

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANLOGICAS

MODELADO DE ADSORCION DE Sr y Cs
y SU INTERACCION PARTICULA-AGUA
EN EL GRADIENTE SALINO



T E S I S

que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

presenta:

VICENTE ORTEGA LARA

Ensenada, Baja California, Diciembre de 1994.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS

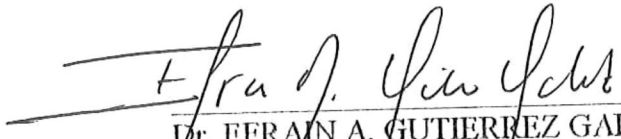
MODELADO DE ADSORCION DE Sr y Cs
y SU INTERACCION PARTICULA-AGUA
EN EL GRADIENTE SALINO

Tesis de Maestría

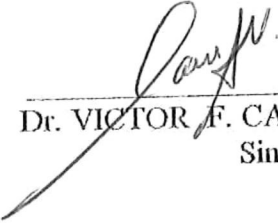
en Oceanografía Costera

Presenta

VICENTE ORTEGA LARA


Dr. EFRAIN A. GUTIERREZ GALINDO
Director de Tesis


Dr. ALBERTO R. ZIRINO WEISS
Sinodal


Dr. VICTOR F. CAMACHO IBAR
Sinodal

Ensenada, Baja California, Diciembre de 1994

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Comisión Nacional de Agua y Agencia Internacional de Energía Atómica por las facilidades y apoyo económico para la realización de esta tesis.

A la Dra. Anne M. Hansen por su colaboración y comentarios en la realización de esta tesis. Gracias por su amistad

A mis sinodales Dr. Efraim A. Gutierrez-Galindo, Dr. Alberto R. Zirino Weiss y al Dr. Victor E. Camacho Ibar por su tiempo, comentarios y aportaciones dedicadas a esta tesis

A las técnico laboratoristas C. Eloina Rueda y Sarai Villanueva por su apoyo en laboratorio

	VI
INDICE	PAGINA
1. INTRODUCCION	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Adsorción en Sedimentos	4
2.2 Modelos de Adsorción en Superficies Sedimentarias	8
2.2.1 Modelos de Equilibrio Químico	8
2.2.2 Modelos Cinéticos	10
2.3 Química Ambiental de Sr y Cs	14
2.4 Objetivos	16
2.5 Hipotesis	17
3. MATERIALES Y METODOS	18
3.1 Origen de los Sedimentos	18
3.2 Caracterización de los Sedimentos	19
3.2.1 Densidad de Sitios Superficiales	19
3.3 Estudios Cinéticos y de Equilibrio	21
3.3.1 Técnica de Dilución Isotópica	22
3.3.2 Estudios Cinéticos de Adsorción y Desadsorción	23
3.3.3 Estudios de Equilibrio Químico	24
4. RESULTADOS Y DISCUSION	26
4.1 Características de los Sedimentos	26
4.2 Estroncio	28
4.2.1 Cinética	28
4.2.1.1 Efecto de sólidos disueltos	28
4.2.1.2 Desadsorción	31
4.2.2 Equilibrio Químico	31
4.2.2.1 Efecto de sólidos disueltos	33
4.2.2.2 Efecto del sedimento en suspendedos	37
4.2.3 Modelado de Equilibrio Químico	39
4.3 Cesio	45
4.3.1 Cinética	45
4.3.1.1 Efecto de sólidos disueltos	46
4.3.1.2 Desadsorción	49
4.3.2 Equilibrio Químico	53
4.3.2.1 Efecto de sólidos disueltos	53
4.3.2.2 Efecto de sólidos suspendidos	57
4.3.3 Modelado Cinético	58

	INDICE	VII PAGINA
5. CONCLUSIONES		62
6. BIBLIOGRAFIA		64

LISTA DE TABLAS

VIII

	PAGINA
Tabla 1.- Constantes de acidez superficial y punto de carga cero para diferentes minerales (Schindler y Stumm, 1987).	7
Tabla 2.- Características físicas, químicas y mineralógicas de los sedimentos del río Lerma, lago de Chapala y Laguna Verde (Hansen, 1989,1991).	18
Tabla 3.- Superficies de adsorción (SOH moles/l) de Sr y Cs con los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde obtenidas de acuerdo al criterio de Van den Berg y Kremer (1979).	27
Tabla 4.- Concentración química (mol/l) de iones mayores en agua dulce, agua de mar y las concentraciones utilizadas en el modelado de equilibrio químico de Sr.	40
Tabla 5.- Matriz que incluye las reacciones superficiales para la adsorción de Sr con los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde utilizadas en el modelado de tres capas (MTC).	41
Tabla 6.- Constantes de reacción superficial de los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde utilizados en los modelos de equilibrio.	41
Tabla 7.- Coeficientes cinéticos de transferencia de masa-adsorción de la fase rápida (k01) y lenta (K02) y los coeficientes (D1) y (D2) para los modelos de adsorción de Cs en sedimento del río Lerma, lago de Chapala y Laguna Verde.	61

LISTA DE FIGURAS

	PAGINA
Fig. 1.- Diagrama del modelo de tres capas (MTC) que representa las diferentes reacciones superficiales.	10
Fig. 2.- Localización del área de colecta de las muestras de sedimento en la Cuenca Lerma-Chapala.	20
Fig. 3.- Localización del área de colecta de la muestra de sedimento del sitios de Laguna Verde, Ver.	20
Fig. 4.- Cinética de adsorción de Sr en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos disueltos, SOH= 15 g/l, pSr= 5.7.	29
Fig. 5.- Cinética de adsorción de Sr en sedimento de Laguna Verde en función de la cantidad de sólidos disueltos, SOH= 22.5 g/l, pSr= 5.7	29
Fig. 6.- Desadsorción de Sr en sedimento del río Lerma, SOH= 15 g/l, pSr= 5.7.	32
Fig. 7.- Desadsorción de Sr en sedimento de Laguna Verde, SOH= 22.5 g/l, pSr= 5.7.	32
Fig. 8.- Replicas de adsorción de Sr en sedimento del río Lerma (SOH= 15 g/l) y lago de Chapala (SOH= 3 g/l) en función del pH, pSr= 5.7, pNaCl= 1.	34
Fig. 9.- Adsorción de Sr en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos disueltos y pH, SOH= 15 g/l, pSr= 5.7.	36
Fig. 10.- Adsorción de Sr en sedimento de Laguna Verde sin carbonatos, en función de la cantidad de sólidos disueltos y pH, SOH= 22.5 g/l, pSr= 5.7.	36
Fig. 11.- Adsorción de Sr en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos suspendidos y pH, pSr= 5.7, pNaCl= 1.	38
Fig. 12.- Adsorción de Sr en sedimento de laguna Verde sin carbonatos, en función de la cantidad de sólidos suspendidos y pH, pSr= 5.7, pNaCl= 1.	38
Fig. 13.- Modelado de adsorción de Sr para el sedimento del río Lerma.	43
Fig. 14.- Modelado de adsorción de Sr para el sedimento de Laguna Verde.	43

Fig. 15.- Cinética de adsorción de Cs en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos disueltos, SOH= 15 g/l, pCs= 5.7.	47
Fig. 16.- Cinética de adsorción de Cs en sedimento del lago de Chapala en función de la cantidad de sólidos disueltos, SOH= 3 g/l, pCs= 5.7.	47
Fig. 17.- Cinética de adsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde en función de la cantidad de sólidos disueltos, SOH= 22.5 g/l, pCs= 5.7.	50
Fig. 18.- Desadsorción de Cs en sedimento del río Lerma, SOH= 15 g/l, pCs= 5.7.	50
Fig. 19.- Desadsorción de Cs en sedimento del lago de Chapala, SOH= 3 g/l, pCs= 5.7.	52
Fig. 20.- Desadsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde, SOH= 22.5 g/l, pCs= 5.7.	52
Fig. 21.- Replicas de adsorción de Cs en sedimento del río Lerma (15 g/l) y lago de Chapala (3 g/l) en función del pH. pCs= 5.7, pNaCl= 1.	54
Fig. 22.- Adsorción de Cs en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos disueltos y pH, SOH= 15 g/l, pCs= 5.7.	56
Fig. 23.- Adsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde sin carbonatos en función de la cantidad de sólidos disueltos y pH, SOH= 22.5 g/l, pCs= 5.7.	56
Fig. 24.- Adsorción de Cs en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos suspendidos y pH, pCs= 5.7, pNaCl= 1.	59
Fig. 25.- Adsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde sin carbonatos en función de la cantidad de sólidos suspendidos y pH, pCs= 5.7, pNaCl= 1.	59
Fig. 26.- Modelado cinético de adsorción de Cs en sedimento del río Lerma (en agua dulce) y sedimento del lago de Chapala (en agua dulce se representa con cuadros oscuros y en agua de mar con signos de suma), SOH= 15 g/l, pCs= 5.7.	60
Fig. 27.- Modelado cinético de adsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde, SOH= 22.5 g/l, pCs= 5.7.	60

1. INTRODUCCION

En el ciclo hidrológico, las partículas juegan un papel importante en la migración de elementos iónicos. Las partículas regulan la concentración de la mayoría de los elementos reactivos en aguas naturales y son especialmente importantes en aguas dulces; ya que más del 95% de los metales pesados que son transportados del continente al mar se presentan en forma de material particulado (Martin y Whitfield, 1983).

En años recientes ha sido más obvio que las reacciones de solutos con partículas son de fundamental importancia en regular la concentración de solutos de algunos elementos reactivos y que controlan la geoquímica de la mayoría de los elementos (Sigg et al., 1984). El mecanismo de adsorción es uno de los más importantes, quizá el más importante, en regular la migración de iones metálicos en el ciclo hidrológico.

Se han desarrollado distintos modelos de adsorción para describir la migración de diferentes sustancias iónicas a sólidos suspendidos. Los modelos comúnmente utilizados para describir esta adsorción ha sido mediante modelos empíricos: Modelado mediante coeficientes de distribución (K_d) ó modelado con isotermas de adsorción. Los modelos empíricos generan resultados que son aplicables únicamente al sistema que ha sido modelado y no pueden ser extrapolados a otro sistema para hacer predicciones, ya que los valores de K_d no son constantes por haber sido obtenidos considerando únicamente las cantidades relativas que existen en la fase sólida y la solución, bajo ciertas condiciones particulares de sólidos, pH, temperatura, etc.

Recientemente se han desarrollado modelos conceptuales que describen la adsorción de sustancias iónicas mediante modelos de equilibrio. Los modelos conceptuales incluyen a los modelos de coordinación superficial (SCMs) que describen las reacciones de adsorción satisfaciendo el equilibrio químico que existe entre el solvente, soluto y sitios superficiales del sólido. Los SCMs han sido utilizados previamente con modelos de interacción entre fases químicamente bien definidas de solución y sólidos y la información que ha sido generada por estos modelos puede ser extrapolada en un variado intervalo de sistemas (Hayes *et al.*, 1988).

En este estudio se realizó el modelado de adsorción de elementos radiactivos sobre superficies sólidas naturales, con una heterogeneidad de matrices mineralógicas, bajo condiciones acuáticas que varían sus condiciones en solución desde agua dulce a agua de mar. Se seleccionaron los isótopos de Sr y Cs para este estudio ya que estos son generados a través de descargas, ya sean rutinarias o accidentales, de elementos radiactivos al medio ambiente producto de centrales nucleoelectricas o explosiones nucleares. El interés de estudiar estos dos isótopos se debe a que son altamente radiotóxicos y a que tienen tiempo de vida media relativamente largos con 28.1 y 30.2 años respectivamente (Erten *et al.*, 1988; Nilsson *et al.*, 1985).

2. ANTECEDENTES

Los ciclos biogeoquímicos de la mayoría de los elementos son controlados por procesos tales como son intercambio iónico, adsorción-desadsorción, formación de complejos, coagulación, biodegradación, precipitación-disolución, óxido-reducción, hidrólisis, fotólisis, etc.. El proceso predominante pueden variar de elemento a elemento o entre sus diferentes especies químicas. Sin embargo, los procesos que por su escala de tiempo son los más importantes en regular el equilibrio de los elementos entre las fases particulada y disuelta son (Santschi, 1988):

a) La formación de complejos superficiales con partículas suspendidas en la columna de agua de lagos, ríos, estuarios o océano, que controlan la disponibilidad de ciertos elementos como son: Fe, Mn, Co, Pb, Sn, Pa y Th. La formación de complejos superficiales del ión metálico con las superficies sólidas es controlada por el equilibrio químico, la velocidad con la que se lleva a cabo se ven afectado además por procesos cinéticos con duración de 10^{-1} a 10^1 días.

b) La incorporación de elementos esenciales (micronutrientes) durante la fotosíntesis por fitoplancton, que en aguas superficiales que regulan la concentración de elementos tales como: Cu, Zn, Ni, Se, y As con tiempos de duración de 10^{-1} a 10^1 días.

c) Procesos de óxido-reducción, como los que produce la degradación de carbono orgánico por actividad bacteriana en aguas superficiales y sedimentos de fondo. Esta degradación orgánica produce condiciones que modifican la

concentración de iones y nutrientes sensitivos a cambios de potencial como pueden ser: Mn, Co, Cr, U, y V con tiempos de duración de 10^1 a 10^5 dias.

d) La formación de complejos organometalicos mediante reacciones de peptización del carbono orgánico disuelto y coagulación de carbono orgánico particulado.

e) La reconstitución de arcillas en medio marino regulan la concentración de iones en sedimentos que tienen especial afinidad por minerales de arcilla, con tiempos de duración de 10^1 a generalmente mayores de 10^5 dias, con elementos de Si, Al y B.

2.1 Adsorción en Sedimentos

De todos los procesos geoquímicos, las reacciones que ocurren en la interfase partícula-agua son los más importantes en el control de los ciclos de algunos elementos en medios acuáticos poco profundos, como pueden ser lagos, ríos, estuarios y zonas costeras (Santschi P.H., 1988). Se ha observado que la mayor parte de los metales disueltos que se transportan en sistemas acuáticos, bajo condiciones fisicoquímicas naturales, rápidamente se adsorben en el material particulado (Förstner y Wittmann, 1983,).

Entre las variables más importantes que modifican la distribución de distintas especies fisicoquímicas de metales pesados entre las fases disueltas y particulada se encuentran principalmente las reacciones redox, pH y actividad bacteriana (Kester *et al.*, 1986) en aguas superficiales. Se ha observado mediante

estudios experimentales en laboratorio, que la distribución de un elemento pesados entre el material particulado y la solución puede modificarse en un 100% en una borde de dos unidades de pH (Leckie, 1987).

En una zona estuarina donde existe principalmente un gradiente salino agua dulce-agua de mar, las características que producen los mayores cambios en la especiación química de un elemento, a pH y pE constante, son: (1) La diferencia en fuerza iónica, (2) el bajo contenido de superficies adsorbentes en agua de mar, (3) las diferentes concentraciones de los metales traza, (4) las diferentes concentraciones de cationes y aniones mayores, y (5) las altas concentraciones de ligandos orgánicos que comunmente se encuantran en agua dulce (Sibley y Morgan, 1975, citado por Förstner y Wittmann, 1983).

El tamaño de las partículas del sedimento en suspensión son de fundamental importancia en el control sedimentario (que incluye a sus matrices mineralógicas y geoquímicas) y el transporte de nutrientes y contaminantes y las interacciones agua-sedimento (Watting, 1989).

El sedimento, en suspensión o de fondo, tiene un variado número de matrices que pueden influenciar la distribución de iones metálicos en medios acuáticos. Las matrices que mayormente participan en la formación de grandes áreas de adsorción son los minerales de arcilla, los hidróxidos de fierro, los ácidos salicílicos amorfos y los sustancias húmicas. Estas matrices son capaces de adsorber cationes de la solución y liberar cantidades equivalentes de otros cationes.

Cada una de las matrices mineralógicas de los sedimentos presentan una superficies con carga superficial anfoterica dependiente del pH. El pH al cual la superficie sedimentaria tiene una carga de cero (pH_{PCZ}) presenta un valor característico para cada una de las fases mineralógicas de los sedimentos (Tabla 1). A valores de pH por abajo del pH_{PZC} de las superficies mineralógicas del sólido las superficies se encuentran cargadas positivamente, mientras que a valores de pH superiores al pH_{PCZ} de las superficies mineralógicas del sólido las superficies se encuentran cargadas negativamente.

Los sitios más comunes de adsorción en minerales de arcilla son: SiOH^- , SiOH^{2-} y AlOH^- : Usualmente tienen una carga superficial negativa en sistemas acuáticos naturales. Los minerales de arcilla contribuyen relativamente con poco en la capacidad de intercambio de elementos traza en particulas de estuarios y mar (Kester, *et al.*,1986). La principal función de los minerales de arcilla es servir como centros de nucleación de oxihidróxidos de Fe y Mn y materia orgánica.

