



# Metodologías adaptadas para la identificación de procesos que controlan la dinámica del As en la llanura pampeana

Lucía Cacciabue  
TESIS DOCTORAL 2023

Geól. Lucía Cacciabue  
Autora

Dr. Sergio A. Bea  
Director

Dr. Pablo Weinzettel  
Codirector

### **COMISIÓN DE SEGUIMIENTO**

**Dra. Laura Borgnino**  
(CICTERRA- UNC- CONICET)

**Dr. Daniel Martínez**  
(Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario-UNMdP -  
CONICET)

**Dr. Sergio A. Bea**  
(Instituto de Hidrología de Llanuras “Dr. Eduardo Jorge Usunoff” -  
UNCPBA)

*Este trabajo quiero dedicarlo a dos personas que, más allá de su incondicional transmisión de conocimientos, realmente me enseñaron a disfrutar del aprendizaje en la investigación, a no perder el privilegio de la curiosidad y la satisfacción del descubrimiento, Dr. Carlos Ayora Ibañez y Dra. Alicia Kirschbaum.*

*Agradecimientos*

A los directores de este trabajo de investigación, Dr. Sergio Andrés Bea y Dr. Pablo Weinzettel por el tiempo dedicado y por orientarme.

Al director del Instituto de Hidrología de Llanuras, Dr. Luis Vives, por animarme y alentarme.

A los investigadores Dr. Jordi Cama y Dr. Sebastián Dietrich, por su valioso e incondicional aporte a esta tesis.

A todos los compañeros del IHLLA, por su aporte en este trabajo y, sobre todo, por acompañar.

A los compañeros del IDAEA (Barcelona), compañeros del IBIGEO (Rosario de Lerma, Salta) por su amistad y apoyo incondicional.

A la familia que siempre está.

Aquellas personas fuera de lo académico y familiar cuya compañía voy a valorar siempre.

## *Resumen*

La llanura chaco pampeana es una región geomorfológica que cubre un área aproximada de 1.000.000 km<sup>2</sup> del territorio argentino. Se caracteriza por ser una planicie ligeramente ondulada en la que prevalecen depósitos de loess con contenido de material volcánico (40%) y mantos de calcretas/tosca (carbonato de calcio) que varían en extensión y espesor. El acuífero Pampeano es la fuente de agua más explotada en la provincia de Buenos Aires. Se conforma de aguas bicarbonatadas sódicas, alcalinas y oxidantes como resultado de su interacción con estos depósitos loésicos. El aporte de elementos químicos al acuífero como arsénico (As), entre otros, ha generado consecuencias negativas a nivel sanitario reportadas desde principios del siglo XX.

La cuenca del río Ganges, ubicada en el centro este de la India, es un ejemplo mundial de la grave situación sanitaria causada por la contaminación del agua con arsénico. Y para comprender su dinámica, se invirtieron décadas de estudios que lograron identificar las condiciones hidrogeoquímicas reductoras de los acuíferos en interacción con sedimentos con abundantes óxidos amorfos. Bajo estas condiciones, la especie de As más tóxica para el ser humano es la que predomina en las aguas del Ganges. En la llanura chaco-pampeana, en cambio, las condiciones hidrogeoquímicas son diferentes, sobre todo por las características de los sedimentos pampeanos. Por esto, a la hora de abordar estudios a nivel experimental para comprender el comportamiento del As, se hace necesario adaptar metodologías existentes a las condiciones de nuestra área de estudio. Por tal motivo, este trabajo propone tres pruebas experimentales aplicadas sobre loess pampeano y sus componentes. A través de un procedimiento de extracciones secuenciales se determinaron las principales fases portadoras de arsénico en el loess y, a su vez, permitieron conocer el grado de movilidad del As en relación a la fase que lo contiene. Los experimentos batch de loess con adición de sales de calcio demostraron un proceso de retención de arsénico cuando precipita el carbonato de calcio, lo que explicaría la presencia de As en los niveles de tosca. Por último, los experimentos de flujo continuo hechos sobre vidrio volcánico y loess permitieron calcular las tasas de liberación de arsénico “in situ” al agua subterránea, la estequiometría y composición del vidrio y otros silicatos que componen el loess y contienen As.

Con este aporte en metodologías adaptadas para la identificación de procesos, el propósito de este trabajo es contribuir al entendimiento de la dinámica del arsénico en la llanura chaco-pampeana, dada su particularidad hidrogeoquímica a nivel mundial.

## *Abstract*

*The chaco pampean plain is a geomorphological region that covers 1,000,000 km<sup>2</sup> of the Argentinean territory. It is a slightly undulating plain of loess deposits containing volcanic material (40%) and mantles of calcrete/tosca (calcium carbonate) varying in extent and thickness. The Pampean aquifer, in Buenos Aires province, is the most overworked for population's water supply. It is made up of bicarbonated sodium, alkaline and oxidant waters as a result of its interaction with these loessic deposits. The contribution of chemical elements to the aquifer such as arsenic (As), among others, has generated negative health consequences reported since the beginning of the 20th century.*

*The Ganges river basin, located in central east India, is a global example of the serious health situation caused by arsenic contamination. Decades of researching were dedicated in order to identify reducing aquifers conditions interacting with amorphous oxides-riched-sediments. In this scenario, the most toxic As III species predominates in the Ganges waters. On the other hand, hydrogeochemical conditions in chaco-pampean plain are different, especially due to the pampean sediments features. Hence, in considering experimental assess to understand arsenic behavior, it is necessary to adapt the existing methodologies to the conditions of our study area. This work proposes three experimental tests applied to pampean loess and its components. Through a sequential extraction procedure the main arsenic carrier phases and the mobility of As in relation to each bearing-phase were determined. Batch experiments demonstrated that addition of calcium salts favoures As retention when calcium carbonate precipitates, which would explain the presence of As in calcretete levels. Finally, flow-through experiments carried out on volcanic glass and loess allowed to calculate As rates release "in situ" in groundwater and the glass and silicates stoichiometry and composition as the main sources of As.*

*The purpose of this work is to contribute to the understanding of the As dynamics in the chaco-pampean plain by using methodologies adapted for the identification of processes, given its hydrogeochemical peculiarity.*

## Contenido

<b>Capítulo I: Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivación .....	1
1.2 Hipótesis y objetivos .....	2
1.2.1 Hipótesis.....	2
1.2.2 Objetivo General .....	2
1.2.3 Objetivos específicos.....	2
1.3 Área de estudio .....	3
1.4 Marco geológico, hidrogeológico e hidrogeoquímico .....	4
1.4.1 Línea de base general.....	4
1.4.2 Los depósitos de loess en la llanura chaco-pampeana .....	5
1.4.3 Estratigrafía pampeana y post-pampeana en las áreas de estudio .....	9
1.4.4 Características generales del Acuífero Pampeano .....	12
<b>Capítulo II: Antecedentes</b> .....	<b>15</b>
1.5 Generalidades sobre origen y manifestaciones de arsénico.....	15
1.5.1 Fuentes a nivel mundial .....	15
1.5.2 La presencia de arsénico en agua subterránea .....	18
1.5.3 Manifestaciones de arsénico en el territorio argentino .....	18
1.5.4 Arsénico en la región Andina .....	19
1.5.5 Arsénico en la llanura chaco-pampeana .....	20
1.6 Factores condicionantes en la movilidad del arsénico .....	22
1.6.1 Características hidrogeoquímicas e hidrogeológicas del acuífero pampeano.....	22
1.6.2 Presencia de arsénico en el loess pampeano.....	25
<b>Capítulo III: Caracterización de sedimentos, cenizas y tosca</b> .....	<b>28</b>
1.7 Obtención de muestras.....	28
1.7.1 Sedimentos de zona saturada de Tres Arroyos.....	28
1.7.2 Sedimentos de zona no saturada de Tres Arroyos.....	30
1.7.3 Muestra de ceniza volcánica de Tres Arroyos.....	32
1.7.4 Muestras de vidrio volcánico y toscas de Bahía Blanca .....	32
1.7.5 Muestras de cenizas volcánicas actuales .....	33
1.8 Métodos de caracterización.....	33
1.8.1 Textura .....	33

1.8.2	Composición mineralógica y morfología .....	34
1.8.3	Determinación de C en las muestras (LOI) .....	34
1.8.4	Geoquímica .....	35
1.8.5	Determinación de superficie específica .....	35
1.8.6	Extracciones secuenciales y digestión total .....	35
1.9	Resultados .....	36
1.9.1	Difracción de rayos X (DRX) .....	36
1.9.2	SEM y EDS .....	37
1.9.3	Textura, LOI .....	41
1.9.4	BET .....	42
1.9.5	Geoquímica .....	42
<b>Capítulo IV: Isotermas de adsorción de As y competencia iónica .....</b>		<b>45</b>
1.10	Antecedentes .....	45
1.10.1	Adsorción de As en loess .....	45
1.10.2	Competencia As vs. iones sobre ferrihidrita .....	45
1.10.3	Competencia de As vs. iones sobre goetita .....	46
1.10.4	Competencia de As vs. iones sobre hematita .....	47
1.11	Metodología .....	48
1.11.1	Ensayos de adsorción de As .....	48
1.11.2	Pruebas de competencia iónica .....	51
1.11.3	Determinación del PZC en loess .....	53
1.12	Resultados .....	54
1.12.1	Adsorción de <i>arsénico en ceniza volcánica</i> .....	54
1.12.2	Competencia iónica .....	55
1.12.3	PZC en loess .....	57
1.13	Discusiones .....	58
1.14	Conclusiones .....	59
<b>Capítulo V: Fases portadoras de arsénico en sedimentos pampeanos .....</b>		<b>61</b>
1.15	Antecedentes .....	61
1.16	Metodología .....	63
1.16.1	Preparación de muestras y criterio de selección .....	63
1.16.2	Procedimiento de extracciones secuenciales .....	64

1.16.3	Procedimiento de digestión total.....	69
1.16.4	Análisis Químicos.....	70
1.17	Resultados .....	71
1.17.1	Liberación de elementos en cada paso .....	74
1.17.2	Distribución de arsénico y elementos asociados .....	85
1.17.3	Distribución del arsénico en los perfiles .....	96
1.18	Discusiones.....	97
1.19	Conclusiones.....	102
<b>Capítulo VI: Experimentos batch con adición de Ca .....</b>		<b>104</b>
1.20	Antecedentes .....	104
1.21	Metodología .....	105
1.21.1	Selección de muestras.....	105
1.21.2	Procedimiento experimental.....	105
1.22	Resultados .....	109
1.27.1	Difracción de rayos X.....	109
1.27.2	Resultados simulados y experimentales .....	110
1.23	Discusiones.....	112
1.24	Conclusiones.....	113
<b>Capítulo VII: Cinética de disolución .....</b>		<b>115</b>
1.25	Antecedentes .....	115
1.26	Metodología .....	119
1.26.1	Selección de muestras.....	119
1.26.2	Procedimiento experimental.....	119
1.27	Resultados .....	123
1.27.1	Caracterización de las muestras.....	123
1.22.2	Experimentos de flujo continuo .....	135
1.28	Discusión .....	149
1.23.1	Modelación con transporte reactivo y cuantificación de los procesos.....	164
1.29	Conclusiones.....	168
<b>Capítulo VIII: Consideraciones Generales.....</b>		<b>169</b>
1.30	Modelo conceptual .....	171



## Índice de Figuras

Figura 1. Mapa de ubicación de puntos de muestreo en la localidad de Tres Arroyos, provincia de Buenos Aires, dentro de la Llanura pampeana.....	3
Figura 2. Izq: ubicación del área de estudio dentro de la Llanura chaco pampeana delimitada por Bundschuh et al. (2004) . Der: ubicación de la Cuenca Hidrográfica de Claromecó, provincia de Buenos Aires, tomado de Sosa (2018). .....	4
Figura 3. Mapa de la Llanura chaco pampeana y ubicación de las localidades “área de estudio” (Bahía Blanca y Tres Arroyos), modificado de Bundschuh et al. (2004). .....	5
Figura 4. Variaciones composicional y textural del loess en la llanura pampeana (tomado de Sayago et al. 2001). .....	9
Figura 5. Perfil tipo de depósitos loésicos en la Cuenca de Claromecó (tomado de Sosa, 2018).....	10
Figura 6. Sección geológica longitudinal del área de estudio de la cuenca del arroyo Claromecó, tomada de Sierra (2019). .....	11
Figura 7. Ciclo geológico del arsénico y su abundancia relativa (tomado de Masuda, 2018). .....	16
Figura 8. Especies predominantes de arsénico: (A) Diagrama de especiación del arsénico en función del pH-Eh en el sistema As-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 25°C y 1 bar; Especiación química de arsenito (B) y arseniato (C). Tomado de Smedley & Kinniburgh (2002).....	23
Figura 9. Mapa local de Tres Arroyos con puntos de muestreo. ....	28
Figura 10. Imágenes durante la perforación del Pozo Piloto con equipo rotopercutor. ....	29
Figura 11. Filtrado y acondicionamiento de muestras para análisis químicos. ....	30
Figura 12. Imágenes del perfil de zona no saturada cercano al arroyo. ....	30
Figura 13. Descripción del perfil cercano al arroyo.....	31
Figura 14. Perfil cercano al pozo piloto.....	32
Figura 15. Muestra de nivel de ceniza volcánica de Tres Arroyos. ....	32
Figura 16. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra TN12. ....	38
Figura 17. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra TN22. ....	39
Figura 18. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra CN41. ....	39
Figura 19. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra CN66. ....	40
Figura 20. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra AN-L. ....	40
Figura 21. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra AN-TT.....	41
Figura 22 . Esquema del experimento batch para la obtención de isotermas de adsorción.....	50
Figura 23 . Esquema de experimento batch con ceniza volcánica y diferentes concentraciones de As.....	51
Figura 24 . Esquema de experimento batch con sedimento y soluciones con 100 ppb de As y diferentes concentraciones de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . ....	52
Figura 25 . Izq: envases con muestra pesada para el ensayo. Der: recuperación y filtrado del sobrenadante para análisis químico. ....	52
Figura 26 . Esquema de soluciones para experimentos de competencia As-P.....	53
Figura 27 . Izq: soluciones con diferentes concentraciones de fosfato. Der: ajuste del pH de las soluciones durante el tiempo de agitación.....	53
Figura 28. Isoterma de adsorción de As en ceniza volcánica a pH 7 y fuerza iónica 0,01 M NaNO <sub>3</sub> . 55	

Figura 29. Concentraciones de carbonato, bicarbonato, alcalinidad y valores de pH obtenidos de las muestras batch de competencia iónica. ....	55
Figura 30. Concentraciones de As obtenidas en diferentes tiempos.....	56
Figura 31. Izq. Adsorción de As en presencia de fosfato. Der. Estabilizaciones del pH obtenidas para cada muestra ensayada.....	57
Figura 32. Valoraciones para obtención del punto de carga cero para la muestra TN-12. ....	57
Figura 33. Valoraciones para obtención del punto de carga cero para la muestra CN-45. ....	58
Figura 34. Izq.: molienda, en mortero de ágata, de una muestra de tosca del perfil del arroyo. Der.: muestras colocadas en tubos falcon listas para el SEP. ....	65
Figura 35 . Muestra CN-41 por duplicado para el chequeo de la efectividad del paso 2. ....	67
Figura 36 . Muestras en baño termostático durante el paso V de extracciones secuenciales. ....	68
Figura 37 . Proceso de digestiones totales: a- bombas de teflón con muestras a digerir y matraces colectores de líquidos; b- las bombas se abren para liberar gases y controlar la presión interna; c- bombas colocadas en estufa a 90°; d- obtención de perlas de muestras. ....	70
Figura 38. Relaciones As/Ca y Sr/Ca, obtenidas en el Paso I.....	75
Figura 39. Relaciones As Paso II vs. Ca Paso III, Fe Paso IV, Mn Paso IV y Fe Paso V. ....	77
Figura 40. Relaciones Sr Paso III, As Paso III, Mg Paso III y Ba Paso III vs. Ca Paso III. ....	78
Figura 41. Relaciones As, Mn y Ti vs. Fe Paso IV, y relación V vs. Mn Paso IV. ....	80
Figura 42. Relaciones As Paso V vs. Fe, Al, V y Ti Paso V.....	81
Figura 43. Relaciones As paso VII vs. Al, Ca, Fe y Ti Paso VII.....	84
Figura 44. Relaciones As Paso VII vs. V, K, Th y U Paso VII. ....	84
Figura 45. Distribución de As y Ca a lo largo del perfil del pozo piloto.....	87
Figura 46. Distribución de Fe y Al a lo largo del perfil del pozo piloto.....	88
Figura 47. Distribución de Mg y Ti a lo largo del perfil del pozo piloto. ....	89
Figura 48. Distribución de Mn y V a lo largo del perfil del pozo piloto.....	90
Figura 49. Distribución de U y Th a lo largo del perfil del pozo piloto. ....	91
Figura 50. Distribución de As y Ca en fases a lo largo del perfil del arroyo. ....	92
Figura 51. Distribución de Fe y Al en fases a lo largo del perfil del arroyo. ....	93
Figura 52. Distribución de Mn y Ba en fases a lo largo del perfil del arroyo ....	94
Figura 53. Distribución de Pb y V en fases a lo largo del perfil del arroyo.....	95
Figura 54. Distribución de Th y U en fases a lo largo del perfil del arroyo. ....	96
Figura 55. Distribución cruzada del As adsorbido y As asociado a óxidos cristalinos a lo largo del pozo piloto. ....	97
Figura 56 . Input ingresado en el código Phreeqc.....	107
Figura 57 . Output obtenido del código Phreeqc.....	107
Figura 58 . Izq: sales utilizadas para la preparación de agua artificial. Der: pH de la solución bicarbonatada sódica. ....	108
Figura 59 . Izq: pH de la solución posterior a la adición de CaSO <sub>4</sub> . Der: contacto de muestras de sedimento con agua artificial para los ensayos de coprecipitación.....	108
Figura 60 . Esquema de armado de duplicados de una muestra, con tubos falcon con suspensiones para el experimento. ....	109
Figura 61. Valores de pH obtenidos al final de los experimentos batch.....	111

Figura 62. Porcentajes de As retenido en sólido al final de los experimentos batch. ....	112
Figura 63 . Izq.: Esquema de la celda de flujo continuo, vista de frente. Der.: Imagen de la celda de flujo. ....	120
Figura 64 . Colocación de la muestra ya pesada sobre la malla interna de la celda. Celdas ya preparadas para conectarlas al flujo. ....	121
Figura 65 . Imágenes de las celdas Flow through para las pruebas de disolución a diferentes temperaturas. Izq.: celda en baño de 10 °C Der.: celda en baño de 50 °C. ....	122
Figura 66 . Sistema de experimentos Flow through en funcionamiento. Pesado de las soluciones output. Medición de pH de cada solución output. Toma de muestras para análisis químicos. ....	123
Figura 67. Difractograma de polvo de la muestra de vidrio de Bahía Blanca. ....	125
Figura 68. Difractograma de polvo de la muestra de ceniza de Tres Arroyos. ....	126
Figura 69. Difractograma de polvo de la muestra de ceniza de Chaitén. ....	126
Figura 70. Difractograma de polvo de la muestra de ceniza de Puyehue. ....	127
Figura 71. Difractograma de polvo de la muestra TN-7. ....	127
Figura 72. Difractograma de polvo de la muestra CN-66. ....	128
Figura 73. Imágenes SEM y espectros EDS del vidrio de Bahía Blanca: antes y después del experimento a pH = 10. ....	130
Figura 74 Imágenes SEM y espectros EDS de la ceniza de Chaitén: antes y después del experimento a pH = 10. ....	131
Figura 75. Imágenes SEM y espectros EDS de la ceniza de Puyehue: antes y después del experimento a pH = 10. ....	132
Figura 76. Imágenes SEM y espectros dispersivos de la ceniza de Tres Arroyos: antes y después del experimento a pH = 10. ....	133
Figura 77. Imágenes SEM y espectros dispersivos del loess TN7: antes y después del experimento a pH = 10. ....	134
Figura 78. Imágenes SEM y espectros dispersivos del loess CN66: antes y después del experimento a pH = 10. ....	134
Figura 79. Variación temporal en las concentraciones molares de Na, Ca, Mg, Si y Al del vidrio de Bahía Blanca a pH ácido en solución con KNO <sub>3</sub> (K sol). ....	139
Figura 80 . Variación temporal de las relaciones molares estequiométricas obtenidas del vidrio de Bahía Blanca a pH ácido en solución con KNO <sub>3</sub> (K sol). ....	140
Figura 81. Variación temporal de las concentraciones molares de Na, Ca, Mg, Si y Al obtenidas del vidrio de Bahía Blanca a pH básico en solución con KNO <sub>3</sub> (K sol). ....	141
Figura 82. Variación temporal de las relaciones molares estequiométricas obtenidas del vidrio de Bahía Blanca a pH básico en solución con KNO <sub>3</sub> (K sol). ....	142
Figura 83. Variación temporal de las concentraciones molares de Na, K, Ca y Al obtenidas de las cenizas de Puyehue (gráf. superiores), Chaitén (gráf. medios) y Tres Arroyos (gráf. inferiores) a pH = 10. ....	143
Figura 84. Variación temporal de las concentraciones molares de Si, As y su relación (As/Si) obtenidas de las cenizas de Puyehue (gráf. superiores), Chaitén (gráf. medios) y Tres Arroyos (gráf. inferiores) a pH = 10. ....	144

Figura 85. Variación temporal de las relaciones molares estequiométricas X/Si (X = Na o K), Ca/Si, Al/Si y As/Si obtenidas de las cenizas Puyehue (gráf. superiores), Chaitén (gráf. medios) y Tres Arroyos (gráf. inferiores) a pH = 10 en solución con KNO <sub>3</sub> (K sol). .....	145
Figura 86. Variación temporal de las concentraciones molares de Na, Ca, Si y Al obtenidas de loess a pH 2, en comparación con el vidrio de Bahía Blanca en solución con KNO <sub>3</sub> (K sol) y en solución con NaNO <sub>3</sub> (Na sol). .....	146
Figura 87. Variación temporal de las relaciones molares estequiométricas obtenidas de loess y el vidrio de Bahía Blanca a pH 2 en solución con KNO <sub>3</sub> (K sol) y en solución con NaNO <sub>3</sub> (Na sol). ....	147
Figura 88. Variación temporal de las concentraciones molares de Na, Ca, Si y Al obtenidas de loess y del vidrio a pH 12 en solución con KNO <sub>3</sub> (K sol) y en solución con NaNO <sub>3</sub> (Na sol). .....	148
Figura 89. Variación temporal de las relaciones molares estequiométricas obtenidas de loess y del vidrio a pH 12 en solución con KNO <sub>3</sub> (K sol) y en solución con NaNO <sub>3</sub> (Na sol). .....	149
Figura 90. Variación de la velocidad de disolución del cuarzo, basalto, SiO <sub>2</sub> amorfo, albita (100), albita (25), vidrio albitico y oligoclasa con respecto al pH a 25 °C (Dove, 1999; Icenhower y Dove 2000; Palandri y Kharaka, 2004; Icenhower et al., 2008; Gudbrandsson et al., 2014). .....	151
Figura 91 . Variación temporal de la relación estequiométrica Al/Si obtenida por Gudbrandsson et al. (2014) y la del vidrio de Bahía Blanca a pH 2, 10 y 12 en solución con KNO <sub>3</sub> (K sol) y en solución con NaNO <sub>3</sub> (Na sol). .....	153
Figura 92. Variación de las relaciones estequiométricas Al/Si, Ca/Si y Na/Si con el pH calculadas en estado estacionario para el vidrio de Bahía Blanca. ....	154
Figura 93 . Gráficos comparativos de relaciones estequiométricas obtenidas de los experimentos y relaciones estequiométricas de referencia. ....	155
Figura 94. Log R <sub>Si</sub> (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) a distintos pH: a) Velocidades de disolución del vidrio de Bahía Blanca, de las cenizas volcánicas y de los loess obtenidas a partir de la concentración de Si en estado estacionario y normalizadas con el área BET a 22 ± 3 °C; b): Velocidades de vidrio basáltico, cuarzo, albita, vidrio albitico y oligoclasa (T ≈ 25 °C ; ver referencias en el texto) junto con las del vidrio de Bahía Blanca, cenizas volcánicas y loess de este estudio. ....	158
Figura 95. Comparación de log R <sub>Si</sub> sin ser normalizada mediante el área BET (mol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) del vidrio de Bahía Blanca, de las cenizas volcánicas y de los loess obtenidas a distinto pH y 22 ± 3 °C con las de vidrio basáltico, cuarzo, albita, vidrio albitico y oligoclasa a 25 °C (ver referencias en el texto). .....	159
Figura 96. Log R <sub>Si</sub> (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) del vidrio de Bahía Blanca a pH ácido (a) y básico (b), ambos a 22 ± 3 °C. ....	160
Figura 97. Dependencia de la velocidad de disolución del vidrio de Bahía Blanca con la temperatura a pH = 10. La energía de activación aparente (E <sub>app</sub> ) viene dada por la pendiente de la regresión lineal del logaritmo natural de las velocidades (R <sub>Si</sub> ; mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) versus 1/RT usando el método de mínimos cuadrados. E <sub>app</sub> = abs[slope · R (cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )] = 2.92·1.98·10 <sup>-3</sup> = 5.77 Kcal mol <sup>-1</sup> . .....	161
Figura 98. Variación de la relación As/Si a lo largo de los experimentos: a) vidrio de Bahía Blanca; b) cenizas volcánicas (Puyehue, Chaitén y Tres Arroyos) y c) loess (CN66 y TN7). Soluciones con KNO <sub>3</sub> (K-sol) y con NO <sub>3</sub> (Na-sol). Ver texto. ....	162

Figura 99. Variación de la liberación de As en función del pH: (L) vidrio de Bahía Blanca; (A) cenizas volcánicas (Chaitén es la que más libera) y (Lo) loess (CN66 y TN7). .....	164
Figura 100. Liberación de (a) Si y Al, (b) Na y (c) Ca y Mg en el experimento a pH = 2 con solución K para el vidrio de Bahía Blanca: datos medidos (símbolos) y calculados con el modelo (líneas). ...	166
Figura 101. Liberación de (a, b) Si y Al, (c) Na y (d) Ca y Mg en el experimento a pH = 10 con solución K para el vidrio de Bahía Blanca: datos medidos (símbolos) y calculados con el modelo (líneas).....	167
Figura 102. Mecanismos de movilidad de As en el acuífero Pampeano.....	173

## Índice de Tablas

Tabla 1. Composición del loess según Teruggi (1957). .....	6
Tabla 2. Resumen de antecedentes sobre características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del acuífero Pampeano en el ámbito de la provincia de Buenos Aires.....	14
Tabla 3. Flujos de As en la Tierra. Tomado de Matschullat (2000). .....	17
Tabla 4. Mineralogía obtenida por DRX en diferentes laboratorios. ....	36
Tabla 5. Contenidos de C obtenidos por LOI para muestras de cutting del pozo piloto. ....	41
Tabla 6. Área superficial obtenida para muestras del pozo piloto y del perfil del arroyo.....	42
Tabla 7. Contenidos totales de As y elementos de muestras de cutting del pozo piloto, obtenidas por digestión con agua regia.....	43
Tabla 8 . Masa de muestra y concentraciones de As utilizadas para la obtención de la isoterma a pH 5. ....	50
Tabla 9 . Masa de muestra y concentraciones utilizadas para la obtención de la isoterma a pH 7,5. ....	51
Tabla 10. Soluciones iniciales, finales y pH obtenido para la isoterma de adsorción de As en ceniza volcánica.....	54
Tabla 11 . Lista de muestras seleccionadas del pozo piloto. ....	63
Tabla 12 . Lista de muestras seleccionadas del perfil del arroyo.....	64
Tabla 13 . SEP propuesto para fases portadoras de As en loess pampeano. ....	65
Tabla 14. Porcentaje (%) de As e iones de intercambio obtenido de la fracción soluble con respecto a los contenidos totales de cada muestra del pozo piloto.....	74
Tabla 15. Porcentaje (%) de As e iones de intercambio obtenido de la fracción soluble con respecto a los contenidos totales de cada muestra de la zona no saturada. ....	75
Tabla 16. Porcentajes (%) de As y otros elementos obtenidos de la fracción residual en muestras del pozo piloto.....	83
Tabla 17. Porcentajes (%) As y otros elementos obtenidos de la fracción residual en muestras de la zona no saturada.....	83
Tabla 18 . Características hidroquímicas tomadas como referencia para los experimentos (Smedley et al. 2002) .....	106
Tabla 19 . Descripción mineralógica y textural de muestras. ....	110
Tabla 20 . Soluciones input utilizadas en los experimentos.....	120
Tabla 21. Contenido en peso (wt%) de las fases cristalinas y amorfas de las muestras sin reaccionar del vidrio de Bahía Blanca, de las cenizas volcánicas de Puyehue, Chaitén y Tres Arroyos y loess TN-7 y CN-66. ....	125
Tabla 22. Condiciones experimentales (temperatura, duración y velocidad de flujo) y valores de pH y área BET al inicio y al final de los experimentos.....	129
Tabla 23 . Concentraciones de Si, Al, Na, K, Ca y As obtenidas para el estado estacionario alcanzado en los experimentos.....	136
Tabla 24. Relaciones estequiométricas obtenidas para el estado estacionario alcanzado en los experimentos. ....	137
Tabla 25 . Velocidades de disolución obtenidas en los experimentos.....	138

Tabla 26. Valores de los índices de saturación (SI) de las soluciones de salida en la etapa inicial (< 50 h) y en estado estacionario con respecto a posibles fases involucradas en la disolución de las muestras. Resaltados en color se muestran los valores en equilibrio o supersaturados con respecto a alguna fase.....	150
Tabla 27 . Velocidades de liberación de As de la ceniza de Chaitén, calculadas a partir de los resultados de Bia et al. (2015) y de este estudio. ....	164

## Capítulo I: Introducción

### 1.1 Motivación

La presencia de arsénico (As) en agua de la República Argentina comenzó a cobrar importancia desde el descubrimiento de las primeras manifestaciones en Bell Ville, Córdoba, en el año 1913 (Goyenechea M., 1917). Esto motivó el estudio del As en otras provincias, donde se detectaron repercusiones negativas en la salud humana y agro-ganadera. Se extendieron las investigaciones sobre manifestaciones de As en las provincias de Santiago del Estero (Bundschuh et al., 2004), Tucumán (Nicolli, García, et al., 2012), Santa Fe (Sigrist et al., 2013), Buenos Aires (Auge et al., 2013) y La Pampa (Smedley et al., 2000).

La detección de contenidos de As en agua del acuífero pampeano por encima de los valores máximos permitidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS, valor máximo de  $10 \mu\text{g. l}^{-1}$ ) e inclusive por el Código Alimentario Argentino (CAA, valor máximo de  $50 \mu\text{g. l}^{-1}$ ), es un hecho que somete a organismos del Estado a un arduo trabajo para igualar el límite máximo permisivo de As del CAA al establecido por la OMS.

Actualmente se cuenta con estudios sistemáticos de la distribución de elementos traza en la región pampeana, y su correlación con iones mayoritarios presentes en las aguas subterráneas, así como también estudio de los elementos traza en arcillas y cenizas volcánicas de los sedimentos pampeanos (Armengol et al., 2020; Bia et al., 2015b; M. C. Blanco et al., 2012; Campodonico et al., 2019; Nicolli et al., 2012; Vital et al., 2018). Es necesario este tipo de información de base para luego abordar el estudio de los procesos de interacción agua subterránea-sedimento. Es sabido que cada elemento traza tiene comportamientos dinámicos que lo diferencian de otros. En el caso particular del As como elemento traza, resulta esencial abordar estudios de detalle a nivel experimental.

Las pruebas y estudios de laboratorio permiten identificar qué proceso es más importante que otro, bajo ciertas condiciones, y cómo influye cada uno en la movilidad del As. De esta manera, esta tesis doctoral pretende desarrollar una serie de determinaciones a nivel experimental: identificar las fases portadoras de As y potenciales mecanismos de adsorción/competencia iónica/coprecipitación y disolución.



## 1.2 Hipótesis y objetivos

### 1.2.1 Hipótesis

- ★ Existe la competencia entre el ion arseniato y aniones mayoritarios ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) por los sitios de adsorción en las superficies minerales. Este proceso puede ser considerado un factor de importancia que controla la liberación de As a las aguas subterráneas de la llanura chaco pampeana.
- ★ La disponibilidad de As en el agua depende de la capacidad de retención que poseen las fases minerales en sedimentos loésicos. Algunas fases retienen As por adsorción, mientras que otras lo tienen incorporado a su estructura cristalina.
- ★ La liberación de As *in situ*, generada por la disolución del vidrio volcánico contenido en el loess pampeano, puede estimarse a través de métodos experimentales.
- ★ Dada la condición Na- $\text{HCO}_3$  y pH alcalino que posee el agua del acuífero Pampeano, que es también responsable de la presencia de As en elevadas concentraciones, una modificación de la misma podría minimizar los contenidos de este elemento traza.

### 1.2.2 Objetivo General

Se ha propuesto como objetivo general de este trabajo comprobar, a través de métodos experimentales específicamente adaptados, de qué manera ciertos procesos controlan la presencia de As en el agua del acuífero pampeano, teniendo en cuenta sus características hidrogeoquímicas.

### 1.2.3 Objetivos específicos

- ★ Caracterizar en laboratorio, mediante experimentos tipo batch, la adsorción del As en sedimentos pampeanos y estudiar la competencia de otros aniones por los sitios de adsorción con el As.
- ★ Adaptar un procedimiento de extracciones secuenciales para identificar las principales fases portadoras de As en los depósitos de loess pampeanos y post-pampeanos y así conocer el grado de movilidad de este elemento.
- ★ A partir de experimentos de flujo continuo, cuantificar el aporte de As por disolución "in situ" de componentes volcánicos del loess y de vidrio volcánico.
- ★ A partir de ensayos batch con loess y solución bicarbonatada sódica, identificar los procesos por los cuales la hidroquímica del acuífero Pampeano y las características de los sedimentos loésicos ejercen su control en la movilidad del As.

- ★ En base a los procesos identificados de manera experimental, desarrollar un modelo conceptual que intente comprender la movilidad del As en el ámbito de las aguas subterráneas dentro de la llanura chaco-pampeana.

### 1.3 Área de estudio

El área de estudio se encuentra en la localidad de Tres Arroyos ( $38^{\circ} 21' 54,4''$  S;  $60^{\circ} 14' 39,3''$  O), capital del partido homónimo situado al SSE de la provincia de Buenos Aires (Figura 1). Se accede a la misma recorriendo 498 km desde Capital Federal por la RN3, por RP29 o bien por RP51 y RN3.

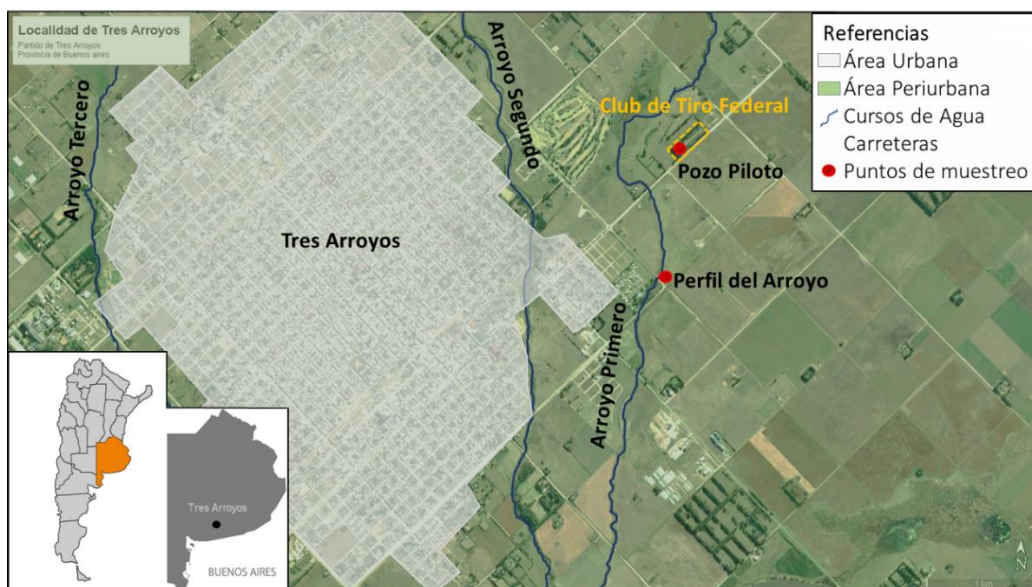


Figura 1. Mapa de ubicación de puntos de muestreo en la localidad de Tres Arroyos, provincia de Buenos Aires, dentro de la llanura pampeana.

Desde el punto de vista hidrológico está ubicada en el sector medio de la cuenca de Claromecó (Figura 2); (Kostadinoff & Prozzi, 1998). La misma se desarrolla en una llanura limitada por los sistemas serranos de Tandilia y Ventania, que constituyen en sí una particularidad dentro de una vasta unidad geomorfológica conocida como llanura chaco-pampeana. La misma ha sido originalmente descrita por Groeber (1938), se extiende de norte a sur y de este a oeste ocupando un área de aproximadamente  $600.000 \text{ km}^2$  (Pisano & Pommarés, 2017; Ramos, 1999). Esta llanura se caracteriza por presentar un relleno de material loésico, formado durante el Pleistoceno por procesos periglaciales en las áreas cordilleranas (Andes Centrales) y transportado eólicamente a zonas bajas que, durante el Holoceno, ha sido retrabajado por procesos fluviales y eólicos (Teruggi, 1957; Zárate & Tripaldi, 2012; Zárate & Blasi, 1993). Se caracteriza por tener textura arenosa fina-limosa, rasgos posdeposicionales como cementación carbonática (tosca) y procesos formadores de

suelos (Imbellone & Teruggi, 1993). En lo que refiere a la problemática del As en la llanura chaco pampeana, autores como Bundschuh et al., (2004, 2020) Litter et al., (2019) y Raychowdhury et al. (2014) entre otros, han contribuido al conocimiento sobre la distribución del As en esta región.

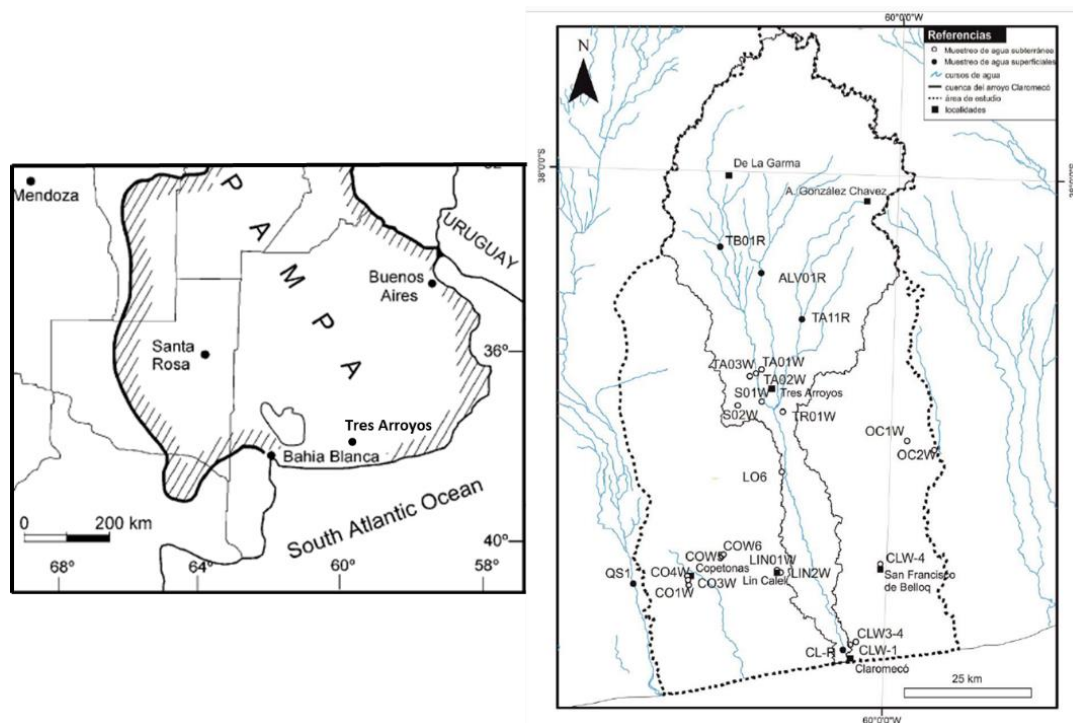


Figura 2. Izq: ubicación del área de estudio dentro de la llanura chaco pampeana delimitada por Bundschuh et al. (2004). Der: ubicación de la Cuenca Hidrográfica de Claromecó, provincia de Buenos Aires, tomado de Sosa (2018).

## 1.4 Marco geológico, hidrogeológico e hidrogeoquímico

### 1.4.1 Línea de base general

Si bien este trabajo se basa en métodos experimentales para identificar posibles mecanismos de incorporación y movilidad de As en el agua subterránea, es esencial situarse en contexto natural en donde se manifiesta la problemática. A continuación, se desarrollará un resumen sobre aspectos geológicos e hidrogeológicos que se ha considerado necesario mencionar como herramienta de línea de base natural de la zona de estudio. A partir de esta breve reseña se fundamentan las metodologías experimentales que se aplicaron en este trabajo de investigación.

El área de estudio pertenece a la provincia geológica Llanura Chaco-Bonaerense (Ramos, 1999), en la cual, en las últimas décadas se registraron altas concentraciones de As en agua subterránea, en sectores puntuales o aislados dentro de la misma llanura.

### 1.4.2 Los depósitos de loess en la llanura chaco-pampeana

La llanura chaco- pampeana en Argentina (Figura 3) ha sido ampliamente estudiada desde el punto de vista geomorfológico, sedimentario y pedogenético. Al ser un ámbito muy extenso, se presentan algunas diferencias por regiones.

Esta llanura se puede considerar una amplia cuenca, estableciendo así regiones altas cercanas al material originario proveniente de la Patagonia, los Andes Centrales y las Sierras Pampeanas (Sayago et al., 2001; Teruggi, 1957; Zárate & Blasi, 1993), el sector medio, con material algo retrabajado y transportado principalmente a través de sistemas fluviales (Zárate, 2003) y, por último, las áreas bajas de esta llanura que se sitúan en la región chaqueña en donde se manifiestan depósitos erodados y asentados.

Los rasgos de la estratigrafía chaco-pampeana fueron establecidos por primera vez hace casi tres décadas por Ameghino (1889), quien indicó la existencia de posibles equivalencias con los depósitos loésicos de Norteamérica.



Figura 3. Mapa de la llanura chaco pampeana y ubicación de las localidades "área de estudio" (Bahía Blanca y Tres Arroyos), modificado de Bundschuh et al. (2004).

Dichas equivalencias se basan en estudios previos que reconocen similitudes texturales y de color, sin embargo, hallan diferencias en la composición de la fracción gruesa del loess argentino respecto a otros depósitos loésicos en el mundo como Europa y Estados Unidos. Teruggi (1957) elaboró un mapa aproximado con la distribución del loess en el territorio argentino, el cual ha resultado bastante aproximado a los mapas actuales. Todos sus estudios se basaron en muestras de loess dentro de la provincia de Buenos Aires (costa desde Mar del Plata hasta Miramar, muestras de La Plata y otros puntos de la provincia). Las características composicionales del loess, descritas por Teruggi, se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición del loess según Teruggi (1957).

	Fracción textural	Minerales principales	Minerales secundarios y accesorios
Loess Pampeano	Arena	Plagioclasa con inclusiones sólidas y “cristales negativos”, cuarzo con coberturas férricas, ortoclasa redondeada y alterada, vidrio volcánico	Fragmentos de rocas volcánicas y ópalo orgánico. Accesorios pesados: titanomagnetita, anfíboles y piroxenos, hematita, ilmenita
	Limo grueso	Vidrio volcánico, plagioclasa, cuarzo y ortoclasa	Montmorillonita y yeso (reemplazan al vidrio)
	Limo medio	Vidrio, montmorillonita, cuarzo, plagioclasa y ortoclasa	-
	Limo fino	Vidrio y montmorillonita	-
	Arcilla	Montmorillonita	-

Este autor observó que el contenido de carbonato de calcio como partículas en los sedimentos no supera el 8%, escaso porcentaje comparado con los loess de Estados Unidos. La tosca que es un rasgo conspicuo constituye depósitos epigénicos relacionados con variaciones climáticas.

Respecto al origen de la mineralogía, menciona que tanto las sierras de la Ventana como las de Tandil no contribuyeron en gran escala a la composición del loess. Sin embargo, hay relación con el material parental de las sierras de Córdoba. Menciona, además, que la presencia de vidrio volcánico en abundancia en los depósitos de loess se debe a la intensa actividad piroclástica evidenciada durante los períodos Terciario y Cuaternario. Tanto en la Patagonia como en la Cordillera de los Andes la presencia de andesitas, basaltos, así como también riolitas y rocas piroclásticas indicarían que el material original del loess proviene de estas regiones, transportado por vientos que soplan desde el oeste y sur-oeste. Estos materiales una vez depositados han sido retransportados por cursos de agua en algunos sectores.

