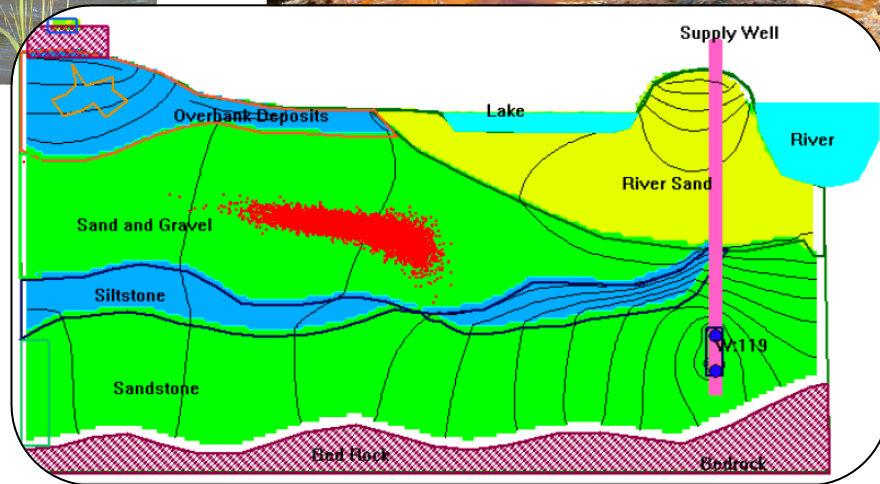


Contaminación de Recursos Hídricos

Manuel A. Caraballo, Carlos Espinoza, Sebastián García,
Alexandra Cuellar, Rodrigo Zamorano y Julio Cornejo



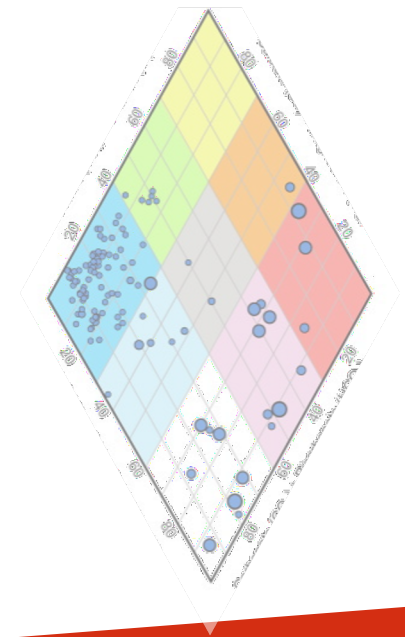
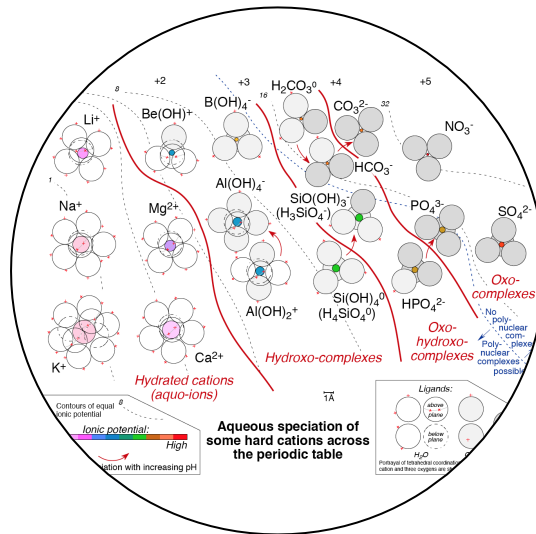
Distribución clases módulo 7: Contaminación de Recursos Hídricos

HORARIO MODULO 7

	LUNES	MARTES	MIERCOLES	JUEVES	VIERNES	CHILE	ESPAÑA
C1	INTRODUCCION y CONSOLIDACIÓN MÓDULO 1	MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA II	PREDICCIÓN AMD	BOMBEO Y TRATAMIENTO	TUTORIAL 1. INTRODUCCION A MODPATH	09:00 - 10:50	13:00 - 14:50
	BREAK					10:50 - 11:10	14:50 - 15:10
C2	AGUA Y MINERÍA	DRENAJE ÁCIDO DE MINAS Y TRATAMIENTOS	PROCESOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES	CASOS EJEMPLOS	TUTORIAL 2. INTRODUCCION A MT3D	11:10 - 13:00	15:10 - 17:00
	ALMUERZO					13:00 - 14:30	17:00 - 18:30
C3	MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA I	EJERCICIOS MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA II	EJERCICIOS MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA IV	MONITOREO DE AGUAS SUBTERRANEas	<u>CASOS EJEMPLOS</u> PRACTICA 1	14:30 - 16:20	18:30 - 20:20
	BREAK					16:20 - 16:40	20:20 - 20:40
C4	EJERCICIOS MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA I	EJERCICIOS MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA III	EJERCICIOS MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA V	MODELACION NUMÉRICA E INTRODUCCIÓN A GWV	<u>CASOS EJEMPLOS</u> PRACTICA 2	16:40 - 18:30	20:40 - 22:30

	MANUEL CARABALLO
	SEBASTIÁN GARCÍA
	CARLOS ESPINOZA
	JULIO CORNEJO
	ALEXANDRA CUELLAR
	RODRIGO ZAMORANO

	LUNES	MARTES	MIÉRCOLES	JUEVES	VIERNES	HORAS	ESPAÑA
C1	INTRODUCCION y CONSOLIDACIÓN MÓDULOS PREVIOS	MEZCLA DE AGUAS	PREDICCIÓN AMD			9:00-9:50	13:00 - 13:50
C1	INTRODUCCION y CONSOLIDACIÓN MÓDULOS PREVIOS	EVAPORACIÓN				10:00-10:50	14:00 - 14:50
	BREAK						
C2	AGUA Y MINERÍA	DRENAJE ÁCIDO DE MINAS				11:10-12:00	15:10 - 16:00
C2	AGUA Y MINERÍA	SYSTEMAS DE TRATAMIENTO				12:10-13:00	16:10 - 17:00
	ALMUERZO						
C3	ESPECIACIÓN Y ACTIVIDAD	EJERCICIOS MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA II	EJERCICIOS MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA IV			14:30 - 15:20	18:30 - 19:20
C3	EQUILIBRIO Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD					15:30-16:20	19:30 - 20:20
	BREAK						
C4	EJERCICIOS MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA I	EJERCICIOS MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA III	EJERCICIOS MODELIZACIÓN HIDROQUÍMICA V			16:40-18:30	20:40 - 22:30
C4							



Conceptos hidroquímicos generales

Cations Ca^{+} ions
Charge (defining characteristic)
Positively charged
(fewer electrons than protons)
(number of protons is a defining characteristic of the element in question, and thus not subject to change)

Size relationships among simple ions

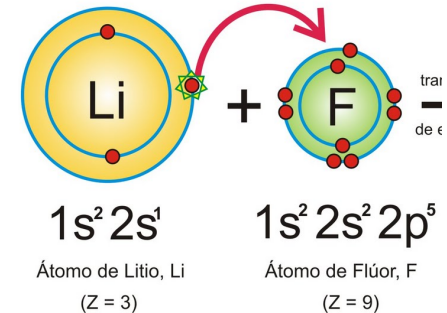
Generally smaller than anions
(because they have proportionately few electrons)

Examples of simple ions

K^{+} , Na^{+} ,
 Mg^{2+} , Ca^{2+} ,
 Fe^{2+} , Fe^{3+}
 Al^{3+} , Ti^{4+}

Examples of complex ions

NH_4^{+} , UO_2^{2+}

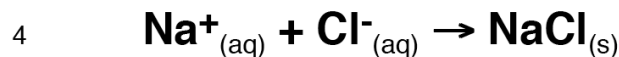
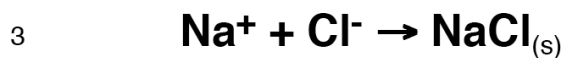
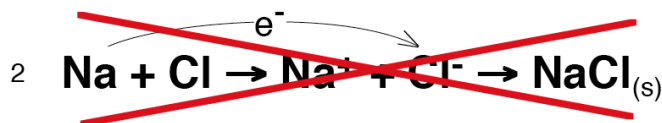
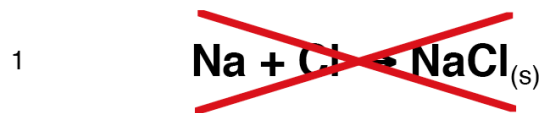
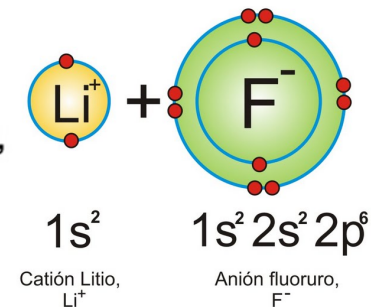


Anions
Negatively charged
(more electrons than protons)
(number of protons is a defining characteristic of the element in question, and thus not subject to change)

Generally larger than cations
(because they have proportionately extra electrons)

F^{-} , Cl^{-} ,
 O^{2-} , S^{2-}

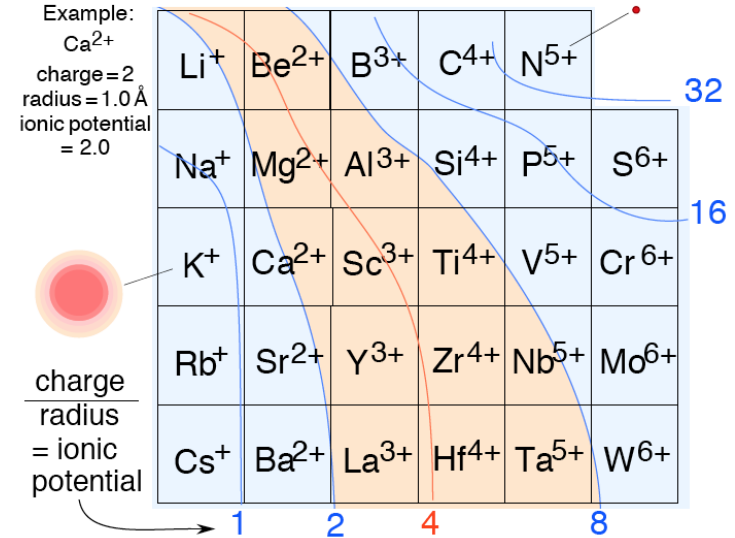
NO_3^{-} , CO_3^{2-} , HCO_3^{-} ,
 SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} ,
 OH^{-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$



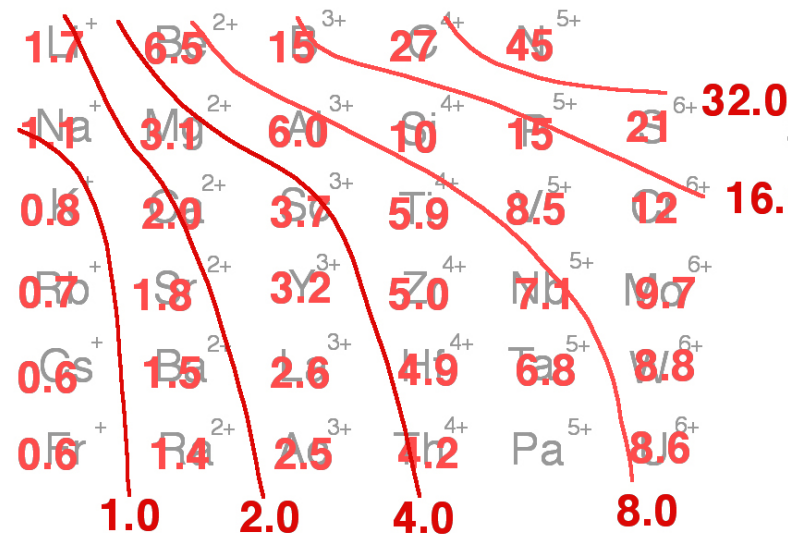
- Conceptualmente las reacciones 1 y 2 son las más empleadas en química. Sin embargo, los elementos suelen estar en la naturaleza en su forma aniónica o catiónica (3 y 4).
- Las reacciones de transferencia electrónica son importantes en la naturaleza pero forman partes de la química tipo "redox"

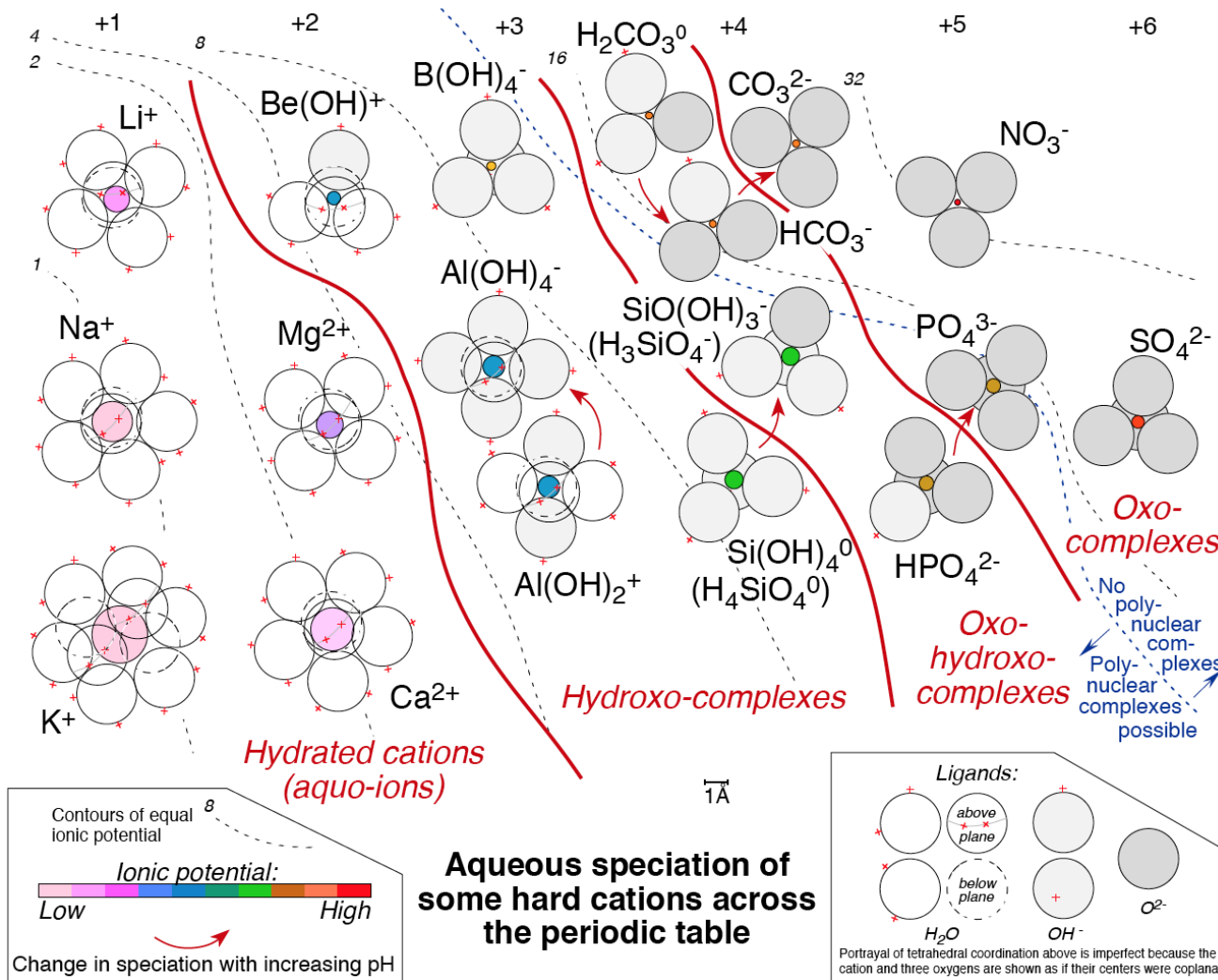
- El **potencial iónico (PI)** se calcula **dividiendo** la carga del ión por su **radio**, siendo así una medida de la **densidad de carga**.
- El PI da una idea de **cómo de fuerte o débil** será la **atracción electrostática** entre iones de carga opuesta, por lo que tiene una gran **utilidad en iones "compactos"** que se unen mediante enlace iónico (y no tanto en iones "suaves" cuyo enlace tiene un carácter más covalente).

Contours of ionic potential:



$\frac{1}{0.60}=1.7$	$\frac{2}{0.31}=6.5$	$\frac{3}{0.20}=15$	$\frac{4}{0.15}=27$	$\frac{5}{0.11}=45$	
$\frac{1}{0.95}=1.1$	$\frac{2}{0.65}=3.1$	$\frac{3}{0.50}=6.0$	$\frac{4}{0.41}=10$	$\frac{5}{0.34}=15$	$\frac{6}{0.29}=21$
$\frac{1}{1.33}=0.8$	$\frac{2}{0.99}=2.0$	$\frac{3}{0.81}=3.7$	$\frac{4}{0.68}=5.9$	$\frac{5}{0.59}=8.5$	$\frac{6}{0.52}=12$
$\frac{1}{1.48}=0.7$	$\frac{2}{1.13}=1.8$	$\frac{3}{0.93}=3.2$	$\frac{4}{0.80}=5.0$	$\frac{5}{0.70}=7.1$	$\frac{6}{0.62}=9.7$
$\frac{1}{1.69}=0.6$	$\frac{2}{1.35}=1.5$	$\frac{3}{1.15}=2.6$	$\frac{4}{0.81}=4.9$	$\frac{5}{0.73}=6.8$	$\frac{6}{0.68}=8.8$
$\frac{1}{1.76}=0.6$	$\frac{2}{1.40}=1.4$	$\frac{3}{1.18}=2.5$	$\frac{4}{0.95}=4.2$	$\frac{5}{0.81}=6.2$	$\frac{6}{0.71}=8.6$



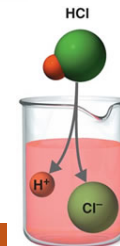


Cationes con altos PI (e.g., S^{6+}): fuerte enlace catión-oxígeno pero intensa repulsión catión-catión. Forman oxocomplejos (e.g., SO_4^{2-}) que suele permanecer en solución.

Cationes con bajo PI (e.g., K^+): débil enlace catión-oxígeno que induce una intensa repulsión entre los aniones. son típicamente solubles y no suelen formar óxidos.

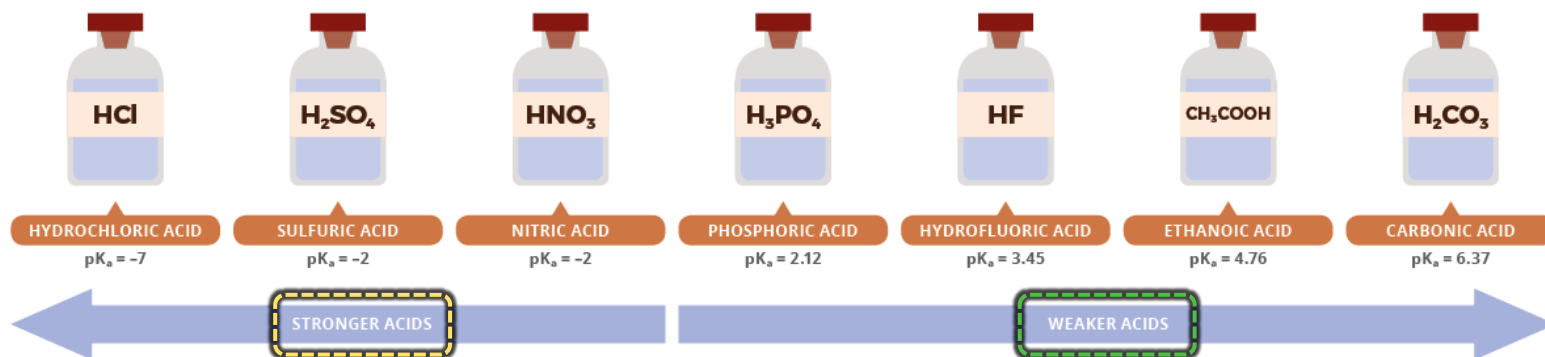
Cationes con PI intermedios (e.g., Al^{3+}): tienen la densidad de carga suficiente para unirse fuertemente al O^{2-} pero no tan alta como para repelerse entre si ni tan baja como para que se repelan los oxígenos. Forman óxidos e hidróxidos estables.

➤ **Ácido:** compuesto químico capaz de **disociarse** en agua **liberando** cationes de hidrógeno (H^+ , protones). Los **ácidos fuertes** se disocian casi completamente (e.g., HCl) mientras que los **ácidos débiles** se disocian en menor medida



A GUIDE TO ACIDS, ACID STRENGTH, AND CONCENTRATION

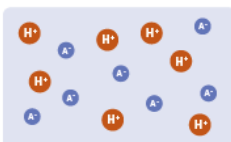
What's the difference between acid strength and concentration? And how does pH fit in with these? This graphic explains the basics.



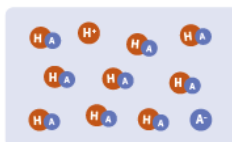
STRONG ACIDS VS. WEAK ACIDS



The H^+ ion is transferred to a water molecule, forming H_3O^+



STRONG ACID



WEAK ACID

H^+ Hydrogen ions A^- Negative ions HA Acid molecules

Acids react with water when they are added to it, forming ions. The degree to which they do this is what determines whether they are strong or weak acids. Strong acids are essentially 100% ionised in solution. Weak acids ionise very little in solution.

ACIDS, K_a AND pK_a

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad pK_a = -\log_{10}[K_a]$$

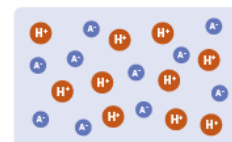
	K _a	pK _a
VERY STRONG ACID	>0.1	<1
FAIRLY STRONG ACID	10 ⁻³ –0.1	1–3
WEAK ACID	10 ⁻⁵ –10 ⁻³	3–5
VERY WEAK ACID	10 ⁻¹⁵ –10 ⁻⁵	5–15
EXTREMELY WEAK ACID	<10 ⁻¹⁵	>15

The acid dissociation constant, K_a, is a measure of the strength of an acid. The higher its value, the stronger the acid (i.e. the more readily it ionises in water). pK_a converts K_a number to a logarithmic scale that makes it easier to compare strengths of different acids.

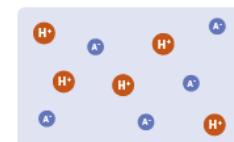
CONCENTRATION AND pH

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

A decrease of one on the pH scale represents a tenfold increase in H^+ concentration.



CONCENTRATED ACID

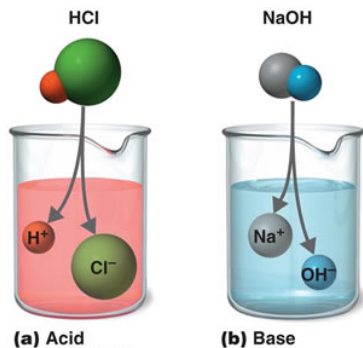


DILUTE ACID

H^+ Hydrogen ions A^- Negative ions

Concentration is distinct from strength. It refers to the amount of acid in a given solution. A concentrated acid contains a large amount of acid in a given volume; a dilute solution contains a small amount. The pH scale gauges the amount of hydrogen ions in solution.





➤ **Ácido:** compuesto químico capaz de **disociarse** en agua **liberando** cationes de hidrógeno (H^+ , protones). Los ácidos fuertes se disocian casi completamente (e.g., HCl) mientras que los ácidos débiles se disocian en menor medida

➤ **Base:** compuesto químico capaz de **disociarse** en agua **liberando** aniones hidroxilos (OH^-) a la solución o retirando de ésta H^+ preexistentes.

➤ **pH:** es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución. El pH indica la **concentración** de iones hidronio (H_3O^+) presentes en determinadas soluciones.

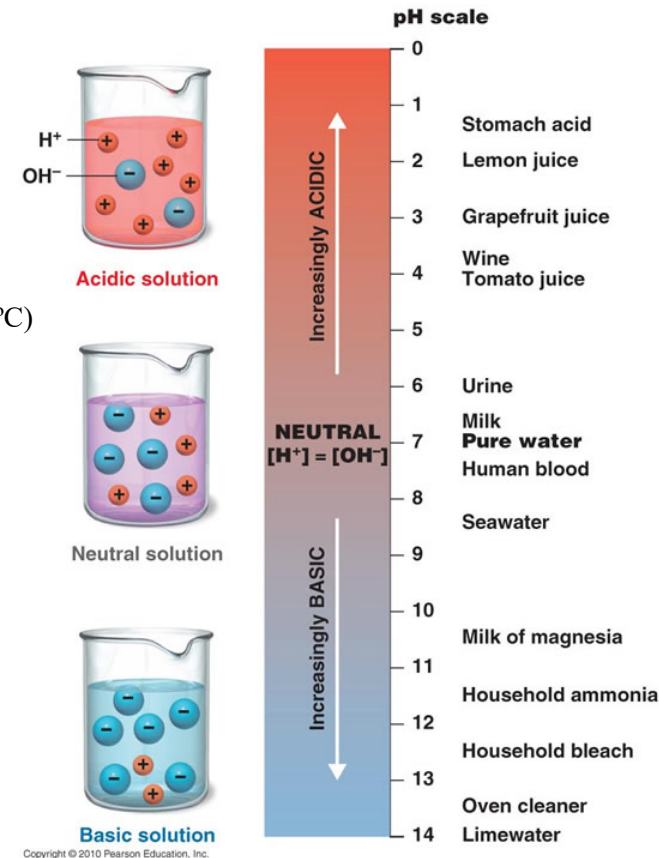


$$K_w = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 10^{-14} \text{ (25°C)}$$

$$pH = -\log[H^+]$$

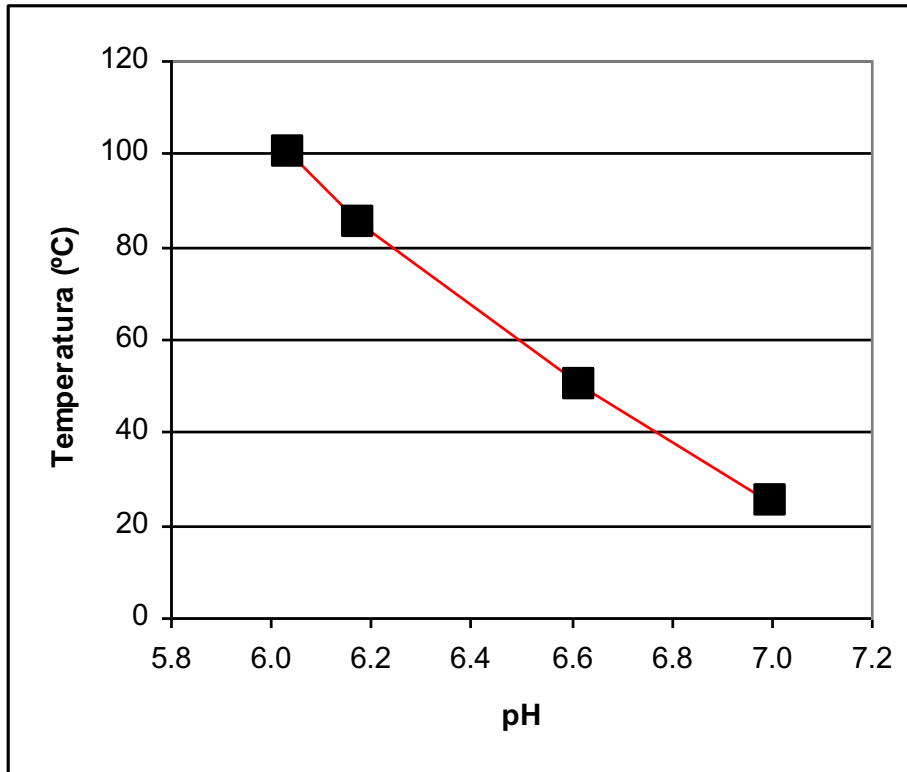
“ a change of 1 (i.e., from pH = 3 to pH = 4) represents a ten-fold change in the activity of H^+ . A 1N solution of highly dissociated acid (e.g., 1M HCl) has a pH of 0 (because $a_{H^+} = 1 = 10^0$). pH is commonly said to have possible range from 1 to 14, but highly acidic solutions can have pH = -1 (10N) and even -2. At 25 °C, $pH + pOH = 14$. ”

(Apuntes Prof. Bruce Railsback)



- Como la constante de disociación del agua cambia con la temperatura (como todas), el pH al que $[H^+] = [OH^-]$ también varía
- Ej. a 50°C

$$\log K_{eq} = -13.237 \Rightarrow [H^+] = 2.41 \cdot 10^{-7} \Rightarrow pH = 6.618$$



El pH del agua (pura) disminuye al aumentar T.

$$\text{Acidez Neta} = 50045 \cdot (3 \cdot c_{\text{Al}} + 2 \cdot c_{\text{Fe}} + 2 \cdot c_{\text{Mn}} + 2 \cdot c_{\text{Zn}} + 10^{-\text{pH}}) - \text{alk}$$

(Rötting et al., 2008 a partir de Kirby and Cravotta, 2005)

“where c_X are molar concentrations (mol/L) and alk is measured gross alkalinity (mg/L as CaCO₃ equivalents). The factor 50,045 converts moles of charge into mg of CaCO₃ equivalents. Net acidity may be positive (net acidic water) or negative (net alkaline water).”



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Geochemistry 20 (2005) 1920–1940

www.elsevier.com/locate/apgeochem

Applied
Geochemistry



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Geochemistry 20 (2005) 1941–1964

www.elsevier.com/locate/apgeochem

Applied
Geochemistry

Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations

Carl S. Kirby^{a,*}, Charles A. Cravotta III^{b,1}

Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations

Carl S. Kirby^{a,*}, Charles A. Cravotta III^{b,1}

$$\text{Alcalinidad Neta} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

explanation. Operationally, the alkalinity is defined as the amount of acid that is needed to bring the pH down to about 4.5 (cf. Chapter 5). For most waters, the alkalinity equals $\text{Alk} = m_{\text{OH}^-} + m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}$, but PHREEQC considers also all the other species that consume protons. Thus, in the output of Example 4.6, the Total Alkalinity is negative, -4.154×10^{-8} (eq/kg), due to the presence of 4.209×10^{-8} M HF. The contribution of F^- (the aqueous master species) to the alkalinity is 0, and therefore HF is considered to be dissociated at pH = 4.5 (the approximate end-point of an alkalinity titration), producing an equivalent amount of protons which contribute negatively to the alkalinity.