Los sitios de adsorción de los oxihidróxido de Fe son los grupos FeOH^- . Estos hidróxidos tienden a formar películas delgadas sobre minerales de arcilla (Nilsson, 1985). De todas las matrices sedimentarias, los oxihidróxidos de Fe y Mn recientemente formados son los que contribuyen mayormente en el área superficial del sólido (Kester et al, 1986; Leckie, 1986).

Los matariales orgánicos presentan sitios superficiales de adsorción representados principalmente por radicales OH en grupos carboxilo y fenólico de sustancias orgánicas (Förstner y Wittmann, 1983). Los materiales orgánicos

se representan por polimeros complejos conocidos como ácidos húmicos y fulvicos, exudados de macrofitas y superficies celulares de bacterias y algas (Leckie, 1986).

Tabla 1. Constantes de acidez superficial y punto de carga cero (pH_{PCZ}) para diferentes minerales (Schidler y Stumm, 1987).

GRUPO	SOLIDO	MEDIO IONICO	$\log K_{a1(\text{int})}^s$	$\log K_{a2(\text{int})}^s$	pH_{PCZ}
Al-OH	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.1 M NaClO ₄	7.2	-9.5	8.8
	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.1 M NaClO ₄	7.4	-10	
Al(OH)(OH) ₂		1 M KNO ₃	5.24	-8.08	
Si-OH	SiO ₂ (am)	0.1 M NaClO ₄		-6.8	2
		0.2 M KNO ₃		-6.53	
		1.0 M LiClO ₄		-6.57	
		1.0 M NaClO ₄		-6.71	
		1.0 M CsCl		-5.71	
Ti-OH	TiO ₂				
	Anatasa	3.0 M NaClO ₄	4.98	-7.8	
	rutilo	1.0 M NaClO ₄	4.13	-7.39	
		10 ⁻³ M LiCl	2.75	-9.1	
		10 ⁻² M LiCl	3.25	-8.9	
		0.1 M LiCl	3.6	-8.4	
Zr-OH	ZrO ₂	1.0 M KNO ₃	5.67	-7.91	
Th-OH	ThO ₂	1.0 M NaClO ₄	5.15	-7.9	
Fe-OH	Fe(OH) ₃ (am)	I=0.1	6.6	-9.1	8.8
	$\alpha\text{-FeOOH}$	0.1 M NaClO ₄	6.4	-9.25	
	Goetita				7
Montmorilinita					2.5
MnOH					2.5-4.5
Caolonita-OH	Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄				5.5
CaCO ₃	Calcita				8.1

2.2 Modelos de Adsorción en Superficies Sedimentarias

2.2.1 Modelos de Equilibrio Químico

Uno de los modelos de coordinación superficial (MCS) que describe la adsorción de iones disueltos de fases líquidas sobre superficies sólidas bien caracterizadas es el programa HYDRAQL (Papelis et al., 1988). En este tipo de modelos, las superficies mineralógicas típicas de sistemas acuáticos pueden representarse como grupos hidroxilos, SOH, donde S representa a Si, Al, Fe y Mn además de otros. Los sitios hidroxilos de adsorción pueden ser estimados como cualquier ligando en solución. Sin embargo, existe una diferencia fundamental entre las reacciones de adsorción que ocurren en la interface sólido-solución y las reacciones en solución, lo anterior se debe a la presencia de una interacción electrostática variable entre el adsorbato y la superficie sólida (Sposito, 1984).

Los MCSs representan una alternativa al modelado empírico de la distribución de iones metálicos. Sin embargo, los MCSs que han sido utilizados para describir la interacción entre solutos y superficies sólidas se han realizado en sistemas relativamente simples, donde las superficies sólidas se componen por un material individual (Davis y Leckie, 1987). Las aplicaciones prácticas de los modelos, se han utilizado para describir la interacción de solutos con minerales complejos, en donde la constante de equilibrio aparente es un "promedio" de constantes termodinámicas para cada uno de los complejos superficiales.

El modelo de tres capas (MTC) desarrollado por Leckie (1978) y modificado por Hayes y Leckie (1987), fué el primer modelo de coordinación superficial que permitio calcular la formación de complejos superficiales de esfera interior y exterior para especies aniónicas, catiónicas y solutos neutros sobre superficies sólidas. Este modelo describe a la interface sólido-solución por dos capas de capacitancia (σ y β) constante en la capa interna, seguida de una capa difusa (d) (Fig. 1).

El modelo de tres capas se representa por iones hidrógeno, hidróxilo y los iones adsorbidos específicamente. Los iones adsorbidos en la capa "o" de la superficie sólida se denominan complejos superficiales de esfera interior y contribuyen directamente sobre la carga superficial (σ_0) y el potencial electrostatico (Ψ_0). Los iones adsorbidos en el plano β se denominan complejos superficiales de esfera exterior y contribuyen a la carga superficial (σ_b) y el potencial electrostatico (ψ_b). En la capa difusa "d" se encuentran los iones con adsorción no específica. Las diferentes reacciones de hidrólisis y de complejos superficiales catiónicos y aniónicos superficiales con Sr se observan en la figura 1.

El MTC de la figura 1, requiere de la estimación de un grupo de constantes de reacción superficial para definir las interacciones entre los iones electrostáticos y los sitios superficiales de adsorción anfotéricos definidos como K_{a1} , K_{a2} , K_{Na} , K_{Cl} y K_{Sr} con las capacitancias C_1 y C_2 , que caracterizan las propiedades de la doble capa eléctrica en un sistema electrolítico simple (en este caso con NaCl). Además son necesarias las mediciones de área superficial, S_s (m^2/g) y la estimación de la densidad de sitios superficiales, N_s (sitios/ nm^2).

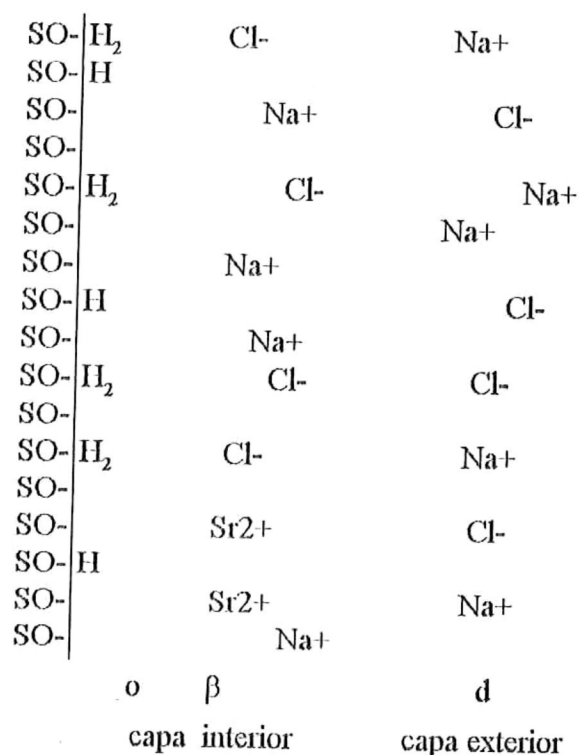


Fig. 1. Diagrama del modelo de tres capas (MTC) que representa las diferentes reacciones superficiales

La precisión en los cálculos con los modelos de tres capas dependen de la calidad de los datos termodinámicos y sobre la selección de los tipos de complejos superficiales. El MTC modificado por Hayes y Leckie (1987), estima la formación de complejos de coordinación superficial (capa "o") además de la formación de pares iónicos (capa β).

2.2.2 Modelos Cinéticos

Los mecanismos que controlan las tasas de adsorción son muy poco conocidos y requieren de un mejor estudio. Por lo general, en los resultados de los estudios de adsorción de iones inorgánicos sobre superficies mineralógicas muestran una cinética de dos fases: (1) Una fase inicial rápida, (2) seguida por un proceso más lento que se lleva a cabo a largo plazo (Benes, *et al.*, 1992;

Hansen y Leckie, 1993). En la fase rápida usualmente se asume que la adsorción es controlada por procesos de difusión del adsorbato a macroporos y superficie externa del adsorbente y que dura algunos minutos en llegar al equilibrio, siempre y cuando la masa del elemento que es transportado de la solución no sea limitante. En la fase lenta se atribuye que los factores que influyen en el mecanismo de adsorción del adsorbato es la difusión en microporos.

La adsorción de los iones metálicos sobre superficies sólidas ha sido interpretado además mediante modelos de transferencia de masa entre los que se encuentran los desarrollados por Lo et al. (1989) y Lo y Leckie (1990). Recientemente Hansen y Leckie(1993) desarrollaron un modelo para describir específicamente la adsorción de cobalto a sedimento marino mediante coeficientes de transferencia de masa para las fases rápida y lenta.

En un sistema perfectamente homogéneo, la velocidad de transferencia de masa debido a la difusión en la película superficial del sólido puede expresarse de la siguiente forma:

$$\Gamma_1 = \frac{1}{W} \frac{d[Me]}{dt} = KmSs([Me] - [Me]_s) \quad (1)$$

donde Γ_1 es la velocidad de transferencia de masa de los iones metálicos a través de la capa difusa en el plano de adsorción (mol/g X día), Km es el coeficiente de transferencia de masa (mol/día), Ss es el área superficial específica (m²/g), W es

la cantidad de sólido en suspensión (g/l), $[Me]$ y $[Me]_s$ son las concentraciones del metal en forma disuelta e interfacial respectivamente.

La reacción estequiométrica de adsorción del ión metálico en la interface sólido-solución puede representarse como:



donde la constante de equilibrio de la adsorción (K_A) es dada por:

$$K_A = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[SOMe][H]}{[SOH][Me]} \quad (3)$$

donde $[SOH]$ representa los sitios de adsorción, $[Me]$ es la concentración del ión metálico, $[SOMe]$ a la cantidad de metal adsorbido y $[H]$ los protones. k_a es la constante de la velocidad de adsorción (1/mol X día), k_d es la constante de la velocidad de desadsorción (1/mol X día).

Cuando el proceso de adsorción es controlado por la difusión en la película del sólido, la adsorción-desadsorción ocurren en condiciones de pseudoequilibrio. Lo et al (1989) demostraron que la razón de esta ecuación puede representarse como:

$$\frac{d[Me]}{dt} = -KmWSs \left\{ \frac{[Me]_{tot} + [Me]_{eq}KA([Me] - [Me]_{eq})}{[Me]_{tot}} - ([Me]_{eq} + [Me]_{eq}KA([Me][Me]_{eq})) \right\} \quad (4)$$

donde $[Me]_{tot}$ y $[Me]_{eq}$ representan las concentraciones inicial y al equilibrio del ión metálico y en solución respectivamente.

Hansen y Leckie (1993) observaron que la ecuación (4) puede ser reducida a:

$$\frac{d[Me]}{dt} = -KmWSS \frac{[Me]_{tot}}{[Me]_{tot} - [Me]_{eq}} ([Me] - [Me]_{eq}) \quad (5)$$

$$= -K_0([Me] - [Me]_{eq}) \quad (6)$$

donde:

$$K_0 = \frac{KmWSS[Me]_{tot}}{[Me]_{tot} - [Me]_{eq}} \quad (7)$$

El transporte de masa externo e interno puede estar controlando los procesos de adsorción del ión metálico en la interface sedimento-electrolito de la fase rápida en la adsorción . Los escenarios del modelo de masa pueden expresarse como:

$$[Me] = D_1 e^{-k_0 t} \quad (8)$$

donde:

$$k_0 = \frac{(k_m + k_i)WSS[Me]_{tot}}{[Me]_{tot} - [Me]_{eq}} \quad (9)$$

y

$$k_0 = \frac{(k_i)WSS[Me]_{tot}}{[Me]_{tot} - [Me]_{eq}} \quad (10)$$

donde S_{se} y S_{si} representan el área superficial externa e interna respectivamente y el valor de S_{si} se encuentra en función de tiempo.

2.3 Química Ambiental de Sr y Cs

El intervalo de concentración de Sr en solución en agua dulce es de 3-1000 $\mu\text{g/l}$ mientras que en agua de mar es de 7000-8500 $\mu\text{g/l}$, ambos intervalos se encuentran tienen un promedio de 70 y 7900 $\mu\text{g/l}$ respectivamente, lo cual cataloga a el Sr como uno de los elementos más abundantes (Nilsson *et al.*, 1985). La concentración de Sr (II) agua de mar es mayor en promedio dos ordenes de magnitud que en agua dulce.

Los cálculos de los tiempos de residencia del Sr(II) en medios acuáticos indica que este se encuentra principalmente en forma libre y su pérdida por sedimentación ocurre como SrCO_3 insoluble, aunque el Sr(II) se adsorbe a partículas de oxihidróxidos de Fe y Mn (Bowen, 1979; Nilsson *et al.*, 1985), pero no en minerales de arcilla (Nilsson *et al.*, 1985).

Los estudios de migración de Cs y Sr en medios acuáticos en general son muy escasos. En estos se han generado dos líneas de investigación: (1) Mediante el seguimiento de lluvias y descargas radiactivas en el ambiente y (2) con estudios experimentales de laboratorio. Gran parte de los estudios realizados sobre el migración de estos dos radioisótopos se ha efectuado en medios dulceacuícolas continentales. Se ha estudiado poco sobre la química de estos dos radioisótopos en medio marino, de tal forma que solo se han reportado concentraciones de estos dos isótopos para una localidad dada (Volchok *et al.*, 1971) o sus razones isotópicas son utilizados para describir el transporte en masas de agua (Levingston, 1987).

La mayoría de los datos existentes sobre la distribución y transporte Sr y Cs radiactivos en ambientes dulceacuícolas observan que la distribución vertical del Sr se correlaciona mejor con las características físicas del suelo, como es la textura (Tyuryntankonova, 1973). Además, del Sr total encontrado en suelos y sedimento, el mayor porcentaje se encuentra débilmente adsorbido, mientras que una pequeña, pero significativa fracción, permanece fuertemente adsorbida, haciendo a esta última fracción no extractable. La porción no extractable se incrementa considerablemente cuando en los sedimentos se presentan altos contenidos de materia orgánica, principalmente como ácido húmico (Taylor, 1968; Jou y Barber, 1970). El porcentaje de Sr que encuentra débilmente adsorbido puede ser liberado hacia la solución por diferentes "mecanismos" como los encontrados en el gradiente salino de una zona estuarina. En los aportes de Sr y Cs por ríos hacia medio marino existen distintos mecanismos que pudieran estar modificando su distribución.

En los estudios de laboratorio con Sr y Cs radiactivo se han utilizado sólidos artificiales bien caracterizados en los que se ha observado el efecto de los electrolitos presentes en solución (Mikhail y Misak, 1988) y el área superficial de las partículas (Kosmulski, 1989) entre otras variables. Además se han utilizado sedimentos de río, con los cuales se han observado los efectos del pH, composición de la fase acuosa, la concentración de Sr y Cs, el tiempo de contacto, la temperatura y la razón volumen/muestra (Benes, 1990; Benes *et al.*, 1992). Sin embargo estos últimos estudios no incluyen modelado de adsorción.

2.4 Objetivos

En este trabajo se desarrollaron experimentos de laboratorio con Sr y Cs radiactivo para observar como el pH, la composición electrolítica y la fuerza iónica, así como la razón sólido-solución, influyen en su distribución entre agua y sedimento.

El propósito de los estudios experimentales fue de utilidad como referencia para estimar las constantes aparentes de adsorción de Sr para los sedimentos de origen natural del río Lerma, de la Cuenca Lerma-Chapala, y sedimento natural de Laguna Verde, sedimento costero del Golfo de México. Estas constantes de adsorción permitieron modelar la adsorción de Sr utilizando superficies sólidas naturales que presentan una heterogeneidad de matrices, bajo condiciones electrolíticas y de fuerza iónica característicos de sistemas dulceacuícolas a marinos.

En el caso del Cs, se observó que existe un efecto cinético en el mecanismo de adsorción sobre las superficies sólidas naturales. Con este ión se determinaron los coeficientes de transferencia de masa para las fases rápida y lenta. Estos coeficientes de adsorción permitieron modelar la adsorción de Cs en diferentes condiciones acuáticas en función de su cinética de adsorción.

El objetivo final para los modelos de equilibrio y cinéticos fue el de obtener una descripción fisicoquímica de la distribución de Sr y Cs entre las fases disuelta y particulada, que nos permitieran hacer una interpretación cuantitativa que producen: a) el efecto de la naturaleza del soluto, b) las

propiedades de la naturaleza adsorbente de las partículas y c) de la química de estos elementos en solución.

2.5 Hipotesis

En la aplicación de modelos de adsorción sobre superficies sólidas se han hecho estimaciones unicamente sobre sustratos sintéticos bien caracterizados, elaborados a partir de un solo tipo de matriz sólida, pero no se han hecho en sedimentos naturales. Los valores de las constantes de adsorción que han sido obtenidas en sustratos sintéticos dependen del tipo de matriz utilizada. Las constantes obtenidas sobre superficies sintéticas pueden diferir a su vez de las constantes que pueden ser estimadas en superficies sólidas naturales ya que estas últimas son una mezcla heterogénea de diferentes matrices.