En general no se identificaron rasgos de alteración en los minerales componentes del loess, salvo feldespatos potásicos. Sólo se observaron partículas minerales redondeadas como signo de desgaste mecánico. Respecto al abundante contenido de montmorillonita, este autor sostiene que es de origen alóctono (no se formó in situ por alteración de otros minerales) y que al menos sufrió dos ciclos de sedimentación. Sin embargo, observó que en algunos puntos el vidrio volcánico se alteró a esta arcilla.

Nicolli et al. (1989) también hace referencia a la composición química del loess pampeano para establecer fuentes de elementos traza como contaminantes del agua subterránea en la llanura chaco pampeana, determinando feldespatos y vidrio volcánico riolítico como principales componentes en muestras de loess de La Pampa. Estudios actuales como el de Vital et al. (2018) determinaron, a través de experimentos de disolución en loess y concreciones calcáreas, que los componentes accesorios halita, barita, yeso y fitolitos, son los que contribuyen principalmente a la composición química del acuífero Pampeano. Estos autores también mencionan la identificación de fluorapatita a través de microscopía electrónica de barrido, no así mediante difracción de rayos X.

Imbellone & Teruggi (1993) describieron los depósitos pampeanos como mantos superpuestos con espesores que varían alrededor de 2 m, que en conjunto superan los 40 m y pueden llegar hasta 150 m de espesor. De origen eólico, estos depósitos han sido episódicos y han sufrido erosión retrabajo y pedogénesis. Originalmente este material posee una estructura macisa, que, debido al retrabajo presenta estructuras laminadas secundarias, fenoclastos de arcilla-limo y nódulos calcáreos. Se interpretó a cada manto como el relictos de suelos desarrollados durante cierto tiempo y que fueron erosionados y enterrados. Aunque su trabajo está más enfocado al origen y distribución de los paleosuelos en esta región, los mismos se desarrollan sobre material loésico pampeano.

El origen de los depósitos del Pleistoceno tardío- Holoceno del sur de la provincia de Buenos Aires fue desarrollado por Zárate & Blasi, (1993). Sostienen que el transporte fluvial del material volcanoclástico desde la Patagonia andina explicaría la textura y la mineralogía del material loésico. El vulcanismo eruptivo es el principal proceso formador de las partículas, que luego serían transportadas por los sistemas fluviales correspondientes al Negro y el Colorado, y en menor escala el transporte eólico, que son los causantes de la posterior reducción de las partículas.

Sayago et al., (2001) sostienen un origen glacial andino para material fino de loess y que este era transportado por vientos de sentido S-N. Recalcan que el material original del loess proviene de los Andes Centrales y la Patagonia extra-andina, este fue transportado por vientos de sentido S-N llegando hasta el Chaco. Esto está basado en análisis granulométricos y composicionales hechos sobre loess en todos los sectores de la llanura (Figura 4). Los depósitos loésicos de la pampa sur presentan una textura arenosa fina, en cambio en la llanura chaqueña predominan los loess de textura limo-arcillosa.

El tipo de minerales argílicos que se origina en el desarrollo de suelos en la llanura a partir de material loésico, está supeditado a la composición del vidrio volcánico de que se compone principalmente el loess. La asociación mineral de los suelos evoluciona del tipo andisoles a molisoles, correspondiente a un pasaje de halloysita a esmectita, y esto se ve condicionado por el gradiente pluviométrico O-E en el sector patagónico (Zinck & Sayago, 2001).

El transporte y deposición del loess se dio durante periodos secos y fríos (periodos glaciales). Sayago (2001) indica la importancia en la descripción de secuencias de paleosuelos para las reconstrucciones paleoclimáticas de la llanura. La presencia de horizontes Bt truncados (superposición de niveles lixiviados con textura limosa y estructura prismática) es un indicador de episodios húmedos que potenciaron la capacidad de retención de material a través del desarrollo de pastizales. El desarrollo de niveles de calcretas o la presencia de nódulos de carbonato también son indicadores de variaciones en la profundidad de los niveles freáticos. Este autor además señala que la presencia de material volcánico alterado a arcillas pudo acelerar el proceso pedogenético, dando como resultado la presencia de numerosos horizontes edáficos en las secuencias loessicas.

Morras, (2003) hizo un estudio del material formador de los suelos en la pampa norte y reconoció sectores con material proveniente del río Paraná (proveniente del escudo brasileño), caracterizado por un aumento en los contenidos de cuarzo respecto a feldespatos y vidrio. La presencia de micas, tanto biotita como moscovita en este sector de la pampa norte es atribuida a material proveniente de las sierras pampeanas de Córdoba. Concluye con que en la pampa norte existen heterogeneidades composicionales verticales y horizontales que evidencian por un lado la sedimentación discontinua de aportes de distinto origen y por otro lado la existencia -dentro de la misma franja- de sitios o subáreas en las que han predominado aportes de una u otra fuente.

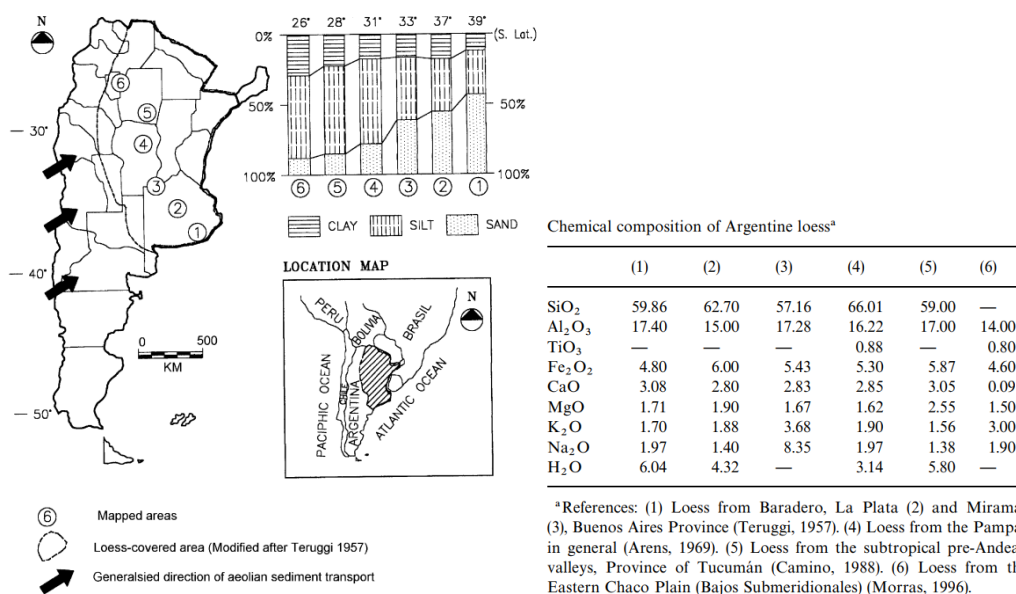


Figura 4. Variaciones composicional y textural del loess en la llanura pampeana (tomado de Sayago et al. 2001).

En el año 2003, Zárate publica un relevamiento con mayor detalle de los depósitos tipo loessoides y loess propiamente dichos, remarcando que los primeros son más abundantes ( Zárate, 2003). Los depósitos de loess primario del cenozoico tardío son escasos debido a su baja capacidad de preservación ya que han sido mayormente retrabajados. No sólo menciona los registros loessicos en la República Argentina sino también en otros países de Latinoamérica. Los suelos que actualmente son cultivados, se desarrollan sobre depósitos de loess del Pleistoceno tardío-Holoceno. En el área de estudio de esta tesis, estos depósitos son descriptos por Zárate dentro del área de “las pampas sur” (Zárate, 2003). En el presente, en la llanura pampeana se desarrollan perfiles de suelo similares a los que formaron durante el Plioceno y Pleistoceno, aunque de éstos sólo quede el registro de los Bt truncados (Zárate, 2003).

### 1.4.3 Estratigrafía pampeana y post-pampeana en las áreas de estudio

#### Cuenca del arroyo Claromecó

En la cuenca del arroyo Claromecó, el piso estratigráfico no está definido con certeza. Se han hallado afloramientos de areniscas cuarcíticas, areniscas arcillosas y limolitas estratificadas y cementadas, algunos de ellos con restos fósiles de tipo lepidofitales y equisetales. Las edades atribuidas para dichos afloramientos también son variables, pasando del Paleozoico medio al superior. Las rocas a las que se les atribuye una edad pérmica se las asocia a la Formación Tunas (Llambias & Prozzi, 1975). La columna sedimentaria está conformada en la base por la Formación



Olivos, de origen continental y edad miocena. Continúan en discordancia erosiva los depósitos del Mioceno medio- superior de plataforma marina, conocidos como Formación Paraná. Le siguen los conocidos sedimentos pampeanos con edades que van del Plioceno al Pleistoceno medio, denominadas Formaciones Barker (Rabassa, 1972) y Pampeano (Fidalgo et al., 1986). Luego las Formaciones Luján, Platense y la Postrera son unidades post-pampeanas de edad pleistocena tardía (Fidalgo et al., 1983, 1986).

Sosa (2018) en su tesis doctoral realizó una descripción detallada de todas las facies depositacionales que identificó en un total de ocho perfiles de suelo distribuidos desde la cuenca alta hasta la cuenca baja del arroyo Claromecó.

**Tabla 5.1.** Código de facies depositacionales determinadas para los depósitos del Cenozoico tardío de la cuenca del arroyo Claromecó.

<b>Facies</b>	<b>Litología</b>	<b>Estructuras</b>	<b>Interpretación</b>
Gm	Conglomerados matriz sostén	Masivo	Flujo de detritos cohesivos
SGh	Arenas finas conglomerádicas	Laminación paralela	Flujos turbulentos mantiformes, alto régimen
SGt	Arenas finas conglomerádicas	Estratificación entrecruzada en artesas	Bajo régimen de flujo; migración de barras 3D
Sh	Arenas finas a medias con guijarros o arenas finas a muy finas	Estratificación horizontal y deformación sinsedimentaria	Migración de barras longitudinales o flujos en manto, alto régimen
Sr	Arenas finas a medias o arenas finas a limosas	Laminación ondulítica	Migración de ondulas, bajo régimen de flujo
Sp	Arenas finas a medianas con guijarros o arenas finas limosas	Estratificación entrecruzada planar	Barras transversales y linguoides, 2D
HI	Arreglo heterolítico entre arenas finas y arcillas	Laminación horizontal y frecuente deformación sinsedimentaria	Migración de ondulas 2D, variación de energía del flujo con alternancia de tracción-decantación
FI	Arenas muy finas y limosas	Laminación horizontal, deformación sinsedimentaria ocurrente	Flujos tractivos y capa plana de alto régimen
Fm	Arenas muy finas, limosas hasta arcillosas	Masivas, bien seleccionadas	Acreción vertical de mantos eólicos (loess)
Fcf	Limos y arcillas heterolíticas	Laminación horizontal, valvas de agua dulce y diatomeas	Depósitos originados por tracción de baja energía y decantación en ambiente lagunar

*Figura 5. Perfil tipo de depósitos loésicos en la Cuenca de Claromecó (tomado de Sosa, 2018)*

En la cuenca del arroyo Claromecó el grupo de suelos predominantes es el Molisol, siendo estos suelos de profundidad variable con un horizonte superficial oscuro. Específicamente, abundan los Argiudoles que son suelos de régimen hídrico údico que presentan un horizonte iluvial argílico no muy espeso, siendo uno de los mejores suelos de la región Pampeana (Panigatti, 2010) (Sierra, 2019).

Sosa et al. (2017) han estudiado la distribución de estos tipos de suelos dentro de la cuenca del arroyo Claromecó, clasificando unidades según su posición topográfica, rasgos texturales, génesis y relación con los contenidos de As. Para la unidad de planicies y lomas (U1) predominan Argiúoles líticos, que poseen una evolución pedogenética moderada, buen drenaje y una textura franco arcillosa en los horizontes superficiales y arcilloso limoso en profundidad. Mientras que el material subyacente es asimilable al sustrato rico en carbonato de calcio. Por otra parte, definen la unidad de valle (U2) donde predominan los Argiúoles típicos desarrollados en la llanura de inundación y las cercanías de los valles. Mientras que secundariamente en zonas como depresiones y zonas planas con calcreta superficial se presentan condiciones de drenaje deficiente en la U2 a lo largo de toda la cuenca. En las cartas 1:50.000 del INTA estas posiciones son mapeadas como suelos hidrohalomórficos desarrollados en el ambiente de los tres afluentes del arroyo Claromecó.

Sierra (2019) en su tesis doctoral muestra, en una sección longitudinal de rumbo noroeste-sureste, que el área en donde se perforó el pozo piloto de Tres Arroyos se encuentra dentro de lo que se define como depósitos cenozoicos de la sección Epiparaniana (color naranja, Figura 6). En el perfil se observa que la Formación Paraná (verde) se encontraría a menos de 150 m de profundidad bajo boca del pozo piloto, y el basamento hidrogeológico representado por la Formación Tunas, se encontraría a una profundidad de 270 m bajo boca de pozo. Los espesores en esta sección fueron estimados a través de geoelectrica y datos piezométricos obtenidos por Weinzettel y Varni (2007).

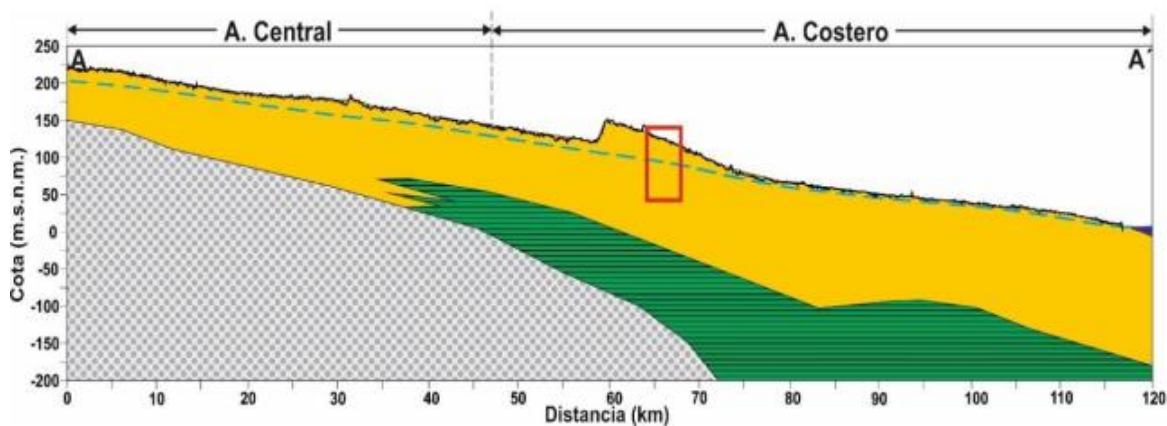


Figura 6. Sección geológica longitudinal del área de estudio de la cuenca del arroyo Claromecó, tomada de Sierra (2019).

### Cuenca del arroyo Napostá, Bahía Blanca

Limbozzi (2011a, 2011b) llevó a cabo un análisis sobre las concentraciones de F y As en aguas superficiales y subterráneas en la cuenca del arroyo Napostá, y su relación con la tosca y el vidrio

volcánico de los niveles loésicos. Se consideró la cuenca del arroyo Napostá debido a que, en este trabajo, se contó con muestras de vidrio volcánico separado del loess y muestras de tosca de diferentes sectores de dicha cuenca, a partir de las cuales se realizaron los experimentos.

Durante el Mioceno medio un importante apilamiento tectónico en el área de los Andes, sumado a un nivel eustático alto del mar, habría favorecido la gran ingesión Paranense (Ramos, 1999b), cuyos depósitos en la comarca constituyen la Formación Barranca Final. Ésta, según Yrigoyen (1999), sobreyace discordantemente a las formaciones más antiguas, tiene un espesor máximo de 815 m y está compuesta por pelitas de color verde laminadas, areniscas finas y calizas con estratificación planar. Mediante el hallazgo del foraminífero *Protelphidium tuberculatum* (d'Orbigny), Parras et al. (2000) le asignaron una edad miocena media a superior. El techo de esta última es también transicional hacia la Formación Chasicó, compuesta por una secuencia de llanura aluvial madura de edad miocena superior. Sobre esta última se asientan depósitos de edad miocena tardía a actual, que constituyen los depósitos pampeanos y post-pampeanos (Fidalgo et al., 1975), respectivamente. Se trata de gruesos espesores de loess donde intercalan niveles de carbonato de calcio cementado. Estos niveles, a veces, constituyen un grueso manto de tosca de hasta 3 m de espesor.

#### **1.4.4 Características generales del Acuífero Pampeano**

La movilidad del As en el agua subterránea se ve condicionada por el escenario natural que atraviesa. El acuífero Pampeano tiene características particulares que marcan la dinámica del As en la Llanura Chaco-Pampeana. Antes de abordar el estudio específico del As, es necesario partir desde la base de las características del sistema acuífero en el que dicho elemento se moviliza.

En el año 2006, investigadores pertenecientes al Instituto de Hidrología de Llanuras (Azul, provincia de Buenos Aires) elaboraron un informe de detalle sobre la hidrogeología regional del partido de Tres Arroyos, provincia de Buenos Aires (Weinzettel et al., 2005; Weinzettel & Varni, 2007). La columna hidrogeológica definida por estos autores es la que se describe a continuación.

El basamento hidrogeológico se compone de areniscas cuarcíticas de edad paleozoica superior. A través de escasos afloramientos en la localidad de González Chaves, a 40 km de Tres Arroyos y la información obtenida de un pozo petrolero de 1000 m de profundidad, estos depósitos paleozoicos son considerados equivalentes con la Formación Tunas (Harrington, 1947). En el área

de estudio que está ubicada en la localidad de Tres Arroyos, el basamento se halla a una profundidad aproximada de 350 m, según este informe regional (Weinzettel & Varni, 2007).

Sobre el basamento se asienta, en discordancia angular, una unidad de escaso espesor (2 a 19 m) compuesta por arenas gruesas y fangolitas de color rojizo, con nódulos de yeso e intercalaciones de ceniza volcánica, correspondientes a la Formación Olivos (Groeber, 1945). Se comporta como un acuitardo con escasos niveles acuíferos. Le sigue la Formación Paraná de edad miocena superior, compuesta mayormente por arenas finas intercaladas por arcillas y niveles calcáreos con restos fósiles. El techo de esta unidad se detectó aproximadamente entre los 100 y 200 m de profundidad. En el área de estudio de Tres Arroyos, se estima que la secuencia paraniense aparece a los 145 m de profundidad (García, 1971), con un espesor máximo perforado de 60 m de la unidad.

Las unidades suprayacentes corresponden a los sedimentos pampeanos, que desarrollan el acuífero homónimo del que se abastece la mayor parte de la población en el partido de Tres Arroyos. Estos sedimentos son principalmente limosos, con menor contenido de arena y arcilla, lo que favorece a la conductividad hidráulica del acuífero. En general son depósitos de color pardo, y presentan carbonatos que pueden aparecer como nódulos, como parte de la matriz o como niveles costriformes de espesor variable. Los sedimentos pampeanos fueron depositados durante el Plioceno y pueden diferenciarse de los postpampeanos de edad Pleistoceno superior-Holoceno.

El acuífero Pampeano es un acuífero libre en la mayor parte de su extensión, aunque presenta características de multicapa según ha sido descrito por algunos autores (Bonorino et al., 2008) en cuencas aledañas a la del arroyo Claromecó.

Según el mapa de isopiezas elaborado en el informe, el flujo subterráneo tiene un sentido N-S, con descarga en el océano Atlántico, aunque a nivel local se pueden detectar desviaciones. En el sector medio de la cuenca se observan tendencias convergentes hacia el Segundo y Tercer brazo de los Tres Arroyos.

La calidad del agua subterránea es buena hasta los 40 a 70 m de profundidad aproximadamente. A partir de dichos metrajés la salinidad del agua va en aumento. Incluso en las cercanías a la costa, la salinidad se hace más somera.

El acuífero Pampeano ha sido estudiado desde numerosos enfoques en el ámbito de la provincia de Buenos Aires. A pesar de que los mismos se llevaron a cabo en diferentes sitios dentro de la provincia, se han identificado rasgos hidroquímicos generales del acuífero que lo definen.

Tabla 2. Resumen de antecedentes sobre características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del acuífero Pampeano en el ámbito de la provincia de Buenos Aires.

Área de estudio	Tipología	Flujo	Tipo hidroquímico	Procesos químicos	pH	CE $\mu\text{S}/\text{cm}$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Carbonatos en solución	Anomalia de elementos en solución	Referencias
Lago La Salada, SE de la pcia. de Bs As	no confinado		Na-HCO enriquecida en Cl por sectores	Intercambio catiónico Ca-Mg/Na	7,8	953,6	17,4	1400 mg/l HCO <sub>3</sub> y CO <sub>3</sub>		Bocanegra et al. 2013
Cuenca del río Naposta, Bahía Blanca, Bs As	multicapa			Intercambio catiónico, disolución de CaCO	7,5-8,2	421 a 1704 mg/l STD	16,5-19	600 HCO <sub>3</sub>	U - Mo - As - V	Bonorino et al. 2008
Lago El Pescado, NE de la pcia de Bs As	freatico	1,8 - 0,5 m/km de gte hidráulico	Ca-HCO en zonas de recarga, Na-HCO en zonas de descarga	disolución de carbonatos, intercambio catiónico	7,3 - 8,1	1200		738 - 476 mg/l HCO		Carol et al. 2012
NE de la pcia de Buenos Aires	freatico		Na-HCO <sub>3</sub>		6 - 7,8	1048	18,5		U - Mo - As - V - Zn - B NO <sub>3</sub> , Fe, Mn	Galindo et al. 2002
50 km SE de capital federal, pcia de Bs As	freatico	1 - 10 m/d de cond hidráulica	Ca- Na- (Mg)- HCO <sub>3</sub> , aunque en sectores predominan SO <sub>4</sub> y Cl	mezcla de aguas, evaporación, intercambio de sulfatos	6,5 - 8,1	400-600 mg/l STD		146-2160 mg/l HCO <sub>3</sub>	CEC de la fm pampeano es de 25 meq/ 100g, es alta	Logan et al. 1999
Mar del Plata, pcia de Buenos Aires	freatico	10-15 m/d de cond hidráulica	Ca- HCO <sub>3</sub> en áreas de recarga, Na- HCO <sub>3</sub> en de transición y descarga	equilibrio/calca, intercambio catiónico, disolución	7,2 - 8	750 - 1410		270,8 - 700,3 mg/l HCO <sub>3</sub>	CEC de la fm pampeano es de 20-40 meq/ 100g, es alta	Martinez et al. 2002
Cuenca del río Quequen	freatico y multicapa		Na- HCO <sub>3</sub> , en algunos sectores predominan Mg-Ca		6,9 - 8,9	500 - 3040	11,4 - 20,4	328,6 - 1357,5 mg/l HCO <sub>3</sub>	F	Martinez et al. 2012
Captaciones del río Quequen Grande y la laguna Mar Chiquita					7,2 - 7,5	720 - 2110	15,6 - 17,2			Martinez et al. 2016
Cuenca del Salado, pcia de Bs As									CEC montmorillonita 80 meq/100g	Miretzky et al. 1999
Lagos El Moro, Tamanguey y Seco, SSE de la pcia de Bs As	freatico		Na-HCO <sub>3</sub> , en sectores puntuales Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	intercambio catiónico, saturación de calca, disolución de yeso, evapoconcentración de Na y Cl	7,0 - 7,9	520 - 1470	14 - 19,6	328,6 - 1073 mg/l HCO <sub>3</sub>		Quiroz Lodoño et al. 2008
Lagos La Brava y Los Padres, SE de la pcia de Bs As			Na- HCO <sub>3</sub> (La Brava) Ca/Mg-HCO <sub>3</sub> (Los Padres)	hidrólisis de silicatos, disolución de calca, evapoconcentración de Cl	7,29-8,77 (La Brava) (La Brava)	829,6 (La Brava)	14,5 - 19,8 (La Brava)			Romanelli et al. 2014
Ciudades de Ensenada y Berisso, pcia de Bs As			Na-HCO <sub>3</sub>		7,4	2610		484 mg/l HCO <sub>3</sub>		Santucci et al. 2016
Laguna El Cuco, cuenca del arroyo Azul, centro de la pcia de Bs As	freatico		Na-HCO <sub>3</sub>		6,2	704,9			Se - Sr - Li - U - Br	Varni et al. 2001
Cuenca del Azul, centro de la pcia de Bs As	freatico		Ca/Mg-HCO <sub>3</sub> en cuenca alta, Na-HCO <sub>3</sub> en cuenca baja	evaporación de agua de lluvia, disolución de CO <sub>2</sub> calca, dolomita y silicatos, precipitación de arcillas	6,2 - 8	680-3110 y 627-5780	14,6 - 19,3	365,6 - 1094 mg/l HCO <sub>3</sub>	CEC 11,3- 35,8 meq/100g	Zabala et al. 2015

## Capítulo II: Antecedentes

### 1.5 Generalidades sobre origen y manifestaciones de arsénico

#### 1.5.1 Fuentes a nivel mundial

El As es un elemento químico que, aunque sea considerado traza, ocupa el vigésimo lugar entre los elementos de mayor abundancia en la corteza terrestre, con valor promedio de  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Cullen & Reimer, 1989; Hu & Gao, 2008; Mandal & Suzuki, 2002). En la litósfera, el As puede hallarse en su forma nativa o bien como arseniatos/arsenitos, sulfuros y óxidos, siendo arseniatos los más frecuentes. Además, puede estar presente dentro de la estructura cristalina de veinte minerales que son de importancia en la corteza. Según Smedley et al. (2005) los sulfuros, especialmente pirita y arsenopirita, cubren un amplísimo rango de concentraciones de As (5- 126000 ppm) siendo los minerales de As más abundantes. Aunque el origen puede ser diagenético, la presencia de As en sulfuros se da mayormente en zonas de alteración de depósitos hidrotermales metálicos, en pórfidos y hasta pegmatitas (Jean et al., 2010). Dichas manifestaciones se encuentran geográficamente en los márgenes activos, en donde existe magmatismo de arco y su consecuente actividad hidrotermal (Masuda, 2018).

López et al. (2012) hicieron un estudio en sistemas volcánicos y geotermales de Latinoamérica, con el objetivo de determinar el origen del As en las aguas subterráneas. Sostienen que el As es particionado durante el ascenso magmático, cuando la fase gaseosa se separa de la líquida. Aun señalando la necesidad de estudios más exhaustivos al respecto, lograron hacer algunas correlaciones. Detectaron que las mayores concentraciones de As se asocian a aguas con elevado contenido de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , con valores de pH cercanos a la neutralidad, alto contenido de sílice disuelta y, eventualmente, con alcalinidad elevada.

Autores como Mukherjee et al. (2014), Masuda, (2018) y Coomar et al., (2019) hacen mención sobre la importancia de la dinámica tectónica acompañada con la dinámica hidrológica (Figura 7). Mukherjee et al. (2014) redactaron una breve descripción de la historia tectónica de los principales cordones orogénicos terrestres que han desarrollado amplias cuencas de antepaís que albergan acuíferos con las mayores concentraciones de As en el mundo: el cordón del Himalaya en Asia, el Andino en Sudamérica y el Occidental en Norteamérica. Se desprende la hipótesis de que las elevadas concentraciones de As en el agua que se manifiestan en diferentes partes del mundo, podrían responder a un patrón sistemático que dichas áreas poseen en común. La actividad

orogénica que genera zonas de subducción con cadenas volcánicas está estrechamente ligada al desarrollo de cuencas de antepaís, que son las áreas terrestres bajas que albergan todo aquel material volcánico erosionado y transportado a través del agua (Figura 7). La alteración físico-química del material volcánico, considerado como la fuente primaria de As, y su transporte eólico-hídrico en las áreas bajas de antepaís, son los principales procesos que generan un enriquecimiento de As en los acuíferos actuales.

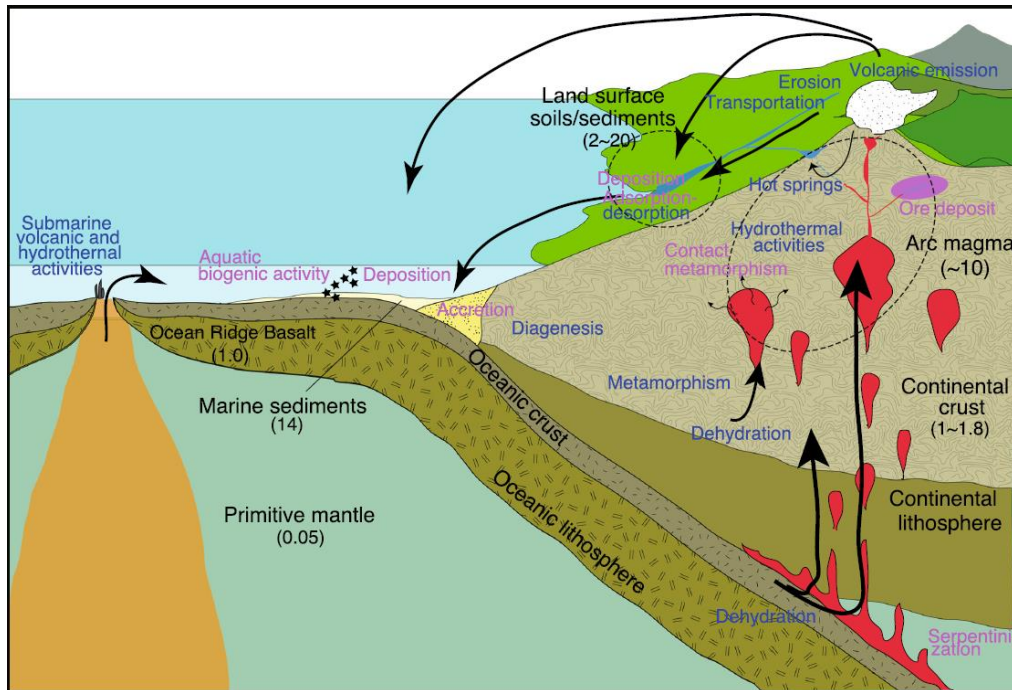


Figura 7. Ciclo geológico del arsénico y su abundancia relativa (tomado de Masuda, 2018).

En muchos sedimentos que albergan los acuíferos con mayores concentraciones de As, este elemento aparece en hidróxidos metálicos principalmente de Fe, Mn y Al. Sea adsorbido en sus superficies o bien dentro de su estructura cristalina, los contenidos de As en estos minerales pueden llegar a valores de  $76000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Smedley & Kinniburgh, 2002). Se considera hasta el momento que las fuentes geogénicas del As son las principales causantes de las altas concentraciones de este elemento en las aguas subterráneas (Jean et al., 2010).

Alarcón-Herrera et al. (2013) sostienen el origen geogénico del As, además de flúor, en regiones semiáridas de Latinoamérica (Argentina, México y Chile) que se caracterizan por sus condiciones hidroquímicas oxidantes y alcalinas. Se suman además los estudios sobre As en Bolivia, entre ellos, Ormachea Muñoz et al. (2013); Ramos Ramos et al. (2012); Tapia et al. (2019); Van den Bergh et al. (2010). Todos estos trabajos se llevaron a cabo en el ámbito del altiplano boliviano,

donde las condiciones climáticas e hidroquímicas son también similares a las mencionadas por Alarcón-Herrera et al. (2013).

El material volcánico contribuye fuertemente a la geoquímica de las aguas subterráneas, siendo la fuente no solo de elementos nutrientes para el medio ambiente sino también de elementos traza perjudiciales para el ser humano (Bia et al., 2015b; Ruggieri et al., 2010). Aun así, se ha dado importancia a identificar los mecanismos que facilitan la movilidad y la concentración de As en zonas que mayormente se encuentran alejadas de las “fuentes volcánicas de As” (Aullón Alcaine et al., 2020; Bundschuh et al., 2020; Dehbandi et al., 2019; Liu et al., 2014; Nicolli, Bundschuh, García, et al., 2010a; Nicolli, García, et al., 2012; Vital et al., 2019).

Un trabajo de Matschullat (2000) muestra la abundancia relativa de As en los diferentes ambientes de la geosfera (antroposfera, hidrosfera, biosfera) y los pone en comparación con valores de flujo de As estimados en t/año (Tabla 3).

Tabla 3. Flujos de As en la Tierra. Tomado de Matschullat (2000).

Medio	Flujo (t/año) de As	Concentración (ppm) de As	Referencias
<i>Litosfera</i>			
	4.01 x 10 e 13		
Corteza superior		1.5 - 2	
Corteza inferior		1 - 1.8	
Vulcanismo (continental y submarino)	22020		
Sedimentación + subducción	94600		
<i>Atmósfera</i>			
	800 - 1700		
Hemisferio Sur	120- 260		
<i>Hidrosfera</i>			
Ríos	3.6 - 6.1 (disuelto)	0.1 - 1.7	
Océano	4300	0.1 - 1.7	Chilvers & Peterson (1987)
<i>Pedósfera</i>			
		5 - 7.5 ppm (reserva 0.6 -1.7 x10 e9 )	Matschullat (2000)
<i>Biosfera</i>			
	1.84 x 10 e 5		
Plantas terrestres		0.5 ppm	
<i>Antroposfera</i>			
	3 x 10 e 5		Mackenzie et al. 1979
Descargas	125000		
Residuos	28400		



### 1.5.2 La presencia de arsénico en agua subterránea

Los casos de contaminación de agua subterránea con As, quizás los más severos y mejor documentados en el mundo, ocurren en los acuíferos de Asia (Appelo, 2006), que presentan condiciones hidrogeológicas y geoquímicas que los diferencian de los acuíferos de Sudamérica.

El caso de Bangladesh es considerado el más serio a nivel global, se trata de un acuífero joven, compuesto de arenas micáceas, limos y arcillas inconsolidadas, que se ha desarrollado en planicies deltaicas y aluviales asociadas a los ríos Ganges, Brahmaputra y Meghna. Horizontes superficiales de baja permeabilidad con abundante contenido de materia orgánica generan bajos flujos hidráulicos y condiciones extremadamente reductoras, en las que los acuíferos poseen altos contenidos de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  y DOC (carbono orgánico disuelto) en solución. Las mayores concentraciones de As, que exceden los  $50 \mu\text{g. l}^{-1}$ , se encuentran en profundidades no mayores a los 50 m, siendo 35 millones de habitantes los que se abastecen de agua subterránea en estas condiciones (Appelo, 2006). Otros casos similares se dan en Mongolia, China, en donde se detectaron concentraciones de As de hasta  $1860 \mu\text{g. l}^{-1}$  en acuíferos superficiales y hasta  $360 \mu\text{g. l}^{-1}$  en acuíferos profundos para la cuenca Huhhot (Luo et al., 1997) y valores hasta  $1200 \mu\text{g. l}^{-1}$  para la región de Hanggin Houqi (Ning et al., 2007).

### 1.5.3 Manifestaciones de arsénico en el territorio argentino

La mayoría de las investigaciones sobre el As abordadas hasta el momento, sostienen en común acuerdo el origen geogénico de este elemento, y su concentración en el agua se debe también a un conjunto de procesos naturales que favorecen la movilidad desde áreas enriquecidas en material volcánico y su enriquecimiento en depósitos fluvio-eólicos (Aullón Alcaine et al., 2020; Bhattacharya et al., 2002; Herath et al., 2018). La actividad antrópica puede favorecer dichos procesos, sin embargo, no es considerada el factor principal en todas las áreas afectadas por As en Argentina.

El estudio del As en el territorio argentino surgió a raíz de la detección de afecciones sanitarias que padecían algunos sectores de la población que consumían agua contaminada (Goyenechea M., 1917). La sociedad científica se vio en la necesidad de abordar estudios sobre la ocurrencia y especiación del As en el agua. Surgió entonces una línea de investigación que se basó en el reconocimiento de áreas críticas con problemas de As a lo largo de la Argentina (Bundschuh et al., 2011, 2020; Litter et al., 2019, entre muchos otros). En primera instancia, el estudio se limitaba al

análisis de concentraciones de As en aguas superficiales, luego el estudio se extendió hacia el ambiente hidrogeológico. Se logró asociar ciertas condiciones geoquímicas, hidrogeoquímicas, cierta dinámica natural o antrópica que tendía a favorecer la presencia de As en altas concentraciones en el agua (Bhattacharya et al., 2006; O'Reilly et al., 2010; Smedley et al., 2000, 2002b). Las investigaciones luego se extendieron hacia los sedimentos como fuentes o como agentes que controlan la dinámica de este elemento (Aullón Alcaine et al., 2020; Coomar et al., 2019; Sosa et al., 2019; Tapia et al., 2019).

En este ámbito, se reconocieron poblaciones que se abastecen de agua con As en cantidades que exceden el valor máximo de  $0,05 \mu\text{g. l}^{-1}$ , permitido por el Código Alimentario Argentino (CAA) (CAPÍTULO XII BEBIDAS HÍDRICAS, AGUA Y AGUA GASIFICADA AGUA POTABLE, 2021), superando aún más el valor de  $0,01 \mu\text{g. l}^{-1}$  establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS). La gravedad de la situación ha dependido en gran medida a la cantidad de personas expuestas a la toxicidad del As. Así se pueden considerar dos grandes sectores en el país en donde las manifestaciones de As han sido un problema sanitario.

#### **1.5.4 Arsénico en la región Andina**

Los sectores que están estrechamente ligados a las fuentes geogénicas primarias de As son la puna del noroeste argentino y la extensión del cordón de los Andes hacia el sur del país. En estas regiones andinas existe una densidad demográfica baja, sin embargo, al ser una zona de mucha actividad volcánica, el riesgo de los habitantes a la exposición con As geogénico es elevado (Tapia et al., 2019). Es por ello que a continuación se mencionan algunos trabajos destinados al estudio del As en sus fuentes geogénicas.

Ruggieri et al. (2010) estudiaron ocho depósitos de cenizas volcánicas del sur de la Puna argentina. A través de ensayos de lixiviación y datos geoquímicos obtenidos, lograron determinar el potencial de dichas cenizas para liberar cantidades significativas de elementos traza, potencialmente tóxicos como el As. Dicho potencial, que no depende tanto de la edad de los depósitos, aumenta cuanto mayor es el contenido de vidrios o trizas volcánicas, ya que estas reaccionan rápidamente en contacto con agua, generando cambios instantáneos en el pH y en el flujo de elementos químicos. Fuera del ámbito de la puna, estudios similares realizados sobre cenizas volcánicas actuales Ruggieri et al. (2010) determinaron, con métodos numéricos, que los depósitos generados por la erupción del Chaitén en 2008 son capaces de transferir al medio ambiente entre 100 y 1000 toneladas de As, entre otros elementos. Bia et al. (2015) por su parte

han profundizado a nivel experimental el estudio de cenizas volcánicas actuales del cordón andino como fuentes primarias de As, explicando el proceso de movilidad de As desde su fuente primaria hasta su disposición final como anión en las aguas.

En la Puna argentina, las concentraciones de As en aguas naturales pueden ir en el orden de  $1000 \mu\text{g. l}^{-1}$  (Kirschbaum et al., 2012; Nieva et al., 2016). Estos valores se elevan al orden de  $10000 \mu\text{g.l}^{-1}$  debido a la actividad minera, ampliamente desarrollada en la esta región, cuya mena explotable generalmente descarta los minerales que más As contienen, exponiéndose estos al intemperismo y liberando este elemento al agua. Kirschbaum et al. (2012) han publicado uno de los primeros trabajos que llevaron a conocer el agravante de la actividad minera en la contaminación de aguas con As. Antiguas minas y plantas de tratamiento, que han quedado exentas de las reglamentaciones ambientales vigentes hoy en día, son pasivos ambientales con cantidades de escombreras y desechos mineros. Estos constituyen un gran aporte de As, entre otros elementos tóxicos, a las escasas fuentes de agua de la que disponen los habitantes de una región de extrema aridez como lo es el Altiplano Andino. Trabajos posteriores han contribuido a ampliar el conocimiento de los pasivos ambientales y su potencial como fuentes de As a través de pruebas experimentales con desechos mineros y modelación geoquímica (Murray et al., 2014; Nieva et al., 2016, 2018, 2019, 2021; Tapia et al., 2019).

#### **1.5.5 Arsénico en la llanura chaco-pampeana**

Otro importante sector en el país con problemas de acumulación de As en el agua es la llanura chaco-pampeana. Esta vasta área ha sido quizás mayor foco de estudio y el más crítico debido a su alta densidad demográfica. En la República Argentina, esta llanura es considerada la región agro-ganadera más productiva, por ello se han desarrollado variadas investigaciones en vistas a comprender su dinámica hidrogeológica y lograr una mejor sustentabilidad. Se trata de una vasta cuenca de antepaís que se caracteriza por haber acumulado depósitos de loess desde el Cenozoico hasta la actualidad. La gran extensión areal ( $600000 \text{ km}^2$ ) de los sedimentos loésicos en el país (Francisca & Carro Perez, 2009) hace esencial conocer la distribución espacial del As en la llanura chaco-pampeana y comprender los procesos que controlan su movilidad. Así, las investigaciones sobre manifestaciones de As en aguas se han distribuido, a lo largo de esta última década, en diferentes provincias que abarcan esta extensa llanura. En Córdoba se pueden mencionar los trabajos de Farías et al. (2003), Francisca & Carro Perez (2009), Giacobone et al. (2018) y Gomez et al. (2009), entre otros; en Santiago del Estero han investigado Bhattacharya et al. (2006); Bundschuh

et al. (2004); Navoni et al. (2014) y Raychowdhury et al. (2014), así como también Navoni et al. (2014) en la provincia del Chaco; en Tucumán los estudios se centraron en la cuenca del río Salí (García et al., 2007; Nicolli et al., 2010, 2012); en la provincia de La Pampa se pueden mencionar los estudios realizados por O'Reilly et al. (2010), Smedley et al. (2000, 2002) y una tesis de maestría de Aullón Alcaine, (2013). Sigríst et al. (2013) han publicado datos de As en aguas de la provincia de Santa Fe. En la provincia de Buenos Aires, Auge et al. (2013) hizo una recopilación de datos de As en pozos de agua de toda la provincia, Limbozzi (2011) en su tesis doctoral analizó aguas de Bahía Blanca con As y F; Borzi et al. (2015) además de obtener datos hidroquímicos de pozos, han inferido sobre procesos que controlan la movilidad de As; Weinzettel et al. (2016) publicaron anomalías de As en el partido de Tres Arroyos y sugieren metodologías geofísicas para detectarlas; en San Juan, O'Reilly et al. (2010) han identificado la presencia de As pentavalente y trivalente en aguas naturales. Algunos autores, incluso, han llevado a cabo estudios sistemáticos abarcando gran parte de los trabajos antes mencionados, y han logrado completas síntesis sobre el estado del arte en el estudio del As en la llanura chaco-pampeana (Nicolli et al., 2012; Bardach et al., 2015).

La presencia de As en las aguas subterráneas se asocia a los componentes minerales presentes en los sedimentos (García et al., 2007; Nicolli, Bundschuh, García, et al., 2010; Smedley et al., 2002, 2005). El estudio de los sedimentos como portadores de As, ha sido abordado en algunos pocos trabajos en provincias como Córdoba (Farías et al., 2003; García et al., 2014), Tucumán (García et al., 2007; García et al., 2014; Nicolli et al., 2010), La Pampa (Blanco et al., 2006, 2012) y Buenos Aires (Díaz et al., 2016; Dietrich et al., 2016; Limbozzi, 2011a; Puccia et al., 2015).

El trabajo de Nicolli et al. (1989) es uno de los primeros referentes sobre la problemática del As en Argentina, ya que hasta el momento no se había abordado un estudio sistemático a nivel nacional. Se hizo un relevamiento de datos químicos de agua subterránea y algunos sedimentos de loess en un área de 10000 km<sup>2</sup> en la provincia de Córdoba. En este relevamiento no solo se hallaron altas concentraciones de As sino de otros elementos como flúor, vanadio, selenio, uranio y molibdeno. Lograron asociar estas altas concentraciones con aguas subterráneas del tipo alcalinas (Na + K), leve a moderadamente salinas y duras. Además, los análisis químicos en sedimentos (loess con material volcánico de origen dacítico) demostraron valores anómalos en dichos elementos, atribuyendo al loess como fuente primaria de los mismos.

Smedley et al. (2002) abordaron un relevamiento con muestras de agua de pozos en un sector de la provincia de La Pampa. Hallaron buenas correlaciones entre As y pH elevados y alcalinidad.

Además, asociaron las mayores concentraciones de este elemento en zonas topográficamente bajas y zonas de descarga acuífera, considerando velocidades muy bajas de flujo subterráneo.

