

Metales pesados en el sistema Lerma-Chapala: distribución y migración

Anne M. Hansen

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, CNA

Para conocer los niveles de contaminación y la dinámica de las sustancias tóxicas en el sistema Lerma-Chapala, es necesario realizar diferentes actividades: muestreos en campo, medición de los niveles de contaminación, caracterización del sistema, estudios en laboratorio, modelado, interpretación y aplicación de los resultados. La metodología empleada permite extrapolar los resultados de laboratorio al sistema estudiado.

El sistema Lerma-Chapala comprende al lago de Chapala como destino final del río Lerma, que tiene una longitud de más de 700 km y una cuenca tributaria de aproximadamente 54 000 km². En la actualidad, el incremento en la actividad económica de la cuenca y su crecimiento demográfico y urbano han motivado un elevado nivel del aprovechamiento de los recursos hidráulicos, alterando las condiciones naturales de los cauces y generando problemas de contaminación. Las fuentes de contaminación en la cuenca se pueden dividir en agrícolas, urbanas e industriales. La población en la cuenca es de casi 8 millones de habitantes y las fuentes de empleo son industrias de diversos giros como son la química, petrolera, peletera, lechera, alimentaria, maderera, así como granjas porcícolas, ganaderas, avícolas y la agricultura de más de 750 000 hectáreas.

El lago de Chapala es un cuerpo de agua somero y turbio, con una gran cantidad de sedimentos en suspensión. Estos sedimentos inhiben la penetración de luz y, por tanto, la producción fotosintética. El viento juega un papel importante en la resuspensión de los sedimentos arcillosos.

La baja productividad del sistema, junto con una nula estratificación, dan como resultado contenidos bajos de materia orgánica, ya que los *detritos* se descomponen fácilmente con la presencia de oxígeno disuelto en la columna de agua. Por esto, es de especial importancia considerar el efecto de los sedimentos mineralógicos sobre la migración de los contaminantes en el sistema.

Es esencial conocer las especies químicas de los contaminantes en aguas y sedimentos, para entender su comportamiento biogeoquímico. La manera de lograrlo es mediante la aplicación de modelos. Este procedimiento requiere de varios pasos: 1) buscar las constantes termodinámicas de buena calidad; 2) realizar investigación experimental para obtener los datos faltantes; 3) verificar analíticamente el modelo. A partir de los datos experimentales de la interacción de cadmio y plomo con los sedimentos, se puede hacer una verificación cuantitativa del modelo.

Los cálculos de especiación química en la interfase agua-sedimento y en solución demuestran el potencial predictivo que tienen los modelos de coordinación superficial en sistemas que varían desde aguas fluviales y lacustres hasta sistemas marinos.

Antecedentes

Hasta la fecha no existen predicciones ni conocimientos adecuados de la evolución de los contaminantes descargados en ríos y lagos. Los modelos hidrodinámicos calculan el transporte de sustancias "conservativas", es decir, las que no participan en procesos químicos ni biológicos. En ocasiones, los modelos de transporte incluyen "constantes de decaimiento" o "constantes de distribución", que son descripciones empíricas de todos los procesos químicos y biológicos como función

de tiempo y en condiciones de equilibrio, respectivamente.

Los estudios tradicionales de "especiación química" en sedimentos mediante técnicas de extracción selectiva tienen cierto valor aunque muy pocos extractores, o tal vez ninguno, remueven los metales de un solo componente a la vez (Luoma y Bryan, 1981). Por otro lado, existen modelos cuantitativos que describen la adsorción en superficies mineralógicas muy bien definidas. Aquí se ha adaptado uno de estos modelos (el modelo Hydraql-TLM) (Papelis *et al.*, 1988) para describir la adsorción de metales pesados en sistemas de múltiples minerales como los que se encuentran en los sedimentos del río Lerma y el lago de Chapala.

Objetivos

Contribuir a la solución del problema de contaminación del sistema Lerma-Chapala, a través del análisis y la predicción de los patrones migratorios de los contaminantes, incluyendo el efecto de adsorción en los sedimentos. Para esto se desarrolló trabajo experimental y de modelación numérica, a fin de conocer el comportamiento de la migración de algunos metales pesados seleccionados (plomo, cadmio, cromo y zinc) en el lago de Chapala y el río Lerma.