La estimación de constantes de adsorción de un elemento iónico sobre superficies sólidas naturales, pueden ser utilizadas en modelos conceptuales que pueden describir la adsorción de un elemento en particular en una infinidad de condiciones ambientales simuladas. La estimación de estas constantes de adsorción sobre superficies sólidas naturales es muy posible ya que las distintas matrices de un sedimento presentan grupos funcionales que pueden reaccionar formando complejos superficiales.

3. MATERIALES Y METODOS

3.1. Origen de los Sedimentos

Los sedimentos que han sido utilizados para estos estudios se escogieron debido a que ya se tenía una caracterización previa (Hansen, 1989, 1991) tanto física, química y mineralógicamente para las variables: materia orgánica, carbonatos, mineralogía, área superficial y distribución de poros (Tabla 2).

Los sedimentos provienen de dos distintos sistemas, ambos se localizan en el eje neovolcánico de México. El primer sistema pertenece a un ambiente dulceacuícola en la cuenca Lerma-Chapala. De este sistema se utilizaron dos muestras de sedimento: una perteneciente al río Lerma y otra del lago de Chapala (Fig. 2). El segundo sistema pertenece a un medio ambiente costero marino del Golfo de México. La muestra de sedimento costero marino se colectó

Tabla 2. Características físicas, químicas y mineralógicas de los sedimentos del río Lerma, lago de Chapala y Laguna Verde (Hansen, 1989, 1991).

Características	río Lerma	lago de Chapala	Laguna Verde
Profundidad de colecta	4	12	50
Materia Orgánica (mg/g)	1.14	1.4	0.5
Carbonatos % (p/p)	-	-	20
Area Superficial (m ² /g)	21	130	14
Microporos (d < 50 Å)			
% v/v	55	45	20
% a/a	67	67	60
Meso y Macroporos (d > 50 Å)			
% v/v	45	55	80
% a/a	33	33	40
Mineralogía	cuarzo, albita, microcline ilita, caolinita, magnetita	ilita. cristobalita, caolinita, albita, hematita y clinoclore	cuarzo, calcita, magnetita, minerales arcillosos (ilita, clorita montmorilita y esmecti

aproximadamente a 4 km frente a la descarga de agua de enfriamiento de la central nucleoelectrónica del sitio de Laguna Verde en Veracruz (Fig. 3).

3.2 Caracterización de los sedimentos

3.2.1 Densidad de Sitios Superficiales

La concentración de sitios superficiales (S_{tot} en mol/l), se determinó utilizando el método propuesto por Van den Berg y Kramer (1979). Cada sedimento se tituló con Sr y Cs (10^{-6} a 10^{-4} M). La reacción de adsorción del Sr o Cs con los sedimentos puede representarse de acuerdo a la ecuación (2), en donde la constante de equilibrio de la adsorción es dada por la ecuación (3). La condición de balance de masa para el total de sitios superficiales de adsorción $[S_{tot}]$, se expresa:

$$[S_{tot}] = [SOH] + [SOMe] \quad (11)$$

Sustituyendo la ecuación (3), en la ecuación (11) y acomodando los términos se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{[Me]}{[SOMe]} = \frac{[H]}{[S_{tot}]K} + \frac{[Me]}{[S_{tot}]} \quad (12)$$

Graficando $[M]/[SOMe]$ *versus* $[Me]$ se obtiene una curva donde el inverso de la pendiente es la densidad de sitios superficiales $[S_{tot}]$. La $[S_{tot}]$ fue calculada para Sr y Cs con cada uno de los sedimentos utilizados.



Fig. 2.- Localización del área de colecta de las muestras de sedimento en la cuenca Lerma-Chapala (1 y 2).

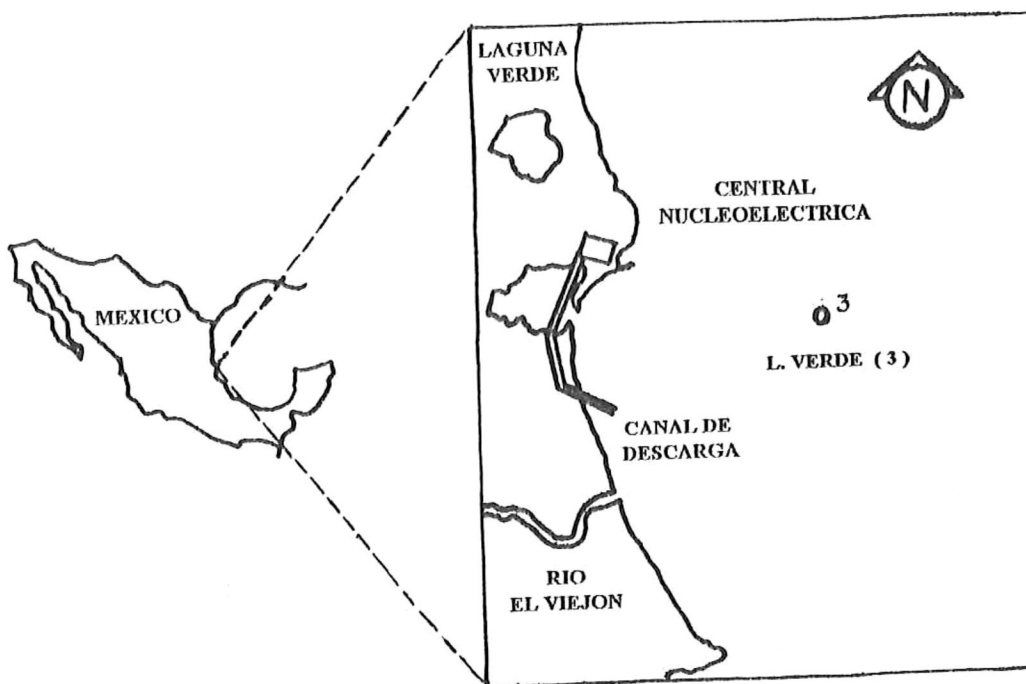


Fig. 3.- Localización del área de colecta de la muestra de sedimento del sitio de Laguna Verde (3).

3.3 Estudios Cinéticos y de Equilibrio Químico

Para describir y predecir los mecanismos y velocidades de partición de Sr y Cs adsorbido a sedimento, se realizaron estudios tanto cinéticos como de equilibrio con agua y sedimento de los sistemas Lerma-Chapala y Laguna Verde. Durante estos estudios se utilizaron concentraciones de área superficial de 315 m²/g para los sedimentos del río Lerma (15 g/l) y Laguna Verde (22.5 g/l), con el propósito de normalizar los resultados de adsorción con esta variable. Con el sedimento del lago de Chapala se utilizaron condiciones de área superficial de 390 m²/g (3g/l).

Durante los estudios cinéticos o de equilibrio se utilizaron de 20-25 tubos de 50 ml. En cada tubo se peso la cantidad equivalente en área superficial de sedimento deseado y se dejó en contacto con 20 ml del electrolito. Los sedimentos se dejaron en contacto con los electrolitos durante 4 días antes de iniciar los experimentos para permitir la perfecta hidratación de sus superficies sólidas. Todos los experimentos se condujeron a temperatura y agitación constante de 25 °C y 100 RPM, respectivamente.

La concentración de Sr y Cs utilizada en los estudios fué de 2×10^{-6} M, con trazas de ¹³⁴Cs y ⁸⁵Sr. La distribución de Sr y Cs entre las fases disuelta y particulada se determinó utilizando la técnica de dilución isotópica. Las mediciones se hicieron en un contador gamma H.P.

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico. Las soluciones se prepararon con agua MilliQ (18.3 mho). El material utilizado fué limpiado con

ácido nítrico al 10 % durante 24 horas y lavado posteriormente con agua desionizada.

3.3.1 Técnica de Dilución Isotópica

La distribución de Cs y Sr entre sedimento y agua se determinó utilizando trazadores radioquímicos (^{134}Cs y ^{85}Sr). La técnica de dilución isotópica se basa en la suposición de que los elementos marcados son químicamente idénticos a los isótopos estables. Sin embargo, la equivalencia en comportamiento químico entre moléculas marcadas y estables es una suposición, cuya certeza depende de un número de factores, incluyendo la masa atómica y el tipo de reacción química estudiada. La magnitud del efecto isotópico sobre las constantes de equilibrio y las velocidades de reacción, disminuye conforme se reduce la diferencia relativa de masa entre el isótopo estable y radiactivo.

Después de transcurrido el tiempo de equilibración, en cada uno de los tubos se midió el pH. Las mediciones de la actividad de la fase líquida se determinó después de centrifugar a 4000 RPM durante 15 minutos. La actividad en el resto de la fracción se determinó agregando 3 gotas de HCl concentrado para liberar el Sr o Cs adsorbido (pH = 2).

La fracción adsorbida de Sr y Cs fué calculada comparando la actividad en el sobrenadante con la actividad total como referencia, según la descripción de Honeyman (1984). La diferencia en la actividad representa la proporción del metal removida de la solución en que:

$$f = 1 - (A_1 - A_b) / (A_{tot} - A_b)$$

donde "f" es la fracción del radionúclido adsorbido y "A" la actividad gamma en cuentas por minuto (cpm). Los subíndices l, tot y b representan la actividad del sobrenadante, total y de fondo respectivamente. Las actividades típicas de fondo para ambos isótopos representaron cuentas menores de 50 cpm.

3.3.2 Estudios Cinéticos de Adsorción y Desadsorción

Se realizaron estudios de adsorción de Cs y Sr con el tiempo como variable, bajo diferentes condiciones de agua-sedimento. En el caso del Sr, los tiempos de duración de los experimentos fueron de 0 a 40 días, mientras que con el Cs fueron de 0 a aproximadamente 20 días. Los electrolitos utilizados como fases líquidas con los sedimentos de los dos sistemas fueron, en orden de menor a mayor fuerza iónica: 0.01 M NaCl < agua dulce natural del lago de Chapala < 0.1 M NaCl < agua del mar natural del Golfo de México < 0.7 M NaCl. El agua dulce del lago de Chapala y el agua de mar del Golfo de México fueron filtradas con filtros Millipore de 0.45 μm antes de utilizarlas en los experimentos.

Las concentraciones de sólidos disueltos totales en condiciones naturales para el agua del lago de Chapala se reportan en el intervalo de 0.18 a 1.325 g/l y una concentración promedio de 0.45 g/l para el período de 1974-1993 (Maya y Hansen, 1994). La concentración de sólidos disueltos totales del agua del lago de Chapala se encuentran en el mismo orden de magnitud que el electrolito de 0.01M NaCl (0.584g/l) y un orden de magnitud por abajo del electrolito de 0.1 M de NaCl (5.843g/l), utilizados durante las condiciones experimentales de estos estudios.

Se realizaron estudios para cuantificar la reversibilidad del proceso de adsorción (desadsorción) de Cs y Sr, incrementando la fuerza iónica de 0.01 a 0.1 M de NaCl, de 0.1 a 0.7 M de NaCl y agua dulce del lago de Chapala a 0.7 M de NaCl, agregando cantidades exactas de NaCl(s). Los tiempos de duración de estos estudios fueron de aproximadamente 20 días, con muestreos con una frecuencia que variaba desde 1 a 4 días..

Basándose en un modelo de transferencia de masa y adsorción, Hansen y Leckie (1993), desarrollaron un modelo de dos fases para describir la incorporación de Co en sedimento costero marino del sistema Laguna Verde. En este estudio, el modelo cinético de dos fases fué utilizado para describir la transferencia de masa de Cs. Se calcularon los coeficientes cinéticos correspondientes a la fase rápida y a la fase lenta, los cuales se relacionan con el transporte de masa externo e interno respectivamente.

3.3.3 Estudios de Equilibrio Químico

En los experimentos de equilibrio químico, los sedimentos de los sistemas Lerma-Chapala y Laguna Verde junto con Sr o Cs con sus respectivos trazadores, fueron suspendidos en diluciones de NaCl de 0.01, 0.1 y 0.7 M y equilibrados durante 4 días para lograr la perfecta hidratación de las superficies sólidas. En los experimentos los carbonatos contenidos en el sedimento de Laguna Verde fueron liberados previamente a los experimentos por adición de HCl diluido y cuidando que el valor de pH del sedimento no estuviera por abajo de 5.0. Además, se realizaron estudios utilizando cantidades de sedimento de 3,

15 y 45 g/l con cada uno de los sedimentos. Los estudios de equilibrio químico incluyeron principalmente el efecto del pH en el intervalo de 2 a 10.

La adsorción de Sr en los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde fue modelada utilizando el programa HYDRAQL, el cual describe la especiación de un elemento en condiciones de equilibrio para sistemas acuáticos simples. El programa HYDRAQL (Papelis *et al.*, 1988) es una versión aumentada del programa MINEQL (Westall *et al.*, 1976), en el se incorporan procesos de adsorción sobre superficies sólidas y se describen a éstos como complejos superficiales. Los complejos superficiales de Sr formados durante la adsorción a las superficies del sedimento, se describen similarmente a las reacciones químicas de complejos en solución.

4. RESULTADOS y DISCUSION

4.1 Características de los Sedimentos

La mineralogía de los sedimentos utilizados en estos estudios, muestran una distribución muy heterogénea en el que influyen un variado número de matrices mineralógicas. El sedimento del río Lerma presentó matrices de: cuarzo, albita, microcline, illita, caolinita y magnetita. Las matrices del sedimento del lago de Chapala fueron de: illita, cristobalita, caolinita, albita, hematita y clinoclore. En el caso del sedimento de Laguna Verde las matrices mineralógicas estuvieron constituidas por: cuarzo, calcita, magnetita y minerales arcillosos como son la illita, clorita, montmorilita y esmectita (Tabla 2).

El contenido de materia orgánica en los tres sedimentos fué mayor para los sistemas de agua dulce, río Lerma y lago de Chapala, en comparación con el sistema marino de Laguna Verde, con concentraciones de 1.14, 1.4 y 0.5 mg/g, respectivamente (Tabla 2). Los carbonatos en las muestras del sedimento de agua dulce no fue detectado, mientras que el sedimento de Laguna Verde presentó un porcentaje del 20 % en peso (Tabla 2).

De los tres sedimentos, el sedimento del lago de Chapala presentó una mayor área superficial específica ($130 \text{ m}^2/\text{g}$), seguido del sedimento del río Lerma ($21 \text{ m}^2/\text{g}$) y finalmente el sedimento de Laguna Verde ($14 \text{ m}^2/\text{g}$). La distribución del área superficial de los sedimentos del río Lerma y lago de Chapala presentaron una misma distribución por tamaño de sedimento, con porcentajes del 67 % del área para microporos (tamaños menores de 50 \AA) y 33% del área para meso y macroporos (tamaños mayores de 50 \AA). En el caso del sedimento de Laguna Verde, el 60 % del área del sedimento se representa

por tamaños menores 50 Å (microporos) y el 40 % restante del área esta representado por tamaños de meso y macroporos (Tabla 2).

La concentración de superficies de adsorción (S_{tot} moles/l) obtenida de acuerdo al método de Van der Berg y Kramer (1979) para los elementos Sr y Cs con los sedimentos del río Lerma, lago de Chapala y Laguna Verde se observan en la Tabla 3. La capacidad de adsorción de Sr y Cs fué muy semejante en los tres tipos de sedimento y se encontró en el orden de 10^{-4} a 10^{-5} moles/l. Con el sedimento del lago de Chapala se obtuvo la capacidad de adsorción de Sr y Cs más semejante de los tres tipos de sedimento. La capacidad de adsorción de Sr fué menor con el sedimento del río Lerma, mientras que el sedimento de Laguna Verde presentó la mayor capacidad para la adsorción de Sr. El sedimento del lago de Chapala tuvo la mayor capacidad de adsorción de Cs y el sedimento de Laguna Verde presento la menor capacidad de adsorción de Cs (Tabla 3).

Tabla 3. Superficies de adsorción (S_{tot} moles/l) de Sr y Cs con los sedimentos del río Lerma, lago de Chapala y Laguna Verde obtenida de acuerdo al método de Van den Berg y Kramer (1979).

SEDIMENTO	Cs	Sr
	S_{tot} (moles/l)	S_{tot} (moles/l)
río Lerma	9.42×10^{-5}	1.17×10^{-4}
lago de Chapala	1.09×10^{-4}	1.56×10^{-4}
Laguna Verde	7.52×10^{-5}	2.47×10^{-4}

4.2 Estroncio

4.2.1. Cinética

La condición de equilibrio durante los estudios cinéticos de adsorción de Sr en los tres tipos de sedimento se alcanzaron en períodos menores a 4 días para todos las condiciones electrolíticas (Figs. 4 y 5). La diferencia en el porcentaje de adsorción de Sr, después llegar al equilibrio, fué de $\pm 3\%$ de adsorción del valor obtenido para las condiciones de equilibrio, excepto para las condiciones del sedimento de Laguna Verde y los electrolitos de 0.1 y 0.7 M de NaCl donde los porcentajes de adsorción variaron en ± 7.6 y 5% respectivamente. Durante los experimentos cinéticos, la diferencia en pH obtenidos para cada una de las condiciones electrolíticas en los tres tipos de sedimento fué de ± 0.5 unidades del valor reportado para cada una de las condiciones electrolíticas (Figs. 4 y 5).