Raychowdhury et al. (2014) lograron formular, a través de modelación hidrogeoquímica, la procedencia de iones mayoritarios que caracterizan al agua subterránea tales como el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y sílice disuelta ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) además de la presencia de elementos traza como V y Mo, a través de procesos de disolución de plagioclasas y vidrio volcánico, ambas fases muy abundantes en los depósitos de la llanura chaco-pampeana.

## 1.6 Factores condicionantes en la movilidad del arsénico

### 1.6.1 Características hidrogeoquímicas e hidrogeológicas del acuífero pampeano

Los mecanismos y los procesos que controlan la movilidad del As en la región Chaco-Pampeana han sido estudiados a nivel experimental y mediante modelos numéricos, y en gran parte han sido sugeridos en base a correlaciones químicas. Sin embargo, conocer los mecanismos que controlan la retención del As en los materiales del suelo y los acuíferos bajo condiciones controladas ha sido de interés tanto para potenciales técnicas de remediación y extractivas de aguas arsenicales (Bundschuh et al., 2010a, 2011; Escudero et al., 2009; García et al., 2004) como así también para obtener parámetros que permitan modelar su adsorción (Appelo et al., 2002; Bisceglia et al., 2005; Morand et al., n.d.).

#### pH/Eh

Es bien sabido que el pH ejerce un fuerte control en la movilidad de As, ya que es el parámetro hidroquímico a través del cual se puede conocer la carga superficial de las fases minerales potencialmente adsorbentes que se encuentran en equilibrio con el agua. La especie  $\text{HAsO}_4^{2-}$  es la que predomina en solución en condiciones alcalinas, con pH alrededor de 8 (Figura 8). Esta condición es muy frecuente en el acuífero pampeano (Aullón Alcaine et al., 2020).

En general, el As que se encuentra en el agua del acuífero pampeano es químicamente inorgánico, presentándose mayormente como arseniato As(V) y en escasa proporción como arsenito As(III), ya que sus formas orgánicas son generalmente muy escasas (Campbell & Nordstrom, 2014). La toxicidad del As depende de su estado de oxidación y, de hecho, el As(III) es su especie química más tóxica.

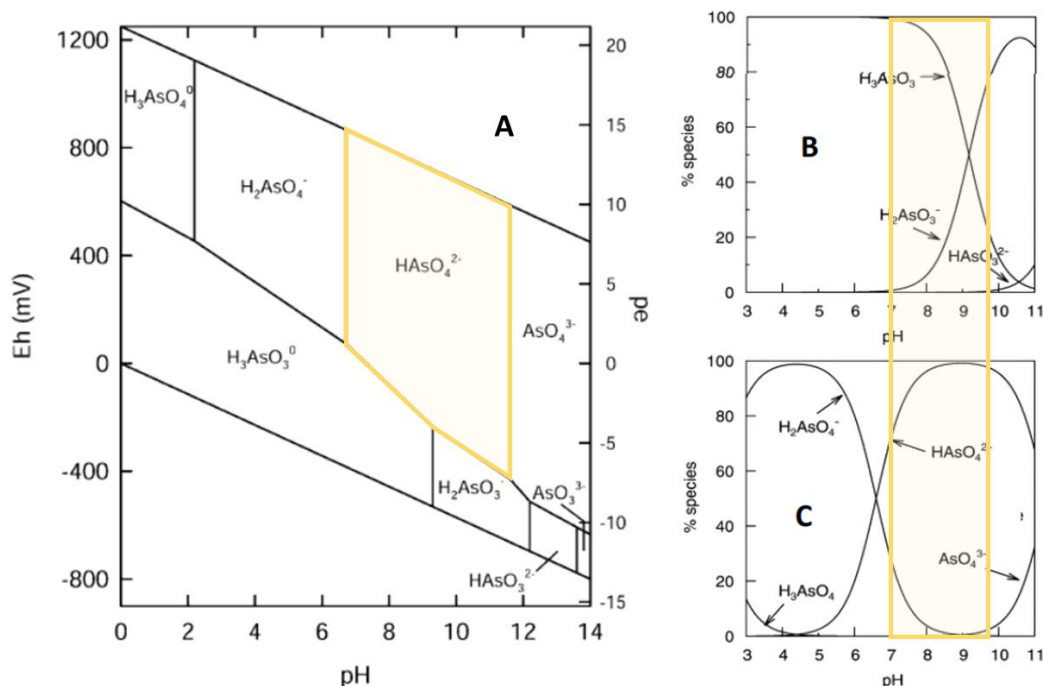


Figura 8. Especies predominantes de arsénico: (A) Diagrama de especiación del arsénico en función del pH-Eh en el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C y 1 bar; Especiación química de arsenito (B) y arseniato (C). Tomado de Smedley & Kinniburgh (2002).

### Contenidos de bicarbonato en solución

En la tesis doctoral de Puccia (2012), una de las observaciones fue que el carbonato, presente como impureza en sus muestras experimentales, podría formar complejos superficiales que competirían con el arseniato por los sitios de adsorción, a pesar de que no fue controlado ni medido en las pruebas de adsorción llevadas a cabo. Sin embargo, este mecanismo de competencia ha sido anteriormente sugerido por Appelo et al. (2002), Anawar et al. (2004), mientras que Villalobos & Leckie (2000) han determinado experimentalmente que iones carbonato y bicarbonato pueden cubrir hasta el 40% de los sitios superficiales de la goethita a pH 7 y de esta manera desplazar a los iones arseniato y arsenito de los complejos de adsorción. Si bien son escasos los antecedentes de este tipo de estudios en los materiales loessicos de la llanura Chaco-Pampeana, se ha logrado responder a grandes interrogantes sobre la interacción entre iones bicarbonato y arseniatos en solución ante la presencia de loess y niveles de toscas. Se han observado correlaciones entre la alcalinidad de las aguas subterráneas y los contenidos de As (Smedley et al., 2002); se definieron procesos de movilidad de As a partir de niveles de tosca (Vital et al., 2019).

### Minerales adsorbentes

El contenido de fases minerales con alta capacidad de adsorción puede ejercer un importante control en la movilidad del As. En el contexto de la llanura chaco-pampeana, existen dos componentes minerales en el loess que tienen esta propiedad: en primera instancia la presencia de (hidr)óxidos de Fe, Mn y Al, ampliamente estudiados a nivel mundial, constituyen los adsorbentes de As por excelencia (Avena & de Pauli, 1998; Jeong et al., 2007; Kanematsu et al., 2013b; Masue et al., 2007; Pinakidou et al., 2015, entre otros); por otro lado, los carbonatos presentes en los depósitos loésicos como extensos bancos entoscados, como nódulos o cementantes, también han sido objeto de estudio como captadores de As en los últimos años, incluso en regiones del mundo en donde los óxidos son escasos (Alexandratos et al., 2007; Bardelli et al., 2011; Bia et al., 2019; Meng et al., 2016; Sjø et al., 2012; Vital et al., 2019).

### Contenido de fosfato en el agua

El fosfato puede provenir en gran medida por el aporte de fertilizantes para la industria agrícola, tiene un comportamiento químico similar al ion arseniato en solución, por lo tanto, ha sido identificado como el mayor competidor de As por las superficies de adsorción sobre todo en los óxidos e hidróxidos de Fe (III) (Kanematsu et al., 2010; Smith et al., 2002; Sjø et al., 2012).

### Contenido de sílice en el agua

La sílice disuelta ha sido medida por algunos investigadores y también influye en la disponibilidad de As en el agua, ya que, en las cantidades presentes en el acuífero pampeano, mantiene elevado el pH, favoreciendo la presencia de As en el agua. Por otro lado, la sílice disuelta ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) en el agua puede cubrir las superficies adsorbentes de los óxidos, inhibiendo de esta manera la adsorción de As (Christl et al., 2012; Kanematsu et al., 2012; Waychunas et al., 2007).

### Aspectos hidráulicos y topográficos

Las bajas velocidades de flujo de agua subterránea en el acuífero pampeano constituyen otro condicionante en la movilidad del As. Bajas velocidades de flujo generan mayor tiempo de residencia, lo que se traduce en un mayor tiempo de interacción agua/sedimento y menor posibilidad de renovación del agua subterránea a corto plazo (Smedley et al., 2005). Existen en la llanura pampeana flujos preferenciales de agua subterránea que se ven favorecidos por la presencia

de tosca, como ya ha sido caracterizado en campo por Weinzettel et al. (2009) y Dietrich et al. (2016).

Por otro lado, para añadir más complejidad al problema, Smedley et al. (2005) describen que las altas concentraciones de As observadas en las aguas subterráneas se corresponden con zonas de depresión topográfica y estarían potencialmente vinculados con los procesos de evaporación.

## 1.6.2 Presencia de arsénico en el loess pampeano

### Vidrio volcánico

Un componente que ha sido motivador para el estudio sobre el origen del As es el vidrio volcánico, uno de los componentes principales de los depósitos de loess. Su contenido puede variar entre 1 y 25 % (Teruggi, 1957), dependiendo además del tiempo geológico en el que el loess fue depositado. Trizas vítreas y ceniza volcánica provienen principalmente del piedemonte central andino y de la Patagonia norte extra-andina (Zárate & Blasi, 1993). Desde que el problema del As en Argentina comenzó a cobrar importancia, la mayoría de los estudios sostiene que el vidrio volcánico es la principal fuente de As en los sedimentos loésicos de la llanura pampeana. La disolución del vidrio por meteorización libera As, entre otros elementos, al agua subterránea del acuífero Pampeano (Armengol et al., 2020; Bundschuh et al., 2004; Cacciabue et al., 2022; Nicolli, Bundschuh, et al., 2012b; Smedley et al., 2005). Aunque las concentraciones de As detectadas no son demasiado altas (menos de  $20 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), la solubilidad del vidrio volcánico amorfo hace de este componente una importante fuente de As en solución (Jean et al., 2010). En el desarrollo de esta tesis se hará referencia a estudios previos que manifiestan la importancia del vidrio volcánico, no solo por ser fuente de una serie de elementos traza, sino también por su aporte en las características hidroquímicas de los acuíferos.

### Carbonatos

Limbozzi (2011) evaluó el rol de la zona no saturada como fuente de As (y F) hacia las aguas subterráneas en la cuenca del Arroyo Napostá Grande (Buenos Aires), y concluyó que además de las cenizas volcánicas, la tosca (o calcrete), que es muy recurrente en el subsuelo de estos ambientes de llanura, es la entidad que más contenido de As presenta (con valores máximos cercanos a  $20 \text{ mg.kg}^{-1}$ , frente a los  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  que contendrían algunas cenizas volcánicas), resaltando la complejidad de la dinámica del As y el rol de estas unidades como término fuente/sumidero de As. El contenido de As en estos niveles de tosca puede ser incluso mayor al valor medio que suelen



contener los sedimentos de loess pampeano ( $10 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Un estudio experimental más reciente propone los procesos de liberación de As a partir de niveles de toscas, demostrando el rol de estos niveles como fuentes/sumidero de As y F, entre otros elementos traza (Vital et al., 2019).

### Óxidos

Smedley et al. (2005) llevaron a cabo extracciones secuenciales sobre sedimentos loésicos que sugieren que una potencial fuente secundaria de As (V) lo constituyen los óxidos de hierro y manganeso. Se ha detectado que la magnetita puede contener entre 2 y  $41 \text{ mg.kg}^{-1}$  de As, que por sustitución de Fe o Ti se incorpora en su estructura cristalina (Baur & Onishi, 1969). Estos minerales en su constitución más amorfa, los hidróxidos, no son de abundancia en el loess, sin embargo, en condiciones alcalinas estos controlan la movilidad de As a través de procesos de adsorción/desorción (M. G. García et al., 2014). En estudios recientes se han hallado morfologías nodulares de hidróxidos de Fe (III), en horizontes edáficos con hidromorfismo, donde el As se concentra en contenidos de hasta entre 60 y  $1000 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Sosa et al., 2019). Otros trabajos experimentales y de modelación han sido dedicados al estudio de adsorción de arseniato en ferrihidrita (Puccia, 2012), teniendo en cuenta las propiedades ácido-base de este mineral y la adsorción de As con un modelo electrostático de complejación superficial.

### Silicatos

Los silicatos sólo contienen hasta  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$  de As como impureza (Jean et al., 2010), sin embargo, la meteorización química de la biotita puede constituir una importante fuente de liberación de As. De esta manera se explican las correlaciones positivas entre As y Mg en algunos ambientes (Appelo 2006). Blanco et al. (2012) realizaron estudios sobre los componentes minerales del loess, y han sugerido que las impurezas de As contenidas en silicatos, como plagioclasas, son otras potenciales fuentes de As en los acuíferos de la llanura pampeana.

### Fosfatos

La presencia de fosfatos ha sido mencionada en últimas investigaciones como potencial fuente no sólo de F sino también de As (Cacciabue et al., 2022). Si bien el contenido de apatita y fluorapatita es mencionado en bibliografía, estos son minerales cuya abundancia en loess es menor al 5% (García et al., 2014) incluso usualmente no han podido ser detectados por métodos de detección usualmente accesibles (Blanco et al., 2012; Sosa et al., 2019) como la difracción de rayos X (DRX) y los espectros de energía dispersiva (EDS). Por su parte, Vital et al. (2019)

demonstraron que la liberación de As y F no estaría controlada por minerales como la fluorapatita, sino más bien por los carbonatos. Por esta razón, el estudio de fosfatos como potencial fuente de As exige contar con mayor sustento a nivel experimental y analítico, ya que, actualmente, esta hipótesis no debería descartarse por completo.

## Capítulo III: Caracterización de sedimentos, cenizas y tosca

### 1.7 Obtención de muestras

En la localidad de Tres Arroyos se tomaron muestras en dos puntos cercanos a la urbanización, como lo indica la Figura 9. Un punto corresponde a un sondaje exploratorio perforado dentro del predio del Club Tiro Federal de la localidad, del que se extrajeron muestras de zona saturada del acuífero. El otro punto de muestreo corresponde a un perfil/corte que aflora a pocos metros del curso de agua denominado Arroyo Primero, correspondiendo a un muestreo de una zona no saturada.



Figura 9. Mapa local de Tres Arroyos con puntos de muestreo.

#### 1.7.1 Sedimentos de zona saturada de Tres Arroyos

Durante el mes de mayo de 2015 se realizó una campaña de perforación de un pozo piloto de 70 m de profundidad, en el predio del club Tiro Federal ( $38^{\circ} 21' 54,4''$  S;  $60^{\circ} 14' 39,3''$  O) en la localidad de Tres Arroyos, provincia de Buenos Aires (Figura 10). Del mismo se extrajeron muestras de agua, cutting y testigos de sedimento representativos de cada metro perforado (se obtuvieron muestras de zona no saturada y zona saturada). Se perforó con el método de rotopercusión, en ausencia de aditivos y agua externa al pozo, con el objetivo de obtener muestras de agua y sedimento no contaminados (Figura 10). Las muestras testigo de sedimentos fueron obtenidas mediante el hincado metro a metro de una barra metálica conteniendo un tubo de PVC en su interior. Las muestras de cutting se colectaron también metro a metro con una cuchara metálica.



Figura 10. Imágenes durante la perforación del Pozo Piloto con equipo rotopercutor.

Se realizó un logeo preliminar de las muestras de cutting con observaciones en lupa, detectando a ojo la textura y composición mineralógica primaria, presencia y cantidad de tosca, presencia de óxidos, en pátinas o masivos. En base a tales observaciones se han preseleccionado niveles en los que se detectaban diferencias texturales y composicionales. Se tienen análisis de estas muestras distribuidas a lo largo de los 70 m del pozo, que incluyen:

- Difracción de rayos X realizada en el Centro de Investigaciones Geológicas, La Plata.
- Determinación de textura y LOI (loss on ignition) en el Laboratorio de Micropartículas, La Pampa.
- Análisis elemental de cutting por ICP-MS (método de digestión con agua regia) realizado por ACME Labs, Canadá.
- Análisis químico de elementos mayoritarios, As y sílice en muestras de agua (espectrofotometría de absorción atómica) realizado en el Laboratorio de Aguas del Instituto de Hidrología de Llanuras, Azul.

Las muestras de agua se tomaron con muestreador tipo bailer del cual se obtuvo alrededor de 2 l de muestra de agua por metro, que fue filtrada con jeringa y membrana de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$  para su preservación. Además, se tomaron medidas de los parámetros de agua *in situ*: pH, conductividad eléctrica y alcalinidad (Figura 11).



Figura 11. Filtrado y acondicionamiento de muestras para análisis químicos.

Se clasificó el agua subterránea del pozo con los diferentes diagramas (Pipper, Schoeller, Stiff) a partir de los análisis químicos de las muestras tomadas. Estos resultados se tienen como punto de partida para los experimentos en laboratorio.

### 1.7.2 Sedimentos de zona no saturada de Tres Arroyos

Se llevó a cabo el muestreo de un perfil que aflora a 3 m de distancia del brazo 1 del Tres Arroyos, con coordenadas S 38° 22' 36,9" / O 60° 14' 39,2" y altitud de 102 msnm. Este perfil de zona no saturada tiene una potencia de 3,5 m. Se obtuvo un total de ocho muestras: AN-L, AN-BT, AN-TT, AN-1, AN-2, AN-3, AN-4, AN-5, AN-6 y AN-7. Se hizo una descripción de campo observando color, textura, morfología y estructura de depósito, relaciones de contacto y continuidad de los niveles observados (Figura 12).



Figura 12. Imágenes del perfil de zona no saturada cercano al arroyo.

Además, se tomaron dos muestras (CA-1 y CA-NB) de un perfil de 1,8 m de altura, a unos pocos metros de distancia del pozo piloto del Club Tiro Federal, con coordenadas S 38° 21' 46,0" / O 60° 14' 23,0", altitud 104 msnm (Figura 14).

Nombre de muestra	Descripción
AN-7	limo con abundantes costras de carbonato, color blanco amarillento
AN-6	limo-arenoso con escasa arcilla, color marrón claro. Se ven pátinas de color negruzco y raíces
AN-5	limo color gris intemperado, aunque en fresco es pardo oscuro. Estructura estratificada gruesa. Se ven motas negruzcas y rasgos de bioturbación
AN-4	limo con escasas arena fina y arcilla, color rojizo. Estructura laminar a masiva. Se observan concreciones de carbonato
AN-3	limo color marrón oscuro. Estructura laminar pobre tendiendo a masiva. Se ven pátinas/motas color negruzco y venillas color ocre (oxidación de raíces)
Tosca (ANBT-ANTT)	color rosado-blancuecino y de 1.2m de espesor, donde intercalan niveles arcillo-calcáreos laminares y poco compactados con otros niveles masivos muy duros (cemento calcáreo)
Loess (ANL)	loess limoso con estructura masiva y color pardo oscuro

Figura 13. Descripción del perfil cercano al arroyo.

Todas las muestras de testigos fueron secadas a temperatura ambiente dentro del laboratorio de suelos del Instituto de Hidrología de Llanuras (Azul, Buenos Aires). Originalmente se colectó alrededor de 4 kg de cada muestra de cutting, por lo que fue necesario cuartearla hasta obtener lotes chicos de aproximadamente 400 g. De estos se separaron las cantidades necesarias para los diferentes análisis. Inicialmente el cuarteo se realizó mediante un cuarteador metálico y, para obtener las cantidades más pequeñas de muestra, se continuó con cuarteo manual. Los lotes chicos fueron conservados en bolsas de plástico debidamente etiquetadas con su metraje correspondiente, en seco y a temperatura ambiente. No se realizó el tamizado de muestras ya que para los experimentos se utilizó la muestra total. Las muestras de cutting fueron analizadas a través de lupa binocular para un reconocimiento preliminar del material, en el que se observaron diferencias texturales y composicionales entre niveles, presencia/ausencia de carbonato como cementante, granos de minerales livianos y pesados y trizas volcánicas.

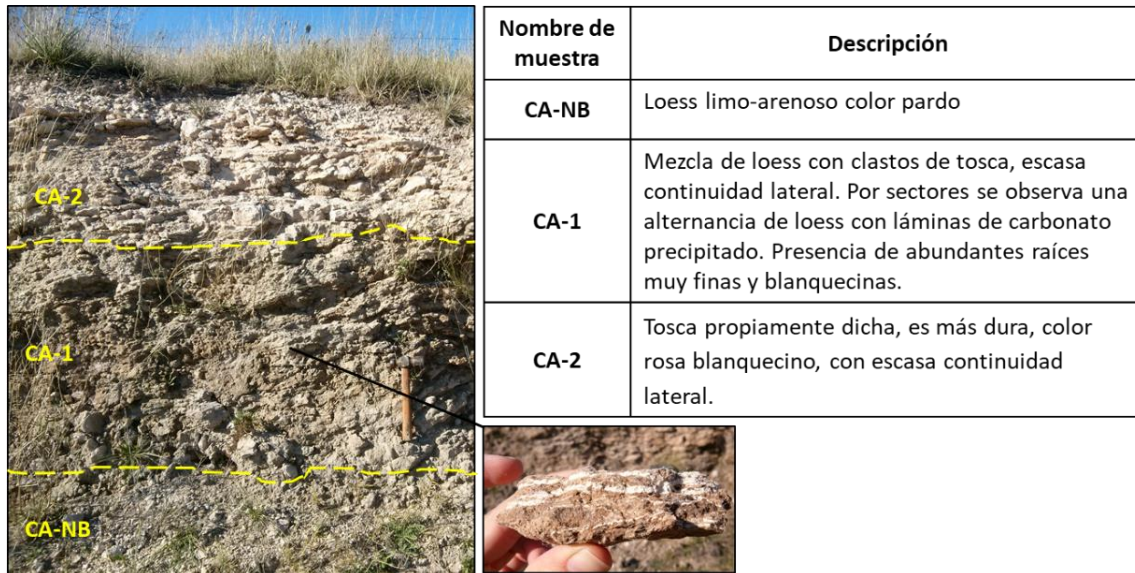


Figura 14. Perfil cercano al pozo piloto.

### 1.7.3 Muestra de ceniza volcánica de Tres Arroyos

Cercano al arroyo se identificó un escaso depósito de toba que pareciera estar rellenando una paleocueva pedogenética (Figura 15). Se trata de material volcánico reciente, posiblemente holoceno. El punto de muestreo tiene coordenadas sur 38° 22' 52,70" y oeste 60° 14' 41,60" y está ubicado a 710 m del perfil del arroyo. Esta muestra fue tomada en cuenta para los experimentos de cinética de disolución.



Figura 15. Muestra de nivel de ceniza volcánica de Tres Arroyos.

### 1.7.4 Muestras de vidrio volcánico y toscas de Bahía Blanca

Estas muestras pertenecen al trabajo de tesis doctoral de la Dra. Fabiana Limbozzi, quien tuvo la cortesía de facilitar este material. El mismo tiene la particularidad de haberse obtenido a partir de la fracción menor a 63  $\mu\text{m}$  de sedimentos loésicos seleccionados en la cuenca del río Napostá, dentro del partido de Bahía Blanca, provincia de Buenos Aires. Se obtuvieron los concentrados de

vidrio volcánico mediante una serie de tratamientos que incluyen separación de magnetita, lavado con ultrasonido en un medio dispersante y fraccionamiento físico densimétrico mediante soluciones de politungstato de sodio. Sobre dichos concentrados se efectuaron análisis químicos completos y descripciones reportados en el documento de tesis doctoral (Limbozzi, 2011).

### **1.7.5 Muestras de cenizas volcánicas actuales**

Las cenizas volcánicas actuales corresponden a material eruptado de los volcanes Chaitén (erupción 2008) y Puyehue (erupción 2011). Estas muestras han sido facilitadas por la Dra. Gabriela García (CICTERRA, CONICET) y sobre la fracción menor a 63  $\mu\text{m}$  de las mismas se realizaron análisis químicos y estudios previamente reportados (Ruggieri et al., 2012; Botto et al., 2013; Bia et al., 2015; 2017).

## **1.8 Métodos de caracterización**

### **1.8.1 Textura**

La determinación de la textura en 30 muestras de cutting del pozo piloto se llevó a cabo en el laboratorio de Sedimentología de La Pampa. El análisis granulométrico de partículas se realizó con un contador de partículas láser, marca Malvern, modelo Mastersizer Hydro 2000. La distribución del tamaño de partículas se midió en celda húmeda.

El principio de funcionamiento del sistema está basado en la propiedad de las partículas pequeñas de dispersar un haz de luz monocromática paralela, a una intensidad particular y a un ángulo más elevado que el que reflejan partículas de mayor tamaño.

Las partículas de diámetro mayor a 1  $\mu\text{m}$  son analizadas con una fuente de luz roja (láser de helio-neón, Mastersizer 2000) y las partículas en el rango del submicrón son examinadas con una fuente de luz azul (fuente de luz en estado sólido, Mastersizer 2000), de corta longitud de onda.

Los resultados son calculados como un porcentaje de volumen de los rangos de tamaños considerados, donde se considera que las partículas de sedimento analizadas tienen una geometría esférica. El equipo Malvern Mastersizer 2000 asume una orientación aleatoria de las partículas y realiza mediciones en forma perpendicular al flujo de agua en el cual los sedimentos entran al contador.



### 1.8.2 Composición mineralógica y morfología

La identificación previa de fases minerales en las muestras de cutting del pozo de Tres Arroyos 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). Se utilizó un difractómetro PANalytical® X'Pert PRO el cual opera con radiación de Cu (filtro  $K\alpha$   $\frac{1}{4}$  1.5405 Å) y una corriente de 40 kV y 40 mA. Se utilizó el programa X'Pert Highscore Plus de PANalytical® utilizando la base de datos Webmineral para la identificación de minerales y el análisis semicuantitativo se hizo a partir de la lectura de los picos de los difractogramas.

Otras determinaciones por difracción de rayos X se llevaron a cabo en el laboratorio de Difracción de rayos-X del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC, Barcelona). El difractómetro utilizado es de la marca Bruker, modelo D8 Advance, con cristal Göbbel primario, detector de centelleo, tubo de Cu y una longitud de onda de 1,5405 Å. Se trabajó en unas condiciones de operación de 40 kV y 40 mA. El rastreo se ha realizado entre 4° y 60° de  $2\theta$ , con un *step size* de 0,05° y con un tiempo de conteo de 3s/step, manteniendo la muestra en rotación durante 15 min. La identificación de las fases cristalinas se llevó a cabo mediante el software EVA (de la marca Bruker) con la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Algunas muestras representativas, tanto del pozo piloto como de los perfiles y toscas de Bahía Blanca, fueron observadas a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Se utilizó un microscopio de escaneo electrónico de marca Jeol, modelo JSM-7100F. Para su ingreso al equipo, cada muestra fue colocada sobre la superficie adhesiva de un portamuestras de 1 cm de diámetro y se le hizo un recubrimiento con plata. Las imágenes y espectros obtenidos permitieron hacer observaciones sobre la composición química y las características morfoestructurales de cada muestra en general y en fases particulares.

### 1.8.3 Determinación de C en las muestras (LOI)

Estas determinaciones también se realizaron sobre muestras de cutting del pozo piloto en el laboratorio de Sedimentología de La Pampa. La pérdida por calcinación secuencial se basa en un método propuesto por Heiri et al. (2001) y modificado por Bengtsson (1986), en el que se tiene en cuenta la pérdida de masa de una muestra a una temperatura de 105 °C y sus residuos posteriores a la ignición, ambos datos son necesarios para calcular el LOI. El proceso consta de tres pasos en los que se registra el pesado de la muestra: secado a 105°, incineración a 550° y calcinación a 950°.

Luego de haber sometido la muestra a esas tres temperaturas, lo que queda de ella corresponde al residuo LOI. Estos resultados sirven para determinar contenido de carbono orgánico (OC) e inorgánico (IC) por medio de las siguientes relaciones de Dean (1974, 1999):  $OC = LOI_{550}/2$ ,  $IC = 0,273 LOI_{950}$ .

#### **1.8.4 Geoquímica**

Para las muestras de cutting extraídas del pozo piloto se llevó a cabo el análisis químico multielemental en los laboratorios de ACME (Vancouver, Canadá) con el objeto de obtener una química preliminar de cada metraje perforado. La técnica utilizada fue la de digestión con agua regia. Si bien esta es considerada una digestión parcial de la muestra, el resultado químico obtenido se considera igualmente representativo, en el sentido de que aporta información general de las proporciones de elementos químicos que componen cada muestra. Estos datos sirvieron como base en la selección de muestras para las extracciones secuenciales y las posteriores pruebas experimentales.

#### **1.8.5 Determinación de superficie específica**

El área específica de las muestras se ha tomado como un valor de caracterización general para las muestras sometidas a extracciones secuenciales. Sólo para el caso de las muestras sometidas a cinética de disolución, se ha determinado el área específica antes y después de las pruebas experimentales. Las determinaciones se obtuvieron por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). El equipo utilizado fue un analizador de área superficial marca Micromeritics, modelo ASAP 2000, usando isothermas de absorción de  $N_2$  con cinco puntos (Brunauer et al., 1938).

#### **1.8.6 Extracciones secuenciales y digestión total**

Las extracciones secuenciales son disoluciones parciales y progresivas a que fueron sometidas las muestras. Estas pruebas consisten en atacar una muestra sólida heteromineral con una secuencia de reactivos químicos, que van desde el más débil que disuelve sales solubles en agua, hasta el más agresivo, capaz de disolver fases minerales silicatadas. Este método, si bien será desarrollado en el capítulo V de este trabajo, no deja de constituir un modo de caracterización general, ya que se obtiene, a modo preliminar, información sobre las proporciones aproximadas de diferentes fases minerales que componen una muestra. Este procedimiento fue llevado a cabo en el laboratorio de Geoquímica del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) en Barcelona.

## 1.9 Resultados

### 1.9.1 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización mineralógica de las muestras obtenida en dos laboratorios, difiere severamente en cuanto a la identificación de picos de minerales (Tabla 4). La información de los difractogramas en el laboratorio del CIG (La Plata) es más detallada, ya que se pudo identificar el doble de fases minerales que en el laboratorio del IDAEA (Barcelona). A pesar de esta diferencia, se observó que predominan cuatro fases minerales: cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico y calcita. La prevalencia de un mineral sobre los otros tres varía en cada muestra. Las muestras de tosca fueron reconocidas por los picos de calcita (Tabla 4) que se observan en los difractogramas, y, sobre todo, por coincidir con niveles de tosca identificados previamente tanto en el pozo (TN-7, TN-12 y TN-22) como en el perfil del arroyo (AN-7, AN-BT, AN-TT, AN-L, CA-NB, CA-N1). Las muestras Li I y Li X efectivamente corresponden a toscas tal como las identificó Limbozzi (2011). A rasgos generales, la mineralogía es bastante similar en todas las muestras de loess. Según las determinaciones hechas por el laboratorio del IDAEA, los minerales primarios identificados son cuarzo, anortita rica en Na y montmorillonita. En las muestras TN-7 y TN-22 se identificó albita rica en Ca en lugar de anortita.

Tabla 4. Mineralogía obtenida por DRX en diferentes laboratorios.

Muestra	<sup>(1)</sup> DRX	<sup>(2)</sup> DRX	Textura
AN-3	-	Q, Na-Anortita, Mont	
AN-5	-	Albita, Q, Mont	
AN-7	-	Ca, Q, Na-Anortita	
AN-BT	-	Ca, Q, Mont, Albita	
AN-TT	-	Ca, Q, Mont, K-Albita	
AN-L	-	Ca, Q, Na-Anortita, Mont	
CA-NB	-	Ca, Q, Mont, K-Albita	
CA-N1	-	Ca, Q, Na-Anortita, Mont	
Li I	-	Ca, Q, Na-Anortita	
Li X	-	Ca, Q, Na-Anortita	
TN-7	Q, PI, F, Ca, Arc (Sm, I), Cli	Ca, Q, Ca-Albita, Mont	Arena muy fina
TN-12	Q, Ca, PI, F, Arc, Sil, Cli	Ca, Q, Na-Anortita, Mont	Limo muy grueso
TN-15	Q, PI, Ca, F, Arc (Sm, I), Sil, S, D	Q, Na-Anortita, Mont	Limo muy grueso
TN-22	Q, PI, F, Arc (Sm, I), Sil, Ca	Q, Ca, Ca-Albita, Mont	Arena muy fina
CN-36	Q, PI, F, Arc (Sm, I), Cli	Q, Na-Anortita, Mont	Arena muy fina
CN-41	Q, PI, F, FK, Arc (Sm, I)	Q, Na-Anortita, Mont	Arena muy fina
CN-45	Q, PI, Ca, P, F, Arc (Sm, I), Sil, Cli	Q, Na-Anortita, Ca, Mont	Limo muy grueso
CN-54	Q, PI, F, Arc (Sm, I), Sil, Ca	Na-Anortita, Q, Ca, Mont	Arena muy fina
CN-66	F, Q, PI, Arc (Sm, I), Ca, Sil	Na-Anortita, Q, Mont	Arena fina

<sup>(1)</sup>CIG (La Plata, BA, Argentina).

<sup>(2)</sup>IDAEA (Barcelona, Spain).

\* Arc: arcilla/ Ba: baritina/ Ca: calcita/ D: dolomita/ F: feldespato/ S: siderita/ Cli: clinoptilolita/ Q: cuarzo/ FK: feldespato potásico/ PI: plagioclasa/ Sil: silvita/Sm: esmectita/I: illita/ Alb: albita/An: anortita/ Mont: montmorillonita.

### 1.9.2 SEM y EDS

A rasgos generales se observan partículas tamaño limo fino inmersas en una matriz más fina arcillosa. La morfología de las partículas limosas es variable: algunas se observan como agregados, con formas redondeadas, cuya composición es heterogénea; otras partículas presentan superficies lisas y bordes algo más angulosos (fragmentos de cuarzo o vidrio volcánico), o bien presentan estructuras prismáticas de silicatos (anfíboles, piroxenos, feldespatos).

En la muestra TN-12 se observan partículas con morfología muy variada, las de mayor tamaño pueden tener aspecto granulado o bien presentar superficies planas suponiendo caras cristalinas (Figura 16). Según los espectros, las partículas mayores tienen composición de silicatos de Ca, K y Mg, donde algunas presentan picos de Fe y Ti. Las partículas más pequeñas, menores a 10  $\mu\text{m}$ , se presentan en agregados y constituyen el cemento de la muestra, los picos de Ca que se observan en el espectro dispersivo denotan que se trata de cemento carbonático.

La muestra TN-22 (Figura 17) está compuesta por agregados de 300  $\mu\text{m}$ , con partículas minerales de diferente composición, con tamaños de alrededor de 50  $\mu\text{m}$ , inmersas en una masa de composición silicatada. Se observa un cristal de feldespato calcosódico (plagioclasa cálcica) con su típico hábito prismático. Hacia la derecha de la misma figura, se hizo zoom a un grano redondeado en donde su sector más reflectivo se compone de un óxido de Fe y Ti.

En la muestra CN-41 (Figura 18) se observa una distribución bimodal en el tamaño de las partículas, donde las de mayor tamaño rondan los 300 a 500  $\mu\text{m}$ , mientras que las más finas no superan los 10  $\mu\text{m}$ . Esta muestra presenta un contenido frecuente de óxidos de Fe y Ti. No se observan agregados como en la muestra de testigo TN-22, posiblemente debido a que CN-41 corresponde a una muestra de cutting.

La muestra CN-66 (Figura 19) posee partículas de minerales y de agregados de micropartículas. Las partículas más grandes tienen tamaño entre 100 y 600  $\mu\text{m}$ , mientras que las más pequeñas no superan las 10 micras. Estas últimas, al igual que algunas partículas mayores, tienen una composición de aluminosilicato de Mg, K, Ca y Fe. Las partículas mayores pueden corresponder a plagioclasas, como en la muestra CN-41, cuarzo y óxidos de Fe y Ti.

En la muestra AN-L (Figura 20), correspondiente al loess basal del perfil del arroyo, se observa que las partículas de mayor tamaño (50 a 100  $\mu\text{m}$ ) son subredondeadas a subangulosas, algunas

presentan superficies lisas y otras, superficies con rugosidad. La composición de las mismas es de aluminosilicatos en cuyas superficies pueden presentarse pátinas de óxidos de Fe o Mn. Las partículas más pequeñas, menores a 10  $\mu\text{m}$ , presentan diferentes morfologías, aunque la composición no varía, son aluminosilicatos de Ca-Na-K-Fe-Mg.

La muestra AN-TT (Figura 21) que corresponde al techo del nivel de tosca que posee el perfil del arroyo, constituye un agregado de partículas con tamaño alrededor de 100  $\mu\text{m}$  de composición aluminosilicato de Na-Ca. Estas son rodeadas por un cemento de alta dureza que se compone de carbonato de Ca y Mn. Por sectores se observa la típica estructura cristalina dentada de la calcita tapizando la superficie de las partículas silicatadas (Figura 21, derecha).

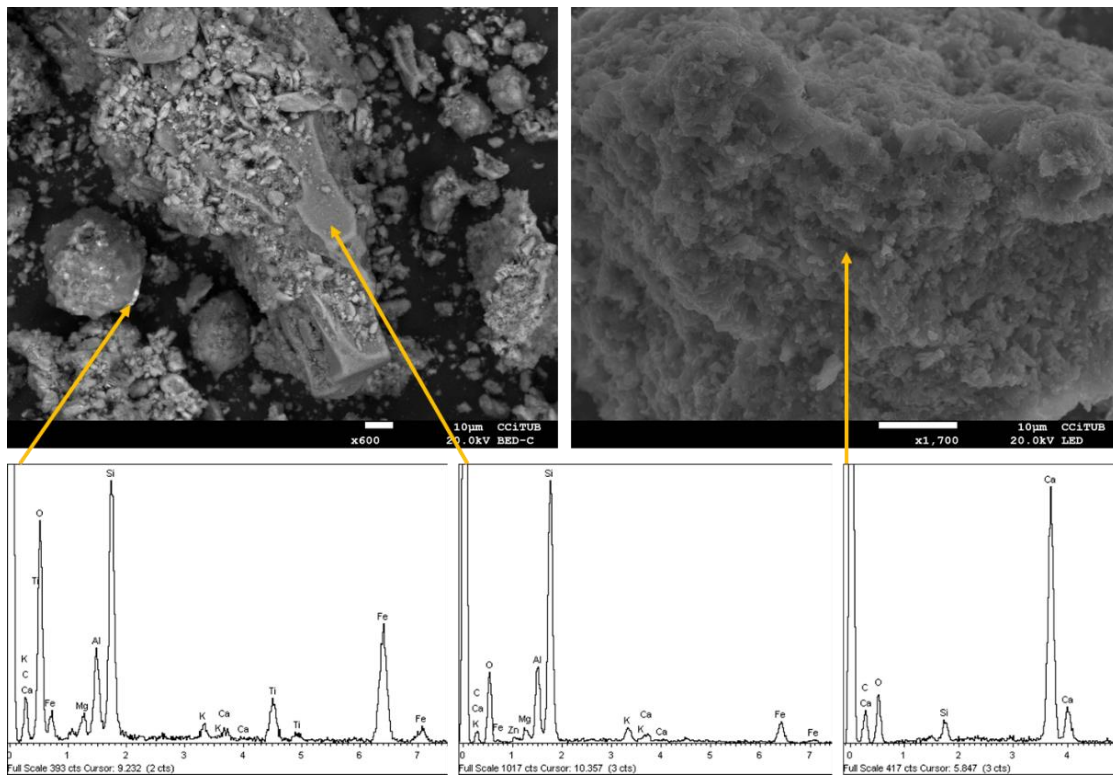


Figura 16. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra TN12.

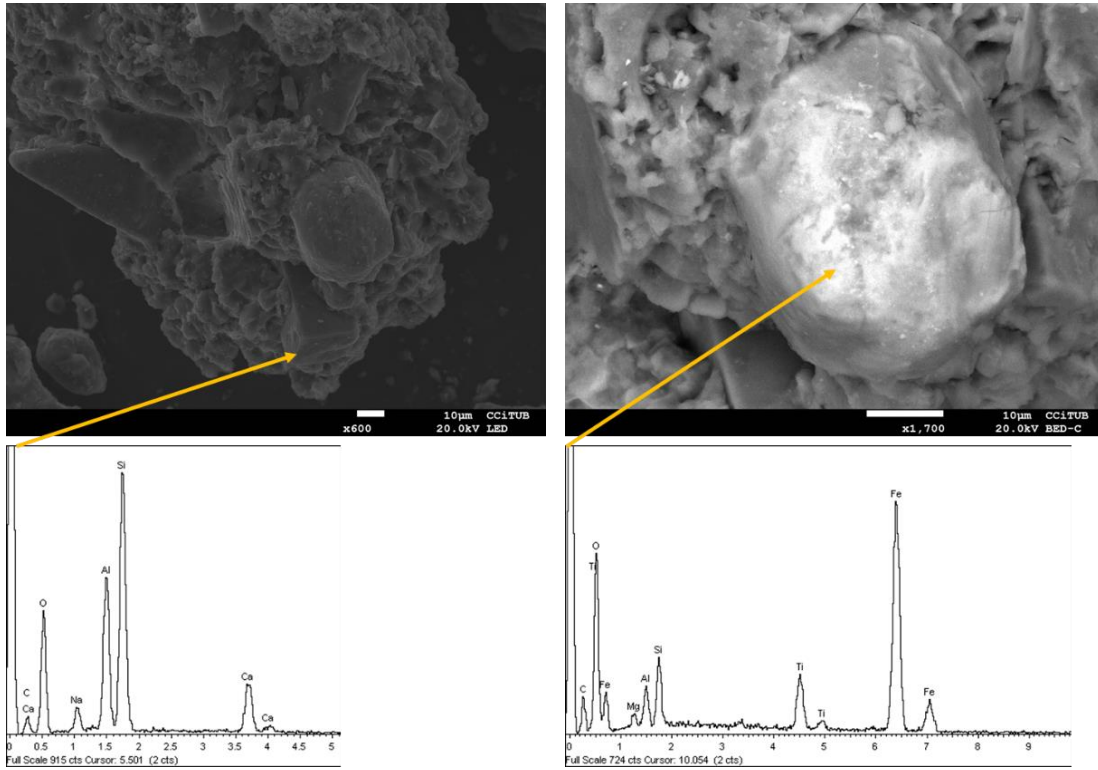


Figura 17. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra TN22.

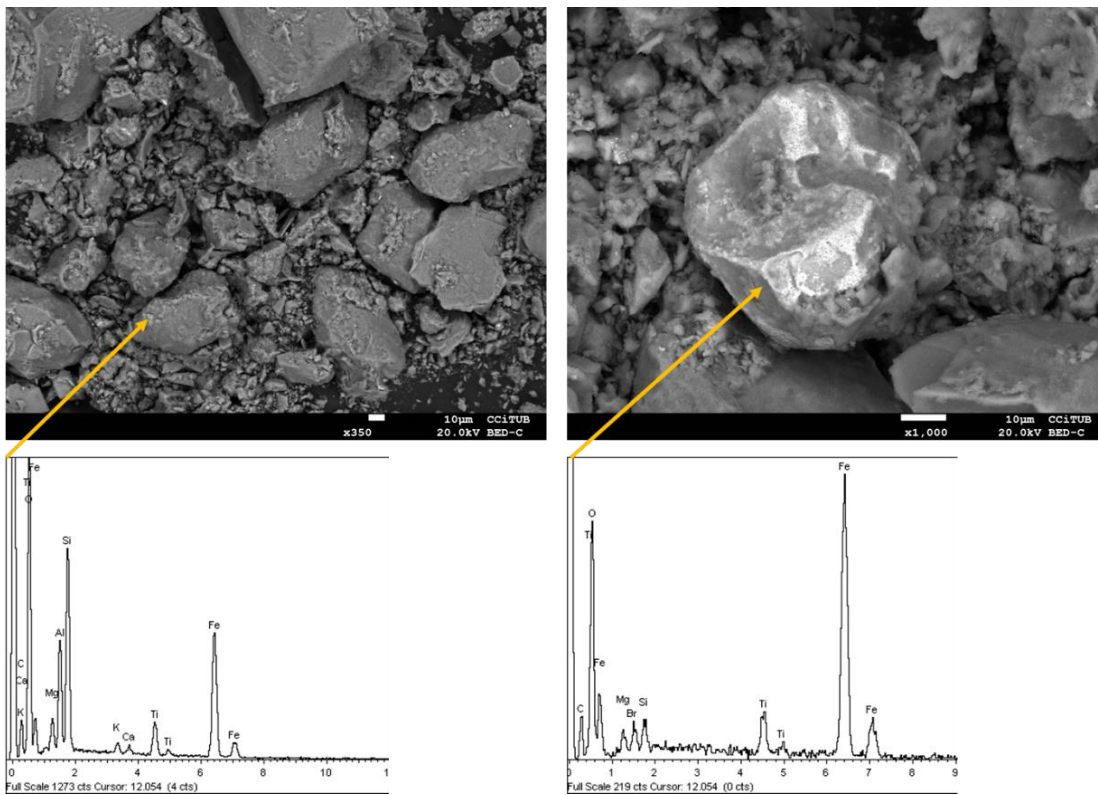


Figura 18. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra CN41.

