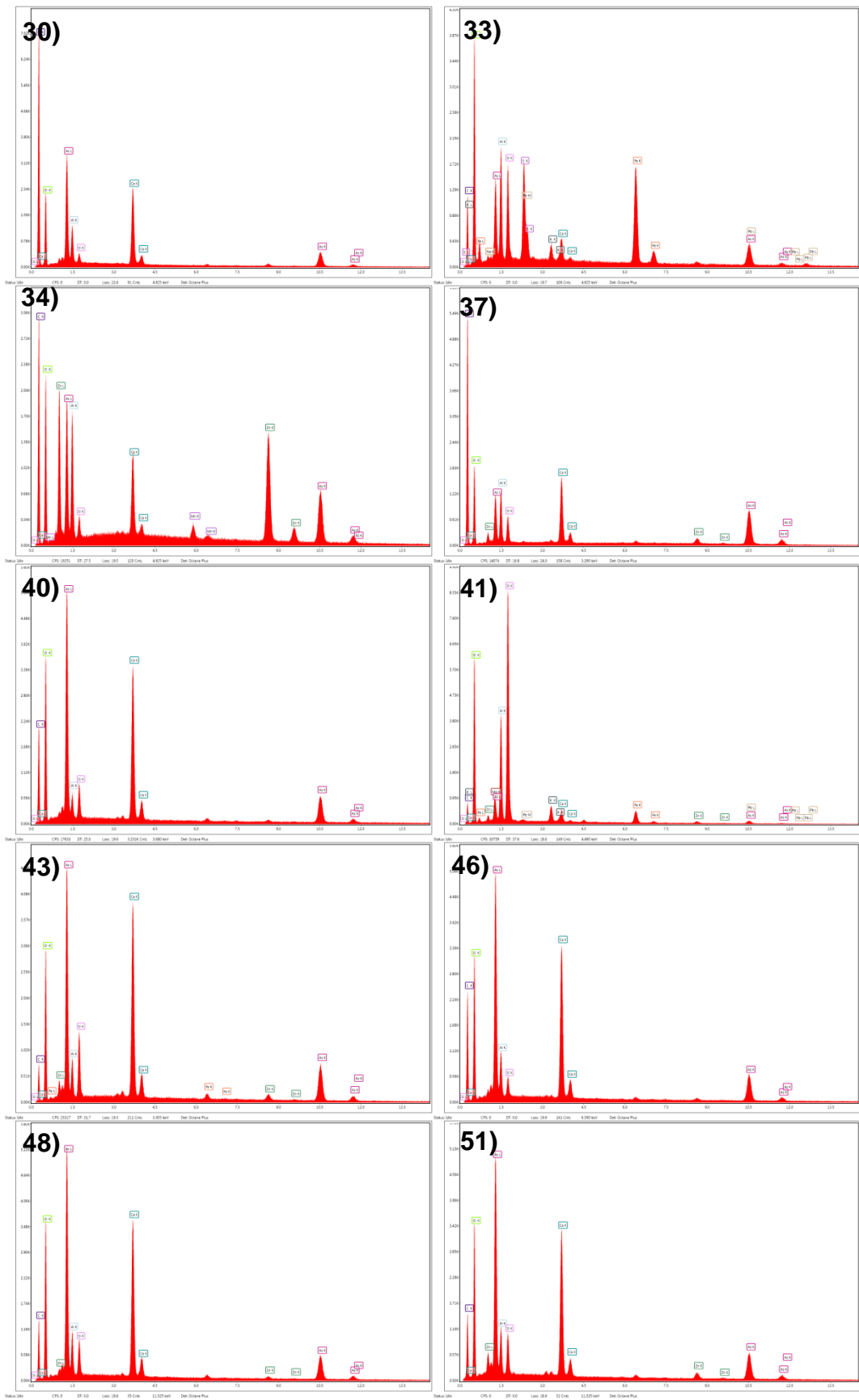


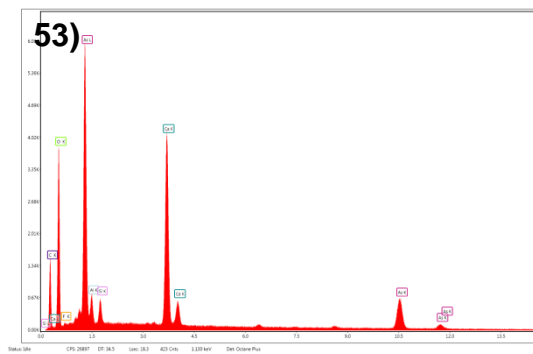
27)

Label A: 15_014 EDS.II

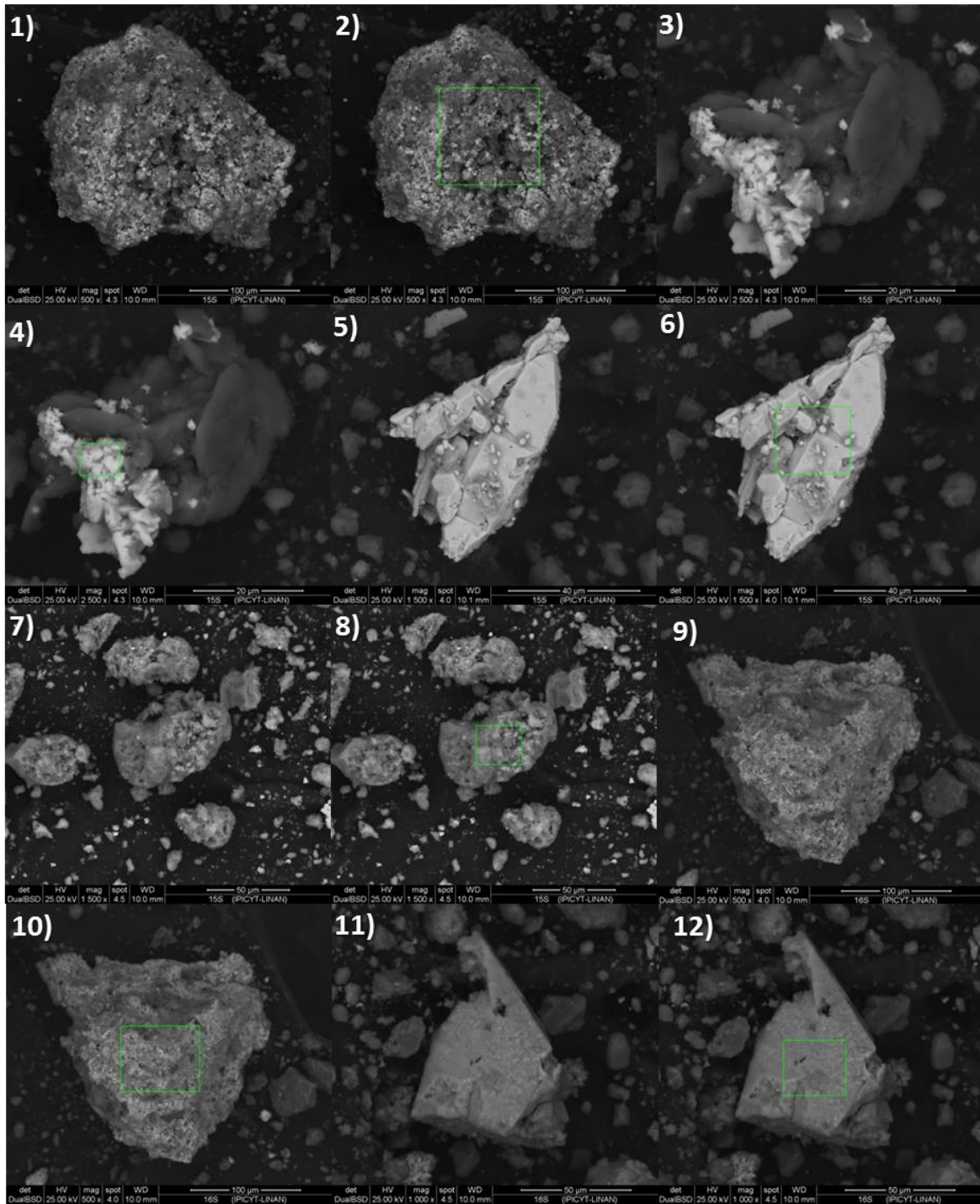
D:\transfer\2016\Marzo\Gerardo\8031615_014 EDS.spc