4.2.1.1 Efecto de sólidos disueltos

El efecto de los sólidos disueltos en la adsorción de Sr observó un comportamiento semejantes con los tres sedimentos bajo condiciones electrolíticas iguales (Figs. 4 y 5). Esta adsorción de Sr muestra una dependencia tanto de la concentración del electrolito así como de la composición.

La adsorción de Sr en el sedimento del río Lerma bajo condiciones naturales de agua dulce del lago de Chapala, mostraron que el porcentaje de adsorción se encontró entre las condiciones electrolíticas de 0.01 y 0.1 M de NaCl. En condiciones naturales con agua de mar, el sedimento del río Lerma

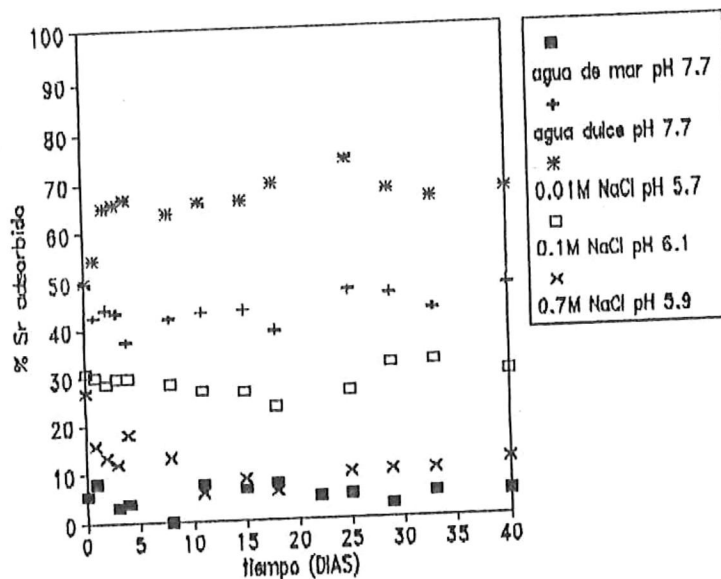


Fig. 4.- Cinética de adsorción de Sr en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos disueltos, SOH= 15 g/l, pSr= 5.7

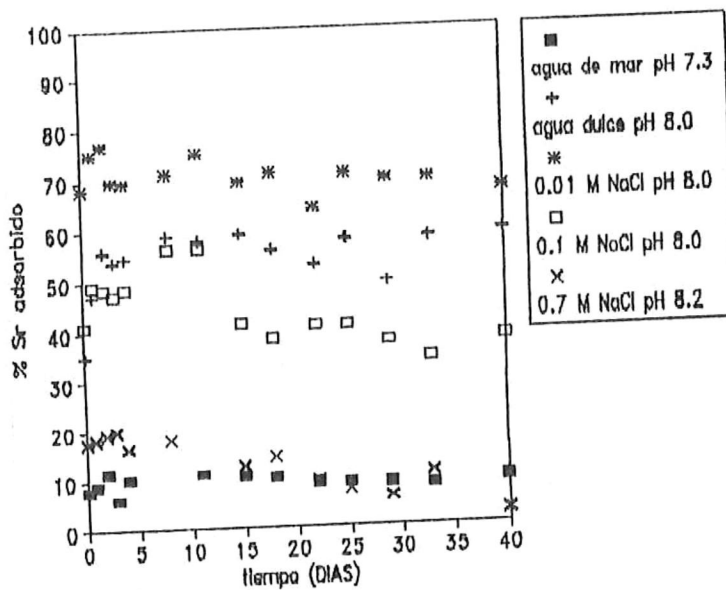


Fig. 5.- Cinética de adsorción de Sr en sedimento de Laguna Verde en función de la cantidad de sólidos disueltos, SOH= 22.5 g/l, pSr= 5.7

mostró porcentajes de adsorción de Sr semejantes con el electrolito de 0.7 M de NaCl. Los porcentajes de adsorción de Sr en el sedimento del río Lerma en condiciones electrolíticas naturales fueron de 43% y menores de 10% para agua dulce y agua de mar, respectivamente (Fig. 4). La adsorción de Sr en sedimento del lago de Chapala fué muy similar a la adsorción en sedimento del río Lerma durante los estudios cinéticos.

La adsorción de Sr en sedimento de Laguna Verde mostró un comportamiento de adsorción semejante al que presentó el sedimento del río Lerma. Sin embargo, en concentraciones de sólidos disueltos de agua dulce, los porcentajes de adsorción de Sr fueron mayores para el sedimento de Laguna Verde. En condiciones naturales, el porcentaje de adsorción de Sr con el sedimento de Laguna Verde fueron de 56 % y menores de 10% para agua dulce y agua de mar, respectivamente (Fig. 5). La adsorción de Sr en el sedimento de Laguna Verde en condiciones de agua dulce fué mayor en un 12 % a la adsorción con los sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala.

Las diferencias en los porcentajes de adsorción de Sr entre los electrolitos de 0.01 y 0.1 M de NaCl *versus* agua de Chapala, estas diferencias dependen de: 1) la competencia de adsorción de Sr en sitios superficiales con cationes mayores que se encuentran presentes en el agua dulce natural, (2) el efecto de la fuerza iónica del sistema y (3) la formación de complejos solubles de Sr con aniones presentes en agua dulce, diferentes a los que se encuentran en las soluciones de NaCl, inhibiendo de esta manera la adsorción de Sr hacia sitios superficiales.

En estudios previos se ha observado un efecto cinético de dos fases en la adsorción de Sr en sedimentos de río (Benes *et al.*, 1992). En estos estudio, la velocidad de la adsorción se lleva en tiempo menores a 100 minutos, sin embargo, durante los estudios de adsorción en sedimento del río Lerma y Laguna Verde se observa que el equilibrio se alcanza para algunas condiciones en períodos de 4 días aproximadamente.

4.2.1.2 Desadsorción

Después de transcurridos 40 días de adsorción de Sr, el proceso de adsorción fué facilmente reversible (desadsorción), en los sedimentos de ambos sistemas, al incrementarse la fuerza iónica de las soluciones electrolíticas (Figs. 6 y 7). Se observa un efecto cinético en la desadsorción, al modificar la concentración de sólidos disueltos de 0.01 a 0.1 M de NaCl con duración de 4 días para los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde. Al modificar la concentración de sólidos disueltos de 0.1 M de NaCl y el de agua dulce a concentraciones de 0.7 M de NaCl la desadsorción ocurre en tiempos menores a 3 horas. El mismo efecto de la facilidad para desasorber Sr de sedimento de río ha sido observado por Benes *et al.*, 1992 y sugieren que el mecanismo más probable de adsorción de Sr en sedimentos sea el intercambio iónico de Sr isotopico con Sr estable.

4.2.2 Equilibrio Químico

Durante los estudios de equilibrio químico se obtuvieron réplicas de la adsorción de Sr para los sedimentos del río Lerma y lago de Chapala con el

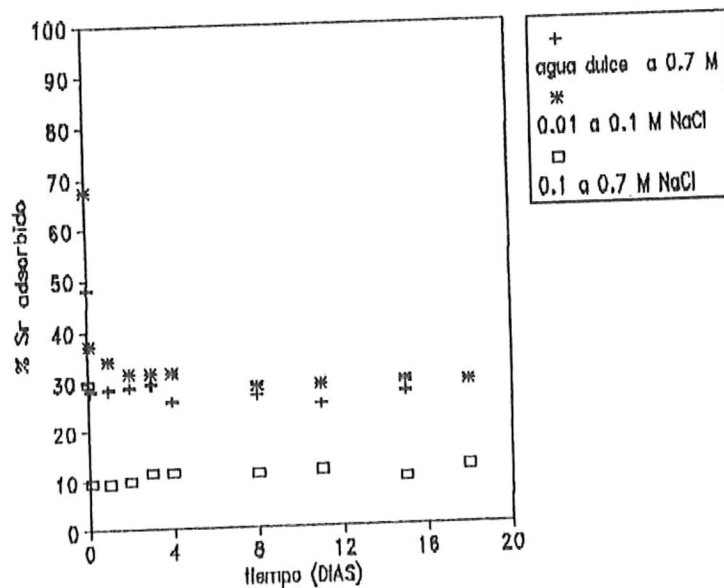


Fig. 6.- Desadsorción de Sr en sedimento del río Lerma,
SOH= 15 g/l, pSr= 5.7

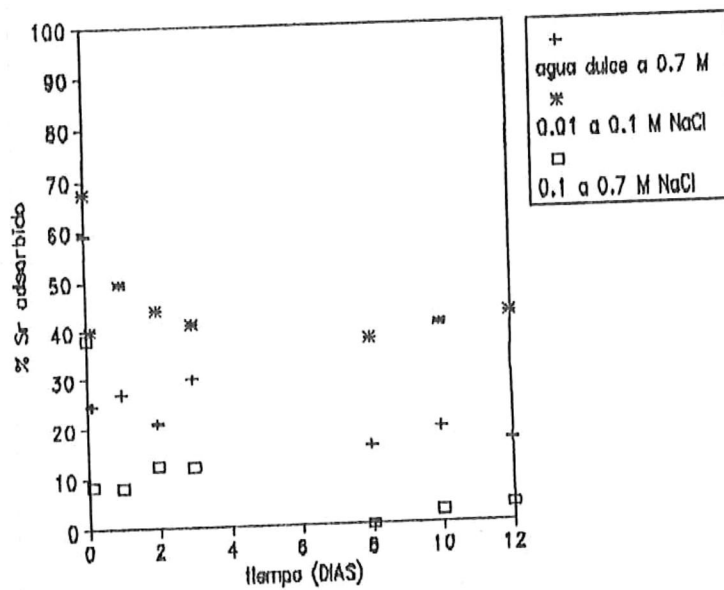


Fig. 7.- Desadsorción de Sr en sedimento de Laguna Verde,
SOH= 22.5 g/l, pSr= 5.7

electrolito de 0.1 M de NaCl. Los porcentajes de adsorción de Sr obtenidos en las replicas para ambos tipos de sedimento observaron porcentajes semejantes de adsorción en todo en intervalo de pH (Fig. 8).

4.2.2.1 Efecto de sólidos disueltos

El efecto del electrolito utilizado en el porcentaje de adsorción de Sr fué que a menor concentración de sólidos disueltos los porcentajes fueron mayores, e inversamente, a concentraciones de sólidos disueltos mayores los porcentajes de adsorción de Sr disminuyeron. Los estudios de adsorción de Sr bajo condiciones de equilibrio se efectuaron en el intervalo de pH de 2 a 10 para el sedimento del río Lerma y de 2 a 9 para el sedimento de Laguna Verde.

Con el sedimento del río Lerma se observó que el porcentaje de adsorción se modificó por efecto del pH (Fig. 9). En general, la adsorción de Sr al sedimento del río Lerma observa, a valores de pH cercanos a 2, porcentajes de adsorción de 6-15 % para una concentración de sólidos disueltos de 0.01, 0.1 y 0.7 M de NaCl. Al incrementarse el pH a valores cercanos a 10, el porcentaje de adsorción de Sr con el electrolito de 0.01 M de NaCl se incrementó hasta un porcentaje de 70 %, con el electrolito de 0.1 M de NaCl se incrementó a un porcentaje de 30 % y con el electrolito de 0.7 M de NaCl el porcentaje de adsorción de Sr fué constante en todo en intervalo con porcentajes menores al 10 % (Fig. 9). Con el sedimento del lago de Chapala se observó un efecto semejante a el sedimento del río Lerma en el mecanismo de adsorción.

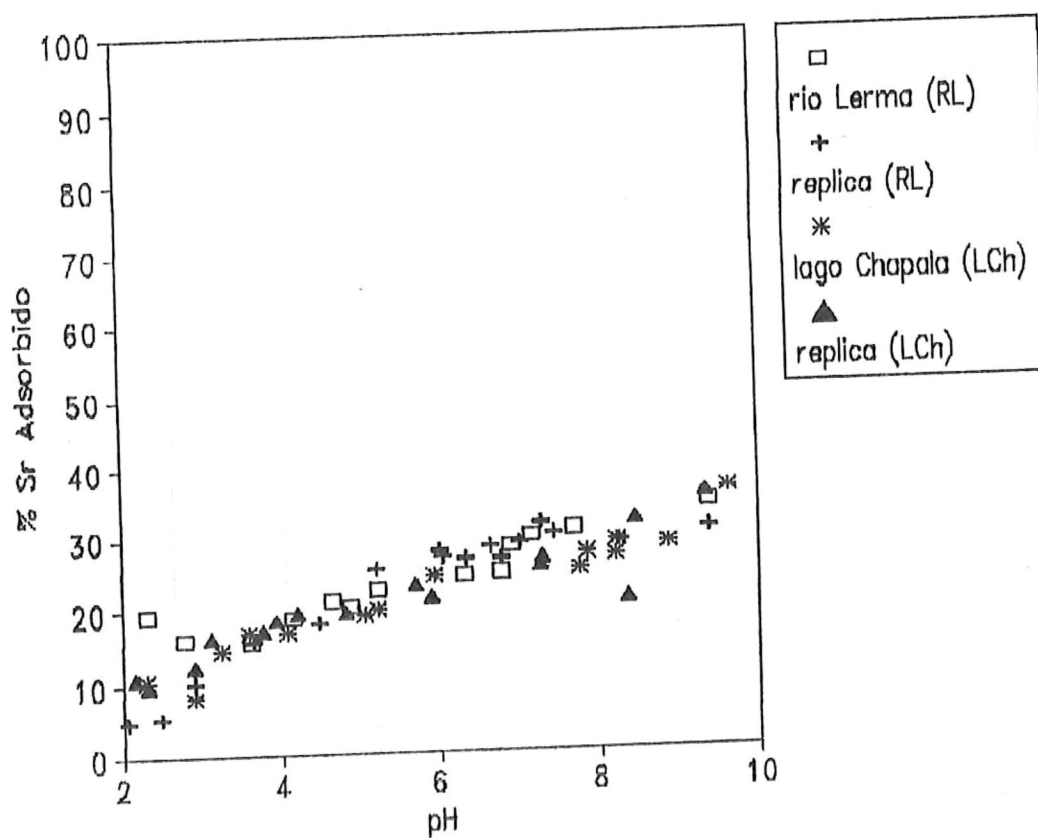


Fig. 8.- Replicas de adsorción de Sr en sedimento del río Lerma ($SOH= 15 \text{ g/l}$) y lago de Chapala ($SOH= 3 \text{ g/l}$) a diferente pH, $pSr= 5.7$, $pNaCl= 1$

Los porcentajes de adsorción de Sr en los estudios de equilibrio con el sedimento de Laguna Verde libre de carbonatos no se modificó por efecto del pH. El porcentaje de adsorción de Sr con el electrolito de 0.01 M de NaCl fue de 85 % en el intervalo de pH de 2 a 9. Para los electrolitos de 0.1 y 0.7 M de NaCl los porcentajes de adsorción fueron menores del 25% (fig. 10). El porcentaje de adsorción de Sr con el electrolito de 0.01 M de NaCl en el sedimento de Laguna Verde fue mayor en un 15 % a la adsorción para los sedimentos del sistema Lerma-Chapala. Este último porcentaje es muy semejante a la diferencia de adsorción de Sr con los mismos sedimentos obtenido durante los estudios cinéticos.

Durante los estudios cinéticos (Fig. 5) y de equilibrio (Fig. 10) se observó una diferencia en el porcentaje de adsorción de Sr con el sedimento de Laguna Verde a una concentración de sólidos disueltos de 0.1 M de NaCl. Mientras que en los estudios cinéticos se observaron porcentajes de adsorción de 50 %, con los estudios de equilibrio los porcentajes fueron menores de 25 %. La diferencia de estos resultados radica en que para los estudios cinéticos se utilizó sedimento con carbonatos, mientras que en los estudios de equilibrio químico estos se liberaron previamente con HCl manteniendo el valor de pH del sedimento por arriba de 5.0. La diferencia de un 25 % de adsorción de Sr entre ambos estudios se deben al efecto de la matriz de carbonatos en el mecanismo de adsorción de Sr.

El pH tuvo un efecto pronunciado en el intervalo de pH de 2 a 10 con el sedimento del río Lerma y lago de Chapala, incrementando el porcentaje de adsorción a medida que se incrementa el pH. Este mismo efecto ha sido

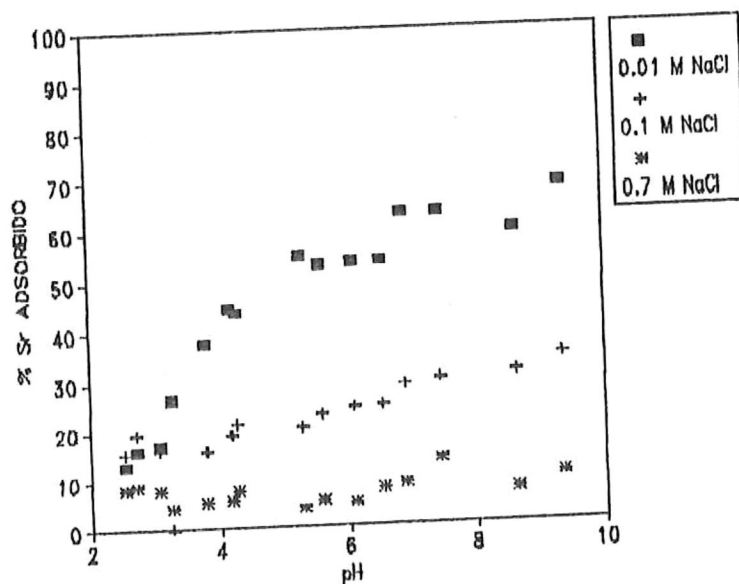


Fig. 9.- Adsorción de Sr en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos disueltos y pH, SOH= 15g/l, pSr= 5.7.