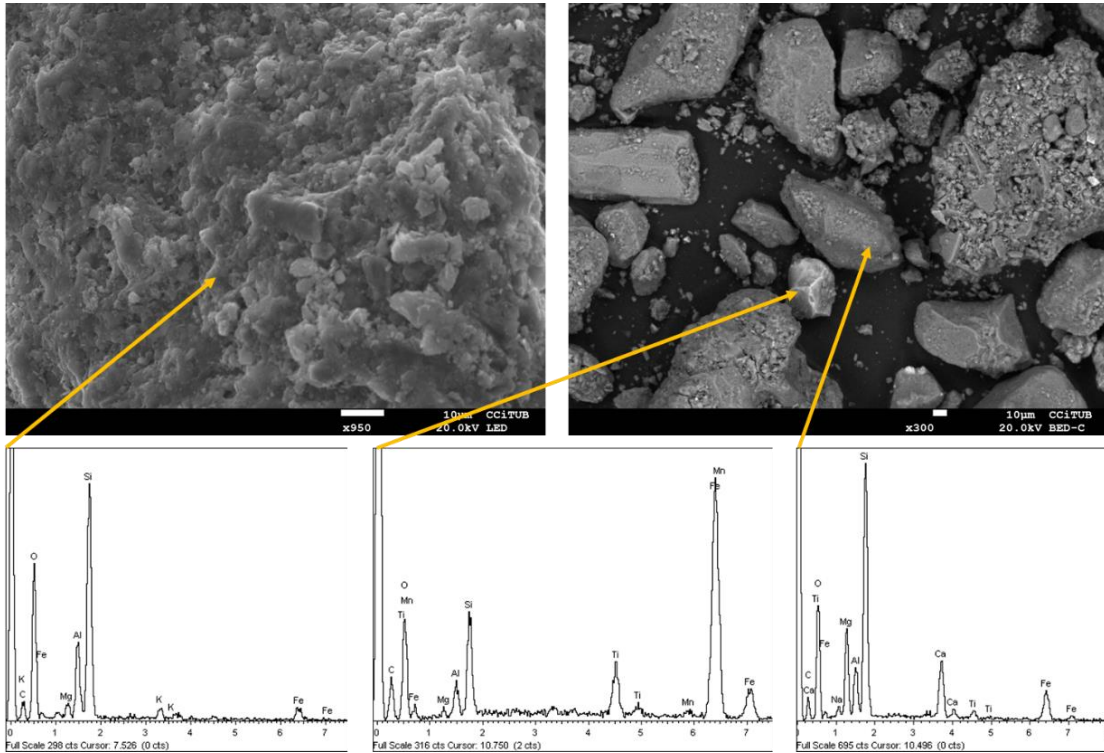


Figura 19. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra CN66.

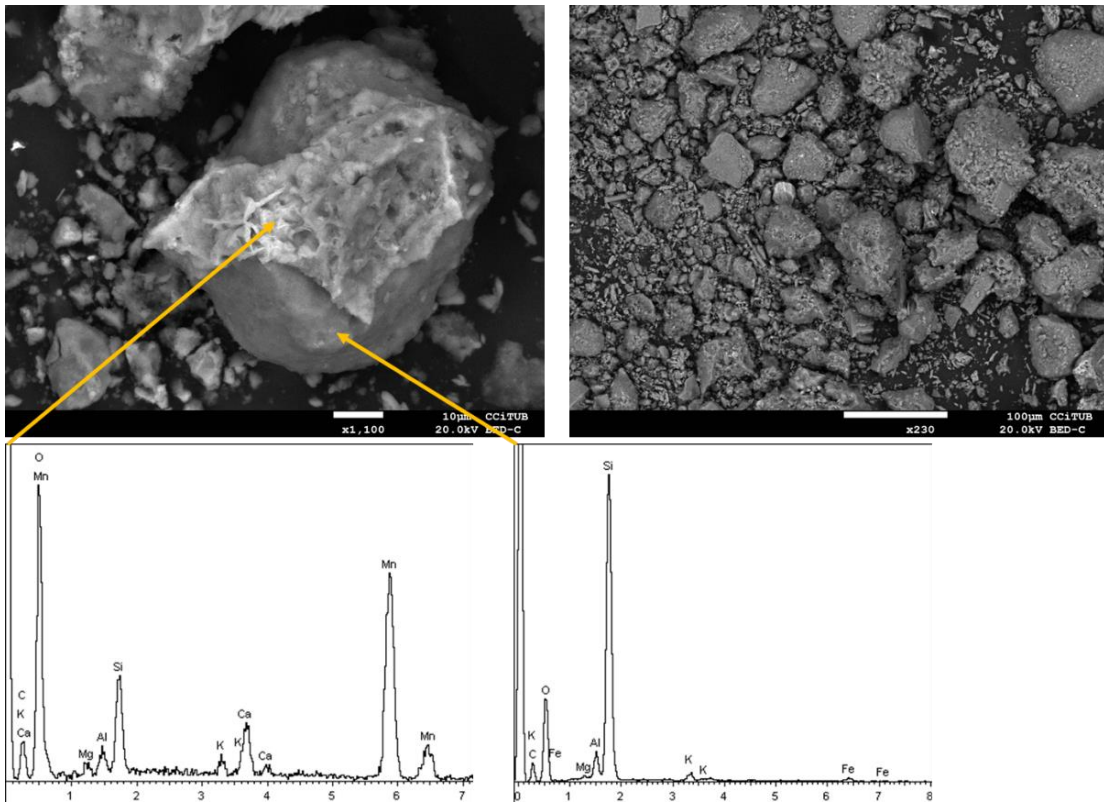


Figura 20. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra AN-L.

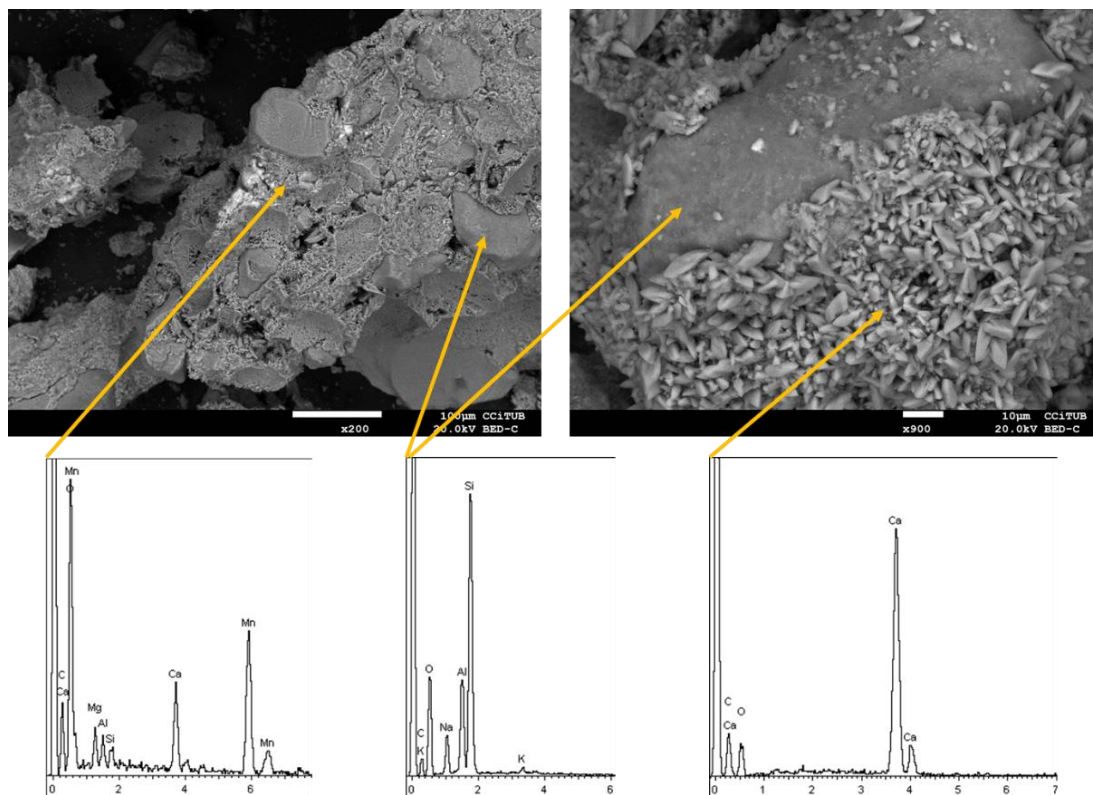


Figura 21. Imágenes SEM y espectros EDS de la muestra AN-TT.

### 1.9.3 Textura, LOI

Los resultados obtenidos de estas determinaciones, para muestras de cutting seleccionadas del pozo piloto de Tres Arroyos, se muestran en la Tabla 5. Los contenidos relativos de materia orgánica son bastante bajos, alcanzando valores hasta 3,5 %-LOI 550° en la muestra CN-20 y 3,4 %-LOI 550° en las muestras CN-62 y CN-64. Respecto al contenido de carbonato, el máximo valor LOI 950° fue de 10,44 %, obtenido para la muestra CN-12, en contraste muy marcado con el resto de las muestras que sólo obtuvieron valores hasta 5,5 % de C inorgánico.

Tabla 5. Contenidos de C obtenidos por LOI para muestras de cutting del pozo piloto.

	Muestras														
	CN-7	CN-9	CN-12	CN-15	CN-17	CN-19	CN-20	CN-22	CN-24	CN-27	CN-28	CN-31	CN-33	CN-35	CN-37
% LOI 105°	1,04	0,87	3,55	5,63	4,61	6,87	5,6	3,44	4,24	4,25	4,96	8,53	6,89	9,2	6,18
% LOI 550°	2,65	2,71	3,27	2,9	3,26	3,24	3,5	2,68	2,82	3,14	2,72	3,15	2,66	3,13	2,74
% LOI 950°	1,57	3,68	10,44	3,11	7,97	3,49	2,24	1,51	2,38	5,56	1,67	2	1,56	1,78	1,61
	Muestras														
	CN-38	CN-41	CN-43	CN-45	CN-47	CN-49	CN-51	CN-54	CN-56	CN-59	CN-62	CN-64	CN-66	CN-68	CN-70
% LOI 105°	6,46	9,04	4,5	5,08	8,67	9,9	5,97	9,25	8,51	4,36	7,41	7,44	3,84	6,11	8,37
% LOI 550°	2,66	2,62	2,14	2,7	2,72	3,04	2,88	3,05	3,1	2,6	3,42	3,42	3,321	3,02	3,23
% LOI 950°	1,38	1,45	1,18	4,17	1,11	3,78	1,42	3,19	3,28	1,25	1,69	1,6	1,76	1,7	2,06



#### 1.9.4 BET

Las muestras en general no presentan diferencias significativas en los resultados BET mostrados en la Tabla 6, de hecho, los valores de superficie específica son similares tanto en niveles reconocidos como niveles de tosca, y niveles más arenosos que otros. Para las muestras seleccionadas del pozo piloto, la que obtuvo mayor área superficial fue TN-15 ( $20,41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y la que obtuvo el menor valor fue TN-7 ( $8,18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). En el perfil del arroyo, la muestra que obtuvo mayor área superficial fue AN-5 ( $24,64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), perteneciente al perfil del arroyo, mientras que la que obtuvo el menor valor en ese perfil fue la muestra AN-7 ( $7,83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Tabla 6. Área superficial obtenida para muestras del pozo piloto y del perfil del arroyo.

Muestra	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
TN-7	8,18
TN-12	17,65
TN-15	20,41
TN-22	17,99
CN-36	17,13
TN-41	9,95
TN-45	15,78
CN-54	17,64
CN-66	17,70
AN-7	7,83
AN-5	24,64
AN-3	18,93
AN-TT	8,95
AN-BT	11,66
AN-L	17,62
CA-N1	9,63
CA-NB	11,32

#### 1.9.5 Geoquímica

La composición química de las muestras de cutting del pozo piloto se muestran en la Tabla 7. Las concentraciones de As a lo largo del perfil del pozo varían desde  $3,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  y  $6,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , siendo este último el máximo valor de As detectado en las muestras CN-39 y CN-66.

Tabla 7. Contenidos totales de As y elementos de muestras de cutting del pozo piloto, obtenidas por digestión con agua regia.

<b>Muestra</b>	<b>As</b>	<b>Ca</b>	<b>K</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>
<b>Unidad</b>	mg.kg-1	%	%	%	%	%	%	mg.kg-1
<b>LD</b>	0,1	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	1
<b>CN-7</b>	4,1	1,51	0,19	0,177	0,36	1,56	1,12	263
<b>CN-9</b>	4,4	2,89	0,2	0,179	0,38	1,74	1,18	303
<b>CN-12</b>	5	8,89	0,37	0,202	0,62	1,89	1,82	434
<b>CN-15</b>	3,9	1,31	0,48	0,23	0,71	2,35	2,11	664
<b>CN-17</b>	3,9	12,94	0,36	0,189	0,7	1,68	1,77	379
<b>CN-19</b>	4,1	3,03	0,5	0,245	0,74	2,32	2,17	711
<b>CN-20</b>	4,2	1,42	0,53	0,256	0,81	2,49	2,39	591
<b>CN-22</b>	3,5	1,02	0,36	0,219	0,56	2,1	1,81	376
<b>CN-24</b>	3,7	1,67	0,41	0,234	0,64	2,28	1,97	453
<b>CN-27</b>	4,6	3,98	0,44	0,242	0,68	2,33	2,08	601
<b>CN-28</b>	4	0,82	0,43	0,256	0,65	2,42	2,02	729
<b>CN-31</b>	5	0,83	0,47	0,283	0,7	2,63	2,25	721
<b>CN-33</b>	4,3	0,79	0,48	0,256	0,7	2,47	2,13	951
<b>CN-35</b>	5,2	0,73	0,52	0,278	0,83	2,66	2,31	1063
<b>CN-37</b>	4,7	0,63	0,49	0,275	0,77	2,62	2,2	1022
<b>CN-38</b>	4,4	0,63	0,45	0,263	0,71	2,43	2,03	974
<b>CN-39</b>	6,3	32,6	0,27	0,098	0,45	0,74	0,73	200
<b>CN-41</b>	4,4	0,64	0,49	0,281	0,75	2,77	2,22	1157
<b>CN-43</b>	3,6	0,64	0,37	0,249	0,59	2,44	1,89	790
<b>CN-45</b>	4,7	3,61	0,46	0,274	0,73	2,51	2,12	660
<b>CN-47</b>	4,7	1,22	0,49	0,271	0,77	2,59	2,17	860
<b>CN-49</b>	4,7	3,41	0,54	0,279	0,86	2,63	2,41	816
<b>CN-51</b>	5	0,64	0,45	0,254	0,71	2,39	1,96	940
<b>CN-54</b>	5,7	1,6	0,51	0,27	0,79	2,72	2,3	1031
<b>CN-56</b>	5,2	2,46	0,57	0,28	0,87	2,87	2,51	1033
<b>CN-57</b>	6,2	9,31	0,3	0,147	0,46	1,62	1,2	222
<b>CN-58</b>	3,3	8,71	0,19	0,102	0,22	1,06	0,73	320
<b>CN-59</b>	3,7	0,7	0,39	0,255	0,59	2,41	1,93	666
<b>CN-62</b>	5,2	0,79	0,48	0,263	0,7	2,66	2,34	951
<b>CN-64</b>	6	0,71	0,53	0,285	0,75	2,96	2,62	999
<b>CN-66</b>	6,3	1,12	0,47	0,287	0,71	2,85	2,44	898
<b>CN-68</b>	5	0,93	0,45	0,26	0,66	2,49	2,17	769
<b>CN-70</b>	4,9	1,32	0,47	0,262	0,7	2,49	2,2	883

<b>Muestra</b>	<b>Zn</b>	<b>Sr</b>	<b>Ba</b>	<b>Ti</b>	<b>Pb</b>	<b>V</b>	<b>Th</b>	<b>U</b>
<b>Unidad</b>	mg.kg-1	mg.kg-1	mg.kg-1	%	mg.kg-1	mg.kg-1	mg.kg-1	mg.kg-1
<b>LD</b>	0,1	0,5	0,5	0,001	0,01	2	0,1	0,1
<b>CN-7</b>	30,1	90,7	70,6	0,075	5,68	45	2,3	0,3
<b>CN-9</b>	32	99,4	73,7	0,088	6,31	54	2,4	0,3
<b>CN-12</b>	31,7	162,3	89,2	0,076	8,22	55	3,1	0,5
<b>CN-15</b>	38,2	109,1	103,7	0,072	10,7	62	4,2	0,4
<b>CN-17</b>	26,3	165,5	92,3	0,063	7,32	46	2,9	0,5
<b>CN-19</b>	41,3	117,5	107,8	0,061	13,24	58	4,7	0,5
<b>CN-20</b>	39,1	107,7	131,2	0,062	11,22	62	4,8	0,5
<b>CN-22</b>	34,8	98,1	94,7	0,066	7,79	53	3,2	0,3
<b>CN-24</b>	36,2	106,9	108	0,076	8,25	58	3,6	0,4
<b>CN-27</b>	38,8	121,6	131	0,079	10,37	60	4,1	0,5
<b>CN-28</b>	41,6	105,8	146,6	0,061	11,09	60	4,4	0,5
<b>CN-31</b>	40,9	115,2	168,9	0,07	10,64	67	4,3	0,5
<b>CN-33</b>	43	104,5	172,1	0,05	13,04	65	4,5	0,5
<b>CN-35</b>	45,6	117,7	233,5	0,054	14,04	65	4,8	0,7
<b>CN-37</b>	45,3	117,2	223,6	0,06	13,05	67	4,9	0,6
<b>CN-38</b>	44,1	111,8	224,8	0,051	11,66	61	4,5	0,5
<b>CN-39</b>	30,8	300,9	220	0,036	5,35	18	1,8	0,7
<b>CN-41</b>	49,2	124,4	218,5	0,057	14,21	72	4,7	0,6
<b>CN-43</b>	42,1	118,3	173,4	0,063	9,69	62	3,9	0,5
<b>CN-45</b>	46,3	143,1	272,1	0,078	10,09	62	4,5	0,5
<b>CN-47</b>	47,7	125,9	304,6	0,054	13,81	64	5	0,6
<b>CN-49</b>	47,2	124,8	171,8	0,052	13,42	65	4,7	0,8
<b>CN-51</b>	45,8	109,2	167,5	0,058	12,02	63	4,7	0,6
<b>CN-54</b>	51,1	119	189,3	0,059	15,14	68	5	0,7
<b>CN-56</b>	52,5	122,9	156,5	0,053	14,01	70	4,9	0,7
<b>CN-57</b>	54,7	172,5	120,1	0,083	14,92	43	2,5	0,5
<b>CN-58</b>	81,2	140,1	312	0,048	7,17	23	1,5	0,4
<b>CN-59</b>	39,5	104,2	220,7	0,06	9,92	61	4,1	0,4
<b>CN-62</b>	52,1	113,7	154,2	0,066	13,29	68	5,5	0,8
<b>CN-64</b>	55,3	126,1	154,2	0,082	13,46	73	5,9	0,9
<b>CN-66</b>	51	129,8	169,2	0,098	11,87	74	4,9	0,7
<b>CN-68</b>	43,7	120,9	139,8	0,069	11,71	62	4,8	0,7
<b>CN-70</b>	46,1	121,5	187,2	0,069	13,33	63	5,4	0,8

## Capítulo IV: Isotermas de adsorción de As y competencia iónica

### 1.10 Antecedentes

#### 1.10.1 Adsorción de As en loess

Los procesos de adsorción están estrechamente ligados a la movilidad del As (Appelo et al., 2002; Smedley et al., 2002). Este elemento traza, bajo la forma aniónica de  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , especie de As que predomina en medios oxidantes con rango de pH 7-9, requiere de una fase sólida que actúe como adsorbente. Los minerales que generalmente componen suelos y sedimentos (carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe III, arcillas, entre otros) son los que actúan como adsorbentes, siendo algunos más eficientes que otros. Dicha eficiencia depende por un lado de la superficie específica de cada mineral, cuanto mayor sea su superficie, mayor es la capacidad adsorbente (Arai et al., 2004; Kanematsu et al., 2013b; Lakshmipathiraj et al., 2006; Nair et al., 2014). Por otro lado, la eficiencia depende también de la relación que existe entre el pH del agua y el punto de carga cero de cada mineral en contacto con ella. El desarrollo de cargas en la superficie de los minerales depende de que tan lejos esté el pH del agua del punto de carga cero del mineral. En sedimentos pampeanos los minerales candidatos a adsorber As en su superficie son muy limitados. Los óxidos cristalinos de Fe III son minerales accesorios, más abundantes en general que los hidróxidos de Fe III que son los adsorbentes por excelencia. El contenido de ambas fases minerales en los sedimentos de loess de la llanura chaco-pampeana en general es escaso. Por otra parte, tanto en aguas subterráneas como en sedimentos pampeanos, los carbonatos tienen un rol protagónico, que se manifiesta con la característica bicarbonatada de las aguas y los extensos y espesos niveles de tosca que se desarrollan en la columna sedimentaria pampeana y post-pampeana. Esto lleva a pensar en el rol de los carbonatos como potenciales adsorbentes de As en el ámbito de la llanura chaco-pampeana (Bia et al., 2019; Puccia et al., 2015).

#### 1.10.2 Competencia As vs. iones sobre ferrihidrita

Appelo et al. (2002) confirma mediante modelación numérica que el carbonato, en las concentraciones comúnmente halladas en suelos y aguas subterráneas, reduce la capacidad de adsorción de As en la superficie de ferrihidrita de forma significativa. Naturalmente se ha comprobado que el bicarbonato ocupa el 40% de los sitios superficiales de ferrihidrita.

Meng et al. (2002) por su parte, concluyen que, a través de experimentos de competencia iónica realizados, los iones mayoritarios en soluciones separadas, poseen una moderada a nula

influencia en la remoción de As (V), para soluciones que contienen 6,7 mg. l<sup>-1</sup> de ferrihidrita y 0,3 mg.kg<sup>-1</sup> de As(V).

Frau et al. (2010) notaron que la capacidad de adsorción de As sobre ferrihidrita decrece fuertemente en presencia de especies de fosfato en un rango de pH entre 4 y 10, así también en presencia de bicarbonato en ambientes con pH 8,3. El ion sulfato, en concentraciones aproximadas a 0,1 M, tendría leve influencia en la adsorción de As. El ion cloruro, en cambio, no genera ningún efecto en la adsorción, por lo tanto, no compite con As por los sitios de esfera interna de la ferrihidrita.

### 1.10.3 Competencia de As vs. iones sobre goetita

En el año 2008, Stachowicz y colaboradores, en sus experimentos previos de competencia iónica entre arseniato y bicarbonato en ausencia de fosfato (Stachowicz et al., 2007), sostiene que la presencia de carbonato en cantidades del orden de 0,01 M aumenta la concentración de arseniato en la solución en un factor de 10, a pH 6,5. En un trabajo posterior (Stachowicz et al., 2008) se demostró que la presencia de fosfato inhibe completamente la adsorción del carbonato, debido a su fuerte enlace a las superficies de la goetita.

Villalobos & Leckie, (2000) hicieron titulaciones potenciométricas para determinar el PZC de la goetita bajo diferentes fuerzas iónicas con distintos electrolitos: 9,2 para NaCl y 9 para NaNO<sub>3</sub>. Cuanto mayor es la fuerza iónica, la carga superficial es mayor. Llevaron a cabo experimentos de adsorción de iones bicarbonato en goetita en un circuito cerrado, simulando sistema abierto y cerrado, variando el pH. Controlaron la concentración de bicarbonato en solución con un detector de CO<sub>2</sub> que mide presiones parciales. Obtuvieron gráficos de especiación de C a diferentes valores de pH y fuerza iónica en ausencia de goetita. Obtuvieron gráficos de cobertura de carbonato en superficie de goetita a diferentes valores de pH. En sistema cerrado la adsorción alcanza su máximo a pH 6,5 y luego disminuye en el rango pH 7-8. En sistema abierto, la adsorción va aumentando paulatinamente a medida que aumenta el pH. Concluye que a valores de pH 7,5 en agua subterránea, el carbonato podría cubrir hasta un 40% de los sitios de la goetita. Obtuvieron gráficos de sorción de protones en presencia/ausencia de carbonato, a diferentes pH, concluyendo que a valores altos de pH en sistema abierto hay una sobreestimación de H<sup>+</sup> en superficie de goetita, si no se tienen en cuenta todos los términos carbonáticos en la ecuación de balance de protones.

Kanematsu et al. (2011) sostienen que las típicas concentraciones de carbonato en aguas subterráneas pueden generar competencia con As e incluso con fosfato por los sitios de adsorción de goetita industrial. Este autor remarca que los carbonatos pueden jugar un rol importante en la movilidad de As en ambientes naturales donde las concentraciones de As se encuentran por debajo de  $1,3 \mu\text{M}$  ( $100\mu\text{g.l}^{-1}$ ).

Kanematsu et al. (2013), en sus pruebas de competencia iónica y adsorción, ha comprobado que el ion fosfato reduce marcadamente la adsorción de As pentavalente sobre la superficie de goetita, en un amplio rango de valores de pH, lo que hace postularlo como el principal competidor de As.

#### **1.10.4 Competencia de As vs. Iones sobre hematita**

Arai et al. (2004) realizaron pruebas de adsorción sobre superficies de hematita. Bajo las condiciones logradas experimentalmente, detectaron una leve disminución en la velocidad de adsorción de As (V) al inicio del experimento a pH cercano a 8, debido a que existe una mayor carga negativa en la superficie de hematita debida al carbonato adsorbido. Las condiciones de reacción influyen en las concentraciones de carbonato adsorbido o disuelto, por tal motivo, se alteran las concentraciones de As (V) adsorbido a la superficie de hematita.

Goldberg, (2002) llevó a cabo experimentos batch de adsorción de As en suelos calcáreos y montmorilloníticos. Evaluaron la adsorción en función del pH con dos concentraciones iniciales de As en solución. Concluyeron que la adsorción de As aumenta con el aumento del pH, exhibiendo un pico máximo de adsorción a pH 10,5 y a partir de este valor vuelve a decrecer. La adsorción de As en función del pH fue estudiada sobre minerales que representan la mayor proporción de componentes de un suelo: montmorillonita, caolinita y calcita. La adsorción en los minerales arcillosos aumenta a pH bajos, exhibiendo su máxima adsorción a pH 5, disminuyendo a medida que aumenta el pH. En la calcita, la adsorción aumenta desde un pH 6 hasta 10, con picos máximos entre pH 10 y 12, y a partir de 12 vuelve a disminuir la adsorción. Utilizaron el modelo de capacitancia constante que les resultó útil para describir la adsorción de As en caolinita en todo rango de pH, en cambio en montmorillonita y suelo solo en rangos menores a pH 9. Concluyen en que los carbonatos juegan un papel importante en la adsorción de As en ambientes donde el pH ronda valores de 9.

Brechbühl et al. (2012) llevaron a cabo los ensayos batch de competencia arsenito- bicarbonato y arseniato-bicarbonato sobre la superficie de hematita, en el rango de pH entre 3-7, con presiones

parciales de CO<sub>2</sub> diferentes, en sistema cerrado. A través de espectros ATR-FTIR han observado la formación de complejos superficiales bidentados binucleares de esfera interna. El modelo de complejación superficial que utilizaron es ECOSAT en combinación con FIT. Se usó el modelo 1-pK de tres planos y CD (distribución de cargas). En estos rangos el carbonato en general es un competidor débil, aunque el efecto competitivo se incrementa cuando aumenta la presión parcial de CO<sub>2</sub> y la concentración de As es menor. El efecto de competencia para el arseniato se observa a pH neutro a levemente ácido. Concluyen que en ambientes naturales en presencia de óxidos como adsorbentes, el carbonato disuelto afectaría la adsorción de As (V) sólo a pH neutro a alcalino y a presiones parciales de CO<sub>2</sub> altas.

Puccia et al. (2015) hicieron experimentos de adsorción de arseniato en ferrihidrita, en donde estudiaron las propiedades ácido-base de este mineral y la adsorción de As con un modelo electrostático de complejación superficial. Una de las conclusiones de este trabajo fue que el carbonato presente como contaminante en la muestra formaría potencialmente complejos superficiales que competirían con el arseniato por los sitios de adsorción, a pesar de que no fue comprobado experimentalmente. Estos mecanismos de competencia iónica ya han sido mencionados anteriormente por Appelo et al. (2002) y Anawar et al. (2004).

Christl et al. (2012) llevó a cabo experimentos de adsorción de Si en hematita haciendo inferencia en los efectos en la adsorción de As por parte de óxidos. Concluye que, durante periodos largos de exposición a sílice disuelta en agua, ésta puede producir una importante cobertura de las superficies reactivas de los óxidos, formando oligómeros y polímeros (basado en estudios ATR-FTIR). Esto puede suceder incluso cuando las concentraciones de SiO<sub>2</sub> son menores al límite de solubilidad (mayoría de las aguas subterráneas), podrían disminuir la capacidad de los óxidos de adsorber As, y esta disminuye aún más cuanto mayor es el tiempo de exposición.

## **1.11 Metodología**

### **1.11.1 Ensayos de adsorción de As**

Para obtener las isothermas de adsorción de As sobre (hidr)óxidos a pH 5 y 8, una muestra de suelo de loess fue sometida a un pretratamiento que tuvo como fin remover no sólo fases potencialmente adsorbentes de As sino también el As naturalmente adsorbido. Se consideró a los carbonatos y a la materia orgánica como potenciales adsorbentes. De esta manera el pretratamiento de la muestra se resumió en tres etapas de lavado:

- Lavado con *ácido acético* diluído 1:4 con agua MilliQ para extraer carbonatos. Se deja actuar durante 24 hs. Comprobar que ya no reacciona (ya no se detecta burbujeo), de lo contrario centrifugar 20 min a 4000 rpm, descartar el sobrenadante, lavar con MilliQ (agitando por 15 min), centrifugar 20 min a 4000 rpm, descartar el sobrenadante y agregar nuevamente ácido acético. Esto se repite cuantas veces sea necesario.
- Lavado con *agua oxigenada* (peróxido de hidrógeno) diluída 1:10 con agua MilliQ para extraer materia orgánica. Se deja actuar durante 24 hs, en lo posible agitando a recipiente abierto (precaución: si el recipiente permanece cerrado, es probable que rebalse o explote). Comprobar que ya no reacciona (ya no se detecta burbujeo), de lo contrario centrifugar 20 min a 4000 rpm, descartar el sobrenadante, lavar con MilliQ (agitando por 15 min), centrifugar 20 min a 4000 rpm, descartar el sobrenadante y agregar nuevamente peróxido. Esto se repite cuantas veces sea necesario.
- Lavado con solución NaOH a pH 9 para desorber el posible contenido de As adsorbido de la muestra. Se agita durante 2 horas controlando que el pH debe mantenerse en 9. Se repite 5 veces el lavado, ó 3 repeticiones de 3 hs. Entre cada repetición, se centrifuga (unos 30 min), se descarta el sobrenadante y se agrega nueva solución de NaOH. No es necesario lavar con agua MilliQ entre las repeticiones, pero sí al final de todas (agitar con MilliQ durante 15 min, luego llevar a la centrífuga durante 40 min, ya que es más difícil de que el sedimento decante porque ya no tiene ni carbonato ni materia orgánica).

Se preparó 1 l de solución NaCl 0,01 M que se utilizó como solución electrolítica para ajustar la fuerza iónica de todas las soluciones. Con esta se preparó otra solución de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$   $1 \times 10^{-4}$  M, a partir de la cual se llevaron a cabo diluciones con diferentes concentraciones de As para cada experimento batch (Tabla 8). Se colocó aproximadamente 100 ml de NaCl en un vaso de precipitados colocado sobre agitador magnético. La solución se ajustó a pH 5, añadiendo gotas de HCl ó NaOH concentrados. Se agregó en un matraz de 100 ml el volumen de As indicado y se llevó a 100 ml con la solución electrolítica de NaCl tal como se indica en la Tabla 8. De esta manera se prepararon las soluciones para cada experimento batch.



Tabla 8 . Masa de muestra y concentraciones de As utilizadas para la obtención de la isoterma a pH 5.

N° ensayo	Masa de sedimento (g)	As (ppb)	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> (ml)	NaCl (ml)	Vol final (ml)
1	0,5	5	$1,61 \times 10^{-2}$	99,98	100
2	0,5	100	$3,22 \times 10^{-1}$	99,68	100
3	0,5	500	1,61	98,39	100
4	0,5	2000	6,43	93,57	100
5	0,5	5000	$1,61 \times 10^{+1}$	83,92	100

Para cada ensayo batch se pesó 0,5 g de muestra de sedimento que fue colocada en una celda batch (Figura 22). Se encendió el termostato fijándolo a T 25°C, se abrió la llave de paso de N<sub>2</sub> gas controlando que la manguera estuviera siempre dentro de la fase líquida de la celda. El pH fue controlado de manera que no sobrepasara el rango entre 4,90 y 5,10, añadiendo microgotas de HCl/NaOH, según correspondiese. El tiempo de agitación de cada experimento fue de 2 horas. Se filtró el sobrenadante y se conservó en un tubo de centrifuga a pH 2, adicionando dos gotas de HNO<sub>3</sub> al 65%.

El mismo procedimiento se siguió para obtener otra isoterma de adsorción, esta vez ajustando el pH en 8, utilizando las mismas concentraciones iniciales de As.

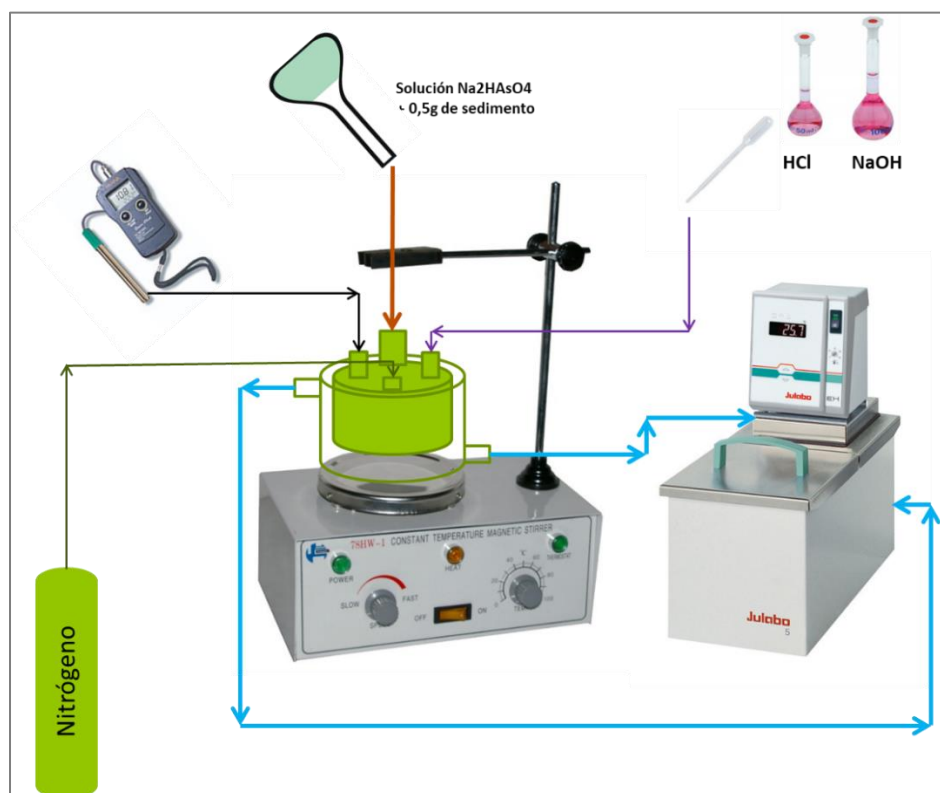


Figura 22 . Esquema del experimento batch para la obtención de isotermas de adsorción.

Se llevó a cabo una isoterma de adsorción de As sobre una muestra de ceniza volcánica de Tres Arroyos, con el objetivo de estimar la capacidad de adsorción del vidrio volcánico puro. Se separaron seis muestras de 0,1 g de ceniza volcánica. Cada una se colocó en un tubo falcon de 50 ml (Figura 23). La isoterma se llevó a cabo a una temperatura de 20°C y a pH 7,5. Se preparó una solución electrolítica con fuerza iónica 0,01 M de NaNO<sub>3</sub>. Se tomaron 250 ml que fueron llevados a pH 7,6. Luego se prepararon 6 (seis) soluciones y diferente concentración de As, como se indica en la Tabla 9, en matraces de 50 ml que se enrasaron con la solución electrolítica. Se puso en contacto la ceniza volcánica con cada solución y se agitó durante 2 hs. Se realizó la misma prueba para una muestra tomada como blanco, compuesta sólo por la solución electrolítica con la concentración de As correspondiente a la solución 6 de la Tabla 9, sin poner en contacto con muestra sólida de ceniza.

Tabla 9 . Masa de muestra y concentraciones utilizadas para la obtención de la isoterma a pH 7,5.

N° ensayo	Masa de sólido (g)	As ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> (ml)	NaNO <sub>3</sub> (ml)	Vol final (ml)
1	0,1	244,5	0,50	49,50	50
2	0,1	733,5	1,50	48,50	50
3	0,1	1467	3,00	47,00	50
4	0,1	2934,2	6,00	44,00	50
5	0,1	5868,4	12,00	38,00	50
6	0,1	7335,5	15,00	35,00	50

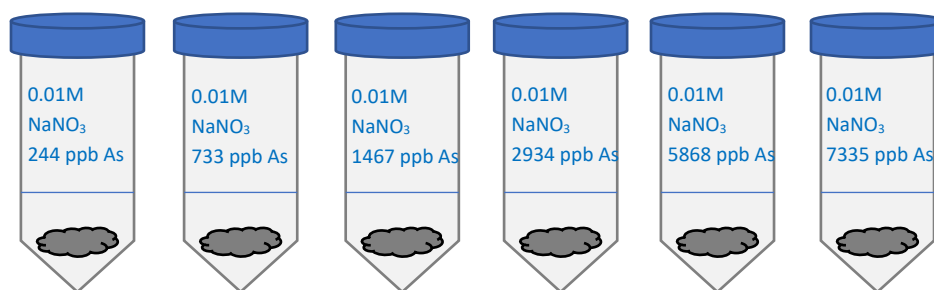


Figura 23 . Esquema de experimento batch con ceniza volcánica y diferentes concentraciones de As.

### 1.11.2 Pruebas de competencia iónica

Se llevó a cabo una prueba de ensayo batch de competencia con bicarbonato sobre la muestra TN-7 del pozo de Tres Arroyos. Se prepararon 5 soluciones con diferente concentración de bicarbonato en matraces de 100 ml, como se indica en la Figura 24. Se prepararon cinco envases de plástico de 120 ml por triplicado y se colocó 0,5 g de muestra de sedimento en cada uno. Luego se colocaron las soluciones en los envases y se midió inmediatamente el pH. Se colectaron los triplicados para medición de As y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> al tiempo 0 de equilibrio. Todos los sobrenadantes fueron filtrados con membrana de acetato de celulosa de 0,45  $\mu\text{m}$  (Figura 25). Se separaron 30 ml,

acidificando con  $\text{HNO}_3$ , para medición de As por espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros, y 50 ml sin acidificar para medir  $\text{HCO}_3^-$  por titulación. Pasadas las primeras 24 h de agitación se midió el pH y se colectaron los duplicados con el mismo procedimiento que los triplicados. Pasadas las 48 h de agitación se midió el pH y se colectaron las muestras sobrenadantes originales.

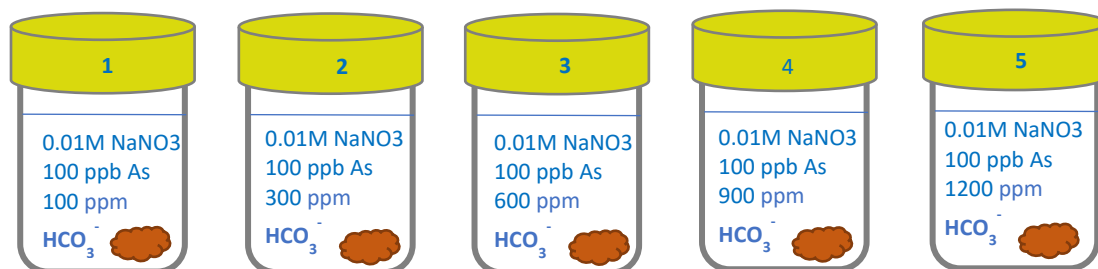


Figura 24 . Esquema de experimento batch con sedimento y soluciones con 100 ppb de As y diferentes concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$ .



Figura 25 . Izq: envases con muestra pesada para el ensayo. Der: recuperación y filtrado del sobrenadante para análisis químico.

Se realizaron también experimentos de competencia iónica con fosfato sobre tres muestras de sedimentos del pozo piloto de Tres Arroyos, TN-7, TN-12 y CN-41 (Figura 26). El procedimiento utilizado fue similar al de los ensayos con bicarbonato, a diferencia que sólo se colectaron muestras al final del experimento para medición de P, As. En este experimento no sólo se debió tener en cuenta el P agregado como competidor de As, sino también el bicarbonato presente en cada muestra. Para esto también hubo que controlar el pH de las soluciones durante el experimento y realizar titulaciones al final del mismo para conocer la concentración de bicarbonato disuelta (Figura 27).

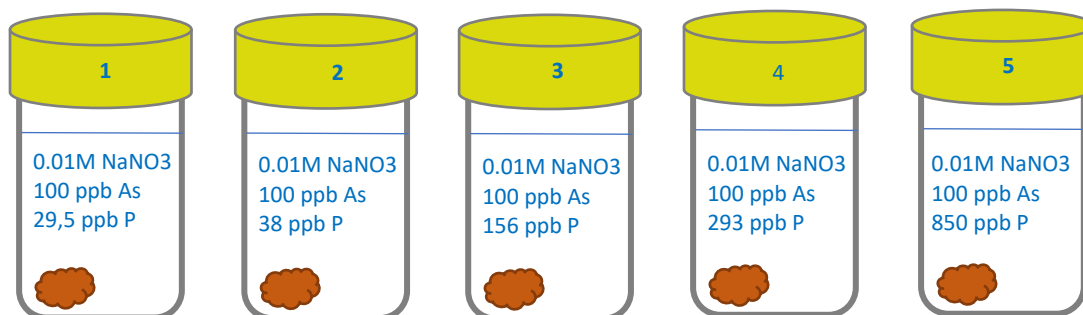


Figura 26 . Esquema de soluciones para experimentos de competencia As-P.

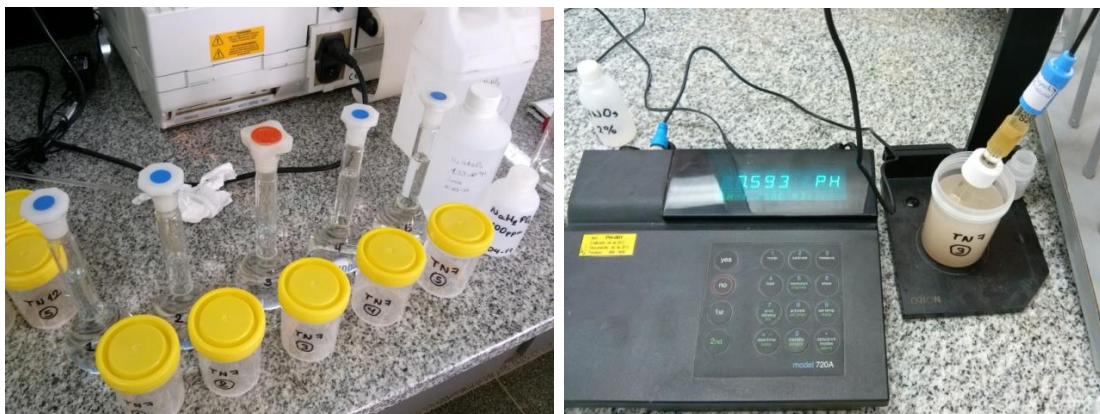


Figura 27 . Izq: soluciones con diferentes concentraciones de fosfato. Der: ajuste del pH de las soluciones durante el tiempo de agitación.