(Appelo and Postma, Geochemistry,
Groundwater and Pollution, 2005, Pag. 138)

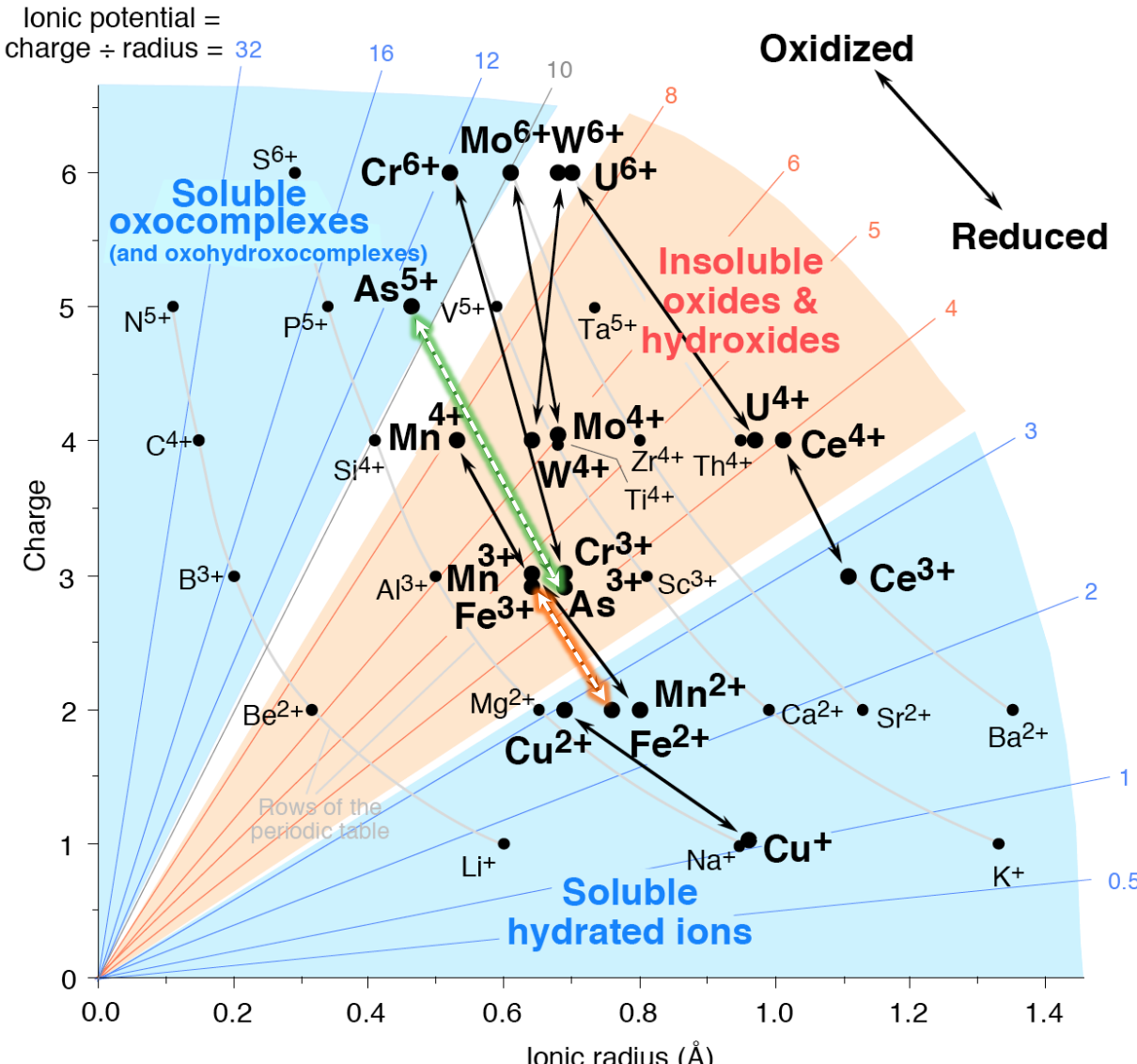
- **Reacción redox**: toda **reacción química** en la que uno o más **electrones** se transfieren entre los reactivos, provocando un **cambio** en sus **estados de oxidación**.
- Para que exista una reacción de reducción-oxidación, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones, y otro que los acepte:
 - El **agente reductor** es aquel elemento químico que **suministra electrones** de su estructura química al medio, **aumentando su estado de oxidación**, siendo oxidado.
 - El **agente oxidante** es el elemento químico que tiende a **captar** esos **electrones**, **disminuyendo su estado de oxidación**, es decir, **siendo reducido**.
- **Estado de Oxidación**: indicador del **grado de oxidación de un átomo** que forma parte de un compuesto u otra especie química. Es representado por números, los cuales pueden ser positivos, negativos o cero

Elementos que existen en la naturaleza con:

- Sólo 1 estado de oxidación (EO) +
- Más de 1 EO +
- Forma elemental y al menos 1 EO +
- EO tanto + como -
- Al menos 1 EO -
- Sólo 1 EO -
- Ningún EO (carga 0)

	H	A periodic table of redox behavior																He
He	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Ne	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ar	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

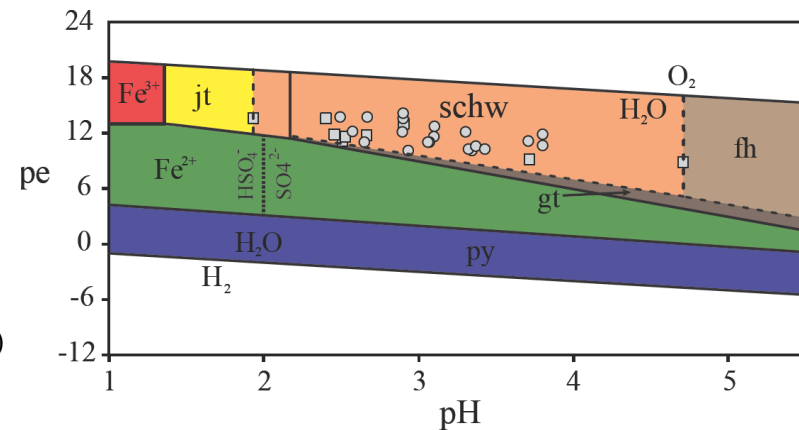
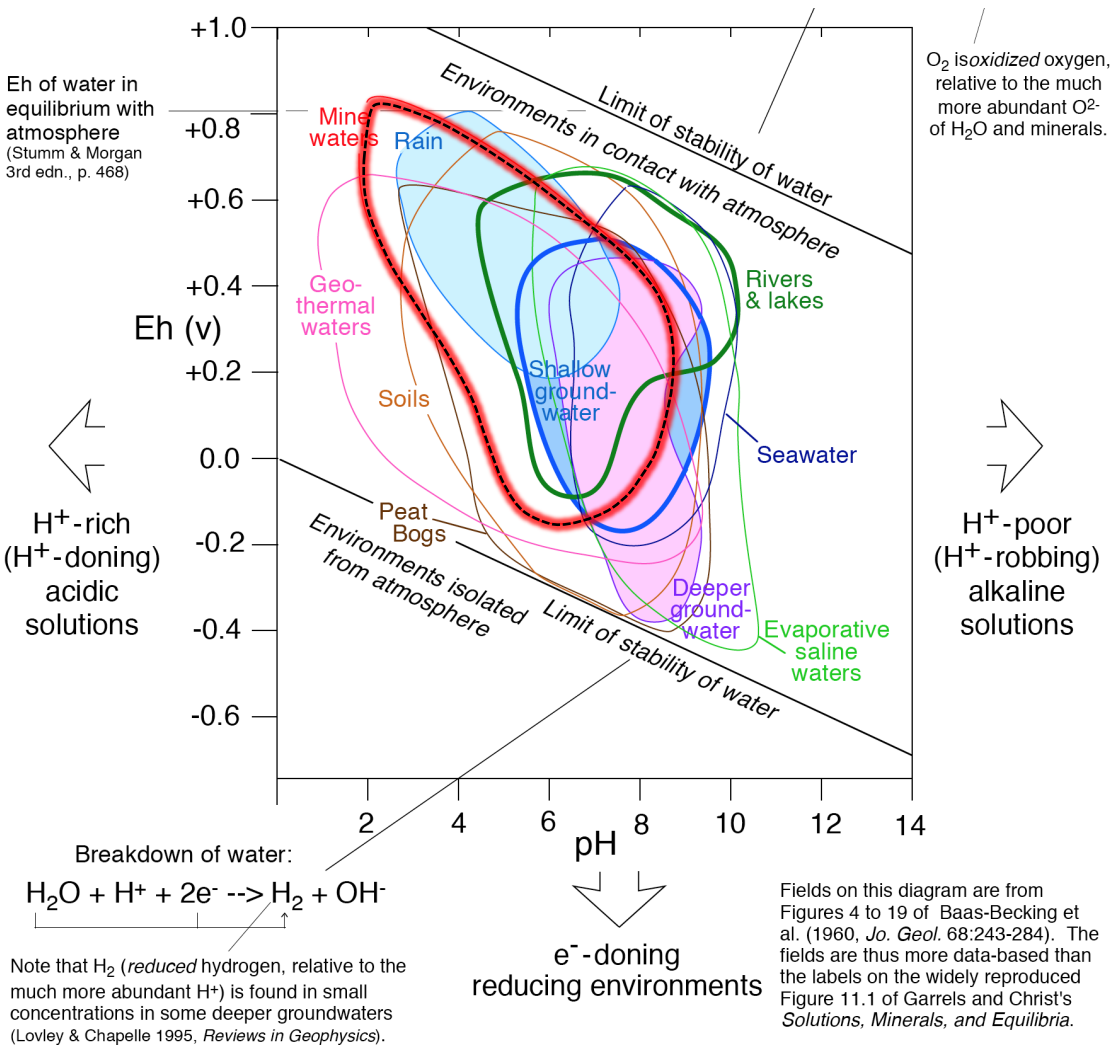
**"CAMBIOS EN EL ESTADO DE OXIDACIÓN → CAMBIOS EN EL
POTENCIAL IÓNICO → CAMBIOS EN LA SOLUBILIDAD"**



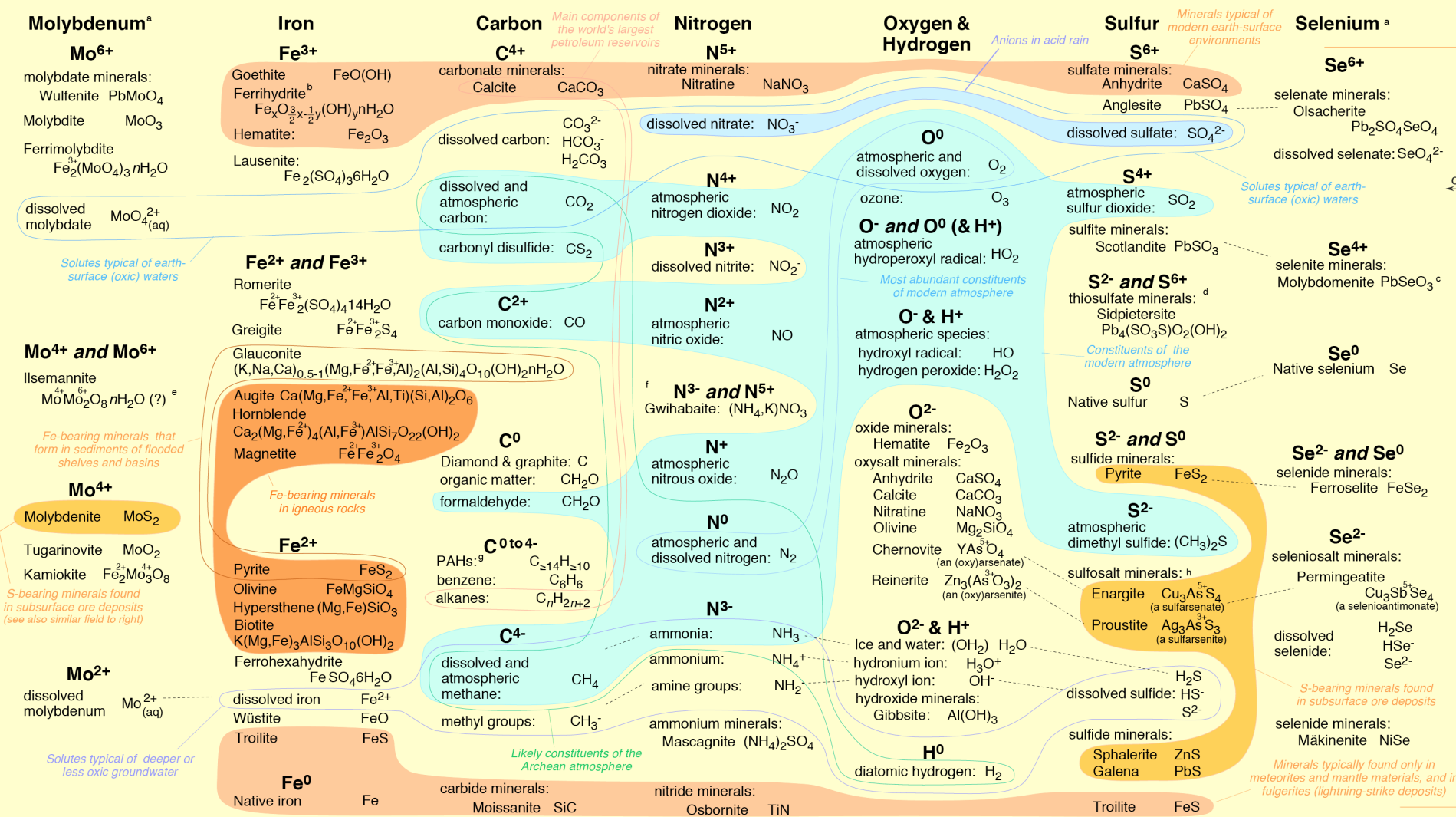
“Oxidation and reduction change some elements from a cation in one of these groups to a cation in another group. One important example is *Fe*, which in *reducing conditions* is the *soluble* Ca^{2+} -like or Mg^{2+} -like Fe^{2+} cation but in *oxidizing conditions* is the *insoluble* Al^{3+} -like Fe^{3+} cation. *Mn* behaves likewise. *Ce* behaves likewise but from $3+$ to $4+$, giving *Ce* anomalies in distributions of rare-earth elements”

“Other elements change from a reduced insoluble form to a soluble oxidized form. Cr likewise changes from reduced Cr^{3+} in solids to oxidized and dissolved Cr^{6+} , which is why introduction of O_2 to groundwater can lead to Cr-poisoning problems. The same holds for As^{3+} and As^{5+} .”

(Apuntes Prof. Bruce Railsback)



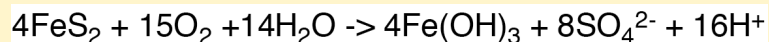
The geochemical redox conditions of some important elements



- “Eh is a *measure* of the *redox* (oxidation-reduction) *state* of a solution or, more exactly, its *solutes*.
- Eh is a measurement of electrical potential and thus commonly *expressed in volts*.
- Values of Eh in nature range from -0.6 to +0.9V, with 0.0 characterizing a solution with no drive to either oxidize or reduce.
- Accurate measurement of Eh is much more difficult than that of pH, because *measurement of Eh requires equilibration with many solutes and even solids*.
- Unlike pH, Eh is not a measure of concentration of something, and use of the related parameter $pe = (-\log a^e)$ requires recognition that pe is a completely theoretical expression, ignoring the reality that the *concentration of electrons in a solution is always zero*.
- $pe = Eh \div 0.05916$.”

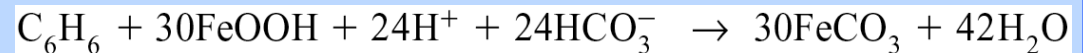
(Apuntes Prof. Bruce Railsback)

Disolución Oxidativa (pirita)



(Apuntes Prof. Bruce Railsback)

Disolución Reductiva (goethita)



(Appelo and Postma, Geochemistry, Groundwater and Pollution, 2005, Pag. 466)

- Identificar los donadores y aceptores de electrones
- Calcular la transferencia de electrones requerida para que ocurra la disolución reductiva de goethita.

The reduction of iron oxide by organic pollutants has been studied extensively at an oil spill due to a pipeline rupture near Bemidji, Minnesota (Lovley et al., 1989). The spill released soluble BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene) compounds to the groundwater, resulting in a reducing contaminant plume (Baedecker et al., 1993; Tucillo et al., 1999; Cozarelli et al., 2001). The BTEX reduced iron oxides in the aquifer and created also methanogenic conditions according to the reactions:

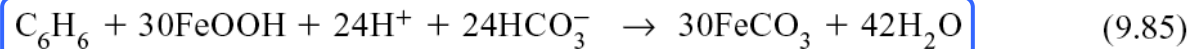


and



In the previously aerobic aquifer, the Fe^{2+} concentration reached more than 40 mg/L in 1992, 13 years after the accident (Figure 9.39). The increase in concentrations over time, directly below the floating oil, is shown in Figure 9.40. The concentrations of Mn^{2+} and Fe^{2+} went up first, but three years later the CH_4 concentration had increased markedly while Fe^{2+} stabilized at about 1 mM. After 13 years about 30% of HCl extractable iron-oxide in the sediment below the oil had reacted (8 mmol Fe(3)/kg), and methanogenic conditions appeared to extend further in the aquifer than iron-reduction. This sequence indicates a gradual depletion of the pool of easily reducible iron-oxides.

Reaction (9.83) will result in the precipitation of siderite with the net effect of increasing the pH while lowering the CO_2 pressure:



To maintain the observed, neutral pH, Reaction (9.85) must be balanced by the acidifying Reaction (9.84). As the pool of reactive iron oxides becomes depleted, Reaction (9.85) becomes less important resulting in an increase of the CO_2 pressure and a decrease of pH. In good agreement, the field data show that, as the increase in Fe^{2+} levels off, there is a slight decrease of pH and an increase of the CO_2 pressure.

(Appelo and Postma, Geochemistry,
Grounwater and Pollution, 2005, Pag. 138)

Why oxidation commonly leads to acidification

1. Oxidation removes electrons from atoms and thus **increases the charge** on those atoms.

2. Oxidation removes electrons from atoms and thus **lessens the size** of those atoms.

Combining Items 1 and 2:

3. Oxidation **increases the ionic potential** of atoms or ions (i.e., it increases the density of their positive charge).

4. Cations of greater ionic potential more effectively attract negatively-charged ligand atoms.

5. O^{2-} is by far the most abundant negatively-charged ligand atom, and it's produced when oxygen (as O_2 , OH^0 , or H_2O_2) serves as an oxidizing electron acceptor.

6. Maximally oxidized cations thus attract O^{2-} , like the O^{2-} of H_2O or OH^- .

But conversely

7. The positively charge of maximally oxidized cations repels the H^+ of H_2O or OH^- .

and

8. Release of H^+ (•) is acidity.

Examples:

Carbon

$C^{4-} \rightarrow C^{4+}$
(oxidation of methane)

$C^0 \rightarrow C^{4+}$
(e.g., biological respiration, or oxidation of plant matter or petroleum)

Radii: $C^{4-} = 2.60 \text{ \AA}$
 $C^0 = 0.77 \text{ \AA}$
 $C^{4+} = 0.15 \text{ \AA}$

Sulfur

$S^{2-} \rightarrow S^{6+}$
(oxidation of sulfides)

$S^{4+} \rightarrow S^{6+}$
(oxidation of SO_2)

$S^{2-} = 1.84 \text{ \AA}$
 $S^{4+} = 0.37 \text{ \AA}$
 $S^{6+} = 0.29 \text{ \AA}$

Nitrogen

$N^{3-} \rightarrow N^{5+}$
(oxidation of ammonia)

$N^{4+} \rightarrow N^{5+}$
(oxidation of NO_2)

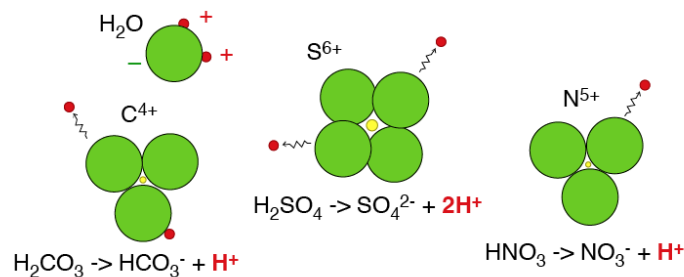
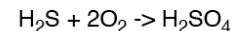
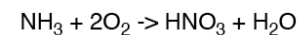
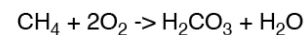
$N^{3-} = 1.71 \text{ \AA}$
 $N^{5+} = 0.11 \text{ \AA}$

Ionic potential or density of charge = $\frac{\text{charge of ion}}{\text{radius of ion}} = \frac{z}{r}$

$$\frac{z}{r} = \frac{4}{0.15} = 27$$

$$\frac{z}{r} = \frac{6}{0.29} = 21$$

$$\frac{z}{r} = \frac{5}{0.11} = 45$$

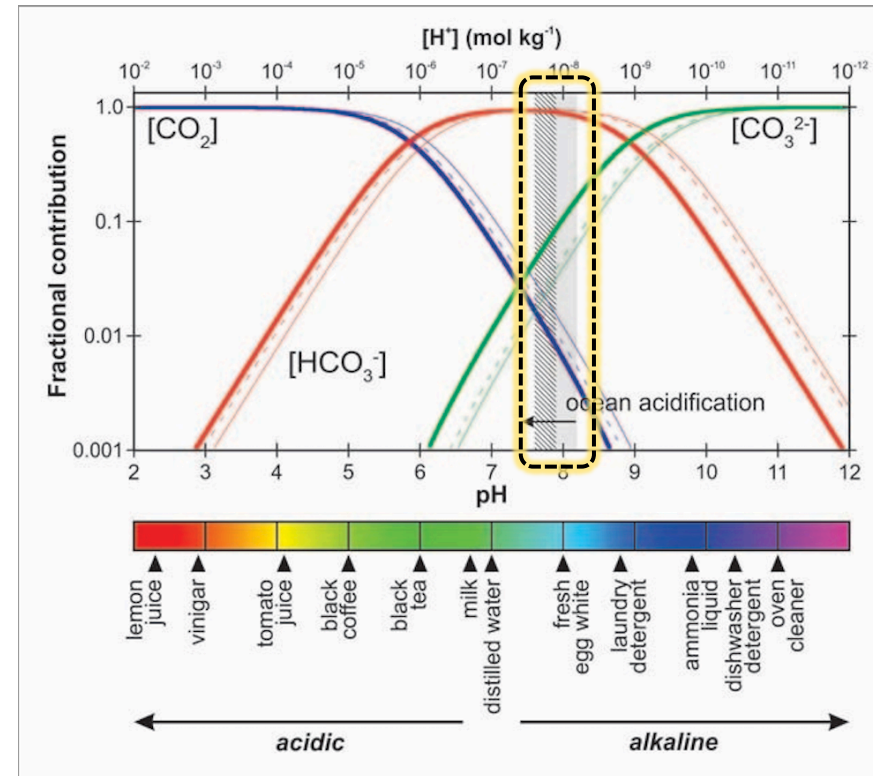
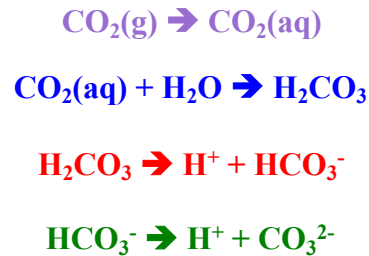
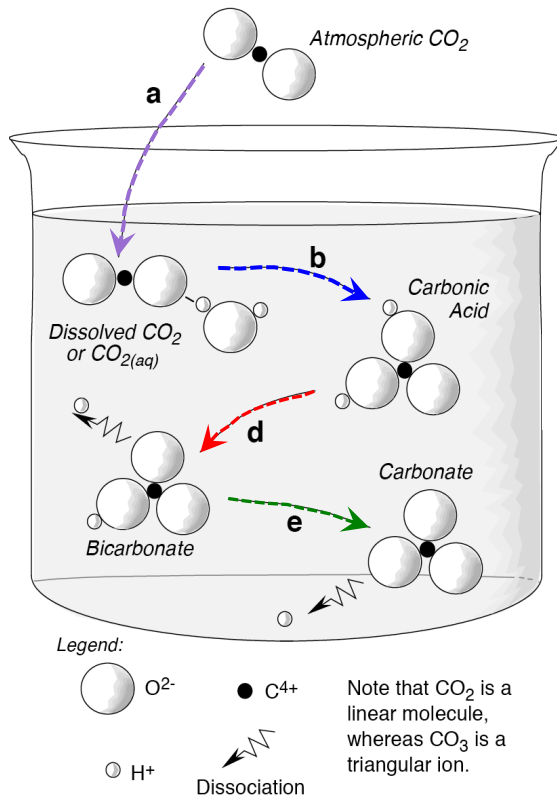


As a result, natural oxidation in soils, both by respiration and by decay of soil organic matter, makes the carbonic acid that drives weathering. Meanwhile, anthropogenically driven oxidation promotes ocean acidification, acid rain, and acid mine drainage.

LBR 2/2009
SFMGOxidnAcidn07

- La **disociación** del ácido carbónico (H_2CO_3) en el ión bicarbonato (HCO_3^-), y de éste en el ión carbonato (CO_3^{2-}) está **recíprocamente ligada al pH** de la solución.
- La incorporación del **CO_2 atmosférico** al agua de los **océanos** y la consiguiente **acidificación** de los mismos es un ejemplo de la íntima relación que existe entre el pH y la especiación del carbono inorgánico en soluciones acuosas.

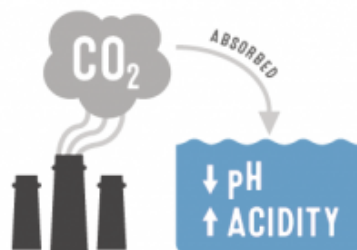
A Graphic View of Carbonate Equilibria:



CARBON DIOXIDE AND OCEAN ACIDIFICATION

Climate change is a much-discussed effect of rising carbon dioxide levels, but they can also affect our oceans. This graphic takes a look at how.

THE BASICS



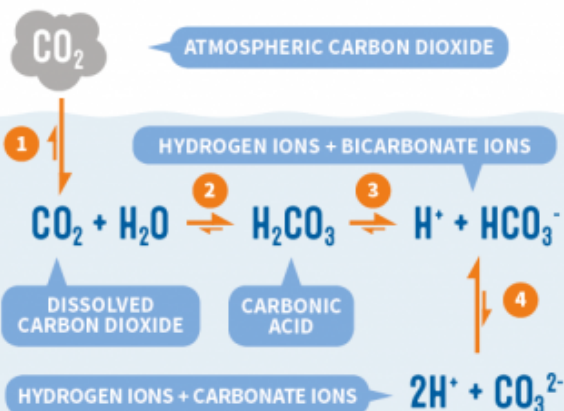
Atmospheric carbon dioxide has increased by 40% from pre-industrial levels due to burning of fossil fuels and deforestation. Ocean acidification occurs when atmospheric carbon dioxide dissolves in seawater.

PRE-INDUSTRIAL	2013	2100
pH 8.2	pH 8.1	pH 7.7
	10% MORE ACIDIC	(PM2.5/CITE)

Acidity and alkalinity are measured on the logarithmic pH scale. A pH over 7 is alkaline; below 7 is acidic. A change of one unit represents a tenfold change in acidity or alkalinity. Seawater is alkaline, but average ocean surface pH has dropped by 0.1 since pre-industrial times, a 25% increase in acidity.

THE CHEMISTRY OF OCEAN ACIDIFICATION

Atmospheric carbon dioxide dissolves in seawater (1) and reacts with the water to form carbonic acid (2). Carbonic acid dissociates (splits up) into its ions (3); hydrogen ions produced by this dissociation increase acidity, lowering seawater pH. Increased atmospheric carbon dioxide ultimately produces more hydrogen ions, lowering pH further.



Hydrogencarbonate ions can dissociate further to form carbonate ions (4) but this is less favoured. Consequently hydrogencarbonate ions are the most abundant form of inorganic carbon in the oceans. Calcium carbonate can also react with dissolved carbon dioxide in seawater to form more hydrogencarbonate ions (5).

THE EFFECTS OF OCEAN ACIDIFICATION

1 EFFECT ON CALCIFYING ORGANISMS AND CORAL



As ocean pH drops, hydrogen ions react with carbonate ions. Calcifying organisms such as clams, oysters and crustaceans use the carbonate ions from seawater to make shells. When calcium carbonate is undersaturated in seawater, their shells can start dissolving. Coral skeletons can also be affected.

2 EFFECT ON FOOD WEBS AND FISHING



Calcifying organisms are at the root of a number of marine food webs. Negative effects on their population could have a knock-on effect on species that feed on them, impacting fishing industries.

3 EFFECTS ON ANIMAL CHEMICAL SIGNALLING



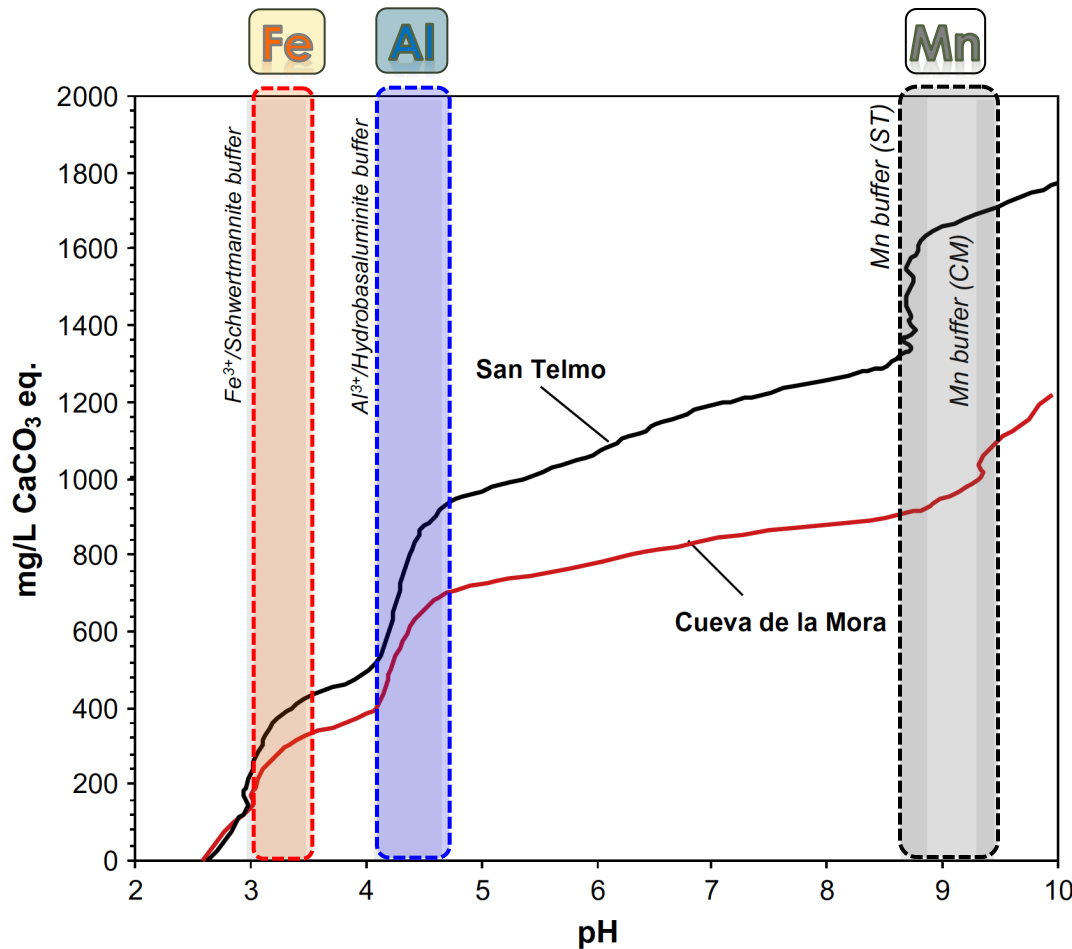
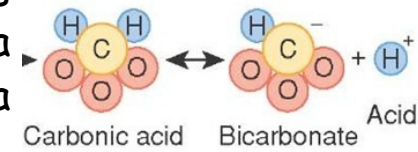
Many marine species use chemical signals for detecting predators, settlement, and reproduction. Ocean acidification can alter signalling molecules, which could in turn have potentially detrimental effects on a number of different species.



© Andy Brunning/Compound Interest 2017 - www.compoundchem.com | Twitter: @compoundchem | FB: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



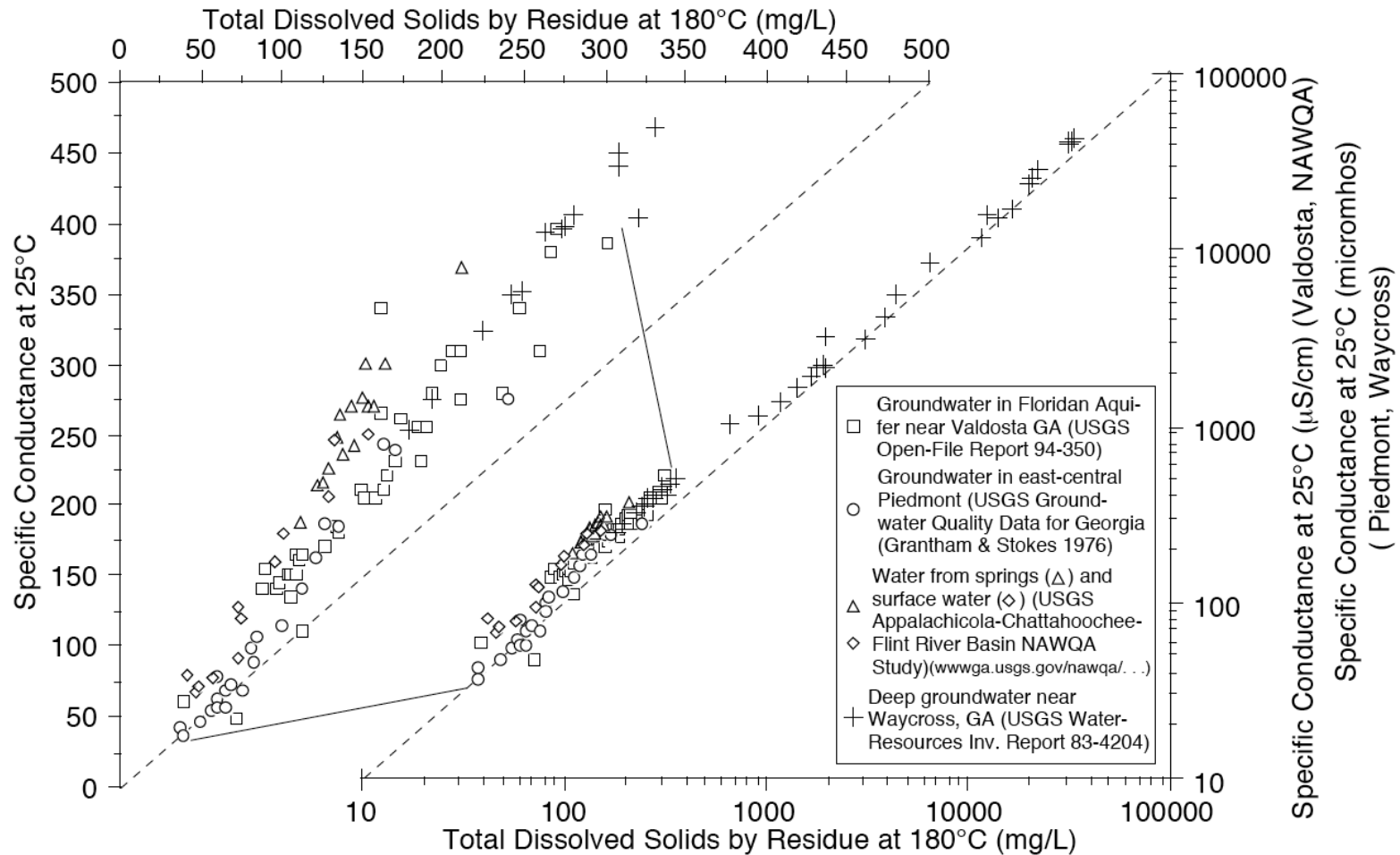
➤ **Tampón químico (buffer)**: es la **mezcla** en concentraciones relativamente elevadas de un **ácido débil** y su **base conjugada**. Tiene la propiedad de **mantener estable el pH** de una **disolución** frente a la **adición** de cantidades relativamente pequeñas de **ácidos o bases fuertes**.



➤ Algunos **metales** típicamente disueltos en aguas contaminadas por drenaje ácido de mina (i.e., Fe, Al y Mn) tienen la **capacidad** de **amortiguar** posibles **incrementos** en el **pH** del sistema.

➤ Esta **pseudo-capacidad de tamponamiento** del AMD se debe a la **precipitación** de varias **fases minerales**, por lo que vendrá controlado por la solubilidad de éstas en el sistema.

Fig. 3. Titration curves obtained during neutralization of waters from the two acidic mine pit lakes, with NaOH 0.1 M.



Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

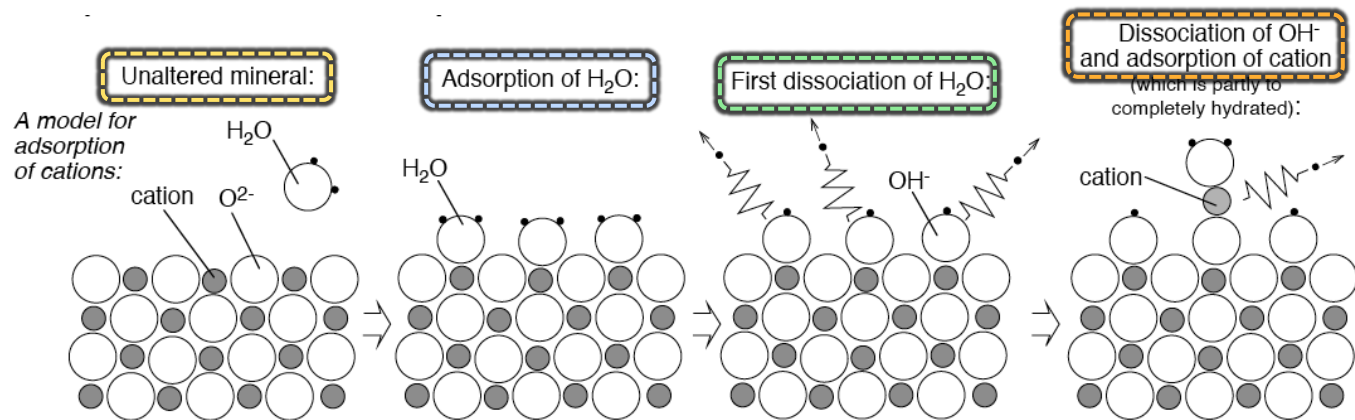
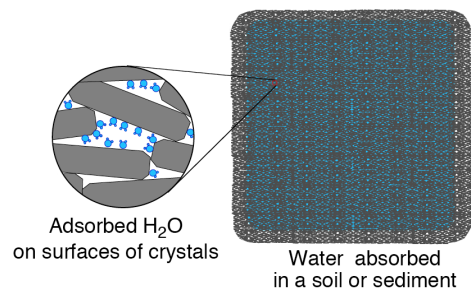
Geochimica et Cosmochimica Acta 77 (2012) 369–382

Geochimica et
Cosmochimica
Acta

www.elsevier.com/locate/gca

A new method of calculating electrical conductivity
with applications to natural waters

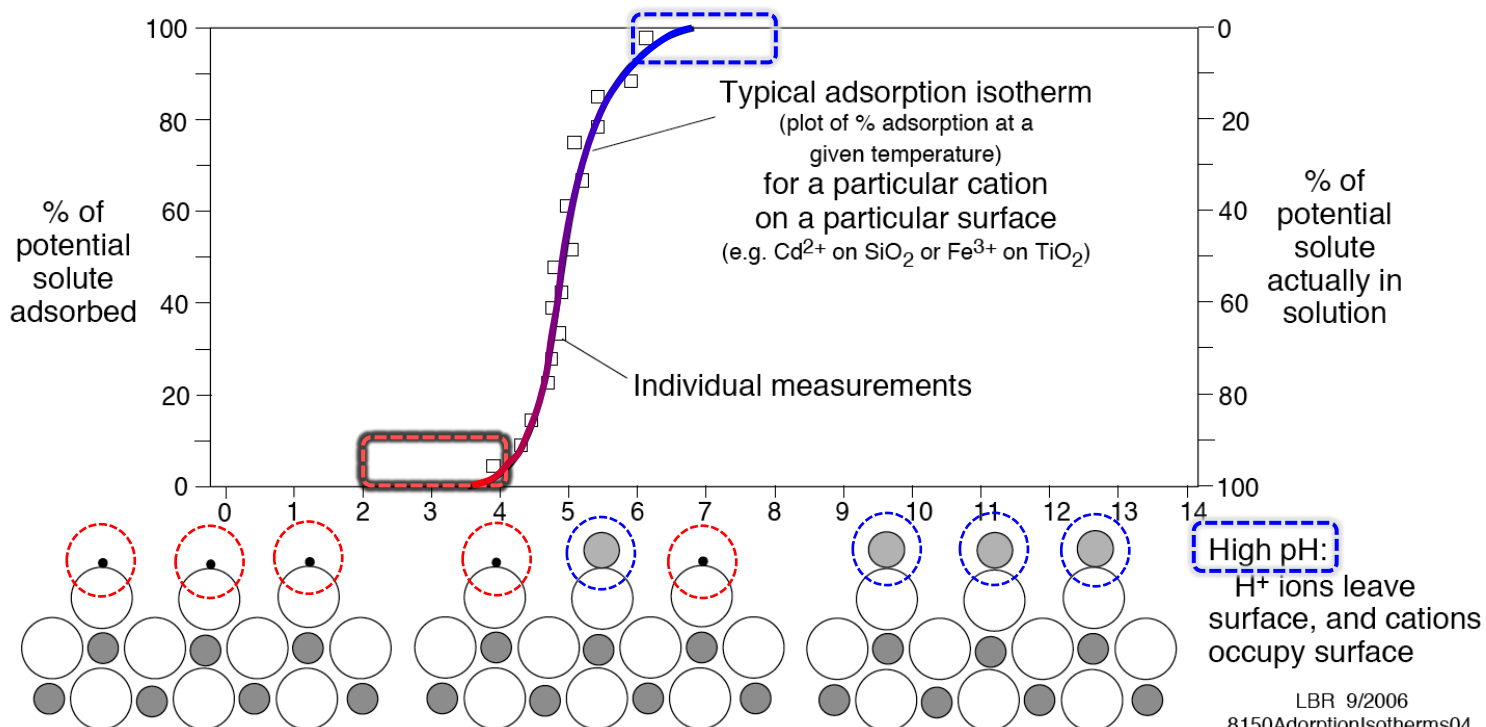
R. Blaine McCleskey^{a,*}, D. Kirk Nordstrom^a, Joseph N. Ryan^b, James W. Ball^a



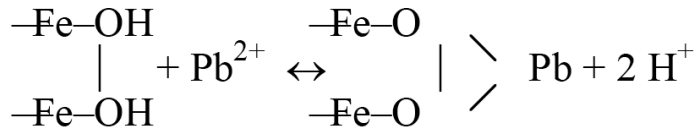
Adapted from Figure 4.2 of Schindler and Stumm, in Stumm (1987) *Aquatic Surface Chemistry*.

The extent of this dissociation will depend on pH (see below) and the cations in the mineral (see "An explanation of 'point of zero charge'").

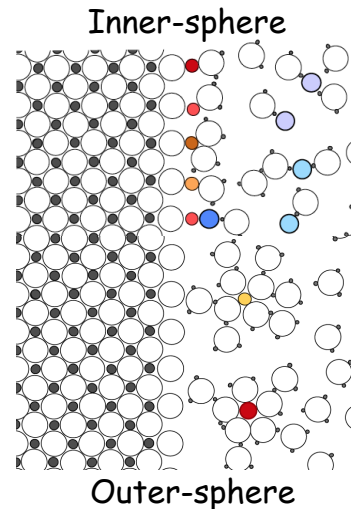
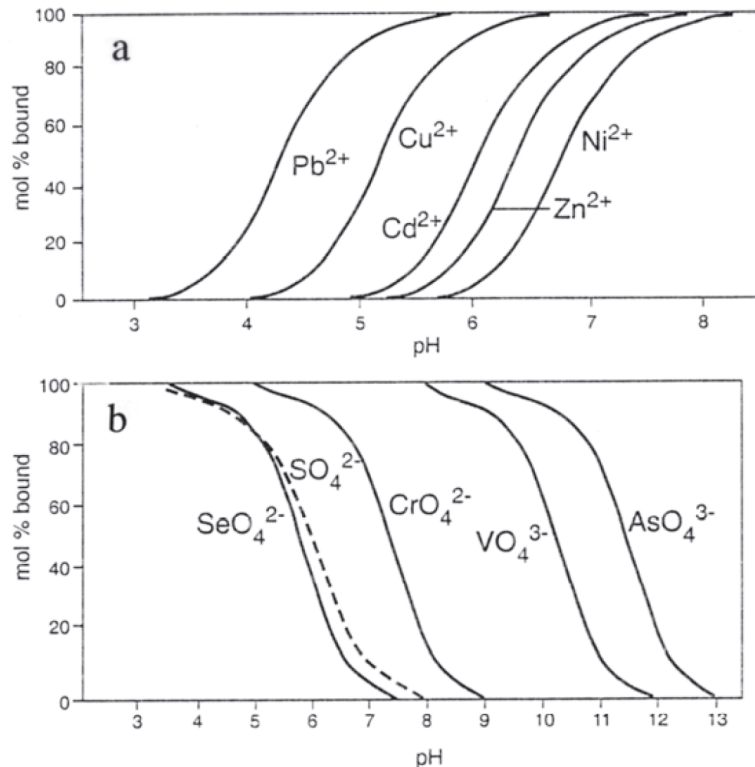
“Adsorption isotherm summarize data about adsorption across a range of pH”



LBR 9/2006
8150AdorptionIsotherms04



“The development of *surface complexes* between foreign metal cations and the surface of a hydrous Fe or Al oxide involves *coordination of the foreign ion with oxygen donor atoms to form either monodentate or bidentate complexes*, with the release of protons”



“The complexes are considered to be *inner-sphere* if a mostly covalent bond is formed between the metal and the electron-donating oxygen ions. Otherwise, the complex is *outer-sphere*, with solute molecules providing separation between the metal and oxide surface.”

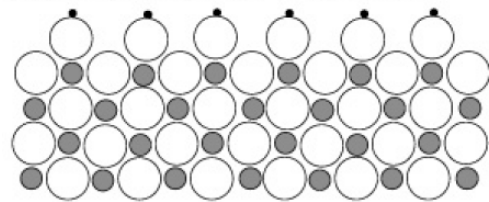
“Unlike metal cations, however, the *sorption of oxyanions decreases with increasing pH* because of competition with OH⁻ and electrostatic repulsion by the negatively-charged oxide surface at pH values above the pzc”

Figure 21. Binding of (a) metal ions and (b) oxyanions to ferrihydrite as a function of pH (modified from Dzombak and Morel 1990).

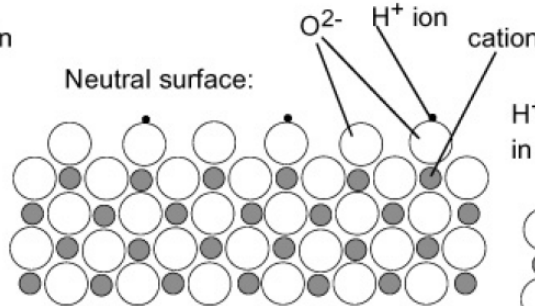
“The **point of zero charge** for a given mineral surface is the pH at which that surface has a net neutral charge ”

“The significance of this kind of plots is that a given **mineral surface** will have **positive charge** at **solution pH values less than the pzc** and thus be a surface in which **anions can adsorb**. On the other hand, that mineral surface will have **negative charge** at solutions pH values greater than the pzc and thus be a surface in which **cations may adsorb** ”

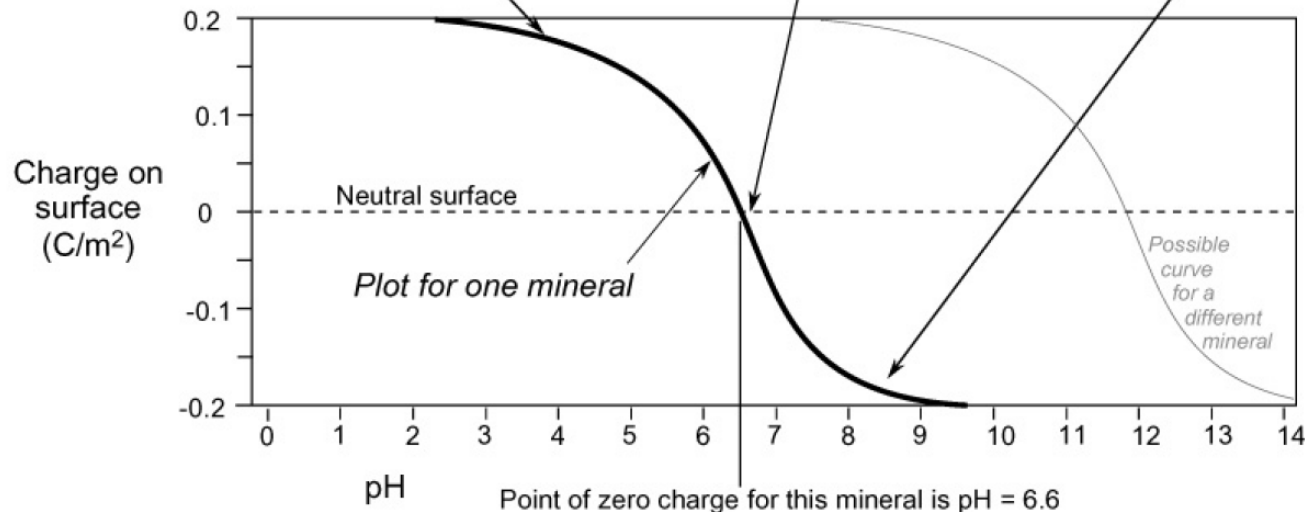
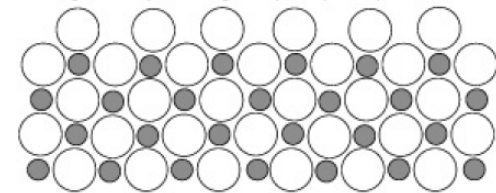
H⁺ ions reside on surface rather than enter low-pH (H⁺-rich) solution, resulting in positively charged (H⁺-rich) surface:

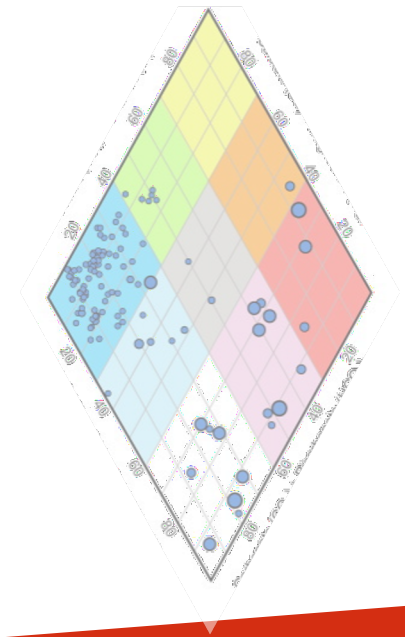
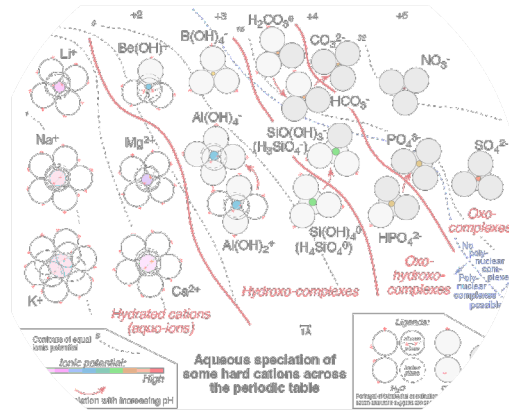


Neutral surface:



H⁺ ions enter high-pH solution, resulting in negatively charged (H⁺-poor) surface:





INTRODUCCIÓN II: Análisis Químicos por vía húmeda

Hidrogeología Aplicada a la Minería y Medio Ambiente
Módulo 7: Contaminación de Recursos Hídricos

Dr. Manuel A. Caraballo



USGS Home
Contact USGS
Search USGS

USGS Water-Quality Information

Home Data Methods Labs Publications Topics Programs Contact Us



USGS scientists deploy SPMD and POCIS samplers to collect waterborne contaminants in Manoa

National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data

Techniques of Water-Resources Investigations

Book 9

Handbooks for Water-Resources Investigations



Announcements

- Fact Sheet: [USGS Water-Quality Sampling - Standard Protocols and Procedures \[1.0 MB PDF\]](#)
- [Comments and Errata](#)
- How to [cite](#) the *National Field Manual*. (Citation information is for the online manual and its individually updated chapters. All versions that were published previously in a printed format have been superseded by the online manual. All previous versions are available as archive files from each chapter's Web page.)
- E-mail nfm-owq@usgs.gov to request information or make comments.

“Water pH and redox potential were measured in the field using a PH25 meter (Crison®). Redox potential was checked using 240 and 468mV Crison® standard solutions whereas pH was calibrated using a 3 point curve (pH 4.01–7.00–9.21, Crison® standard solutions).

Redox potential measurements were corrected to the Standard Hydrogen Electrode (SHE) and finally converted to pe (Nordstrom and Wilde, 1998). To this end, the temperature dependence of the reference cell electrode (platinum electrode and Ag/AgCl reference electrode with 3M KCl electrolyte) was corrected using the conversion table provided by Crison® and according to the following equation:

$$Eh_{\text{Corr.}} = Eh_{\text{Field}} + 22.4 - 0.7T$$

where $Eh_{\text{Corr.}}$ corresponds to the redox potential corrected to the SHE, Eh_{Field} is the measured redox potential at the field and T is the measured temperature in ° C.”

Table 1.5. Common parameters used in the water world (cf. [Standard Methods](#), 1985; [Hem](#), 1985).

Hardness	Sum of the ions which can precipitate as “hard particles” from water. Sum of Ca^{2+} and Mg^{2+} , and sometimes Fe^{2+} . Expressed in meq/L or mg CaCO_3/L or in hardness degrees. $100 \text{ mg } \text{CaCO}_3/\text{L} \cong 1 \text{ mmol } \text{CaCO}_3/\text{L} \cong 2 \text{ meq } \text{Ca}^{2+}/\text{L}$
Hardness degrees	1 german degree = $17.8 \text{ mg } \text{CaCO}_3/\text{L}$ 1 french degree = $10 \text{ mg } \text{CaCO}_3/\text{L}$
Temporary hardness	Part of Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations which are balanced by HCO_3^- (all expressed in meq/L) and can thus precipitate as carbonate
Permanent hardness	Part of Ca^{2+} and Mg^{2+} in excess of HCO_3^- (all expressed in meq/L)
Color	Measured by comparison with a solution of cobalt and platinum
EC	Electrical Conductivity, in $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($= \mu\text{mho}/\text{cm}$), $EC \approx 100 \times \text{meq (anions or cations)}/\text{L}$
pH	$-\log[\text{H}^+]$, the log of H^+ activity (dimensionless).
Eh	Redox potential, expressed in Volt. measured with platinum/reference electrode
pe	Redox potential expressed as $-\log[e^-]$. $[e^-]$ is “activity” of electrons. $pe = Eh/0.059$ at 25°C .
Alkalinity (<i>Alk</i>)	Acid neutralizing capacity. Determined by titrating with acid down to a pH of about 4.5. Equal to the concentrations of $m_{\text{HCO}_3^-} + 2 m_{\text{CO}_3^{2-}}$ (mmol/L) in most samples.
Acidity	Base neutralising capacity. Determined by titrating up to a pH of about 8.3. Equal to H_2CO_3 concentration in most samples except when Al^{3+} or Fe^{3+} are present
TIC	Total inorganic carbon
TOC	Total organic carbon
COD	Chemical oxygen demand. Measured as chemical reduction of permanganate or dichromate solution, and expressed in oxygen equivalents
BOD	Biological oxygen demand.

Table 1.6. Conservation of chemical parameters of water samples.

Parameter	Conservation/field analysis
Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ NH ₄ ⁺ , Si, PO ₄ ³⁻ Heavy metals SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Acidify to pH <2 in polyethylene container (preferably HNO ₃ for AAS or ICP-analysis). Acidify to pH <2 in glass or acid rinsed polypropylene container. Cool to 4°C. Store cool at 4°C and analyze within 24 hours or add bactericide like thymol. (Note that NO ₃ ⁻ may form from NH ₄ ⁺ in reduced samples. NO ₂ ⁻ may self-decompose even when a bactericide is added.)
H ₂ S	To avoid degassing, collect sample in a Zn-acetate solution, precipitating ZnS. Spectrophotometry in the field or later in the laboratory.
TIC	Dilute sample to TIC < 0.4 mmol/L. (This effectively reduces CO ₂ pressure, and prevents the escape of CO ₂).
Alkalinity Fe ²⁺	Field titration with the GRAN method (Stumm and Morgan, 1996) Spectrophotometry in the field. Alternatively determined as Fe-total in an acidified sample.
pH, Temp., EC, O ₂ CH ₄	Field measurement in a flow cell. Unfiltered sample collected avoiding degassing, then acidified.

PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS



pH y Eh (mv)



Conductividad
(mS/cm)



Oxig. Disuelto
(% ó ppm)



Alcalinidad
CaCO₃ eq.

- La **conductividad** (o conductancia específica) de una solución de electrolito es una medida de su capacidad para conducir la electricidad. Nos permite tener una **primera aproximación del contenido de iones del agua** (McCleskey et al., 2012)
- En **sistemas** controlados por Fe^{3+} - Fe^{2+} es **conveniente** apoyar las medidas de Eh en **observaciones directas de la especiación de Fe** en el agua.
- Los parámetros fisicoquímicos han de **medirse directamente en el campo**. Para ello, los sensores han de posicionarse en una localización representativa de la masa de agua a caracterizar.
- **No** se recomienda tomar las **medidas** sobre muestras filtradas y nunca en **muestras** que hayan sido **aciduladas**.
- Es **esencial calibrar los equipos con frecuencia** en el campo para asegurarse la mayor calidad posible en las medidas.



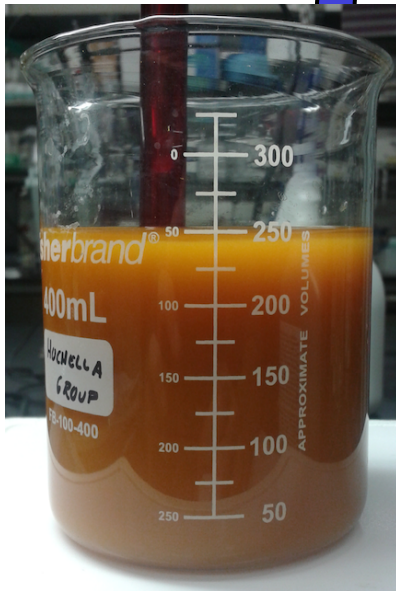
MUESTREO AGUAS

Filtrado
0,45µm-0,1µm

Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻,
NO₃⁻, PO₄³⁻

Acidulado a pH≈1
HNO₃ o HCl

Al, As, Be, Ca, Cd, Co,
Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn,
Na, Ni, Pb, S, Si, Sr, Zn



Parámetros fisicoquímicos:
T, pH, Eh, O_D, conductividad,
alcalinidad, Fe²⁺-Fe³⁺.

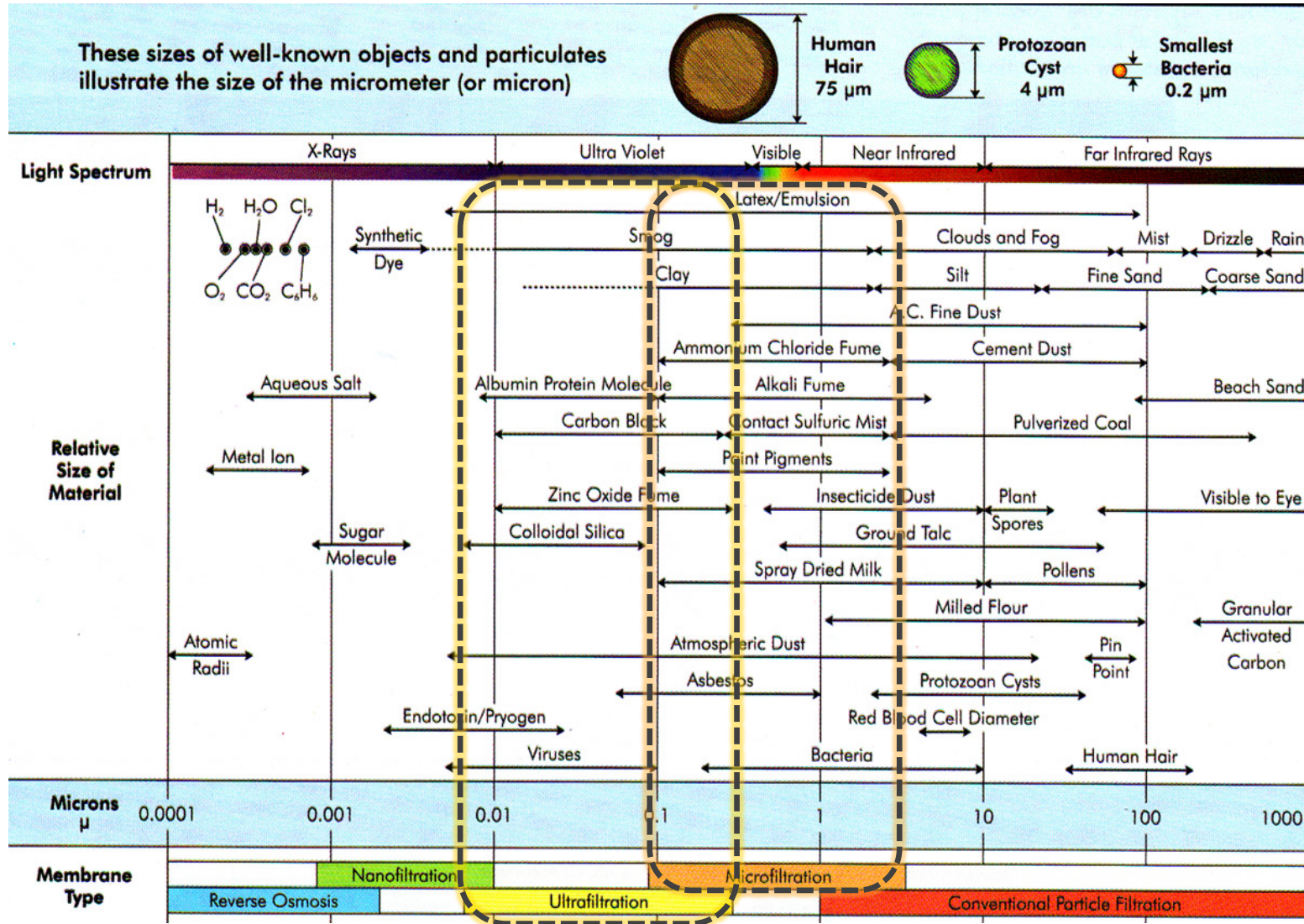


Muestra para aniones:
refrigerada (4 °C aprox.) y
sin acidular.

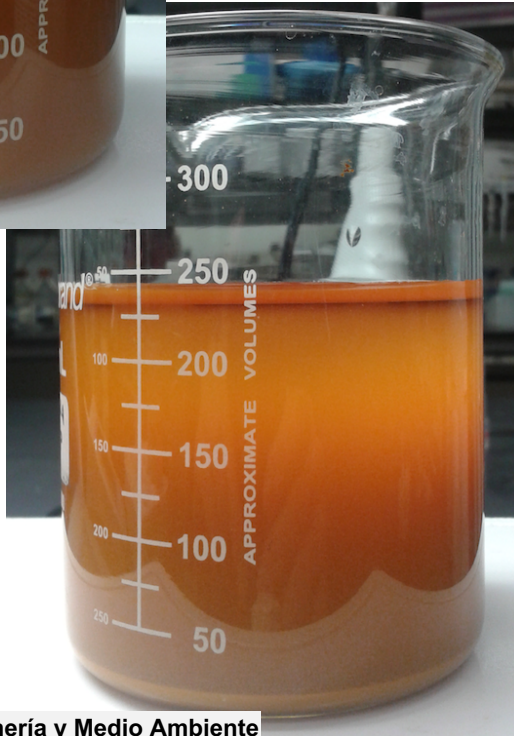
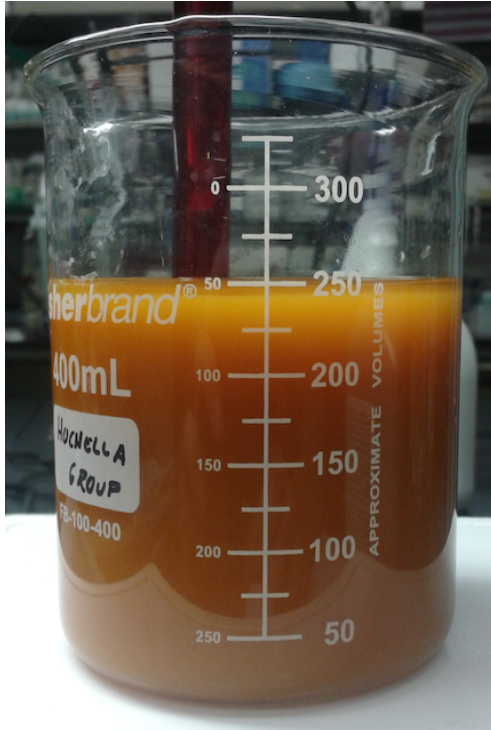


Muestra para cationes:
refrigerada (4 °C aprox.) y
acidulada.

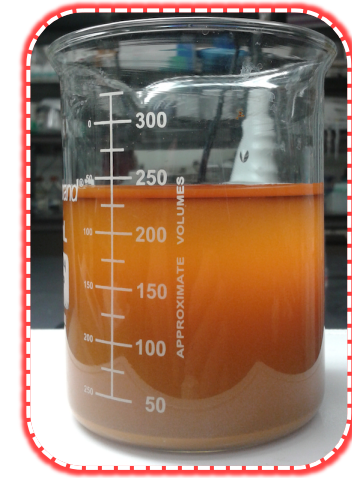
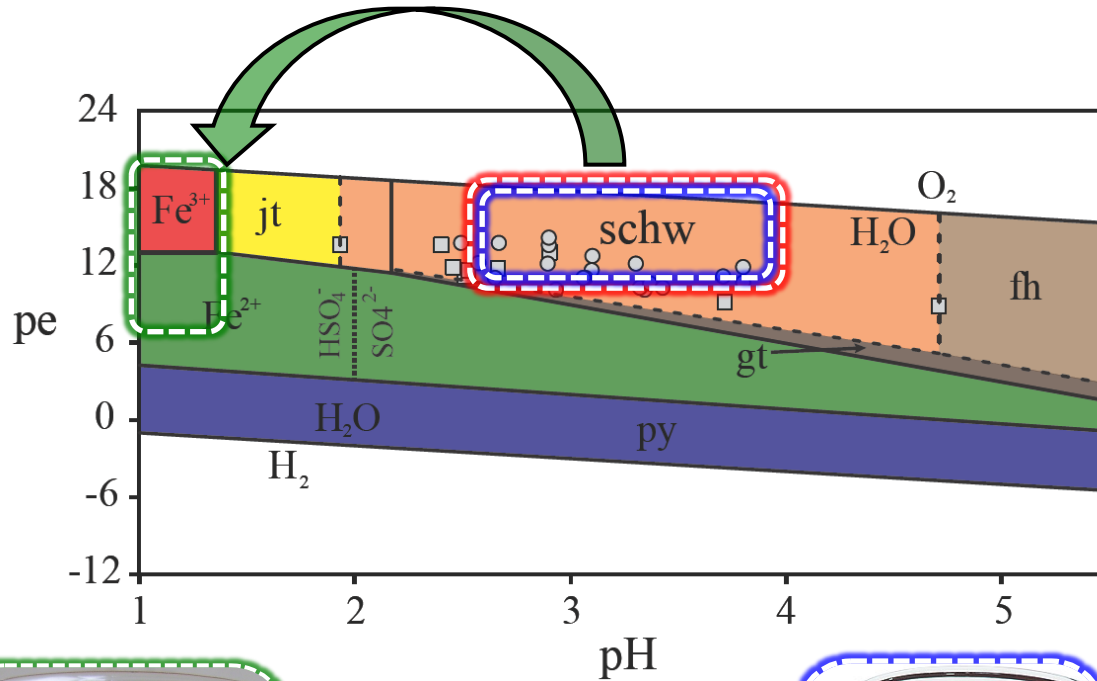
FILTRADO



FILTRADO



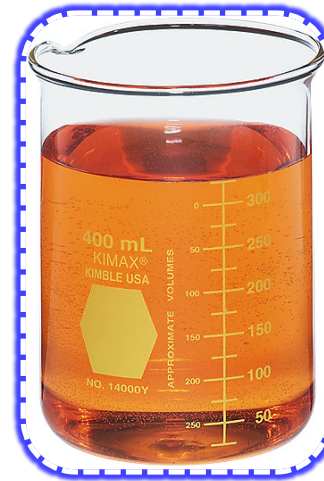
ACIDULADO



Filtrado
0,45μm-0,1μm



Acidulado a pH≈1
HNO₃ o HCl



MUESTRA EN BRUTO

RESULTADOS

Operaciones
previas

Medida y transducción
de la señal

Adquisición y
tratamiento de datos



ERROR

Sensibilidad → ¿Cuánto puedo determinar?

Selectividad → ¿Qué especies interfieren en la determinación?

Precisión → ¿Se reproducen los resultados?

- Para establecer el *rango de concentración*, no basta con conocer sólo la **Sensibilidad del Método**. Hay que considerar otros parámetros analíticos asociados al método:

Límite de Detección Límite de Cuantificación

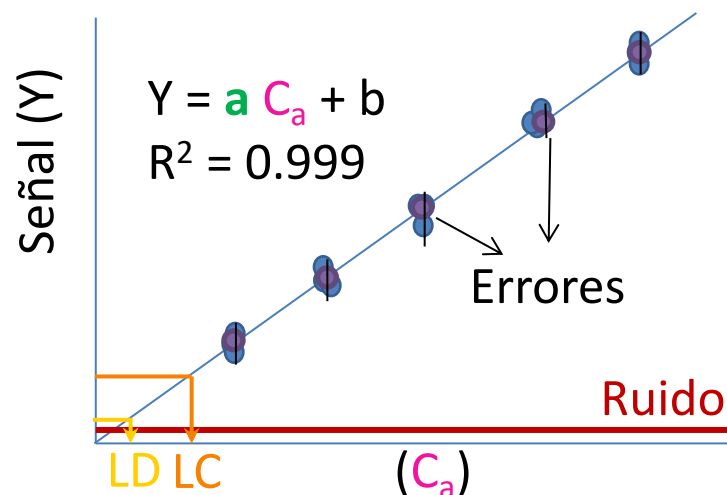
$$LD = \frac{3 \cdot \sigma}{S}$$

$$LC = \frac{10 \cdot \sigma}{S}$$

Donde, S es la sensibilidad del método (pendiente de la curva de calibración) y σ es la desviación estándar de los blancos



a = Sensibilidad = Y / C_a

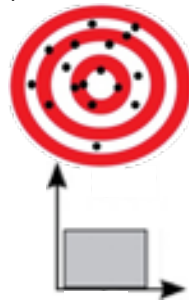


A partir de la curva de calibración se puede estimar la parte lineal y obtener la recta de calibración: $Y = a C_a + b$, donde C_a es la masa o la concentración de la sustancia a ser cuantificada, y a y b la pendiente y ordenada en el origen de la recta, respectivamente.

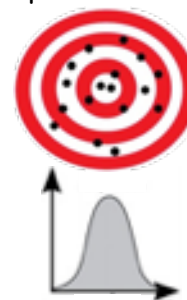
- La **Selectividad** de un método, está en relación con el grado de interferencia producido por la presencia de diferentes tipos de especies químicas, en la determinación de uno o más analitos. A mayor Selectividad de un método, menor es el grado de interferencia.

