

IDENTIFICACIÓN DE FASES PORTADORAS DE ARSÉNICO Y POTENCIALES MECANISMOS DE LIBERACIÓN DESDE LA ZONA NO SATURADA HACIA EL ACUÍFERO PAMPEANO

^{1,2}Cacciabue, Lucía; ^{1,3}Bea, Sergio; ^{1,4}Dietrich, Sebastián ; ^{1,5}Weinzettel, Pablo; ^{1,3}Sierra, Leonardo

¹ Instituto de Hidrología de Llanuras "Eduardo J. Usunoff" (IHLLA) - lcacciabue@faa.unicen.edu.ar

² Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT).

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

⁴ Universidad Nacional del Centro de la provincia de Buenos Aires (UNCPBA).

⁵ Comisión de Investigaciones Científicas (CIC).

Resumen

En la llanura chaco-pampeana muchos procesos físico/químicos que se dan en la zona no saturada (ZNS) podrían ser responsables de la presencia de arsénico (As) y otros elementos trazas en las aguas subterráneas someras. El flujo del agua en la ZNS puede movilizar importantes concentraciones de solutos hacia el acuífero. Los objetivos de este trabajo son, identificar dentro de la ZNS: (1) las fases portadoras de As en los sedimentos; (2) procesos hidrogeoquímicos que controlarían su movilidad. En una parcela experimental cercana a la ciudad de Azul, provincia de Buenos Aires, se caracterizó el nivel con mayor contenido de arcillas y óxidos dentro de la ZNS ubicado a 60 cm de profundidad. Trabajos previos llevados a cabo en la parcela registran los mayores contenidos de arsénico en este nivel. El sedimento fue caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases minerales cristalinas, observaciones en microscopio electrónico de barrido para óxidos/hidróxidos amorfos, ensayos BET para la superficie específica, un procedimiento de extracciones secuenciales (PES) para conocer la distribución del As en diferentes fases minerales, y ensayos batch para obtener isotermas de adsorción de As. Las extracciones secuenciales muestran que un gran porcentaje de As se encuentra adsorbido y dentro de la estructura de hidróxidos amorfos de Fe. Por otro lado las isotermas batch de adsorción sugieren que, en condiciones alcalinas, este nivel tiende a liberar el As adsorbido, constituyendo así un importante término fuente hacia el acuífero.

Palabras claves: arsénico, extracciones secuenciales, procesos hidrogeoquímicos, adsorción.

Abstract

In the chaco-pampean plain many physicochemical processes in the unsaturated zone could be responsible of arsenic and other trace elements in near-surface groundwater. Water flowing through the unsaturated zone can carry important amount of solutes from unsaturated zone to the aquifer. The aims of this work were to identify: (1) As-bearing phases on sediments; (2) hydrogeochemical processes that control As mobility. A sample from 60 cm depth, with high clay and oxide contents, was obtained of an experimental plot near to the city of Azul, Buenos Aires province. Previous studies registered the highest arsenic content in this level. The sample was characterized by: 1) x-ray diffraction to identify crystalline phases; 2) scanning electron microscope observations to know amorphous oxides structure; 3) BET analysis to determine sediment specific surface; 4) sequential extraction procedure to identify As bearing phases; and 5) batch experiments to obtain As adsorption isotherms. Sequential extractions showed that the highest contents of arsenic were in the adsorbed phases and within the amorphous Fe oxides structure. On the other hand, batch isotherms suggest that under alkaline conditions, this level could liberate adsorbed arsenic and even constitute an important source of arsenic to aquifer.

Keywords: arsenic, sequential extraction, hydrogeochemical processes, adsorption.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La llanura chaco-pampeana es mundialmente conocida por sus elevadas concentraciones de arsénico (As) en sus acuíferos (Smedley et al., 2000). Estos proveen de agua para consumo humano a gran parte de la población de la provincia de Buenos Aires.