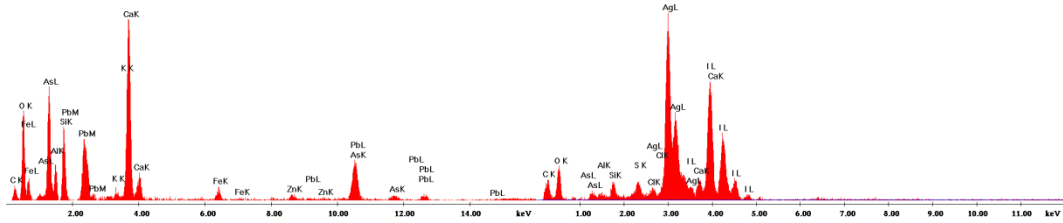
Muestra 15S-Previo EQS



Análisis EDS: 15S-Previo EQS

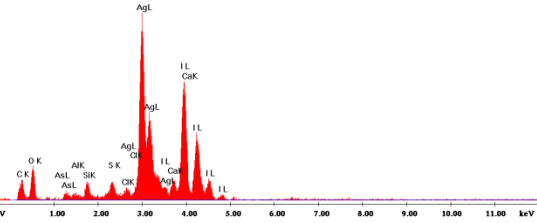
2)
Label A: 155_BSE_01.BIF

D:\transfer\2010\Marzo\Gerardo\14316155_BSE_01.spc



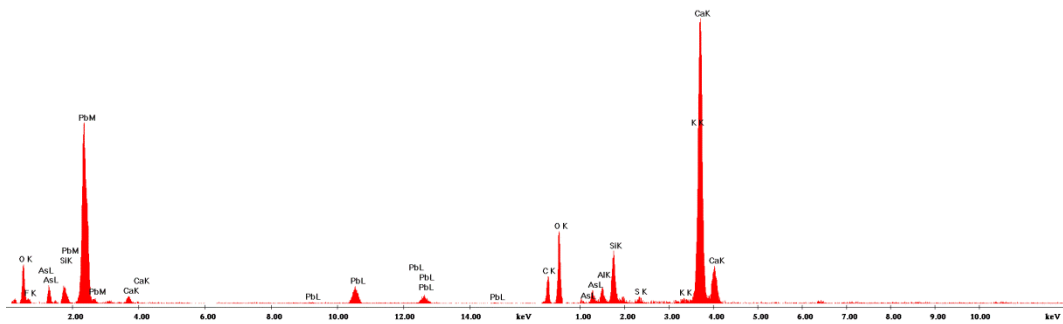
4)
Label A: 155_BSE_03.BIF

D:\transfer\2010\Marzo\Gerardo\14316155_BSE_03.spc



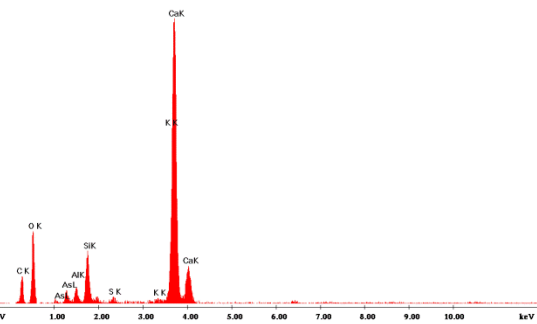
6)
Label A: 155_BSE_05.BIF

D:\transfer\2010\Marzo\Gerardo\14316155_BSE_05.spc



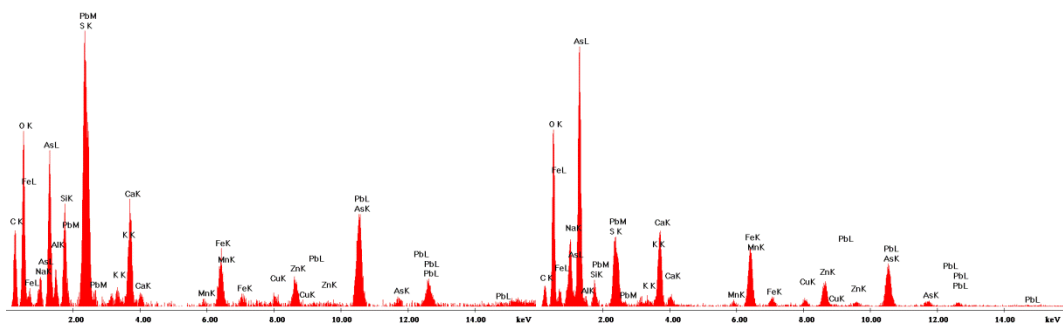
8)
Label A: 155_ED5.BIF

D:\transfer\2010\Marzo\Gerardo\80316155_ED5.spc



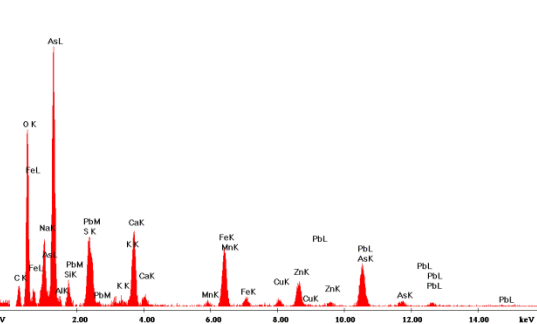
10)
Label A: 165_BSE_01.BIF

D:\transfer\2010\Marzo\Gerardo\14316165_BSE_01.spc

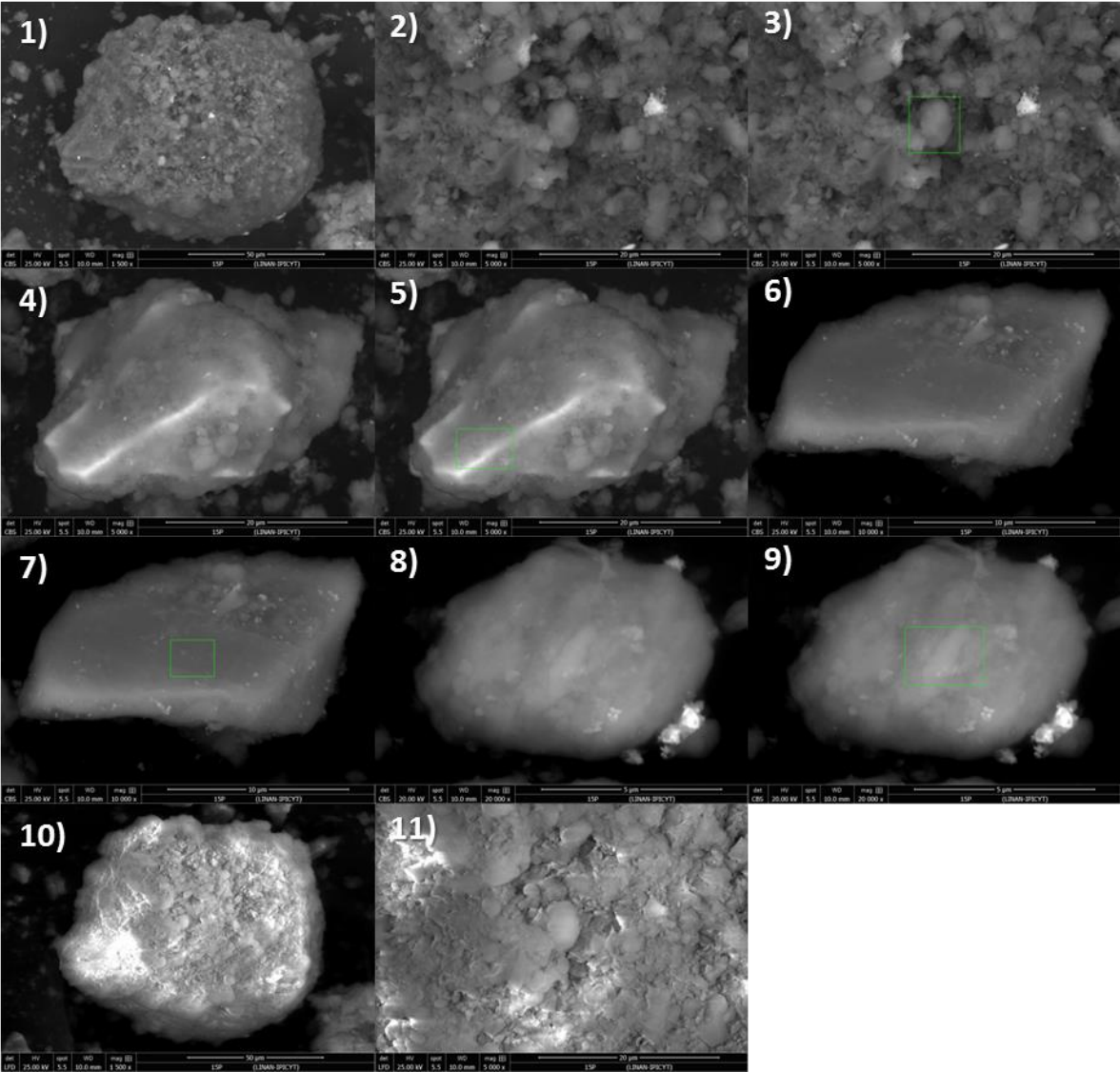


12)
Label A: 165_BSE_03.BIF

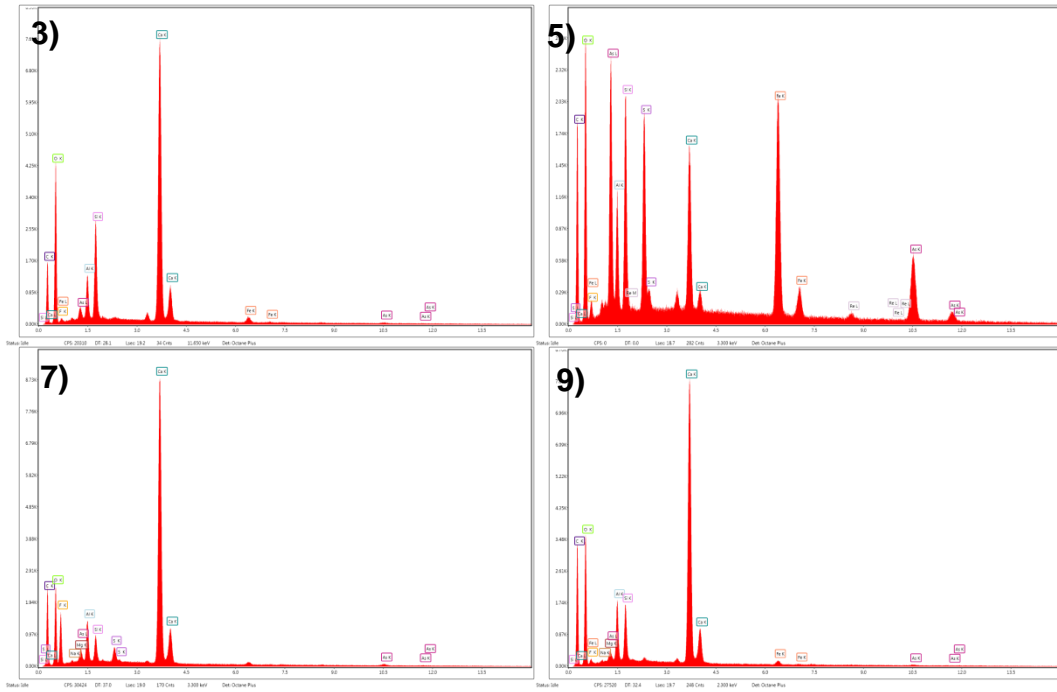
D:\transfer\2010\Marzo\Gerardo\14316165_BSE_03.spc