Isotope	ICP-MS Interferent
⁷⁵ As	⁵⁹ Co ¹⁶ O
	³⁸ Ar ³⁷ Cl
	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl
	³⁶ Ar ³⁹ K
	⁴⁰ Ca ³⁵ Cl
	⁶⁰ Ni ¹⁴ NH

Impreciso-Inexacto



Impreciso-Exacto



Preciso-Inexacto



Preciso-Exacto

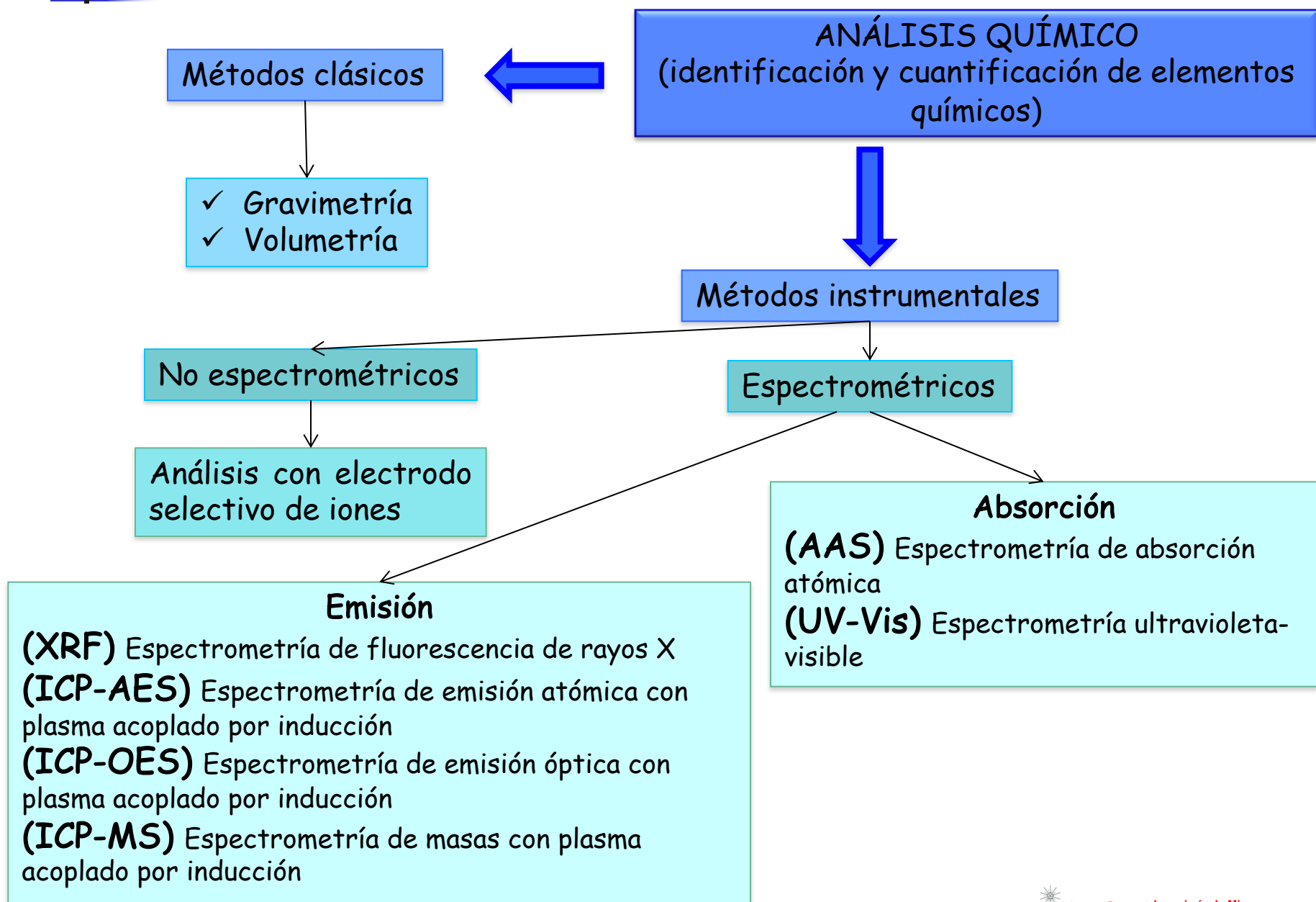


- La **precisión** hace referencia a la **repetitividad** y **reproducibilidad** de la técnica empleada. Se mide en términos de **desviación estándar**.

Promedio de variaciones que proceden de la toma de varias medidas, de una misma característica y en las mismas condiciones, con un único instrumento de medición por un mismo operario.

Promedio de variaciones debidas a la toma de medidas con el mismo sistema de medición empleado por distintos operarios.

- La **exactitud** es la medida más próxima al valor real.



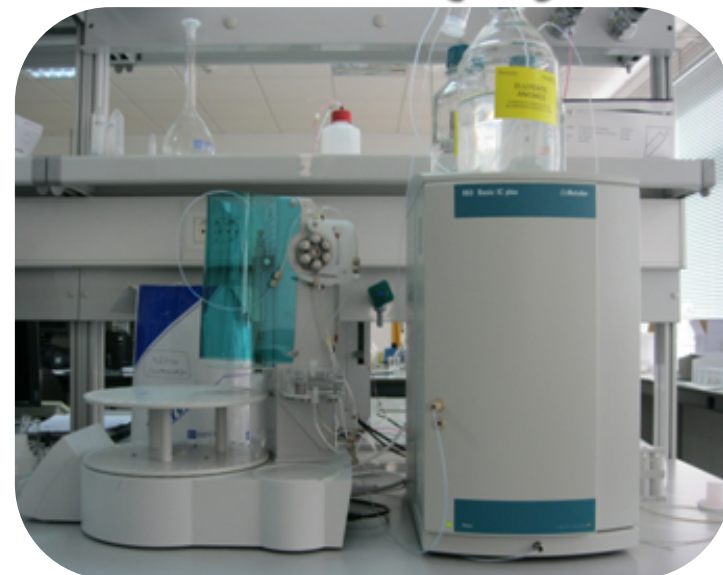
ANÁLISIS QUÍMICO POR VÍA HÚMEDA

ICP-OES



CATIONES: Al, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Si, Sr, Zn

Cromatografía Iónica (CI)

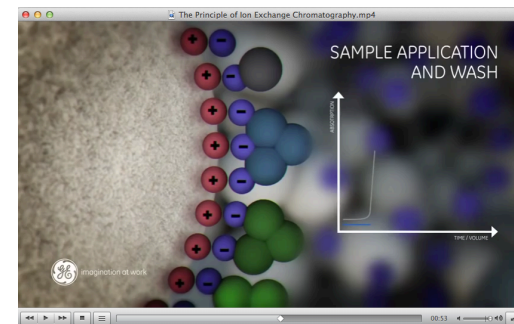


ANIONES: Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- , PO_4^{3-}



Colorimetría Portátil

ESPECIACIÓN: Fe^{2+} - Fe^{3+}



➤ La **espectroscopía** es el estudio de la **interacción** entre la **radiación electromagnética** y la **materia**, con **absorción** o **emisión** de **energía** radiante. Estudia en qué frecuencia o longitud de onda una sustancia puede absorber o emitir energía en forma de un cuanto de luz (fotón).

➤ La **absorción de radiación electromagnética** provoca que las partículas integrantes de un material (**átomos, iones o moléculas**) **pasen** del estado fundamental a uno o más **estados excitados** de superior energía.

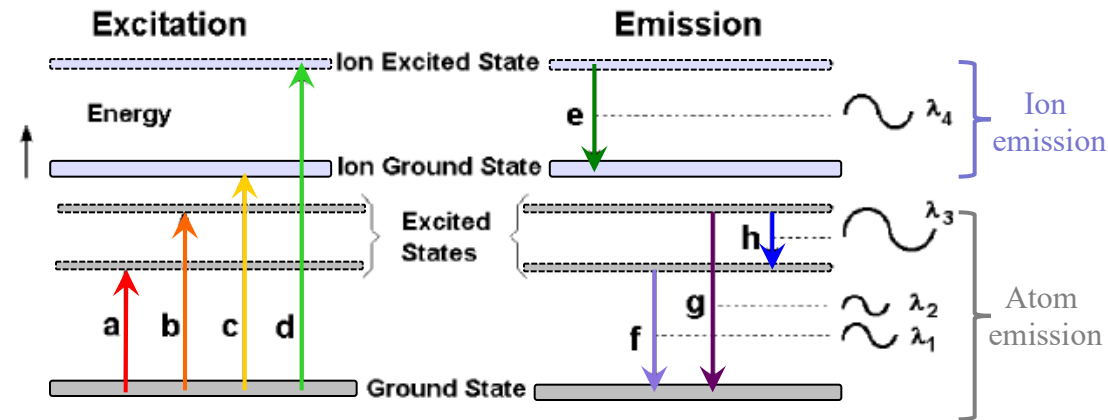


Figure 1-2. Energy level diagram depicting energy transitions where **a** and **b** represent excitation, **c** is ionization, **d** is ionization/excitation, **e** is ion emission, and **f**, **g** and **h** are atom emission.

- La **emisión de radiación electromagnética** se origina cuando **partículas excitadas** (átomos, iones o moléculas) se **relajan** a niveles de menor contenido energético, **cediendo** el **exceso de energía** en forma de **fotones**.
- La **espectrometría de masas** permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, **separando** los **núcleos atómicos** en **función** de su **relación masa-carga** (m/z).

➤ Las más utilizadas son: XRF, AAS, ICP-AES, ICP-OES, ICP-MS.

Muestras sólidas

Muestras líquidas o gaseosas, lo que requiere pasos previos de preparación de muestra (digestiones, extracciones, diluciones, etc)

- ✓ 1960: Espectrometría de absorción atómica (AAS).
- ✓ 1975: Plasma de acoplamiento inductivo unido a un espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES).
- ✓ 1983: Fabricación de los primeros equipos de Plasma de acoplamiento inductivo unidos a un espectrómetro de masas (ICP-MS).



	AAS	ICP-OES	ICP-MS
Temperaturas de atomización (°C)	1.700-3150	6.000-8.000	6.000-8.000
LODs (µg/L, ppb)	10-1.000	0.1-10	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴
Precisión			
Corto plazo (5-10 min)	0.1-1%	0.1-2%	0.5-2%
Largo plazo	1-10%	1-5%	<5%
Interferencias			
Espectrales	Muy pocas	Muchas	Pocas
Químicas	Muchas	Muy pocas	Algunas
De masas	-	-	Muchas
Velocidad del análisis	10-15 s/elemento	6-60 elementos/min	Todos los elementos en 2-5 min
Volumen de muestra	Grande	Media	Media

- Las principales **ventajas** frente al AAS son:
- Es **multielemental**: puede analizar un gran número de elementos simultáneamente.
 - El **límite de detección** es **menor**.
 - Posee **mayor linealidad** en las **curvas de calibrado**.
 - El análisis se puede realizar con sólo 0.5-2 mL, lo que implica **cantidades de muestra de partida muy pequeñas** (1-10 mL).

➤ Tipo de muestra



Gaseosa



Líquida



Sólida

➤ Parámetros de calidad analíticos

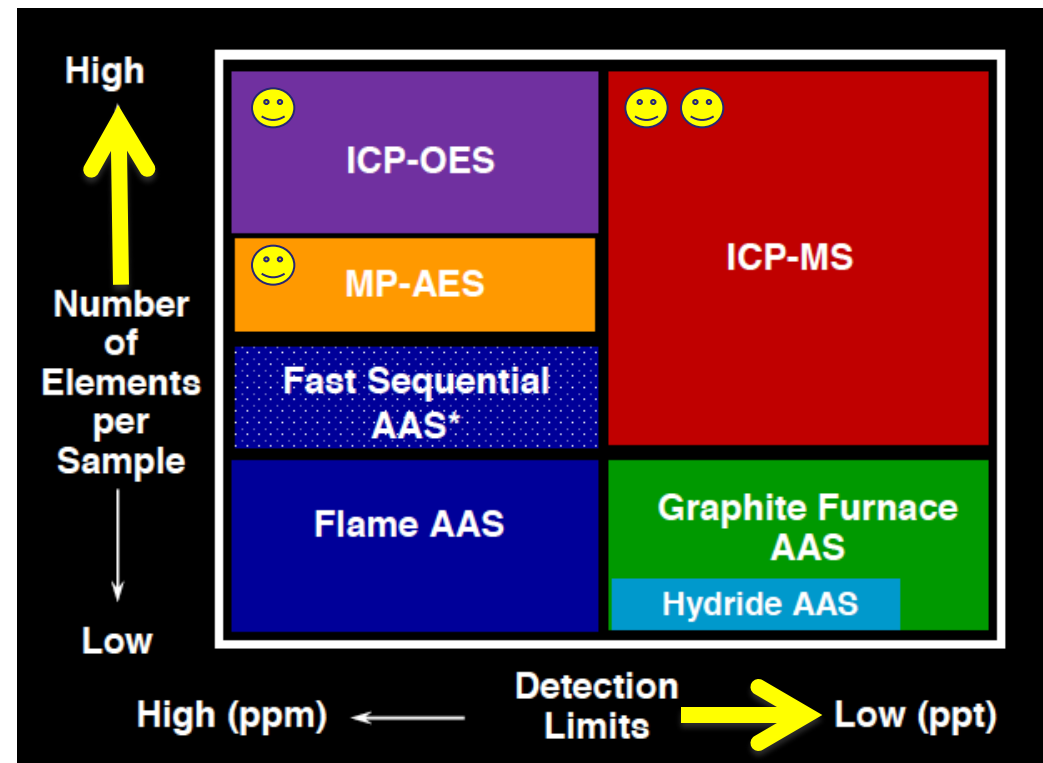
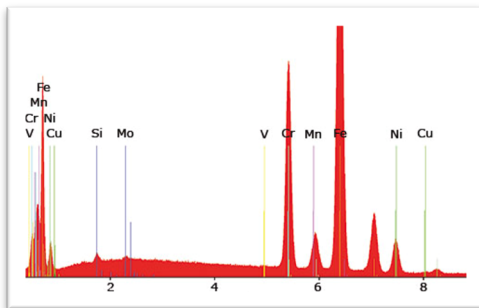


- Límite de detección (LOD)
- Precisión: repetibilidad y reproducibilidad

➤ Rendimiento del equipo

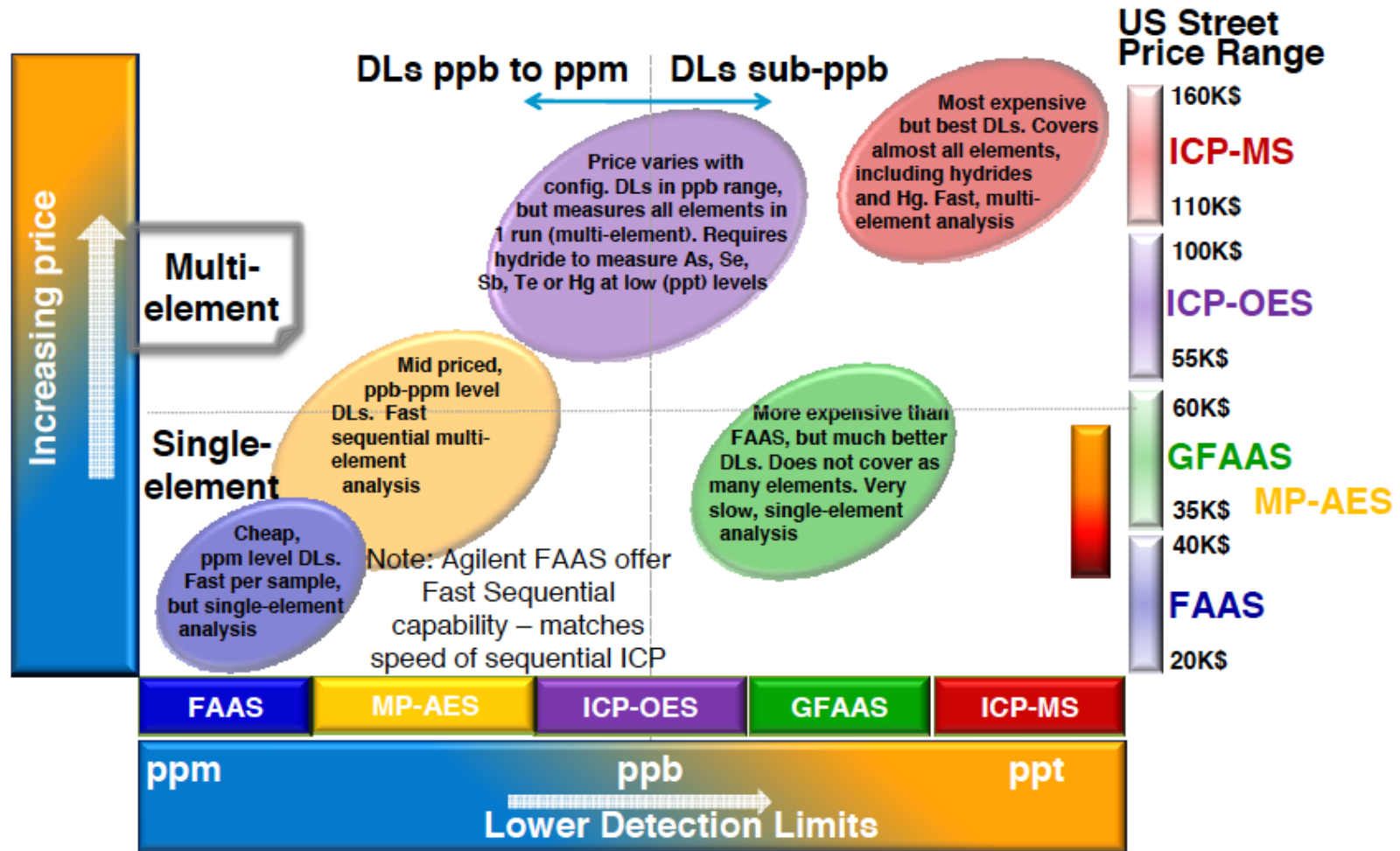


- Número de muestras
- Número de analitos



➤ Habilidad del operador: cursos realizados, horas de trabajo con el equipo, etc.

- Costo de operación: número de muestras, horas de uso del equipo, cursos de capacitación, etc.

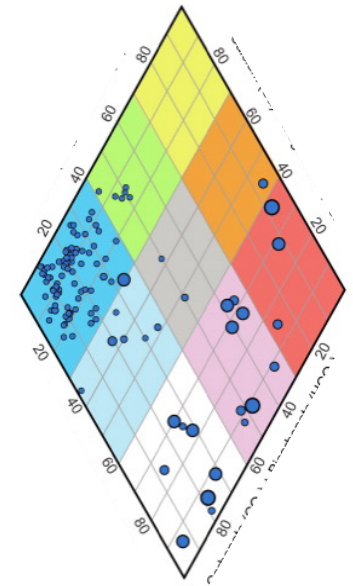
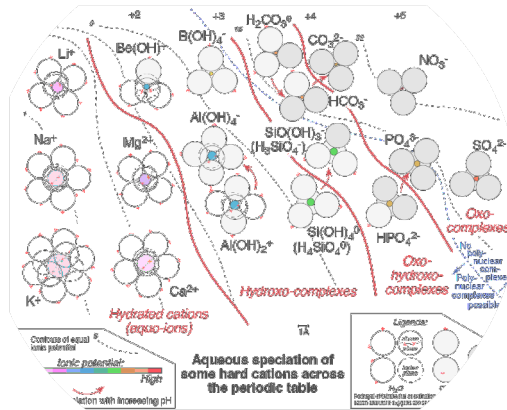


EJERCICIO 1: Elegir, de manera razonada, el tipo de paquete de análisis químico más conveniente a realizar así como los parámetros físico-químicos a medir en los siguientes casos:

Caso 1: Se necesita conocer el funcionamiento de una pila experimental de biolixiviación de mineral de cobre. Se planifica obtener muestras diarias, durante un mes, del lixiviado que sale de la pila. Además se necesita medir en continuo los parámetros físicoquímicos más relevantes para controlar el ambiente hidroquímico de la pila y fomentar el crecimiento y mantenimiento de las bacterias ferro-oxidantes. Además, se analizarán 3 muestras de lixiviado en busca de concentraciones trazas de As Co, Cd, Ni y REE.

Caso 2: Se necesita caracterizar hidroquímicamente las aguas de una cuenca andina. Se anticipa tener que analizar los siguientes tipos de aguas: a) agua de derretimiento glaciar, b) drenaje ácido de roca proveniente de la interacción del agua con los minerales de rocas con alteración hidrotermal, y c) aguas de río que solo han estado en contacto con dolomías y mármoles. Además, también se necesita poder identificar la presencia de nitratos y fosfatos que pueden haber sido liberados al agua por zonas de cultivo aledañas.

* La información entregada (paquetes de análisis químicos ofrecidos por dos empresas distintas) han de considerarse de manera referencial y para apoyar la discusión. Sin embargo, alguno de los casos podría requerir una solución más apropiada que no esté incluida en la información entregada.



Representación e Interpretación de datos hidrogeoquímicos

Table 2.2. Rainwater analyses (values in $\mu\text{mol/L}$).

Period	a Kiruna Sweden '55-'57	b Hubbard Brook,US '63-'74	c De Kooy Neth. '78-'83	c Beek Neth. '78-'83	d Beek wet-only '97-'98	e Thumba India 1975	e Delhi India 1975	f Delhi wet-only 1997	ppb
pH	5.6	4.1	4.40	4.75	5.5			6.3	
Na ⁺	13	5	302	43	26	200	30	9 x 23	207
K ⁺	5	2	9	7	3	6	7	9 x 39	351
Mg ²⁺	5	2	35	9	4	19	4	2 x 24	48
Ca ²⁺	16	4	19	47	10	23	29	13 x 40	520
NH ₄ ⁺	6	12	78	128	74			21	378
Cl ⁻	11	7	349	54	29	229	28	13	461
SO ₄ ²⁻	21	30	66	87	29	7	4	10	960
NO ₃ ⁻	5	12	63	63	35			9	558
HCO ₃ ⁻	21	—	—	9				25	1525

(a) Granat, 1972; (b) Likens et al., 1995; (c) KNMI / RIV, 1985; (d) Boschloo and Stolk, 1999; (e) Sequeira and Kelkar, 1978; (f) Jain et al., 2000.

El agua de lluvia tiene escaso contenido iónico. Durante la escorrentía superficial y, a través del terreno (saturado y no saturado), hay una interacción agua-fase sólida que le permite adquirir sustancias químicas como especies disueltas.

LAS MARCAS HIDROGEOQUÍMICAS:

- Climática (lluvia)
- Edáfica (procesos en suelo y ZNS)
- Litológica (ZNS y ZS)
- Antrópica

pH 5 - 6.5

Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+

Función distancia costa

Humos industriales

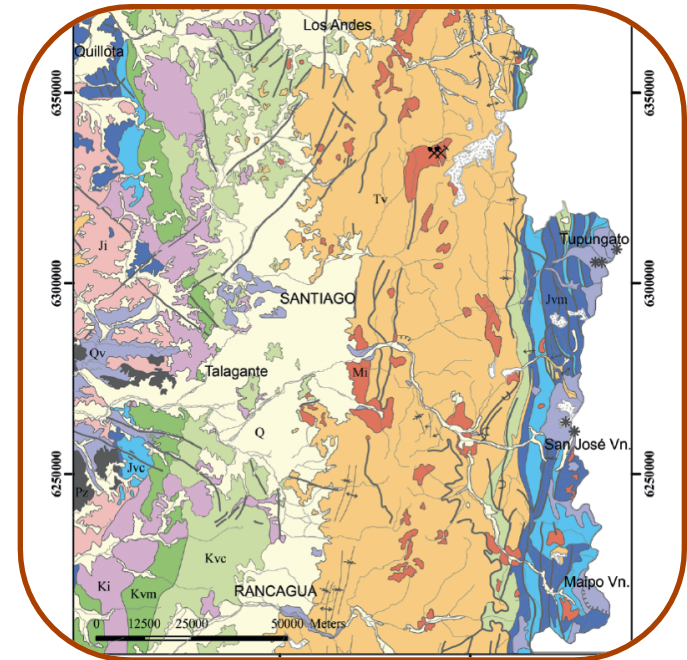
Cl^- conservativo $\rightarrow$ infiltración: $I/P \approx C_p/C_i$

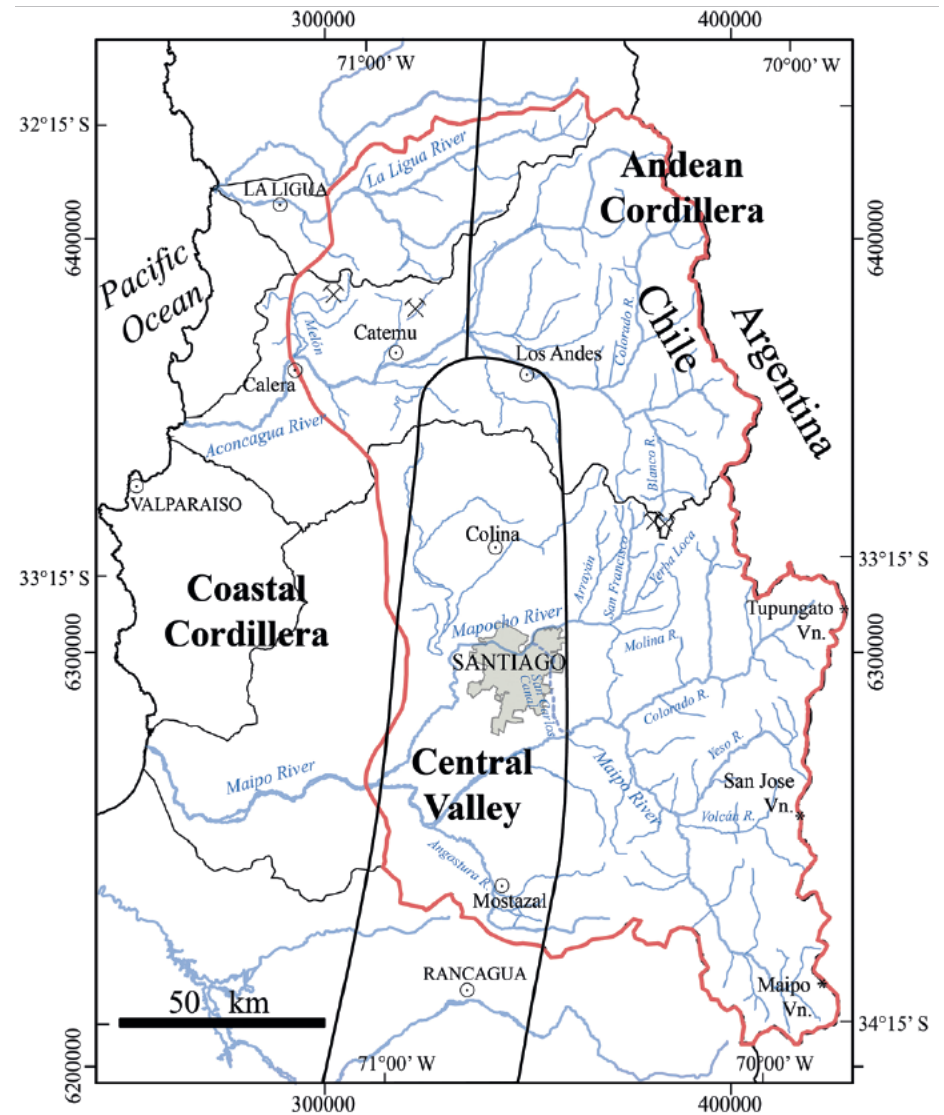
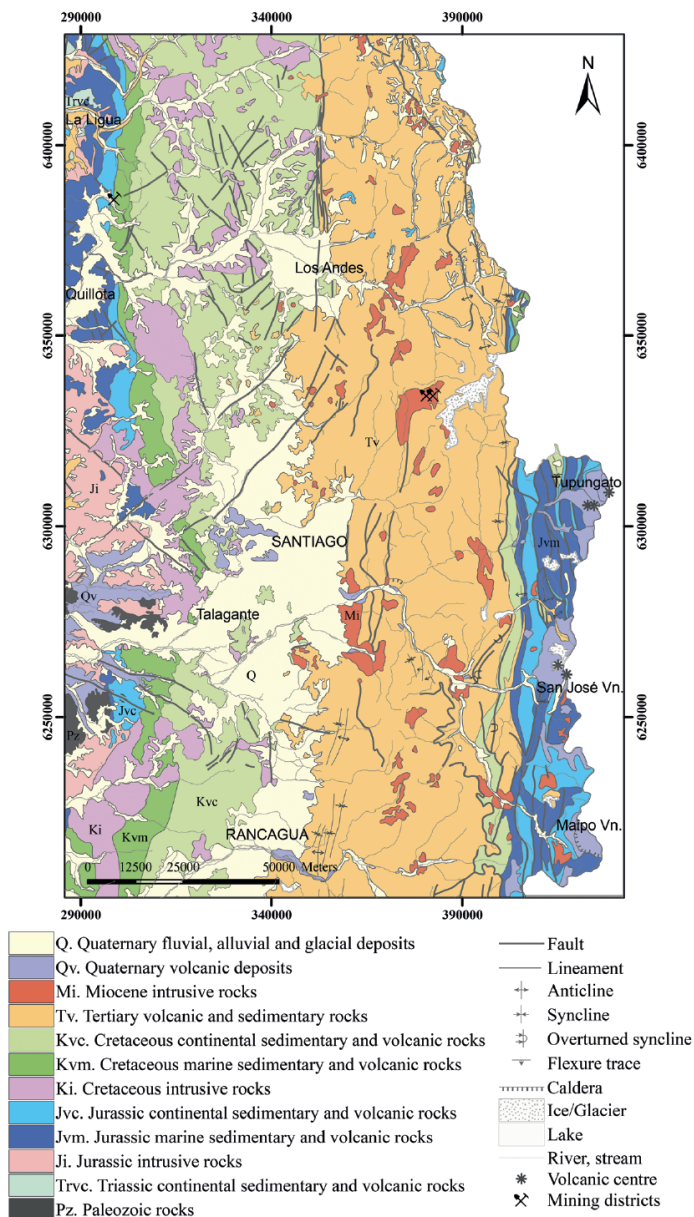
CO_2 , ácidos húmicos y fúlvicos $\rightarrow$ agua agresiva
 $[\text{O}_2] \rightarrow$ ambiente ox./red. (e.g., disolución de óxidos o sulfuros de Fe)

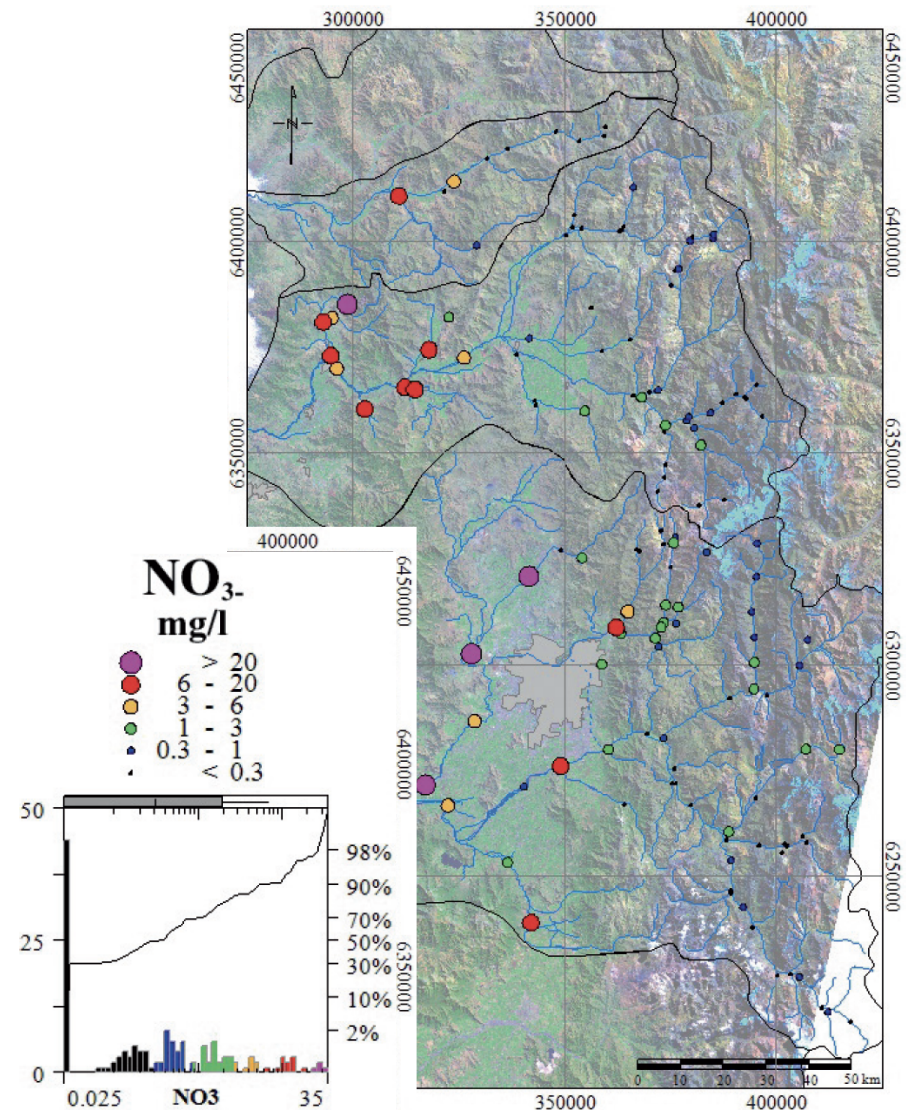
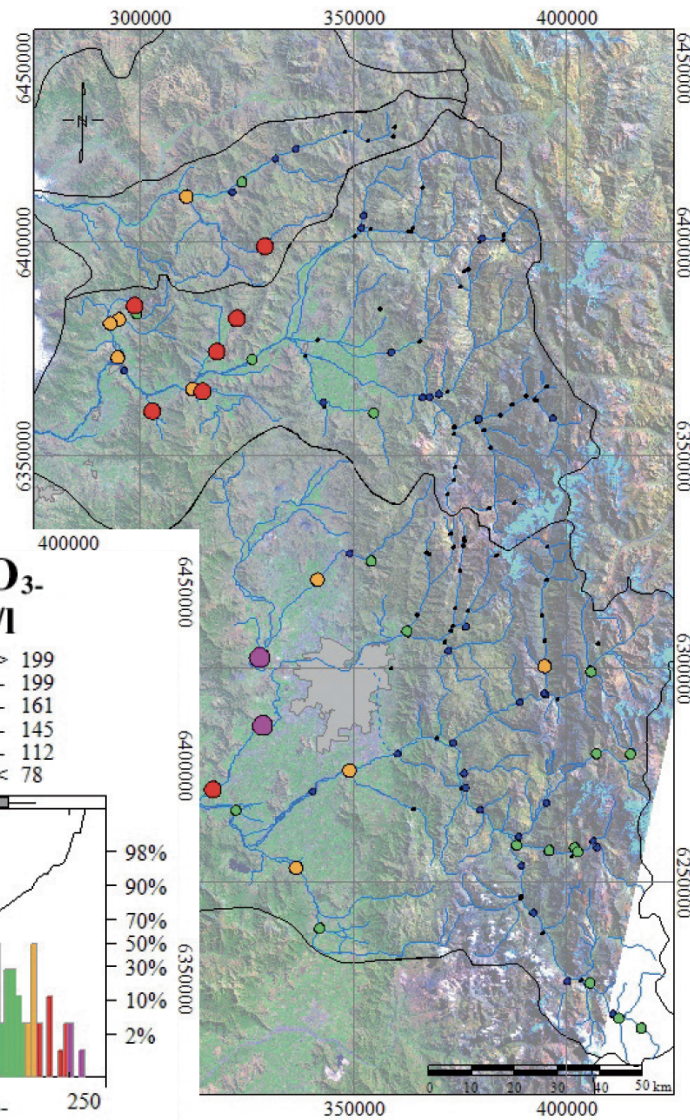
$\text{ET} < \text{P} \rightarrow$ concentración proporcional a ET