La movilidad de este elemento nocivo para la salud humana es altamente dependiente de condiciones hidrogeoquímicas del acuífero que favorecen su presencia en el agua, tal como un pH alcalino, altos valores de alcalinidad, y condiciones oxidantes, características típicas en sistemas hidrogeológicos de ambientes de llanura (Nicolli et al. 1989). Algunos autores (Bundschuh et al. 2012) postulan, para la llanura chaco-pampeana, la existencia de una alta correlación entre la composición de las aguas subterráneas y la de los sedimentos que las contienen. Generalmente, en los sedimentos loésicos pampeanos, la concentración de As está estrechamente vinculada con los contenidos de ceniza volcánica y de otros minerales primarios (Blanco et al., 2006; Smedley et al., 2002).

Sin embargo, en la ZNS, la presencia de niveles ricos en óxidos amorfos, producto de la meteorización de los minerales primarios de los sedimentos, también podrían actuar como una potencial fuente secundaria de As. Estudios experimentales de adsorción de As sobre hidróxidos de hierro confirman este hecho (Puccia et al., 2015). Otros trabajos fueron orientados a comprender la distribución del arsénico, y su asociación con las fases sólidas de los sedimentos de la llanura chaco-pampeana utilizando procedimientos de extracciones secuenciales (PES), como el de Dietrich et al. (2016). Sin embargo, el PES utilizado en este último sería más adecuado para estudios sobre residuos mineros (Dold, 2003), que para estudios de sedimentos naturales que contienen As.

El presente trabajo tiene como objetivo identificar: (1) las fases portadoras de As en los sedimentos provenientes de la ZNS de un sector de la llanura chaco-pampeana utilizando el PES específico propuesto por Keon et al. (2001), (2) aquellos procesos que controlan la movilidad del As en esta zona y su potencial transporte hacia el acuífero, mediante el PES y las isotermas de adsorción.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

La muestra analizada (N60-70) fue obtenida de un perfil de suelo, dentro de la ZNS, a 60 cm de profundidad. El sitio de muestreo se encuentra ubicado en una parcela de investigación perteneciente al Instituto de Hidrología de Llanuras (S 36° 46' O 59° 53'), partido de Azul, provincia de Buenos Aires. Esta muestra (extraída de una zona de transición entre los horizontes BCk y Ck) presenta textura limo-arcillosa a franco-limosa, con escaso contenido de carbonatos en forma de concreciones, y se la considera representativa del nivel con mayor contenido de óxidos/hidróxidos a lo largo del perfil de la ZNS de dicha parcela (Dietrich et al., 2016).

La muestra fue secada a temperatura ambiente, y posteriormente cuarteada y tamizada a fin de separar la fracción limo-arcillosa (< 63 µm). La identificación de fases minerales se realizó por medio de difracción de rayos X (DRX) sobre la muestra total y la fracción fina, respectivamente, en el Centro de Investigaciones Geológicas (CIG, CONICET). Además, se llevaron a cabo determinaciones de la superficie específica mediante el método BET (Brunauer et al., 1938), y análisis con microscopio electrónico de barrido y espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para identificar minerales amorfos con capacidad adsorbente. Estas últimas determinaciones fueron realizadas en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA, CSIC, Barcelona).

Procedimiento de Extracciones Secuenciales (PES)

El PES utilizado en el presente trabajo se basa en el propuesto por Keon et al. (2001), el cual es específico para estudios de As en sedimentos, con algunas modificaciones tomadas del procedimiento sugerido por Dold (2003), más específico para estudios sobre

residuos mineros. El procedimiento consistió en colocar 0,4 g de muestra en contacto con 40 ml de la solución reactiva. La suspensión se agitó durante el tiempo especificado para cada paso (Tabla 1) y luego se centrifugó durante 25 min a 4000 rpm. El sobrenadante fue trasvasado a un tubo de 15 ml por medio de una jeringa, y filtrado con membrana de 0,45 micras. El sólido remanente se enjuagó con agua deionizada y se centrifugó para agregar el siguiente reactivo y repetir el procedimiento para cada paso de extracción. El sobrenadante obtenido en cada paso fue acidificado con HNO₃ concentrado (65%) para ser posteriormente analizado por ICP-OES e ICP-MS en el Instituto de Química de San Luis (INQUISAL, CONICET).

Tabla 1. Descripción de los pasos involucrados en el PES aplicado (Keon et al., 2001; con modificaciones surgidas a partir de la propuesta de Dold, 2003 [*]).