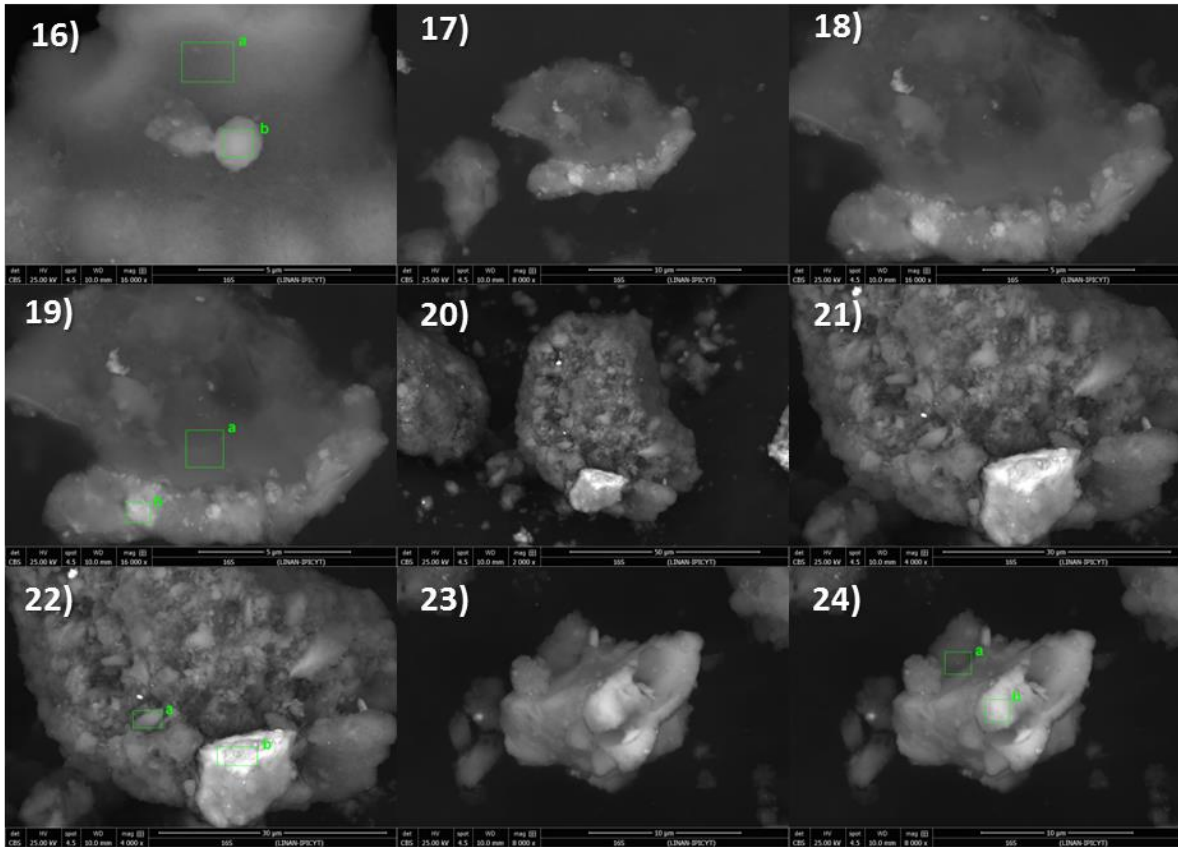


Muestra 15P-Previo EQS

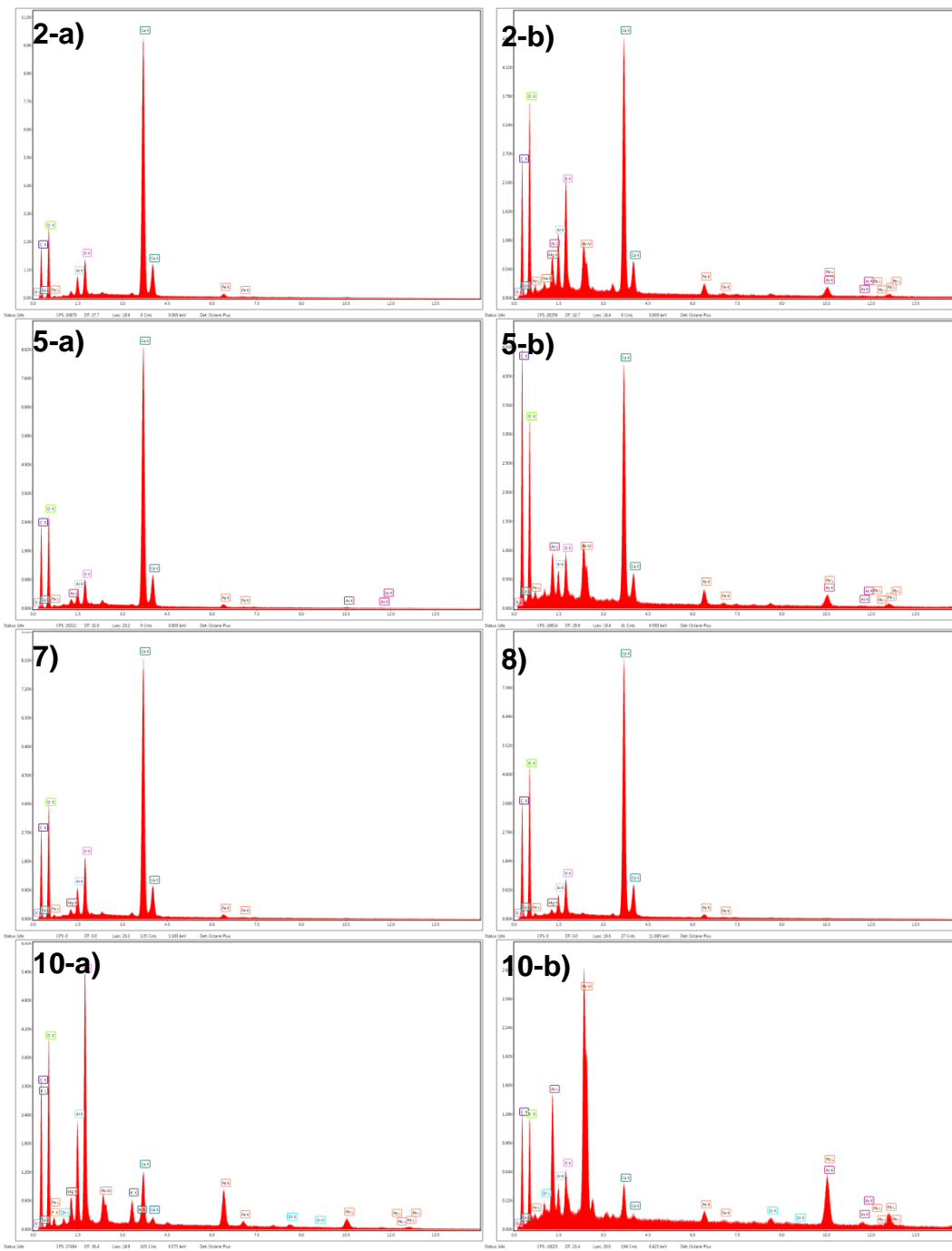


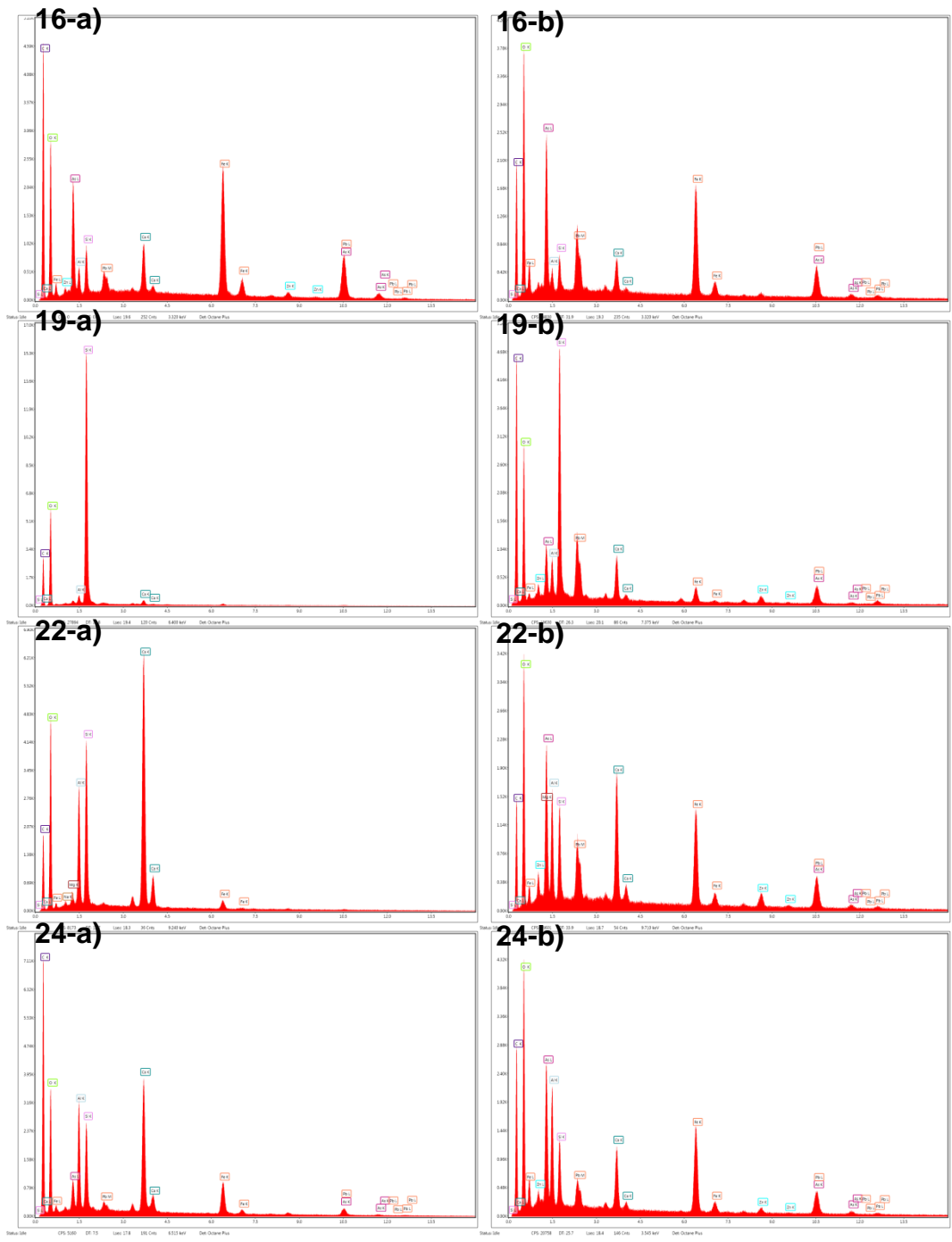
Análisis EDS: 15P-Previo EQS



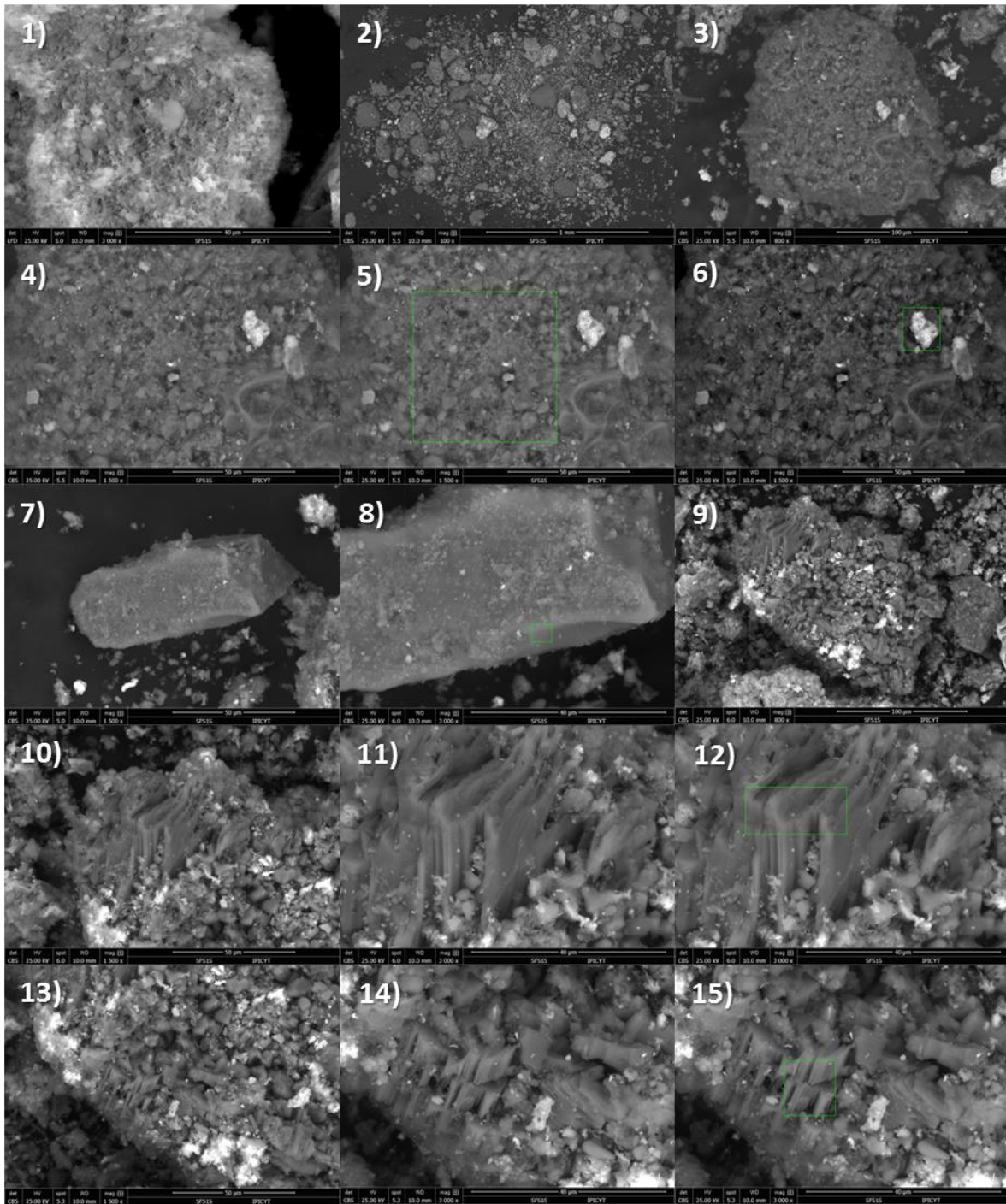


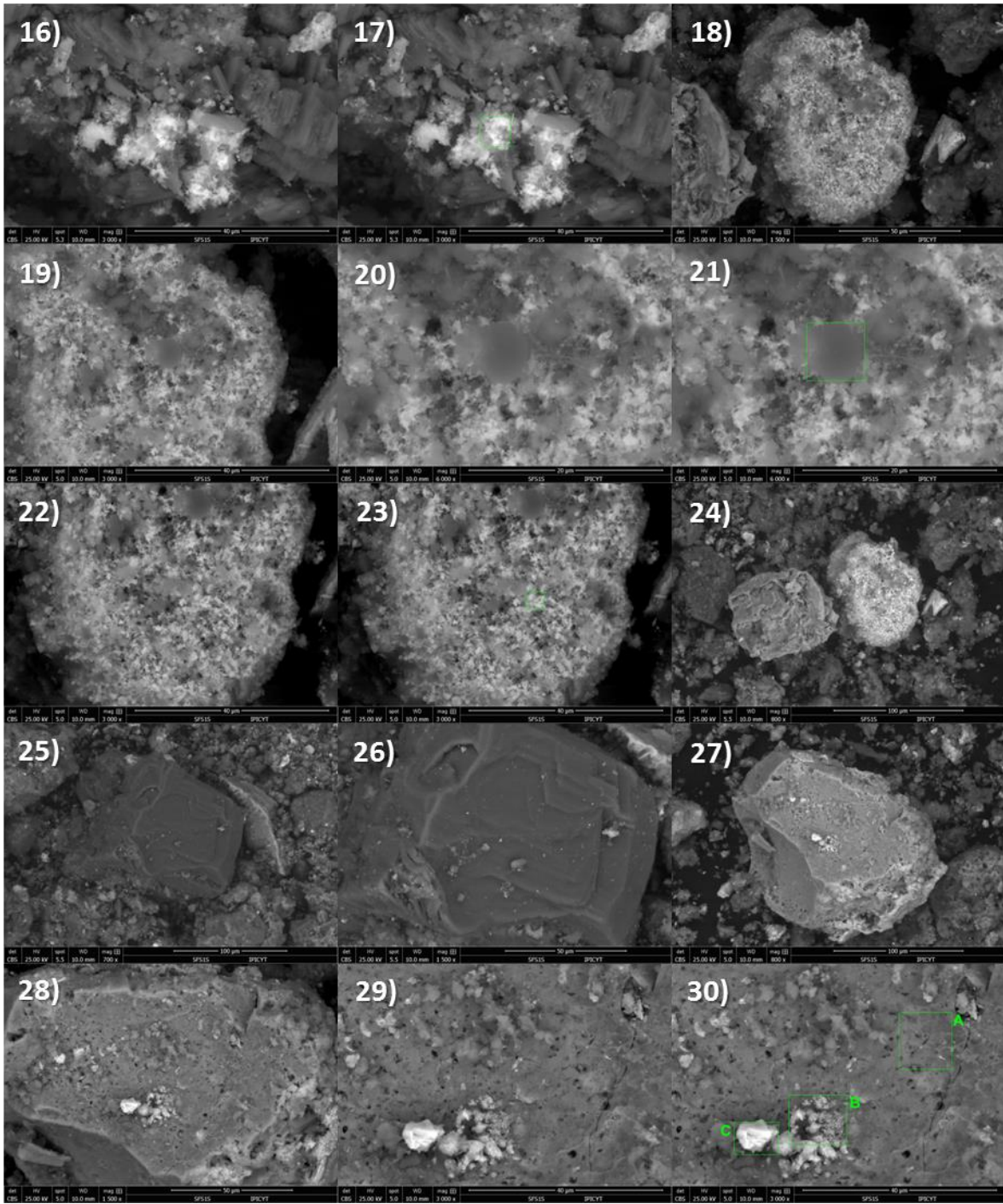
Análisis EDS: 16S-Previo EQS



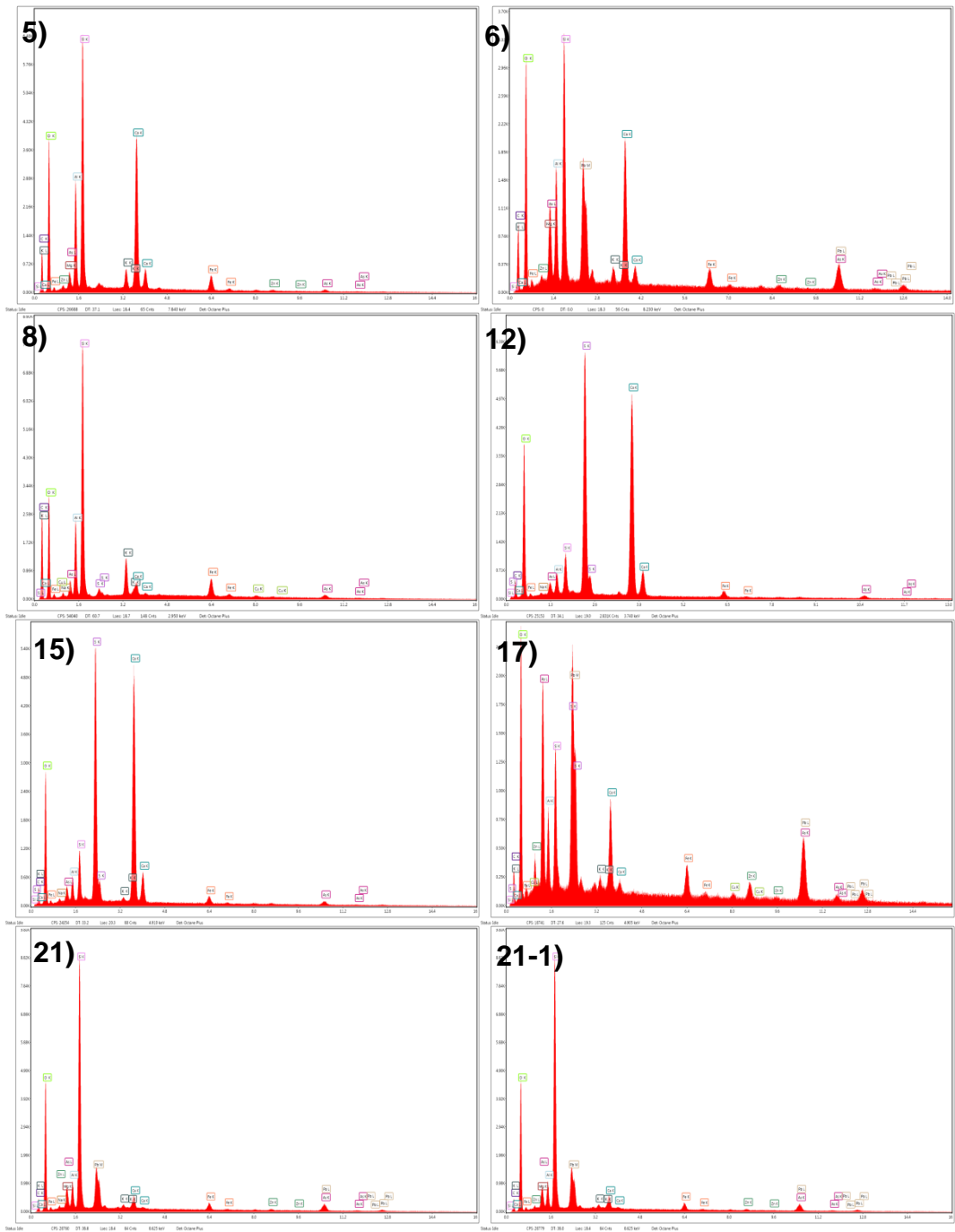


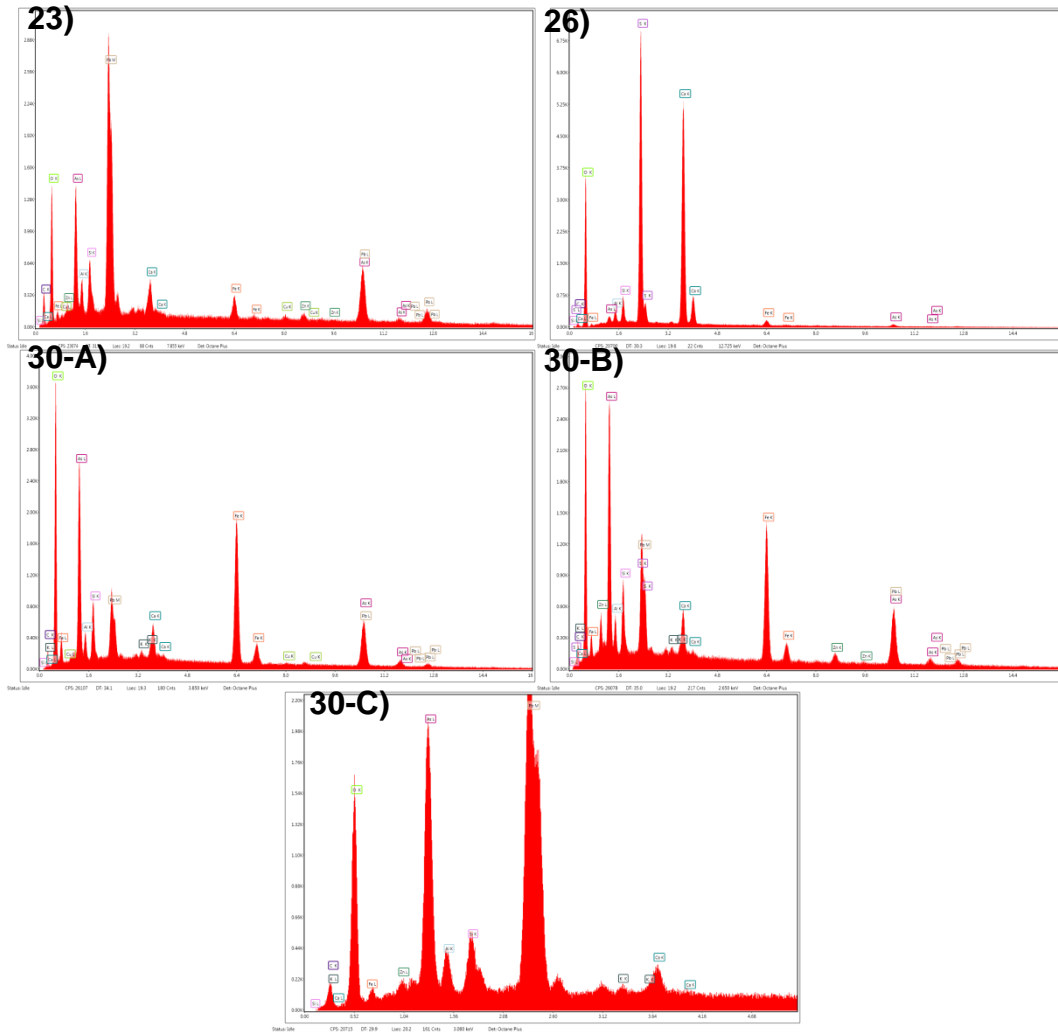