### 1.11.3 Determinación del PZC en loess

Para las determinaciones del punto de carga cero se seleccionaron dos muestras del pozo piloto. La muestra TN-12 se tomó como representativa de los niveles con mayor contenido en carbonato ya que es la que registró mayor liberación de Ca en el paso de disolución de carbonatos en extracciones secuenciales. En contraste, se tomó la muestra CN-45 que en extracciones secuenciales liberó mayor contenido de Fe en las fases de disolución de óxidos. El procedimiento que se escogió fue el descrito por Bourikas et al. (2003), el cual se describe a continuación:

Se prepararon tres soluciones para esta prueba: 100 ml solución  $\text{KNO}_3$  0,03 M para la suspensión; 10 ml de KOH 1M para deprotonar la superficie del sólido y 50 ml  $\text{HNO}_3$  0,01 M para la valoración de cada solución.

Por cada muestra se tomaron tres tubos falcon de 50 ml en donde a cada uno se le colocó una alícuota de 20 ml de  $\text{KNO}_3$  0,03 M. A los mismos se añadió una masa de sólido para obtener suspensiones de  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $5 \text{ g.l}^{-1}$  y  $10 \text{ g.l}^{-1}$  respectivamente. Las mismas se burbujearon con  $\text{N}_2$  durante media hora, se taparon los tubos y se dejaron en agitación durante 20 hs para equilibrar el sólido

con la solución. Pasado este tiempo, se procedió a trabajar con un tubo por vez. Se adicionaron 10  $\mu\text{l}$  de KOH a la suspensión y se dejó 5 minutos antes del inicio de la valoración con el objeto de deprotonar la superficie del sólido. La valoración inició añadiendo alícuotas de 75  $\mu\text{l}$  de  $\text{HNO}_3$  0,01 M de forma progresiva, en donde por cada adición se registró el valor del pH.

Este procedimiento se realizó para ambas muestras (TN-12 y CN-45) y además para una solución “blanco” de  $\text{KNO}_3$  0,03M que se tomó como referencia.

Para calcular el punto de carga cero, se graficó el pH de cada punto en función de los ml de  $\text{HNO}_3$  añadidos. El punto de pH donde las curvas de las suspensiones cortan a la curva del blanco corresponde al punto de carga cero.

## 1.12 Resultados

### 1.12.1 Adsorción de *arsénico en ceniza volcánica*

Los resultados obtenidos de la isoterma de adsorción de As sobre ceniza volcánica a pH 7,5 se detallan en la Tabla 10. Dadas las concentraciones iniciales de As, la capacidad de adsorción de esta ceniza volcánica varía entre un 13 % y un 22 % para valores de pH entre 7 y 7,5 y concentraciones iniciales de As desde 244  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a 7335  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Sin embargo, no se logró identificar la capacidad máxima de adsorción de la ceniza en estas condiciones.

Tabla 10. Soluciones iniciales, finales y pH obtenido para la isoterma de adsorción de As en ceniza volcánica.

Muestra	Masa sól. (g)	As i (M)	As f (M)	As ads (M)	As ads/g sólido	pH final
1	0,1016	3,26E-06	2,55E-06	7,16E-07	7,05E-06	7,3
2	0,102	9,79E-06	7,64E-06	2,15E-06	2,11E-05	7,6
3	0,1002	1,96E-05	1,55E-05	4,10E-06	4,09E-05	7,5
4	0,106	3,92E-05	3,39E-05	5,23E-06	4,94E-05	7,1
5	0,102	7,83E-05	6,80E-05	1,03E-05	1,01E-04	7,3
6	0,1015	9,79E-05	7,83E-05	1,96E-05	1,93E-04	7,3

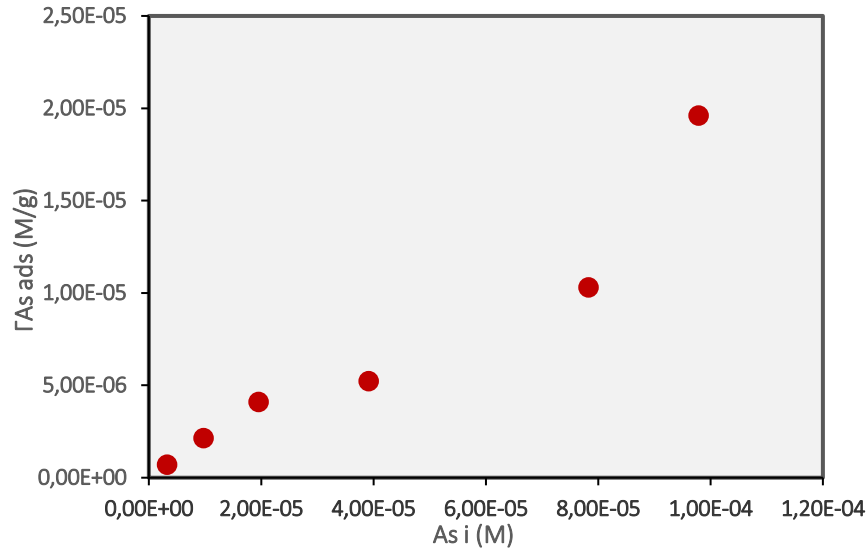


Figura 28. Isotherma de adsorción de As en ceniza volcánica a pH 7 y fuerza iónica 0,01 M NaNO<sub>3</sub>.

### 1.12.2 Competencia iónica

La Figura 29 muestra las concentraciones finales de carbonato, bicarbonato, además de los valores finales de alcalinidad y pH obtenidas de las diferentes suspensiones batch a las que fue sometida la muestra TN-7.

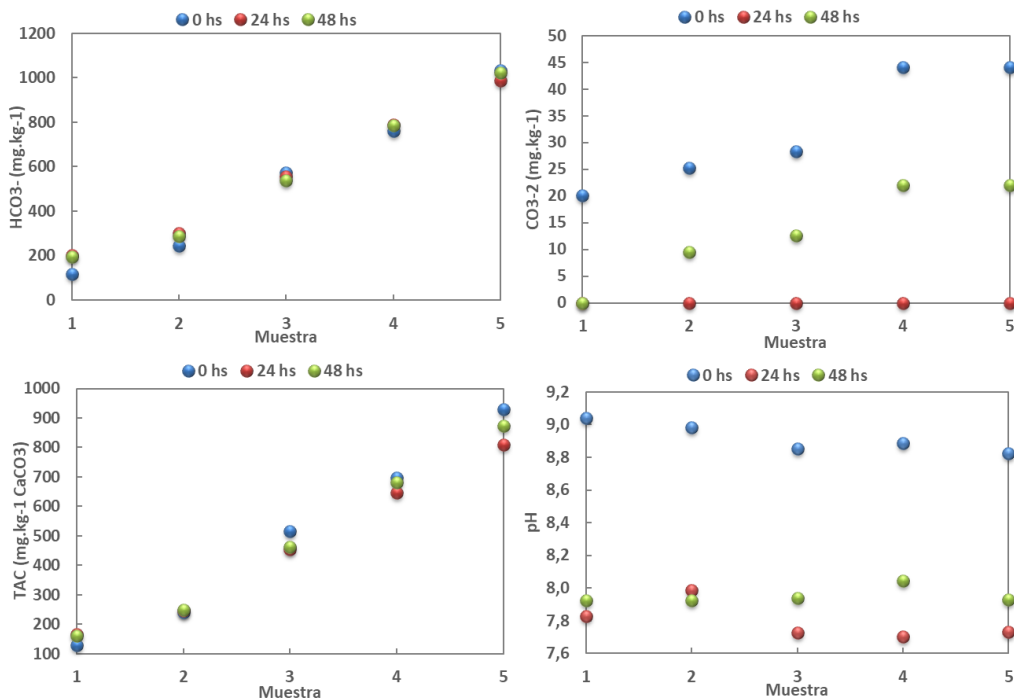


Figura 29. Concentraciones de carbonato, bicarbonato, alcalinidad y valores de pH obtenidos de las muestras batch de competencia iónica.

Las concentraciones de bicarbonato en las diferentes suspensiones se mantuvieron a lo largo de los experimentos batch. En cambio, las concentraciones del ion carbonato son las que han variado. Esto se ve reflejado también en los valores de alcalinidad total obtenidos para cada suspensión, en donde la suspensión 5 muestra mayor alcalinidad al inicio del batch y registra la mayor concentración de carbonato. Sobre el comportamiento del pH, al inicio de los batch se registraron valores entre 8,8 y 9,0. A las 24 h de experimento, se registró una variación del pH entre las suspensiones con valores alrededor de 7,9 para concentraciones bajas de carbonato y valores cercanos a 7,7 para concentraciones altas. Al final del experimento (48 h), las suspensiones se equilibraron en valores de pH alrededor de 8. En la Figura 30 se observa que la concentración final de As es mayor respecto a la inicial en las cinco muestras analizadas, lo que indicaría que, en presencia de  $\text{HCO}_3^-$  en solución, el pH se mantiene alcalino y el As es liberado por desorción.

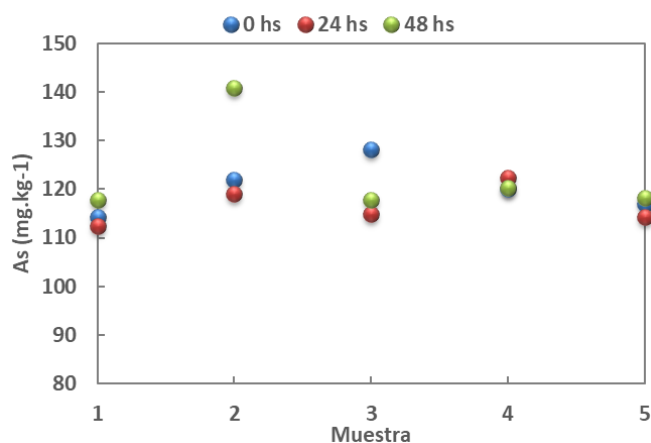


Figura 30. Concentraciones de As obtenidas en diferentes tiempos.

Para las pruebas de competencia con fosfato los datos obtenidos se muestran en la Figura 31. Para la muestra TN-7 la retención de As fue en un rango entre 40- 50% del As de la solución inicial, en presencia de fosfato entre 20 y 800 ppm. Para la muestra TN-12 la retención de As en presencia de fosfatos a concentraciones menores de 300 ppm fue entre 20-30 %, mientras que, para concentración de 800 ppm de fosfato, se obtuvo una retención del 40%. Para la muestra CN-45 la retención de As fue de aproximadamente un 20%.

Respecto al pH, tomando un valor de 7,5 que fue el de la solución inicial sin estar en contacto con las muestras sólidas, estas al final del experimento se equilibraron a valores de pH mayores. La muestra TN-7 finalizó el batch a un valor de pH= 7,7, en cambio las muestras TN-12 y CN-45 equilibraron con valores bastante similares en un rango de pH entre 8,1 y 8,4.

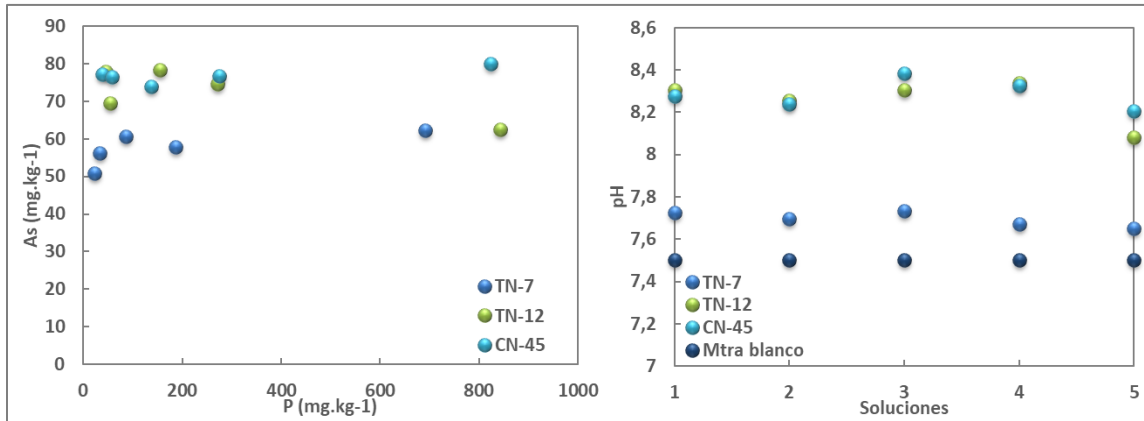


Figura 31. Izq. Adsorción de As en presencia de fosfato. Der. Estabilizaciones del pH obtenidas para cada muestra ensayada.

### 1.12.3 PZC en loess

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de las valoraciones sobre las muestras TN-12 y CN-45 del pozo piloto de Tres Arroyos. Para la muestra TN-12 que corresponde a un nivel de tosca identificado en el pozo, el gráfico de la Figura 32 muestra una convergencia de las líneas de cada suspensión en un valor de pH entre y 9,2 y 9,6. Entonces el punto de carga cero estaría dentro de este intervalo bastante acotado.

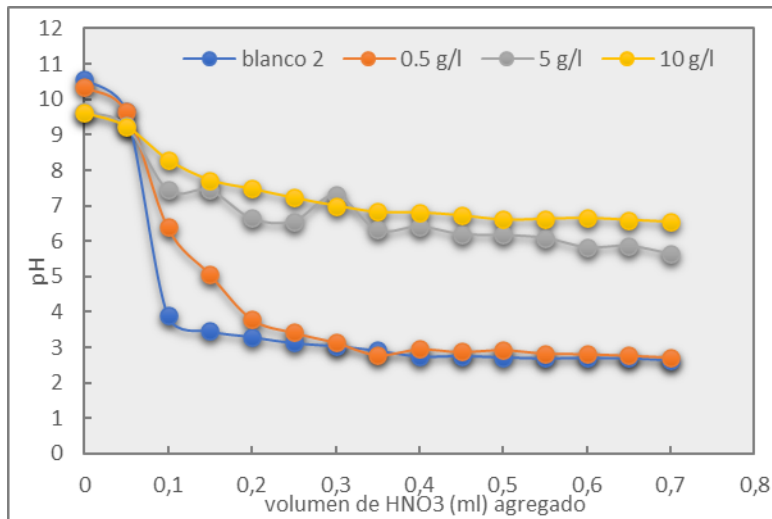


Figura 32. Valoraciones para obtención del punto de carga cero para la muestra TN-12.

En la Figura 33 se observa el gráfico de valoración para la muestra CN-45, en donde las líneas obtenidas para cada suspensión no convergen en un valor puntual de pH. Esto puede deberse a que, al tratarse de un sedimento natural con diferentes componentes minerales, el punto de carga cero



de cada componente hace interferencia a la hora de obtener un valor acotado. En este caso el intervalo de pH obtenido para la muestra CN-45 fue de 8,5 y 9,5.

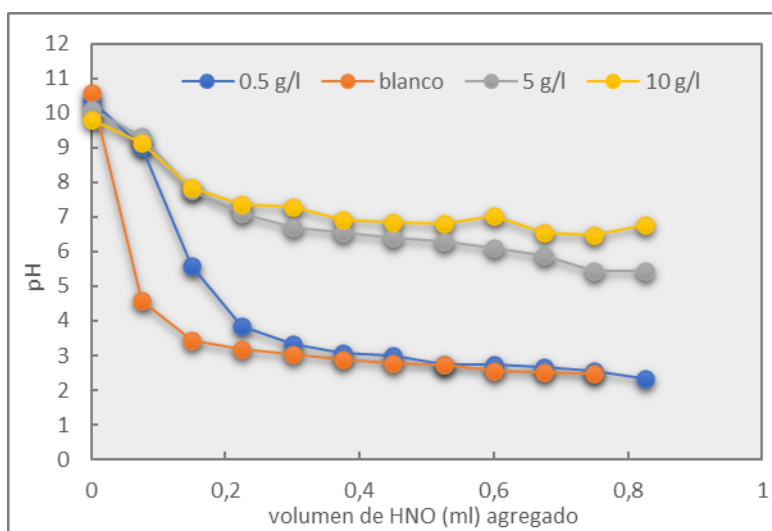


Figura 33. Valoraciones para obtención del punto de carga cero para la muestra CN-45.

### 1.13 Discusiones

El objetivo inicial de la realización de estos experimentos consistió en identificar una capacidad de adsorción de As del loess, proponiendo una metodología que permitiera considerar las condiciones naturales de la llanura pampeana bonaerense para una mejor interpretación de los datos obtenidos.

En primer lugar, se han llevado a cabo experimentos batch sobre sedimentos naturales. Las metodologías aplicadas fueron sugeridas a partir de una serie de antecedentes experimentales llevados a cabo sobre sólidos sintetizados y en su mayoría monominerales. Dada la heterogeneidad mineral de un loess, resulta de gran complejidad identificar el grado de interacción de cada componente mineral con soluciones con las que se pone en contacto. A pesar de que la propuesta de un tratamiento de la muestra sólida previo a ser sometida a una prueba de adsorción debería ser tenida en cuenta tratándose de muestras naturales, se han detectado varios inconvenientes en cuanto a metodología o pretratamiento de muestras naturales que se tradujeron en resultados poco satisfactorios.

Sobre tratamiento previo de muestras:

- 1- El lavado con ácido acético para la eliminación de los carbonatos sería óptimo si el ensayo se repite también sobre la muestra intacta, con su contenido original de carbonatos, para así poder establecer una comparativa al menos sobre la influencia o no de los mismos.
- 2- El lavado con agua oxigenada no sería necesario, siendo muy bajo el contenido de materia orgánica en este material loésico y a través de extracciones secuenciales no se observó relación alguna de interacción entre materia orgánica y As.
- 3- El lavado de sedimentos con soluciones alcalinas se recomendaría siempre y cuando no hubiera otro tipo de interferencia entre la solución y el sólido más que la de desorber el As naturalmente adsorbido.

De la isoterma batch obtenida para vidrio volcánico, llama la atención que con una concentración superior a  $7000 \mu\text{g. l}^{-1}$  de As en solución, no se observó el comportamiento típico en el que el As adsorbido se aproxima a un valor constante. Esto indicaría que la muestra de ceniza volcánica en este rango de concentraciones aún tendría sitios de adsorción disponibles para captar As en solución. En estudios previos se han obtenido capacidades de adsorción de As sobre ceniza volcánica (Botto et al., 2013) o bien sobre suelos originados por ella (Arroyo-Abad et al., 2011), a través de isotermas de adsorción. Aunque los rangos de concentración de As en las soluciones utilizadas fueron bastante menores (máximo de  $500 \mu\text{g. l}^{-1}$  As), se logró comprobar, al igual que en esta tesis, que la ceniza volcánica puede ser un adsorbente efectivo de As en suelos y sedimentos de la llanura chaco pampeana, siendo este un componente frecuente en ellos.

En lo que refiere a pruebas de competencia iónica con As, los antecedentes bibliográficos muestran que, aun considerando sólidos monominerales, la metodología es minuciosa y podría ser compleja si no se cuenta con la instrumentación adecuada. Al considerar el bicarbonato como competidor en la ocupación de sitios de adsorción, su concentración debe ser monitoreada tanto en solución como en la atmósfera que se encuentra en equilibrio con ella. Para lograr este monitoreo es necesario considerar no sólo llevar a cabo las pruebas en un sistema cerrado sino también contar con equipos que permitan calcular la concentración de gas  $\text{CO}_2$  en la fase gaseosa del sistema.

### **1.14 Conclusiones**

Se estableció un método de lavados previos a las pruebas batch para ser tenido en cuenta a la hora de trabajar experimentalmente con sedimentos naturales para estudios de adsorción de As.

La metodología propuesta en este trabajo para establecer el grado de competencia de iones  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  con  $\text{HAsO}_4^{2-}$  utilizando loess natural resulta poco satisfactoria, sin embargo, la misma podría optimizarse trabajando en sistema cerrado con mayor control de parámetros.

## Capítulo V: Fases portadoras de arsénico en sedimentos pampeanos

### 1.15 Antecedentes

Este capítulo desarrolla un procedimiento de extracciones secuenciales (SEP) aplicado a sedimentos pampeanos para determinar los principales componentes minerales que se asocian a As. Dicho procedimiento se basa en una serie de pasos de reacciones químicas tomados de diferentes trabajos previos que se sintetizan a continuación.

Tessier & Campbell (1979) aplicaron un procedimiento de extracciones secuenciales en muestras de sedimentos fluviales con el objeto de determinar la distribución de algunos metales traza en las siguientes fases: intercambiable, ligada a carbonatos, a óxidos de Fe y Mn, a materia orgánica y por último a la fase residual. Si bien los resultados fueron satisfactorios con desviaciones normalmente aceptadas, el procedimiento ha sido utilizado como referencia por otros investigadores y se continúa aplicando en la actualidad. Los autores hacen hincapié en que es necesario estudiar a detalle el sedimento y las características de las fases que lo componen. Esto permite ajustar más la selectividad de cada reactivo en un procedimiento de extracción.

Chao (1984) publicó una revisión sobre diferentes técnicas de disolución parcial de muestras para fines de exploración geoquímica en depósitos minerales ocultos. Muchas de ellas continúan siendo ampliamente utilizadas en laboratorios de la industria minera. Remarca que la técnica de disolución parcial seleccionada está abierta a un amplio espectro de características geológicas de los depósitos, tipos y grados de meteorización/alteración, así como también el tipo de ocurrencia de la forma química de los metales mena y su asociación mineral.

Chappell et al. (1995) hicieron un estudio sobre contaminación de suelos con As debido al uso de herbicidas en Australia. Determinaron, mediante una extracción selectiva con ácido clorhídrico y cloroformo /yoduro de potasio, que la especie de As presente en suelos es As (V), y que los mismos tienen una capacidad oxidativa ante la adición de sustancias con As (III).

Hall et al. (1996) aplicaron técnicas selectivas de disolución, entendiendo que esto facilitaría la identificación de los principales portadores de un elemento en particular, comprender procesos involucrados y predecir la fuente, la biodisponibilidad y el potencial de removilización de un elemento. Un esquema de extracción secuencial consiste en una serie de tratamientos sucesivos a que se somete la muestra, cada uno de ellos más agresivo o de diferente naturaleza que el anterior.

Los extractivos dependerán siempre del tipo de muestra a tratar o bien los fines para los que se pretende abordar estas pruebas. Los resultados que se obtienen de las extracciones secuenciales han sido establecidos operativamente, lo que significa que no son totalmente selectivos. La efectividad en estos tratamientos depende del reactivo químico utilizado, del tipo de muestra, del tiempo de contacto y del tamaño de grano de la muestra, ya que este define la superficie expuesta a dicho reactivo. Se puede concluir que una técnica de extracción secuencial puede brindar más información que una simple digestión total, sin embargo, no deja de considerarse un desafío identificar la “receta óptima” para obtener la información deseada acerca de una muestra en particular. La selectividad de los reactivos utilizados hasta el momento continúa siendo objeto de discusión, incluso los mismos constantemente se ven reemplazados por otros más eficaces. El uso de un reactivo en lugar de otro para disolver una fase mineral específica está sujeto a constantes actualizaciones.

Keon et al. (2001) publica un artículo en el que valida un procedimiento de extracción secuencial específico para determinar la partición del As en sedimentos naturales. En el SEP incluye un paso de extracción de As retenido por adsorción, uno de los principales procesos que, en sedimentos naturales que poseen minerales con alta superficie específica, regulan la movilidad de muchos metales y elementos traza nocivos. Utiliza una solución de fosfato como reactivo, que es el principal competidor del As por sitios de adsorción. Este paso fue validado a través del uso de muestras con fases enriquecidas.

Dold, (2003) propone un procedimiento que hasta la actualidad ha sido muy efectivo y ha dado buenos resultados. Se centró en el fraccionamiento de metales pesados que están presentes en residuos mineros.

Fedotov et al. (2005) sostiene que la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de elementos traza en sedimentos naturales dependen de su forma química y del tipo de enlace. En consecuencia, la determinación del contenido total del elemento traza en una muestra no es suficiente a la hora de evaluar los potenciales riesgos de liberación y/o movilidad del mismo. Las extracciones secuenciales brindan información acerca de la estabilidad fisicoquímica de los enlaces de los elementos traza a componentes de suelos/sedimentos. Evaluó las ventajas que posee una técnica de extracción secuencial en columnas con flujo constante respecto a las técnicas de batch secuencial convencionales. Logró el fraccionamiento de As mediante flujo continuo utilizando columnas giratorias bobinadas.

Cui & Weng (2015) abordaron la interpretación de las extracciones secuenciales con modelación hidrogeoquímica. Al parecer, para algunos metales como Cu y Zn la modelación de su partición en una muestra ha sido satisfactoria, mientras que para Pb y Cd los resultados calculados no concuerdan con los experimentales. De todas maneras, estas contradicciones generan una interpretación a fondo sobre cuáles son los factores que intervienen en la distribución de un elemento en diferentes fases. Algo muy importante que recalcan estos autores es que no se debe caer en el error de asociar un paso de extracción secuencial a una fase mineral específica, ya que varias fases pueden ser susceptibles en un mismo paso. Y en estos casos la modelación puede ser una buena herramienta para calcular una redistribución de un elemento dentro de un mismo “step secuencial”.

## 1.16 Metodología

### 1.16.1 Preparación de muestras y criterio de selección

A partir de los datos generales obtenidos del pozo se seleccionaron nueve (9) muestras en base a diferencias mineralógicas, texturales y al contenido de As, para llevar a cabo el procedimiento de extracciones secuenciales (Tabla 11). En el caso de las muestras del pozo, cada una de ellas fue identificada con el número que representa la profundidad del de donde fue obtenida, y las letras T y C corresponden a muestras de Testigo y muestras de Cutting, respectivamente.

Tabla 11 . Lista de muestras seleccionadas del pozo piloto.

Muestra	Descripción	Observaciones
TN-7	Arena muy fina con limo pardo.	bajo contenido de Fe.
TN-12	Limo pardo compacto con arena muy fina con tosca muy abundante.	nivel de tosca.
TN-15	Limo pardo poco compacto con arena muy fina con tosca subordinada.	picos de Fe y Mn y bajo As.
TN-22	Arena muy fina con limo. Tosca subordinada y óxidos muy abundantes.	nivel de textura arenosa.
CN-36	Limo pardo poco compacto. Escasos óxidos color negro y ocre en pátinas y masivos.	mayor proporción de esmectita.
CN-41	Limo pardo poco compacto con agregados de arcilla subordinada y arena muy fina muy subordinada. Tosca y óxidos escasos en pátinas y masivos.	picos de Fe y Mn y bajo As.
CN-45	Limo pardo compacto con tosca y arena muy fina subordinada. Óxidos abundantes en pátinas.	bajo contenido de Mn.
CN-54	Limo pardo compacto con tosca. Óxidos subordinados en pátinas.	alto contenido de Illita en profundidad.
CN-66	Limo pardo compacto con agregados de arcilla. Tosca y óxidos subordinados en pátinas.	mayor contenido de As.

Para el caso de las muestras de la zona no saturada, la identificación de las mismas coincide con la que se aplicó en el muestreo de campo (Tabla 12), salvo dos muestras que se tomaron del nivel Tosca, que se identificaron como BT (base de tosca) y TT (techo de tosca).

Tabla 12 . Lista de muestras seleccionadas del perfil del arroyo.

Muestra	Descripción	Observaciones
AN-L	Limo grueso color pardo oscuro con estructura masiva.	loess
AN-BT	Precipitado masivo de carbonato color rosado a blanquecino de 1,2 m de espesor con intercalaciones laminares de arcilla con carbonato con menos grado de cementación.	base de tosca compacta (zona no saturada)
AN-TT		techo de tosca compacta (zona no saturada)
AN-3	Limo color pardo oscuro con estructura laminar pobre tendiente a masiva.	motas y pátinas de óxidos y venillas color ocre
AN-5	Limo color pardo oscuro en fresco con estratificación gruesa y rasgos de bioturbación.	motas de óxidos y rasgos de bioturbación
AN-7	Limo con abundantes costras de carbonato de color blanco, amarillento.	tosca fragmentada

### 1.16.2 Procedimiento de extracciones secuenciales

Tal como se ha mencionado en el apartado de antecedentes metodológicos, la mayoría de los procedimientos de extracción resultan de una combinación de digestiones/disoluciones parciales ya homologadas. En este caso en particular, el objetivo fue armar una combinación de digestiones que lograran diferenciar las posibles fases minerales portadoras de As, teniendo en cuenta las características y la composición mineral de los sedimentos de loess pampeano. Con el mismo objetivo de determinar las fases portadoras de As en el loess pampeano, (Dietrich et al., 2016a) aplicaron un procedimiento de extracciones secuenciales sobre un perfil de suelo, y se vieron con la dificultad para fraccionar el As adsorbido, el que está contenido en la estructura de óxidos amorfos y el contenido en óxidos cristalinos.

Se seleccionaron 9 (nueve) muestras a lo largo de todo el perfil del pozo (TN-7, TN-12, TN-15, TN-22, CN-36, CN-41, CN-45, CN-54, CN-66), 6 (seis) muestras pertenecientes al perfil del Arroyo 1 (AN-L, AN-BT, AN-TT, AN-3, AN-5 y AN-7) y 2 (dos) muestras de tosca del partido de Bahía Blanca, provincia de Buenos Aires, cortesía de la Dra. Fabiana Limbozzi. Las muestras no tuvieron tratamiento previo más que el de ser molidas a polvo. Para ello se utilizó un mortero de ágata para evitar la contaminación química, y, además, entre la molienda de cada muestra, el mismo se enjuagaba con una arena cuarcítica industrial, ácido nítrico y agua desionizada (Figura 34).



Figura 34. Izq.: molienda, en mortero de ágata, de una muestra de tosca del perfil del arroyo. Der.: muestras colocadas en tubos falcon listas para el SEP.

El propósito de la molienda de las muestras fue simplemente maximizar la superficie específica, para facilitar la penetración de cada reactivo y acelerar la disolución de las fases minerales. El SEP constó de siete pasos de disolución parcial de fases, tal como se detalla en la Tabla 13: 1- fase soluble, 2- fase adsorbida, 3- fase carbonática, 4- fase de óxidos amorfos, 5- fase de óxidos cristalinos, 6- fase orgánica, 7- fase de silicatos. Las soluciones reactivas se prepararon con sales de alta calidad analítica:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Sigma-Aldrich),  $\text{NH}_4$  acetato (Merck),  $\text{NH}_4$  oxalato (Merck),  $\text{H}_2\text{O}_2$  33% (Panreac),  $\text{HNO}_3$  65% (Merck), HF (Merck),  $\text{HClO}_4$  (Merck) y agua desionizada ultra pura (MilliQ water). Se utilizó una relación *sólido: reactivo* de 1:100 en la mayoría de los pasos. Para ello se pesó 0,5 g de muestra en tubos falcon de capacidad 50 ml, de manera que se colocó dicho volumen de reactivo en cada paso del SEP.

Tabla 13 . SEP propuesto para fases portadoras de As en loess pampeano.

Paso	Conc. Reactivo	pH	°C	Tiempo	Fase Disuelta	Referencias
I	Agua ultrapura	≈ 7	25°	1 h	Soluble en agua	(Dold, 2003)
II	1 M $\text{KH}_2\text{PO}_4$	6.1	25°	45 hs	Iones adsorbidos	(Keon et al., 2001)modif.
III	1M $\text{NH}_4$ acetato buffer	4.5	25°	2 hs	Carbonatos	(Torres & Auleda, 2013)
IV	0,2 M $\text{NH}_4$ oxalato (sin luz)	3	25°	2 hs	Hidróxidos amorfos	(Keon et al., 2001)
V	0,2 M $\text{NH}_4$ oxalato	3	80°	2 hs	Óxidos cristalinos	(Dold, 2003)
VI	$\text{H}_2\text{O}_2$ 35%	-	60°	1 h	Materia orgánica	(Dold, 2003)
VII	$\text{HNO}_3$ , HF, $\text{HClO}_4$	-	135°	16 hs	Residual	(Tessier & Campbell, 1979)



Inicialmente, a las muestras se les hizo un lavado con agua desionizada a temperatura ambiente durante una hora. En este **primer paso**, adaptado por (Dold, 2003), se extraen las sales solubles en agua (cloruros y sulfatos secundarios) y con ellas todos aquellos elementos que hayan quedado atrapados en sus estructuras o adsorbidos en sus superficies reactivas.

En el siguiente y **segundo paso** de extracción, se tuvo como consideración prioritaria obtener el As adsorbido evitando disolver otras fases minerales. Sabiendo que el fosfato es el mayor competidor del As por sitios superficiales de óxidos e hidróxidos de Fe (Manning & Goldberg, 1996; Stachowicz et al., 2008), que las muestras de loess pampeano contienen un porcentaje de estos minerales, y que el proceso de adsorción sería uno de los principales controladores de la presencia de As en el agua, se eligió un paso de desorción, en este caso, propuesto por Welch & Lico, n.d. y modificado por Keon et al. (2001). Este consiste en adicionar una solución con fosfato a la muestra durante el tiempo suficiente para que el fosfato reemplace al As que se encuentra naturalmente adsorbido en la superficie de los óxidos. En este paso se descarta la disolución de cualquier fase mineral ya que el proceso químico que valida este paso es el de la adsorción. Tal como se propuso en Keon et al. (2001), la solución de fosfato tendría un valor de pH igual a 5, lo que favorecería la disolución de carbonato de calcio que es una fase omnipresente en las muestras de loess y tosca. Es por ello que se optó por elevar el pH de la solución reactiva a 6, tratando de minimizar dicha disolución. Previo a esta decisión, fue necesario asegurarse de que un aumento en el pH no afectaría la acción competidora del fosfato. Esto fácilmente pudo comprobarse simulando la adsorción de fosfato sobre ferrihidrita a diferentes valores de pH, utilizando la herramienta Phreeqc. Para corroborar experimentalmente la no disolución de carbonatos, se escogieron duplicados de una muestra de loess con carbonato y se les hizo un lavado con la solución de fosfato (Figura 35). A un duplicado se lo hizo reaccionar con la solución a pH 6 y a otro con la solución reactiva a pH 8, y se analizó la potencial disolución de carbonato observando las cantidades de Ca obtenido de cada duplicado.



Figura 35 . Muestra CN-41 por duplicado para el chequeo de la efectividad del paso 2.

Se observó que la diferencia de Ca liberado por los duplicados que reaccionaron a pH 8 y pH 6 fue de  $0,26 \text{ mg.l}^{-1}$ , siendo mayor la liberación de Ca en la muestra a pH 6. Dado que la variación fue leve y que el preparado de reactivo a pH 8 resultaba poco práctico, se optó en este trabajo el uso de la solución de fosfato a pH 6 para la obtención de As adsorbido, ya que es más selectiva que a pH 5 porque reduce el proceso de disolución de carbonatos y no pierde su propiedad de competencia con el As. Además, el tiempo de reacción fue de 45 (cuarenta y cinco) horas, mientras que Keon propone dos tiempos de reacción, el primero de 16 (dieciséis) horas y el segundo de 24 (veinticuatro) horas (Keon et al., 2001). En un trabajo previo (Cacciabue et al., 2016), en el que se probó este paso tal como lo describe Keon, se observó que la mayor liberación de As se dio durante el segundo lavado. Es por ello que se optó por extender el tiempo de agitación en este paso, además de facilitar los fines prácticos del proceso de extracciones.

El **tercer paso**, siguiente a la separación de fases solubles y adsorbidas, fue el de la disolución de las fases carbonáticas. En el procedimiento de (Keon et al., 2001), se describe la disolución de carbonatos mediante una solución concentrada de ácido clorhídrico (1 M HCl). Sin embargo, está probado que éste puede disolver fases de óxidos de diferente grado de cristalinidad, preferentemente los de Mn, e incluso en altas temperaturas puede llegar a disolver aluminosilicatos como arcillas (Chao, 1984). Torres & Auleda (2013) probaron una solución buffer de acetato para disolver carbonatos que resultó superar en selectividad y efectividad a los reactivos antes mencionados. En el SEP armado para este trabajo se optó por el uso de este reactivo, dado que fue

de particular interés obtener un dato de As asociado a carbonatos que fuera lo más aproximado posible.

Para el **cuarto paso**, donde se llevó a cabo la disolución de hidróxidos amorfos de Fe y óxidos de Mn, se optó por el uso del oxalato de amonio a temperatura ambiente y en ausencia de luz, utilizado por Keon et al. (2001), quien propone un tiempo de reacción de 2 (dos) horas.

En el **quinto paso** de este SEP, para la disolución de óxidos cristalinos de Fe, se siguió lo sugerido por (Dold, 2003), quien propuso la misma solución reactiva para disolver óxidos amorfos, pero en un baño de agua a 80° C durante dos horas (Figura 36).

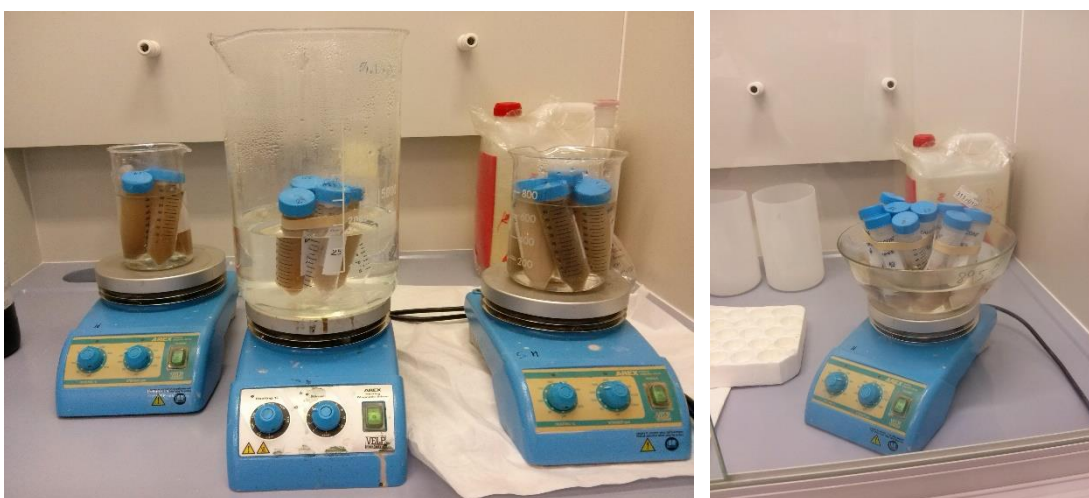


Figura 36 . Muestras en baño termostático durante el paso V de extracciones secuenciales.

La disolución de materia orgánica de las muestras correspondió al **sexto paso** y se llevó a cabo con el uso de peróxido de hidrogeno al 35% calentado en un baño con agua durante 1 (una) hora. Si bien este reactivo solo no es considerado efectivo ya que pueden quedar remanentes de materia orgánica luego de la digestión (Chao, 1984), en este paso no se esperaron demasiados resultados ya que las muestras poseen materia orgánica y minerales secundarios de Cu en cantidades escasas a nulas.

Finalmente, el **séptimo paso** (Figura 37) se dedicó a la digestión total de la fase remanente, compuesta casi en su totalidad por silicatos, ya que sulfuros primarios no han sido detectados. Esta digestión multiácida, originalmente propuesta por Tessier & Campbell (1979) y modificada por Dold, (2003) consiste en el ataque total de la muestra mediante un conjunto de ácidos fuertes concentrados ( $\text{HNO}_3$  65%, HF 40% y  $\text{HClO}_4$  60%). A diferencia de los pasos anteriores, la digestión

total requiere más tiempo de reacción, mayor temperatura y mayor precaución por parte de quien lo esté ejecutando. El procedimiento se detalla en el siguiente apartado.

### 1.16.3 Procedimiento de digestión total

Una vez finalizado el procedimiento de extracciones secuenciales, se llevaron a cabo digestiones totales sobre cada muestra original sin digestiones parciales previas. De esta manera se obtuvo el total de cada elemento químico por cada muestra. A continuación, se describe la secuencia llevada a cabo:

1. Se pesan 0,1 g de muestra en una bomba de teflón PFA.
2. Se añaden 2,5 ml de  $\text{HNO}_3$  65% y se coloca la bomba en la estufa a 90 °C durante 24h. Para regular la presión de las bombas, cada 2 h se las extrae de la estufa, se dejan enfriar y se las abre (este chequeo se hace 4 veces)
3. Pasadas las 24 horas, se extraen las bombas de la estufa y se dejan enfriar. Se prepara un matraz de 100 ml y un tubo falcon de centrífuga de 50 ml debidamente etiquetados.
4. Se limpia el residuo de la bomba con agua ultra pura sin pasar de 50 ml de volumen total, se introduce todo en el tubo falcon y se centrifuga a 3000 rpm durante 25 minutos.
5. Finalizado el centrifugado y con la ayuda de una pipeta pasteur, se vierte el líquido sobrenadante en el matraz aforado de 100 ml. En el tubo quedará el residuo sólido.
6. Se trasvasa el residuo del tubo a la bomba utilizada desde el principio, utilizando 2,5 ml de  $\text{HNO}_3$  65% y 7,5 ml HF 40% (en dosis de 2,5 ml con pipeta pasteur).
7. Nuevamente se cierra la bomba y se coloca en la estufa a 90 °C durante 24 horas.
8. Se extrae la bomba y se deja enfriar. Finalmente se coloca la bomba destapada sobre una placa calefactora a 250°C, dentro de una campana extractora de gases.
9. Añadir 2,5 ml de  $\text{HClO}_4$  60% y dejar evaporar hasta que el residuo se vea como una perla.
10. Se extrae la bomba de la placa, se disuelve la perla con 2,5 ml  $\text{HNO}_3$  65% y se vierte el líquido en el matraz de 100 ml ya etiquetado con parte del residuo disuelto al principio. Se enrasa a 100 ml con agua ultra pura, obteniendo una acidificación final de 5% de  $\text{HNO}_3$ .
11. Para llevar la muestra de digestión total a análisis químicos, se filtra el líquido del matraz con membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  y se colecta en tubos de 10 ml.

De esta manera, se obtuvo un procedimiento de extracciones secuenciales (SEP) ajustado específicamente para sedimentos naturales de loess pampeano. Para cerrar el procedimiento y

hacer un balance de masas de elementos con los datos obtenidos de las extracciones, se separaron duplicados de todas las muestras a los que se sometió al procedimiento de digestión total descrito (Figura 37), tal como fueron sometidos los residuos de cada muestra luego de las extracciones secuenciales.

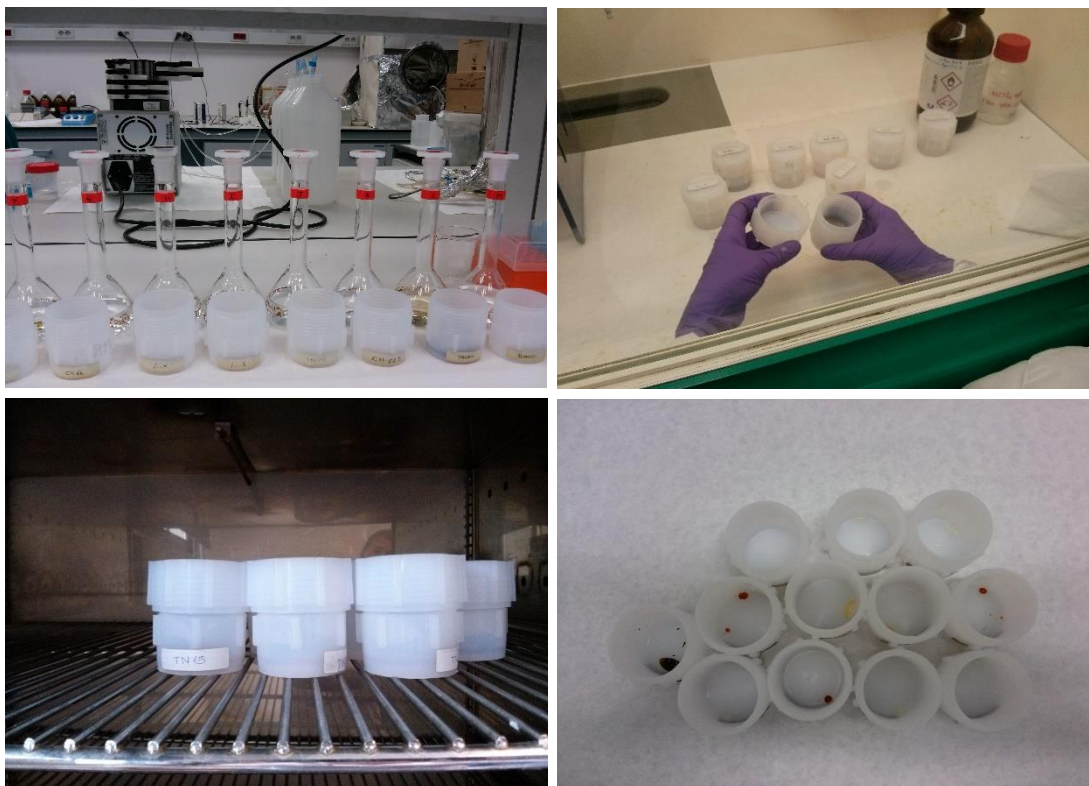


Figura 37 . Proceso de digestiones totales: a- bombas de teflón con muestras a digerir y matraces colectores de líquidos; b- las bombas se abren para liberar gases y controlar la presión interna; c- bombas colocadas en estufa a 90°; d- obtención de perlas de muestras.