Paso	Reactivo y condiciones experimentales	Fase extraída
1:MiliQ [*]	Agitado con agua deionizada durante 1 hora, 25°C. Una repetición.	As ligado a las sales solubles en agua (sulfatos secundarios, calcantita)
2:Mg	1 M de MgCl ₂ , a pH8, 25°C durante 2 hs. Dos repeticiones+ un lavado con agua deionizada	As ligado iónicamente
3:PO4	1 M de KH ₂ PO ₄ , a pH5, 25°C durante 16 y 24 horas. Una repetición por cada tiempo + un lavado	As fuertemente adsorbido
4:HCL	1 N HCl a 25°C durante 1 hora. Una repetición + un lavado	As co-precipitado con sulfuro ácido volátil (AVS), carbonatos, óxidos de Mn e hidróxidos de Fe muy amorfos
5:Ox	0,2 M de oxalato de amonio ó ácido oxálico, a pH3, 25°C en oscuro (cubrir con hoja de Al). Una repetición + un lavado	As co-precipitado con oxihidróxidos de Fe amorfos
6:Ox en caliente [*]	0,2 M de oxalato de amonio ó ácido oxálico, a pH3, calentado a 80 °C en baño de agua durante 2 horas. Una repetición + un lavado	As co-precipitado con óxidos de Fe
7:HNO₃	16 N de HNO ₃ , a 25°C durante 2 horas. Dos repeticiones + un lavado	As co-precipitado con pirita y sulfuros de arsénico amorfos

Isotermas de adsorción de arsénico

Para obtener las isotermas de adsorción a pH 5 y 8, la muestra de suelo fue sometida a tres tipos de lavados previos al experimento: los dos primeros consistieron en agitar la muestra con ácido acético 1:4, y agua oxigenada 1:10, durante 24 horas para la eliminación de carbonatos y materia orgánica, respectivamente. El último incluyó tres lavados de 2,5 horas cada uno a pH 9 para extraer el As adsorbido bajo condiciones naturales. Para cada ensayo batch se tomaron 0,5 g de muestra que fueron agitadas con 100 ml de solución durante 2 horas, con cinco concentraciones diferentes de As (5, 100, 500, 2000, 5000 ppb) y al pH respectivo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos X (DRX)

Las fases minerales cristalinas identificadas mediante DRX se detallan en la Tabla 2. La muestra total se compone principalmente de cuarzo, feldespato, arcillas, plagioclasa con cantidades subordinadas de calcita, en concordancia con la asociación mineralógica de suelos derivados del loess pampeano (Morrás, 2003). En la fracción fina se identificó

principalmente cuarzo y feldespato, y entre las arcillas se identificaron illita y esmectita. Esta mineralogía en la fracción fina es consistente con las determinaciones hechas previamente por Dietrich et al. (2016), para el mismo nivel.

Tabla 2. Mineralogía de la muestra N60-70 obtenida por DRX.

Muestra	Minerales principales	Minerales subordinados
Total	Cuarzo, feldespato, arcillas, plagioclasa	Arcillas, calcita
Fracción fina	Cuarzo, feldespato	Illita, esmectita

Microscopía electrónica de barrido y espectro de energía dispersiva

La Figura 1 muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido y el análisis EDX puntual sobre la muestra N60-70, en donde los sectores más claros indican la presencia de elementos de mayor peso molecular (Fe, Mn, Ti, Zn). Estas masas amorfas de alta reflectividad se encuentran dispuestas en forma de pátinas sobre los minerales de cuarzo y feldespato (sectores de color gris), y corresponden a óxidos de los elementos detectados en los picos del espectro de dispersión (Fe y Ti).