Metodología

Para conocer la dinámica de la adsorción de las sustancias tóxicas en las superficies mineralógicas del lago de Chapala, se realizaron las siguientes actividades:

- Muestreo en campo de agua y sedimento.
- Medición de los metales pesados.
- Caracterización del sistema (identificación de los minerales más abundantes y cuantificación del área superficial disponible para la adsorción de los contaminantes). Se determinó la distribución de los poros intraparticulares como función de su diámetro en las partículas sedimentarias. Este parámetro es importante en la evaluación de la "desaparición" de los contaminantes como función del tiempo, debido a los fenómenos de transporte de masas interno.
- Revisión de los parámetros de calidad del agua, con la finalidad de conocer las variaciones que presentan en el sistema y así diseñar los estudios experimentales y de modelado.

- Estudios de laboratorio para conocer el efecto de la presencia de sedimentos suspendidos y depositados sobre la migración de contaminantes bajo las variaciones encontradas de calidad del agua (inciso 4). La realización de trabajos experimentales incluye estudios tanto de la cinética como del sistema en equilibrio.
- Modelación numérica. Se simuló los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio con modelos químicos que incluyen el efecto de los sólidos disueltos y la presencia de los sedimentos, con el propósito de calibrar los modelos. Conociendo las características del sistema (incisos 3 y 4) pudo predecirse el comportamiento de los contaminantes bajo diferentes condiciones ambientales.

Niveles de metales pesados en el lago de Chapala

Los metales pesados en la columna de agua en el lago de Chapala se encuentran en concentraciones relativamente bajas, si se comparan con de otros cuerpos de agua (Hansen, 1991). Por otro lado, las concentraciones de metales en los sedimentos son elevadas, en especial para el zinc, el cromo, el cadmio, el mercurio y el plomo. Los valores presentados en el cuadro 1 son los promedios encontrados en 10 estaciones distribuidas en el lago. El máximo nivel encontrado se indica entre paréntesis. En el mismo cuadro se comparan dichos valores con los contenidos de metales pesados en los sedimentos de lagos de diferentes sitios geográficos.

Experimentos de adsorción

Las curvas de adsorción de plomo, cadmio, zinc y cromo en los sedimentos suspendidos en diferentes electrolitos, se obtuvieron como función del pH de la solución. Los sedimentos utilizados para estos experimentos se seleccionaron según sus

1. Concentraciones de metales pesados en sedimentos ($\mu\text{g/g}$)

Metal	Constanza*	Michigan*	Chapala**	Wisconsin*	Washington*	Erie*
Zinc	124 (380)	120 (317)	107 (170)	15 (92)	60 (230)	7 (42)
Cromo	50 (153)	77 (85)	88 (96)	7 (49)	-	13 (42)
Níquel	50 (55)	44 (54)	59 (65)	34 (50)	-	40 (95)
Cobre	30 (34)	44 (75)	46 (68)	22 (268)	15 (50)	18 (59)
Plomo	19 (52)	40 (145)	64.5 (170)	14 (124)	20 (400)	-
Arsénico	-	11 (22)	9.5 (18.8)	2 (51)	10 (200)	0.6 (3.2)
Mercurio	0.2 (0.8)	0.04 (0.2)	8.4 (21)	0.24 (1.12)	0.1 (1.0)	0.004 (4.5)
Cadmio	0.21 (0.68)	-	7.1 (10)	2.5 (4.6)	-	0.14 (2.4)
Plata	-	-	0.5 (1)	-	-	-
Selenio	-	-	5.1 (8)	-	-	-

* Förstner y Wittman, 1979 **Hansen, 1991

características físicas y mineralógicas, de manera que representen las variaciones encontradas en el sistema. En el cuadro 2 se resumen las características de los sedimentos empleados en los experimentos de adsorción.

Bajo las condiciones experimentales se encontró que un alto porcentaje de los metales era adsorbido en los sedimentos aun con valores bajos de pH. Los sedimentos del río Lerma adsorbían el 100% del plomo a valores de pH tan bajos como 4 cuando el contenido de sólidos disueltos era bajo (véase ilustración 1). 0.01M *NaCl* corresponde a valores típicos para ríos y lagos mientras que 0.1M *NaCl* es un valor intermedio que se podría encontrar en los estuarios. El contenido de sólidos disueltos tendría que aumentar a valores correspondientes al encontrar agua de mar (0.7M *NaCl*) para que el 20% del plomo se encontrara en forma disuelta a un pH 4. Por otro lado, en el río Lerma se registraron valores de pH por arriba de 6, con lo que todo el plomo se encontraba asociado al sedimento.