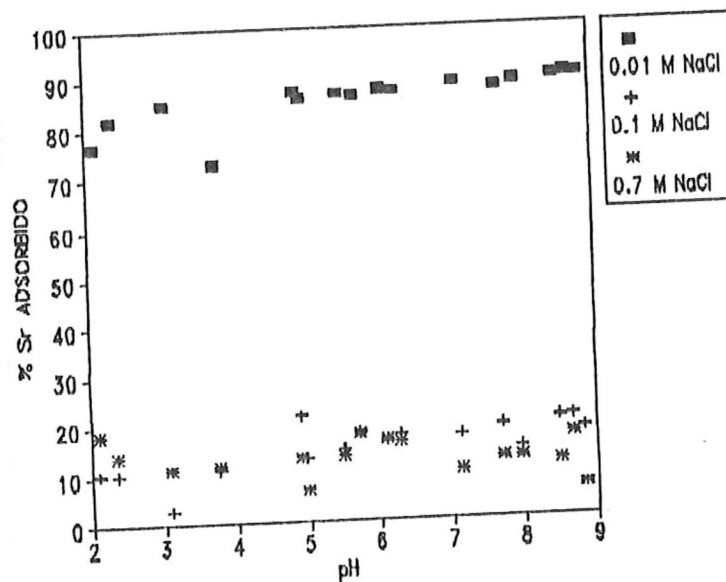


Fig. 10.- Adsorción de Sr en sedimento de Laguna Verde sin carbonatos, en función de la cantidad de sólidos disueltos y pH, SOH= 22.5 g/l, pSr=5.7.

observado en estudios previos para sedimentos de río realizados en el intervalo de pH de 5 a 12 (Benes *et al.*, 1992). Sin embargo con el sedimento de Laguna Verde no se observa este efecto del pH en el mecanismo de adsorción, lo que sugiere un mecanismo de adsorción distinto al que se lleva a cabo con el sedimento del río Lerma.

4.2.2.2 Efecto del sedimento en suspensión

En general, al aumentar la cantidad de sedimento en suspensión se observó que el porcentaje de adsorción de Sr en los sedimentos del río Lerma y lago de Chapala se incrementa. Esta adsorción, se modificó por efecto del pH en solución. La concentración de sólidos disueltos utilizados durante estos estudios de adsorción fué de 0.1 M de NaCl.

Los porcentajes de adsorción de Sr a concentraciones de sedimentos suspendidos de 3 y 15 g/l del río Lerma observan porcentajes menores al 10 %, mientras que con 45 g/l los porcentajes de adsorción fueron de 15 % a valores de pH cercanos a 2 (Fig. 11). A valores de pH cercanos a 10, los porcentajes de adsorción de Sr para una cantidad de sedimento de 3 g/l fueron de 20%, para una cantidad de 15 g/l de sedimento los porcentajes de adsorción de Sr fueron de 30% y con una cantidad de sedimento de 45 g/l los porcentajes de adsorción fueron de 50% (Fig. 11).

La adsorción de Sr con concentraciones de sedimento de 3, 15 y 45 g/l de Laguna Verde no variaron por efecto del pH, ya que los porcentajes de adsorción fueron constantes en el intervalo de pH de 2 a 9 (Fig. 12). Los

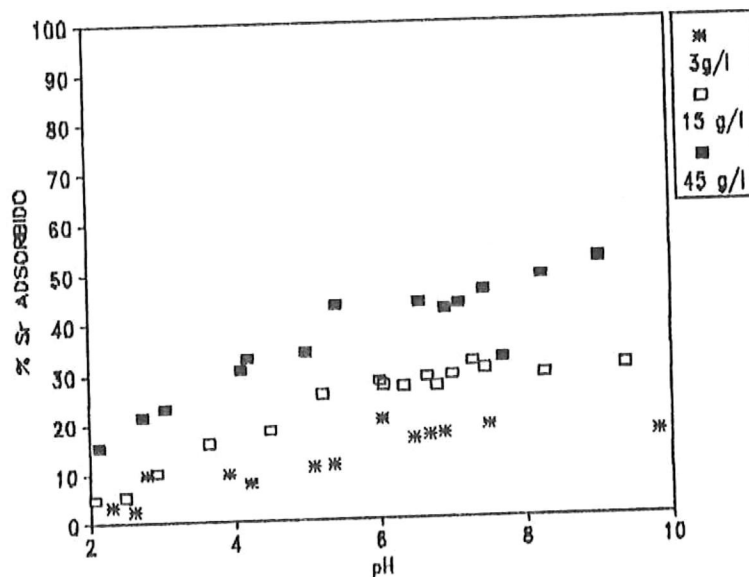


Fig. 11.- Adsorción de Sr en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos en suspensión y pH, $pSr = 5.7$, $pNaCl = 1$.

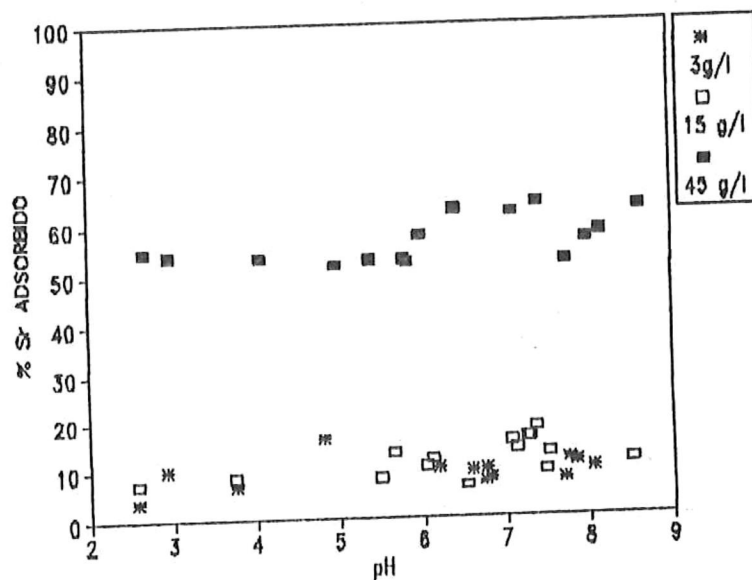


Fig. 12.- Adsorción de Sr en sedimento de Laguna Verde sin carbonatos, en función de la cantidad de sólidos en suspensión, $pSr = 5.7$, $pNaCl = 1$.

porcentajes de adsorción de Sr fueron menores al 20% para una cantidad de sedimentos en suspensión de 3 y 15 g/l, mientras que con una cantidad de sedimento en suspensión de 45 g/l los porcentajes de adsorción fueron de 55 %.

4.2.3.3 Modelado de Equilibrio Químico

Los modelos de adsorción Sr en condiciones de equilibrio se realizaron para los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde. Las condiciones de sólidos disueltos con las cuales fueron calculados los dos modelos de adsorción de Sr se presentan en la Tabla 4. La concentración de sitios superficiales, S_{tot} , utilizados en el modelado fueron de 1.17×10^{-4} y 2.66×10^{-4} moles/l para los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde, respectivamente. Estos fueron obtenidos por la titulación con diferentes cantidades de Sr (10^{-6} a 10^{-4} M) de acuerdo al método de Van den Berg y Kremer (1979), a una concentración en área superficial de $315 \text{ m}^2/\text{g}$ para los sedimento del río Lerma y Laguna Verde. El valor inverso de la pendiente obtenida para cada una de las titulaciones con los diferentes tipos de sedimento es la concentración de sitios superficiales de adsorción en moles/l (Tabla 3).

Los modelos de adsorción superficial se caracterizan por efectuarse en la superficie interior del sólido. Las reacciones superficiales incluyen fuerzas electrostáticas en los distintos planos de adsorción superficial. Las matrices que incluyen las condiciones de las reacciones superficiales para modelar la adsorción de Sr en los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde se observan en las Tabla 5. En estas matrices se observan reacciones superficiales del tipo ácido, aniónico con Cl^- y catiónico con Na^+ y Sr^{2+} . Los tipos de reacciones

superficiales catiónicas para el río Lerma y Laguna Verde con el Sr y Na fueron de esfera exterior en el plano β . El tipo de reacción aniónica utilizada en este modelado fué de esfera exterior con Cl^- en el plano β . Las reacciones superficiales de intercambio de protones con las superficies sólidas fueron de esfera interior en el plano "o".

Las constantes de reacciones superficiales para los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde se muestran en la Tabla 6. Las constantes de reacción ácida que incluye el intercambio de protones con la superficie sólida para el

Tabla 4. Concentración química (mol/l) de iones mayores, pH, fuerza iónica y salinidad en agua dulce, agua de mar y las concentraciones utilizadas en el modelado de equilibrio químico de Sr en sedimento del río Lerma y Laguna Verde.

CONSTITUYENTE	AGUA	AGUA	MODELOS		
	DE DULCE*	DE MAR*	0.01 M	0.1 M	0.7 M
Na	0.0003	0.47932	0.01	0.1	0.7
K	0.000065	0.01045	-	-	-
Mg	0.0002	0.05439	-	-	-
Ca	0.00057	0.01053	-	-	-
Sr	$7.98 \times 10^{-7} **$	$9.01 \times 10^{-5} **$	2×10^{-6}	2×10^{-6}	2×10^{-6}
Cl	0.0002	0.55862	0.01	0.1	0.7
SO4	0.00015	0.02889	-	-	-
HCO3(total)	0.00136	0.00186	0.002	0.002	0.002
CO3(total)	0.000018	0.000275	-	-	-
pH	8.43	8.12	2-10	2-10	2-10
fuerza iónica	0.004	0.7	0.01	0.1	0.7
salinidad ppm	0.144	35	0.5843	5.843	58.43

*) Dyrssen y Wedborg, 1980.

**) Calculados de los valores reportados por Nilsson et al., 1985

Tabla 5. Matriz que incluye las reacciones superficiales para la adsorción de Sr con los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde utilizados en el modelado de tres capas (MTC).

COMPLEJOS SUPERFICIALES	COMPONENTES						
	SOH	Sr ²⁺	Na ⁺	H ⁺	Cl ⁻	capa "0"	capa beta
ADSORCION CATIONICA							
Adsorción de estroncio (esfera exterior)							
1) SOH + Sr ²⁺ == SO ⁻ -Sr ²⁺ + H ⁺	1	1	0	-1	0	-1	2
Adsorción de sodio (esfera exterior)							
2) SOH + Na ⁺ == SO ⁻ -Na ⁺ + H ⁺	1	0	1	-1	0	-1	1
ADSORCION ACIDA							
3) SOH + H ⁺ == SOH ₂ ⁺	1	0	0	1	0	1	0
4) SOH == SO ⁻ + H ⁺	1	0	0	-1	0	-1	0
ADSORCION ANIONICA							
5) SOH + H ⁺ + Cl ⁻ == SOH ₂ ⁺ -Cl ⁻	1	0	0	1	1	1	-1

Tabla 6. Constantes de reacción superficial de los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde utilizados en los modelos de equilibrio.

REACCION	SEDIMENTO	
	río Lerma log K	Laguna Verde log K
SOH ₂ ⁺ == SOH + H ⁺	-6.3	-6.8 ^a
SOH == SO ⁻ + H ⁺	-9.3	-10.8 ^a
SOH + Na ⁺ == SO ⁻ -Na ⁺ + H ⁺	-1.7	-5.4
SOH + H ⁺ + Cl ⁻ == SOH ₂ ⁺ - Cl ⁻	7.6	5.1
SOH + Sr ²⁺ == SO ⁻ -Sr ²⁺ + H ⁺	4.9-5.1	5

a) Hansen, 1989

sistema Laguna Verde, se obtuvieron del modelado de adsorción de Co para este mismo sistema realizado por Hansen (1989).

Los modelos de equilibrio químico obtenidos para los sedimentos del Laguna Verde y río Lerma presentan distintas constantes para las reacciones superficiales catiónicas, aniónicas y intercambio de protones en la superficie sólida de los sedimentos (Tabla 6). Esta diferencia puede estar determinada por los diferentes orígenes litológicos de los dos sedimentos y son las condiciones promedio que representan las condiciones superficiales muy heterogeneas en sus matrices. Las constantes más importantes, además de la reacción superficial de adsorción de Sr, que influyeron en el mecanismo de adsorción de Sr en los modelos fueron las reacciones superficiales catiónicas (Na^+) y anionica (Cl^-).

Los modelos de adsorción de Sr en condiciones de equilibrio químico con los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde se presentan en las figuras 13 y 14, respectivamente. Los modelos para ambos sedimentos observan que la adsorción superficial de Sr puede ser representada con un solo tipo de reacción superficial como complejo esfera exterior.

Para determinar la especie química de Sr que se esta adsorbiendo principalmente a los sedimentos estudiados, se determinó la especiación química de Sr en condiciones de de agua dulce y agua de mar, sin considerar procesos de adsorción, utilizando las distintas concentraciones de aniones y cationes mayores reportados en la tabla 4. En condiciones de agua dulce se observó que las especies químicas más importantes de Sr fueron como Sr^{2+} con porcentajes del 98 % y SrSO_4 con un 3 %. En condiciones de agua de mar las especies químicas de Sr más importantes fueron como Sr^{2+} con porcentajes del 60 % y

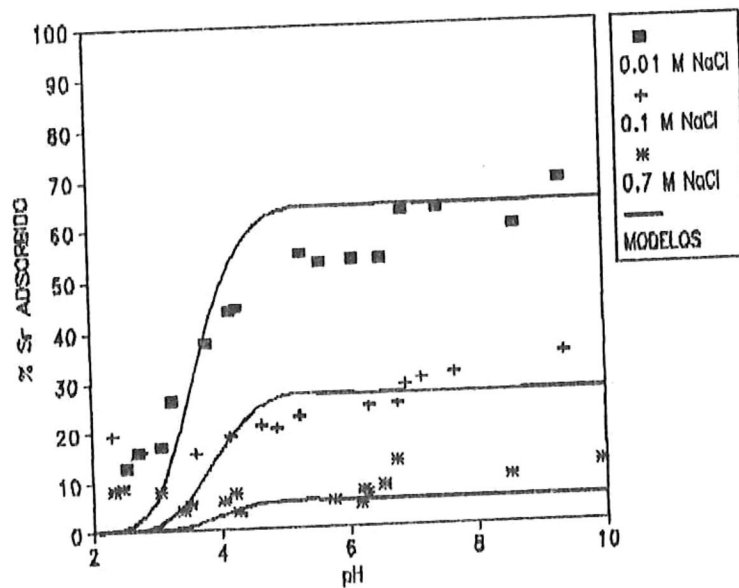


Fig. 13.- Modelado de adsorción de Sr para el sedimento del río Lerma

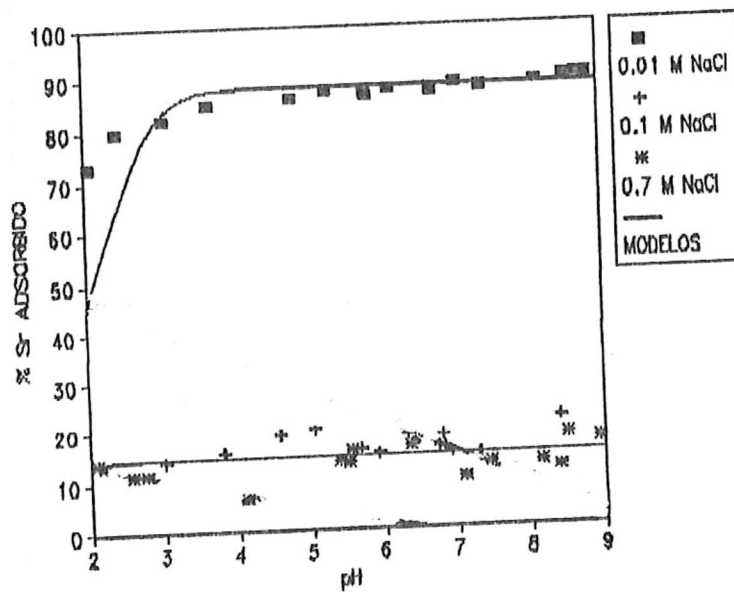


Fig. 14.- Modelado de adsorción de Sr para el sedimento de Laguna Verde

SrSO_4 con porcentajes del 22 %. La adsorción de Sr en sedimento de ambos sistemas se efectúa principalmente por tanto como Sr^{2+} .