Muestra 1S-Fase sólida fracción soluble



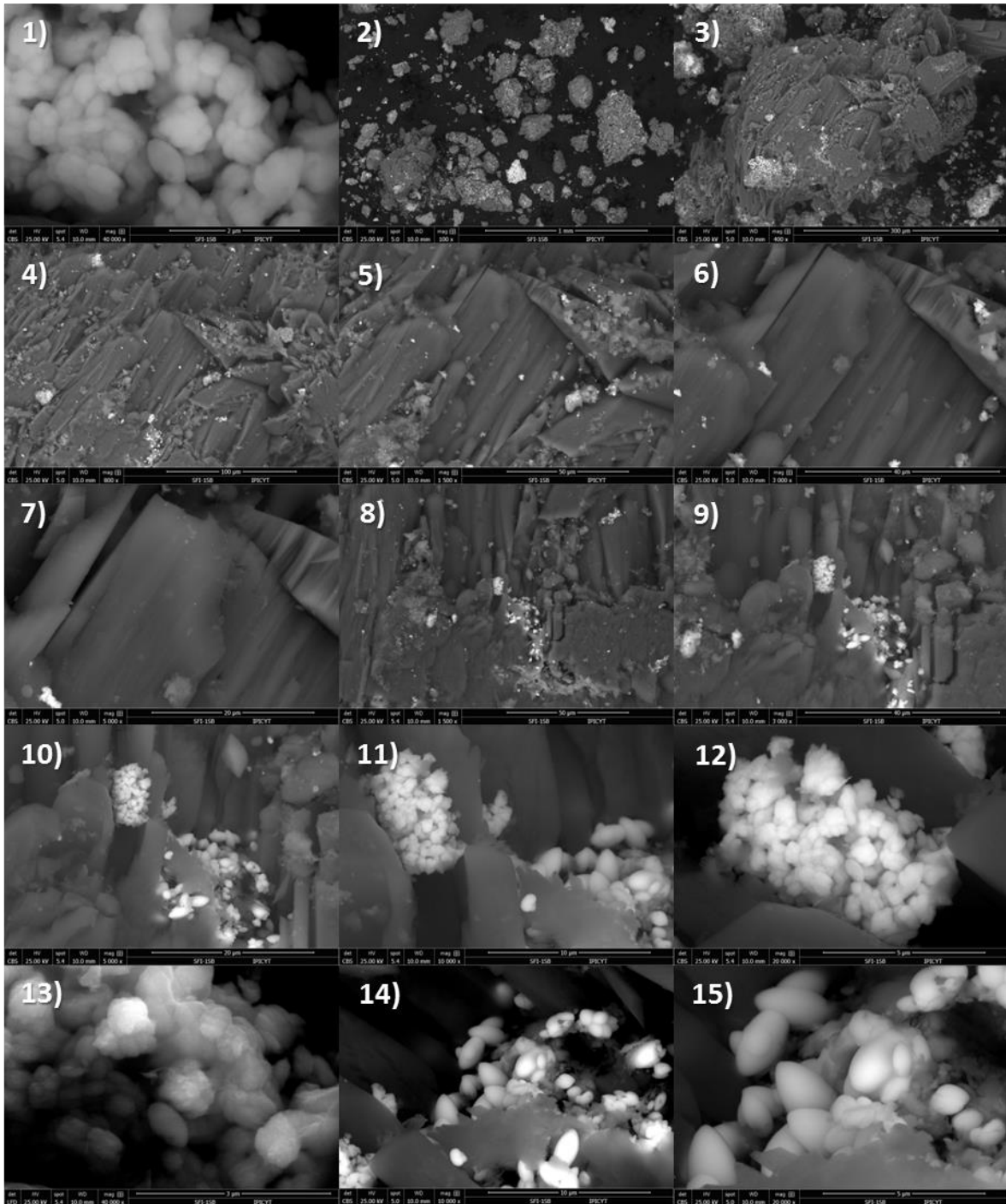


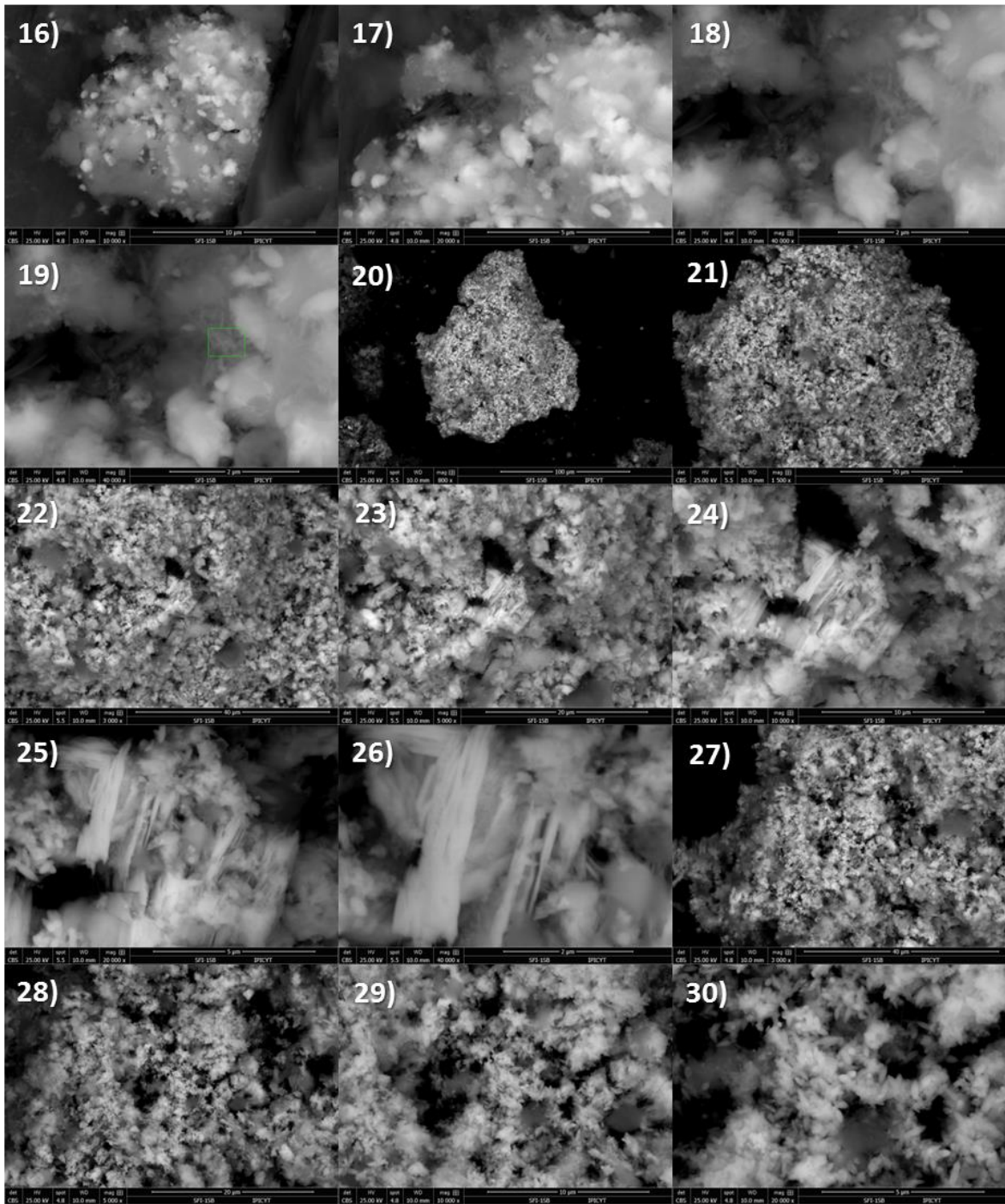
Análisis EDS: Muestra 1S-Fase sólida fracción soluble

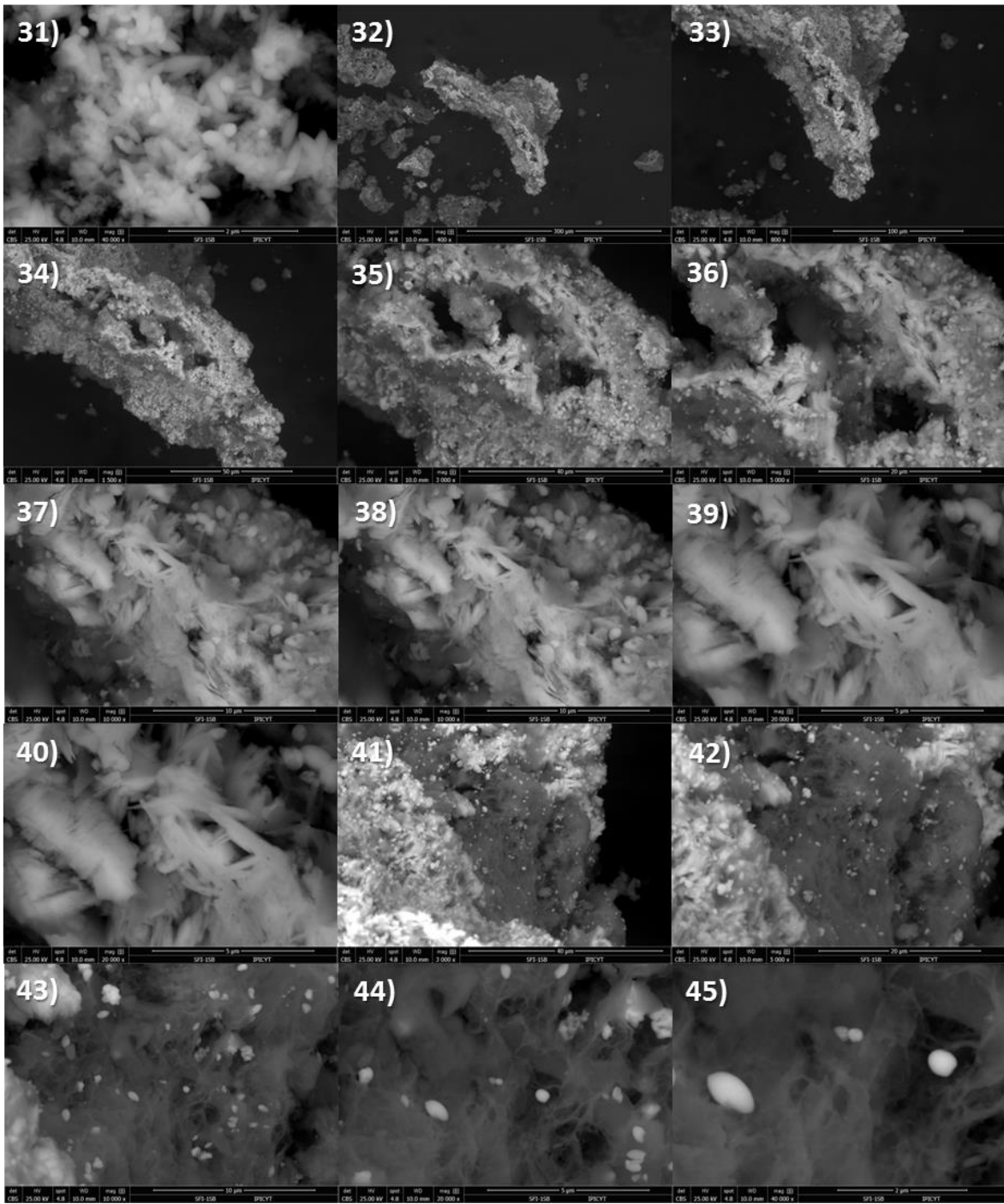


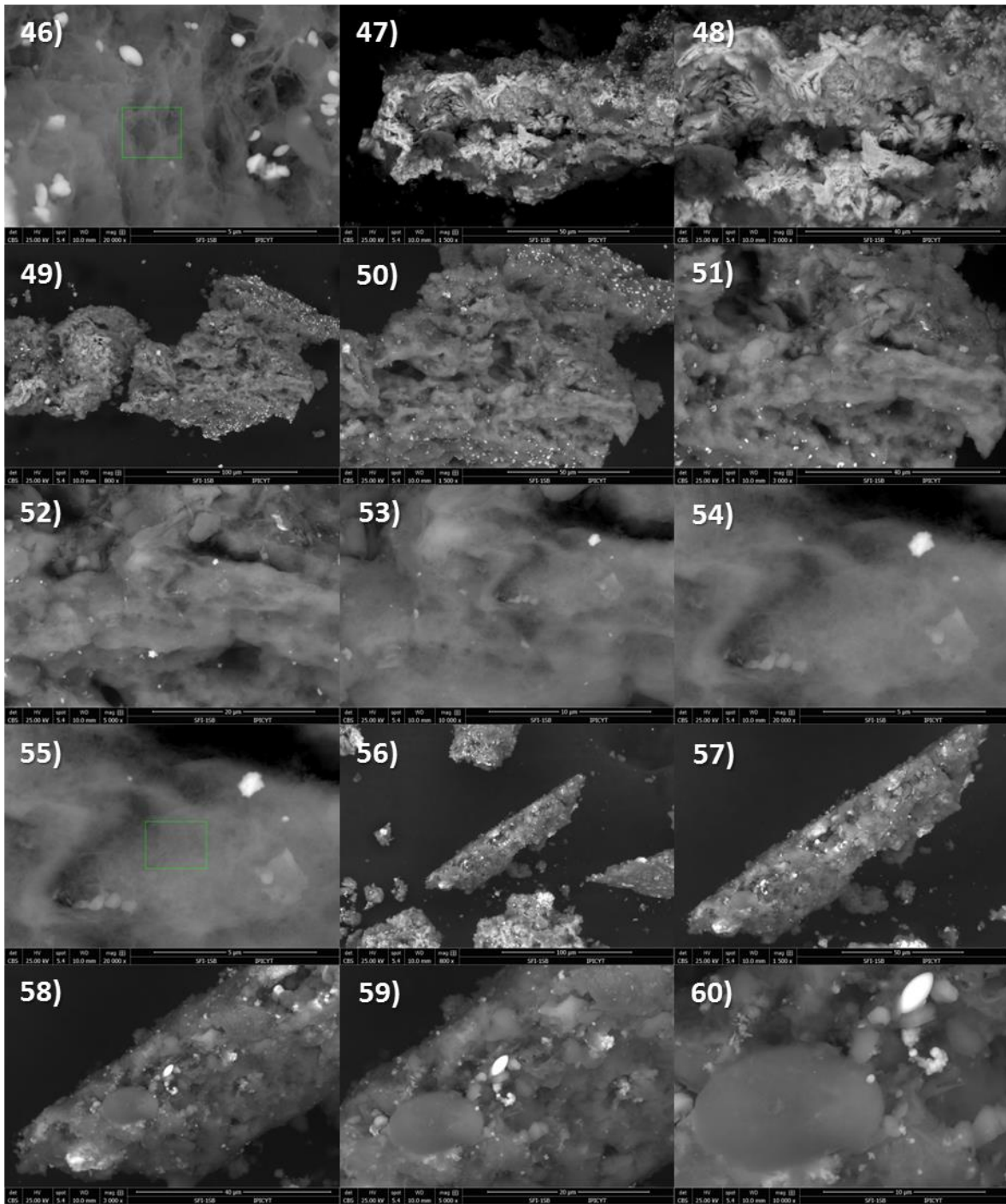


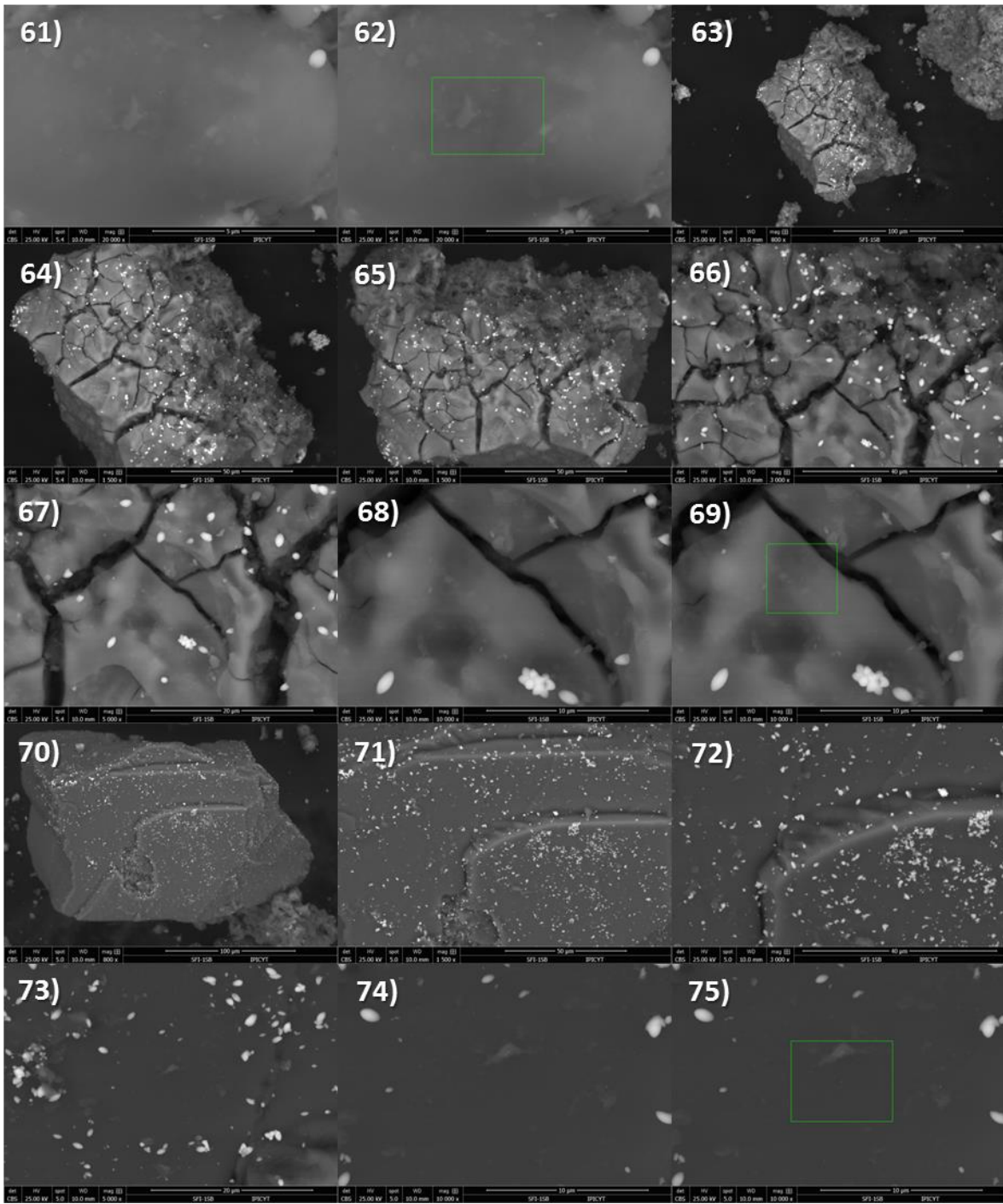
Muestra 1S-Fase sólida fracción intercambiabile B