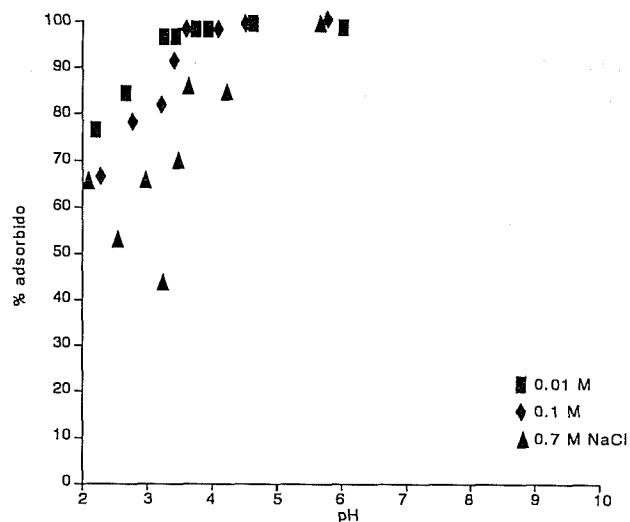
El mismo experimento con sedimentos del lago de Chapala mostró ejes de adsorción desplazados aproximadamente una unidad hacia mayor pH, como se puede observar en la ilustración 2. También aquí el 100% del plomo se encontraba adsorbido a los valores de pH registrados en el lago (7-8).

En los experimentos efectuados con plomo así como con los otros metales, se observa una fuerte dependencia de la adsorción con el contenido de sólidos disueltos del sistema (véanse ilustraciones 3-6). Esto indica que los metales se adsorben como "complejos de esfera exterior". En este tipo de adsorción, los metales se ligan a los sedimentos con uniones relativamente débiles, a distancias comparables con el tamaño de una molécula de agua. Las uniones formadas pueden ser reversibles bajo ciertas condiciones, como por ejemplo, aumentos en la acidez, en el contenido de sólidos

2. Caracterización física y mineralógica de los sedimentos

Sedimento	Chapala (centro del lago)	Lerma (puente Maltaraña)
Profundidad muestreo	12 m	4 m
Area superficial	130 (m ² /g)	21 (m ² /g)
Area poros < 48 Å	67%	
Volumen poros < 48 Å	45%	
Mineralogía	illita montmorillonita cristobalita caolinita albita	cuarzo albita microcline illita caolinita
Materia orgánica	1.14 %	

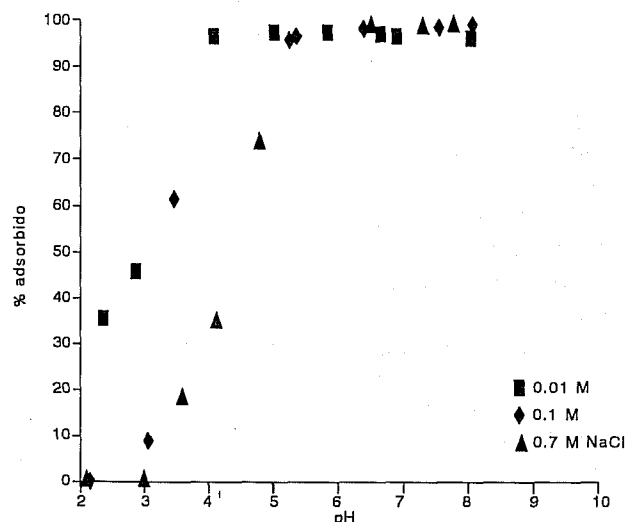
1. Adsorción de plomo en sedimentos del río Lerma (15 g/l sólido suspendido, pPb = 6)



disueltos o en el contenido de materia orgánica disuelta en el sistema. De esa manera, el metal adsorbido podría llegar a "desadsorberse" y pasar de nuevo a la fase acuosa bajo ciertas condiciones que favorecen en este fenómeno.

La pendiente del eje de adsorción permitió estimar la estequiometría de las reacciones químicas que participaron en el proceso (formación de complejos con grupos de adsorción en la superficie de los sedimentos). Las curvas de cadmio con sedimentos del río Lerma (véase ilustración 3) van desde 0 a 100% en intervalos de pH de 2 a 3 unidades, mientras que para el lago de Chapala, el intervalo se expande sobre 5 unidades de pH (véase ilustración 4).