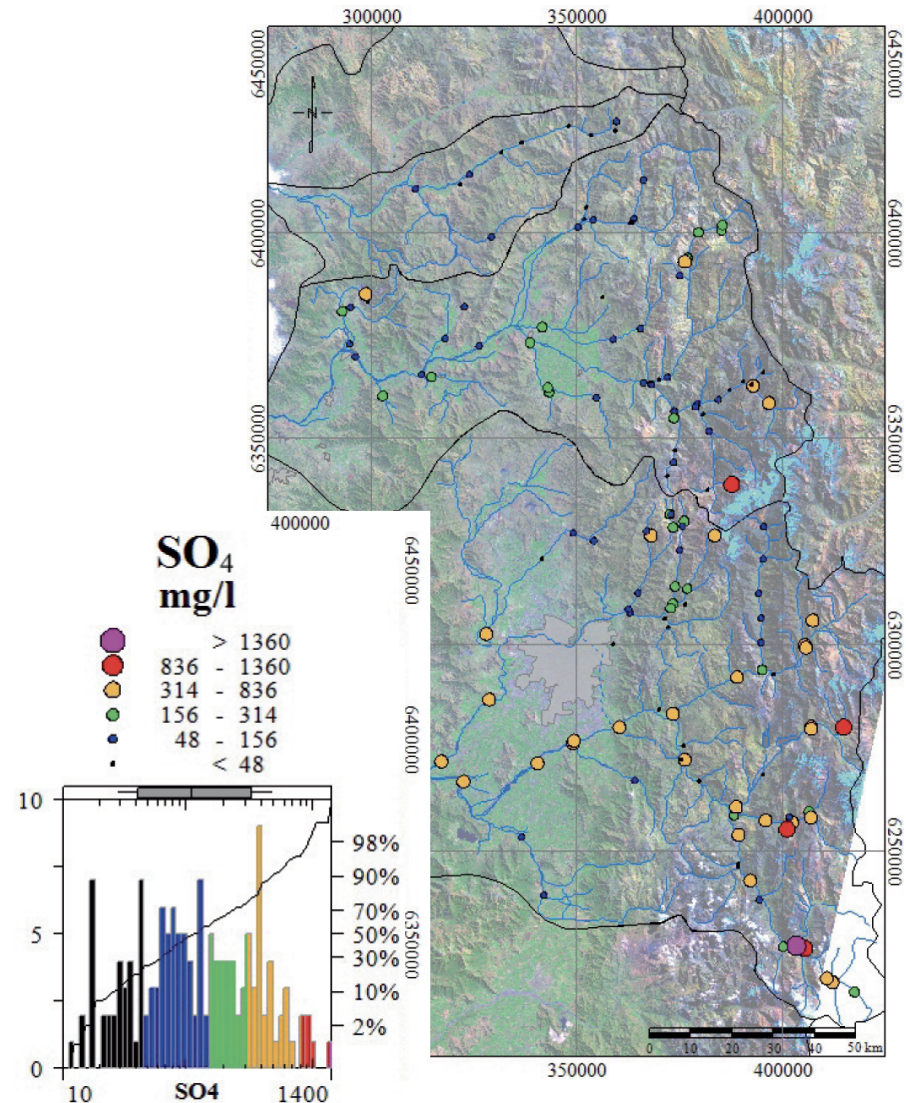
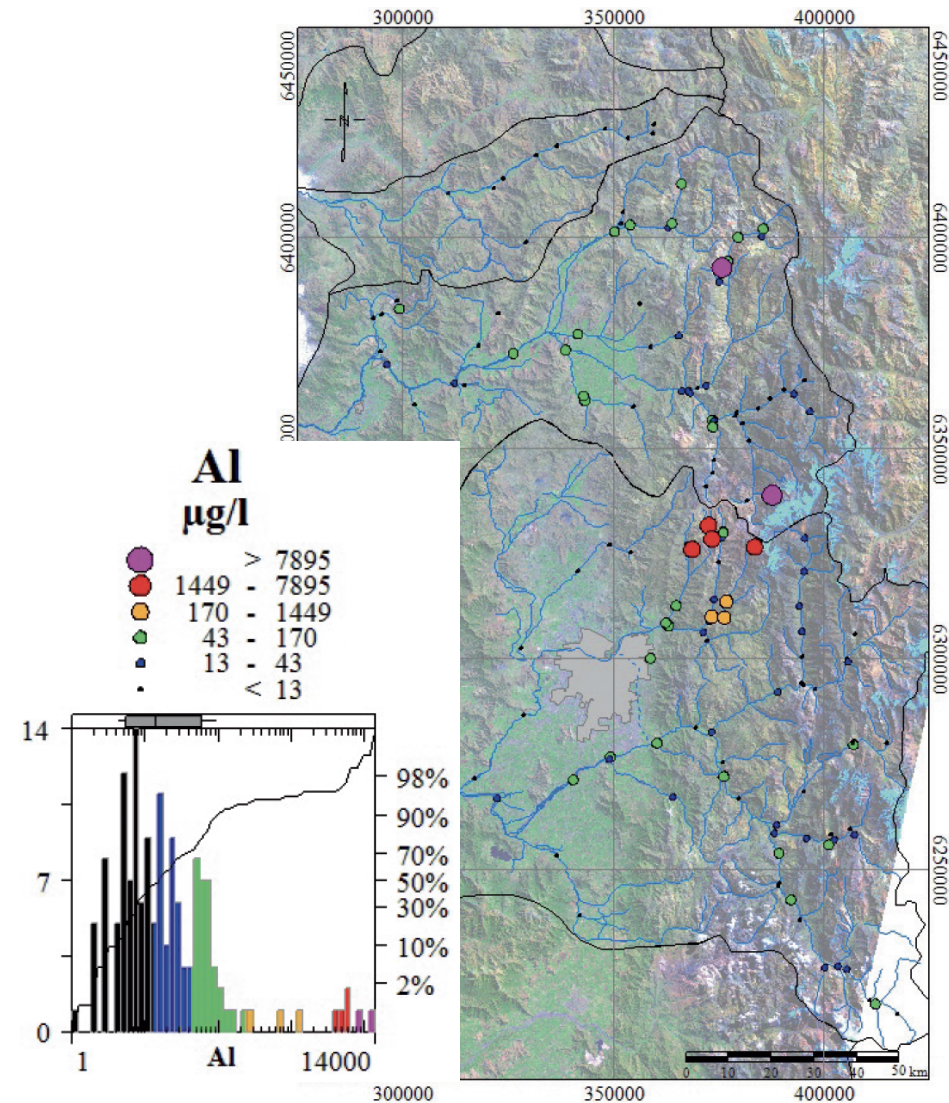
$\text{ET} > \text{P} \rightarrow$ acumulación sales (caliches)

- Humos industriales
- Abonos agrícolas
- Reciclaje regadíos
- Ríos contaminados
- Intrusión marina, en acuíferos costeros









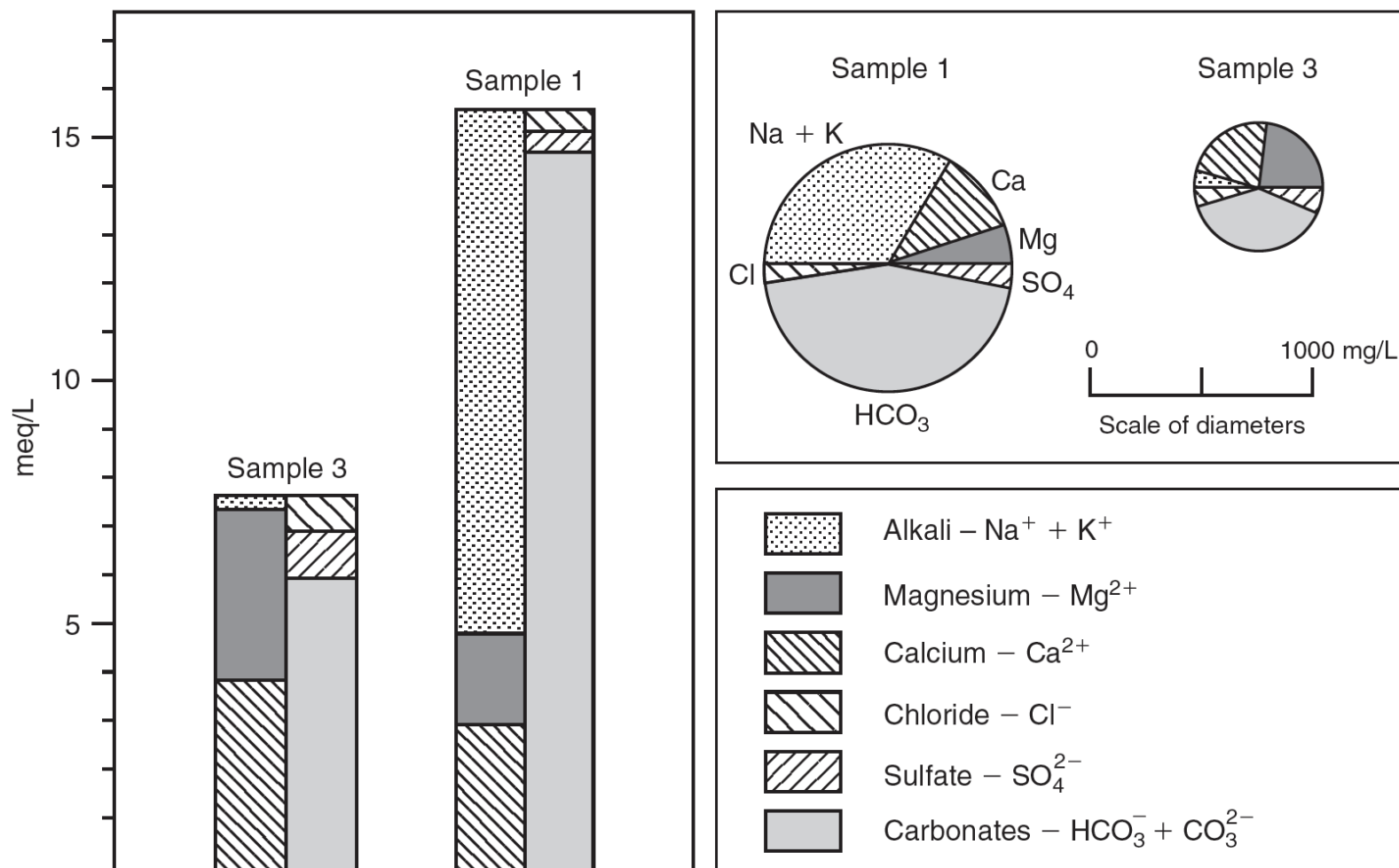
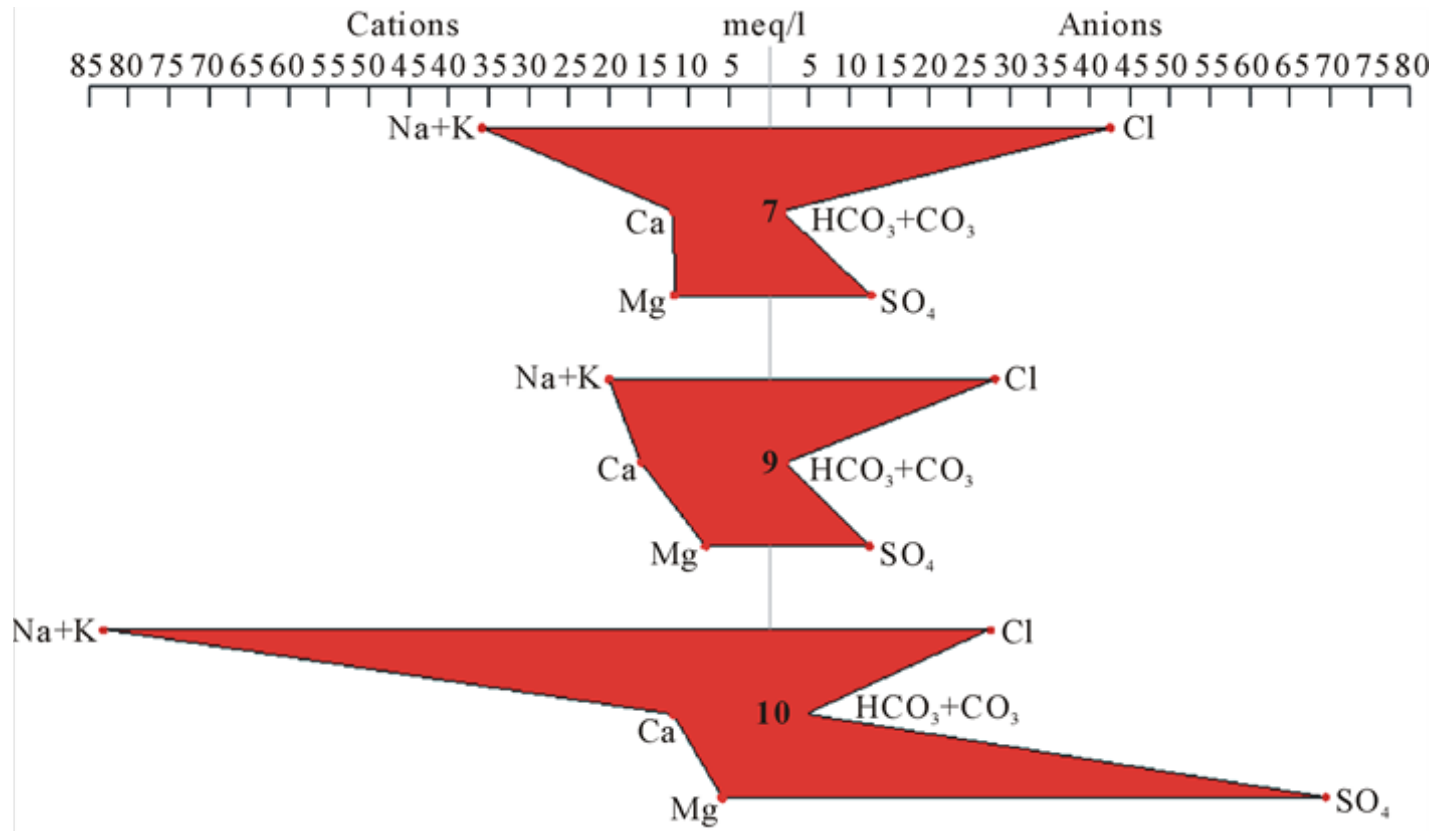
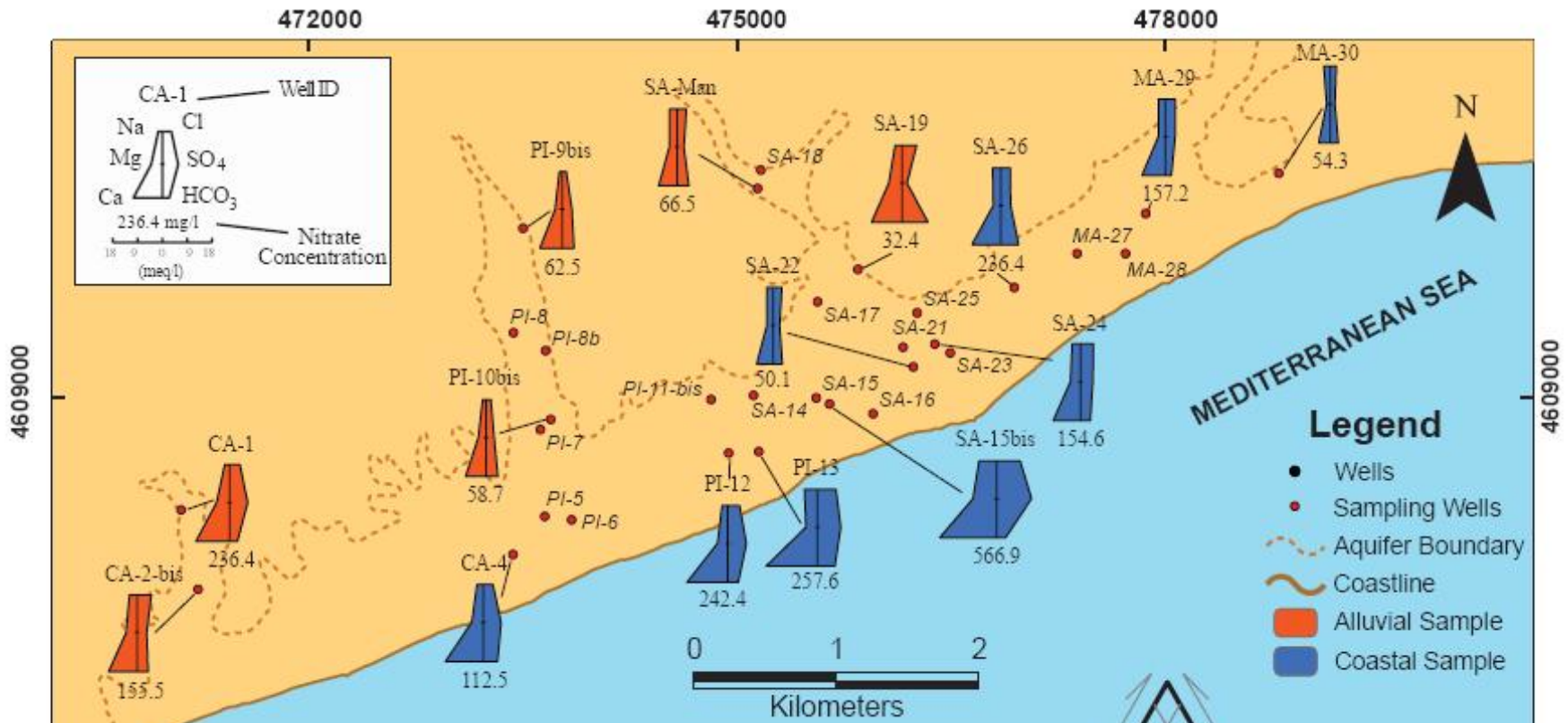
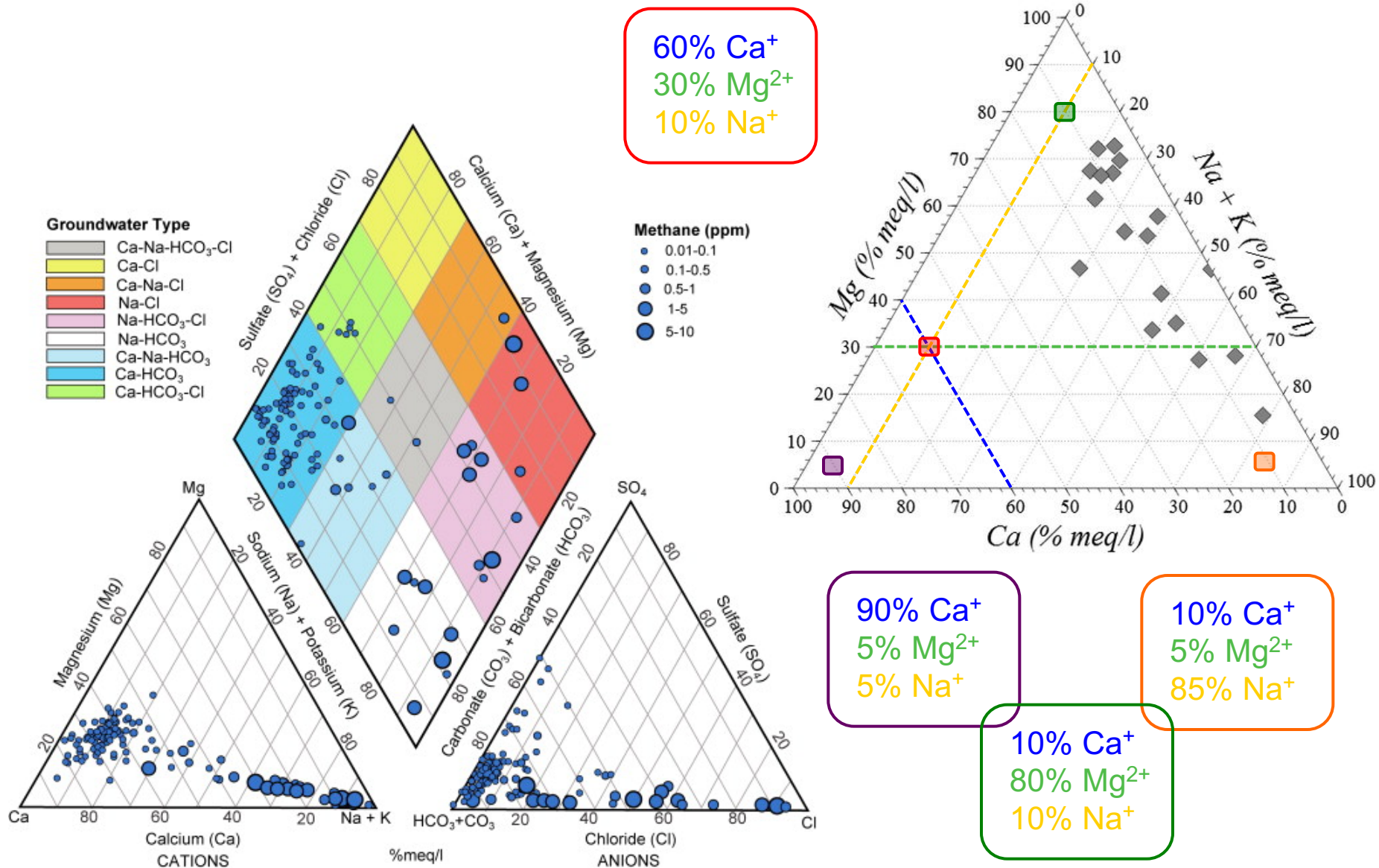
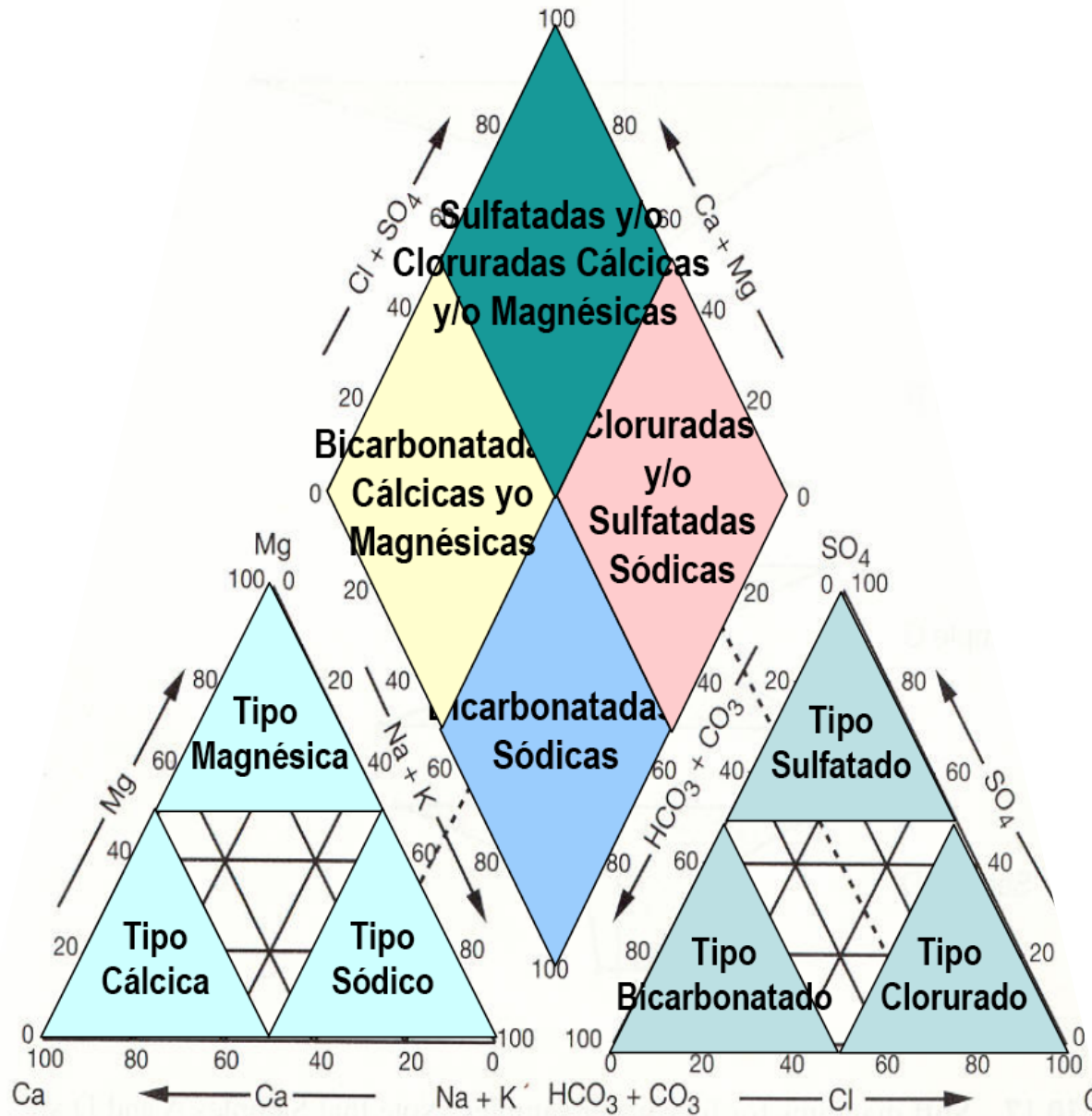


Figure 1.3. Bar and circle diagrams, two graphical methods to display the bulk chemical composition of groundwater (Domenico and Schwartz, 1997).









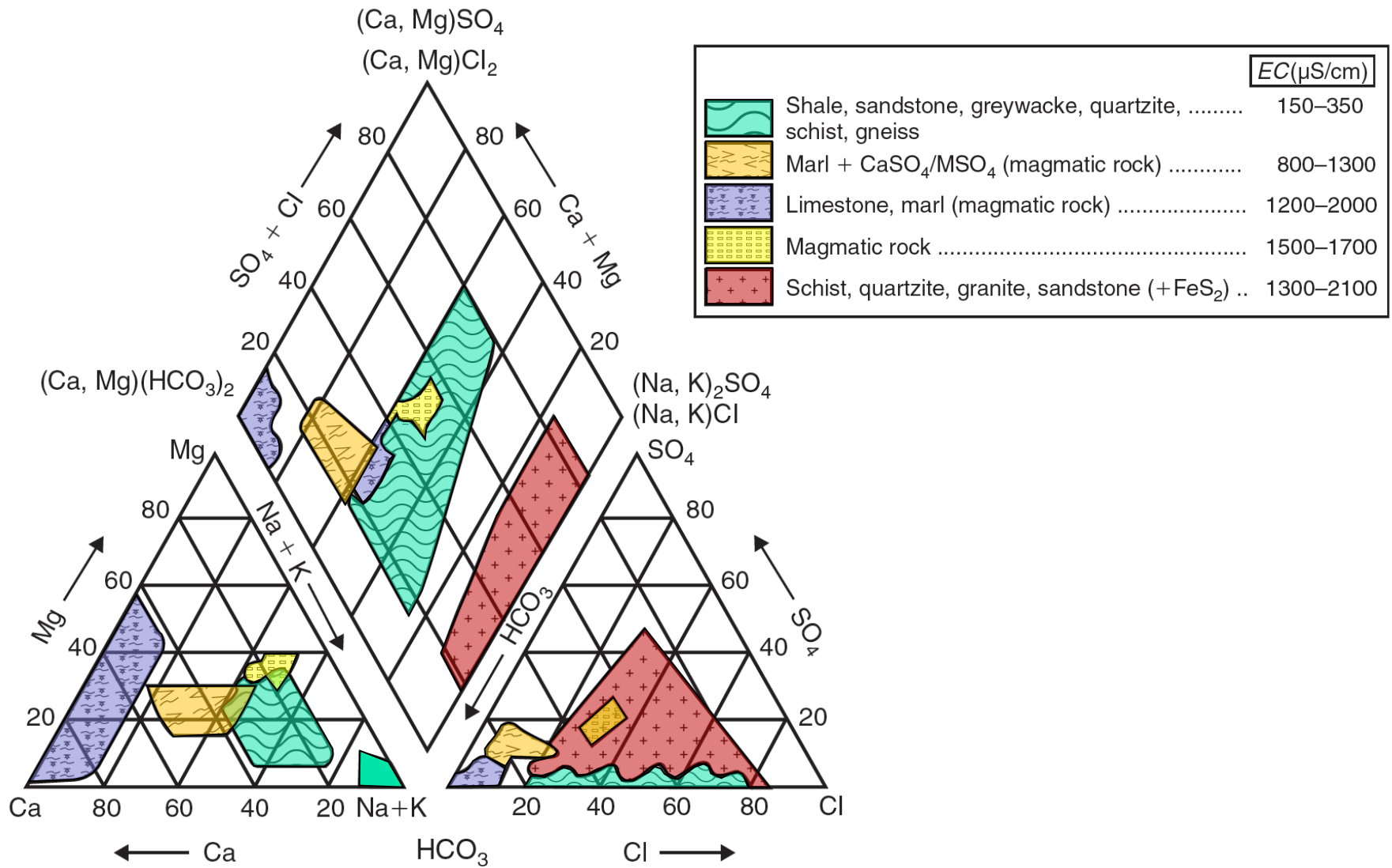
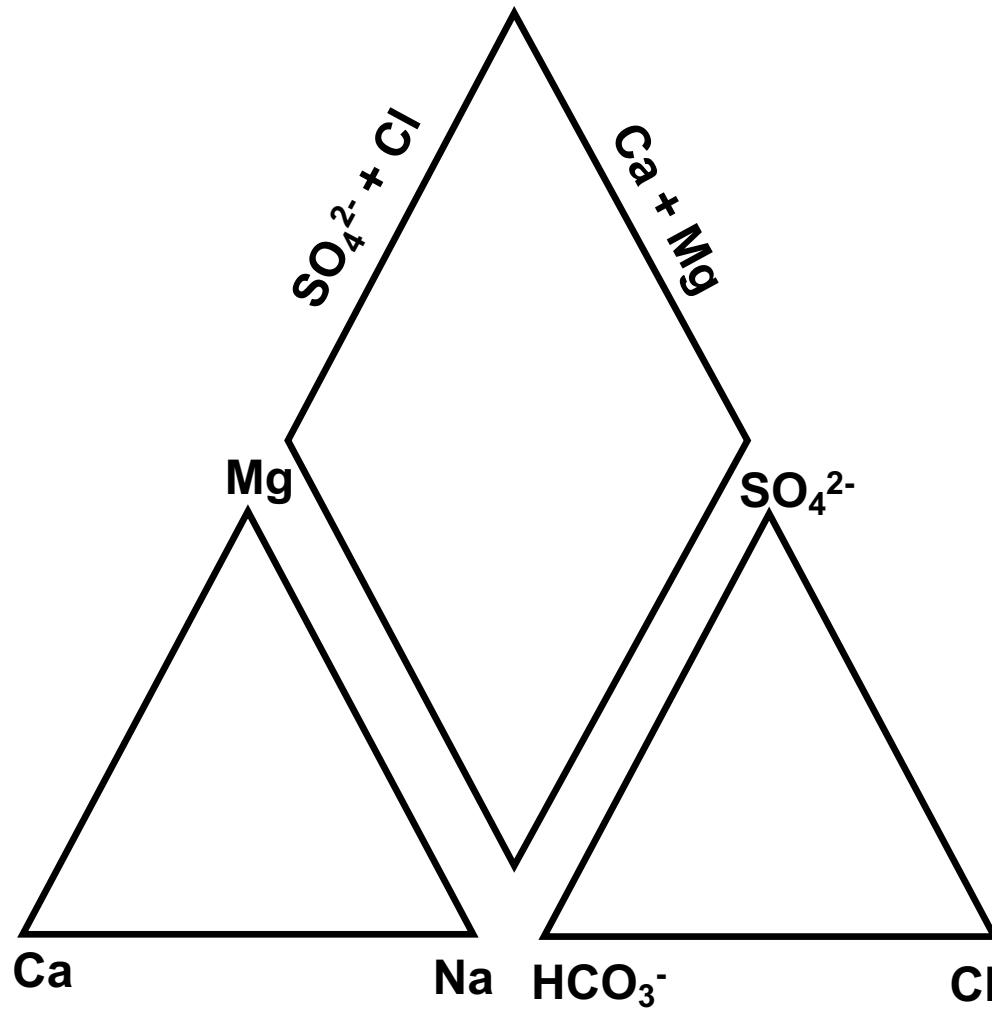
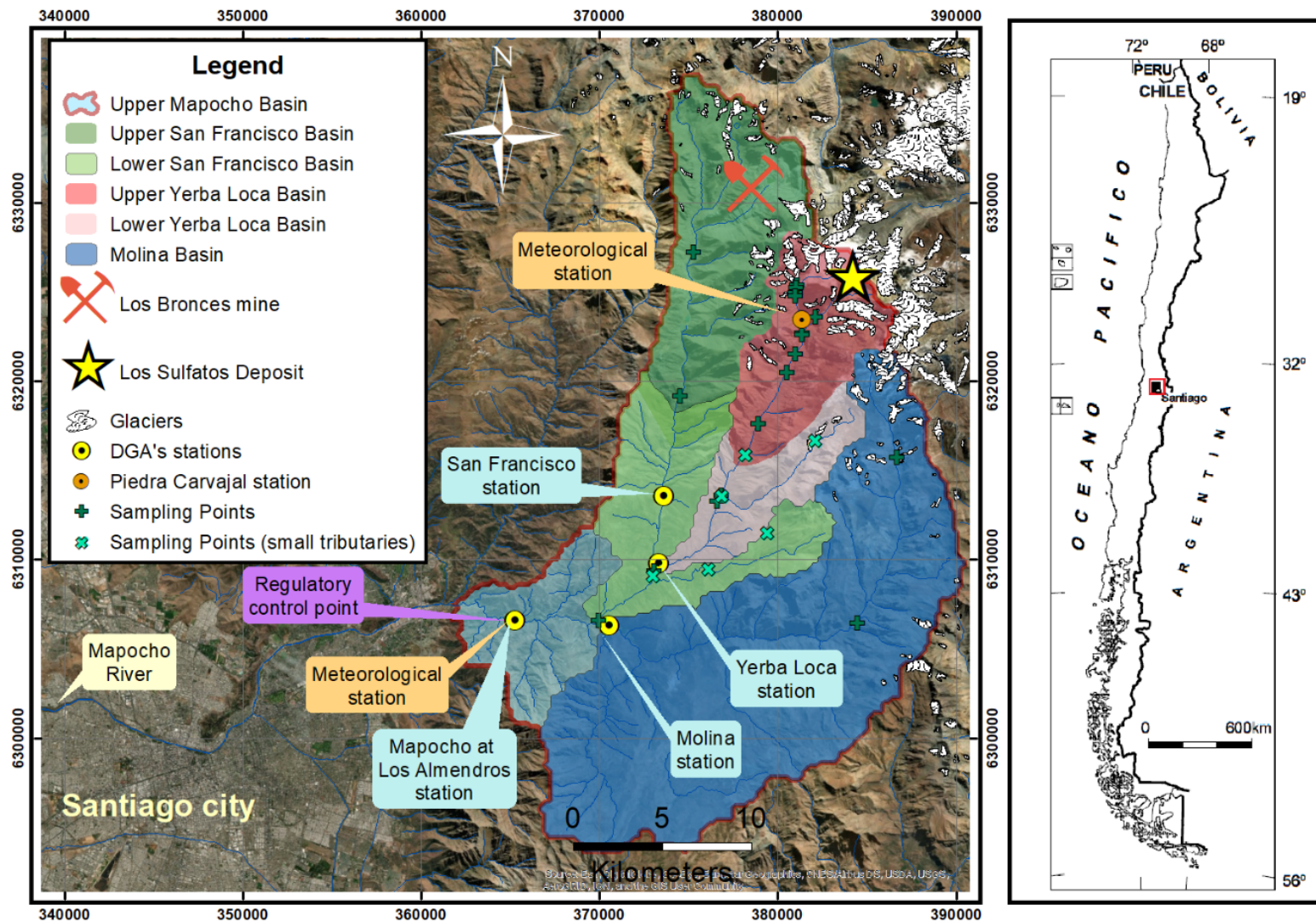


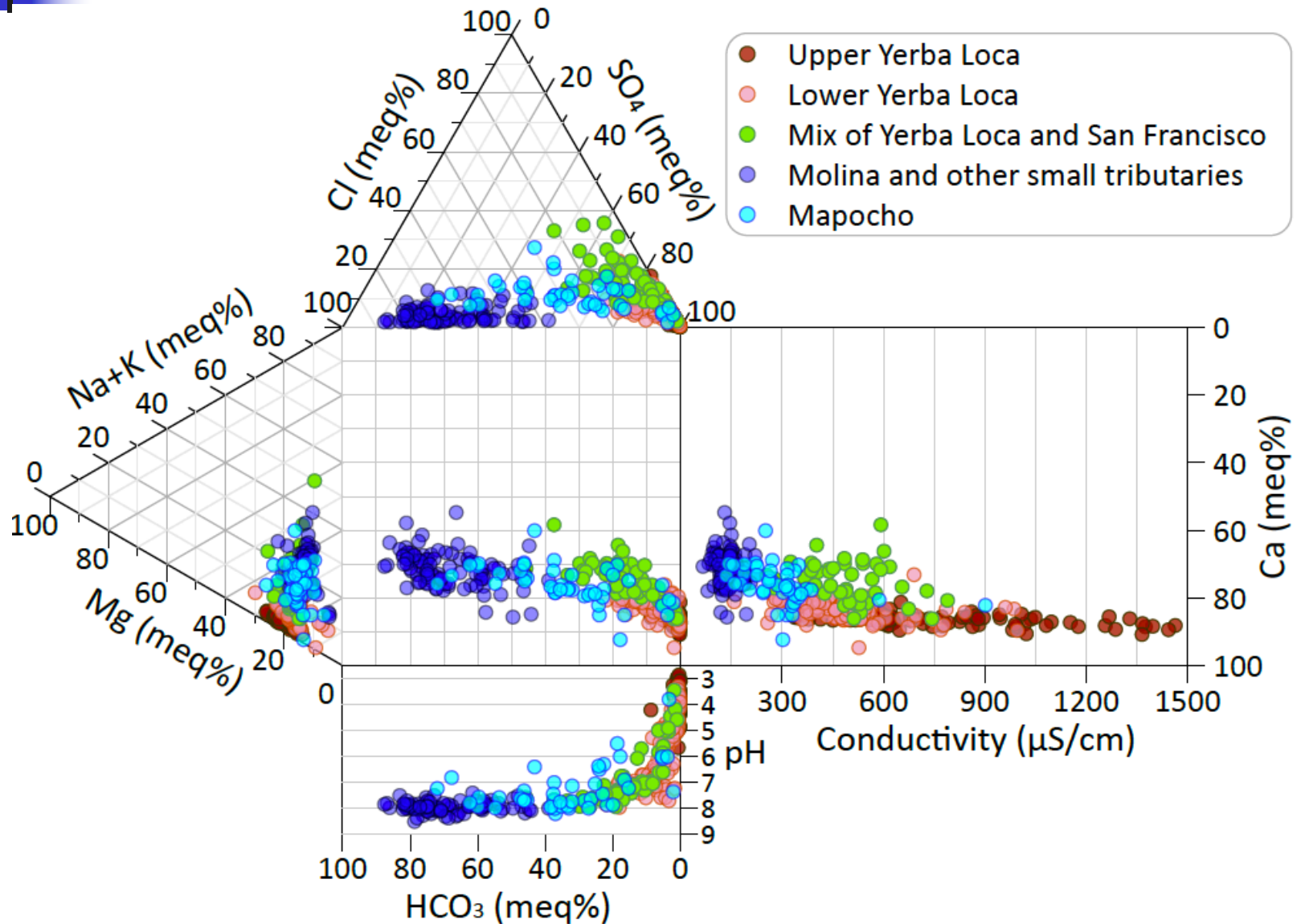
Figure 1.6. A Piper plot of European bottled mineral waters and their relation to the rock type from which the water was extracted (modified from Zuurdeeg and Van der Weiden, 1985).