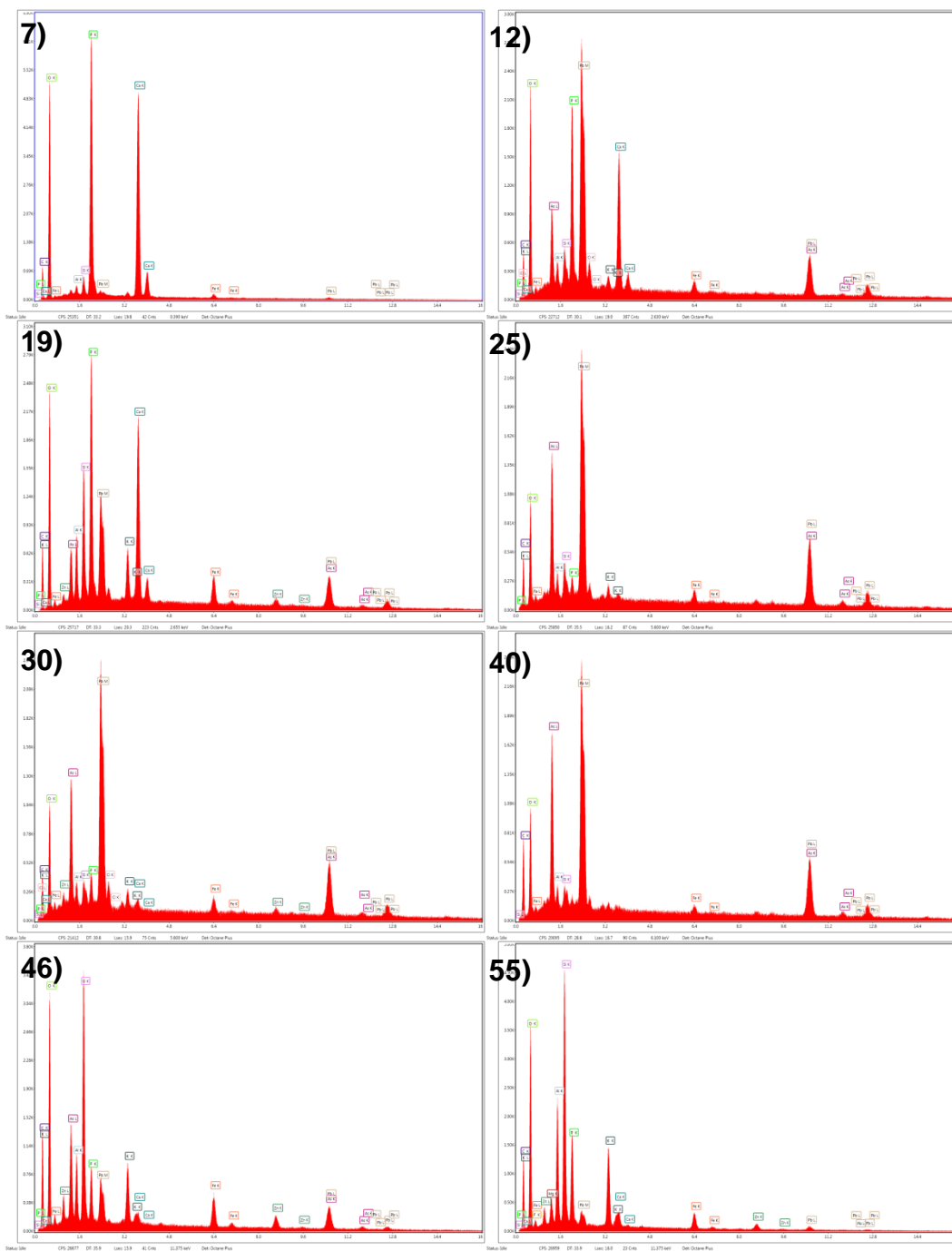


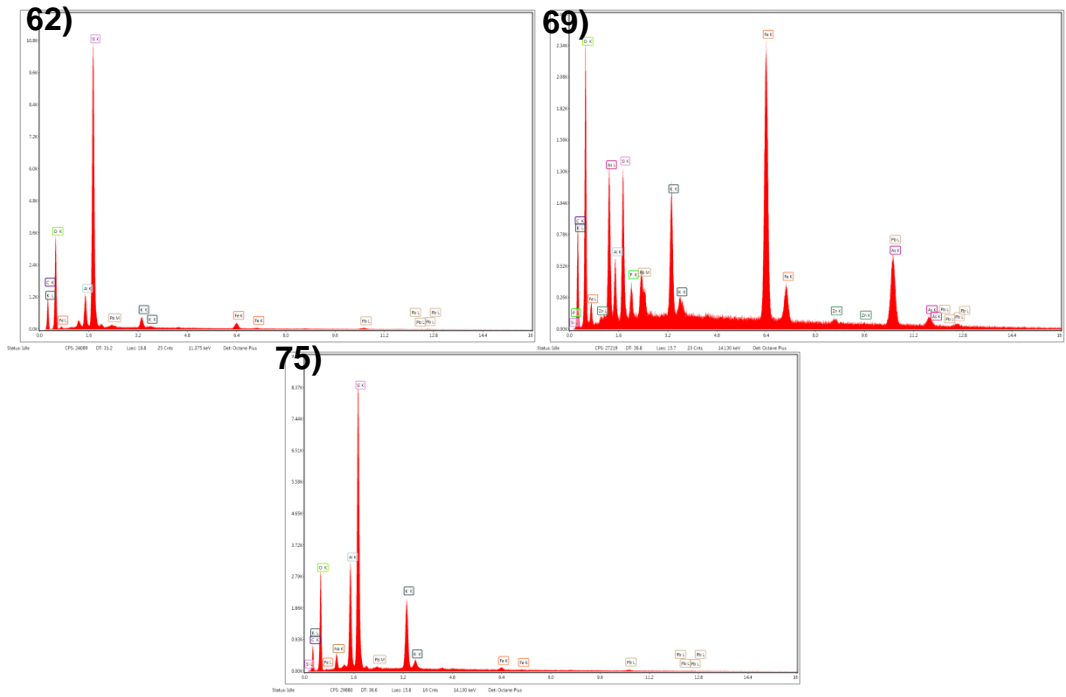




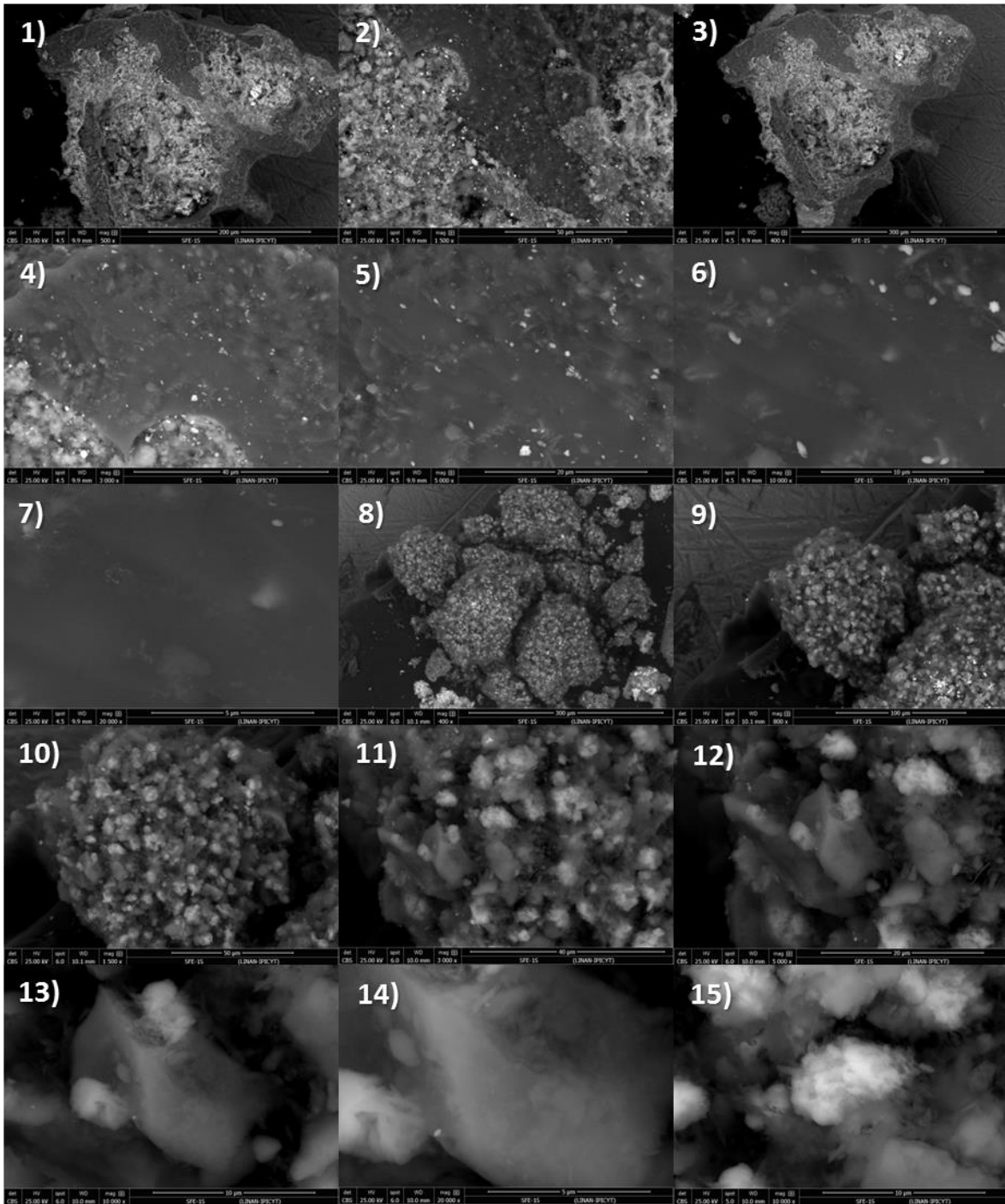


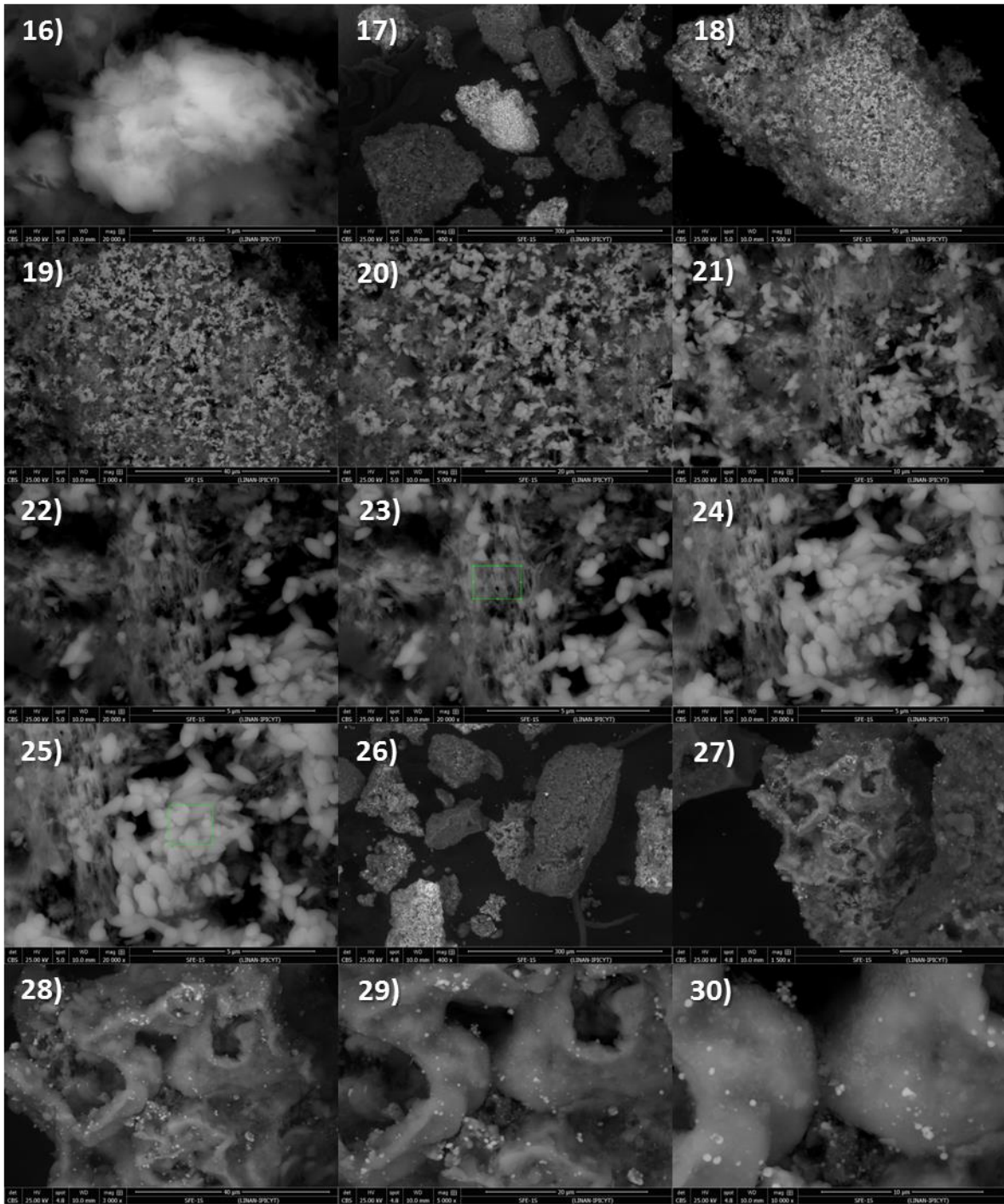
Análisis EDS: Muestra 1S-Fase sólida fracción intercambiable B