En la figura 14 del sistema de Laguna Verde, se observa una diferencia del modelado con el estudio de equilibrio químico en 0.1 M de NaCl. Para el modelo, los porcentajes de adsorción son de 50 %, estos porcentajes de adsorción se observaron para Sr con el electrolito de la misma concentración en los estudios cinéticos. Sin embargo, los estudios de equilibrio químico observaron porcentajes menores al 20 % de adsorción.

La diferencia de los distintos valores observados entre los estudios cinéticos con los de equilibrio químico se debe a que el sedimento para los estudios de equilibrio se liberaron los carbonatos por adición de HCl. Sin embargo, el modelado de tres capas calcula porcentajes de adsorción de Sr semejantes a los estudios cinéticos para el electrolito de 0.1 M de NaCl con el sedimento de Laguna Verde (Figs. 10 y 14).

La composición mineralógica del sedimento juega un papel importante en los mecanismos de adsorción de Sr. La heterogeneidad en el tipo de matriz sedimentaria modifican de forma diferente el mecanismos de adsorción de estos dos elementos. La adsorción de Sr, para cantidades equivalentes de área superficial, observa que el sedimento del lago de Chapala tiene la menor capacidad de adsorción, mientras que el sedimento del río Lerma tiene la mayor capacidad de adsorción en función de la densidad de sitios superficiales de adsorción (Tabla 4). La capacidad de adsorción de Sr en el sistema de la Cuenca Lerma-Chapala observa una diferencia de dos ordenes de

magnitud entre el valor mayor y menor. La capacidad de adsorción de Sr en el sedimento de Laguna Verde fué un orden de magnitud menor al del sedimento del río Lerma y un orden de magnitud mayor al sedimento del lago de Chapala.

4.3 Cesio

4.3.1 Cinética

Los estudios experimentales de la cinética de adsorción de Cs con los sedimentos del río Lerma, lago de Chapala y Laguna Verde observaron dos velocidades de adsorción: (1) Una fase rápida donde la adsorción de Cs llega a el equilibrio en periodos de 4-5 días y (2) una fase lenta despues del día 5 de adsorción, con mínimas variaciones en el porcentaje de adsorción de Cs. En general se observa que los porcentajes de adsorción de Cs se incrementan al disminuir la concentración de sólidos disueltos, e inversamente, los porcentajes de adsorción de Cs disminuyen al incrementarse la concentración de sólidos disueltos.

Durante los experimentos cinéticos se observó una diferencia de los valores de pH en ± 0.5 unidades del valor promedio reportado en cada una de las figuras para cada una de las condiciones de sólidos disueltos, excepto para la condiciones de 0.1 M de NaCl y agua de Chapala con el sedimento del río Lerma con diferencias de ± 1.1 y 0.6 unidades de pH, respectivamente. Los porcentajes de adsorción de Cs despues de que este llega al equilibrio, observó una variación con valores menores al 0.3 % de adsorción de Cs del valor promedio para todos los experimentos, excepto para las condiciones de 0.01, 0.1 y 0.7 NaCl con el sedimento del río Lerma y las condiciones de 0.7 M de NaCl

con el sedimento de Laguna Verde donde la variación en los porcentajes de adsorción fueron de 6.1, 5.7, 6 y 3.8 %, respectivamente.

4.3.1.1 Efecto de sólidos disueltos

La adsorción de Cs en sedimento del río Lerma en condiciones naturales de agua dulce del lago de Chapala muestra que los porcentajes de adsorción se encontraron entre la adsorción con los electrolitos de 0.01 y 0.1 M de NaCl. La adsorción de Cs en condiciones naturales de agua de mar presentaron porcentajes de adsorción semejantes al electrolito de 0.7 M de NaCl. Los porcentajes de adsorción de Cs en condiciones naturales y después de llegar la adsorción al equilibrio fueron de 74 y 27 % en agua dulce y agua de mar, respectivamente (Fig. 15).

La adsorción Cs con el sedimento del lago de Chapala en condiciones naturales de agua dulce señala que los porcentajes adsorbidos fueron menores que con una cantidad de sólidos disueltos de 0.01 y 0.1 M de NaCl. La adsorción de Cs con una cantidad de sólidos disueltos de 0.01 y 0.1 M de NaCl fueron muy semejantes con este sedimento. La adsorción de Cs en condiciones naturales de agua de mar fueron menores en un 20 %, comparada con la adsorción de Cs a una concentración de sólidos disueltos de 0.7 M de NaCl. Los porcentajes de adsorción de Cs en condiciones naturales fueron de 82 y 31 % para agua dulce y agua de mar, respectivamente (Fig. 16). Los adsorción de Cs en condiciones naturales de agua dulce con los sedimentos del lago de Chapala fueron un 8 % mayores a la adsorción con el sedimento del río Lerma.

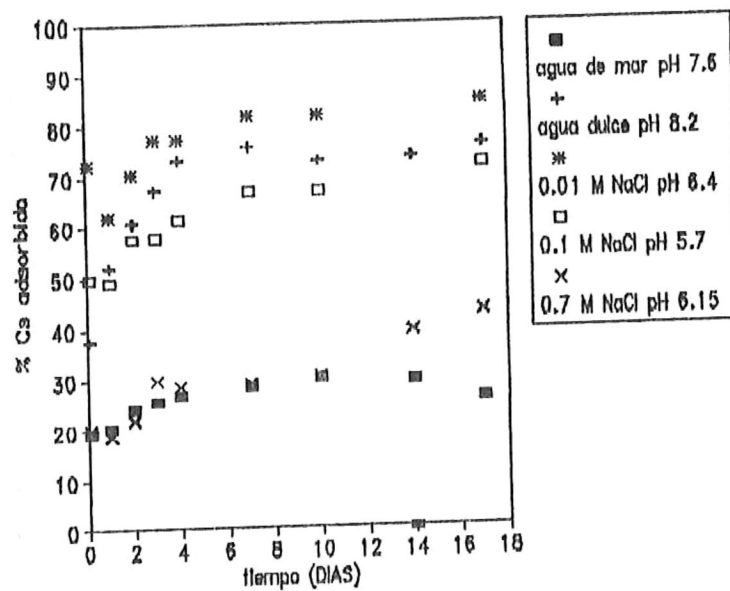


Fig. 15.- Cinética de adsorción de Cs en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos disueltos, $SOH = 15 \text{ g/l}$, $pCs = 5.7$

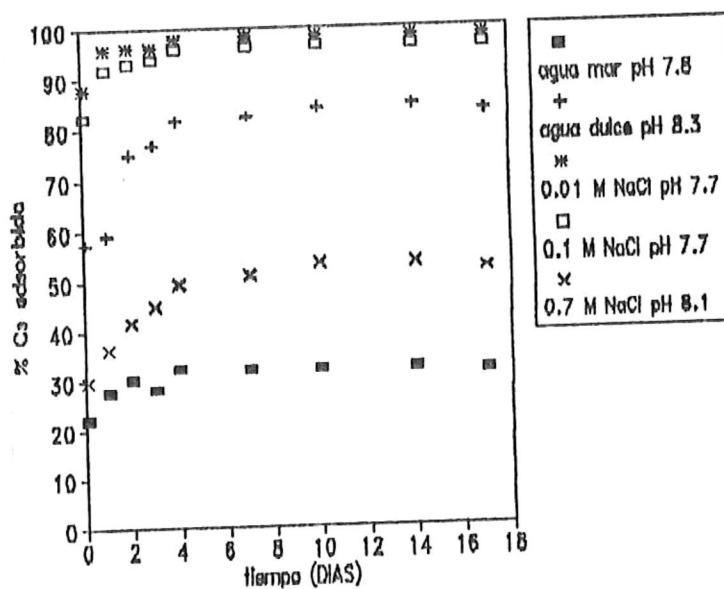


Fig. 16.- Cinética de adsorción de Cs en sedimento del lago de Chapala en función de la cantidad de sólidos disueltos, $SOH = 3 \text{ g/l}$, $pCs = 5.7$

La adsorción de Cs con el sedimento de Laguna Verde en condiciones naturales de agua dulce presentaron porcentajes muy semejantes pero menores en un 3% a la adsorción a una concentración de sólidos disueltos de 0.01 y 0.1 M de NaCl. La adsorción de Cs en condiciones naturales de agua de mar fué menor en un 10 % a la adsorción de Cs con el electrolito de 0.7 M de NaCl. Los porcentajes de adsorción de Cs en condiciones naturales de agua dulce y agua de mar fueron de 94 y 71 %, respectivamente (Fig. 17). Los porcentajes de adsorción de Cs en sedimentos de Laguna Verde en condiciones naturales de agua dulce y agua de mar fueron mayores que la adsorción con los sedimentos del río Lerma y lago de Chapala.

La diferencia en los porcentajes de adsorción de Cs en los tres tipos de sedimento se deben: (1) A la competencia con cationes mayores por sitios de adsorción, (2) al efecto de la fuerza iónica del sistema y (3) la formación de complejos solubles de Cs con los aniones presentes en el agua de mar para los sedimentos del lago de Chapala y Laguna Verde y que son diferentes a los que se encuentran las soluciones de NaCl, inhibiendo de esta forma la adsorción de Cs hacia sitios superficiales.

La adsorción de Cs en sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala y Laguna Verde presentaron dos velocidades de adsorción: Una fase rápida del día 0 al 5 y una fase lenta después del día 5 de adsorción hasta el día 17 de los experimentos. Este comportamiento ha sido observado en diferentes superficies minerales homogéneas en experimentos con duración de casi 180 días (Torstenfelt, et al., 1982). La fase rápida se relaciona a la difusión de Cs sobre la superficie externa que está accesible y a la adsorción en macroporos. La fase lenta

puede reflejar un transporte de masa de Cs por difusión dentro de microfisuras y sitios de intercambio internos.

4.3.1.2 Desadsorción

La reversibilidad de los procesos de adsorción de Cs después de 17 días de adsorción fueron reversibles con el sedimento del río Lerma. Al incrementar la concentración de sólidos disueltos del electrolito de 0.01 a 0.1 M de NaCl, la desadsorción presentó porcentajes de adsorción de Cs de 70 % y semejantes a los obtenidos para el electrolito de 0.1 M de NaCl durante los estudios de adsorción. La desadsorción de Cs al incrementar la fuerza iónica del agua dulce y el electrolito de 0.1 M de NaCl a una concentración de sólidos disueltos de 0.7 M de NaCl presentaron porcentajes semejantes de adsorción con un 40 %. Se observó que la desadsorción de Cs en el sedimento del río Lerma no es total al incrementarse la concentración de sólidos disueltos a 0.7 M de NaCl, ya que los porcentajes obtenidos durante la desadsorción presentaron valores de un 10% mayores a los porcentajes obtenidos durante los estudios cinéticos de adsorción con este sedimento. La velocidad de la desadsorción de Cs en sedimento del río Lerma presentó tiempos menores a 3 horas para condiciones de 0.1 M de NaCl y para las condiciones de 0.7 M de NaCl se observó un efecto cinético que llega al equilibrio en 2 días (Fig. 18).

La desadsorción de Cs en sedimento del lago de Chapala únicamente fue significativa al incrementar la concentración de sólidos disueltos en el agua dulce a 0.7 M de NaCl. La reversibilidad de la adsorción de Cs en este sedimento no fue total, ya que los porcentajes de adsorción de Cs después del

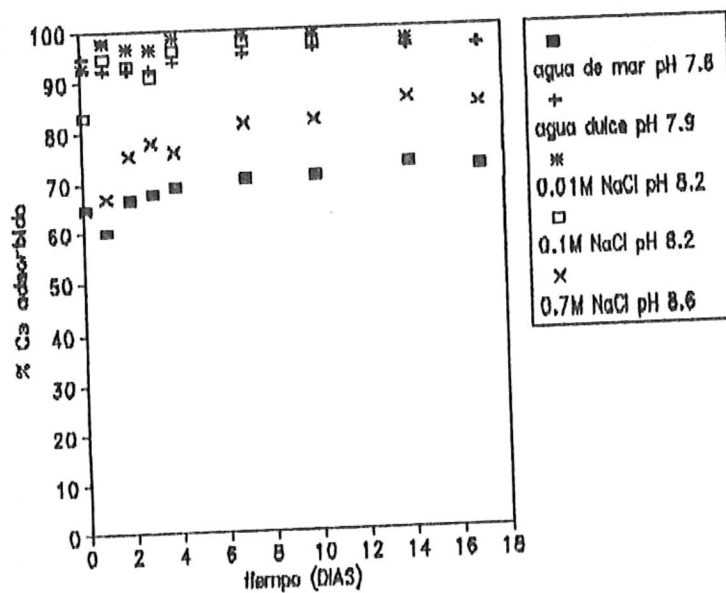


Fig. 17.- Cinética de adsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde en función de la cantidad de sólidos disueltos, SOH= 22.5 g/l, pCs= 5.7.

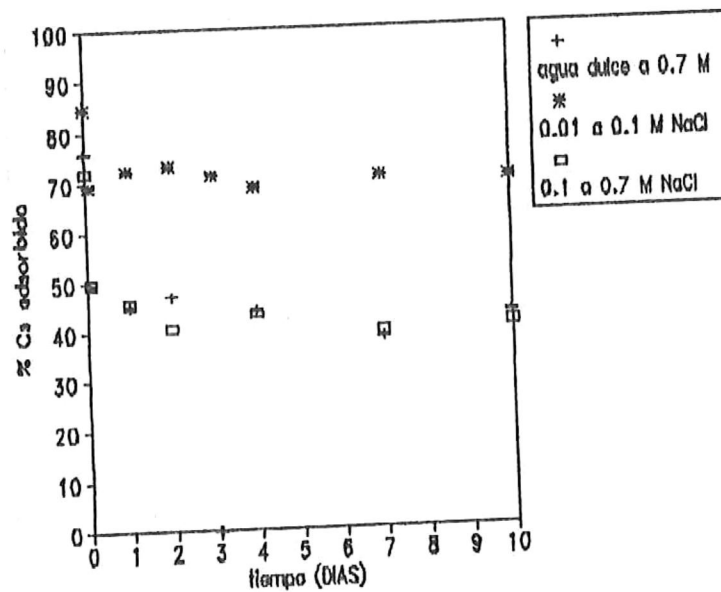


Fig. 18.- Desadsorción de Cs en sedimento del río Lerma, SOH= 15 g/l, pCs= 5.7

incremento de sólidos disueltos fueron mayores en un 10 % a la adsorción obtenida durante los estudios cinéticos con el electrolito de 0.7 M de NaCl (Fig. 19).

La desadsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde únicamente fué significativa al incrementar la concentración de sólidos disueltos del agua dulce y el electrolito de 0.1 M de NaCl a una concentración de sólidos disueltos de 0.7 M de NaCl. La desadsorción de Cs al incrementar la cantidad de sólidos disueltos del electrolito de 0.1 M de NaCl y agua dulce no fué total y los porcentajes de adsorción fueron mayores en un 10 y 5 %, respectivamente, al electrolito de 0.7 M de NaCl obtenido durante los estudios cinéticos (Fig. 20).

La desadsorción de Cs en los sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala no fué total, y presentó un 10% de Cs que no se desadsorbe al incrementar la concentración de sólidos disueltos a 0.7 M de NaCl. Mientras que con el sedimento de Laguna Verde fué de 5%. En condiciones naturales se ha observado que un 15 % de Cs radiactivo que se encuentra ligado a sedimentos puede ser desplazado por agua de mar y soluciones de NaCl y CaCl₂ pueden desplazar entre el 12 y 16 % de Cs radiactivo asociado con sedimentos (Evans *et al.*, 1983).