#### 1.16.4 Análisis Químicos

La determinación de elementos mayoritarios se realizó con un espectrómetro de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), marca Thermo Scientific, modelo ICAP 6500. El plasma posee una radiofrecuencia de 27,12 MHz y una potencia de 1150 W. Las características del espectrómetro son: 383 mm de camino óptico efectivo, sistema de dispersión de longitudes de onda: un prisma combinado con un sistema *échelle* enfocado a un detector CID de 540 x 540 píxeles. Esta configuración permite estudiar desde 166 nm hasta 847 nm de longitud de onda. El sistema de introducción de la muestra es mediante un nebulizador concéntrico y cámara de nebulización ciclónica.

Para la determinación de elementos minoritarios y traza se utilizó un espectrómetro de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), marca Thermo Fisher SCIENTIFIC, modelo X-Series II, con 1396 W de potencia de radiofrecuencia incidente y analizador cuadrupolo. El equipo utiliza argón como gas refrigerante, auxiliar y portador. En el análisis cuantitativo se ha realizado una calibración externa utilizando estándares externos de matriz similar a la de las muestras. Estos estándares cubren todo el rango de las concentraciones esperadas formando las rectas de calibración. Se ha trabajado aplicando una corrección interna mediante el uso de un standard interno ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  de In) para seguir y corregir fluctuaciones en la señal tanto a corto como a largo plazo y para corregir los efectos de matrices no especificadas. Para As el límite de cuantificación fue de  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

### 1.17 Resultados

Previo al análisis de los resultados de las extracciones secuenciales, fue necesario comprobar que cada paso fue lo suficientemente selectivo como para asociarlo a la fase mineral que se pretendió disolver. Para ello, la validación se hizo mediante la observación en las concentraciones obtenidas de aquellos elementos que son representativos de una fase mineral. Por ejemplo, para comprobar la disolución de calcita se observaron las concentraciones de Ca y las relaciones Ca/Sr, para los óxidos se observaron Mn, Fe y Ti, y para los silicatos, Al, K, Th, Mg, Fe y Si, aunque el dato de este último no se considere representativo (hay pérdidas de Si en el proceso de digestión total). En los resultados del primer paso, se observaron las concentraciones de Na, Ca, K y Mg, que son los principales cationes que conforman las sales solubles y complejos de intercambio iónico. Ya que estas fases no son muy abundantes en las muestras analizadas, se esperaría que las concentraciones de estos elementos fueran bajas. En el segundo paso, al no esperarse disolución como proceso principal sino desorción, se observaron las concentraciones del elemento que se pretendió obtener por desorción, el As, y las concentraciones del elemento competidor, en este caso el fosfato. Además, se observaron Ca y Sr/Ca para asegurar la no disolución de calcita (el pH del reactivo podría disolver calcita). En esta oportunidad, la idea de comprobar la efectividad de los pasos segundo, tercero y cuarto a través de la relación Sr/Ca de las muestras, se sostuvo bajo la premisa de que, ante una posible disolución de calcita, esta relación se mantiene proporcional. En el tercer paso de disolución de carbonatos, como era de esperarse, la relación Sr/Ca se mantuvo proporcional en las muestras analizadas, y las concentraciones de Ca también fueron altas respecto a los pasos previos. De los resultados del cuarto y quinto paso de disolución de óxidos amorfos y cristalinos, se

chequearon las concentraciones de Mn, Fe y Ti principalmente. En el sexto paso de disolución de materia orgánica no se esperarían concentraciones de As, ya que las cantidades de esta fase son nulas. De todas maneras, la efectividad de este paso está validada en la bibliografía. El último paso, de digestión total, la efectividad de los reactivos se comprobó visualmente durante el proceso de digestión, con la obtención de la perla. Por otro lado, en los resultados obtenidos se observó que este paso liberó las mayores concentraciones de Si, comprobándose la disolución de las fases silicatadas.

De la digestión total aplicada sobre muestras totales, se obtuvieron los contenidos totales de cada elemento para cada una de las muestras y se detalla en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Según el balance de masas hecho con las extracciones secuenciales y las digestiones totales, las concentraciones de Al, Ca, Fe, Mg obtenidas de las extracciones en general no superan un error del 20%. Para los elementos Na y Si el balance no ha sido bueno ya que se obtuvo errores que superan el 100 %. Para el caso del Si, en el proceso de digestión total, las pérdidas de Si en las muestras por volatilización son muy altas, en particular cuando se utiliza HF en la digestión, que forma un compuesto volátil de  $\text{SiF}_4$ . En el caso del Na, son ocho las muestras de las que se obtuvo un balance con error menor al 35 %. Una causa del desbalance es que en el paso II, el blanco reactivo tiene un alto contenido de Na ( $2605 \text{ mg. l}^{-1}$ ), que posiblemente en los siguientes pasos se ha ido arrastrando dicha concentración por ausencia de lavado entre paso y paso.

Para los elementos minoritarios y traza se obtuvieron buenos balances, sobre todo para As con valores de error menores al 20 %. Para los elementos traza asociados como Ti, V, Th y U se obtuvieron errores de balance menores al 22%, 9 %, 33 % y 34 % respectivamente. Para el Mn sólo dos muestras tuvieron un error de balance superior al 35%, para el resto de las muestras el balance fue menor al 20%. Para el Ba hubo cuatro muestras con error superior al 35% y para el Sr sólo una.

Muestra	As	Ca	K	Na	Mg	Fe	Al	Mn
TN7	7,9	122561,0	10443,3	13742,0	6607,2	18597,4	38023,6	437,0
TN12	7	115835,2	10360,3	11765,8	8930,2	24295,5	51588,4	527,1
TN15	5,6	21423,9	14487,0	19572,7	10560,4	31411,9	65729,6	616,0
TN22	5,6	90440,6	11314,2	11284,5	9195,4	28191,5	53842,2	627,5
CN36	6,9	18995,0	13757,7	16936,6	11204,7	35419,8	65023,3	1191,8
TN41	7,1	18405,4	16039,7	16592,9	10460,4	35327,6	75031,8	1241,3
TN45	6,6	41933,9	14705,6	17008,9	10767,5	32805,8	70717,5	781,0
CN54	7	24417,7	12940,5	15383,8	11089,4	36820,6	60484,2	1119,4
TN66	8	21409,3	12824,0	15636,1	10604,6	37012,0	64833,3	1123,4
Li I	8,3	209258,3	6010,3	5641,9	5793,8	11797,3	24153,2	271,5
Li X	13,2	223974,9	4063,2	5461,9	6366,5	10277,8	17428,9	212,1
AN 7	7,1	230315,5	1415,2	5688,2	8655,6	11879,8	24705,3	309,5
AN 5	6,5	22749,9	11173,7	17057,0	11093,3	35667,6	74426,9	429,3
AN 3	10	23903,4	12473,3	19555,0	14491,2	40721,5	73048,2	812,4
AN TT	14,2	211937,7	5902,2	7058,7	7521,5	13826,0	29718,4	430,5
AN BT	9,4	123881,2	5840,2	12334,6	7467,7	22118,5	49255,2	385,3
AN L	6,6	40105,3	10111,0	14243,7	9320,4	31742,1	69350,7	333,5
CA N1	5,3	253533,3	4076,8	3569,1	5902,7	9706,3	19247,2	231,0
CA NB	4,6	157139,8	6301,9	9049,7	6200,7	17390,2	39589,6	401,8
Muestra	Zn	Sr	Ba	Ti	Pb	V	Th	U
TN7	nd	320,8	294,8	2904,0	10,4	65,8	9,3	1,1
TN12	nd	408,4	292,2	3547,4	20,9	80,6	9,4	0,8
TN15	59,3	310,0	361,8	4693,4	19,5	109,7	9,4	0,9
TN22	11,2	319,2	521,3	3611,4	9,9	90,4	10,0	0,8
CN36	11,7	289,4	480,1	4907,4	12,2	131,8	10,0	0,8
TN41	81,8	402,3	475,8	4766,8	16,4	125,9	12,7	0,9
TN45	86,0	420,6	448,6	4261,6	13,7	112,6	12,6	0,9
CN54	40,8	270,6	498,9	4893,7	11,8	128,4	10,1	0,9
TN66	7,3	274,9	320,5	4963,5	14,6	126,6	9,5	1,0
Li I	nd	371,3	262,9	1585,6	2,8	39,1	5,4	0,9
Li X	nd	433,2	251,5	1533,9	2,0	40,0	3,8	1,0
AN 7	37,4	528,9	356,5	1528,4	6,5	41,2	4,0	0,7
AN 5	105,8	361,3	488,9	4310,1	14,2	105,7	12,0	0,8
AN 3	105,0	365,5	609,5	6259,9	16,3	125,0	13,6	1,1
AN TT	43,8	455,4	296,8	1850,8	7,5	56,4	4,8	1,1
AN BT	66,2	439,2	389,6	3324,4	9,7	81,6	7,2	1,1
AN L	89,4	361,5	411,3	4501,1	15,3	107,6	11,1	0,9
CA N1	29,8	336,2	216,2	1260,2	4,9	29,2	4,0	0,6
CA NB	38,1	338,5	305,9	2262,6	9,0	48,0	7,8	0,9



### 1.17.1 Liberación de elementos en cada paso

#### Paso I: disolución de fases solubles en agua

En este primer paso de extracción, se obtuvieron las menores concentraciones de As respecto a los siguientes pasos, incluso en algunas muestras no fue detectado. Sin embargo, sabiendo que las muestras sólo reaccionaron con agua desionizada, se obtuvieron los siguientes valores de As: 123,9  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 146,4  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 203,5  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 105,7  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  y 120,9  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  para TN-7, TN-12, TN-22, CN-36 y CN-54 respectivamente. Se observa en la Tabla 14 que el porcentaje de As liberado para cada muestra es bastante bajo, en un rango entre 1,7 % y 4,3% del contenido total de cada muestra. Respecto a los elementos mayoritarios, se observa una clara liberación de Na, Ca, K y Mg. El máximo valor obtenido para el Na fue de 1343,77 ppm, liberado en la muestra TN-22. Para el Ca se registró un máximo de 424,49 ppm y un máximo de Mg de 95,59 ppm, ambos liberados en la muestra TN-7. Para el K, la muestra TN-15 registró el máximo valor liberado de 505,70 ppm. Para los elementos Fe, Al, Ti, Mn y Zn se han detectado valores muy bajos e incluso no detectables para este paso. Resumiendo, los resultados del pozo piloto para el primer paso muestran que el Na se liberó en mayor proporción, con un porcentaje del 9,1% y se registró en la muestra TN-22. Si bien las proporciones de As liberado se asemejan a las de los elementos Ca, K y Mg (Tabla 14), la concentración de As liberado es muy baja en este paso.

Tabla 14. Porcentaje (%) de As e iones de intercambio obtenido de la fracción soluble con respecto a los contenidos totales de cada muestra del pozo piloto.

Muestra	As	Ca	K	Na	Mg
TN-7	1,77	0,31	0,03	2,24	1,47
TN-12	2,59	0,23	0,09	4,05	0,99
TN-15	0,00	0,69	1,02	4,00	0,58
TN-22	4,30	1,32	0,08	9,18	0,61
CN-36	1,80	0,08	0,16	5,36	0,21
TN-41	0,00	0,02	0,19	1,89	0,00
TN-45	0,00	0,28	0,06	5,25	0,34
CN-54	2,09	0,03	0,00	2,00	0,00
TN-66	0,00	0,13	0,00	5,12	0,12

En las muestras del perfil del arroyo, la cantera y toscas, los resultados fueron similares entre sí. Se observa en la Tabla 15 que las proporciones de Na, Ca, K y Mg son algo menores a las que se obtuvieron para el pozo piloto. Sin embargo, para las muestras del perfil, el Ca se liberó en mayor

proporción que Na, K y Mg, obteniendo un máximo valor de 720,73 mg.kg<sup>-1</sup>, registrado en la muestra AN-TT. En cambio, para el Na el valor máximo liberado fue de 223,88 ppm, registrado en la muestra AN-7. Los elementos Fe, Al, Ti, Mn y Zn, al igual que en el pozo piloto, las concentraciones liberadas son prácticamente despreciables. Pero, en contraste con las muestras del pozo piloto, ninguna de las muestras del perfil ha liberado As en este paso (Tabla 15).

Tabla 15. Porcentaje (%) de As e iones de intercambio obtenido de la fracción soluble con respecto a los contenidos totales de cada muestra de la zona no saturada.

Muestra	As	Ca	K	Na	Mg
Li I	0,00	0,27	0,05	0,35	1,65
Li X	0,00	0,30	0,00	0,18	0,61
AN-7	0,00	0,29	0,04	1,01	0,55
AN-5	0,00	0,06	0,00	0,11	0,00
AN-3	0,00	0,09	0,00	0,32	0,00
AN-TT	0,00	0,33	0,16	0,52	0,73
AN-BT	0,00	0,42	0,03	0,16	0,38
AN-L	0,00	1,07	0,01	0,75	0,34
CA-N1	0,00	0,27	0,02	0,27	0,72
CA-NB	0,00	0,31	0,06	0,96	0,41

Es posible que una escasa cantidad de calcita (CaCO<sub>3</sub>) se haya disuelto, ya que se observa una ligera liberación de Ca y Sr (Figura 38), y un leve aumento en el pH final (7,75) respecto al inicial (7,25). No se ha detectado correlación alguna entre As y el resto de elementos liberados en este paso.

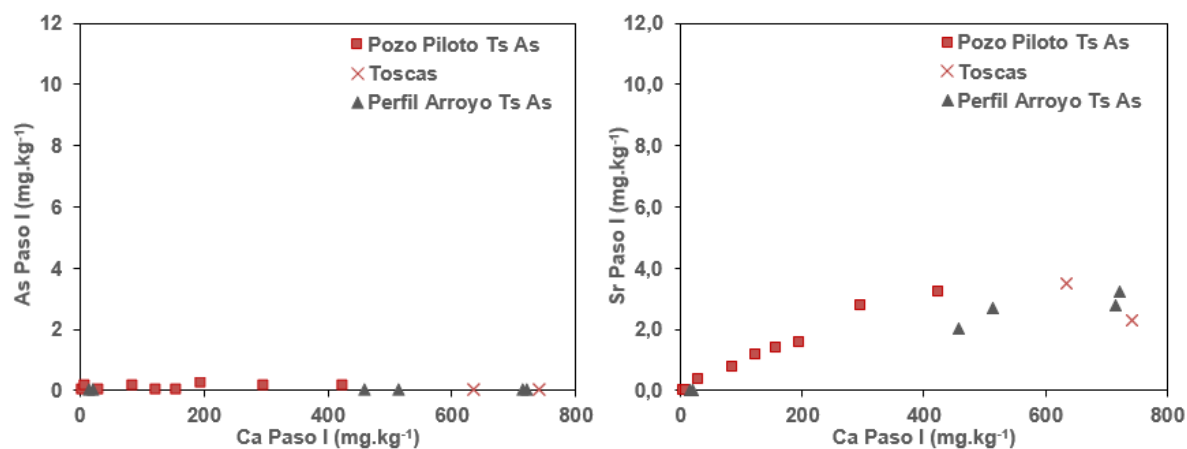


Figura 38. Relaciones As/Ca y Sr/Ca, obtenidas en el Paso I.

## Paso II: liberación de fases adsorbidas en superficies de minerales

A diferencia del primer paso, en las muestras se observa un fuerte desprendimiento de As por desorción, en concentraciones que oscilan entre  $0,81 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $11,18 \text{ mg.kg}^{-1}$ , aunque debe ser tenido en cuenta que el tiempo de agitación ha sido mucho mayor. De todas formas, la proporción de As liberado por desorción es hasta siete veces mayor que las obtenidas en el primer paso.

En las muestras del pozo piloto, las mayores concentraciones de As se obtuvieron en TN-7 y TN-12, que liberaron  $2817$  y  $2514 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$  respectivamente, lo que corresponde a un 40,2 y 44,4% del total de As de cada muestra. Los valores intermedios se obtuvieron en las muestras TN-15, TN-22, CN-36, CN-41 y CN-54, con  $950$ ,  $1433$ ,  $1375$ ,  $1122$  y  $1261 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$  respectivamente, con porcentajes que oscilan entre el 20 y 30 % de su total de As. Las muestras CN-45 ( $893 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) y CN-66 ( $983 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) marcaron la menor proporción de As liberado, con sólo un 15%. Respecto a otros elementos, se registró liberación de Mg en valores con un máximo de  $2130,70 \text{ ppm}$  para la muestra TN-12 y un mínimo de  $1056,0 \text{ ppm}$  para la muestra CN-45.

En las muestras del perfil del arroyo y toscas de Bahía Blanca, las proporciones de As liberado por desorción son bastante mayores. Las concentraciones más altas fueron detectadas en Li X y AN-TT, siendo ambas muestras de tosca, con valores de  $11,18$  y  $10,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ , lo que corresponden al 74,02% y al 89, 22% del valor total de As. Para el resto de las muestras las proporciones son del mismo orden, aunque el contenido total de As es menor. Para el perfil del arroyo se registró Mg asociado a las fases adsorbidas. Se obtuvieron máximos valores de  $3258,90 \text{ ppm}$  y  $3761,60 \text{ ppm}$  para las muestras AN-TT y AN-7, respectivamente. Para las mismas muestras se obtuvieron las máximas concentraciones de As liberado en este paso ( $4,89 \text{ ppm}$  para AN-7 y  $10,08 \text{ ppm}$  para AN-TT).

En los gráficos de correlación para este paso se compararon las concentraciones de As liberado por adsorción y los principales elementos de fases minerales potencialmente adsorbentes, cuyas concentraciones fueron obtenidas del paso de disolución de dicha fase (Figura 39). Se observa que no hay correlación alguna de As con los elementos que componen los óxidos amorfos e hidróxidos, como el Fe o el Mn. En cambio, se detectó una leve correlación de As liberado en este paso con el Ca obtenido del paso III de disolución de fases carbonáticas.

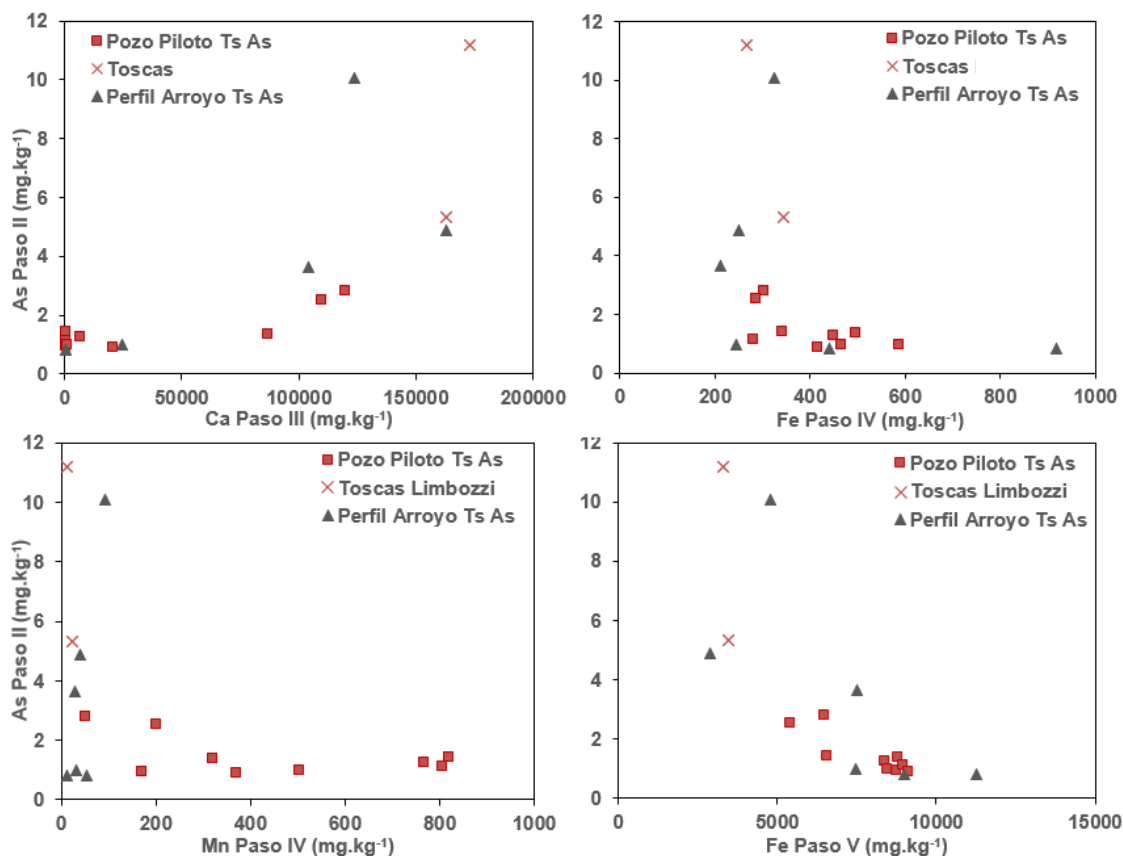


Figura 39. Relaciones As Paso II vs. Ca Paso III, Fe Paso IV, Mn Paso IV y Fe Paso V.

### Paso III: disolución de fases carbonáticas

Para comprobar la efectividad de este paso, se hizo una comparación de las relaciones Sr/Ca de los pasos previo y posterior a este, ya que el contenido de Sr en una muestra es proporcional al contenido de carbonatos que ésta presenta (Lazzarini et al., 1980; Picón-Borregales et al., 2017). El gráfico Sr/Ca en la Figura 40 muestra que la correlación Sr/Ca obtenida para este paso es cercana a 1, mientras que en los pasos previo (complejos de adsorción) y posterior (disolución de hidróxidos amorfos) no se observa correlación alguna. Esto confirma la efectividad y la selectividad del Paso III, utilizando NH<sub>4</sub> acetato buffer (Torres & Auleda, 2013), que sólo disolvió los carbonatos en esta instancia de la extracción secuencial.

A lo largo del perfil del pozo, la liberación de Ca por disolución de carbonatos se manifestó en todas las muestras, sin embargo, en algunos niveles esta disolución se ve más marcada. Los niveles que liberaron más Ca son TN-7, TN-12 y CN-36 (119855, 109795 y 86569 mg.kg<sup>-1</sup> respectivamente), en los cuales ha detectado calcita por DRX (Figura 16, Figura 40). Estas determinaciones coinciden

con los niveles de toscas interpretados en perfiles de resistividad geofísica realizados previamente (Sierra, 2019).

En las muestras de cantera, perfil del arroyo y toscas de Bahía Blanca, los valores de Ca liberado en este paso son mayores a los mencionados en muestras del pozo piloto. La disolución de calcita es evidente en aquellas muestras que pertenecen a los niveles de tosca tales como Li I, Li X, AN-BT, AN-TT y CA-NB que liberaron 162965, 173035, 123952, 104131 y 152894 mg.kg<sup>-1</sup> de Ca, respectivamente. Estos valores corresponden a 70, 71, 57, 84 y 88 % del contenido total de Ca de cada muestra.

No se detectó liberación de As en este paso de extracción, en ninguno de los niveles analizados a excepción de la muestra AN-TT que liberó un 3,43 % de su total de As. Otros elementos como Fe, Mn, Al y Ba, se detectaron en bajas concentraciones del orden de 18,20 mg.kg<sup>-1</sup>, 15,12 mg.kg<sup>-1</sup>, 124,55 mg.kg<sup>-1</sup> y 34,07 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Al no haberse liberado As en este paso de SEP, no es posible establecer una correlación con el Ca liberado.

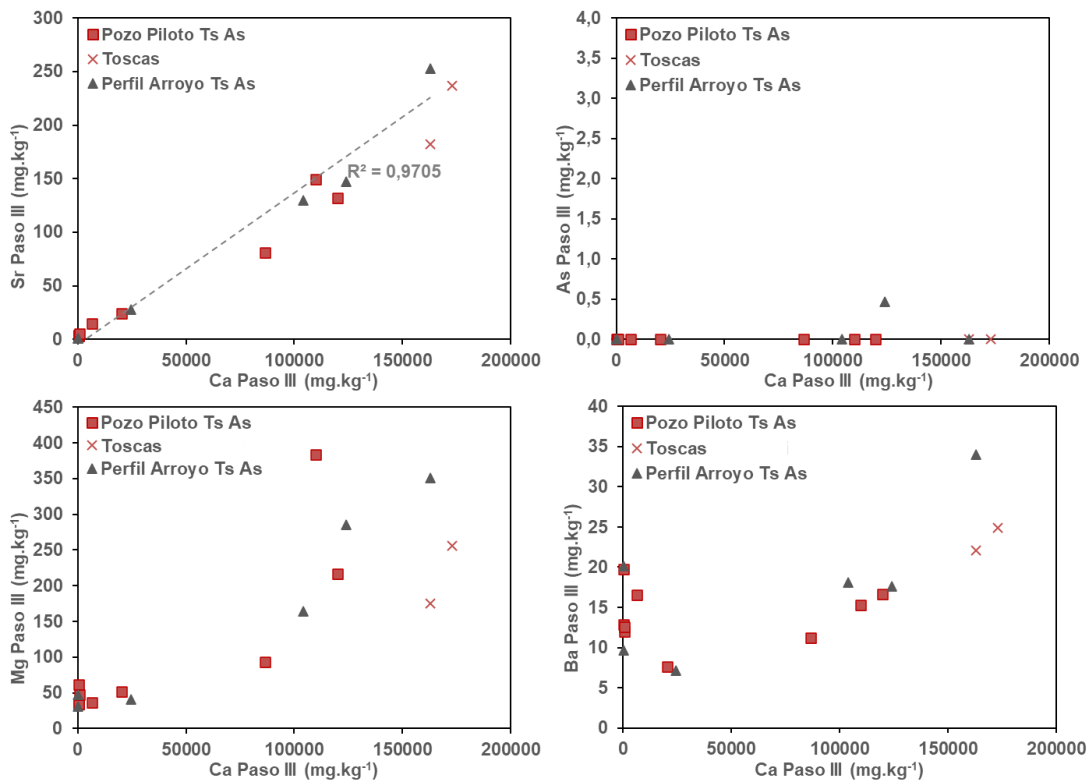


Figura 40. Relaciones Sr Paso III, As Paso III, Mg Paso III y Ba Paso III vs. Ca Paso III.

#### Paso IV: disolución de fases de óxidos amorfos

En este paso del SEP para muestras del pozo piloto, se detectó mayor proporción de Mn liberado en comparación con la de Fe. Los máximos valores de Mn liberado se detectaron en las muestras TN-22 ( $820 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), CN-41 ( $805 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) y CN-54 ( $766 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) que corresponden al 75%, 73% y 69% del Mn total determinado en cada una de ellas. Por otro lado, las muestras que liberaron mayores concentraciones de Fe son TN-15, CN-36 y CN-66, con valores de 586, 495 y  $466 \text{ mg.kg}^{-1}$  respectivamente. Sin embargo, el Fe liberado en este paso no supera el 2% del contenido de Fe total en estas muestras. Otros elementos como Al, Mg y Ti también se liberaron en proporciones que no superan el 3% del contenido total en todas las muestras. Se detectó liberación de los elementos traza V y Th en proporciones de hasta 7% y 25% respectivamente. Sin embargo, no se ha detectado As en ninguna de las muestras en este paso.

Para las muestras del perfil del arroyo y toscas, se mantuvo predominante la liberación de Mn respecto al resto de elementos Fe, Al, Ti y Mg. Sin embargo, hay algunas diferencias que no permiten establecer una tendencia clara en cuanto al principal elemento liberado. Por un lado, las proporciones de Mn son más bajas. La muestra AN-TT, por ejemplo, fue la que mayor proporción de Mn liberó ( $92 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), siendo esta un 23% del total de Mn que contiene. Por otro lado, la muestra AN-3 liberó  $903 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Fe, aunque esto sólo corresponde al 2,5% de su contenido total de Fe y debe tenerse en cuenta que es la segunda muestra con mayor contenido total de Fe.

En este paso de SEP se observa una buena correlación positiva entre V y Mn en muestras del pozo piloto, con un valor de 9,0 (Figura 41), no así en muestras de los perfiles y toscas en donde no se observa relación alguna. Ti y Fe, en cambio, muestran correlación positiva en general, con un valor de 0,6 para muestras del pozo piloto y un valor de 0,9 para muestras del perfil del arroyo. Al no haberse detectado As en este paso, no es posible establecer correlación con los elementos liberados en esta instancia de extracción secuencial.

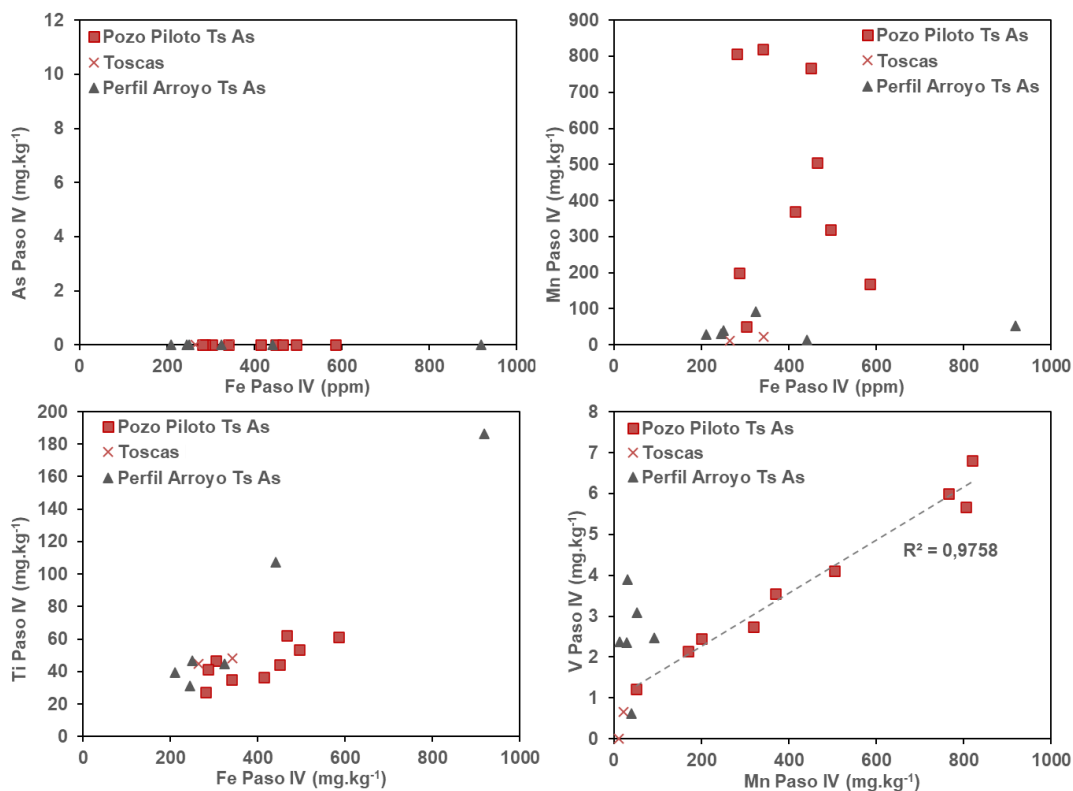


Figura 41. Relaciones As, Mn y Ti vs. Fe Paso IV, y relación V vs. Mn Paso IV.

### Paso V: disolución de fases de óxidos cristalinos

En el paso V del SEP se liberó mayor proporción de Fe con porcentajes entre un 22% y un 35% del contenido total de Fe. Las proporciones de Mn, Al y Ti fueron menores, con porcentajes máximos de 21%, 9% y 29% respectivamente.

Las concentraciones de Fe aquí obtenidas superan aproximadamente 15 veces la cantidad de Fe liberada en el paso previo de disolución de óxidos amorfos. El menor valor de Fe liberado se registró en la muestra TN-12 con 5419 mg.kg<sup>-1</sup> (23%), en contraste con la muestra CN-45 que liberó la mayor cantidad de Fe con un valor de 9121 mg.kg<sup>-1</sup> (28%). Las proporciones de liberación de Mn disminuyeron y las de Al y Ti aumentaron respecto al paso previo. TN-12 liberó el mayor porcentaje de Al (7%, correspondiente a 1291 mg.kg<sup>-1</sup>) y TN-7 mayor proporción de Ti (17%, correspondiente a 494 mg.kg<sup>-1</sup>). De los elementos traza se liberaron cantidades considerables de As, V y Th. Las concentraciones de V liberadas en este paso varían entre 23 mg.kg<sup>-1</sup> (TN-7) y 52 mg.kg<sup>-1</sup> (CN-36), que corresponden a un 36% y 40% respectivamente del total de Ti en estas muestras. Los valores de Th liberados varían entre 2 mg.kg<sup>-1</sup> (TN-22) y 5 mg.kg<sup>-1</sup> (TN-7). Las muestras de los niveles más profundos registraron mayor concentración de As liberado en este paso. CN-66 liberó 3,66 mg.kg<sup>-1</sup>

de As y CN-54 liberó 2,74 mg.kg<sup>-1</sup>, que equivalen al 54% y 47% respectivamente del contenido total de As en ellas. Se obtuvieron los valores más bajos en las muestras TN-12 y TN-7 que liberaron 1,24 y 1,43 mg.kg<sup>-1</sup>, equivalentes a un 20% y un 22% de su As total.

Para el perfil del arroyo y toscas las proporciones de elementos liberados son levemente mayores. En el caso del Fe, la muestra AN-3 liberó 11282 mg.kg<sup>-1</sup> lo que equivale a un 30% de su contenido total. La muestra AN-TT liberó la mayor proporción de Fe (35%) con concentración de 4792 mg.kg<sup>-1</sup>. El As se detectó en proporciones de liberación algo más bajas, pero con concentraciones máximas similares a las del pozo piloto. AN-3 y AN-5 liberaron As en un 40% y 47% de su total, correspondientes a 3,19 y 3,34 mg.kg<sup>-1</sup> respectivamente.

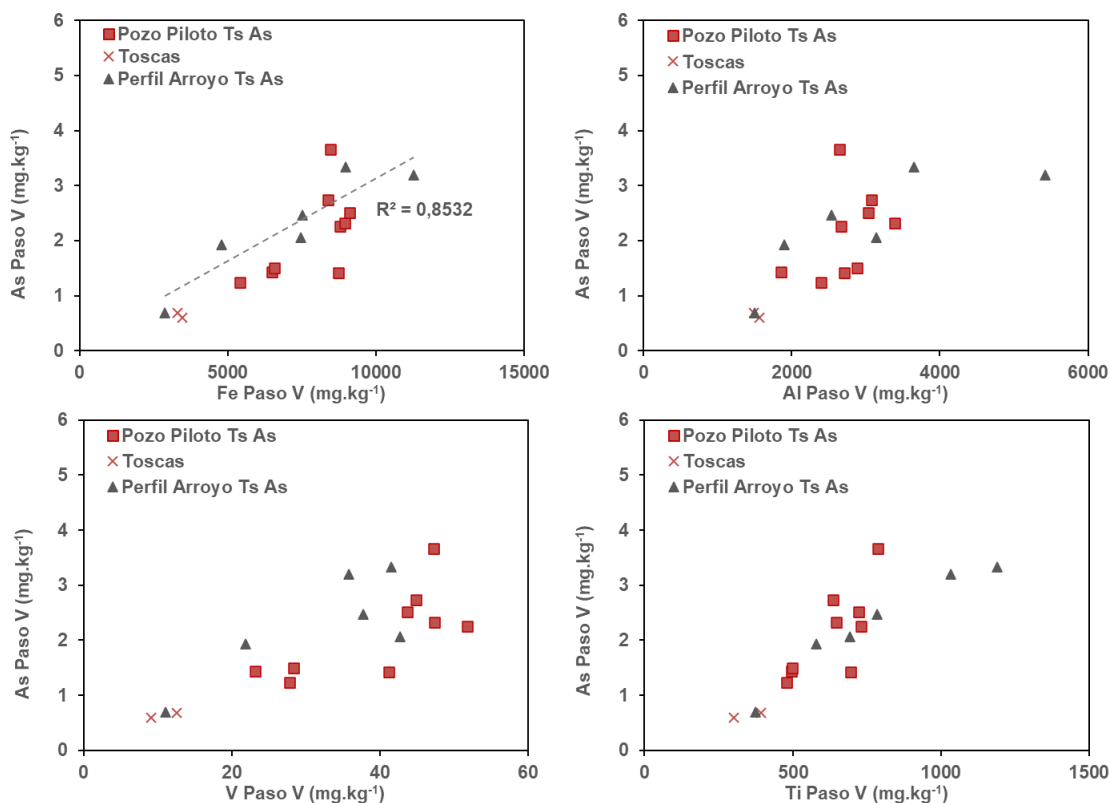


Figura 42. Relaciones As Paso V vs. Fe, Al, V y Ti Paso V.

Para los elementos Al, Ti y el elemento traza V, las proporciones liberadas son mayores respecto al paso anterior. La muestra AN-3 liberó un 11% de su Al total, la muestra CA-N1 un 30% de su Ti total y la muestra AN-BT liberó 44% del V total. Las concentraciones liberadas también son altas, superando al menos en un orden de magnitud a las obtenidas en el paso anterior.



A diferencia del paso anterior, aquí se identificaron correlaciones positivas de As con los elementos Fe, Al, V y Ti (Figura 42). Para el Fe se obtuvo una correlación de 0,8 para todo el conjunto de muestras. En el caso del Ti, su correlación con As en muestras del perfil del arroyo dio un valor de 0,9, incluyendo las muestras de tosca de Bahía Blanca, mientras que para las muestras del pozo piloto la correlación fue más baja (0,5). Para los elementos Al y V los valores de correlación con As arrojaron valores alrededor de 0,6 para todo el conjunto de muestras.

#### Paso VI: disolución de fases de materia orgánica

En este paso se liberaron altas concentraciones de Fe, Al, Ti, sobre todo registradas en la muestra CN-41. No se detectó As liberado en ninguna muestra, por lo que no es posible establecer correlación con elementos liberados en este paso.

#### Paso VII: disolución de fases residuales y silicatos

Ya que en este paso se disuelven todas las fases restantes, que incluso varían en su composición, se observan altas concentraciones de todos los elementos mayoritarios. Para las muestras del pozo piloto, los elementos liberados en mayor proporción fueron Al, Zn, Ba, Ti, Mg, Fe, Sr y U (Tabla 16). En el caso del Al, se liberaron concentraciones del orden de los 50000 mg.kg<sup>-1</sup> en la mayoría de las muestras, representado hasta un 90% de su contenido total. La liberación de Fe fue en aumento en niveles más profundos, por ejemplo, CN-66 liberó 27413,71 mg.kg<sup>-1</sup>, lo que equivale al 72% del Fe total, mientras que TN-7 liberó 10923,05 mg.kg<sup>-1</sup>, equivalente a un 58%. Respecto al Mg, en este paso todas las muestras lo han liberado en su mayor proporción. La concentración más baja se detectó en TN-7 con 3620,26 mg.kg<sup>-1</sup> (56%) y la más alta, en CN-66 con un valor de 8017,39 mg.kg<sup>-1</sup> (75%). Si bien las proporciones de Zn liberadas alcanzan hasta un 90%, las concentraciones detectadas varían entre 26 mg.kg<sup>-1</sup> (TN-7) y 66 mg.kg<sup>-1</sup> (CN-36 y CN-66). Para el elemento U, todo el conjunto de muestras lo ha liberado en su totalidad en este paso, aunque los valores registrados no superan 1 mg.kg<sup>-1</sup>. Las concentraciones de Ca liberadas se registraron con el menor valor de 10117,91 mg.kg<sup>-1</sup> en la muestra TN-22 (68%) y los máximos valores en las muestras TN-15 y CN-45, con 18307,87 mg.kg<sup>-1</sup> (81%) y 18107,44 mg.kg<sup>-1</sup> (41%) respectivamente. Sin embargo, las mayores proporciones de Ca se observaron en las muestras TN-15 y CN-41 (84%). En el caso del K, las concentraciones liberadas se mantuvieron en un orden similar al Ca, sin embargo, las proporciones de liberación son bastante más bajas, desde un 9% en la muestra TN-12 (9162 mg.kg<sup>-1</sup>) hasta un máximo del 26% en la muestra TN-15 (12833 mg.kg<sup>-1</sup>). Para las muestras del perfil del arroyo y las toscas los elementos que se han liberado en mayor proporción fueron Al, Zn, Fe, Mg, Ti,

Pb, Th y U (Tabla 17). Las mayores concentraciones de Al se obtuvieron en las muestras AN-5, AN-3 y AN-L (51144 mg.kg<sup>-1</sup>, 40324 mg.kg<sup>-1</sup> y 43450 mg.kg<sup>-1</sup>).

Tabla 16. Porcentajes (%) de As y otros elementos obtenidos de la fracción residual en muestras del pozo piloto.

Muestra	As	Ca	K	Mg	Fe	Al	Mn	Zn	Sr	Ba	Ti	Pb	V	Th	U
TN-7	37,5	9,1	10,6	55,7	58,5	89,8	45,0	60,3	49,3	77,9	71,4	59,7	47,2	45,7	100,0
TN-12	31,1	8,8	9,3	54,7	71,7	88,5	31,2	62,0	46,8	72,4	73,6	48,0	46,0	44,0	100,0
TN-15	51,8	80,7	25,9	68,9	68,1	91,1	47,6	68,2	83,1	80,4	75,0	54,5	49,6	67,7	100,0
TN-22	33,8	68,3	23,2	61,6	73,7	88,8	15,6	62,2	79,7	48,0	76,0	41,9	47,5	57,5	100,0
CN-36	36,2	15,8	18,0	72,1	70,8	92,0	35,0	77,6	65,0	60,4	74,4	42,5	44,0	45,8	100,0
CN-41	35,9	84,4	20,7	69,4	70,5	90,9	17,6	91,9	76,8	68,2	72,2	34,1	40,9	48,8	100,0
CN-45	40,0	41,9	11,6	70,2	67,7	90,8	32,9	81,0	79,4	70,6	70,3	44,2	47,4	48,9	100,0
CN-54	28,7	56,3	23,7	71,6	73,1	91,4	19,2	77,8	76,0	71,0	75,6	35,6	44,5	43,4	100,0
CN-66	31,7	69,7	13,0	75,1	72,7	92,1	24,7	66,9	74,3	69,9	71,4	40,3	44,9	47,4	100,0

Respecto al Fe, las mayores proporciones obtenidas coinciden con las concentraciones máximas liberadas en las mismas muestras: AN-5 con 24429 mg.kg<sup>-1</sup>, AN-3 con 24078 mg.kg<sup>-1</sup> y AN-L con 22478 mg.kg<sup>-1</sup>. Con Mg, Zn, Ti, V y Th también se obtuvieron los valores más altos en las muestras mencionadas. Incluso para los cationes Na y Ca, que las proporciones liberadas fueron bajas, las concentraciones obtenidas fueron máximas en dichas muestras.

Tabla 17. Porcentajes (%) As y otros elementos obtenidos de la fracción residual en muestras de la zona no saturada.

Muestra	As	Ca	K	Mg	Fe	Al	Mn	Zn	Sr	Ba	Ti	Pb	V	Th	U
Li I	17,9	27,9	3,5	39,4	65,8	85,8	48,0	72,7	40,3	53,4	68,8	91,1	52,6	76,0	100
Li X	5,3	27,2	2,0	34,5	57,7	83,2	58,1	64,9	38,0	49,3	59,1	83,6	41,4	68,8	100
AN-7	17,9	32,3	3,7	35,0	67,9	85,5	43,0	88,2	40,8	42,0	63,2	73,7	49,4	70,5	100
AN-5	42,1	79,0	8,3	76,0	70,2	88,7	78,6	18,1	91,3	74,5	60,8	46,8	51,7	55,7	100
AN-3	49,0	81,5	28,8	55,5	64,2	83,1	68,9	92,1	89,0	70,7	70,4	64,3	59,0	72,5	100
AN-TT	8,4	40,5	2,1	35,7	58,7	85,3	26,5	92,7	51,1	48,0	56,4	69,6	32,9	76,4	100
AN-BT	27,0	11,3	3,2	62,0	63,1	88,0	56,2	69,1	53,4	45,8	65,6	55,5	41,9	64,4	100
AN-L	43,2	31,2	11,3	71,3	72,4	89,3	64,7	93,1	76,7	74,5	69,6	44,1	44,4	54,5	100
CA-N1	17,4	39,8	1,6	32,7	57,6	81,5	32,8	80,3	45,3	38,2	53,2	63,2	46,8	75,2	100
CA-NB	34,4	9,6	6,6	57,4	65,3	87,0	44,1	89,3	44,4	62,0	65,9	56,4	48,9	71,2	100

Para todo el conjunto de muestras, se observan correlaciones positivas con As en los elementos Ti (Figura 43), V y Th (Figura 44) con valores alrededor de 0,9, en los elementos Fe (Figura 43) y K (Figura 44) con valores de 0,8 y en el U se obtuvo un valor de 0,7 (Figura 44). Además, se obtuvo para el Al una correlación positiva con As de 0,6 en todo el conjunto de muestras (Figura 43). No se observa correlación alguna de As con Ca.