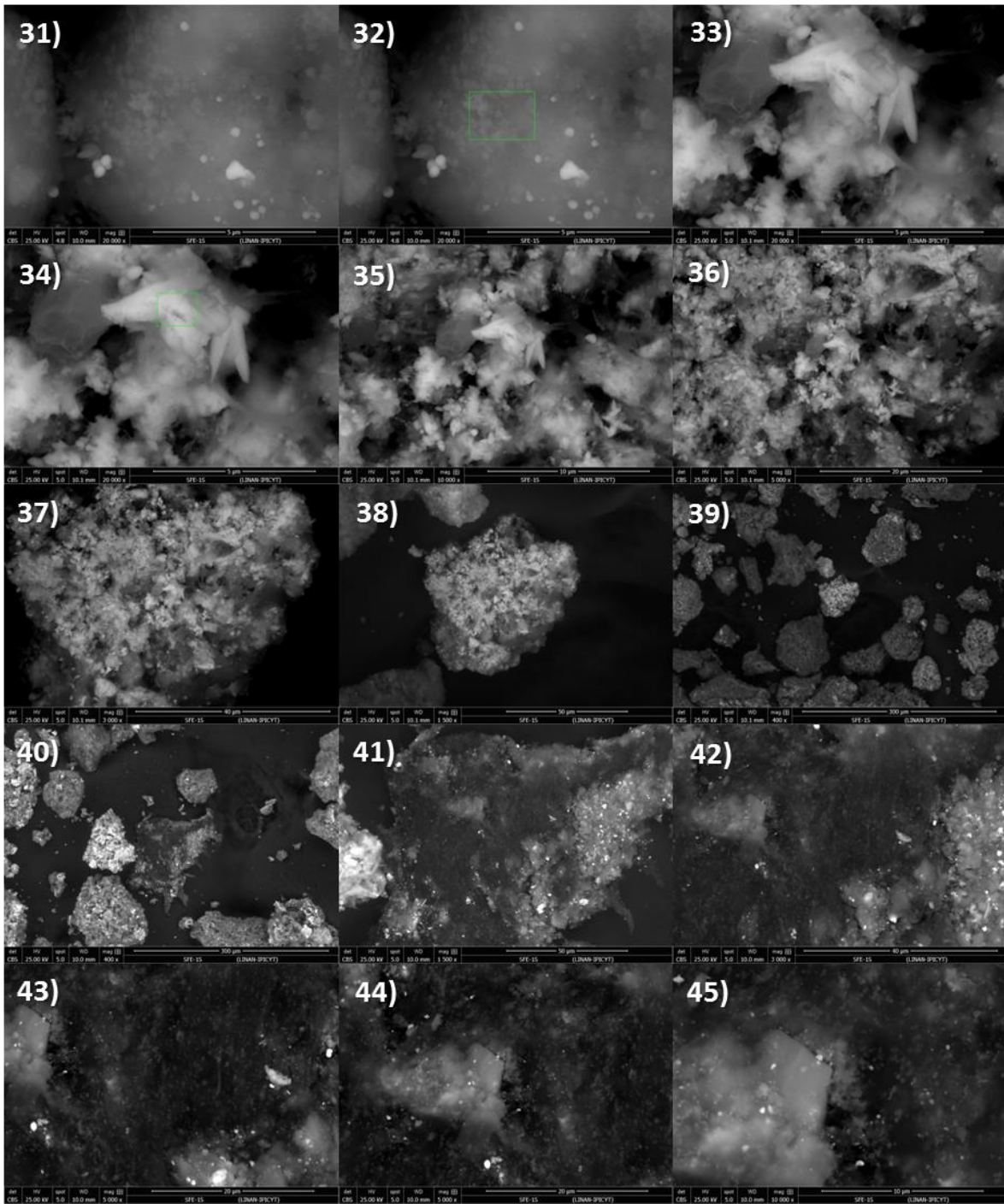


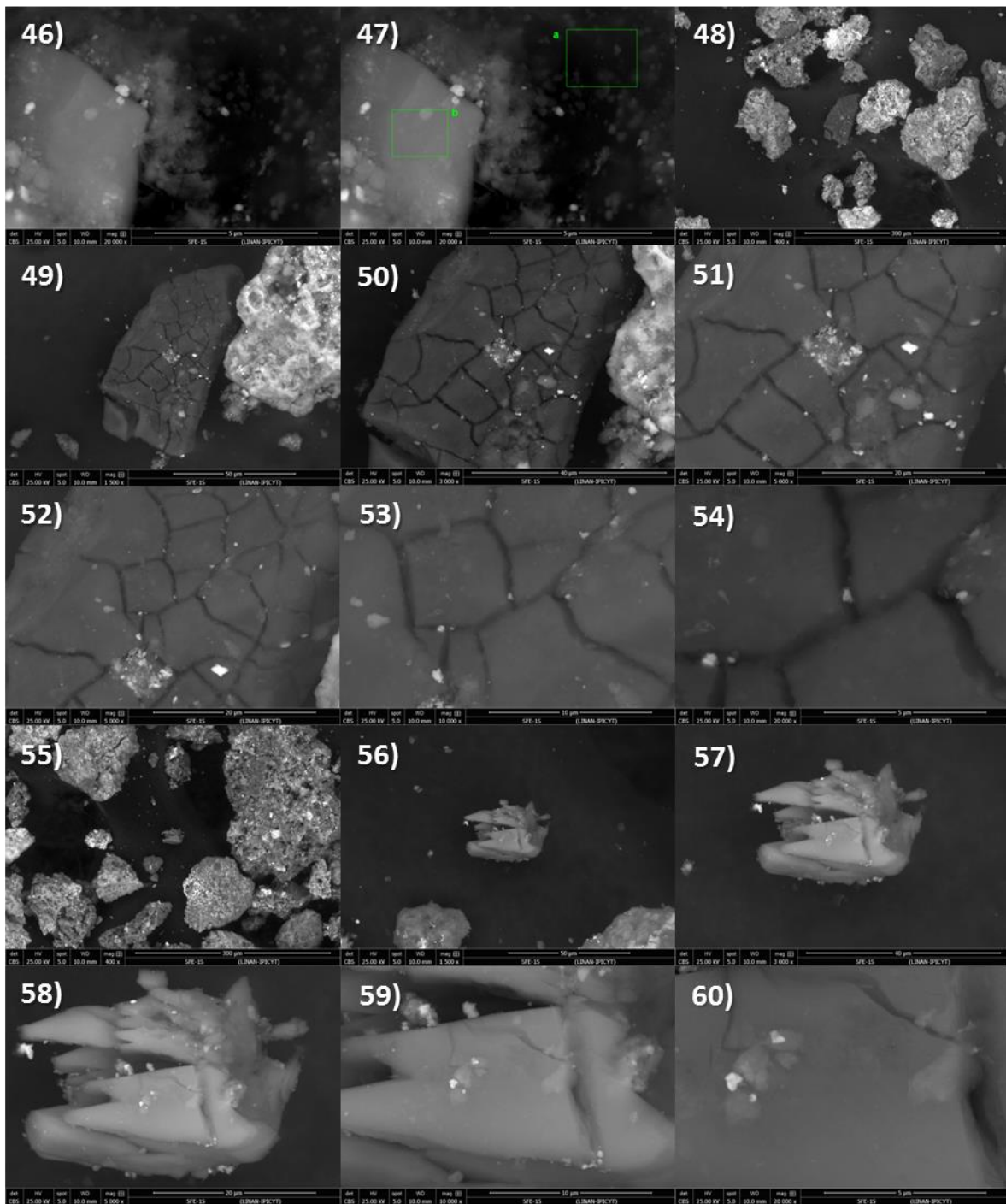


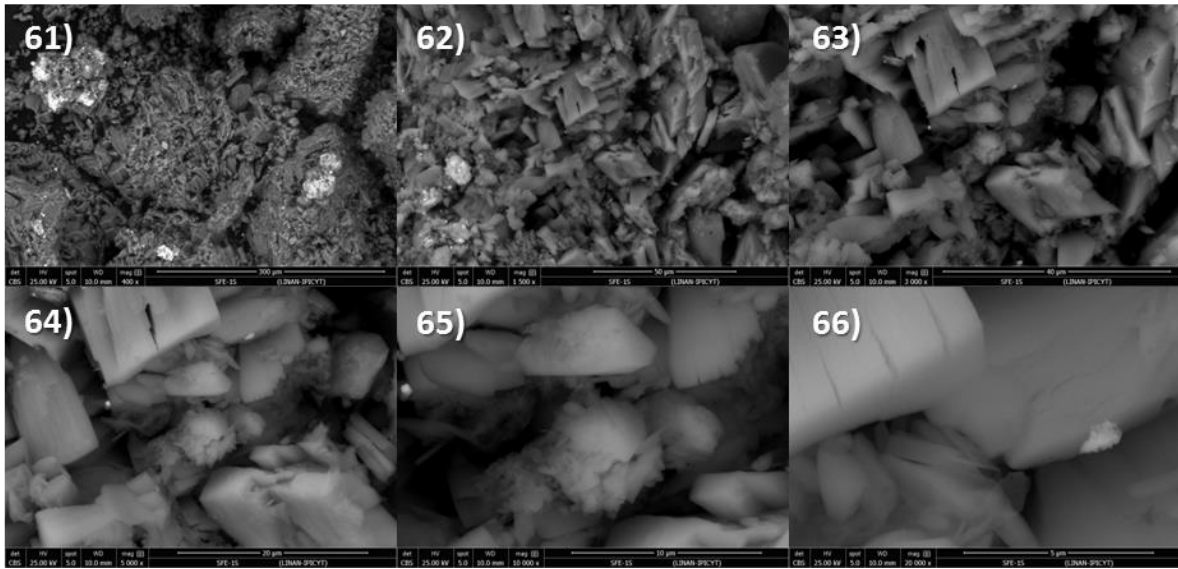
Muestra 1S-Fase sólida fracción extraíble