La diferencia en los porcentajes desadsorbidos se puede deber al intercambio de Cs con Na en los minerales de albita (NaAlSi₃O₈) presentes en los sedimentos del río Lerma y lago de Chapala y por intercambio con K en la matrix de microcline (KAlSi₃O₈) en el sedimento del río Lerma. El intercambio de Cs modifica la estructura cristalina de la matrix mineralógica y por tanto la

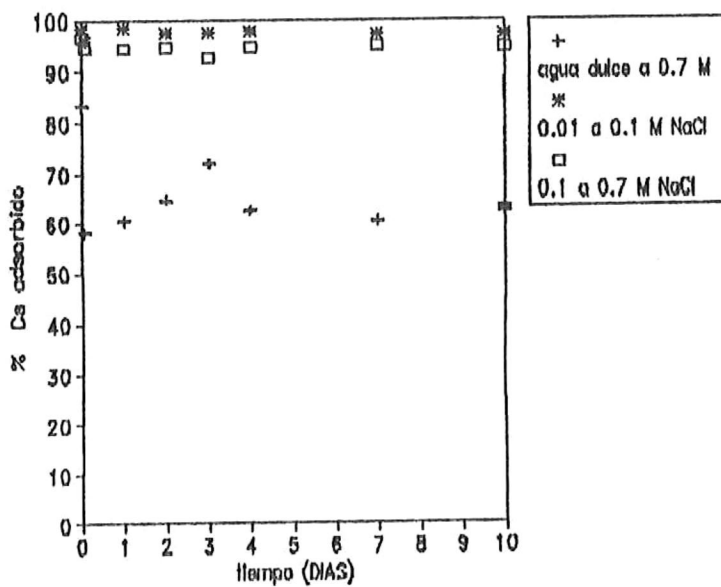


Fig. 19.- Desadsorción de Cs en sedimento del lago de Chapala,
SOH= 3 g/l, pCS= 5.7

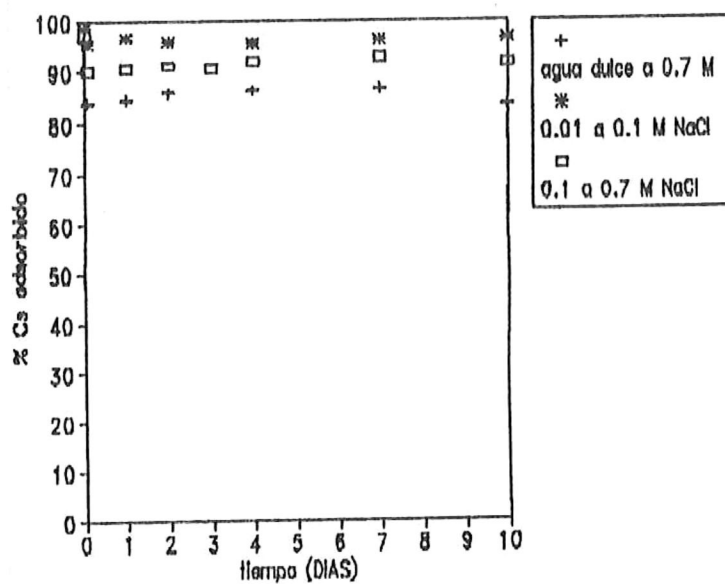


Fig. 20.- Desadsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde,
SOH= 22.5 g/l, pCs= 5.7

reversibilidad de una parte del Cs que ha sido adsorbido es menos efectiva y se encuentra en función de la cantidad de sitios intercambiados.

Los porcentajes de Cs radiactivo intercambiado puede verse modificado por efectos cinéticos o de equilibrio dependiendo del número de sitios intercambiados (Evans et al., 1983). Este último efecto ha sido observado con la liberación de K de intercapas de biotita $(K(Si_3Al)(Mg,Fe^{II})_3O_{16}(OH)_2)_2$, muscovita $(K(Si_3Al)Al_2O_{10}(OH)_2)$ y vermiculita $(X_{0.55}(Al_{1.15}Si_{2.85})(Al_{0.25}Fe^{III}_{0.35}Mg_{2.4}))$ (Reed y Scott, 1962).

4.3.2 Equilibrio Químico

Durante los experimentos de equilibrio químico se obtuvieron réplicas de la adsorción de Cs en los sedimentos del río Lerma y lago de Chapala con el electrolito de 0.1 M de NaCl. Los porcentajes de adsorción obtenidos en las dos réplicas son semejantes en para ambos tipos de sedimento (Fig.21). Los experimentos de adsorción de Cs con los sedimentos de río Lerma y lago de Chapala se realizaron en el intervalo de pH entre 2 a 10, mientras que con el sedimento de Laguna Verde sin carbonatos fué en el intervalo de pH de 2 a 9.

4.3.2.1 Efecto de sólidos disueltos

La adsorción de Cs a diferentes concentraciones de sólidos disueltos muestra que la adsorción se incrementa a menor concentración de sólidos e inversamente, disminuye al incrementarse la concentración de sólidos disueltos.

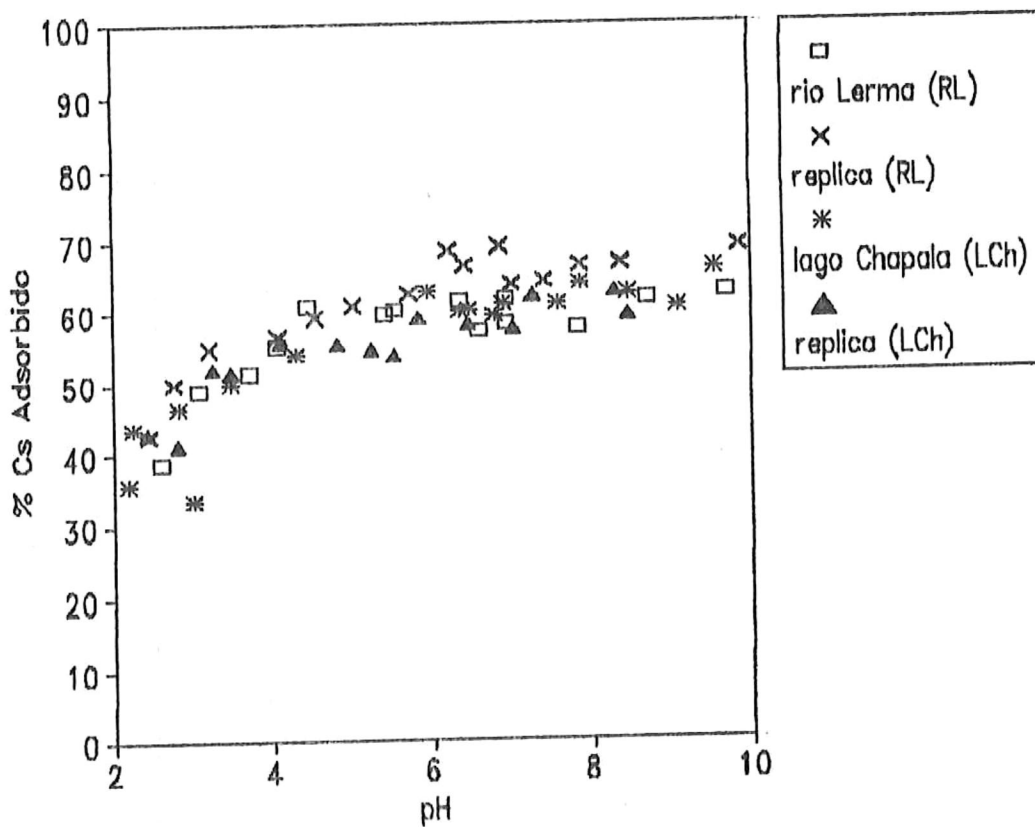


Fig. 21.- Replicas de adsorción de Cs en sedimento del río Lerma ($SOH = 15 \text{ g/l}$) y lago de Chapala (3 g/l) a diferente pH, $pCs = 5.7$, $pNaCl = 1$

La adsorción de Cs con los sedimentos del río Lerma y del lago de Chapala no se modificó por efecto del pH en el intervalo de 5 a 10. A valores de pH menores a 5, la adsorción de Cs disminuye en ambos sedimento.

La adsorción de Cs con el sedimento del río Lerma, en condiciones de sólidos disueltos de 0.01 M de NaCl, presentó porcentajes de adsorción de 58 % a valores de pH cercanos a 2, incrementándose este porcentaje a un 75 % y permaneciendo constante por arriba del pH de 5. En condiciones de sólidos disueltos de 0.1 M de NaCl se sigue el mismo comportamiento que con la concentración de 0.01 M de NaCl pero los porcentajes de adsorción fueron de 50 % a pH cercanos a 2 y de 60 % a pH de 5. La adsorción de Cs en concentraciones de sólidos disueltos de 0.7 M de NaCl fué casi constante en todo el intervalo de pH con porcentajes de adsorción de 35-40% (Fig. 22). Con el sedimento del lago de Chapala el comportamiento de adsorción de Cs fué semejante al que presento el sedimento del río Lerma.

La adsorción de Cs con el sedimento de Laguna Verde sin carbonatos a diferentes concentraciones de sólidos disueltos no se modifico por efecto del pH, ya que la adsorción de Cs fué constante en el intervalo de pH de 2 a 9. Los porcentajes de adsorción de Cs bajo condiciones de sólidos disueltos de 0.01 y 0.1 M de NaCl fueron de 82 % , mientras que con una concentración de sólidos disueltos de 0.7 M de NaCl fué de 70 % (Fig. 23). Durante estos estudios de equilibrio, los porcentajes de adsorción fueron menores que los resultados de adsorción de Cs obtenido durante los estudios cinéticos bajo las mismas condiciones. La diferencia en los porcentajes de adsorción de Cs en los estudios de equilibrio fueron menores en un 15, 13 y 11% para los electrolitos de 0.01,

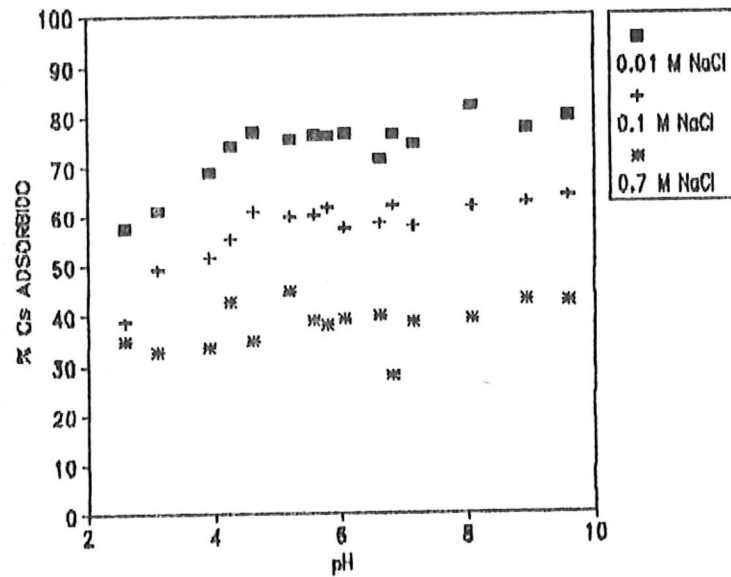


Fig. 22.- Adsorción de Cs en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos disueltos y pH, SOH= 15 g/l, pCs= 5.7.

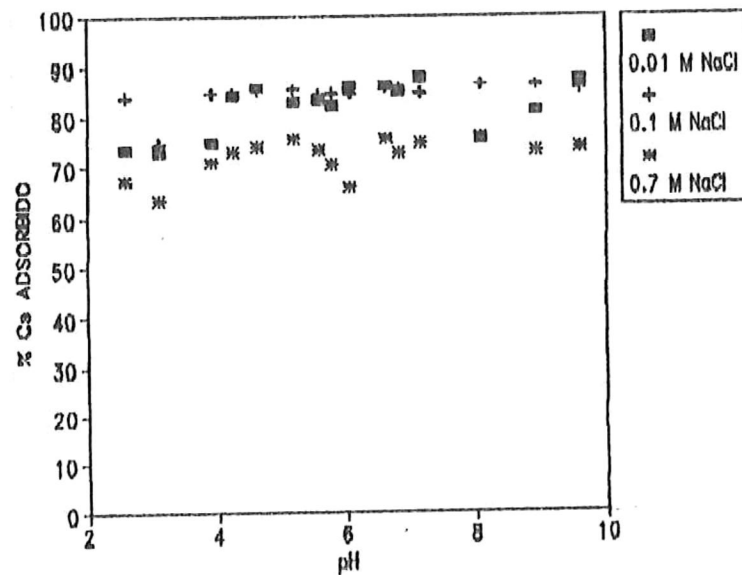


Fig. 23.- Adsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde sin carbonatos en función de la cantidad de sólidos disueltos y pH, SOH= 22.5 g/l, pCs= 5.7

0.1 y 0.7, respectivamente. Esta diferencia en los porcentajes de adsorción de Cs se deben a la presencia de la matrix de carbonatos durante los estudios cinéticos.

4.3.2.2 Efecto de sólidos suspendidos

La adsorción de Cs en el sedimento del río Lerma a diferentes concentraciones de sólidos en suspensión no se modificó por efecto del pH para una concentración de sedimento de 3 y 45 g/l. Los porcentajes de adsorción de Cs fueron de 81% para una concentración de 45 g/l, mientras que la adsorción de Cs fué del 25 % a una concentración de 3 g/l. A una concentración de sólidos suspendidos de 15 g/l la adsorción de Cs se modificó a valores de pH menores a 5 y permaneciendo constantes por arriba de este valor de pH (Fig. 24). La adsorción de Cs a concentraciones de sólidos suspendidos de 15 y 45 g/l no se modificó por efecto del pH y los porcentajes de adsorción fueron de 90 y 95 %, respectivamente.

La adsorción de Cs a una concentración de 45 g/l del sedimento del Laguna Verde no se modificó por efecto del pH con porcentajes de adsorción del 92%. Sin embargo, a concentraciones de sedimento de 15 y 3 g/l la adsorción de Cs se modificó por efecto del pH. La adsorción de Cs a una concentración de sólidos suspendidos de 15 g/l fué de 65 % a valores de pH cercanos a 2. Este porcentaje se incrementa a un 80 % a valores de pH de 4 y permanece constante en el intervalo de 5 a 10 con un 80 %. Con una concentración de sedimento en suspensión de 3 g/l se observó el mismo comportamiento anterior, pero los porcentajes de adsorción fueron de 20 % a valores de pH de 2, e

incrementándose a un 38 % a un pH de 5 y permaneciendo constante por arriba de este valor de pH (Fig. 25).

En general se observó que el pH no tiene un efecto en la adsorción en el intervalo de pH de 5 a 10 en los sedimentos del río Lerma y lago de Chapalay es constante la adsorción de Cs en el intervalo de pH de 2 a 9 para el sedimento de Laguna Verde. El efecto del pH en la adsorción de Cs puede modificarse de acuerdo a la cantidad de sedimento suspendido.

El mismo efecto en la adsorción de Cs del pH de 5 a 9 ha sido observado por Benes et al. (1989). Sin embargo, la adsorción de Cs puede verse modificada además por la cantidad de sedimento suspendido. Este es el caso de la adsorción de Cs en concentraciones de sedimento de Laguna Verde de 3 y 15 g/l.

4.3.3 Modelado Cinético

Durante los estudios experimentales de cinética de adsorción de Cs se observó una dependencia del tiempo en el mecanismo de adsorción, debido a esto, se optó por modelar estos resultados.

Se presentan los modelos cinéticos de adsorción de Cs en función del tiempo y en condiciones naturales de agua dulce con los sedimentos del río Lerma y lago de Chapala (Fig. 26) y en condiciones naturales de agua de mar con los sedimentos de Laguna Verde (Fig. 27). En estas figuras se incluyen además los modelos para el sedimento del lago de Chapala con el electrolito de

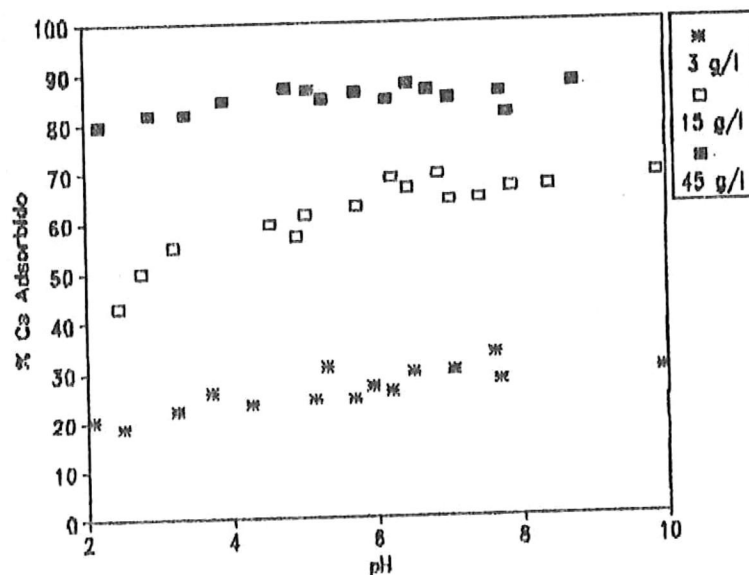


Fig. 24.- Adsorción de Cs en sedimento del río Lerma en función de la cantidad de sólidos en suspensión y pH, $p_{Cs} = 5.7$, $p_{NaCl} = 1$.

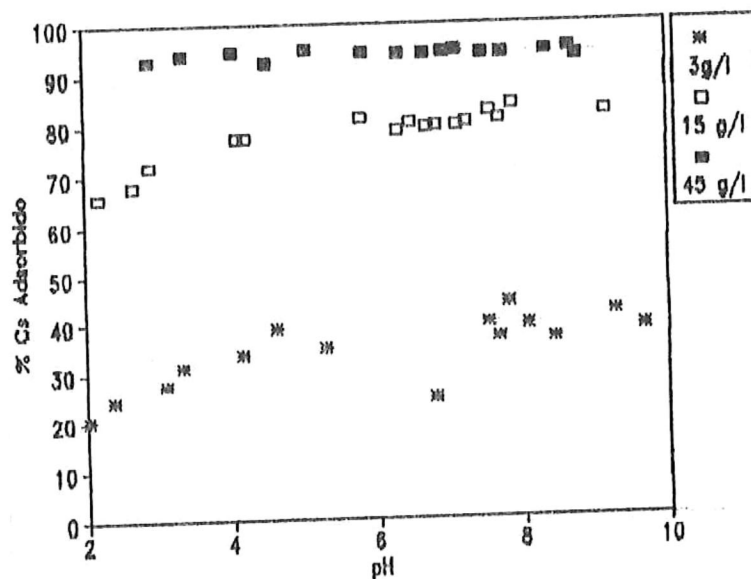


Fig. 25.- Adsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde sin carbonatos en función de la cantidad de sólidos en suspensión y pH, $p_{Cs} = 5.7$, $p_{NaCl} = 1$.