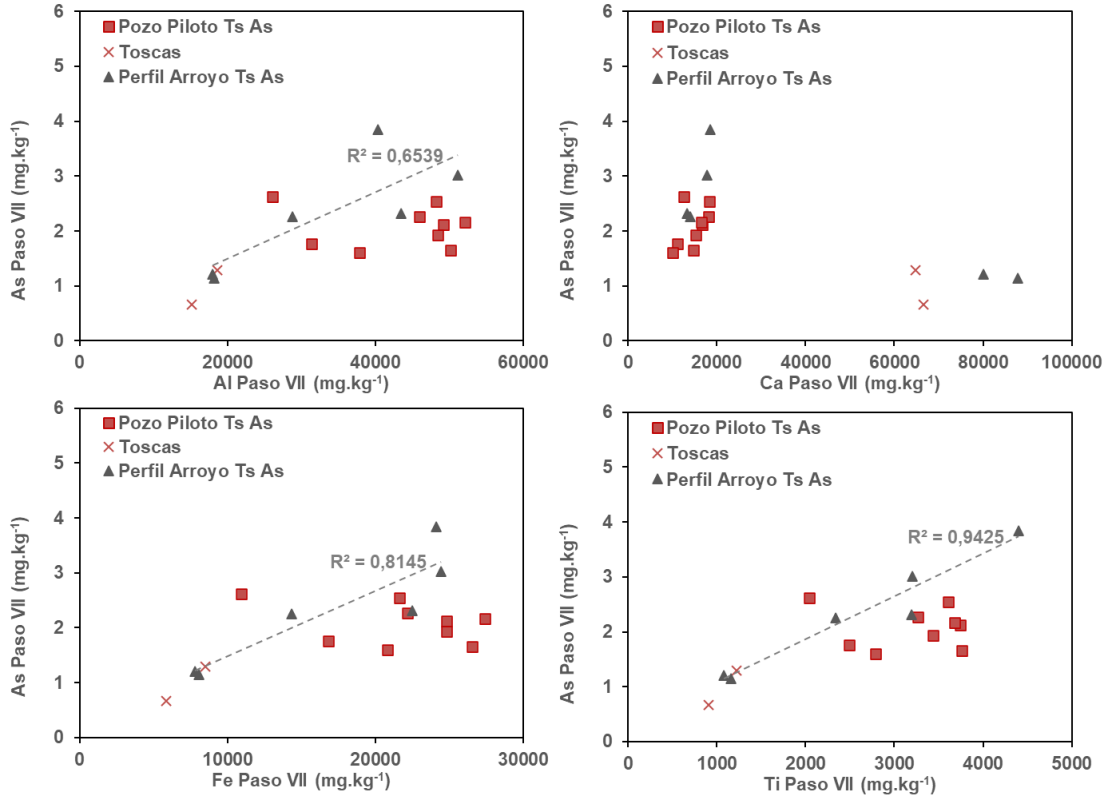


Figura 43. Relaciones As paso VII vs. Al, Ca, Fe y Ti Paso VII.

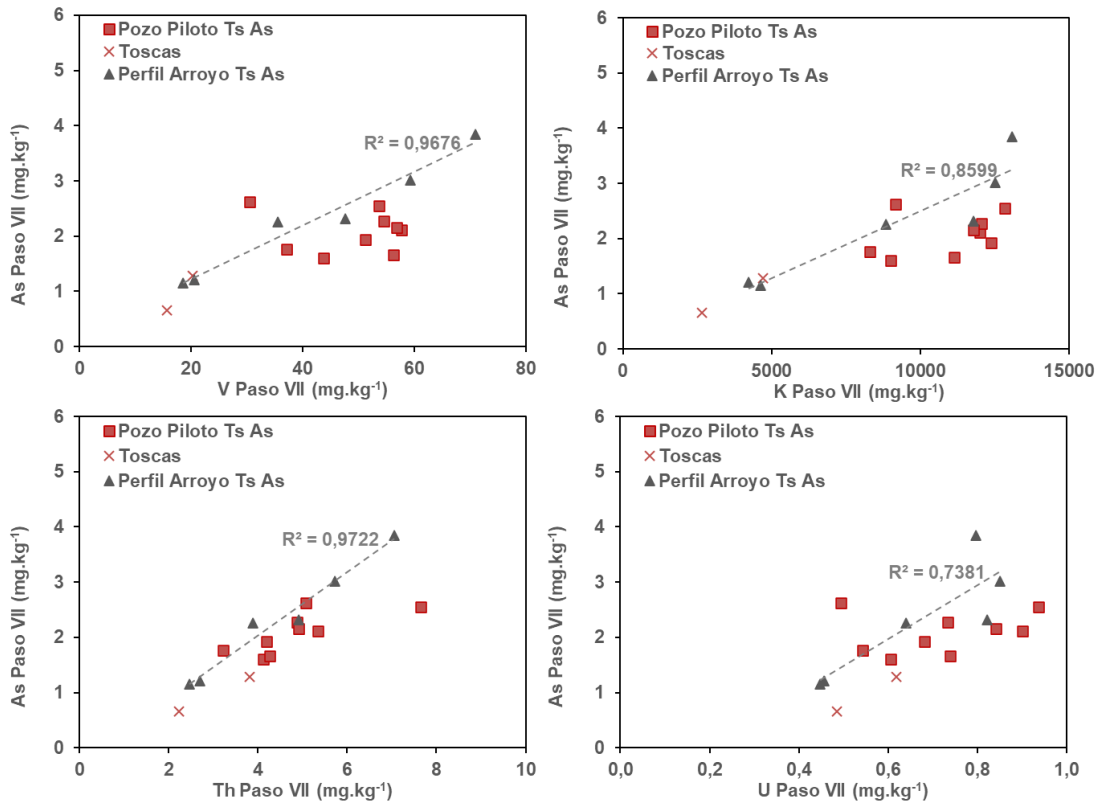


Figura 44. Relaciones As Paso VII vs. V, K, Th y U Paso VII.

### 1.17.2 Distribución de arsénico y elementos asociados

De las extracciones secuenciales se ha detectado que el As se halla distribuido en cuatro fases dentro del loess, que, en orden de importancia son la fase residual, la fase adsorbida, la fase de óxidos cristalinos y, en muy baja proporción, en la fase soluble (Figura 45).

En el caso del Ca, este elemento aparece principalmente asociado a fases residuales y a complejos de adsorción, y, en muestras que contienen carbonatos, su proporción en la fase de carbonatos depende del contenido de estos (Figura 45). En la fase soluble fue detectado en menor proporción comparado con las fases antes mencionadas.

El Fe aparece en mayor proporción asociado a fases minerales residuales, posiblemente arcillas, anfíboles y piroxenos (Figura 46). Las fases asociadas a Fe que le siguen en importancia son los óxidos de Fe cristalinos, representados principalmente por magnetita, que es el óxido que se identificó por microscopía electrónica de barrido. En muy menor proporción, el Fe se identificó en fases de hidróxidos amorfos y en complejos orgánicos.

El Al se encuentra casi en su totalidad asociado a aluminosilicatos incluidos en las fases residuales (Figura 46). Sólo pequeñas cantidades de este elemento provienen de fases de óxidos cristalinos, complejos de adsorción, hidróxidos amorfos y complejos orgánicos.

El contenido total de Mg es bastante similar a lo largo del pozo piloto (Figura 47). Todas las muestras registraron contenidos totales que oscilan entre 9000 y 11000 ppm, a excepción de la muestra TN-7, que registró un contenido menor de 6495,1 ppm. Las mayores concentraciones se registraron en las fases residual y de óxidos cristalinos, pero además se han registrado valores considerables de Mg liberados en el paso II asociado a fases adsorbidas.

Los contenidos totales de Ti a lo largo del pozo (Figura 47) oscilan entre 3300 y 5100 ppm, a excepción de la muestra TN-7 que registró 2862,7 ppm. En cuanto a su distribución, este elemento se concentra principalmente en las fases residual, de óxidos cristalinos y la asociada materia orgánica.

El Mn se encuentra mayormente en fases de hidróxidos amorfos, fases residuales y de óxidos cristalinos (Figura 48). Se identificaron además pequeños contenidos en complejos de adsorción y en fases de carbonatos.

Para el elemento V, las fases en las que obtuvieron mayores concentraciones son la residual y la de óxidos cristalinos (Figura 48). Sin embargo, se detectaron pequeñas proporciones de este elemento en el resto de las fases (soluble, adsorbida, hidróxidos amorfos y materia orgánica), a excepción de los carbonatos en donde no fue detectado.

Para el U la única fase en la que fue detectado es la residual, por lo que estaría asociado a silicatos en general (Figura 49). En el caso del Th se han detectado concentraciones en las fases asociadas a silicatos, óxidos cristalinos y amorfos, y curiosamente en la muestra más superficial, TN-7, se detectó Th en la fase soluble (Figura 49).

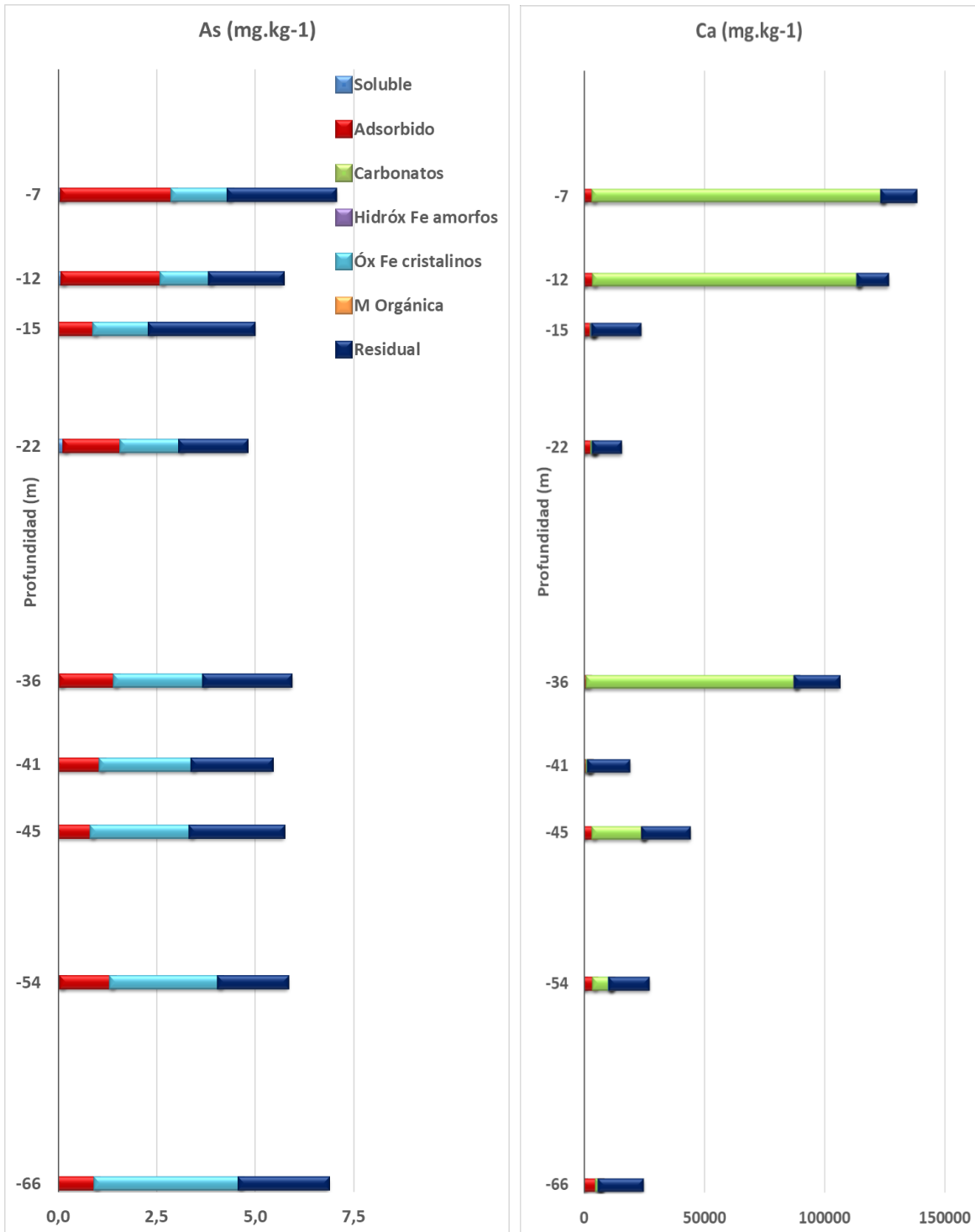


Figura 45. Distribución de As y Ca a lo largo del perfil del pozo piloto.

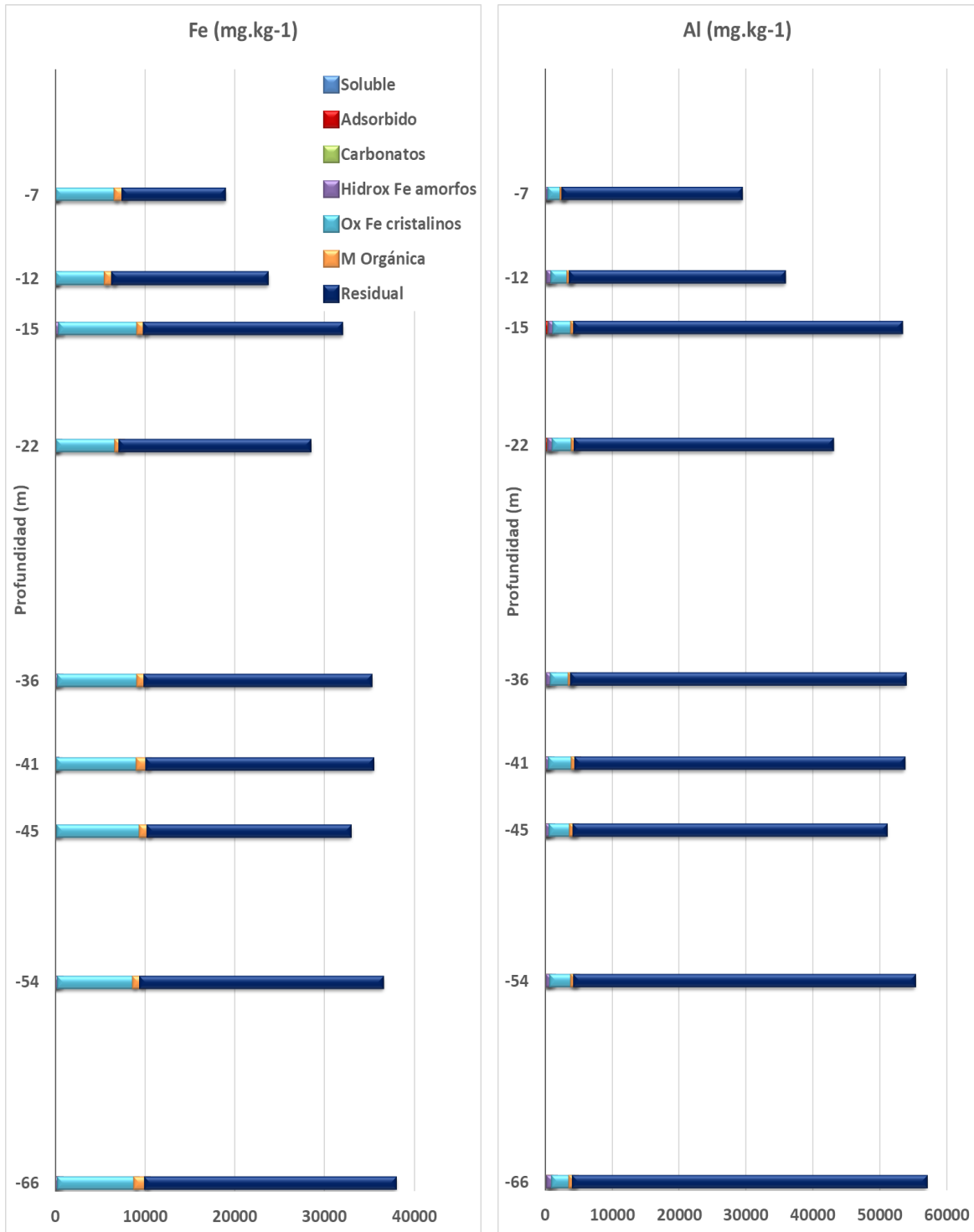


Figura 46. Distribución de Fe y Al a lo largo del perfil del pozo piloto.

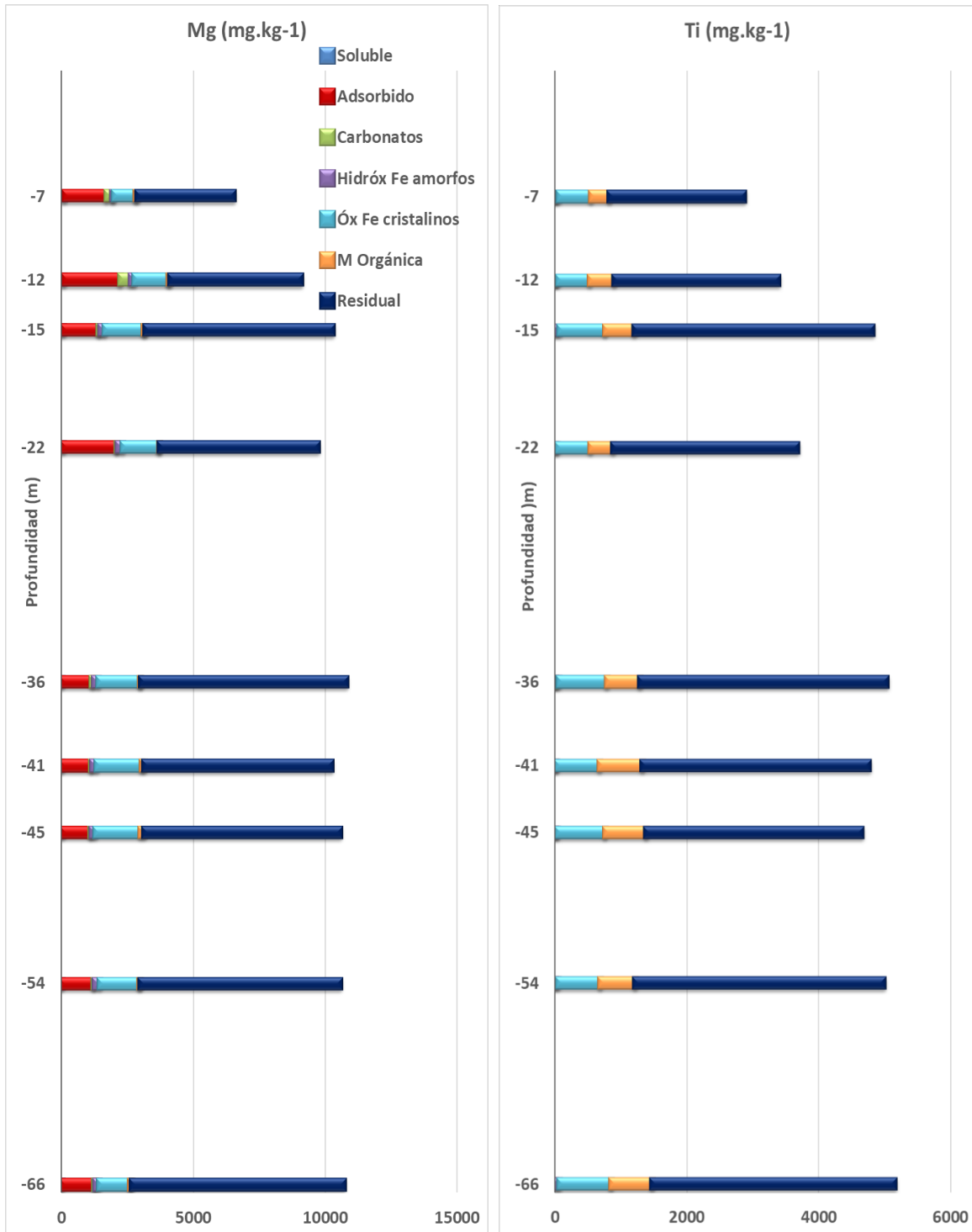


Figura 47. Distribución de Mg y Ti a lo largo del perfil del pozo piloto.



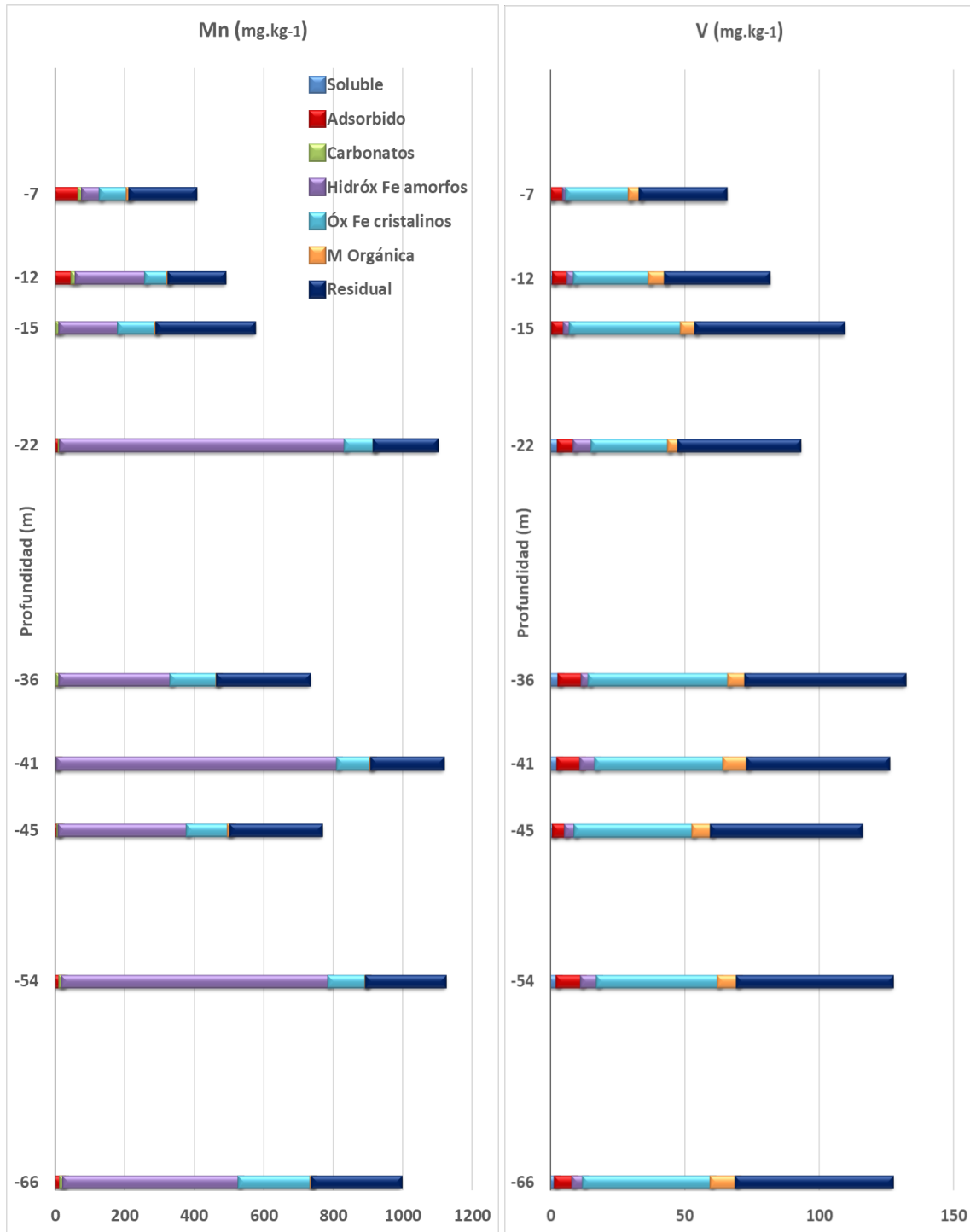


Figura 48. Distribución de Mn y V a lo largo del perfil del pozo piloto.

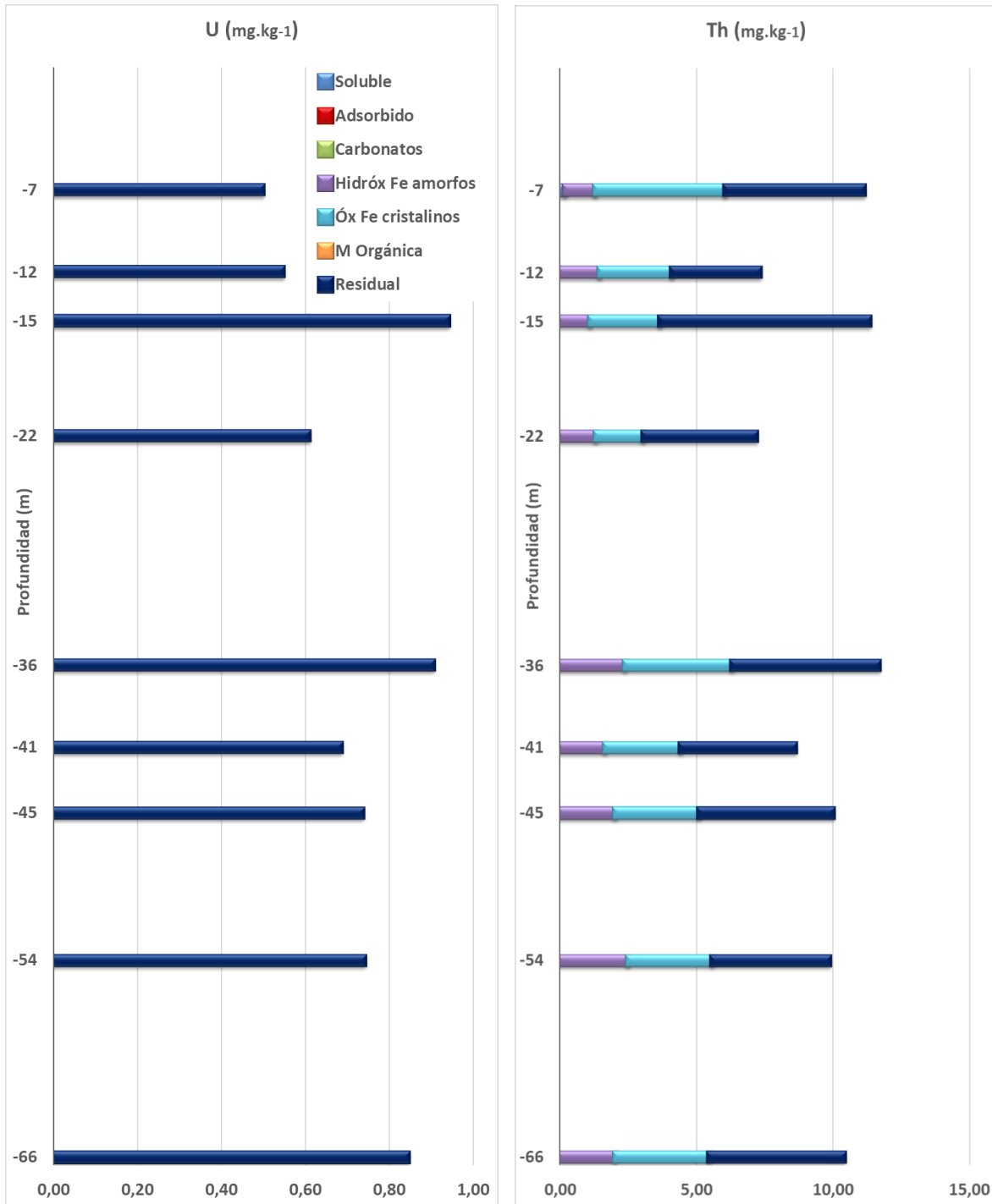


Figura 49. Distribución de U y Th a lo largo del perfil del pozo piloto.

En el perfil del arroyo, al considerarse un perfil de zona no saturada en agua, la distribución de los elementos tiene sus diferencias. Para el As se identificaron dos muestras que concentran este elemento principalmente en la fase adsorbida (Figura 50). Estas muestras corresponden a la más superficial AN-7 y al nivel identificado como el techo de la tosca, AN-TT. El resto del As se encuentra distribuido en las fases de óxidos cristalinos y en la fase residual. Una particularidad es que sólo en la muestra de tosca se detectó la presencia de As en la fase de los carbonatos, indicando que el As estaría contenido dentro de la estructura de los mismos.

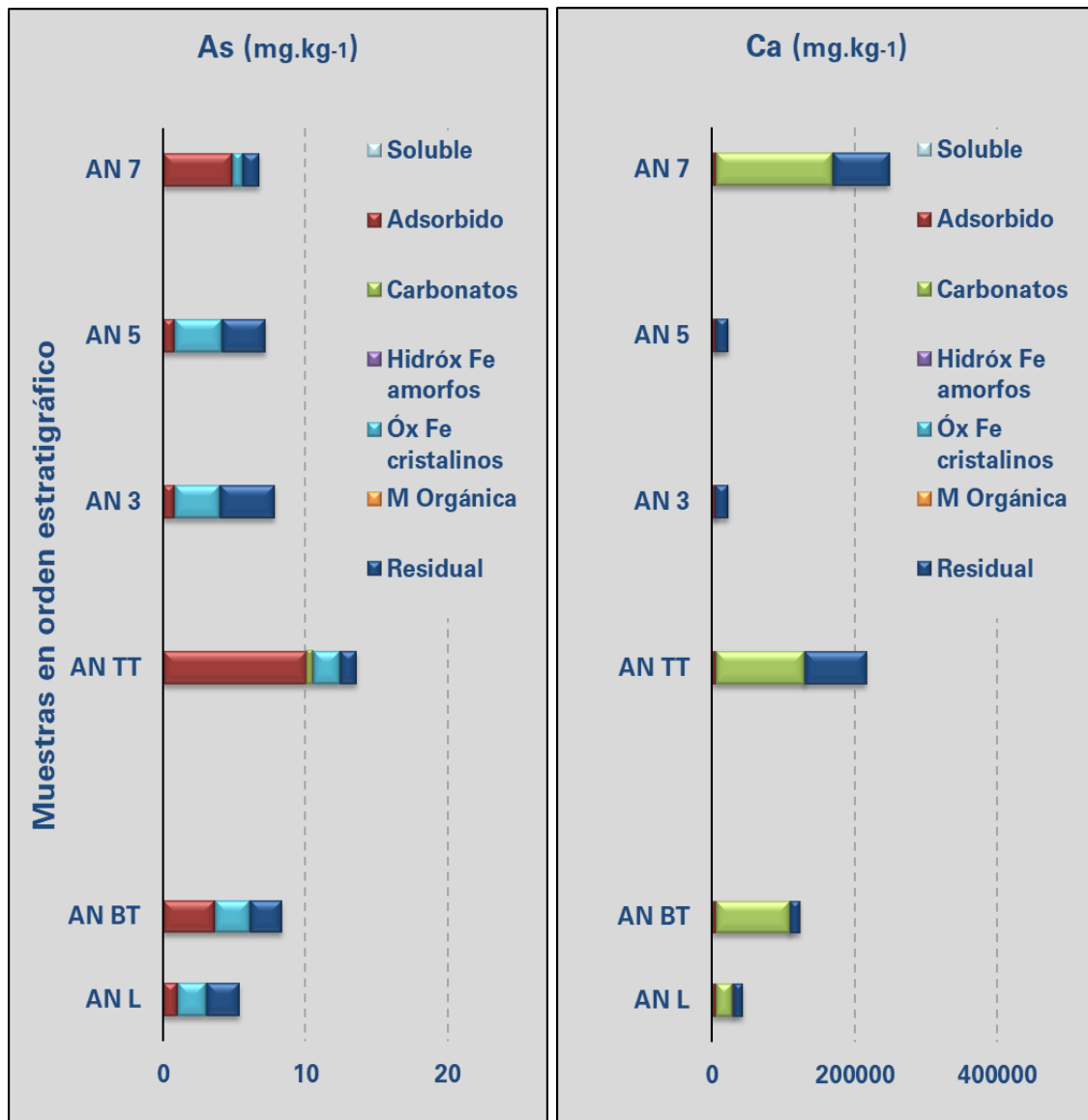


Figura 50. Distribución de As y Ca en fases a lo largo del perfil del arroyo.

Los contenidos de Ca se hallan mayormente concentrados en los niveles donde los carbonatos son abundantes (Figura 50), como es el caso de las muestras de tosca, AN-BT y AN-TT, y el nivel superficial AN-7 en el que se identificaron carbonatos por SEM. En muestras en donde los carbonatos son menos abundantes, el Ca se limita sólo a la fase residual de arcillas y otros silicatos.

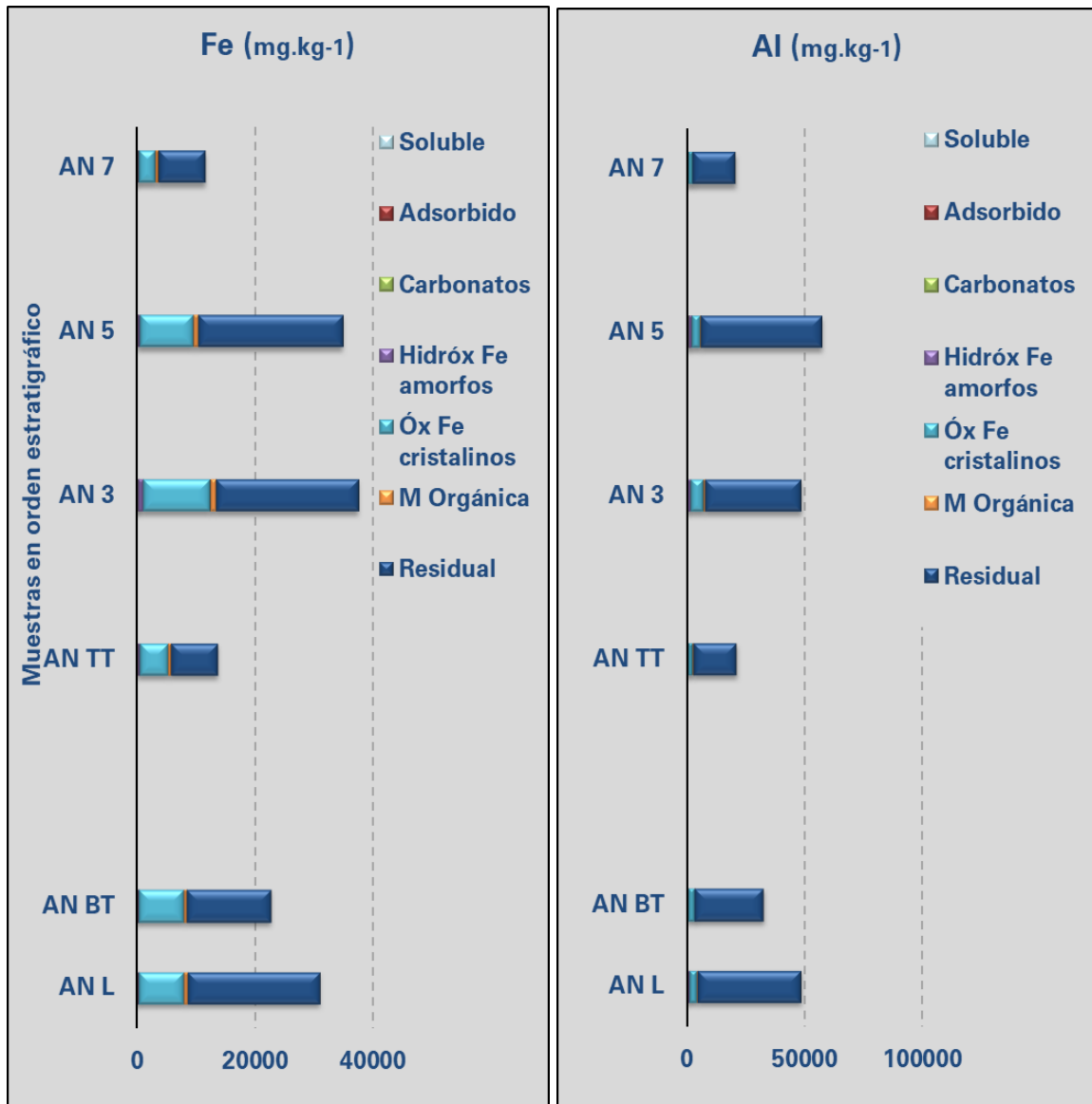


Figura 51. Distribución de Fe y Al en fases a lo largo del perfil del arroyo.

El Fe se encuentra distribuido a lo largo del perfil en las fases residual (anfíboles y piroxenos), la fase de óxidos cristalinos (magnetita) y en menor proporción en complejos orgánicos (Figura 51). El Al se encuentra principalmente en la fase residual, como es de esperarse, como parte de la

estructura cristalina de los aluminosilicatos como feldespatos, plagioclasas y arcillas (Figura 51). Sólo en algunos niveles se encuentra en escasa proporción en las fases de óxidos cristalinos.

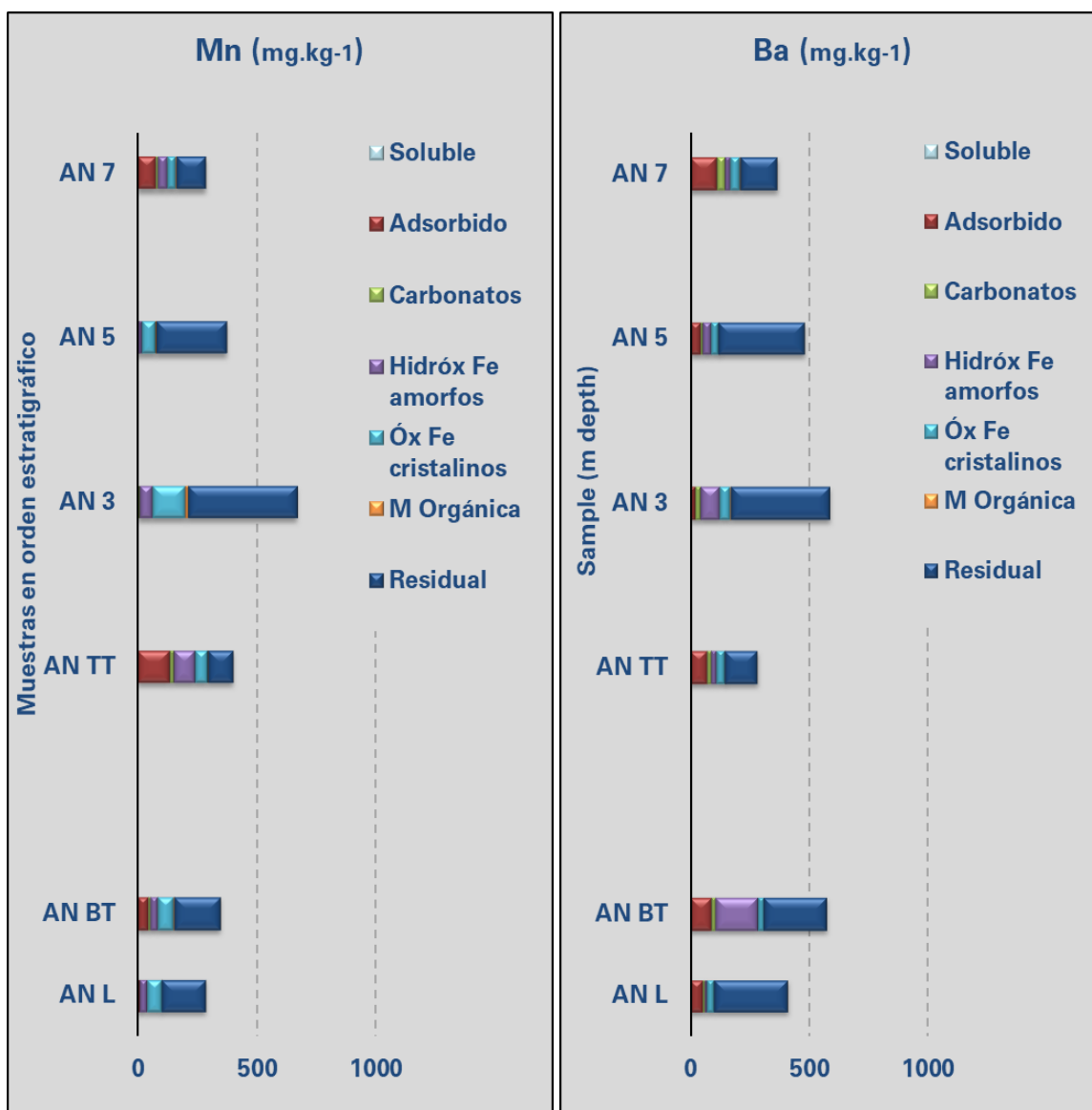


Figura 52. Distribución de Mn y Ba en fases a lo largo del perfil del arroyo

Tanto Mn como Ba se han identificado principalmente en la fase residual (silicatos) y en escasas proporciones se han encontrado en complejos de adsorción, y en fases de óxidos amorfos y cristalinos (Figura 52). El Ba además, se encontró en la fase carbonática, sólo en algunos niveles del perfil. El Pb se encuentra mayormente distribuido en la fase residual, en óxidos cristalinos y amorfos (Figura 53). En menor proporción se lo identificó también en complejos orgánicos y en la fase de carbonatos. El V aparece en la fase residual y en óxidos cristalinos y en menor cantidad en complejos

orgánicos (Figura 53). Tanto en la muestra más superficial como en las toscas, se identificaron pequeñas cantidades de este elemento dentro de la fase adsorbida.

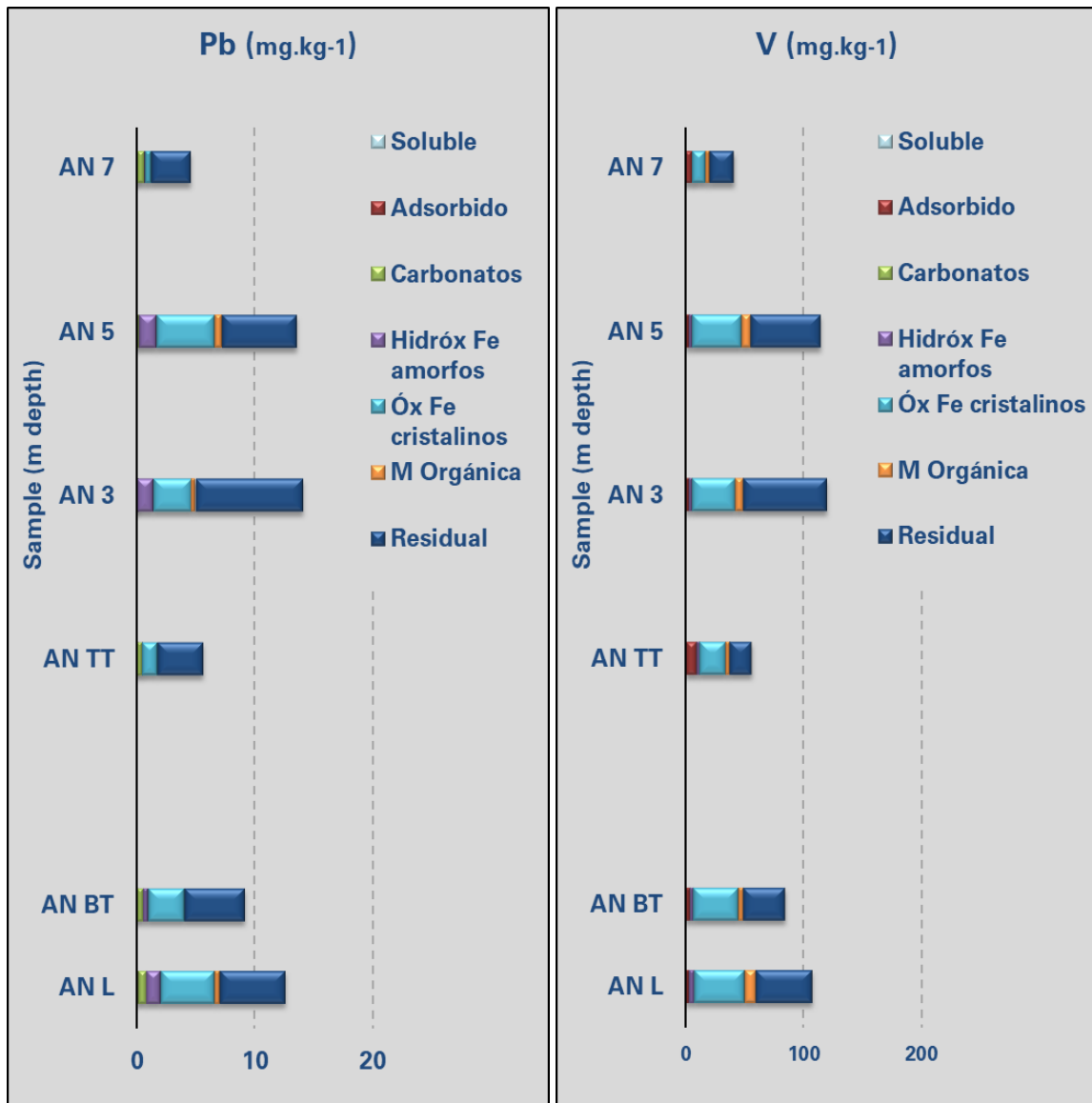


Figura 53. Distribución de Pb y V en fases a lo largo del perfil del arroyo.