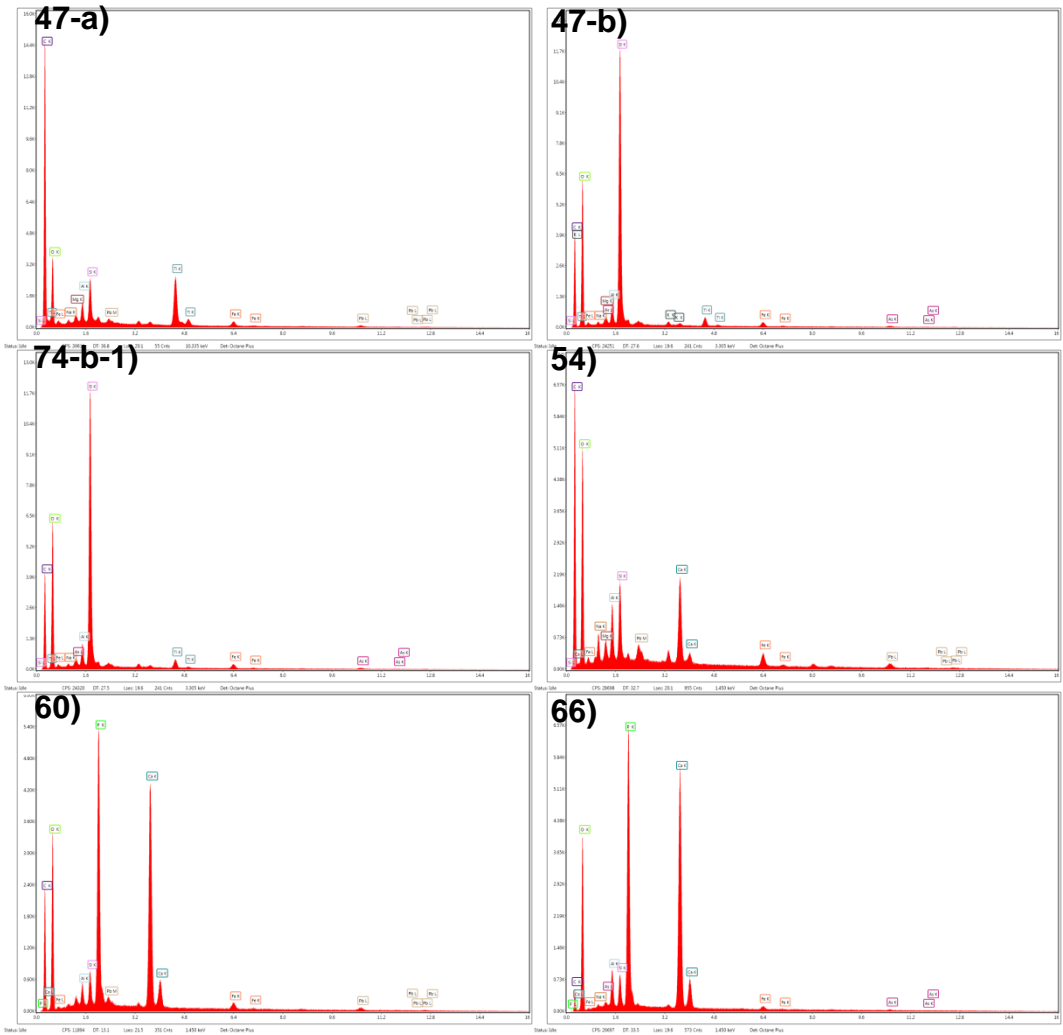




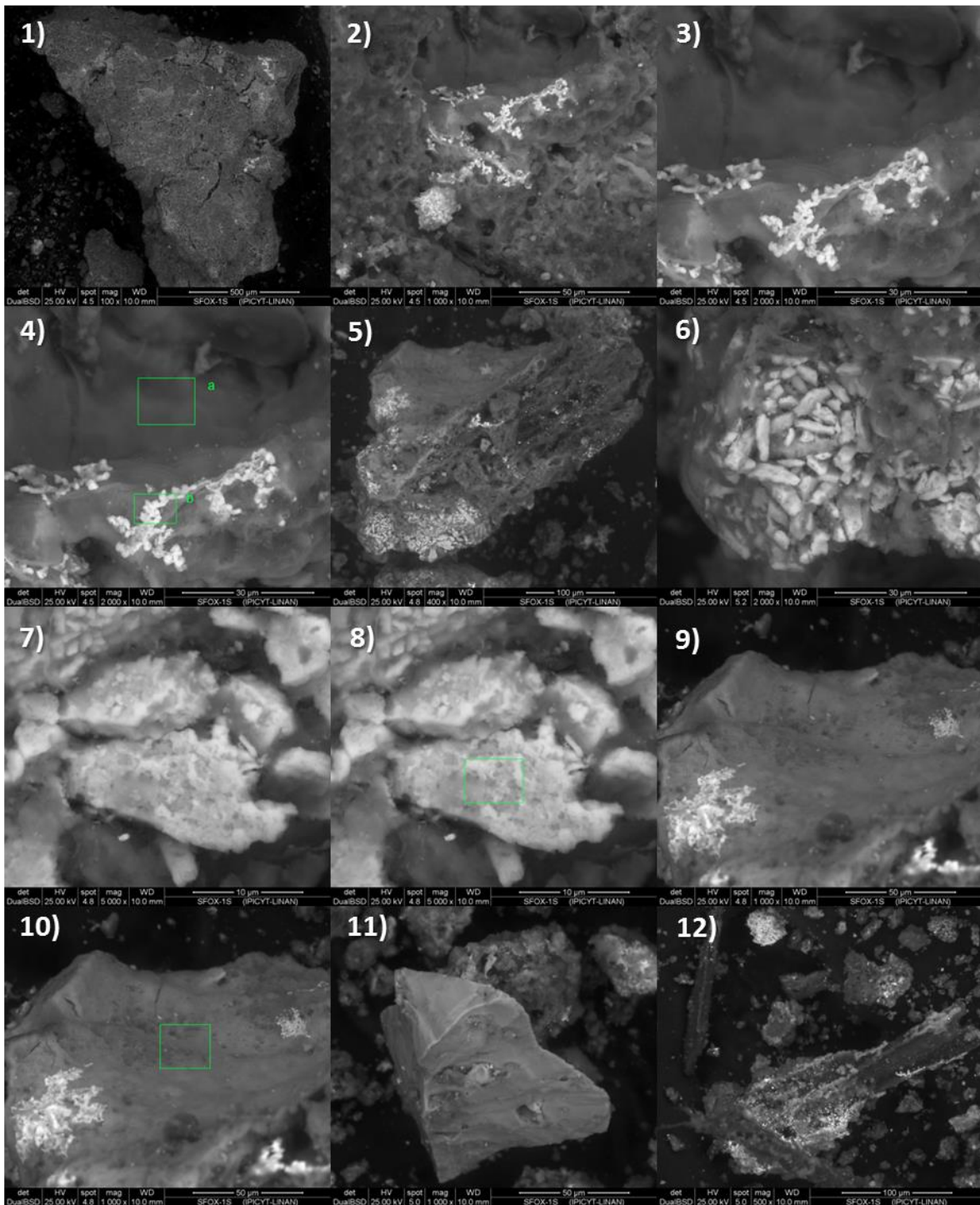


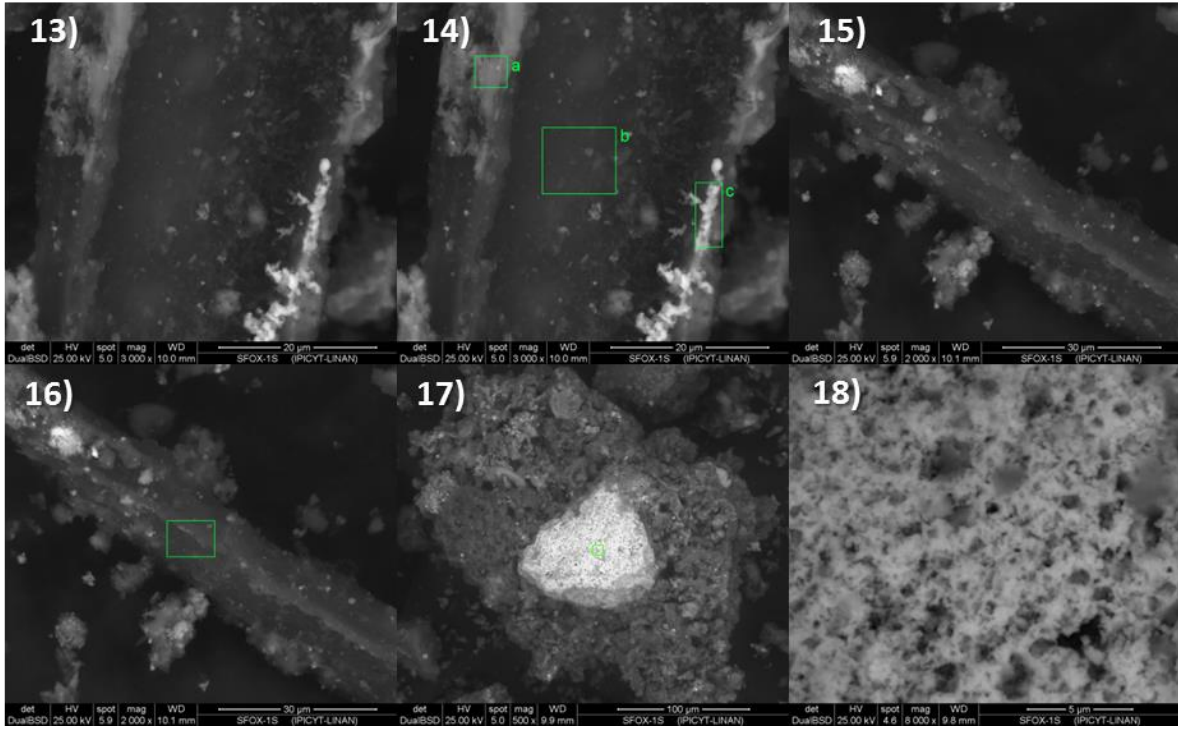




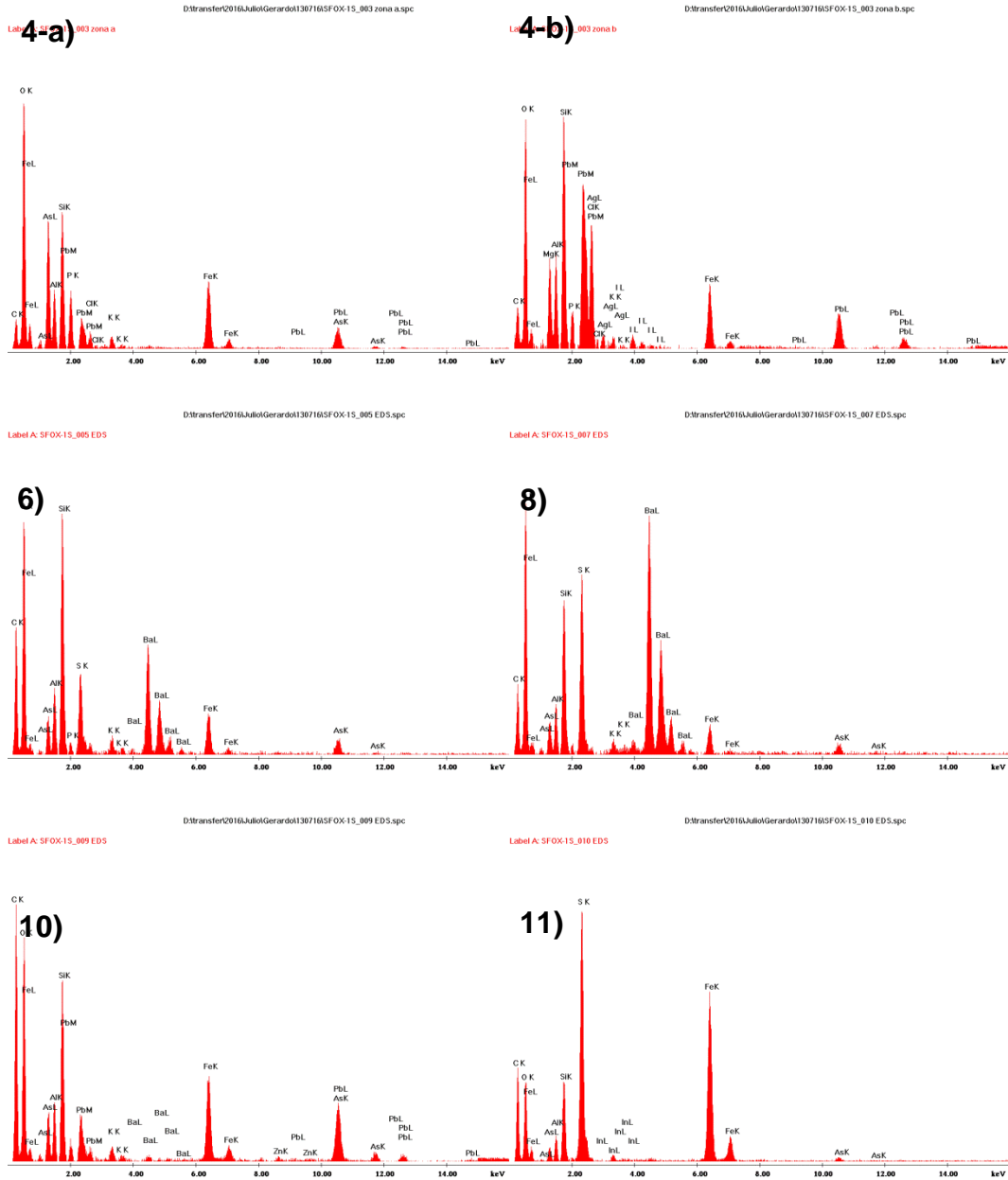


Muestra 1S-Fase sólida fracción oxi-hidróxidos de Fe, Mn y Al





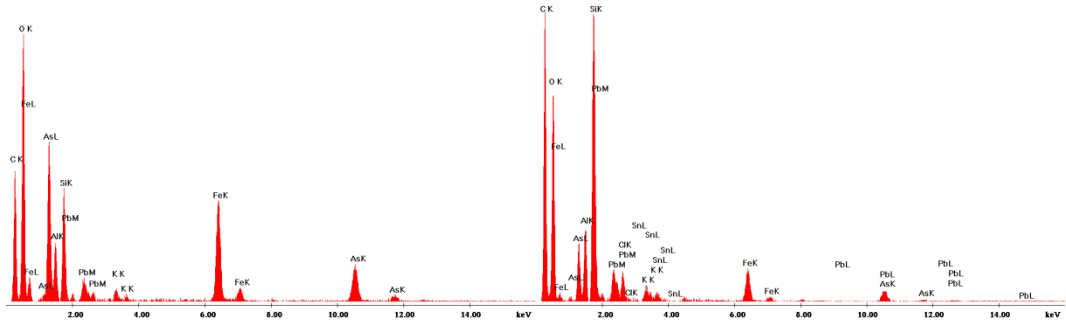
Análisis EDS: Muestra 1S-Fase sólida fracción oxi-hidróxidos de Fe, Mn y Al



14-a)

D:\transfer\2016\Julio\Gerardo\130716SF\OX-15_013 zona a EDS.spc

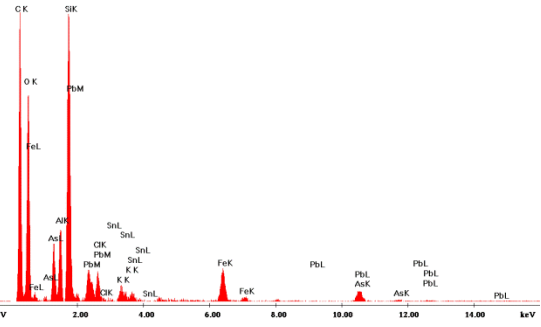
Label A: SF OX-15_013 zona a EDS



14-b)

D:\transfer\2016\Julio\Gerardo\130716SF\OX-15_013 zona b EDS.spc

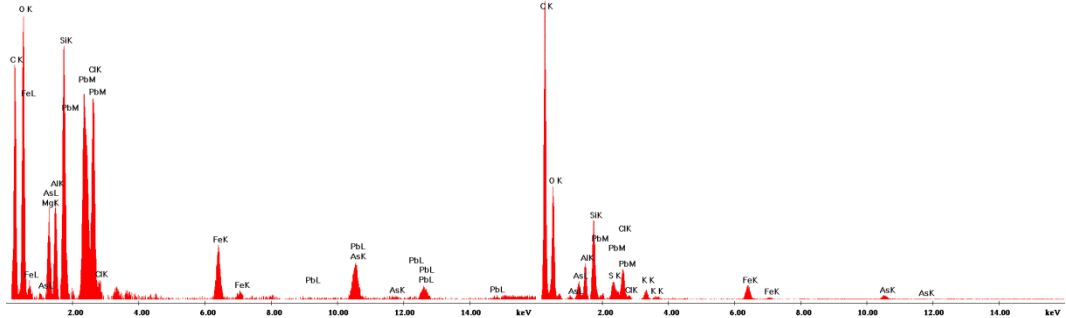
Label A: SF OX-15_013 zona b EDS



14-c)

D:\transfer\2016\Julio\Gerardo\130716SF\OX-15_013 zona c EDS.spc

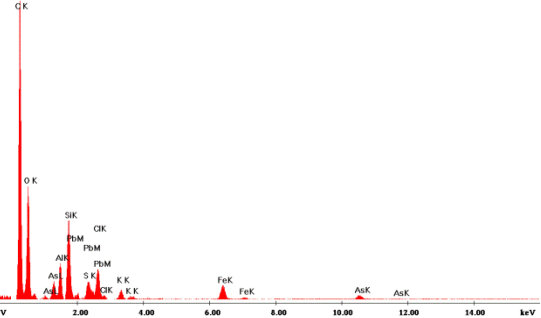
Label A: SF OX-15_013 zona c EDS



16)

D:\transfer\2016\Julio\Gerardo\130716SF\OX-15_016 EDS.spc

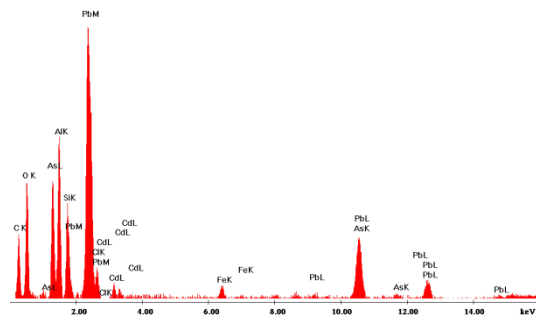
Label A: SF OX-15_016 EDS



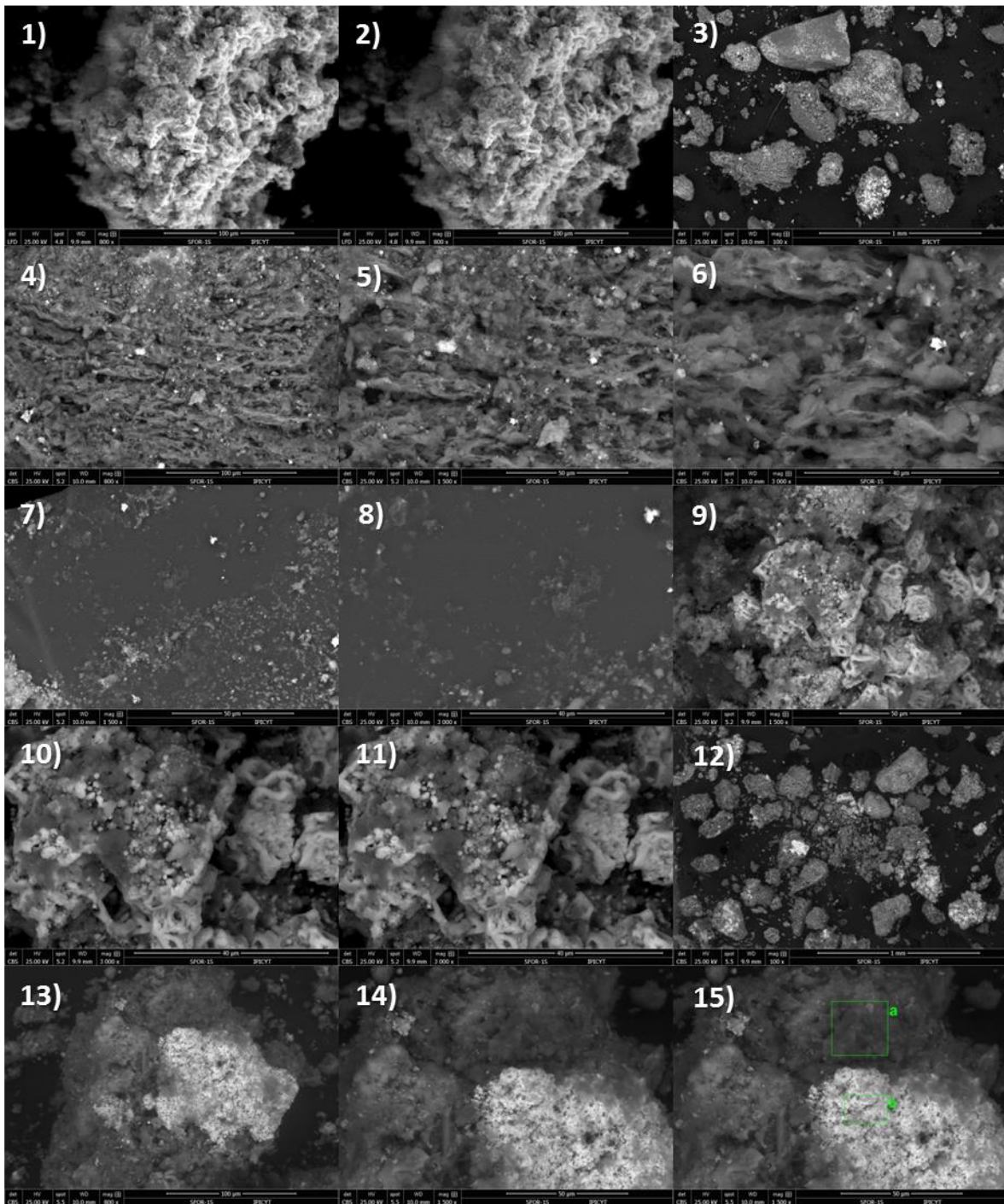
17)

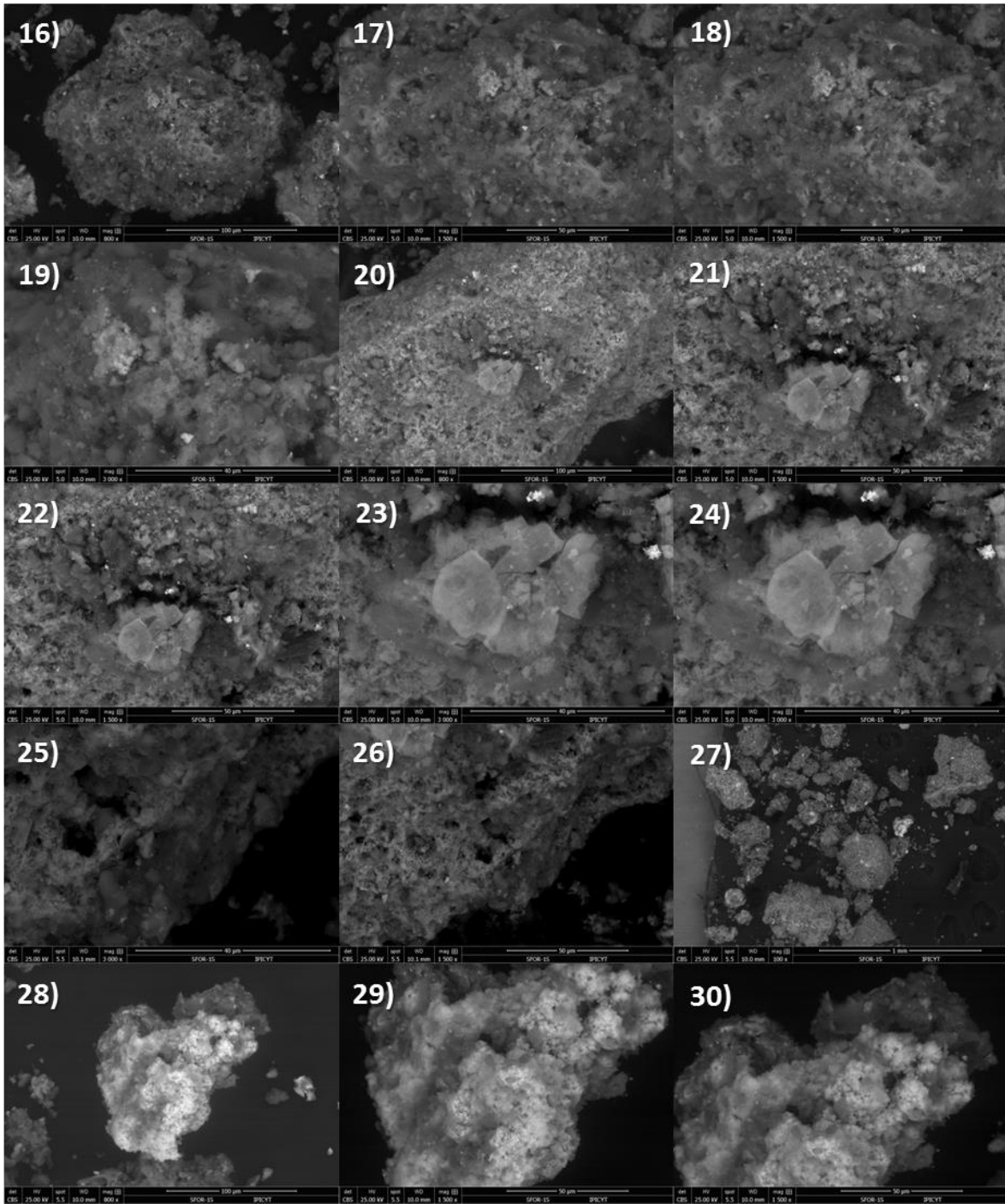
D:\transfer\2016\Julio\Gerardo\130716SF\OX-15_017 EDS.spc