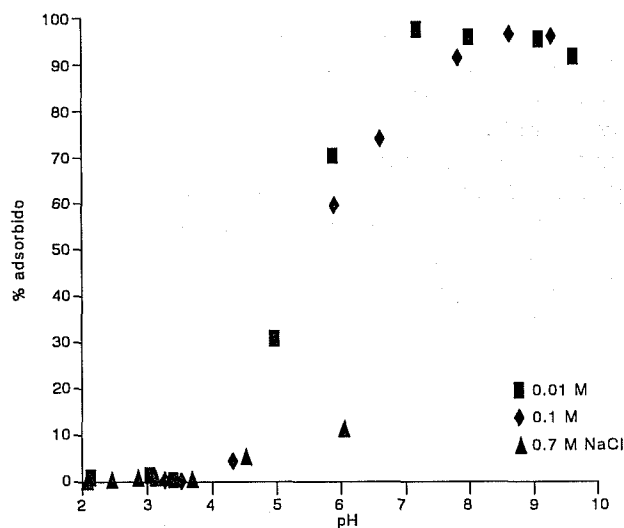
2. Adsorción de plomo en sedimentos del lago Chapala (3 g/l sólido suspendido, pPb = 6)



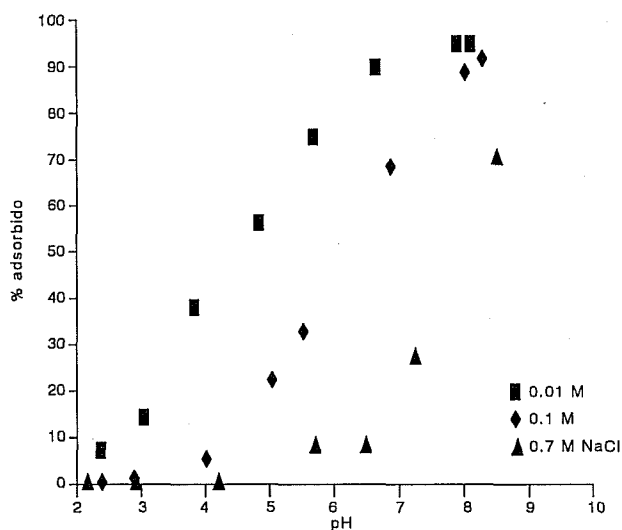
La adsorción de zinc ocurre a valores de pH mucho más altos comparada con la adsorción de plomo (aproximadamente 2 unidades de pH) como se puede observar en las ilustraciones 5 y 6. Por otro lado, la dependencia del contenido de sólidos disueltos sobre la adsorción es mucho más marcada para el cadmio que para el plomo y el zinc.

El cromo se encuentra en diferentes estados de oxidación. La forma más tóxica y de mayor probabilidad en las descargas al río Lerma, es el estado hexavalente. Los resultados experimentales representados en la ilustración 7 se obtuvieron con cromo en forma de cromato, que al contrario de los demás metales, tiene carga negativa.

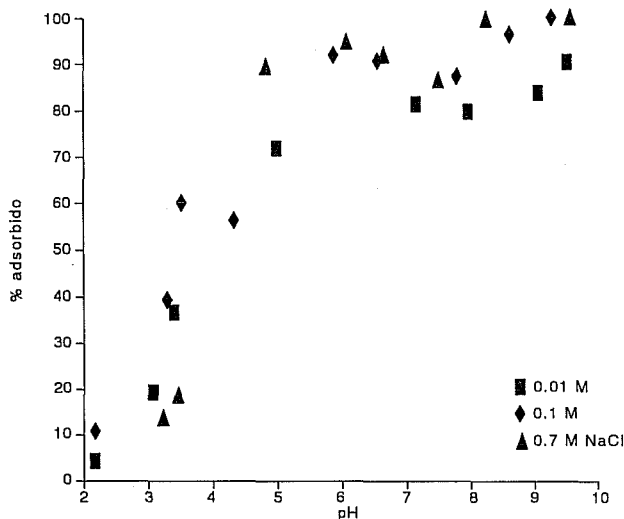
3. Adsorción de cadmio en sedimentos del río Lerma (15 g/l sólido, pCd = 6)