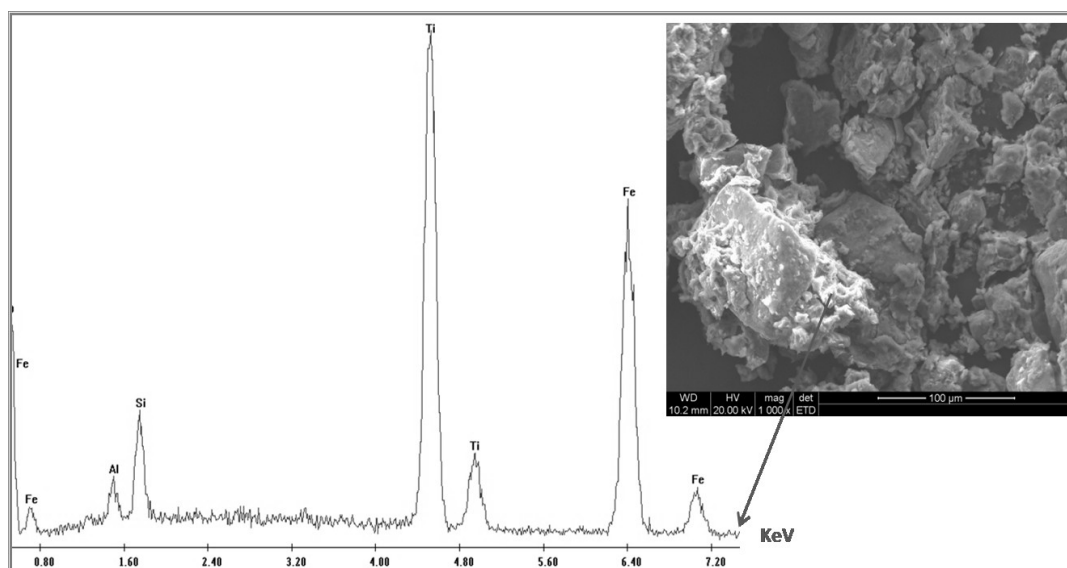


Figura 1. Imagen por microscopía electrónica de barrido y análisis EDX en el punto de mayor reflectividad de la imagen SEM de la muestra N60-70.

Ensayos BET

El análisis BET arrojó un valor de superficie específica de 26,55 m²/g para la fracción fina de la muestra. Estos valores se encuentran en un rango normal para este tipo de sedimentos, en donde la magnitud de este valor sería aportada tanto por los minerales de mayor superficie específica (esmectita, óxidos amorfos e illita), como por los de menor superficie específica (cuarzo, feldespatos).

Extracciones secuenciales (PES)

A continuación se describe los resultados para cada uno de los pasos obtenidos al aplicar el PES sobre la muestra N60-70, y los mismos se muestran en la Figura 2. Cabe aclarar que el PES no contempla una digestión total de la muestra, por lo tanto el 100% corresponde al total liberado de cada elemento.

Paso 1: En general se espera que el As no esté asociado a fases minerales solubles, y esto es consistente con el hecho de que en este paso se obtuvo el porcentaje más bajo

para este elemento. Sin embargo, es posible que otras fases minerales como CaCO_3 se hayan disuelto parcialmente, consistente con una ligera liberación de Ca y Sr (Figura 2), y cambio de pH (pH inicial y final de 7,25 a 7,75, respectivamente).