Ejercicio 2: Representar en el diagrama de Piper la evolución de un flujo de agua subterránea que atraviesa un acuífero dolomítico, pasa a través de estratos con yeso, reacciona con arcillas de intercambio iónico en lutitas y finalmente se mezcla con una salmuera

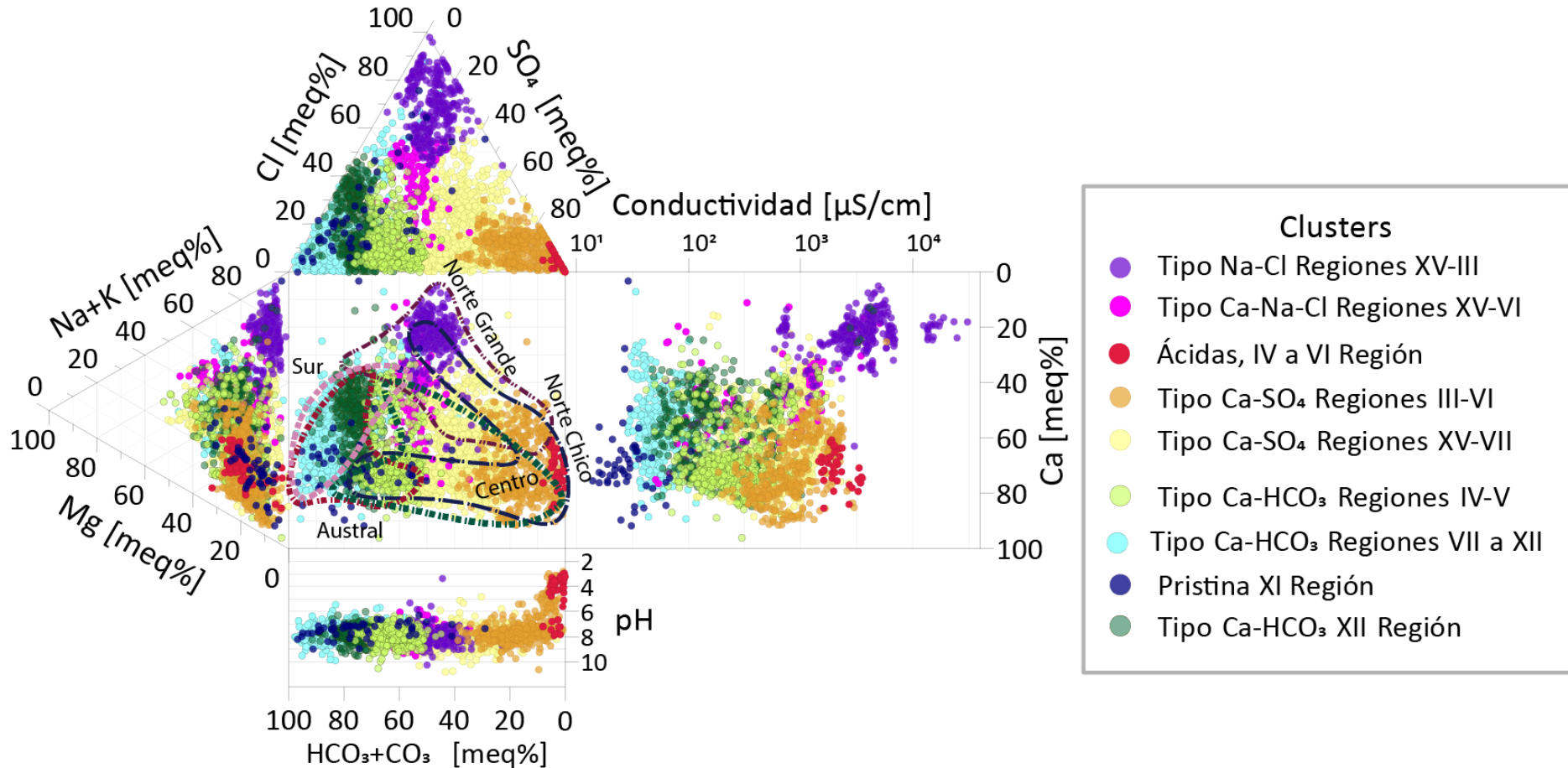




Valenzuela-Diaz et al. 2020. Hydrogeochemical and environmental water quality standards in the overlap between high mountainous natural protected areas and copper mining activities (Mapocho river upper basin, Santiago, Chile). Journal of Hydrology, 588, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125063>.



Valenzuela-Diaz et al. 2020. Hydrogeochemical and environmental water quality standards in the overlap between high mountainous natural protected areas and copper mining activities (Mapocho river upper basin, Santiago, Chile). *Journal of Hydrology*, 588, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125063>.

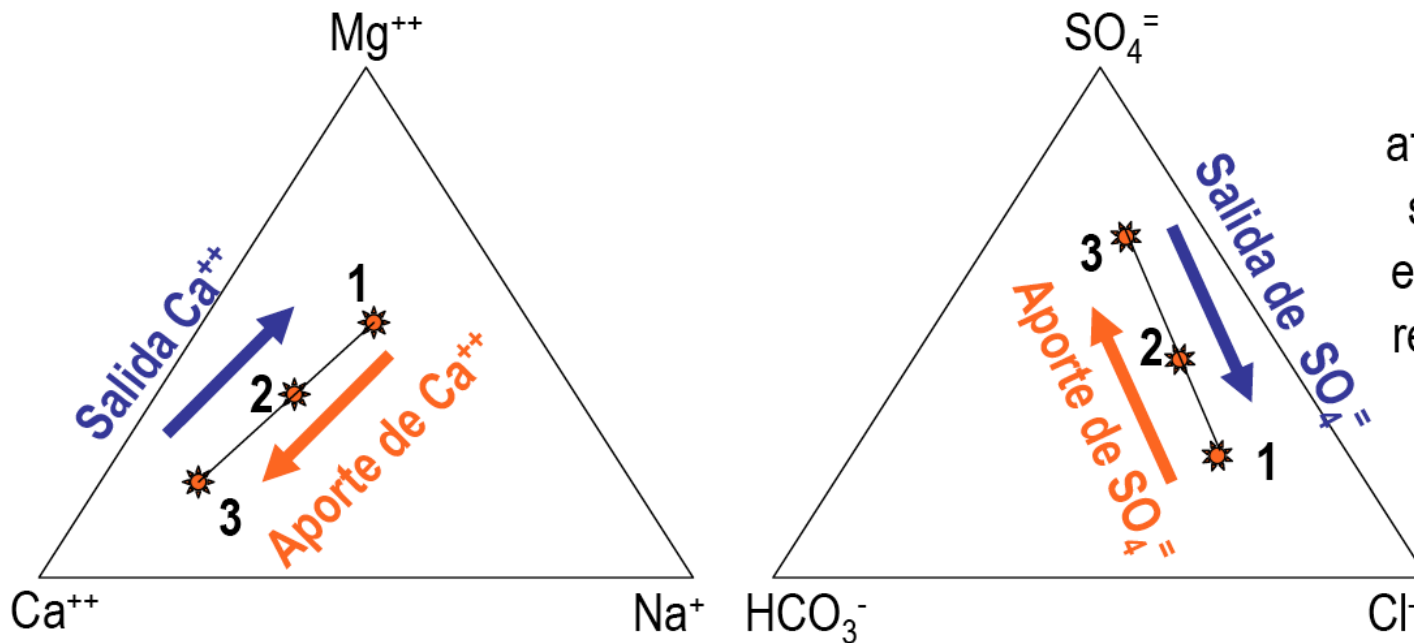




APÉNDICE 1

PRECIPITACIÓN Y DISOLUCIÓN DE MINERALES

- Cuando las muestras de agua se plotean y quedan ubicadas sobre una línea recta que al ser prolongada pasa por uno de los vértices puede estar indicando la disolución o precipitación de una fase hacia o desde la solución. En ambos procesos modifican normalmente los SDT.
- Esto se hace más evidente en las rocas sedimentarias que ígneas.
- Estas variaciones, plantean Hipotesis, que deberían ser corroboradas o desechadas por balances de masa o análisis de equilibrios de la solución.

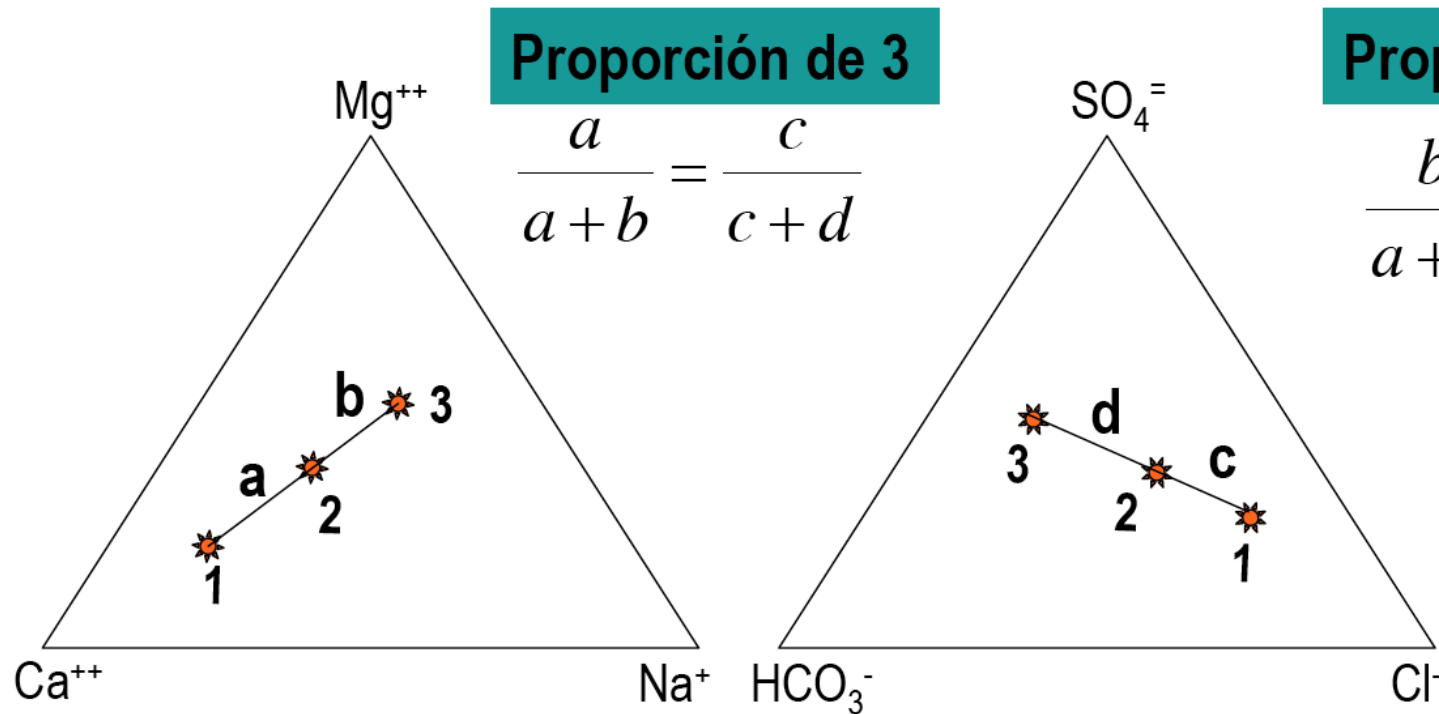


Los SDT deberían afectarse a no ser que simultáneamente se este presentando otra reacción que aporte o tome iones.

Disolución o precipitación de yeso

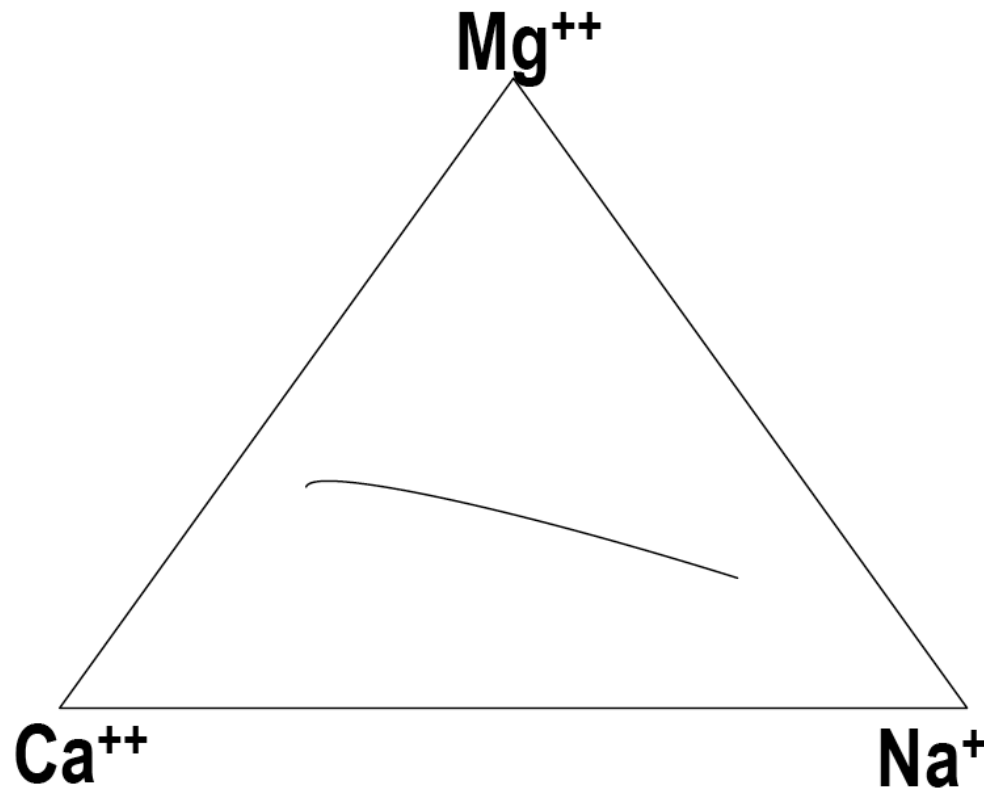
MEZCLA

Si una muestra de agua es el resultado de dos aguas de diferente tipo (A y B), estará ubicada en un punto intermedio entre la línea formada por las dos muestras. La misma proporción deberá ser observada tanto en el triángulo de los cationes como de los aniones, si no hay otras reacciones que modifiquen la composición. La cantidad relativa de cada componente en la mezcla es inversamente proporcional a la distancia desde la mezcla hasta la muestra contraria. (Regla de la Palanca)

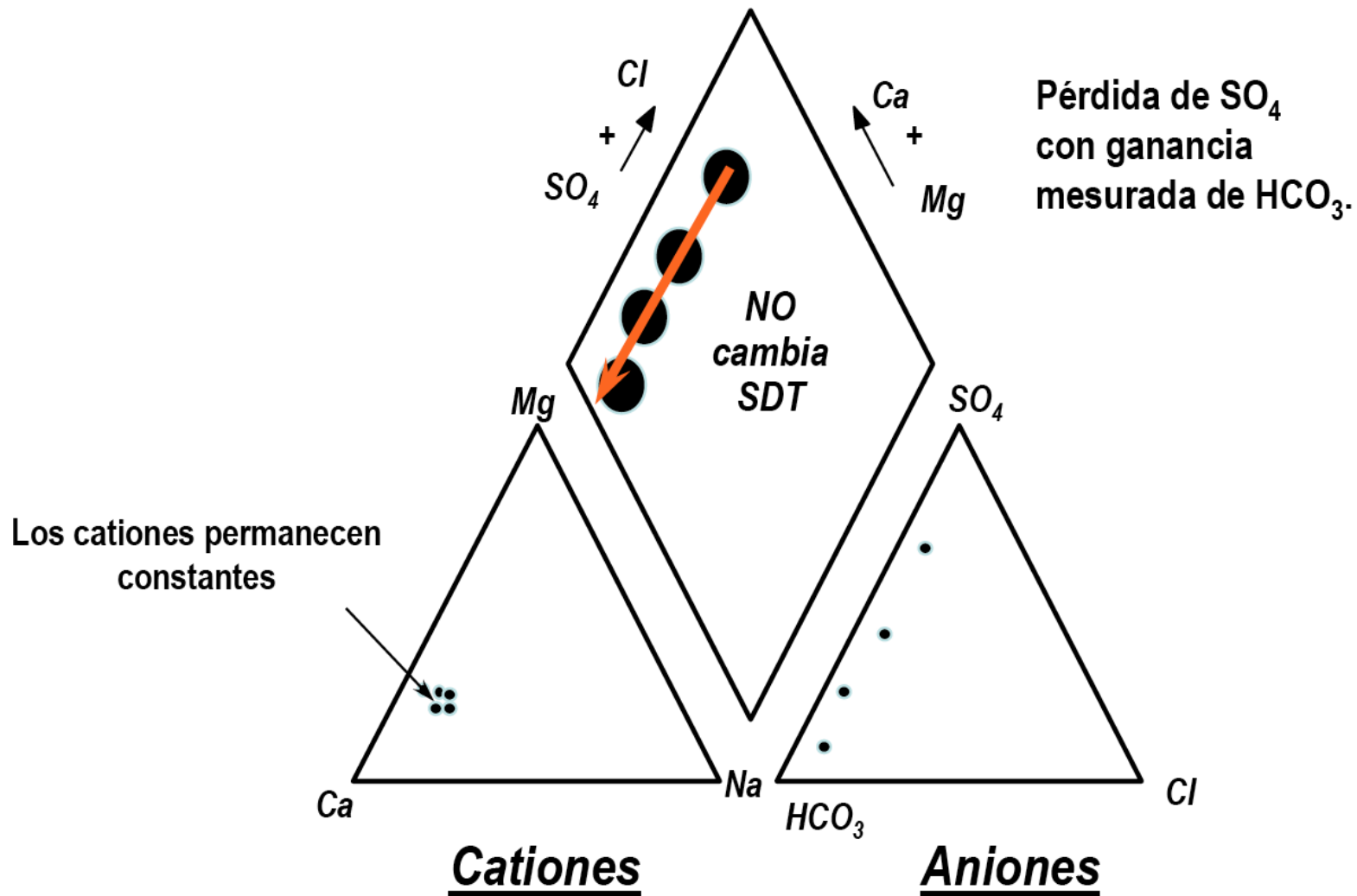


CAMBIO IÓNICO

- Reemplazo de **Calcio** y **Magnesio** en la solución por **Sodio**.



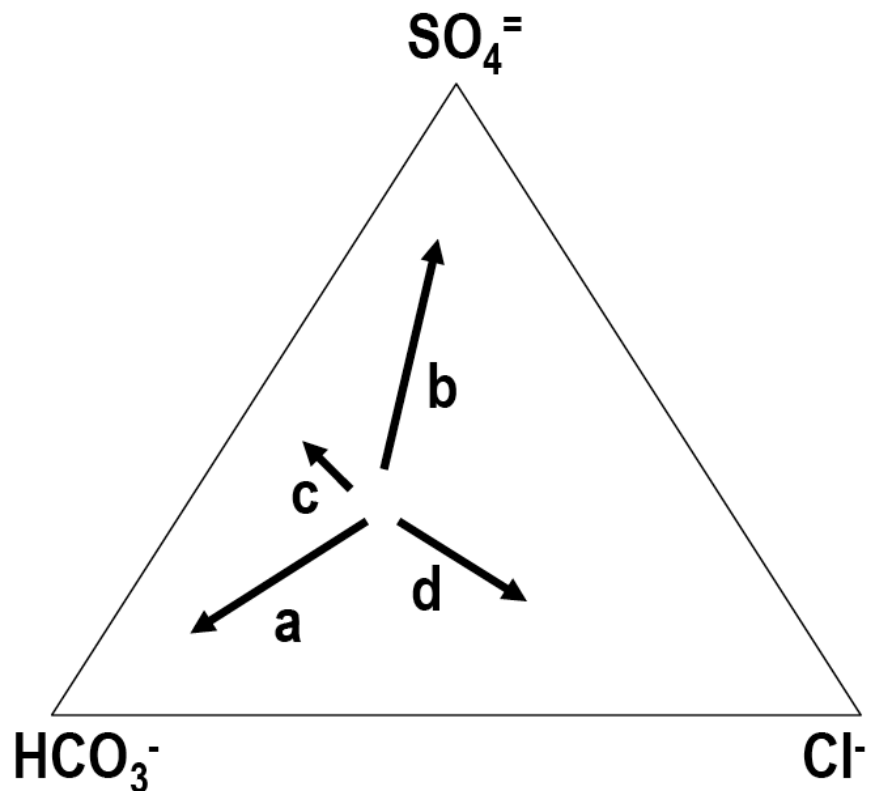
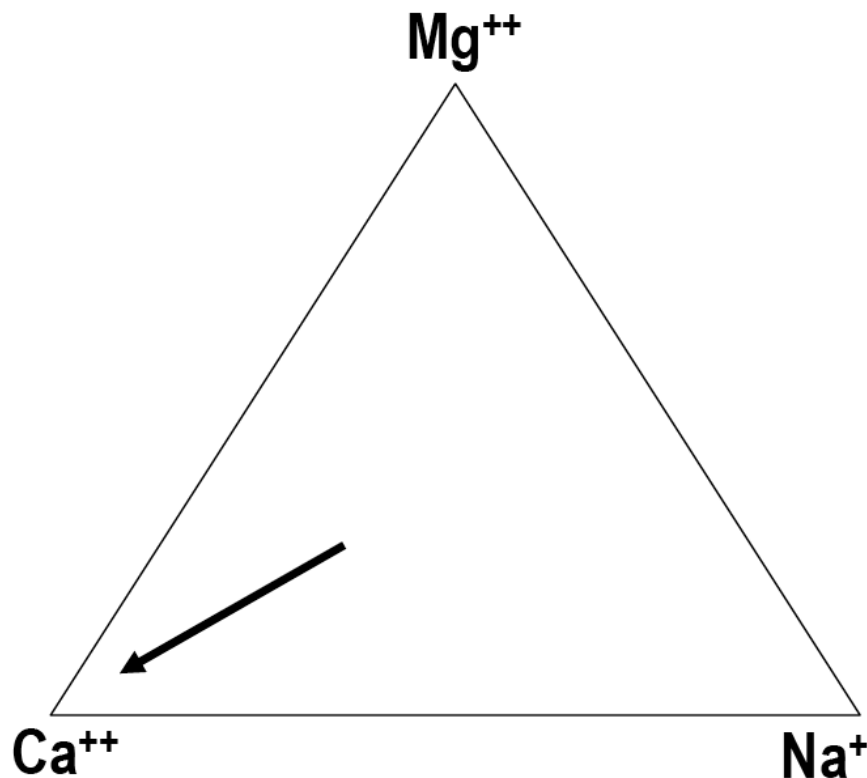
REDUCCIÓN DE SULFATOS



EVOLUCIÓN DE AGUA MEDIANTE DIAGRAMAS DE PIPER

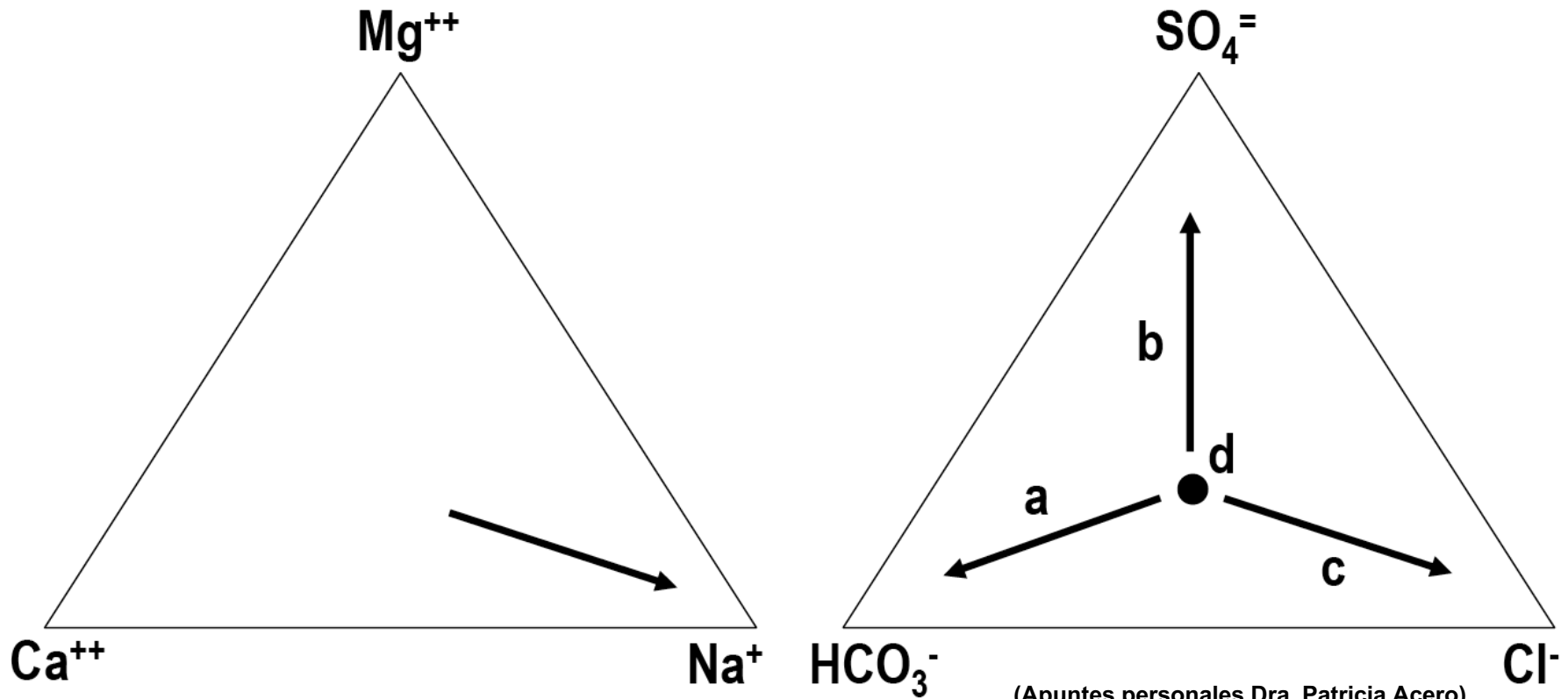
INCREMENTO DE Ca^{++}

- a. Disolución de calcita
- b. Disolución de Yeso
- c. 1:1 ($\text{HCO}_3^-:\text{SO}_4^{=}$) Oxidación Pirita + Disolución de Calcita o Disolución de Calcita y Yeso
- d. Endurecimiento (Contaminación salmuera)



EVOLUCIÓN DE AGUA MEDIANTE DIAGRAMAS DE PIPER INCREMENTO DE Na^+

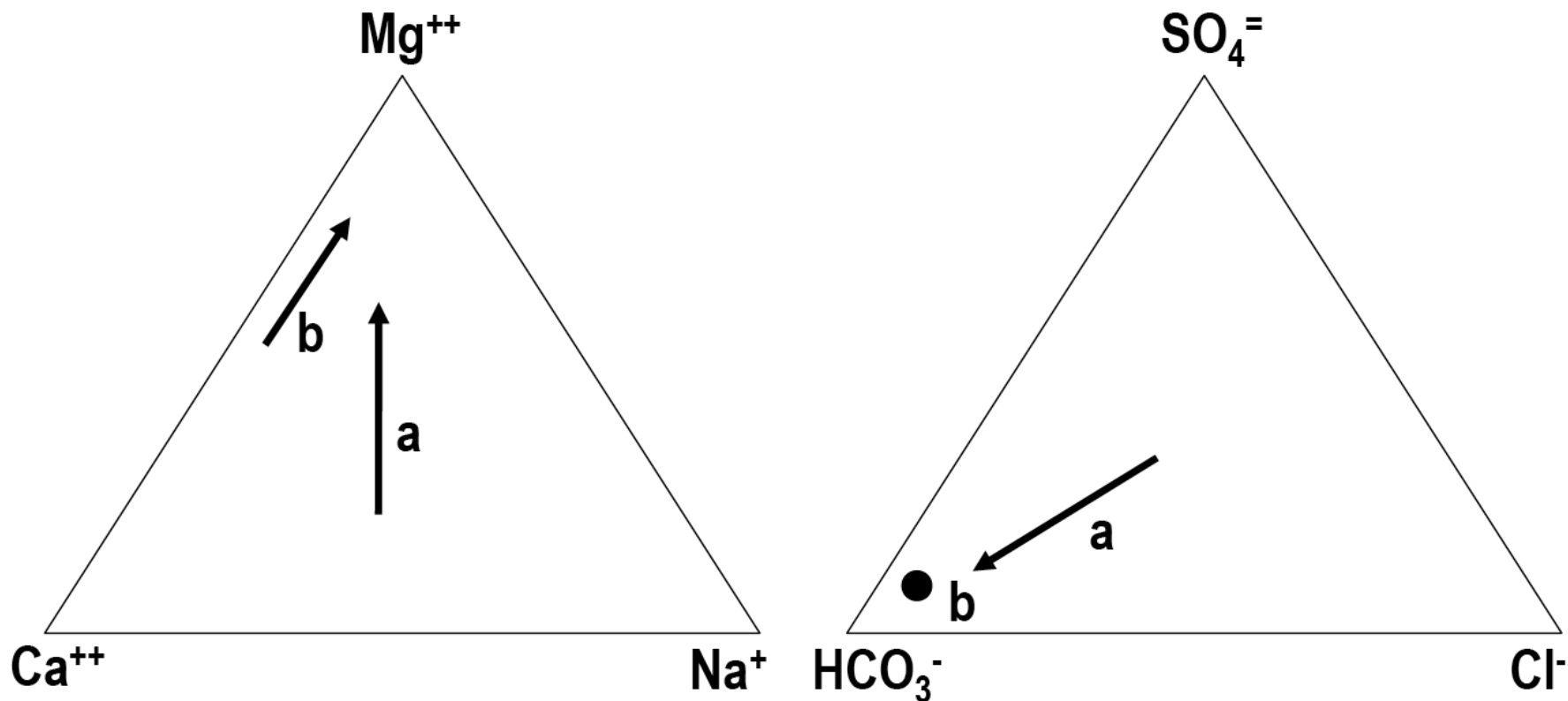
- a. Disolución de Albita o de Calcita y Cambio Iónico
- b. Disolución Yeso y Cambio Iónico
- c. Disolución de halita, sin Cambio Iónico
- d. Intercambio Iónico