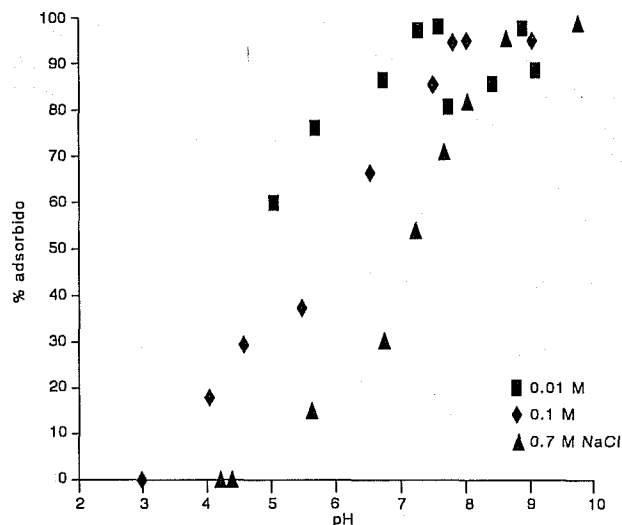
4. Adsorción de cadmio en el lago Chapala (3 g/l sedimento suspendido, pCd = 6)



5. Adsorción de zinc en sedimentos del río Lerma (15 g/l sólido suspendido, pZn = 6)

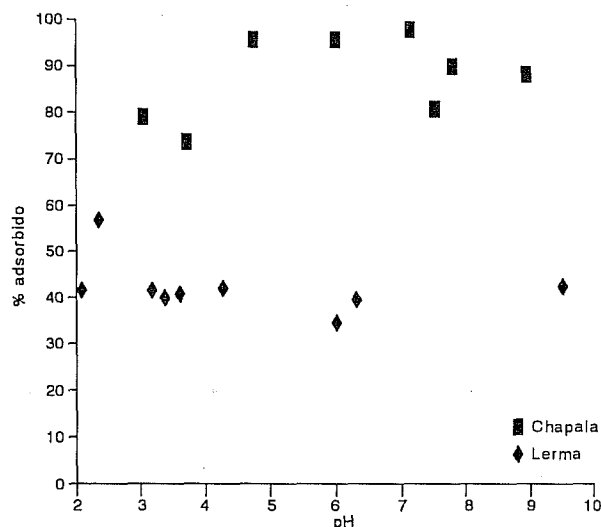


6. Adsorción de zinc en sedimentos del lago Chapala (3 g/l sólido suspendido, pZn = 6)



El proceso de adsorción está compuesto por: 1) un fenómeno electrostático que permite al metal acercarse a la superficie mineralógica y 2) un fenómeno químico mediante el cual se forman las uniones de adsorción. Como el cromato tiene carga negativa, se esperarían curvas de adsorción que disminuirán a mayor pH, como imágenes de espejo de las curvas obtenidas para el plomo, cadmio y zinc. Sin embargo, los sedimentos contienen minerales de hierro que no están completamente oxidados (hematita). Como el cromato es un oxidante muy fuerte, puede oxidar la hematita y convertirse en cromo (III), que es un catión con carga positiva, igual que los demás metales estudiados. El cromo (III) se adsorbió fuertemente en todo el intervalo de pH estudiado.

7. Adsorción de cromo en sedimentos del río Lerma y lago de Chapala ($pCrO_4^{2-1} = 6$), área de adsorción = 120 m²/l



En la ilustración 7 se observa que la adsorción del cromo no muestra ninguna dependencia del pH en el intervalo estudiado experimentalmente. A diferencia del comportamiento de los demás metales, alrededor del 90% del cromo se adsorbe en los sedimentos del lago de Chapala, con un pH 2-9, mientras que en los sedimentos del río Lerma, el 40% del cromo se encuentra en forma adsorbida en el mismo intervalo de pH.

Modelado geoquímico

En el laboratorio se realizaron mediciones de plomo libre como función de pH en tres diferentes sistemas: a) agua filtrada del lago de Chapala, b) agua del lago de Chapala sin filtrar y c) 10⁻²M KNO₃, con el fin de conocer la influencia tanto de la composición electrolítica del agua del lago como la presencia de sedimentos suspendidos sobre el contenido de plomo libre (Pb^{2+}) en el sistema. La metodología experimental detallada así como los resultados de los experimentos han sido descritos y analizados en detalle por Gelover y Hansen (1992). La concentración de los sitios de adsorción se calculó como el inverso de la pendiente de una curva obtenida por saturación sucesiva con cobre. Este método ha sido descrito por Van den Berg y Kramer (1979) y empleado por Hansen et al., (1990) y Gelover y Hansen (1992).