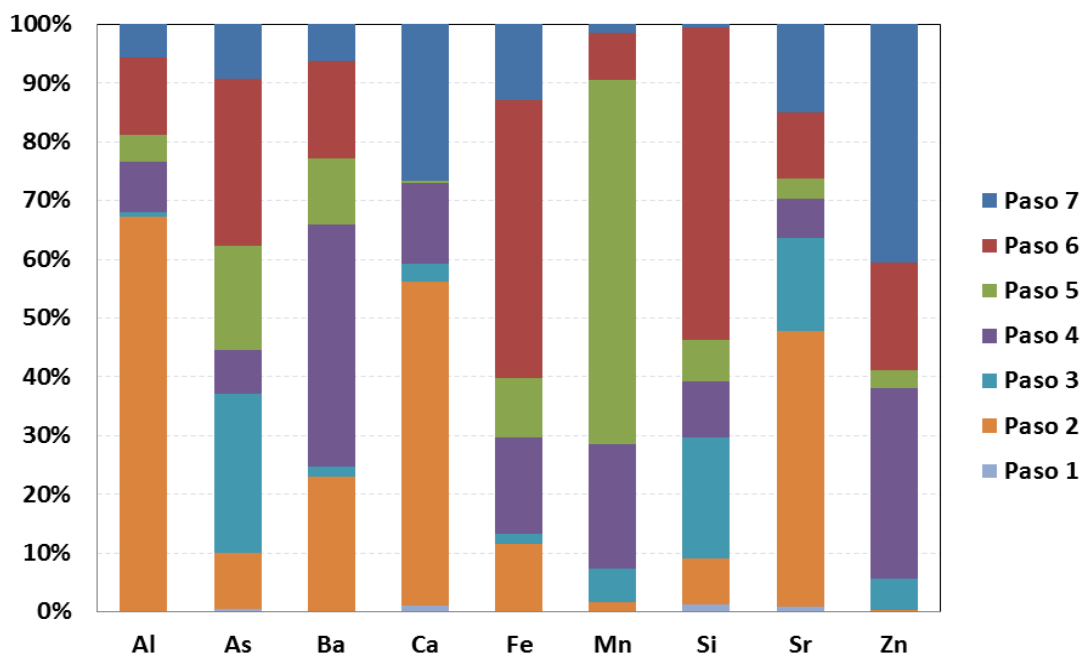


Figura 2. Porcentajes de As, Ca, Fe, Sr en cada paso de la extracción secuencial. Los máximos valores obtenidos en mg/kg de sedimento fueron Al= 27499,35; As= 2,59; Ba= 92,01; Ca= 4445,96; Fe= 8068,52; Mn= 486,85; Si= 4311,72; Sr= 30,96; Zn= 29,64.

Paso 2: en este paso se obtuvieron altas concentraciones de componentes químicas que comúnmente participan en los procesos de intercambio catiónico, tales como Al, Ca, Ba y Sr. Sin embargo el contenido de As asociado a este paso es 16 veces mayor que aquél obtenido en el paso 1 (fases solubles) (0,86 mg/kg de sedimento). Según los estudios experimentales (Kanematsu et al., 2013), la desorción de As de los óxidos de Fe comenzaría a ser relevante partir de valores de pH 7,5. Como este paso se lleva a cabo a un pH de 8 (ver Tabla 1), es probable que el As sea consecuencia de procesos de desorción de los óxidos/hidróxidos de Fe, más que de procesos de intercambio catiónico.

Paso 3: el anión fosfato es el principal competidor del As por los sitios de adsorción (Kanematsu et al., 2010), por lo tanto es de esperar que en este paso se libere una considerable proporción de As con respecto a los otros pasos. De hecho se obtuvo el segundo mayor porcentaje de As de la muestra, del orden de 2,47 mg/kg de sedimento, que corresponden al 27% del As total liberado. Sin embargo, la mayor liberación de arsénico se dio durante el segundo lavado, el cual requería un tiempo más prolongado de contacto de la muestra con el reactivo (24 horas). Esto lleva a interpretar que el proceso de competencia de fosfato con As y su posterior liberación sea relativamente lento, y debería tratarse como un proceso cinético. Además, debe considerarse también la posibilidad de disolución de una fracción de la calcita contenida en la muestra, ya que estos lavados se realizan a pH 5, consistente con los valores obtenidos para Ca y Sr. Si bien esto podría llevar a una sobreestimación del As, la adición de este paso significa una mejora respecto de otros PES (Dold, 2003) ya que permite discriminar el As adsorbido del que está coprecipitado con carbonatos. Este inconveniente de selectividad podría optimizarse utilizando el reactivo a un pH alcalino de modo de minimizar la disolución de carbonatos.

Paso 4: se considera que los carbonatos se disuelven en su totalidad, los cuales pueden albergar Al, Ba, Fe, Mn, Si, Sr y Zn como impurezas dentro de sus estructuras. Según Keon et al. (2001), algunos hidróxidos amorfos de Mn también pueden llegar a disolverse en este paso, esto se vería reflejado por la liberación de Mn que es del orden de los 165,85 mg/kg de sedimento. Se obtuvo un 8% del As total liberado (0,69 mg/kg

sedimento), el cual podría considerarse poco significativo en comparación con el paso 3, y se interpretaría como la fracción de As retenida en la estructura de carbonatos que son escasos en la muestra estudiada.

Paso 5: se obtuvo la mayor liberación de Mn de la muestra, del orden de los 486,85 mg/kg, acompañada de Fe (1718,20 mg/kg), y Si (557,75 mg/kg). Estos valores corresponderían a la disolución de oxihidróxidos amorfos de Mn y Fe. Respecto al As, la disolución liberó 1,62 mg/kg, que equivale al 18% del As total. En resumen, el paso 5 estaría disolviendo algunas fases de baja cristalinidad y el As atrapado en su estructura.