EVOLUCIÓN DE AGUA MEDIANTE DIAGRAMAS DE PIPER

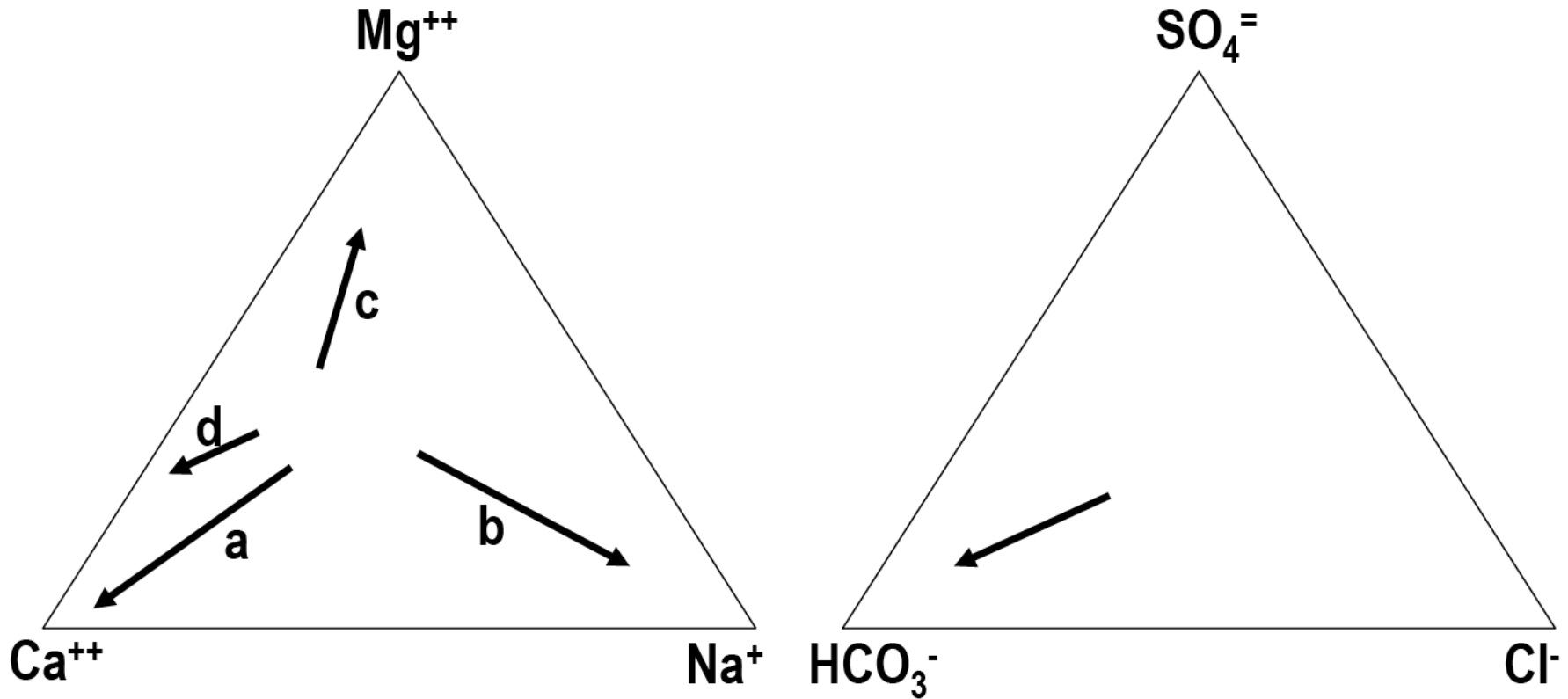
INCREMENTO DE Mg^{++}

- a. Disolución de silicatos Ferro – Magnesianos (Mg frecuentemente $>$ Ca)
- b. Disolución de Dolomía - Precipitación de Calcita



EVOLUCIÓN DE AGUA MEDIANTE DIAGRAMAS DE PIPER INCREMENTO DE HCO_3^{++}

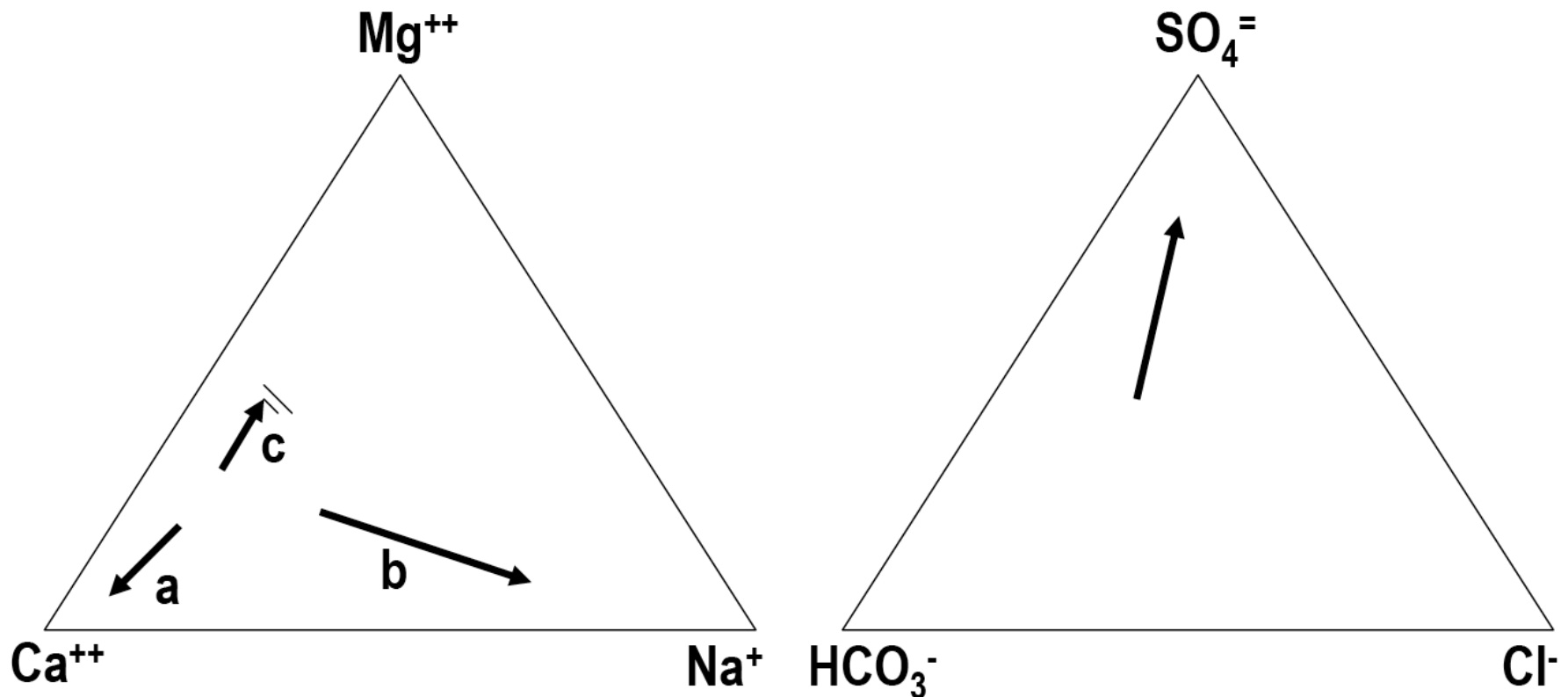
- a. Disolución Calcita
- b. Disolución Albita o Calcita - Intercambio Iónico
- c. Disolución de Silicatos Ferro - Magnesianos
- d. Disolución de Calcita - Dolomía



EVOLUCIÓN DE AGUA MEDIANTE DIAGRAMAS DE PIPER

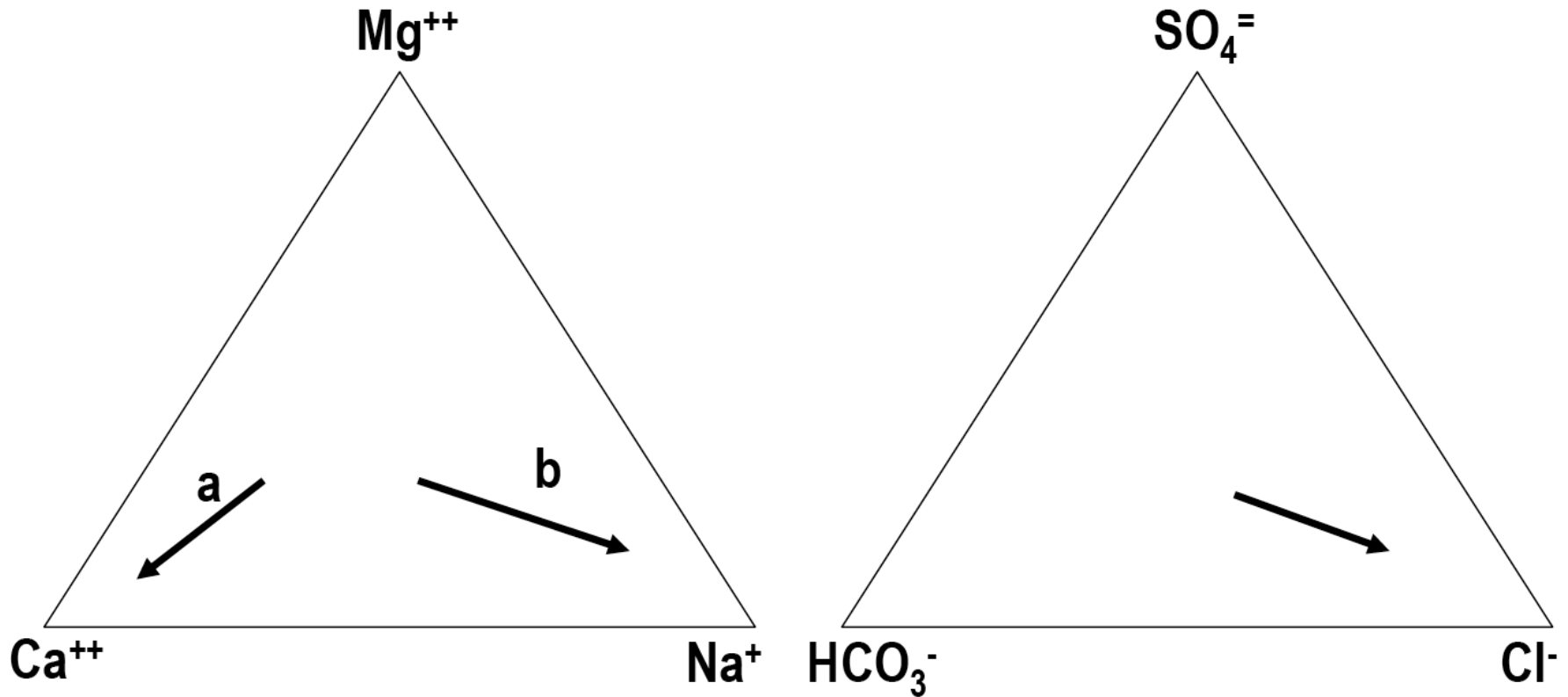
INCREMENTO DE $\text{SO}_4^{=}$

- a. Disolución de Yeso
- b. Disolución de Yeso y Cambio iónico
- c. 1:1 Ca:Mg Dedolomitización paralelos lado Ca-Mg y (Ca>Mg)



EVOLUCIÓN DE AGUA MEDIANTE DIAGRAMAS DE PIPER INCREMENTO DE Cl^-

- a. Endurecimiento
- b. Disolución de Halita





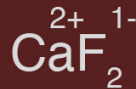
APÉNDICE 2

- **Tabla periódica tradicional (TPT):** elementos mostrados en forma elemental sin carga.
- **Tabla periódica para ciencias de la Tierra (TPCT):** elementos mostrados en sus formas iónicas más relevantes (cargados)

Naturally-occurring solids (minerals)



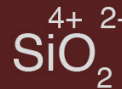
Fluorite



Not Ca^0 & F^0



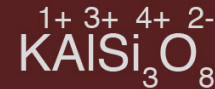
Quartz



Not Si^0 & O^0



Microcline



Not K^0 , Al^0 , Si^0 , & O^0

None in nature

Very little in nature

Images are from New York State Museum and US Geological Survey websites LBR 7/2012

- **TPT:** elementos mostrados en forma elemental sin carga.
- **TPCT:** hay elementos exhiben distintas formas/cargas en función del ambiente en el que se encuentran.

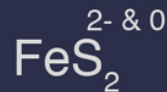
Naturally-occurring sulfur-bearing solids (minerals)



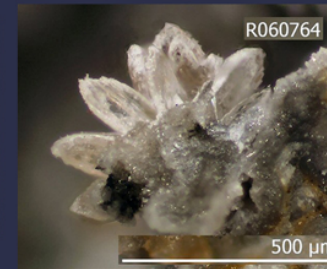
Wüstite
a sulfide



Pyrite
a sulfide



Native sulfur
elemental sulfur



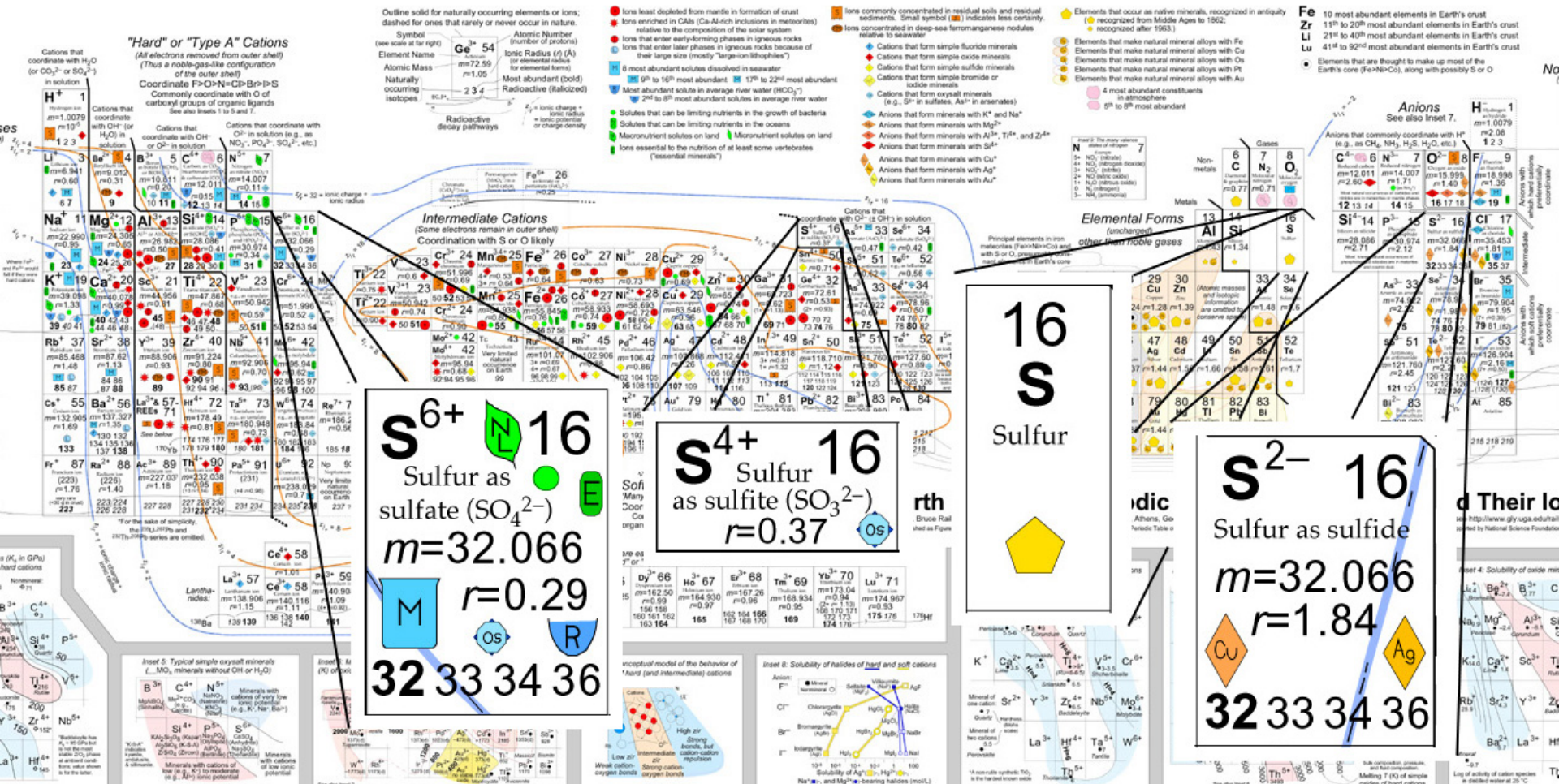
Scotlandite
a sulfite



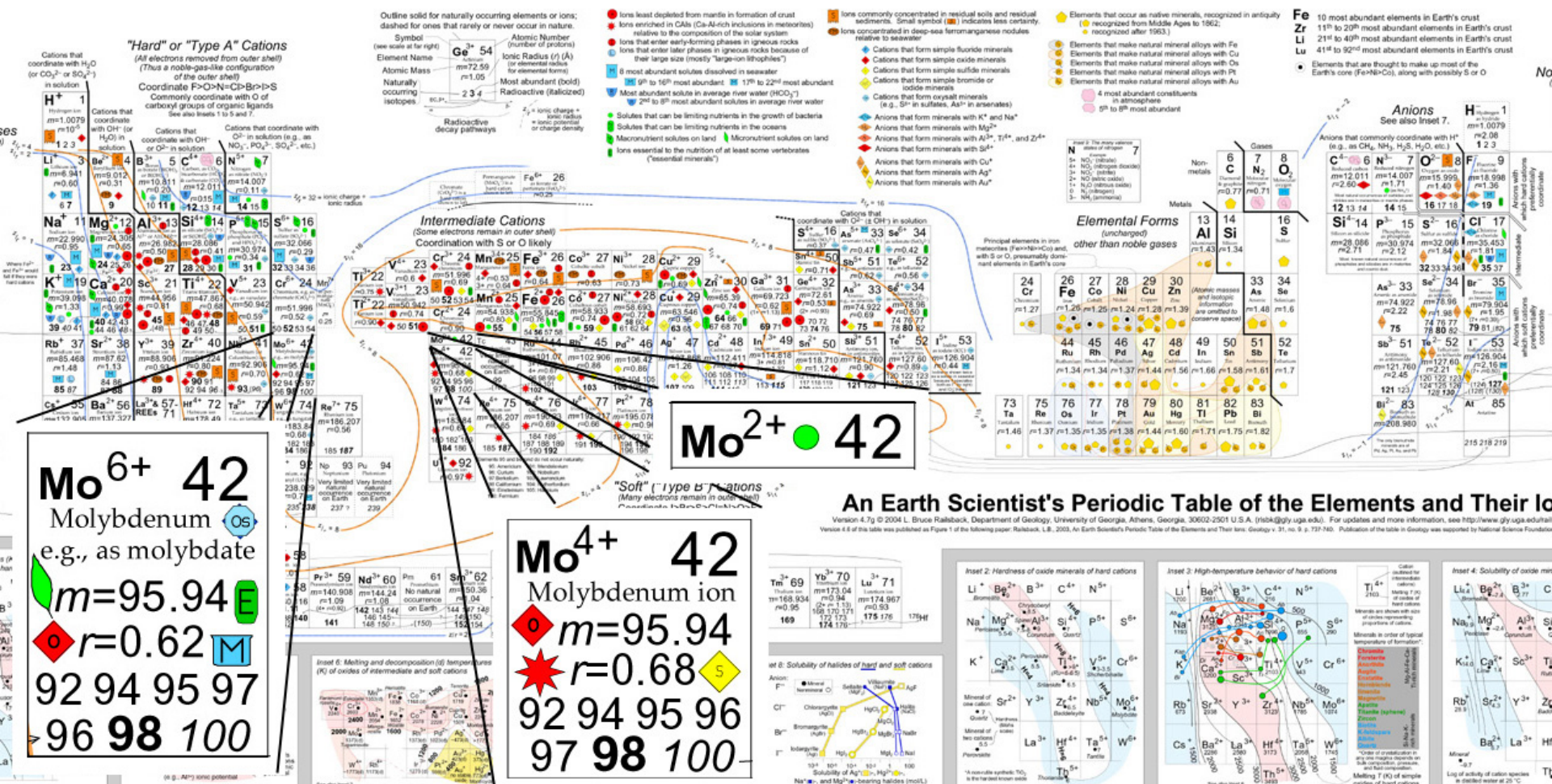
Barite
a sulfate



Images are from South Dakota Geological Survey, New York State Museum, US Geological Survey, and Webmineral.com websites LBR 7/2012 rev. 8/2012



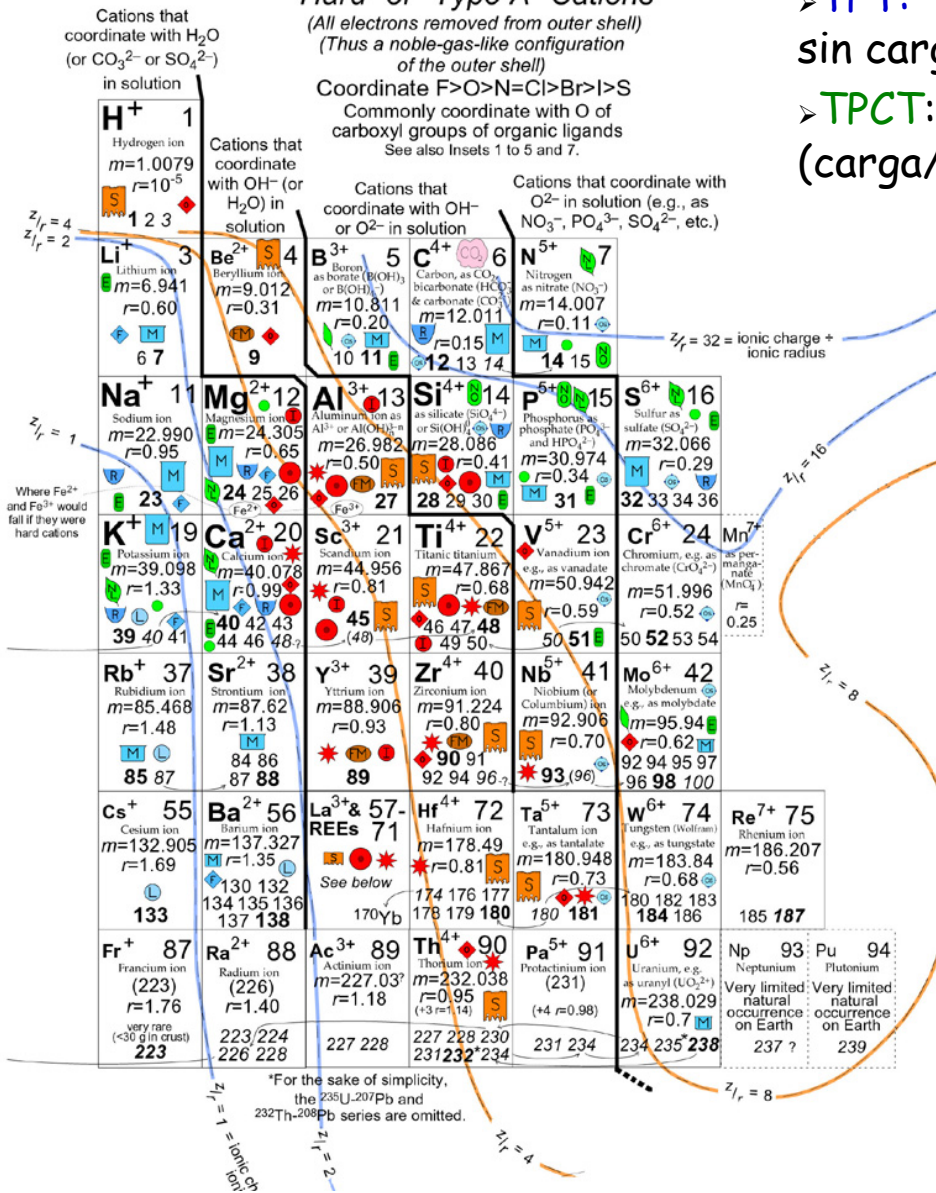
An Earth scientist periodic table (Bruce Railsback)



"Hard" or "Type A" Cations

(All electrons removed from outer shell)
(Thus a noble-gas-like configuration of the outer shell)

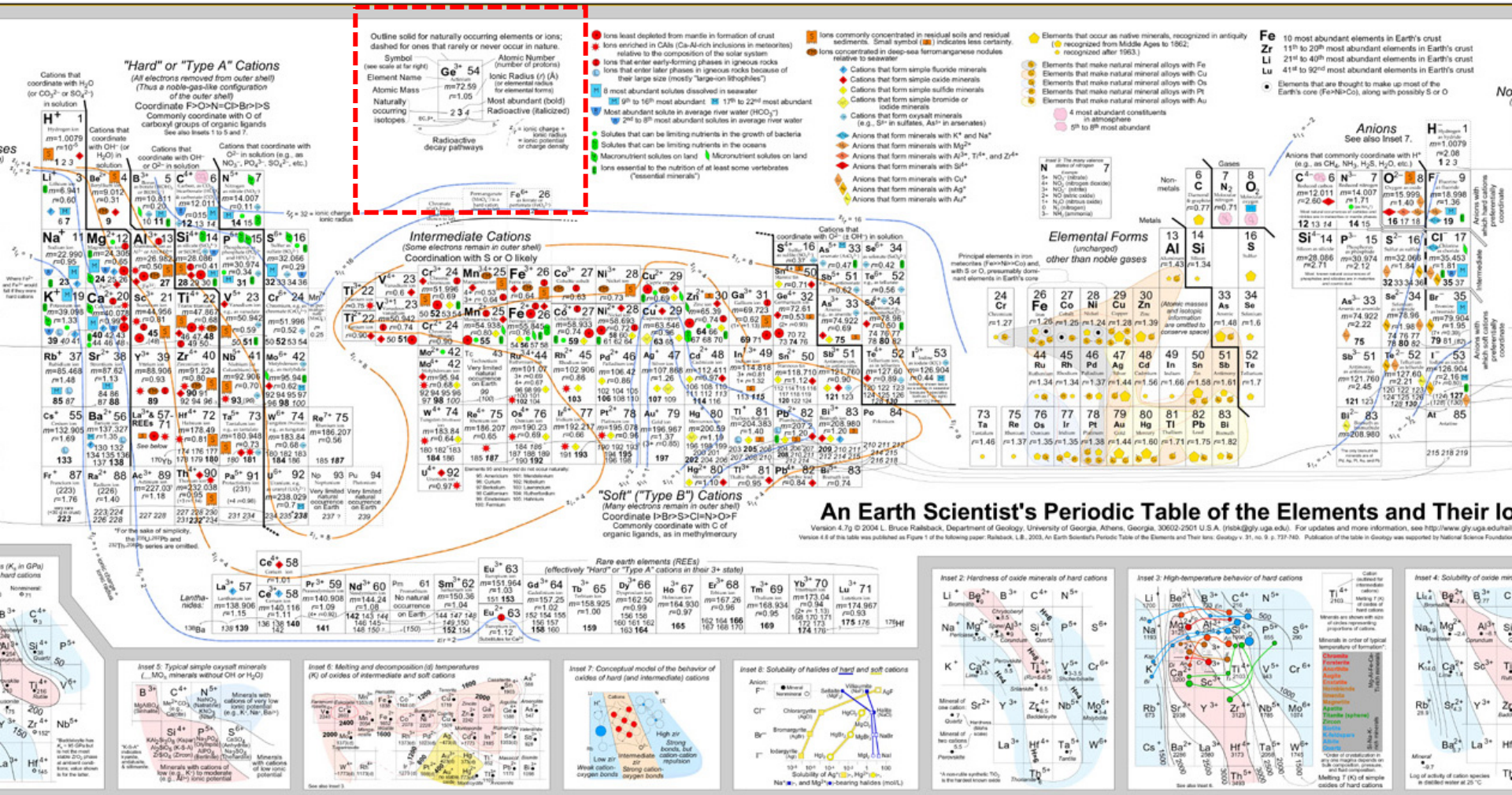
Coordinate F>O>N>Cl>Br>I>S
Commonly coordinate with O of carboxyl groups of organic ligands
See also Insets 1 to 5 and 7.



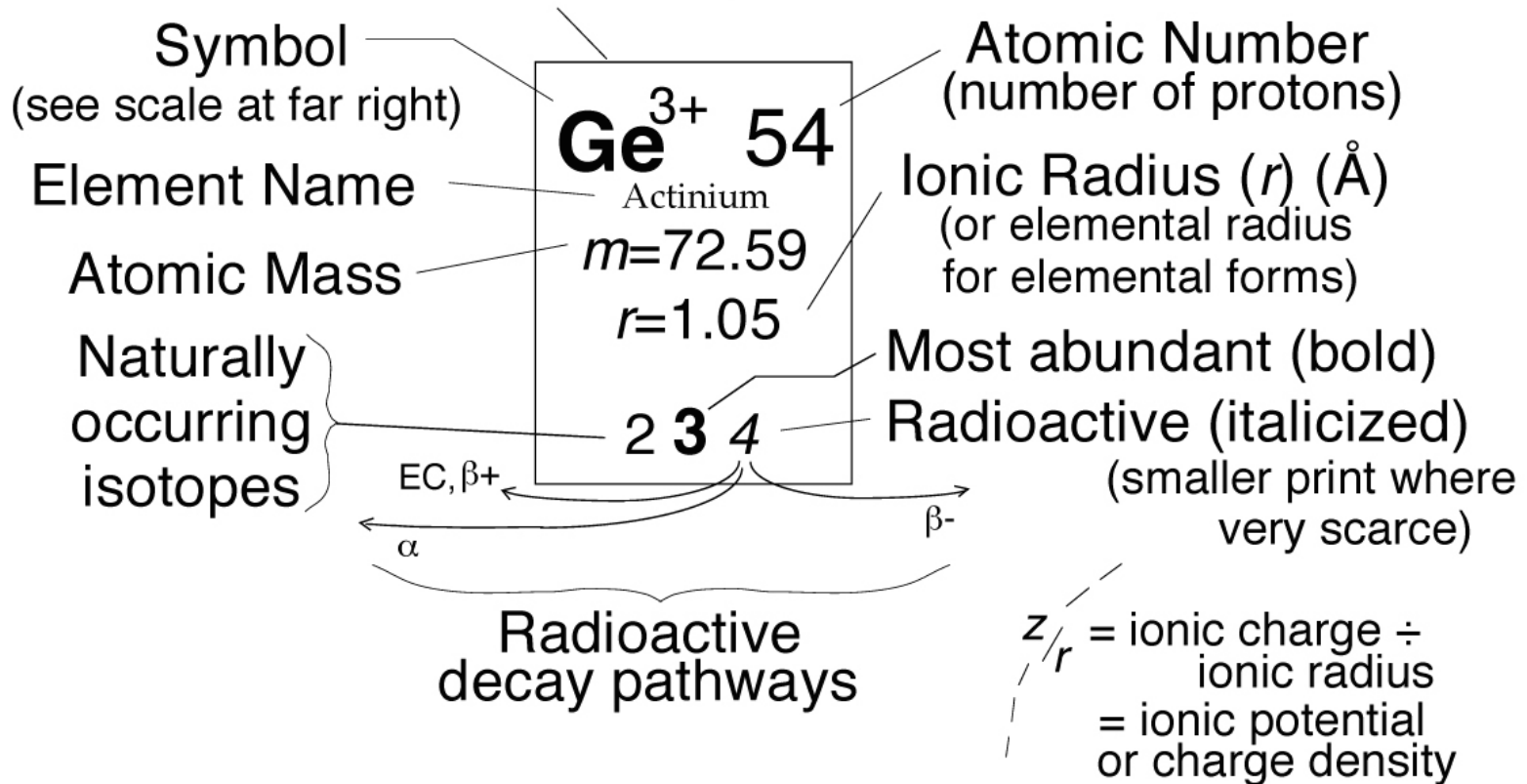
➤ **TPT**: elementos mostrados en forma elemental sin carga.

➤ **TPCT**: gradientes de potencial iónico (carga/radio) mostrados en la tabla





Outline solid for naturally occurring elements or ions;
dashed for ones that rarely or never occur in nature.





Ions commonly concentrated in residual soils and residual sediments. Small symbol () indicates less certainty.