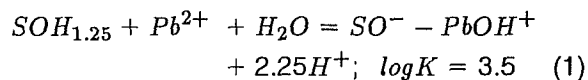
Es importante mencionar que el electrodo selectivo de plomo únicamente mide el que se encuentra como plomo libre (Pb^{2+}). Otras formas del plomo en equilibrio termodinámico con el Pb^{2+} no se miden directamente sino que se pueden calcular conociendo sus constantes de formación

y la concentración del plomo total y/o del plomo libre.

Los resultados fueron simulados con el programa de especiación química Hydraql (Papelis et al., 1988). Este programa tiene la ventaja de que describe la especiación química tanto en el agua como la adsorción en los sedimentos. Fue alimentado con la composición de la fase acuosa que se detalla en el cuadro 3.

La diferencia entre las curvas obtenidas para las aguas del lago de Chapala y el agua filtrada del lago de Chapala representa el plomo adsorbido en sedimentos retenidos por el filtro Millipore de 0.45 μ , mientras la diferencia entre las curvas obtenidas en agua filtrada y 0.01M KNO₃, representa las formas químicas del plomo en solución diferentes al Pb^{2+} .

Las simulaciones de los datos experimentales se realizaron en forma independiente. Se tomaron los resultados de la caracterización del sistema (véase cuadro 3) para alimentar los archivos de entrada del programa. Se realizaron varias corridas del modelo para ajustar la curva del agua del lago de Chapala, incluyendo la adsorción en sedimentos suspendidos. Los parámetros que se variaron fueron: la constante de adsorción y la estequiometría de protones de la reacción de adsorción:

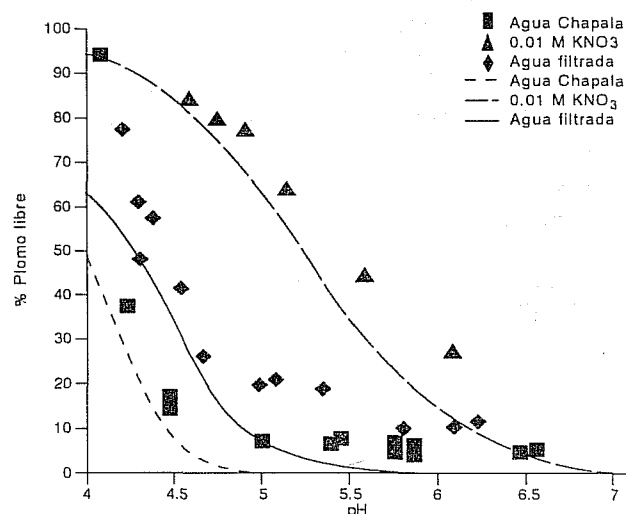


La estequiometría de los protones se refleja en la pendiente de la curva de plomo libre versus pH, mientras que la constante de adsorción determina la posición de la curva respecto al pH del sistema. Tomando en cuenta las variaciones de todos los parámetros, a la vez se obtuvo la curva que se aprecia en la ilustración 8 para el agua del lago

3. Composición del sistema estudiado

Componente	Concentración (M)
Plomo	4.82×10^{-6}
Sodio	5.16×10^{-3}
Potasio	2.76×10^{-4}
Calcio	1.38×10^{-3}
Magnesio	1.45×10^{-3}
Carbonato	6.00×10^{-4}
Cloruro	6.90×10^{-3}
Amonio	1.67×10^{-5}
Nitrato	3.23×10^{-5}
Fosfato	9.47×10^{-6}
Sulfato	8.93×10^{-4}
Sitios de adsorción	2.00×10^{-5}

8. Plomo libre como función de pH



Los resultados experimentales se presentan con símbolos y las simulaciones numéricas con líneas

de Chapala. En ella se puede observar que los resultados experimentales para el agua filtrada del lago de Chapala se asemejan mucho a los obtenidos para el agua sin filtrar. La única forma de explicar este comportamiento fue asumiendo que 25% de los sitios de adsorción permaneciera en solución aún después de haber filtrado por filtros Millipore de 0.45 μ .