Paso 6: se obtuvo el mayor porcentaje de As liberado, del orden de los 2,59 mg/kg (28% del As total), que coincide con las más altas concentraciones de Fe y Si (8068,52 mg/kg y 4311,72 mg/kg, respectivamente) provenientes de fases de óxidos de Fe. En consecuencia se sostiene que en la muestra predominarían los óxidos de Fe de mayor grado de cristalinidad respecto al paso 5, conteniendo, en consecuencia, los mayores contenidos de As en su estructura cristalina. Tal como se observa en la Figura 1, la presencia de estos óxidos amorfos de Fe pudo ser detectada por medio la microscopía electrónica y el EDX.

Paso 7: en este paso, que denominaremos residual, se atacarían los sulfuros cristalinos (Keon, 2001). Se obtuvieron los mayores contenidos de Zn, y en menor proporción, Ca y Ba. Se obtuvo un 9% de As en los extractos (0,84 mg/kg). Dado que no se evidencia la presencia de sulfuros en estos suelos, el As estaría asociado a fases minerales primarias que, bajo las condiciones hidrogeoquímicas naturales que dominan en los acuíferos someros, difícilmente podrían disolverse y liberar As al acuífero.

Isotermas Batch

Los resultados obtenidos de las isotermas batch a pH 5 y a pH 8, se muestran en la Figura 3. Claramente el porcentaje adsorbido es menor a pH 8 que a pH 5, lo que evidencia la movilidad del As a aquellos pH cercanos a los observados para las aguas subterráneas de la llanura chaco-pampeana. La isoterma de adsorción a pH 5, donde se espera una mayor adsorción de As, por debajo del punto de carga cero de los óxidos/hidróxidos de Fe, las concentraciones adsorbidas tiende asintóticamente a valores máximos de aproximadamente 10^{-5} mol/g de sedimento, que sería la capacidad máxima para adsorber As de esta muestra. Estos resultados llevan a interpretar que bajo condiciones de pH alcalino, estos niveles de óxidos entrarían en contacto con el agua subterránea cuando sube el nivel freático, y podrían liberar As al acuífero, constituyendo así una potencial fuente de este elemento.

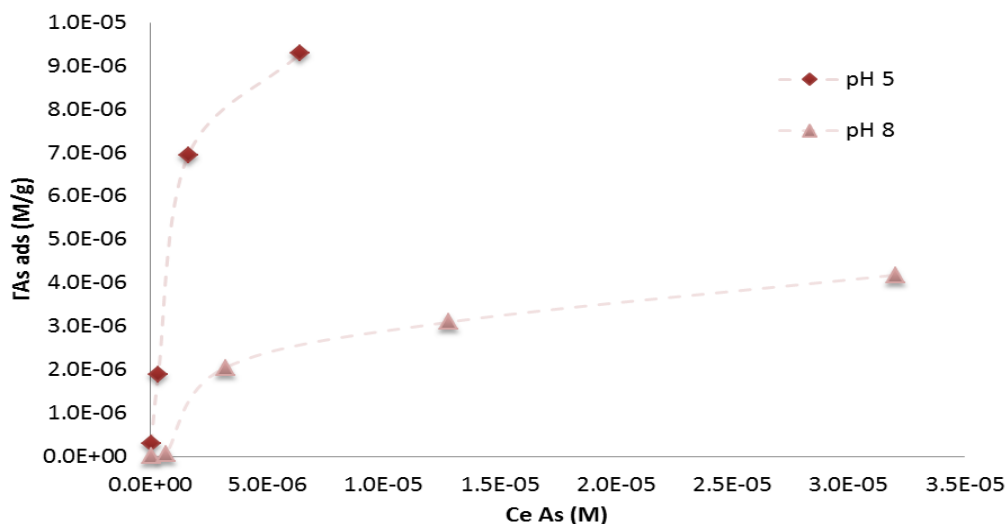


Figura 3. Isotermas de adsorción de As a pH 5 y pH 8 para la muestra N 60-70 donde C_e As= moles iniciales de As; y Γ As ads= moles de As adsorbido por gramo de sedimento.