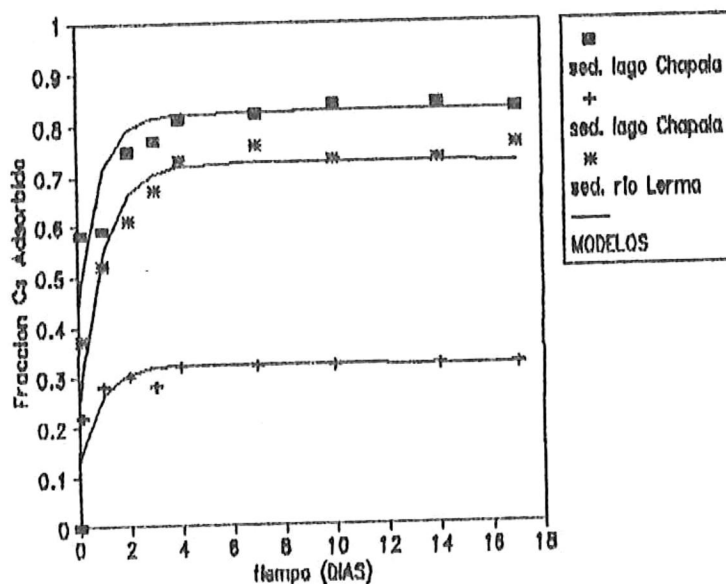


Fig. 26.- Modelado cinético de la adsorción de Cs en sedimento del río Lerma (en agua dulce del lago de Chapala) y sedimento del lago de Chapala (en agua del lago de Chapala se representa con cuadrados oscuros y en agua de mar con signos de suma), SOH= 15 g/l, pCs= 5.7.

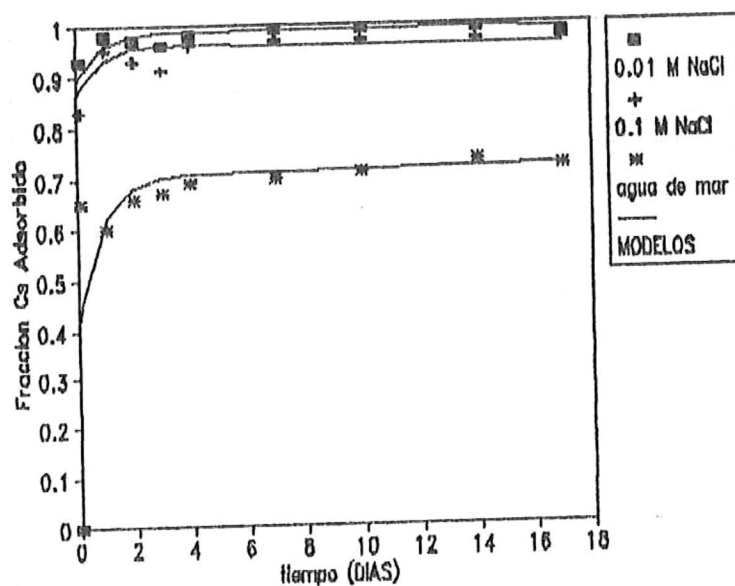


Fig. 27.- Modelado cinético de adsorción de Cs en sedimento de Laguna Verde, SOH= 22.5 g/l, pCs= 5.7.

0.7 M de NaCl. Además se incluyen los modelos de 0.01 y 0.1 M de NaCl con el sedimento de Laguna Verde.

Los coeficientes cinéticos de transferencia de masa-adsorción para las fases rápida (k_{01}) y lenta (k_{02}) utilizados durante los modelados cinéticos tuvieron una diferencia de 2 ordenes de magnitud entre ambas fases. Las fases rápidas fueron los que presentaron los valores mayores (Tabla 7). Los coeficientes D_2 son dos veces mayores para el electrolito de 0.7 M de NaCl y agua de mar en comparación con los electrolitos de 0.01 y 0.1 M de NaCl y agua dulce.

Tabla 7. Coeficientes cinéticos de transferencia de masa-adsorción de la fase rápida (k_{01}) y lenta (k_{02}) y los coeficientes (D_1) y (D_2) para los modelos de adsorción de Cs en sedimento del río Lerma, lago de Chapala y Laguna Verde.

SEDIMENTO	ELECTROLITO	COEFICIENTES CINETICOS			
		INTERNOS		EXTERNOS	
		D_1	k_{01}	D_2	k_{02}
RIO	0.01 M NaCl	0.5	1.0	0.245	0.00133
	0.1 M NaCl	0.45	1.0	0.416	0.00097
	0.7 M NaCl	0.3	1.0	0.812	0.00079
LERMA	agua dulce	0.5	1.0	0.269	0.00149
	agua de mar	0.3	1.0	0.693	0.00011
LAGO DE CHAPALA	0.01 M NaCl	0.1	1.3	0.162	0.003
	0.1 M NaCl	.015	1.3	0.162	0.003
	0.7 M NaCl	.025	1.3	0.95	0.00096
	agua dulce	0.4	1.3	0.178	0.0021
	agua de mar	0.2	1.3	0.707	0.00033
LAGUNA	0.01 M NaCl	0.1	1.3	0.012	0.006
	0.1 M NaCl	0.1	1.3	0.038	0.0076
	0.7 M NaCl	0.3	1.3	0.211	0.0064
VERDE	agua dulce	0.3	1.3	0.053	0.008
	agua de mar	0.3	1.3	0.316	0.00365

5.-CONCLUSIONES

Las constantes aparentes de adsorción de Sr obtenidas durante el modelado de adsorción en los sistemas del río Lerma y Laguna Verde, presentaron valores diferentes. Esto refleja la naturaleza y heterogeneidad de sus superficies minerales.

El modelado de adsorción de Sr se obtuvo con un sólo tipo de reacción superficial, la adsorción se modeló como complejo de esfera exterior en el plano β de la superficie del sólido.

Las variables que modifican la distribución de Sr entre las fases sólida y solución fueron: 1) El pH, en los sedimentos del río Lerma y Lago de Chapala, pero no en el sedimento de Laguna Verde, 2) la cantidad de sólidos en suspensión, 3) la cantidad de sólidos en solución (fuerza iónica) y 4) la formación de complejos disueltos de Sr en condiciones marinas.

El equilibrio de Sr con los tres sedimentos se alcanzó en periodos menores a 5 días. La reversibilidad de la adsorción presentó un efecto cinético de dos fases en concentraciones de sólidos disueltos de 0.01 M a 0.1 M con tiempo menores a 4 días para los sedimentos del río Lerma y Laguna Verde. Al modificarse las condiciones de sólidos disueltos de 0.1 M y agua dulce a 0.7 M de NaCl la reversibilidad de Sr se efectuó en tiempos menores a 3 horas.

En los estudios de adsorción de Cs se observó dos velocidades de adsorción: 1) Una fase rápida donde la adsorción llega al equilibrio en periodos de 4-5 días y 2) una fase lenta posteriormente con mínimas variaciones en el

porcentaje de adsorción. Los modelación de la cinética de adsorción de Cs para los diferentes tipos de sedimento mostraron que las constantes cinéticas de transferencia de masa-adsorción para las fases rápida (k_{01}) y lenta (k_{02}) fueron mayores para la fase lenta en dos órdenes de magnitud.

La adsorción de Cs en los sedimentos estudiados se ven modificada por:

- 1) La competencia con cationes mayores por sitios de adsorción,
- 2) el efecto de la fuerza iónica del sistema,
- 3) la concentración de sólidos en suspensión,
- 4) el pH, únicamente en condiciones iguales o menores a pH 5 y
- 5) la formación de complejos solubles en condiciones naturales de agua dulce y agua de mar.

La reversibilidad del proceso de adsorción de Cs en los diferentes sedimentos no fué total pero es mas significativa al incrementarse la concentración de sólidos disueltos de 0.1 y agua dulce a 0.7 M de NaCl. La velocidad de la desadsorción de Cs al incrementar la concentración de sólidos disueltos de 0.1 M de NaCl y agua de mar a 0.7 M de NaCl con el sedimento del río Lerma observó un efecto cinético con duración de de 4 días.

6. BIBLIOGRAFIA

- Benes P., Lam Ramos P. y Poliak R. (1989) Factors affecting interactions of radiocesium with freshwater solids: I.- pH, composition of water and the solids, *J. Radioanalytical and Nuclear Articles*, 133(2):359-376.
- Benes P. (1990) Radiotracer study of the interaction of radioactive pollutants with surface water sediments and suspended solids, Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering, Department of Nuclear Chemistry, Technical University of Prague, Progress Report for Research Agreement No. 4638/CF, Czechoslovakia.
- Benes P., Cernik M. y Sebesta F. (1992) Radiotracer study of the interaction of radioactive pollutants with surface water sediments and suspended solids. En: *Third Research Coordination Meeting on Nuclear Techniques in the Study of Pollutant Transport in the Environment: Interaction of solutes with Geological Media (Methodological Aspects)*. IAEA, Section of Isotopes Hydrology, Vienna Austria, Junio 22-25.
- Comans R.N.J., Haller M. y De Preter P. (1991) Sorption of cesium on illite: Non-equilibrium behaviour and reversibility, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:433-440.
- Dyrssen D. y Wedborg M. (1980) Major and minor elements, chemical speciation in estuarine waters, En: *Chemistry and Biochemistry of Estuaries*, Olausson E. y Cato I. eds., Wiley, Chichester, p 71-119.
- Erten H.N., Aksoyuglu S., Hatipoglu S. y Gokturk H. (1988) Sorption of Cesium and Strontium on Montmorillonite and Kaolinite, *Radiochimica Acta* 44/45, 147-151.
- Evans D.W., Alberts J.J. y Clack III R.A. (1983) Reversible ion-exchange fixation of cesium-137 leading to mobilization from reservoir sediments. *Geoch. Cosmochim. Acta* 47:1041-1049.
- Förstner U. y Wittmann G.T.W. (1983) *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, New York, 486 pp.
- GESAMP (1982) (IMCO/FAO/UNESCO/WMOWHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Science Aspects of Marine Pollution): *The Health of the Oceans*. UNEP Regional Seas Reports and Studies No. 16 UNEP, p 51-56.
- Hansen A.M. (1989) Adsorción de cobalto en sedimentos marinos. Tesis de Doctorado en Ciencias del Mar. Universidad Nacional Autónoma de México, 95 pp.
- Hansen A.M. y Leckie J.O. (1993) Time-dependent adsorption in near coastal marine sediments: a two step model. Enviado a *Appl. Geochem.*
- Hayes K.F. y Leckie J.O. (1987)

- Hayes K.F., Papelis C. y Leckie J.O. (1988) Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces: *Journal of Colloid and Interface Science*, 125:717-726.
- Jou A.S.R. y Barber S.A. (1970) The retention of strontium by soil as influenced by pH, organic matter and saturation cations, *Soil Science*, 109:143-148.
- Kester D.R., Andreac M.O., Bernhard M., Branica M., Calmano W., Duinker J.C., George S.G., Lund W., Luoma W., Tramier B., Velapoldi R.A. y Vestal M.L. (1986) Chemical Species in the Marine and Estuarine Systems, En: *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Process*, M. Bernhard, F.E. Brinckman y P.J. Sadler (eds), Springer-Verlag, Berlin, pp 275-229.
- Kosmulski M.(1989) Adsorption of CsOH on controlled porous glasses, *J.of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, 129(1):149-154.
- Leckie J.O. (1986) Adsorption and Transformation of Trace elements Species at Sediment/Water Interfaces, En: *The importance of Chemical "Speciation" in Environemtal Processes*, Bernhand M. Brickman F.E. y Sadler P.J. Eds, Springer-Verlag, p 237-254.
- Levingston H.D. (1987) The use of Cs and Sr isotopes as tracers in the Arctic Mediterranean Seas. In: *Tracers in the Ocean*. H. Chamosck, J.E. Lovelock, P.S. Liss y M. Whitfield (eds), Royal Society Discussion Meeting Held on 21 and 22 May 1987, Princeton University Press. Princeto, New York.
- Lo K.S.L., Lin C.Y. y Leckie J.O. (1989) The mass transfer adsorption model of metal ions by waste activated sludge. *Proc. Nail. Sci. Counc. ROC(A)* 13(3):109-119.
- Lo K.S. L. y Leckie J.O. (1987) Physical-chemiscal characterization of porous amorphous on Molybdenium in the Environment (eds W. Chappel y K. Petersen), M. Dekker, Inc., New York, p 425-553.
- Lo K.S.L. y Leckie J.O. (1990) Internal mass transport limited adsorption: Cadmium and zinc adsorption on amorphous aluminium oxide, *Environmetal Science and Technology* (propuesto).
- Martin J.M. y Whitfield M. (1983) The significance of the river input of chemical elements to the oceans. En: *Trace Metals in the Sea Water*, Wong C.S. ed., Plenum Press, N.Y.
- Maya Vilchiz P. y Hansen A.M. (1994) Competencia de iones mayores en la migración química de cadmio y plomo en sedimentos del lago de Chapala, México, *Ingeniería Hidráulica en México* (en preparación).
- Mikhail E.M. y Misak N.Z. (1988) Sorption of Cesium and Cobalt Radionuclides on a new manganese oxide, *Appl. Radiat. Isot.* 39 (11):1121-1124.

- Neretnieks I. (1980) Diffusion in the rock matrix: an important factor in radionuclide retardation, *J. Geophys. Res.* 85: 4379-4397.
- Nilsson K., Jensen B.S. y Carlson L. (1985) The migration chemistry of strontium. *European Applied Research Reports*, 7 (1):148-200.
- Papelis C. Hayes K.F. y Leckie J.O. (1988) HYDRAQL: A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch system including surface-complexation modeling of ion adsorption at the oxide-solution interface, *Environmental Engineering and Science*, Department of Civil Engineering, Stanford University.
- Pérez-Molero J.M., Vidal V.M.V., Vidal F.V., Zambrano L. y Alanis R. (1988) An Investigation on the Dynamic Behavior of a Nuclear Power Plant Coolant Water Discharge into the Sea, *Abstracts of NOA México*, 93pp.
- Reed M.G. y Matney E.A. (1962) Kinetics of potassium release from biotite and muscovite in sodium tetraphenyl borate solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 26:437-440.
- Riley J.P. y Chester R. (1989) *Introducción a la Química Marina*, A.G.T. Editor S.A. 1a edición en español, México, D.F.
- Santschi P.H. (1988) Factors controlling the biogeochemical cycles of trace elements in fresh and coastal marine waters are revealed by artificial radioisotopes, *Limnol. Oceanogr.* 33(4, part 2): 848-866
- Schindler P.W. y Stumm W. (1987) *The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides, and oxide minerals*, en: *Aquatic Surface Chemistry* editado por W. Stumm. John Wiley and Sons, USA.
- Sigg L., Stumm W. y Zinder B. (1984) Chemical process at the particle-water interface; implications concerning the form of occurrence of solute and adsorbed species, En: *Complexation of Trace Metals in Natural Waters*, Kramer C.J.M. y Duinker J.C. eds., Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, p 251-266.
- Sposito G. (1984) *Chemical Models of Inorganic Pollutants in Soils*, *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 15:1-24.
- Taylor A.W. (1968) Strontium retention in Acid Soils of the North Carolina Coastal Plain, *Soil Science*, 106: 440-447.
- Tyuryntankonova E.B. (1973) Landscape Geochemical Aspects of Strontium-90 migration, En: *Radioecology*, G.G. Polikarpov y R.M. Aleksakhin (eds), John Wiley and Sons, New York, p 69-77.
- Volchok H.L., Bowen V.T., Folson T.R., Broecker W.S. Schuert E.A. y Bien G.S. (1971) Oceanic Distributions of radionuclides from nuclear explosions. En: *Radioactivity in the*

Marine Environment, Chapter Three, National Academy of Science, Washington, D.C. U.S.A. p 42-89.

Watting D.E. (1989) Physical and chemical properties of sediment: The quality dimension. *Inter. J. Sediments Res.* 4(1):27-39.

Westall J.C., Zackary J.L. y Morel F.M.M. (1976) MINEQL: A Computer Program for the calculation of the chemical equilibrium composition of aqueous systems. Tech. Note No.18, 60 Water Quality Laboratory, Ralph M. Parsons Laboratory for Water Resources and Environmental Engineering, Dept. Civil Engineering, Mass Inst. Technol., 91pp.