La disminución en contenido de plomo libre en 0.01M KNO₃ al aumentar el pH del sistema, se debe principalmente a la formación de complejos de hidróxido de plomo en solución ($PbOH^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$ y Pb_2OH^{3+}), de los cuales el primero es el de mayor importancia. Estos compuestos actúan igual que los sitios superficiales de adsorción como grupos anfotéricos (pueden perder o ganar protones) y su formación y/o disociación depende del pH del sistema.

Los resultados aquí presentados, tanto los experimentales como los simulados con el modelo químico Hydraql, muestran la importancia de los sedimentos suspendidos en el transporte de metales pesados en el lago de Chapala. Aun cuando se trabajó con concentraciones 1000 veces mayores a los niveles naturales de plomo, se encontró que desde un pH 5, sólo el 5% del plomo se encuentra como plomo libre. A valores de pH abajo de 4.5, las especies $PbCl^+$ y $PbSO_4$ alcanzan valores desde 1 al 10%, pero arriba de este valor (pH 4.5), empiezan a dominar las formas de plomo adsorbidas, llegando a ser la especie más importante desde un pH de 4.2.

Los experimentos de plomo en agua filtrada indican que por lo menos el 25% del plomo adsorbido en los sedimentos suspendidos de lago

de Chapala, se encuentra asociado a los sólidos que pasan por el filtro Millipore de 0.45 (equivalente a la fracción coloidal del sistema). Debido a la menor concentración de sitios de adsorción después de pasar por el filtro Millipore de 0.45 μ , la presencia de la especie hidrolítica, $PbOH^+$, llega a representar el 6% del plomo total a pH 4.5. En 0.01M KNO₃, esta especie se vuelve aún más importante porque no existe la competencia con los sitios de adsorción debido a su ausencia en este sistema.

Conclusiones

Los sedimentos finos del lago de Chapala actúan como trampas eficientes para la remoción de los metales pesados tóxicos de la columna de agua. Estos sedimentos están constituidos por minerales arcillosos con presencia de agregados de óxidos e hidróxidos de hierro que fácilmente remueven los metales de la solución al sedimento. De esta manera, se obtienen los altos niveles de metales en la fase sólida del sistema. Es una tarea difícil predecir el impacto de los metales unidos a las partículas sobre el ecosistema. Esto se debe a la diferente disponibilidad a la biota, según el tipo de sitios de adsorción donde se encuentra unido el metal.

Existen pocos intentos cuantitativos para describir la partición de los metales pesados y otros contaminantes entre el agua y los sedimentos. La tecnología aquí empleada para estudiar la dinámica de los contaminantes en el sistema Lerma-Chapala, permite predecir la migración de las sustancias tóxicas y su peligro de toxicidad basados tanto en su acumulación como en su especiación química.

Junto con el modelado de transporte hidrodinámico y de los sedimentos, el modelado geoquímico permite conocer la dinámica de las interacciones de los contaminantes con los diferentes componentes del sistema, como función de las características físicas y mineralógicas de los sedimentos y de las variaciones en los parámetros de calidad del agua.

Referencias

- Förstner, U. y G. T. W. Wittmann. *Metal pollution in the aquatic environment*, Springer — Verlag, Berlín Heidelberg, 1979.
- Gelover S., S. y A. M. Hansen. "Adsorción de plomo en sedimento suspendido del lago de Chapala". Aceptado para publicación en las *Memorias del VIII Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 1992.

- Hansen, A. M., J. O. Leckie, E. F. Mandelli y R. S. Altmann. "Cu(II)–Organic Interactions in the Surface Waters of Three Mexican Coastal Lagoons", *Env. Sci. and Technol.*, 24, 5, 683–688, 1990.
- Hansen, A. M. "Caracterización de sedimentos del río Lerma y lago de Chapala". Informe Técnico # 4 del Proyecto SH-9101: Control de la Contaminación del Sistema Lerma-Chapala, IMTA, 1991.
- Luoma, S. N. y G. W. Bryan. "A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants", *Sci. Total Environ.*, 17: 165–196, 1981.
- Papelis, C., Hayes, K. F. y Leckie, J. O. *HYDRAQL: A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface*, Tech. Rep. 306, Dept. of Civil Eng. Stanford University, Stanford, CA., 1988.
- Van de Berg, C. M. G. y J. R. Kramer. "Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide", *Anal. Chim. Acta*, 106, 103–120, 1979.