CONCLUSIONES

En este trabajo se aplicaron procedimientos de extracciones secuenciales (PES) e isotermas de adsorción para caracterizar una muestra de suelo con un importante contenido de óxidos/hidróxidos, haciendo hincapié en aquellos aspectos que condicionan la movilidad del As dentro de la ZNS.

Los resultados del PES muestran que los mayores porcentajes de As liberado provendrían de la fase adsorbida sobre los óxidos e hidróxidos amorfos (27%), y de fases coprecipitadas conjuntamente con los óxido/hidróxidos amorfos y cristalinos (28% y 18%, respectivamente).

El PES implementado en el presente trabajo permitió diferenciar el As adsorbido de aquel retenido en la estructura de carbonatos, óxidos e hidróxidos amorfos. Sin embargo el método muestra una baja selectividad, especialmente en el paso 3, que podría mejorarse aumentando el pH del reactivo empleado.

De los resultados de las isotermas se obtuvo una estimación de la capacidad máxima de adsorción de As del orden de los 10^{-5} mol/g de sedimento. Además se pudo comprobar que bajo condiciones de pH alcalino, la capacidad de retención de As en estos sedimentos se ve disminuida en forma significativa.

AGRADECIMIENTOS

Parte de este trabajo fue financiado por el Consejo Hídrico Federal (COHIFE) y la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica, a través del proyecto PID 075-2011. Además se quiere dar especial agradecimiento al CIG por las determinaciones por DRX y al IDAEA por las determinaciones BET, SEM y EDS.

REFERENCIAS

- Blanco, M. D. C., Paoloni, J. D., Morrás, H. J. M., Fiorentino, C. E., y Sequeira, M.,** 2006. Content and distribution of arsenic in soils, sediments and groundwater environments of the southern Pampa region, Argentina. *Environmental Toxicology*, 21(6), 561–574.
- Blanco, M. del C., Paoloni, J. D., Morrás, H., Fiorentino, C., Sequeira, M. E., Amiotti, N. N. y Espósito, M.,** 2012. Partition of arsenic in soils sediments and the origin of naturally elevated concentrations in groundwater of the southern pampa region (Argentina). *Environmental Earth Sciences*, 66(7), 2075–2084.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. y Teller, E.,** 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(1), 309–319.
- Dietrich, S., Bea, S. A., Weinzettel, P., Torres, E. y Ayora, C.,** 2016. Occurrence and distribution of arsenic in the sediments of a carbonate-rich unsaturated zone. *Environmental Earth Science*, 75: 90.
- Dold, B.,** 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80(1), 55–68.
- Kanematsu, M., Young, T. M., Fukushi, K., Green, P. G. y Darby, J. L.,** 2010. Extended Triple Layer Modeling of Arsenate and Phosphate Adsorption on a Goethite-based Granular Porous Adsorbent. *Environmental Science & Technology*, 44, 3388–3394.
- Kanematsu, M., Young, T. M., Fukushi, K., Green, P. G. y Darby, J. L.,** 2013. Arsenic (III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Keon, N. E., Swartz, C. H., Brabander, D. J., Harvey, C. y Hemond, H. F.,** 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science & Technology*, 35(13), 2778–84.
- Morrás, M.,** 2003. Distribución y origen de sedimentos loésicos superficiales de la Pampa Norte en base a la mineralogía de arenas. Resultados preliminares. *Asociación Argentina de Sedimentología*, vol. 10, pág. 53–64.

- Puccia, V., Limbozzi, F. y Avena, M.,** 2015. Arsenic in Porewaters of the Unsaturated Zone of an Argentinean Watershed: Adsorption and Competition with Carbonate as Important Processes that Regulate its Concentration. *Aquatic Geochemistry*.
- Smedley, P., Macdonald, D. M. J., Nicolli, H. B., Barros, A. J., Tullio, J. O. y Pearce, J. M.,** 2000. Arsenic and Other Quality Problems in Groundwater from Northern La Pampa Province, Argentina. *British Geological Survey (Vol. Technical)*.
- Smedley, P., Nicolli, H., Macdonald, D., Barros, A. y Tullio, J.,** 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3), 259–284.