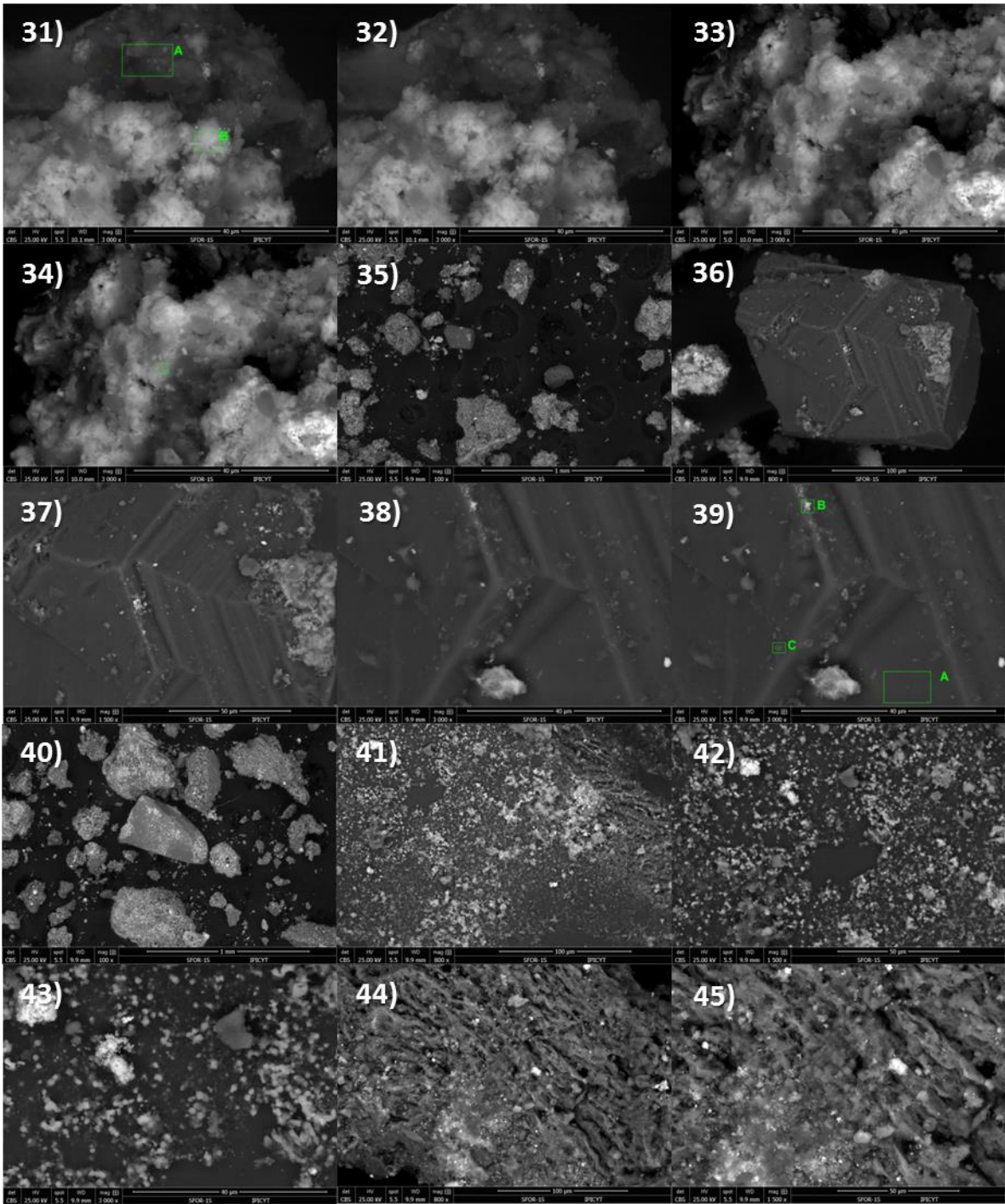
Label A: SF OX-15_017 EDS

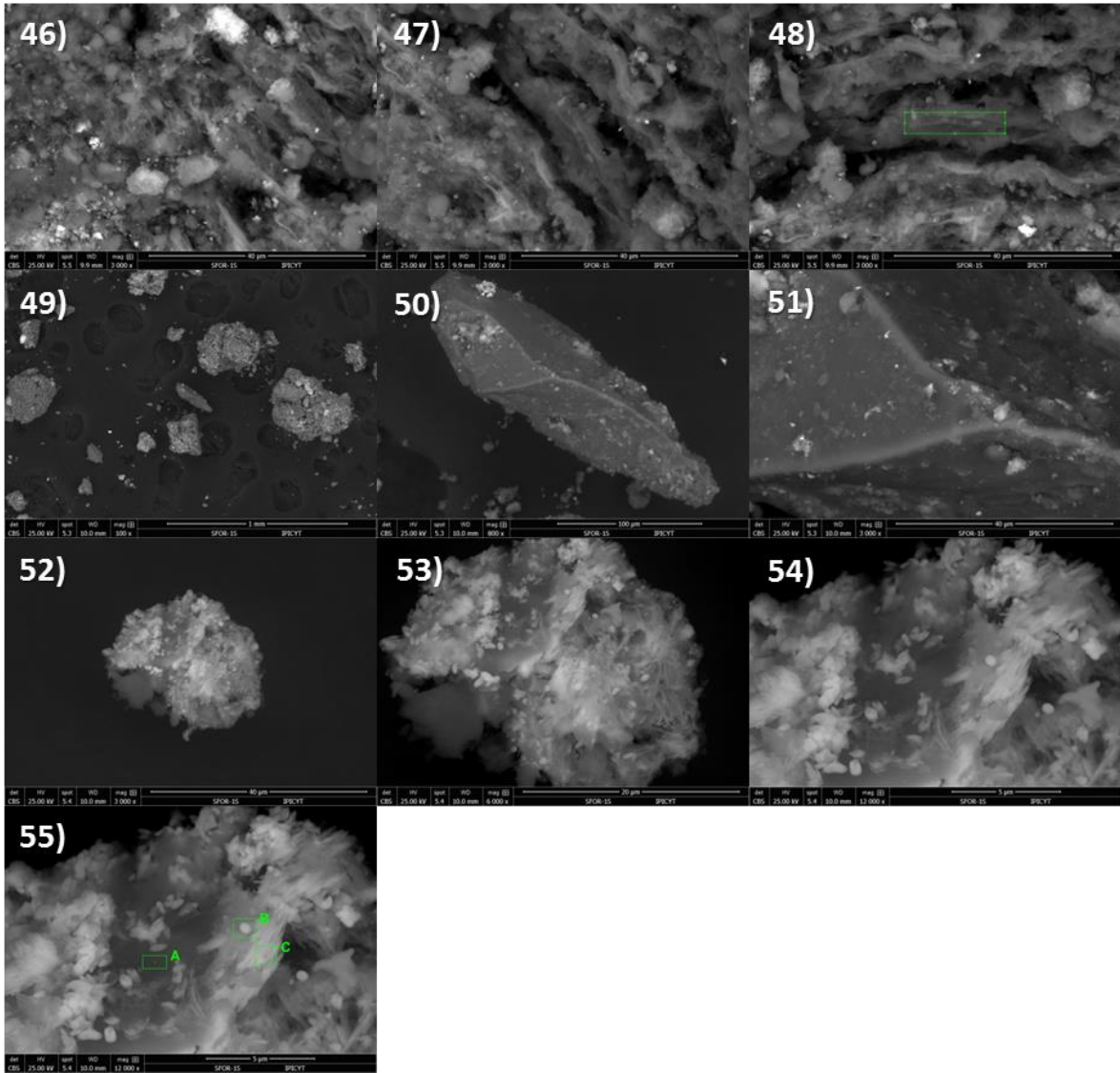


Muestra 1S-Fase sólida fracción materia orgánica y sulfuros

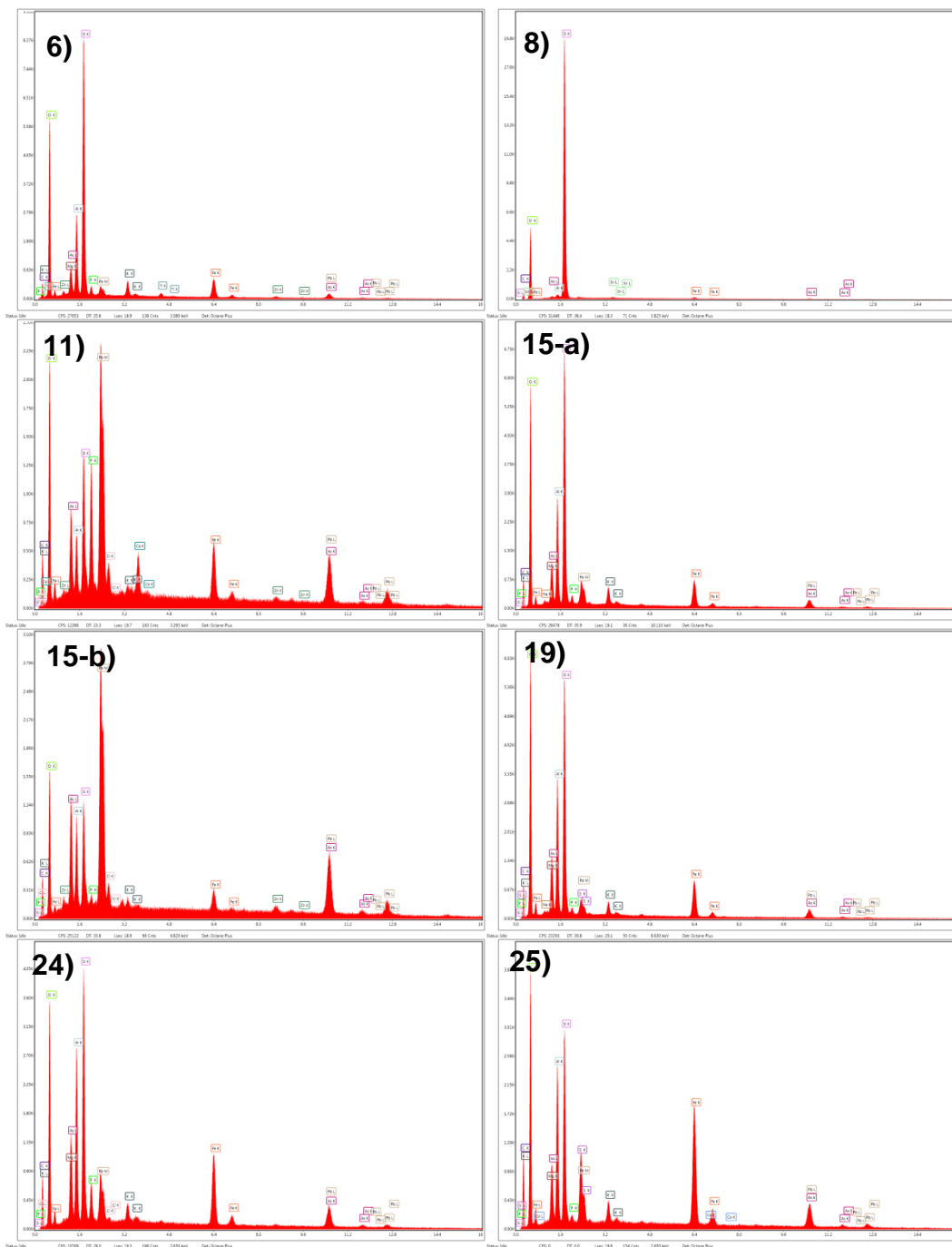


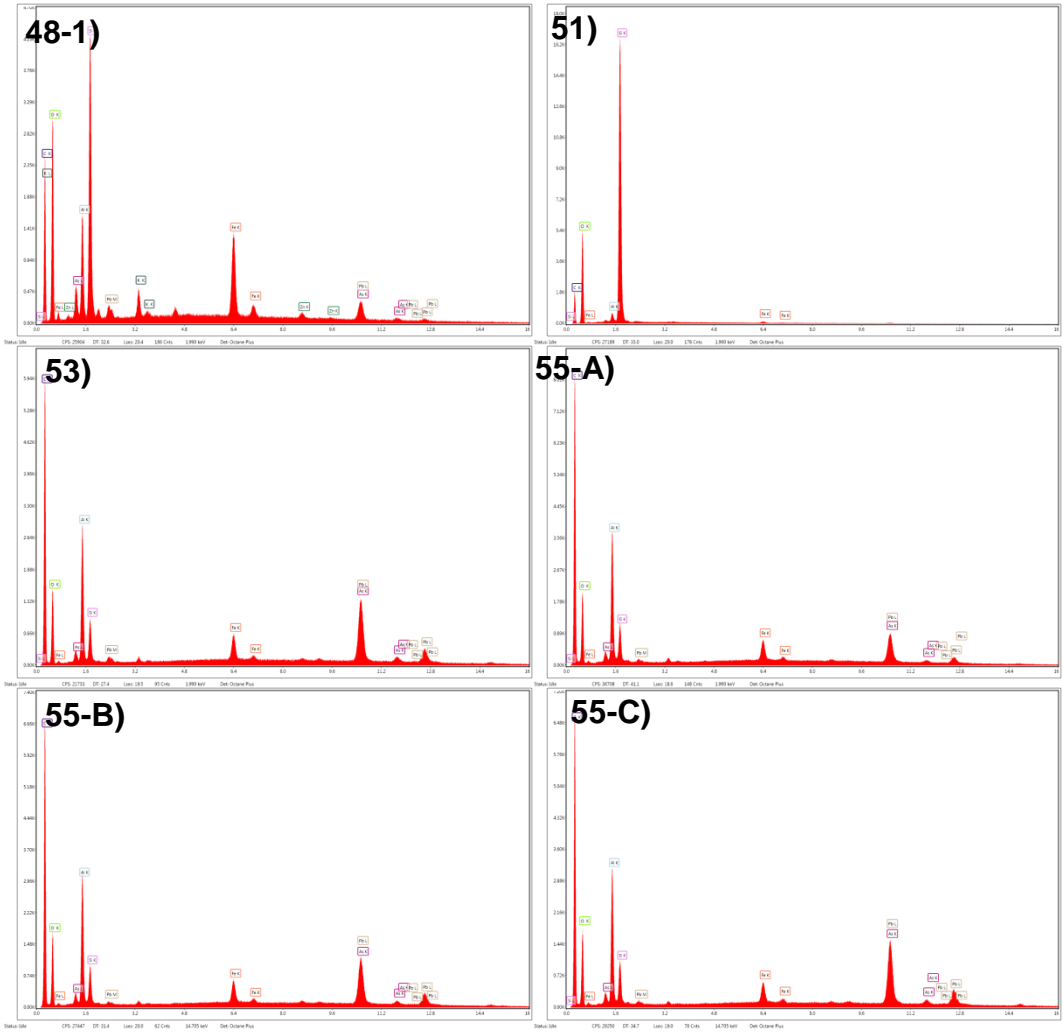




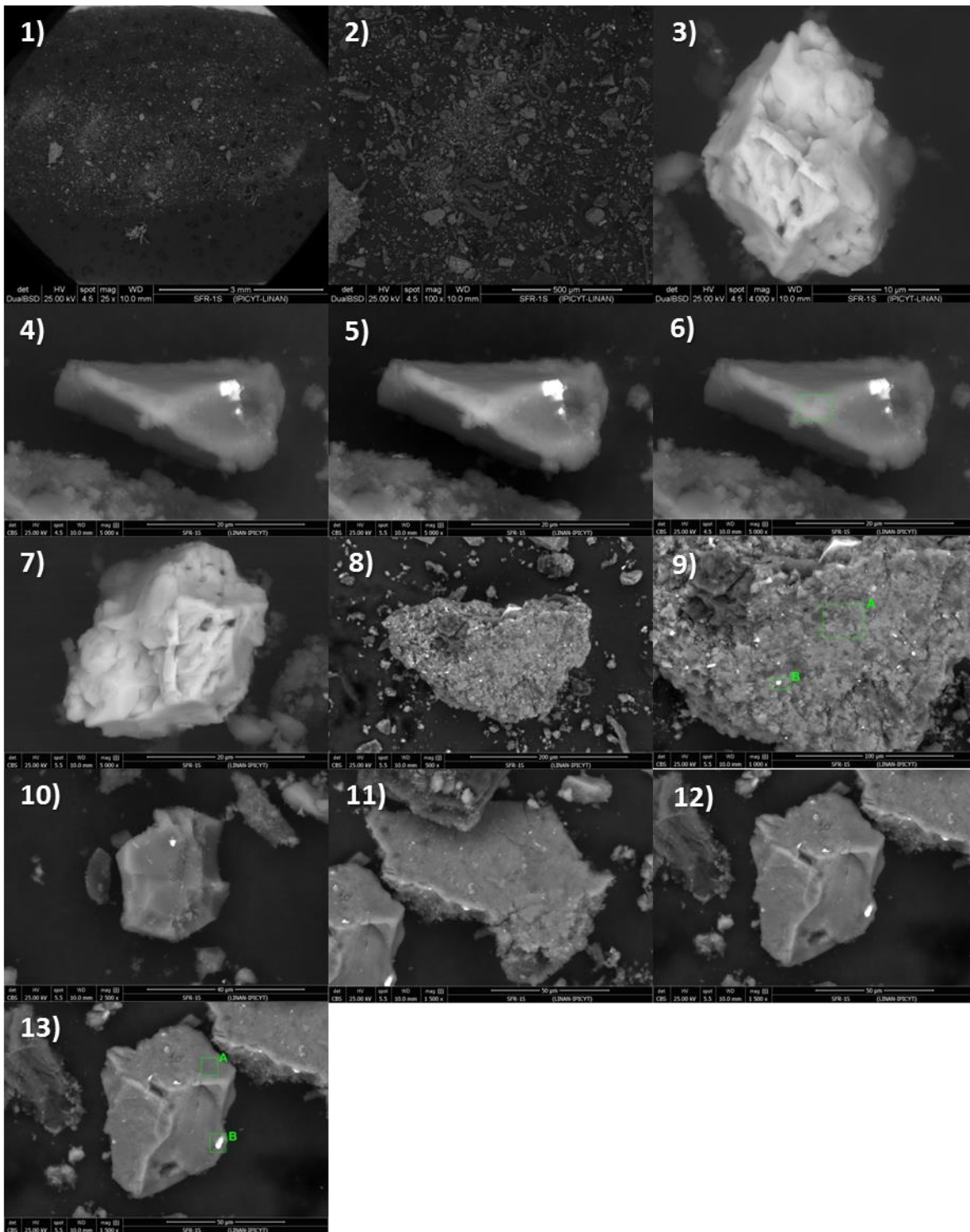


Análisis EDS: Muestra 1S-Fase sólida fracción materia orgánica y sulfuros





Muestra 1S-Fase sólida fracción residual



Análisis EDS: Muestra 1S-Fase sólida fracción residual