Ions least depleted from mantle in formation of crust
Ions that enter early-forming phases in igneous rocks



Ions concentrated in deep-sea ferromanganese nodules

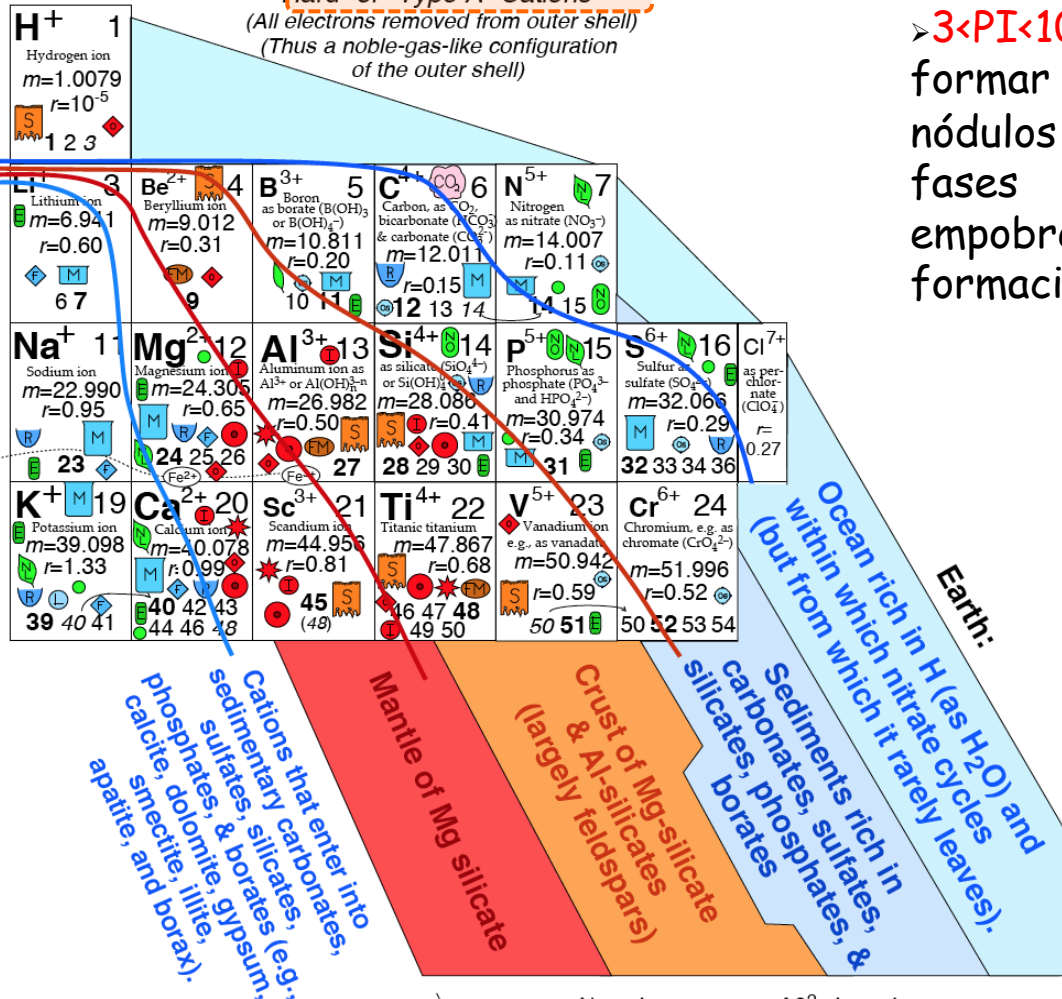
"Hard" or "Type A" Cations

(All electrons removed from outer shell)
(Thus a noble-gas-like configuration of the outer shell)

Contoured values of ionic potential (charge ÷ radius):

36
12
4
2

Where Fe^{2+} and Fe^{3+} would fall if they were hard cations



Note the presence of O^{2-} throughout

➤ $3 < \text{PI} < 10$: cationes compactos tienden a formar óxidos, concentrarse en suelos y nódulos ferromagnesianos, entrar en fases ígneas tempranas y quedar empobrecidos en el manto durante la formación de la corteza

➤ Esta misma franja de cationes "compactos" forma parte de los óxidos con mayor temperatura de fusión, menor solubilidad y mayor dureza.



fcfm

Ingeniería de Minas
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Y MATEMÁTICAS UNIVERSIDAD
DE CHILE

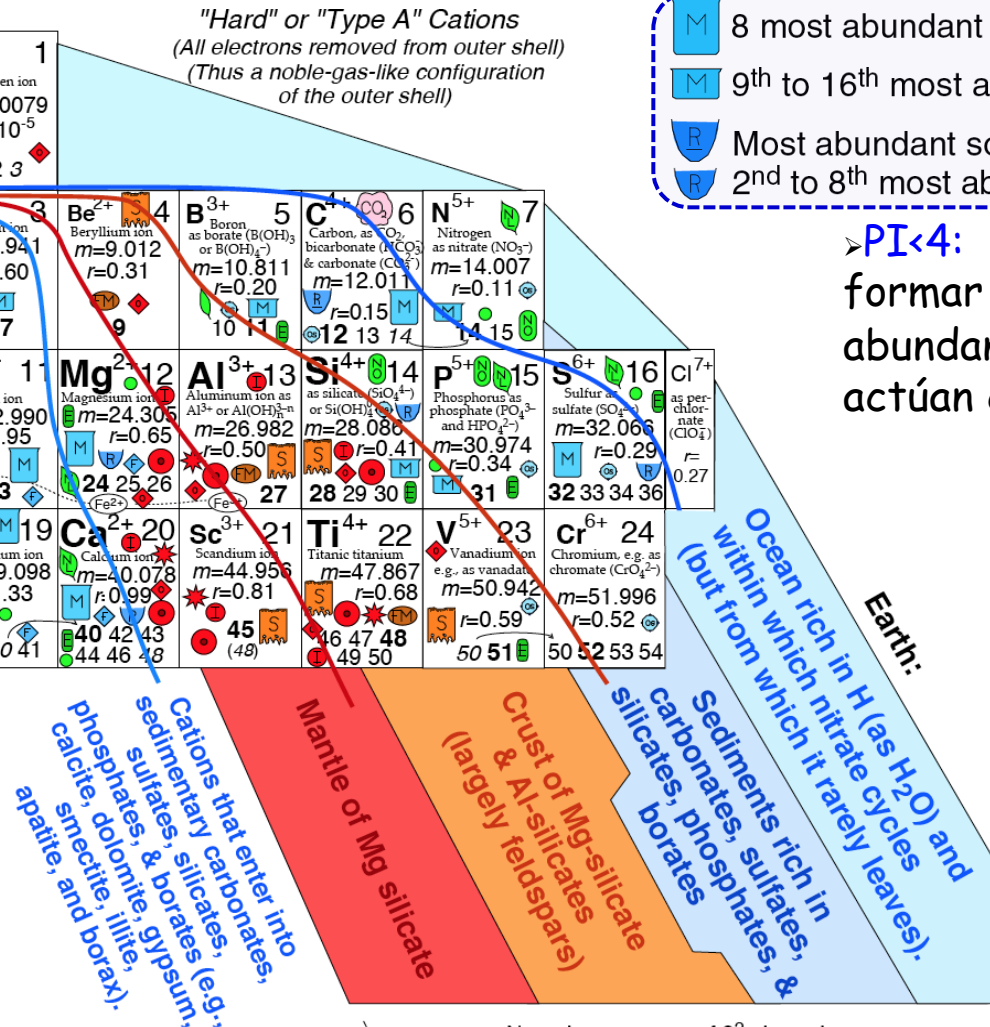
ions that enter later phases in igneous rocks because of their large size (mostly "large-ion lithophiles")

- Solutes that can be limiting nutrients in the oceans
- Macronutrient solutes on land Micronutrient solutes on land
- Ions essential to the nutrition of at least some vertebrates

Contoured values of ionic potential (charge ÷ radius):

36
12
4
2

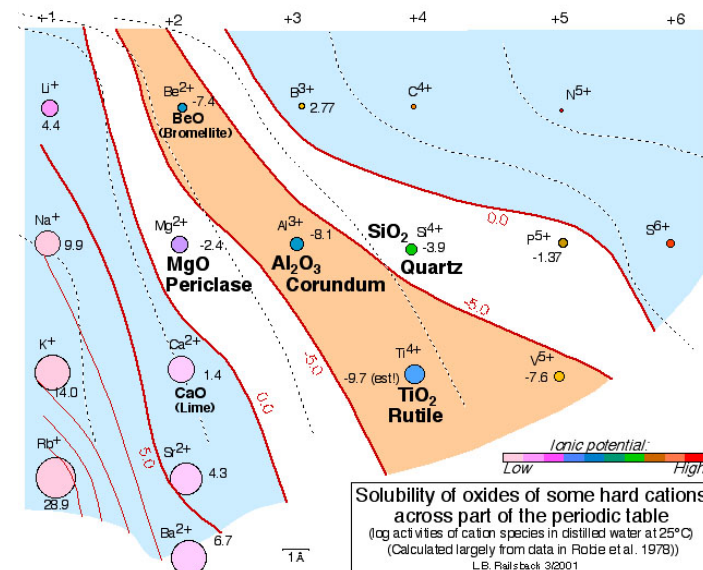
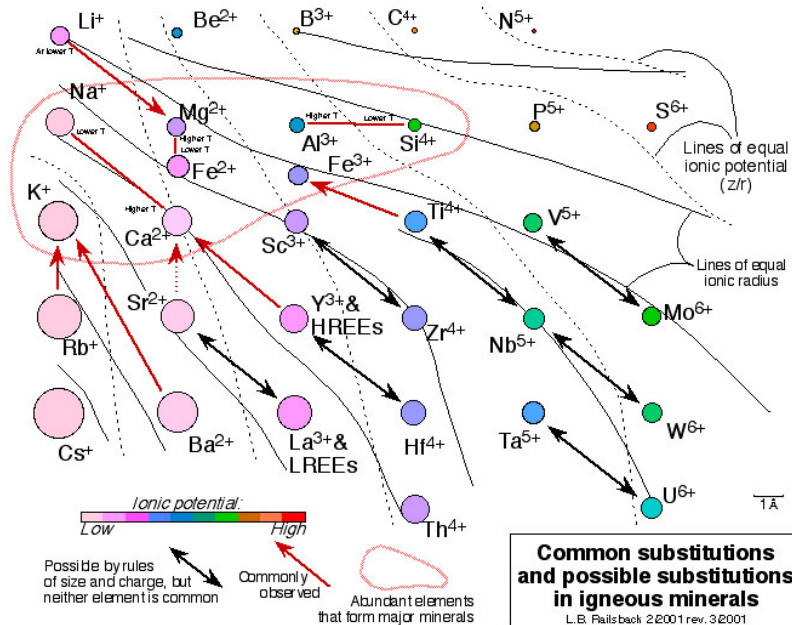
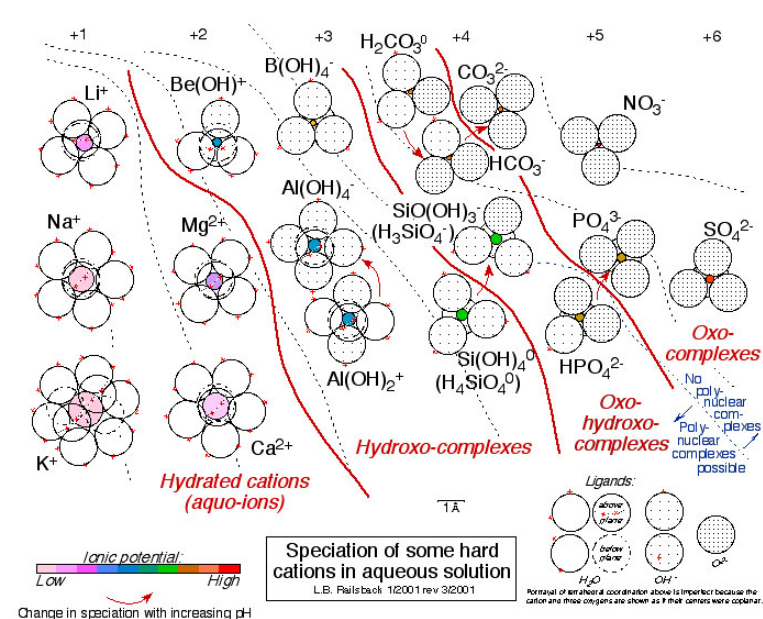
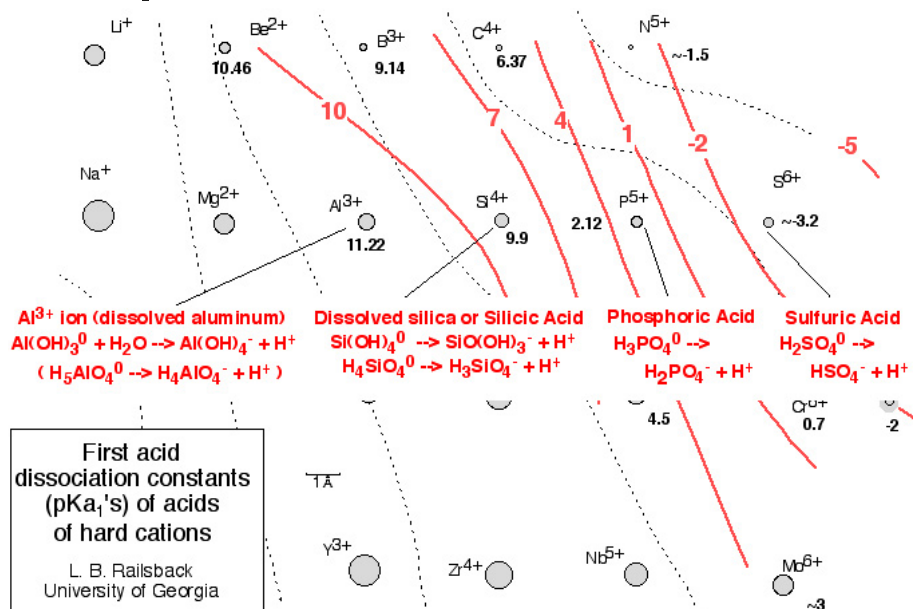
Where Fe²⁺ and Fe³⁺ would fall if they were hard cations

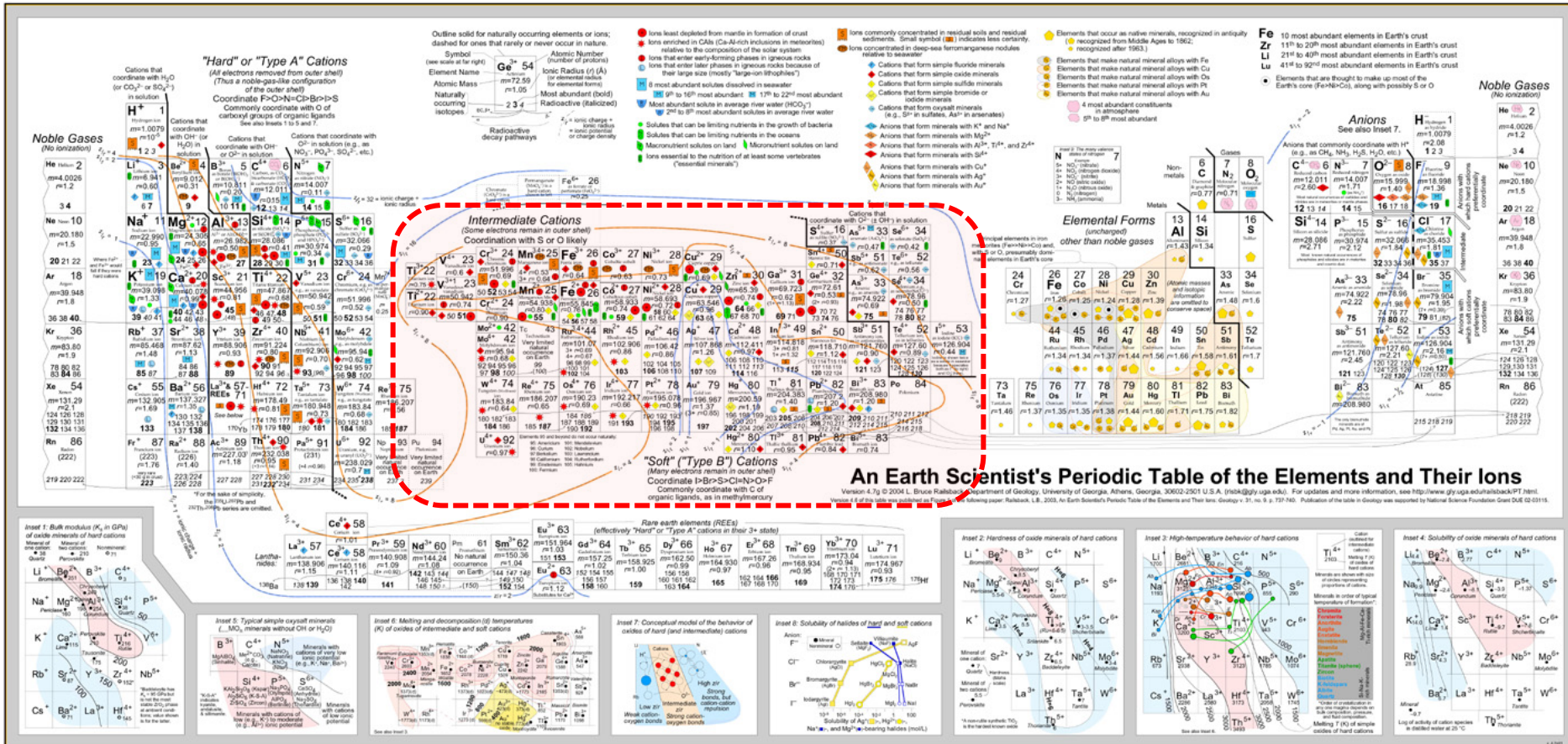


- 8 most abundant solutes dissolved in seawater
- 9th to 16th most abundant
- 17th to 22nd most abundant
- Most abundant solute in average river water (HCO₃⁻)
- 2nd to 8th most abundant solutes in average river water

PI < 4: cationes compactos tienden a formar fluoruros, incluyen iones abundantes en ríos y océanos e iones que actúan como nutrientes esenciales.

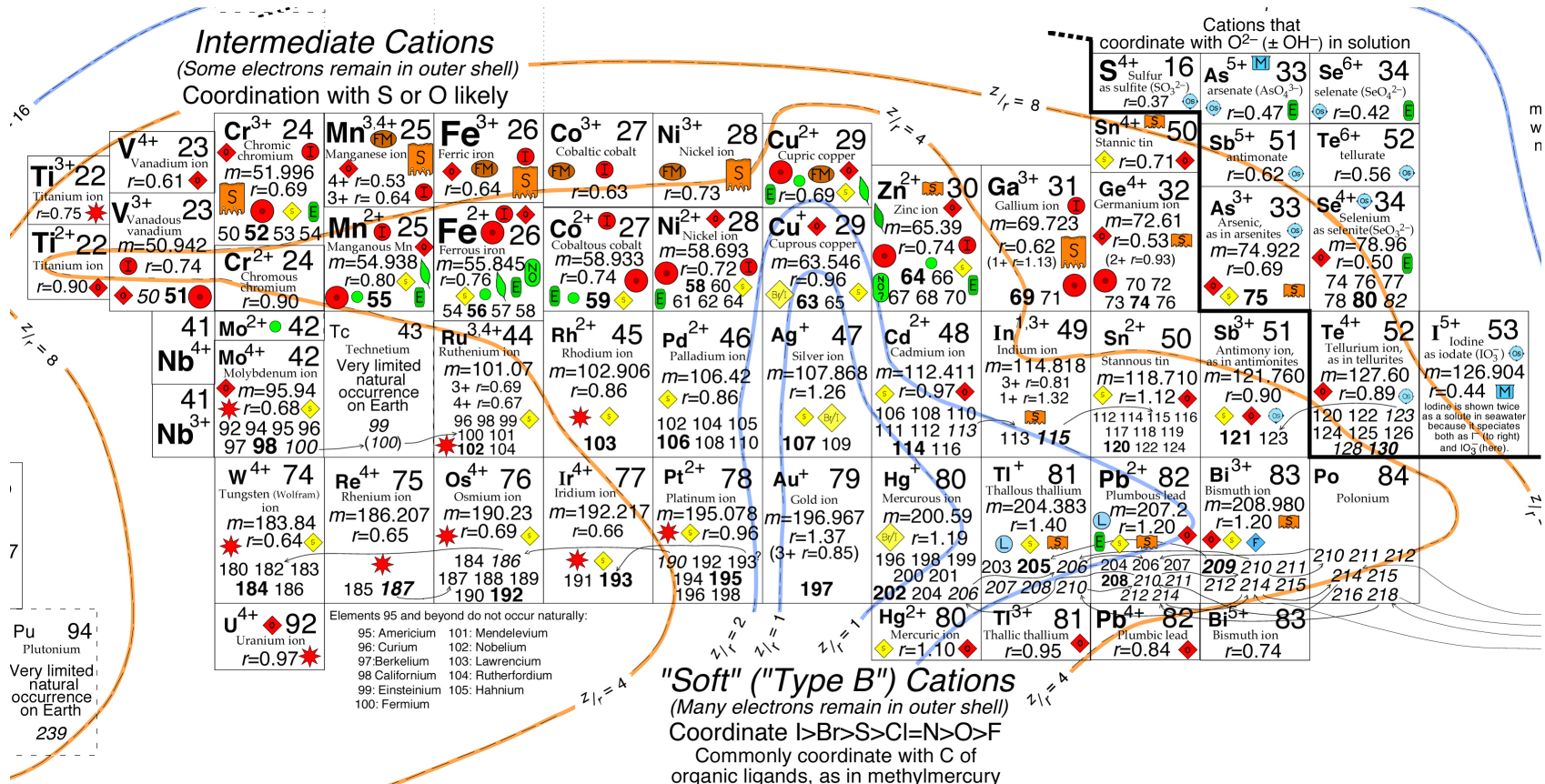
PI > 8: cationes compactos tienden a formar oxisales (como sulfatos y arseniatos), incluyen iones abundantes en aguas marinas e iones que actúan como nutrientes esenciales.

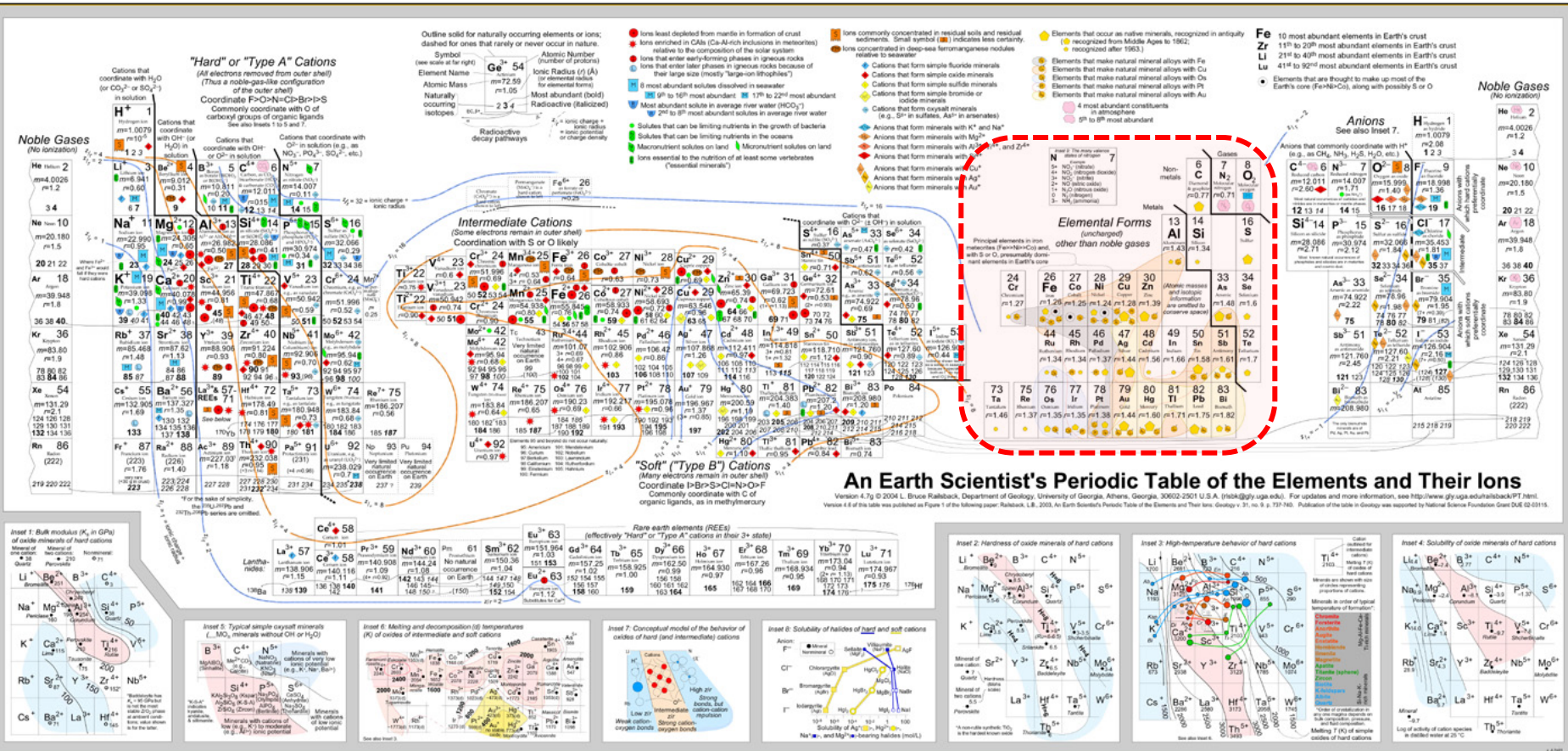




- ♦ Cations that form simple fluoride minerals
- ♦ Cations that form simple oxide minerals
- ♦ Cations that form simple sulfide minerals
- ♦ Cations that form simple bromide or iodide minerals
- ♦ Cations that form oxysalt minerals (e.g., S^{6+} in sulfates, As^{5+} in arsenates)

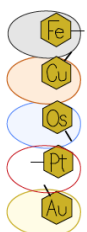
- ♦ Anions that form minerals with Ag^+
- ♦ Anions that form minerals with Au^+
- ♦ Anions that form minerals with K^+ and Na^+
- ♦ Anions that form minerals with Mg^{2+}
- ♦ Anions that form minerals with Al^{3+} , Ti^{4+} , and Zr^{4+}
- ♦ Anions that form minerals with Si^{4+}





An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions

Version 4.7g © 2004 L. Bruce Ralabek, Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia, 30602-2501 U.S.A. (lbr@uga.edu). For updates and more information, see <http://www.uga.edu/ralabek/PPT.html>.
 Version 4.7g of this table was published as Figure 1 of the following paper: Ralabek, L.B., 2003, An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions, *Geology*, v. 31, no. 3, p. 137-140. Publication of the table in *Geology* was supported by National Science Foundation Grant DUE 01-21515.



Elements that make natural mineral alloys with Fe
 Elements that make natural mineral alloys with Cu
 Elements that make natural mineral alloys with Os
 Elements that make natural mineral alloys with Pt
 Elements that make natural mineral alloys with Au

Elements that occur as native minerals, recognized in antiquity

- () recognized from Middle Ages to 1862;
- ) recognized after 1963.)

Principal elements in iron meteorites (Fe>>Ni>>Co) and, with S or O, presumably dominant elements in Earth's core

Elemental Forms (uncharged) other than noble gases

										1 H ₂ Molecular hydrogen									
										6 C Diamond & graphite <i>r</i> =0.77	7 N ₂ Molecular nitrogen	8 O ₂ Molecular oxygen							
										13 Al Aluminum <i>r</i> =1.43	14 Si Silicon <i>r</i> =1.34	16 S Sulfur							
										24 Cr Chromium <i>r</i> =1.27	26 Fe Iron <i>r</i> =1.26	27 Co Cobalt <i>r</i> =1.25	28 Ni Nickel <i>r</i> =1.24	29 Cu Copper <i>r</i> =1.28	30 Zn Zinc <i>r</i> =1.39	33 As Arsenic <i>r</i> =1.48	34 Se Selenium <i>r</i> =1.6		
										44 Ru Ruthenium <i>r</i> =1.34	45 Rh Rhodium <i>r</i> =1.34	46 Pd Palladium <i>r</i> =1.37	47 Ag Silver <i>r</i> =1.44	48 Cd Cadmium <i>r</i> =1.56	49 In Indium <i>r</i> =1.66	50 Sn Tin <i>r</i> =1.58	51 Sb Antimony <i>r</i> =1.61	52 Te Tellurium <i>r</i> =1.7	
										73 Ta Tantalum <i>r</i> =1.46	75 Re Rhenium <i>r</i> =1.37	76 Os Osmium <i>r</i> =1.35	77 Ir Iridium <i>r</i> =1.35	78 Pt Platinum <i>r</i> =1.38	79 Au Gold <i>r</i> =1.44	80 Hg Mercury <i>r</i> =1.60	81 Tl Thallium <i>r</i> =1.71	82 Pb Lead <i>r</i> =1.75	83 Bi Bismuth <i>r</i> =1.82



-  Cations that form simple fluoride minerals
-  Cations that form simple oxide minerals
-  Cations that form simple sulfide minerals
-  Cations that form simple bromide or iodide minerals
-  Cations that form oxysalt minerals (e.g., S^{6+} in sulfates, As^{5+} in arsenates)
-  Anions that form minerals with Ag^+
-  Anions that form minerals with Au^+
-  Anions that form minerals with K^+ and Na^+
-  Anions that form minerals with Mg^{2+}
-  Anions that form minerals with Al^{3+} , Ti^{4+} , and Zr^{4+}
-  Anions that form minerals with Si^{4+}

Anions
See also Inset 7.

Anions that commonly coordinate with H^+
(e.g., as CH_4 , NH_3 , H_2S , H_2O , etc.)

C⁴⁻ 6 Reduced carbon $m=12.011$ $r=2.60$ 		N³⁻ 7 Reduced nitrogen $m=14.007$ $r=1.71$  (as NH_4^+) Most natural occurrences of carbides and nitrides are in meteorites or mantle phases.		O²⁻ 8 Oxygen as oxide $m=15.999$ $r=1.40$   		F⁻ 9 Fluorine as fluoride $m=18.998$ $r=1.36$  	
Si⁴⁻ 14 Silicon as silicide $m=28.086$ $r=2.71$		P³⁻ 15 Phosphorus as phosphide $m=30.974$ $r=2.12$		S²⁻ 16 Sulfur as sulfide $m=32.066$ $r=1.84$   		Cl⁻ 17 Chlorine as chloride $m=35.453$ $r=1.81$  	
As³⁻ 33 Arsenic as arsenide $m=74.922$ $r=2.22$ 		Se²⁻ 34 Selenium as selenide $m=78.96$ $r=1.98$  		Br⁻ 35 Bromine as bromide $m=79.904$ $r=1.95$ (7+ $r=0.39$) 		I⁻ 53 Iodine as iodide $m=126.904$ $r=2.16$ (7+ $r=0.50$)  	
Sb³⁻ 51 Antimony as antimonide $m=121.760$ $r=2.45$ 		Te²⁻ 52 Tellurium as telluride $m=127.60$ $r=2.21$  		At 85 Astatine $m=210$ $r=2.10$ 		Bi²⁻ 83 Bismuth as bismuthide $m=208.980$ $r=2.10$ 	

Noble Gases
(No ionization)

He 2 Helium $m=4.0026$ $r=1.2$	
Ne 10 Neon $m=20.180$ $r=1.5$	
Ar 18 Argon $m=39.948$ $r=1.8$	
Kr 36 Krypton $m=83.80$ $r=1.9$	
Xe 54 Xenon $m=131.29$ $r=2.1$	
Rn 86 Radon (222)	

Anions with which hard cations preferentially coordinate

Intermediate

Anions with which soft cations preferentially coordinate

$z/r = -2$

$z/r = -1$

APÉNDICE 3

Unidades de concentración (1)

- **Dos sistemáticas distintas:**

- En función de la forma en la que se expresa la concentración de solutos. Se distinguen dos sistemas de unidades:

- las unidades de masa o de peso: toman como referencia los gramos de soluto presentes en el agua; y
- las unidades molares o molales: toman como referencia el número de moles de soluto.

- En función del marco al que se refieren las cantidades de los solutos:

- respecto a un volumen de disolución (unidades de masa por unidad de volumen); o
- respecto a una masa de disolución o solvente (unidades de masa por unidad de masa).

Unidades de concentración (2)

- **Unidades de masa:**

- La mayoría de los análisis de agua se expresan en términos de la masa contenida en un litro de disolución (mg/L, µg/L, ng/L):

$$\text{mg/L} = \frac{\text{masa de soluto (mg)}}{\text{volumen de disolución (L)}}$$

- O bien como masa de soluto en un kilo de disolución mg/kg. A esta expresión también se la conoce como partes por millón (ppm):

$$\text{mg/kg} = \frac{\text{masa de soluto (mg)}}{\text{masa de disolución (kg)}}$$

- Estas dos unidades están relacionadas a través de la densidad de la disolución (ρ) o de la masa por unidad de volumen.

Unidades de concentración (3)

- El factor de conversión entre mg/L y mg/kg es:

$$\frac{\text{mg}}{\text{kg}} (ppm) = \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1}{\rho} \left(\frac{\text{L}}{\text{kg}} \right)$$

- Dado que la densidad de muchas aguas naturales está próxima a 1 kg/L, una buena aproximación en esos casos es considerar ambas unidades como numéricamente iguales.
- Para algunos componentes de las aguas naturales puede haber ambigüedades que pueden ocasionar problemas si no se tienen en cuenta.

Unidades de masa o peso: Ejemplo (1)

La concentración de aniones como NO_3^- (o SO_4^{2-}) puede expresarse de dos formas:

- como masa de ión NO_3^- (indicada, simplemente como concentración de NO_3^-) o
 - como masa de nitrógeno (referida como NO_3^- -N).
- **Conversión de una forma de expresión a otra:**
- Si se considera una concentración de 50 mg/l de ión NO_3^- se está expresando la masa de una molécula que tiene un peso (molecular) de 62.
 - Si se desea expresar esa concentración como masa de nitrógeno (NO_3^- -N) hay que tener presente que ahora esa magnitud va a referirse a un elemento (N) con un peso atómico de 14.

Unidades de masa o peso: Ejemplo (2)

- La conversión se realizará mediante una simple regla de tres en la que al final se obtendrá que:

$$\left\{ \begin{array}{l} 62(PM_{NO_3^-}) \rightarrow 50mg / L \\ 14(PA_N) \rightarrow xmg / L \end{array} \right\}$$

$$50 \text{ mg} / L \text{ NO}_3^- \cdot \frac{14}{62} = 11.3 \text{ mg} / L \text{ NO}_3^- - N$$

- **Las dos concentraciones obtenidas son equivalentes:**
 - La única diferencia es la masa de elemento o ión a la que hacen referencia.
 - Pero las magnitudes numéricas son sensiblemente distintas y al manejar o comparar análisis químicos de aguas es necesario fijarse en la forma de expresión utilizada para estos aniones y evitar problemas de interpretación.

Unidades de concentración (6)

- **Molaridad (M)=moles de soluto/litro de disolución**
- **Molalidad (m)=moles de soluto/kg de solvente**
- **Conversión de m a M**
 - Tener en cuenta 2 cosas:
 - los moles por litro de disolución (molaridad) pueden transformarse a moles por kg de disolución a través de la densidad de la disolución (kg/l).
 - los moles/kg de disolución no representan la molalidad, ya que esta unidad se encuentra definida respecto a un kg de solvente y no de disolución: hay que saber la cantidad de ambos.

■ Equivalentes y Normalidad

- Equivalentes (eq) son similares a los moles, pero tienen en cuenta la carga del ion. Sólo tienen sentido para iones cargados.
- Por ejemplo:
 - $0.002 \text{ mol/L of Ca}^{2+} = 0.004 \text{ eq/L Ca}^{2+}$;
 - $0.001 \text{ mol/L of Na}^{+} = 0.001 \text{ eq/L Na}^{+}$; y
 - $0.003 \text{ mol/L La}^{3+} = 0.009 \text{ eq/L La}^{3+}$.
- Normalidad (N) es otro nombre por el que se conoce a la unidad de eq/L.
- Dos parámetros importantes que se expresan en estas unidades son la ALCALINIDAD Y LA DUREZA.

Conversión a moles y equivalentes

Ejemplo

Según la tabla periódica el peso atómico del S 32 es y el del O es 16.
Por lo tanto una molécula de sulfato SO_4 tiene un peso molecular de $32 + (4 \times 16) = 96$.

Si el laboratorio reporta 40 mg/L de sulfato calculamos su concentración en **moles** mediante una regla de tres simple

96 g de sulfato ----- 1 mol

0,040 g ----- $x = 4.16667 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0.41666 \text{ mmol}$

El equivalente químico es la concentración molar dividida por la carga eléctrica del ion

En este caso $0.41666 \text{ mmol/L} \div 2 = 0.208 \text{ meq/L}$

LAS REACCIONES QUIMICAS OCURREN DE EQUIVALENTE A EQUIVALENTE