Para Th y U la tendencia es similar a la observada en el pozo. Estos elementos se asocian casi en su totalidad a las fases residuales (Figura 54). El Th también se identificó en fases de óxidos amorfos y cristalinos.

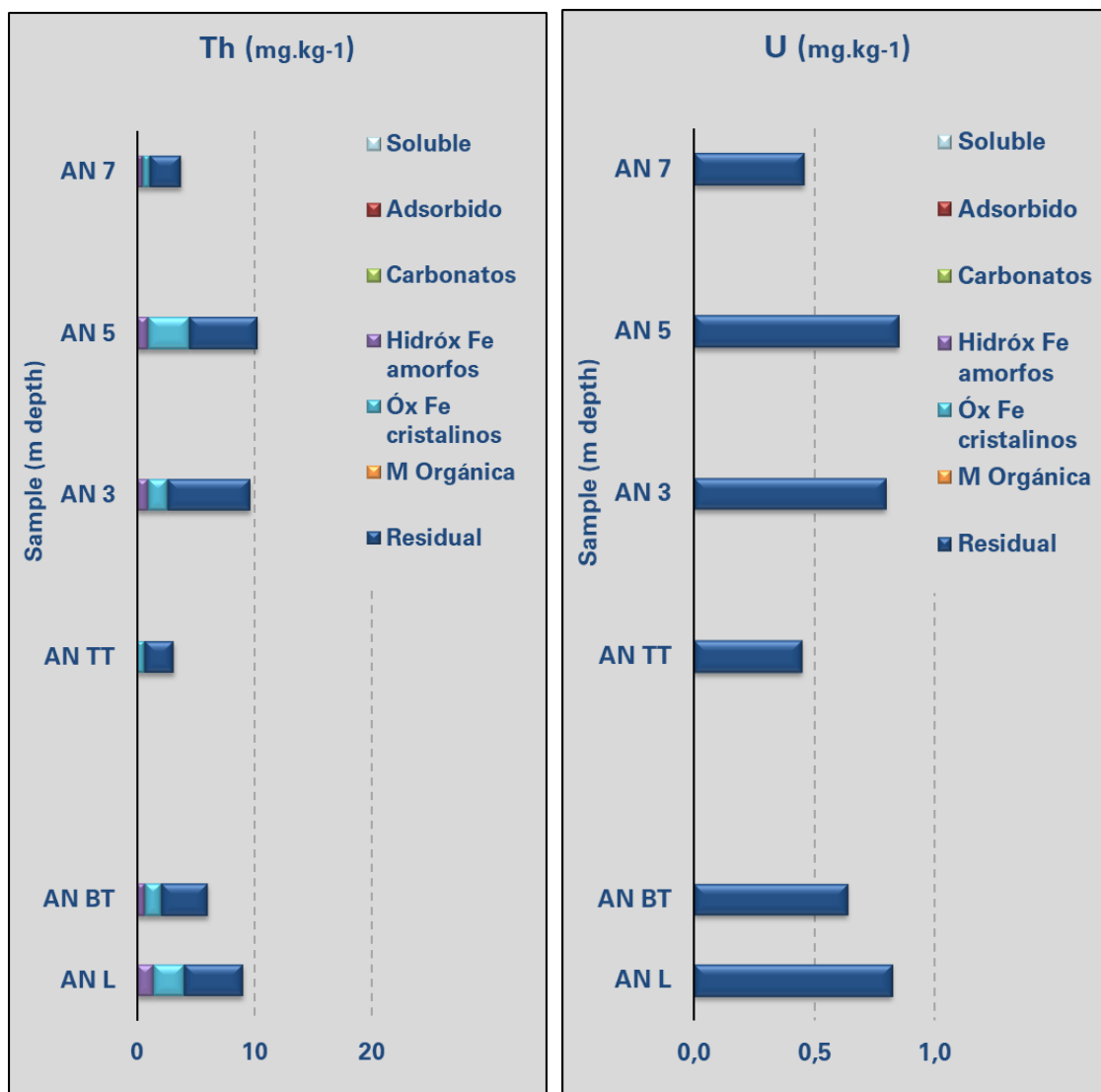


Figura 54. Distribución de Th y U en fases a lo largo del perfil del arroyo.

### 1.17.3 Distribución del arsénico en los perfiles

En la Figura 55 se graficaron las concentraciones de As ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) liberadas en el paso II y las liberadas en el paso V para los puntos muestreados a lo largo del pozo piloto. Se observa que las mayores proporciones de *As adsorbido* se detectaron en muestras de sedimentos que no superan los 15 m de profundidad. Estas muestras también se caracterizan por contener mayor proporción de carbonato respecto a las muestras de los niveles más profundos del pozo (Tabla 4). A medida que las muestras son más profundas, el contenido de *As adsorbido* va disminuyendo paulatinamente.

Por el contrario, las mayores concentraciones de *As en óxidos cristalinos* se detectaron en las muestras más profundas donde, además, se registran los mayores contenidos de Fe y Mn en fases

de óxidos amorfos y cristalinos. La muestra más superficial por su parte, registró el menor valor de *As en óxidos cristalinos*. Para las muestras que representarían un rango de profundidad de 15 a 25 m (TN-15 y TN-22), los valores obtenidos para *As adsorbido* y *As en óxidos cristalinos* se acercan entre sí. De esta manera la distribución de As obtenido para estos dos pasos tiene una relación inversa, donde a medida que el *As en óxidos cristalinos* aumenta con la profundidad, el *As adsorbido* disminuye, y viceversa.

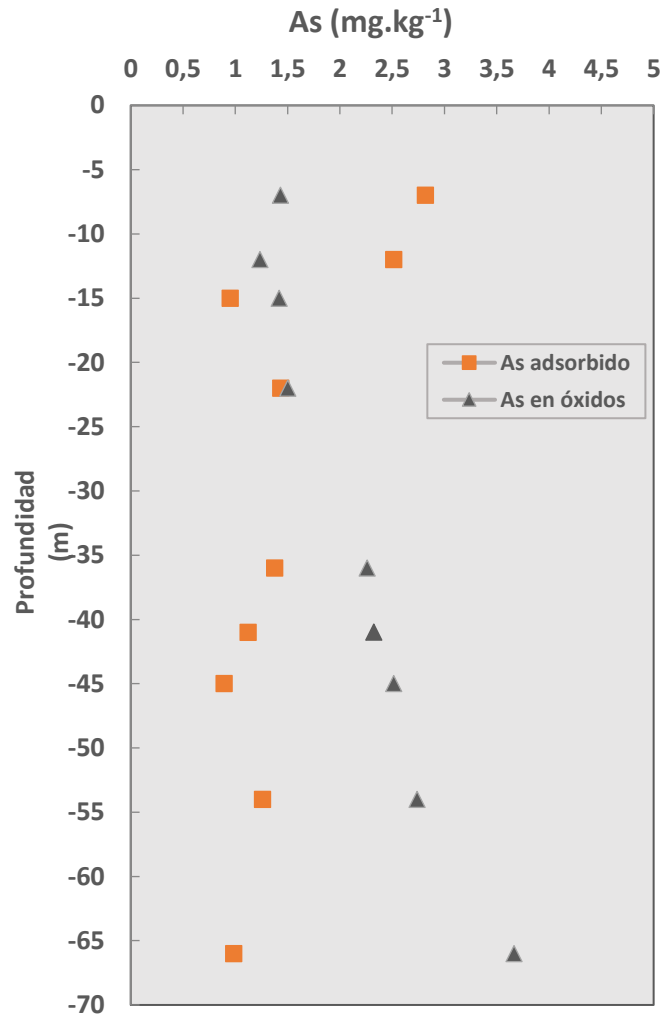


Figura 55. Distribución cruzada del As adsorbido y As asociado a óxidos cristalinos a lo largo del pozo piloto.

### 1.18 Discusiones

Del primer paso de SEP se obtuvieron en general las proporciones más bajas de elementos liberados, incluido el As, que de hecho no ha sido detectado en todas las muestras. En esta ocasión, tratando de evaluar la selectividad en este paso, cabe tener en cuenta que las proporciones de



elementos liberados son el resultado de un equilibrio químico logrado en el tiempo de contacto entre el sedimento con agua milliQ. Así, para el caso de los cationes mayoritarios liberados,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , es sabido que los mismos pueden estar presentes en sales solubles, que son las fases a disolver para las cuales el primer paso fue planteado. Sin embargo, una proporción de estos pudo haberse liberado de los sitios de intercambio iónico de cada muestra sólida. No obstante, para el primer paso de SEP deberían considerarse al menos dos procesos responsables de la liberación de elementos: desprendimiento de complejos de intercambio iónico y disolución de fases solubles. De esta manera, los contenidos de cationes principales como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  representarían la suma de su concentración liberada por intercambio iónico y su concentración liberada por disolución parcial (no total) de sales solubles. Si se consideran las concentraciones de Ca obtenidas en muestras con bajo o nulo contenido en carbonatos y yeso, es posible obtener un valor de base de Ca asociado a los complejos de intercambio en el sólido. Este sería el caso de las muestras CN-36 y CN-41 en las que la detección de calcita o yeso por DRX es nula, por lo tanto, se descartaría disolución de la misma en el primer paso. De estas dos muestras mencionadas sólo CN-36 registró As liberado en este paso con un valor de  $105,3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Aunque resulta poco consistente que la liberación de As esté asociada a complejos de intercambio, los valores de As liberados en este paso son muy bajos y podrían considerarse hasta despreciables. A la hora de evaluar la información obtenida para comprender la dinámica del As, el primer paso no involucra en sí la movilidad de As, sin embargo, explica procesos que sí la afectarían potencialmente.

En estudios previos, los resultados obtenidos en el primer paso de SEP han sido asociados al escenario natural en donde la infiltración de agua de lluvia y la interacción de esta con los sedimentos genera principalmente reacciones de disolución por contraste de pH respecto al agua subterránea. Armengol et al. (2020) reporta valores de pH de 5,6 para el agua de lluvia en el centro de la provincia de Buenos Aires y La Pampa. En el ámbito semiárido de la llanura pampeana bonaerense, durante la estación húmeda, el agua de lluvia se infiltra en el suelo y su condición ácida facilitaría la disolución parcial de carbonatos. A su vez, esta disolución produciría un ascenso del pH y un aumento de iones en solución que, al sobresaturarse inducirían la precipitación de carbonatos a mayor profundidad. Este proceso cíclico está muy bien explicado en un trabajo previo aplicando extracciones secuenciales en un perfil de suelo loessico de la localidad de Azul, provincia de Buenos Aires (Dietrich et al., 2016).

En el segundo paso del SEP aplicado el objetivo no fue disolver fases minerales sino desprender el As adsorbido en superficies minerales a través del proceso de intercambio con un anión como el fosfato, que actúa como fuerte competidor de As por sitios superficiales de adsorción en óxidos amorfos (Kanematsu et al., 2013). Por otro lado, dado que en los sedimentos de loess en el área de estudio la presencia de hidróxidos amorfos es escasa en general, fue necesario identificar qué otras fases minerales que actúan como adsorbentes de As. Keon et al. (2001) validaron la selectividad de este paso teniendo en cuenta a los hidróxidos de Fe como adsorbentes tanto de fosfato como de As. De hecho, la bibliografía disponible tiene un fuerte hincapié en el estudio de la adsorción de As sobre óxidos e hidróxidos más que en otras fases alternativas. Tal como se mencionó previamente, se considerará que todo el As liberado en este paso corresponde selectivamente a los complejos de adsorción, ya que fue comprobado que la disolución de calcita es casi indetectable.

Desde siempre se sostuvo que los óxidos amorfos son los que controlan la movilidad del As. Numerosos antecedentes (Aullón Alcaine et al., 2020; Bhattacharya et al., 2006; Nicolli, Bundschuh, García, et al., 2010a; Smedley et al., 2005, entre otros) hacen mención a los óxidos amorfos extrapolando la situación crítica que tienen las regiones de la India y Bangladesh. Aunque los óxidos amorfos son considerados los mejores adsorbentes debido a su alta superficie específica y su PZC, no todas las regiones poseen esta fase mineral en cantidades suficientes como para controlar la retención de As en la fase sólida. En estos casos se deben considerar otros minerales que podrían actuar como adsorbentes, como los carbonatos presentes en niveles de loess pampeano.

En el segundo paso del SEP aplicado, hay un contraste bastante marcado en la proporción de As liberado en el pozo piloto respecto al resto de las muestras (perfil del arroyo, canteras y tosca). En el pozo piloto se detectó un máximo de 44 % del As liberado por desorción (muestra TN-12), mientras que en muestras que no pertenecen al pozo se detectó la liberación de un 89% del As total (muestra Li X). Una observación a tener en cuenta es que estas proporciones altas de As liberado por desorción coinciden en que pertenecen a muestras con alta proporción de calcita, y sólo algunas de ellas han sido identificadas como niveles de tosca.

En el caso de la llanura chaco-pampeana, esta es una región muy extensa en donde por sectores la presencia de óxidos es evidente en los sedimentos, lo que motiva a pensar que la adsorción de As se ve favorecida considerablemente. De hecho, existen trabajos en los que se estudió en detalle zonas puntuales de la cuenca de Claromecó en donde se desarrollan suelos

hidromórficos, ciertos horizontes enriquecidos en motas de óxidos de Fe y Mn que contienen hasta  $800 \text{ mg.kg}^{-1}$  de As (Sosa, 2018). Sin embargo, los suelos con dichas características no constituyen un rasgo general en la zona de estudio. De los resultados de DRX y SEM-EDS obtenidos en este trabajo, se observa que un rasgo general de los sedimentos pampeanos es la presencia de toscas y niveles loésicos con carbonatos en su matriz.

En el paso III de disolución de fases carbonáticas, no se detectó As liberado, por lo tanto, se asume que el As presente en todas las muestras no formaría parte de la estructura cristalina en las fases carbonáticas. La casi perfecta correlación Ca/Sr confirma que el reactivo utilizado para la disolución de carbonatos ha sido de alta efectividad, detectándose muy bajos grados de disolución de carbonatos en los pasos consecutivos.

En trabajos previos, los SEP aplicados muestran que las fases portadoras de As son óxidos cristalinos y amorfos. Sosa (2018) observó en nódulos de óxidos de suelos cuaternarios que existe una correlación positiva entre Fe y As en los bordes nodulares y una correlación negativa entre Mn y As en los núcleos. En el paso IV del SEP aplicado en este trabajo, los resultados muestran mayor proporción de Mn liberado en comparación con el Fe. Se asume entonces que la composición de los óxidos/hidróxidos amorfos es de Mn (birnesita,  $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). La no detección de As en este paso permitió deducir además que no hay una asociación de este elemento a la estructura de los óxidos amorfos, coincidiendo con los resultados obtenidos por Sosa (2018).

En el paso IV, es posible que el As asociado a las fases de óxidos amorfos sea sólo el adsorbido que, en tal caso, ya fue liberado en el paso II. Sería esperable que la muestra TN-15, teniendo “mayor cantidad de hidróxidos amorfos”, hubiera desprendido más As que las muestras CN-36 y CN-66. Sin embargo, es la muestra CN-36 la que registró mayor cantidad de As adsorbido ( $1,37 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) en comparación con TN-15 y CN-66, en donde los valores son similares ( $0,95$  y  $0,98 \text{ mg.kg}^{-1}$  resp). Los resultados en este paso entonces indicarían que no hay As retenido en las estructuras amorfas de los hidróxidos que poseen las muestras del pozo.

En el paso V la muestra CN-45 fue la que liberó mayor concentración de Fe, por lo que se esperaría que tenga mayor contenido de óxidos cristalinos de Fe de todas las muestras analizadas.

En el paso VI de disolución de materia orgánica se debe tener en cuenta que el contenido de materia orgánica en estas muestras de loess es muy bajo y esto se debe a que tanto la composición como las condiciones de los sedimentos (alcalinas y oxidantes) no son favorables para la persistencia

de compuestos orgánicos (Peinemann et al., 2005). Sierra (2019) comenta que, aunque no se cuenta con determinaciones específicas de compuestos orgánicos, estas sustancias son frecuentes en las planicies de inundación donde predominan los suelos hidrohalmórficos. Sin embargo, según los datos obtenidos, no se ha detectado As asociado a los compuestos orgánicos disueltos con agua oxigenada en baño a temperatura. A destacar que debería ser la especie As (III) la más asociada a compuestos orgánicos, que sí fue detectada en otras áreas de la llanura chacopampeana, como en La Pampa y San Juan (O'Reilly et al., 2010).

En el paso VII se ha considerado la disolución de las fases silicatadas y no de otras fases como sulfuros, que según las referencias se disolverían en este paso. En las muestras de loess estudiadas no se observó sulfuros en las determinaciones por lupa binocular, ni por DRX ni por SEM/EDS. Por lo tanto, sólo se ha considerado la disolución de fases silicatadas que sí fueron detectadas: arcillas, anfíboles, piroxenos, feldespatos, plagioclasas, cuarzo y vidrio volcánico. En todas las muestras del pozo piloto se observó la mayor proporción de Mg liberada en este último paso, por lo tanto, este es un elemento asociado a fases silicatadas y sería aportado por anfíboles, piroxenos, algunas arcillas y vidrio volcánico.

En el perfil del arroyo, las muestras AN-5, AN-3 y AN-L en el paso VII han liberado concentraciones de Al y Fe muy similares a las obtenidas en las muestras de profundidad mayor a 36 m del pozo piloto (CN-36, CN-41, CN-45, CN-54 y CN-66). Cabe considerar que los elementos Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K, Th, U están todos asociados a fases silicatadas. Podrían ser niveles con material original en común, o al menos se puede inferir que todas estas muestras contienen mayor proporción de silicatos respecto a las muestras restantes, en las que cobrarían más importancia componentes como óxidos o carbonatos.

De los resultados obtenidos de extracciones secuenciales, se observa que una considerable proporción de As está asociada a fases carbonáticas, pudiendo inferirse un potencial proceso de adsorción de As en los carbonatos. Cabe tener en cuenta que el proceso de adsorción se ve favorecido cuando el agente adsorbente posee alta superficie específica, como consecuencia de una textura muy fina. La formación de niveles de tosca se registra desde el Plioceno hasta la actualidad. Probablemente los niveles más antiguos tengan un comportamiento diferente a los actuales, ya que los procesos de soterramiento pueden aumentar la cristalinidad del carbonato, disminuyendo así la superficie específica. En cambio, el carbonato precipitado recientemente desarrolla una textura micrítica, y su mayor superficie específica puede favorecer la adsorción de As. La capacidad de

adsorción de As que poseen los carbonatos quizás no se compara a la que poseen los hidróxidos de Fe, ampliamente estudiados. Sin embargo, en ausencia de estos últimos, los carbonatos constituyen un agente retardador en la dinámica hidroquímica del As en el ámbito de la llanura chaco-pampeana.

La técnica de extracciones secuenciales por sí sola no da prueba suficiente para confirmar el proceso por el cual existe una relación entre As y carbonatos. En el capítulo VI, con el desarrollo de experimentos batch de precipitación de calcita, se tendrá una mejor aproximación sobre el proceso que asocia al As con los carbonatos.

### Estudios en carbonatos como retardadores

Si bien la mayor fracción de As se encuentra asociada a la fase residual, compuesta principalmente por silicatos, las fases de adsorción y de óxidos cristalinos también contienen cantidades de As que se discutirán a continuación. Se observa buena correlación entre As y Fe en la fase de óxidos cristalinos. Lo que lleva a considerar que una fracción de As se encuentra retenida en la estructura cristalina de los óxidos. No se detectó As en la fase de óxidos amorfos, aunque existe una baja correlación entre el As de la fase adsorbida y el Fe obtenido en la fase amorfa. Esto lleva a pensar que los óxidos amorfos no retendrían As por cristalización, sino por adsorción, como se sostiene en estudios previos (de Vitre et al., 1991; Williams et al., 2003; Lakshmipathiraj et al., 2006; Masue et al., 2007 ). Sin embargo, se esperaría que los óxidos amorfos tuvieran la correlación más alta con el As adsorbido, en cambio, la mayor correlación se registra entre As adsorbido y carbonatos. Dada la abundancia de fases carbonáticas en las muestras de loess pampeano estudiadas, en contraposición con la falta de óxidos amorfos en suficiente cantidad, el As en estas condiciones será adsorbido por las superficies de los carbonatos, disponibles en este ambiente. Si bien los carbonatos no responden a la adsorción de As de manera tan eficiente como en los óxidos amorfos, se deben tener en consideración en el ámbito de la llanura pampeana, ya que serán los agentes que en mayor medida controlarán la adsorción del As a la fase sólida en numerosos sectores de la llanura pampeana, disminuyendo al menos en corto plazo, las concentraciones de As en el agua.

### 1.19 Conclusiones

- ★ El procedimiento de extracciones secuenciales aplicado en este trabajo se considera efectivo para determinar fases portadoras de As en sedimentos pampeanos con la variabilidad en

composición mineralógica que los caracteriza y las condiciones hidrogeoquímicas con las que estos se encuentran en equilibrio.

- ★ El paso II propuesto por Keon et al. (2001) y modificado en este trabajo tiene mayor selectividad en la determinación de concentraciones de As adsorbido en sedimentos pampeanos.
- ★ El reactivo utilizado en el paso III para la disolución de carbonatos, al ser de alta selectividad, se considera conveniente para su utilización en sedimentos pampeanos en donde el contenido de carbonatos está presente en proporciones muy variables.
- ★ Los pasos IV y V permitieron diferenciar óxidos amorfos de los óxidos de mayor cristalinidad en base a su composición y susceptibilidad a la disolución. Esta diferenciación se considera de gran utilidad en el estudio de sedimentos pampeanos y su relación con el As, ya que se puede inferir en la capacidad de adsorción de As que poseen los mismos infiriendo un cálculo de la masa adsorbente a partir de los óxidos amorfos disueltos.
- ★ La distribución de As total en muestras a lo largo del perfil del pozo es en general homogénea, con concentraciones que oscilan entre 4 y 7 mg.kg<sup>-1</sup>. Estos valores se consideran normales en depósitos de loess del Neógeno en la llanura chacopampeana (Sosa et al., 2019). En el caso del perfil del arroyo, las concentraciones de As son levemente mayores, oscilando entre 5,4 y 8,6 mg.kg<sup>-1</sup>, excepto en la muestra de tosca que contiene 13,6 mg.kg<sup>-1</sup> de As.
- ★ El procedimiento de extracciones secuenciales aplicado permitió estudiar en detalle la distribución real del As móvil a lo largo de un pozo.
- ★ El contenido de As adsorbido es mayor en los niveles cercanos a la superficie y va disminuyendo en profundidad. Por el contrario, el As contenido en óxidos cristalinos es bajo en niveles superficiales y va aumentando en profundidad.
- ★ Se considera que la adsorción de As se da mayormente sobre la superficie de carbonatos, ya que estos son mayoritarios respecto a óxidos amorfos a lo largo del pozo y además hay correlación positiva entre As adsorbido y fase de carbonatos.
- ★ La disponibilidad del As en el agua del acuífero Pampeano estaría controlada en parte por los carbonatos, ya que estos funcionan como adsorbentes cuando los contenidos de óxidos amorfos son escasos en sedimentos como los de la llanura chaco-pampeana.

## Capítulo VI: Experimentos batch con adición de Ca

### 1.20 Antecedentes

La presencia de As en aguas subterráneas de la llanura pampeana, con valores que exceden el máximo permisible por el Código Alimentario Argentino (CAA) para agua potable ( $50 \mu\text{g l}^{-1}$  As), se ve favorecida por aguas del tipo bicarbonatadas sódicas con valores de pH neutro a alcalino (7.5 – 9.5) que circulan en ambientes mayormente oxidantes. Todas estas características constituyen el patrón hidroquímico que posee el acuífero Pampeano en casi toda su extensión.

La siguiente metodología de experimentos batch se llevó a cabo con el fin de identificar cómo leves cambios en las condiciones hidroquímicas del agua, pueden influir en la movilidad del As.

Bardelli et al. (2011) a través de estudios XANES hechos en muestras naturales de travertinos observaron una baja sustitución de As por  $\text{CO}_3^{2-}$ , donde sólo se observa As en su estado oxidado (V). Concluyen que la retención de As por coprecipitación con calcita es mucho menos favorable que su adsorción en superficies de óxidos e hidróxidos de hierro, pero puede adquirir importancia ambiental cuando los procesos de adsorción se ven obstaculizados.

Los trabajos de Yokoyama et al. (2012, 2013) se centraron en el estudio sobre el estado de oxidación del As durante su proceso de fijación en calcita. Los resultados de estos estudios detectaron la sola presencia de As (V) distribuida en la calcita, independientemente de su estado de oxidación en solución, por lo tanto, la calcita tendría mayor preferencia por la incorporación de As (V) que As (III) a su estructura, bajo condiciones de pH entre 7 y 12. Además, sostienen que el proceso de incorporación de As se acelera cuando existen pequeñas cantidades de carbonatos de Fe coprecipitados con calcita.

Costagliola et al. (2013) llevaron a cabo extracciones secuenciales en travertinos naturales para determinar la distribución de As entre la calcita y los hidróxidos de Fe que coexisten en los travertinos. Concluyen que la calcita puede atrapar bajos contenidos de As comparados con otros minerales (hidróxidos de Fe), sin embargo, este mineral es estable y muy común en ambientes cercanos a la superficie y puede constituir una importante trampa de As a largo plazo, debido a que la calcita sólo puede disolverse bajo condiciones de pH ácido.

Winkel et al. (2013) sostienen que en ambientes acuíferos enriquecidos en  $\text{CO}_2$ , sobre todo en acuíferos libres, los carbonatos pueden precipitar incorporando As pentavalente a su estructura

hasta en un 35 %. Detectaron altos contenidos de As en depósitos de travertinos en el norte de Grecia, en equilibrio con aguas termales. A través de análisis de microfluorescencia y espectros de absorción, observaron que el As se encuentra retenido en calcita por coprecipitación, más que en complejos de adsorción y arseniatos de calcio. La retención de As en carbonatos cobra importancia sobre todo en ambientes donde hay escaso contenido de óxidos de Fe y arcillas, que son los mayores sumideros de elementos traza.

Recientemente Bia et al. (2019) analizaron muestras de carbonatos de tres orígenes geogénicos diferentes, entre ellos una muestra de tosca. A través de espectroscopía de absorción de rayos X han identificado que el As, presente predominantemente como ion arseniato, se encontraría posicionado mayormente en complejos de adsorción tanto en superficies de calcita o en (hidr)óxidos de Fe, siendo menos predominante el ion arseniato sustituyendo a iones carbonato en la estructura de calcita y/o aragonita.

## **1.21 Metodología**

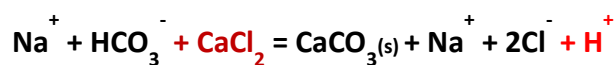
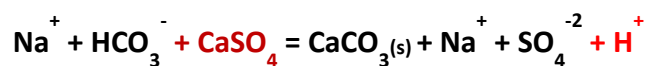
### **1.21.1 Selección de muestras**

El criterio de selección de la fase sólida para estos experimentos se basó en diferencias composicionales y texturales, a fin de evaluar el comportamiento del As según las características de las fases sólidas reactivas que pueden presentarse en el acuífero Pampeano. Fueron seleccionadas tres muestras de loess de diferente profundidad obtenidas del pozo piloto de Tres Arroyos: TN-12, TN-22 y CN-41. Según los análisis previos, estas muestras poseen diferente textura y diferente proporción de carbonatos y óxidos.

### **1.21.2 Procedimiento experimental**

En primer lugar, se tomó como premisa que las concentraciones de As en el agua disminuyen ante un descenso del pH, debido a que favorece la adsorción del As por una fase sólida. El descenso del pH de una solución se puede lograr mediante la adición de sales de calcio, bajo la siguiente reacción química:





En este caso, en el lado de los reactivos se colocaron los iones principales de una solución inicial de tipo bicarbonatada sódica. En ambas reacciones, tanto  $\text{CaSO}_4$  como  $\text{CaCl}_2$  son sales de calcio que se adicionan a la solución. En el lado de los productos se observa que el Ca agregado se une al  $\text{HCO}_3^-$  en solución formando calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) como precipitado y quedando en solución  $\text{Na}^+$  y los aniones de las sales agregadas. Al unirse el  $\text{HCO}_3^-$  con el Ca, se libera  $\text{H}^+$  a la solución por lo tanto el pH de la misma desciende.

Antes de cualquier prueba experimental, fue necesario comprobar la hipótesis sostenida mediante cálculos sencillos. Para ello se utilizó la herramienta PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999), la cual permite simular reacciones, entre otros cálculos, a partir de enunciados acotados por el usuario.

Se tomó como referencia una muestra del artículo de Smedley et al. (2002), la cual pertenece al pozo denominado Santa Rita, situado en el área de Eduardo Castex, al norte de la provincia de La Pampa (Tabla 18). Estos datos químicos fueron ingresados como *solution 1* en la pestaña *input* del código Phreeqc, donde seguidamente se ordenó, mediante el comando *reaction*, que dicha solución reaccione con una masa de anhidrita  $\text{CaSO}_4$ . El enunciado completo se observa en la Figura 56.

Tabla 18. Características hidroquímicas tomadas como referencia para los experimentos (Smedley et al. 2002)

Valores	Unidades	Agua La Pampa
pH		9,00
CE	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1990
Ca	mg/l	1,55
Mg	mg/l	2,35
Na	mg/l	526
K	mg/l	10,6
Cl	mg/l	50,0
$\text{SO}_4$	mg/l	33,4
$\text{HCO}_3$	mg/l	1270

Estos cálculos previos permitieron corroborar que el descenso del pH de una solución bicarbonatada sódica, con la adición de sales de Ca, es termodinámicamente posible. El código genera una pestaña *output* con los resultados de la reacción, en donde efectivamente calculó un descenso del pH de 9,047 a 7,122 (Figura 57). Esta simulación, además, permitió calcular la masa de Ca necesaria para producir el descenso del pH al valor deseado.

```

Title #Prueba de disminución del ph con adición de yeso a una solución#
Solution 1
units mg/L
pH      9.047
Ca      1.55
Mg      2.35
Na      526
K       62
Cl      50
S(6)   33.4
C(+4)  1270 as HCO3-
save solution 1

Reaction 1
anhydrite 1
0.005 mol

Equilibrium_phases 1
Calcite 0 0
End

```

Figura 56 . Input ingresado en el código Phreeqc.

```

-----Solution composition-----
Elements      Molality      Moles
-----
C              1.691e-02    1.691e-02
Ca             1.092e-03    1.092e-03
Cl             1.413e-03    1.413e-03
K              1.589e-03    1.589e-03
Mg             9.684e-05    9.685e-05
Na             2.292e-02    2.292e-02
S              5.348e-03    5.348e-03

-----Description of solution-----
pH = 7.127      Charge balance
pe = 10.732    Adjusted to redox equilibrium
Activity of water = 0.999
Ionic strength (mol/kgw) = 3.161e-02
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 1.486e-02
Total CO2 (mol/kg) = 1.691e-02
Temperature (°C) = 25.00
Electrical balance (eq) = -7.604e-05
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.15
Iterations = 11
Total H = 1.110314e+02
Total O = 5.557831e+01

```

Figura 57 . Output obtenido del código Phreeqc.

En un matraz se preparó 500 ml de una solución con la misma composición ingresada en Phreeqc. Las sales que se utilizaron (Figura 58 Izq) fueron: NaCl (EMSURE),  $MgCl_2$  (Sigma-Aldrich)  $NaHCO_3$  (Merck) y  $CaSO_4$  (Merck). No se adicionaron sales de Si ni de  $NO_3^-$ . Una vez estabilizado el pH en 9,08 con la adición de KOH (Figura 58 Der), se procedió a agregar 0,2761 g (0,002 moles) de  $CaSO_4$  (previamente molida) en el matraz con el agua artificial y se dejó agitar durante 72 hs

aproximadamente. Luego se midió el pH que efectivamente bajó a 7,79. Luego, se adicionaron 0,4 g (0,003 moles) más de  $\text{CaSO}_4$  y se continuó agitando durante dos horas. Para acelerar la disolución de  $\text{CaSO}_4$  se elevó la temperatura de la placa termo-agitadora a aproximadamente 40 °C. Pasadas las dos horas se midió un pH de 7,01, aunque el  $\text{CaSO}_4$  no se había disuelto totalmente aún (Figura 59). La agitación continuó durante cinco días más, en que el pH se estabilizó en 7,12 y se observó un precipitado de color blanco en el fondo del matraz. La solución fue pasada por un filtro de nylon de 0,2  $\mu\text{m}$  sobre el que se recuperó el sólido precipitado, que fue colocado en la estufa para su secado. Se colocaron unas pocas gotas de HCl sobre el precipitado que reaccionó con efervescencia, así se comprobó que el precipitado correspondía a carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

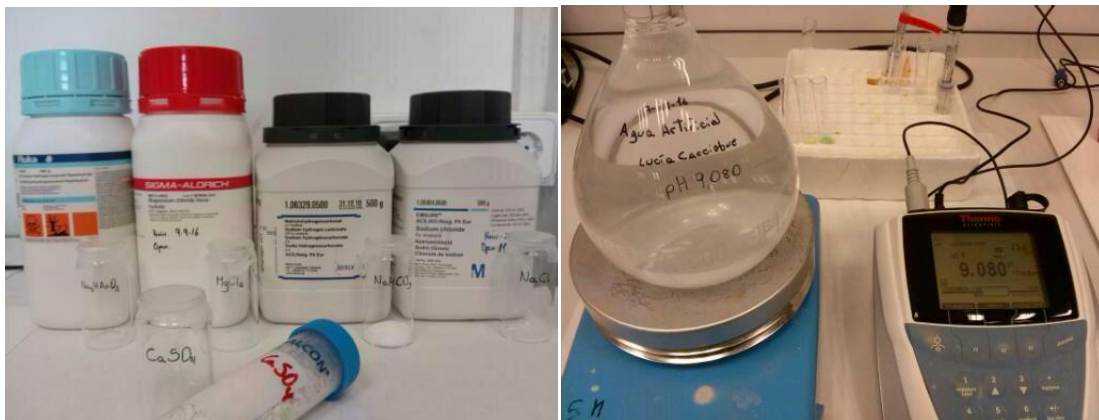


Figura 58 . Izq: sales utilizadas para la preparación de agua artificial. Der: pH de la solución bicarbonatada sódica.



Figura 59 . Izq: pH de la solución posterior a la adición de  $\text{CaSO}_4$ . Der: contacto de muestras de sedimento con agua artificial para los ensayos de coprecipitación.

Se realizaron cinco experimentos batch simultáneos: tres de ellos se llevaron a cabo sobre cada una de las muestras de loess previamente seleccionadas; el cuarto batch se hizo sobre la

muestra CN-41 a la que se le agregó un 1% de ferrihidrita; el quinto batch se realizó sobre una muestra de arena cuarcítica (MQz) que fue tomada como blanco de los experimentos debido a su baja capacidad reactiva.

Para cada muestra se separaron seis masas de 2 g en tubos falcon de 50 ml, obteniendo seis duplicados por cada una (Figura 60). Estas fueron lavadas previamente con 50 ml de MilliQ durante cinco horas, luego fueron centrifugadas y secadas debidamente en estufa. Se preparó 1 l de una nueva solución artificial, con las sales antes mencionadas, a la que se le agregaron 500 ppb de As. Se colocaron 10 ml de la misma en cada tubo, quedando una relación sólido-líquido de 1:5. Todas las suspensiones fueron agitadas durante 24 hs para obtener las condiciones de equilibrio iniciales.

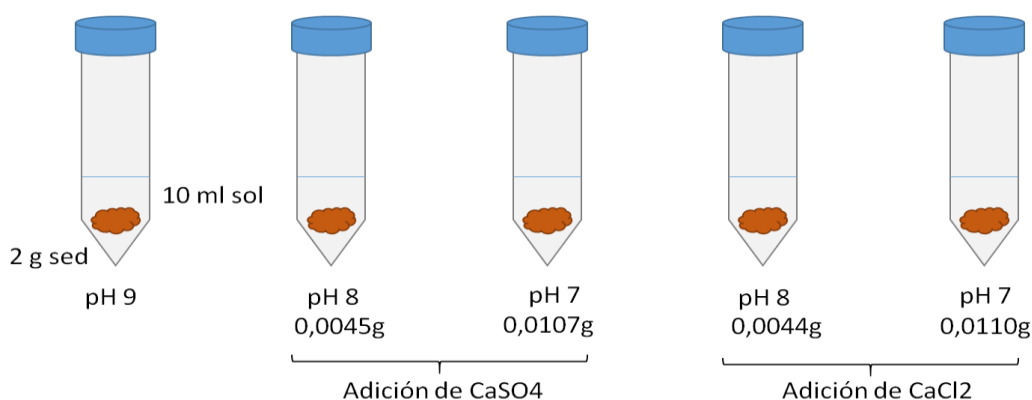


Figura 60 . Esquema de armado de duplicados de una muestra, con tubos falcon con suspensiones para el experimento.

Pasadas las primeras 24 hs se adicionaron dos cantidades diferentes de  $\text{CaSO}_4$  y de  $\text{CaCl}_2$  (3 mmoles y 7 mmoles de cada sal) en los tubos duplicados (Figura 60). Las suspensiones fueron nuevamente equilibradas durante 48 hs con la adición de las sales  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ . Al final de cada periodo se midió el pH a las suspensiones, se centrifugaron a 4500 rpm durante 15 min y cada sobrenadante fue filtrado con membrana de nylon de 0,2  $\mu\text{m}$ . Se colectó una alícuota de 5 ml en tubos de 10 ml que fue acidificada con  $\text{HNO}_3$  10%, para la determinación de As por ICP-MS (IDAEA, Barcelona). La interferencia de  $\text{Cl}^-$  en la lectura de As de las soluciones se pudo corregir con la medición de As en un blanco de la solución bicarbonatada sódica.

## 1.22 Resultados

### 1.27.1 Difracción de rayos X

Las características mineralógicas de las muestras de sedimentos obtenidas por DRX se detallan en la Tabla 19. Las muestras presentan una mineralogía similar, aunque CN-41 no se

detectó calcita. En estudios previos, los análisis granulométricos denotaron una predominancia de niveles de textura limosa. De las muestras seleccionadas, TN-12 y CN-41 corresponden a limos, mientras que TN-22 corresponde a un nivel de arena fina.

Tabla 19 . Descripción mineralógica y textural de muestras.

Muestra	Prof. (m)	Mineralogía	Textura	Caracterización
TN-12	11-12	Calcita, cuarzo, anortita rica en Na, Montmorillonita- Na	Limo 54%, Arena 26%, arcilla 20%	Tosca
TN-22	21-22	Cuarzo, calcita, albita rica en Ca, montmorillonita-Na	Arena 55%, Limo 35%, arcilla 10%	Loess arenoso
CN-41	40-41	Cuarzo, anortita rica en Na, montmorillonita-Na	Limo 58%, Arena 27%, arcilla 16%	Loess limoso

### 1.27.2 Resultados simulados y experimentales

Según los cálculos realizados en Phreeqc, 7,9 mM de  $\text{CaSO}_4$  ó bien 7,5 mM de  $\text{CaCl}_2$  serían necesarios para generar un descenso del pH de 9,05 a 7,1 en un litro de solución, sin contacto con sedimento. En cambio, en las pruebas experimentales, cuando la solución se puso en contacto con las muestras, el descenso del pH fue bastante menor (Figura 61). Se observó a las 48 hs que, sin adición de sales, las muestras de sedimentos naturales, incluida la CN-41Fe, se equilibraron con la solución bicarbonatada sódica a un pH promedio de 8,5 (Figura 61). Esto podría deberse a las propiedades buffer de los carbonatos presentes en los sedimentos naturales. En cambio, un comportamiento estable se observa en la muestra MQz, que se equilibró al pH inicial. Esto puede deberse que el cuarzo no reacciona con la solución y mantiene el pH de la solución inicial.

Con la adición de las sales de Ca a las suspensiones, el mayor descenso del pH fue registrado en la muestra MQz (Figura 61). Esto equivaldría al descenso del pH de la solución sin el contacto con muestras de sedimento. El menor descenso de pH se observó en la muestra CN-41Fe. La adición de  $\text{CaSO}_4$  a las suspensiones favoreció más el descenso del pH en las muestras de loess TN-22 y CN-41, mientras que para la muestra de tosca TN-12, el descenso de pH fue más efectivo con la adición de  $\text{CaCl}_2$ .

Respecto a la retención de As, se comparan en la Figura 62 los resultados obtenidos en las muestras naturales y con la adición de 7,9 mM de  $\text{CaSO}_4$  y 7,5 mM de  $\text{CaCl}_2$ . Las muestras TN-12, TN-22 y CN-41, en condiciones naturales, lograron retener 13 %, 11% y 19% de As, respectivamente,

en un periodo de 48 hs. La adición de Ca aumentó la retención de As en todas las muestras, alcanzando valores de 51%, 48% y 57% de As retenido, respectivamente. Se observó también que el  $\text{CaCl}_2$  es más efectivo que el  $\text{CaSO}_4$  en la retención de As. La muestra CN-41Fe por sí misma logró retener un 87% de As, esto se debe a la masa de ferrihidrita agregada, la cual aumentó considerablemente la superficie de adsorción de As de la muestra natural. La adición de Ca en la misma mostró un aumento del 10% en la retención de As.

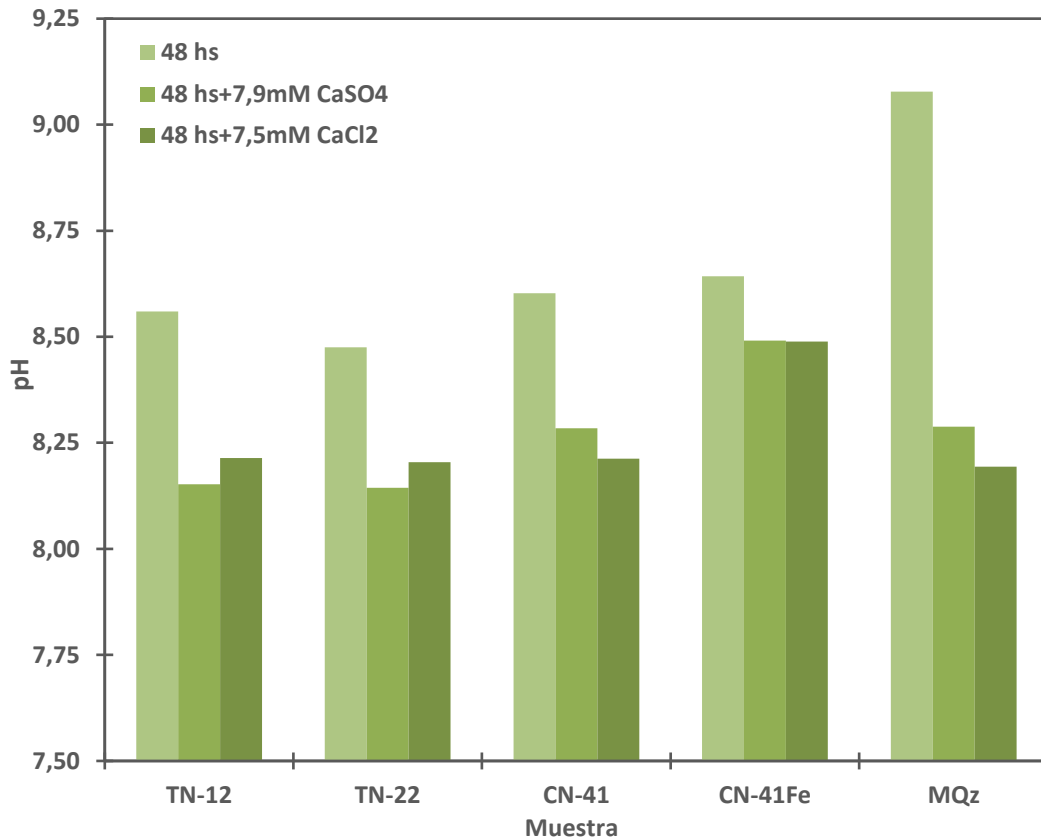


Figura 61. Valores de pH obtenidos al final de los experimentos batch.

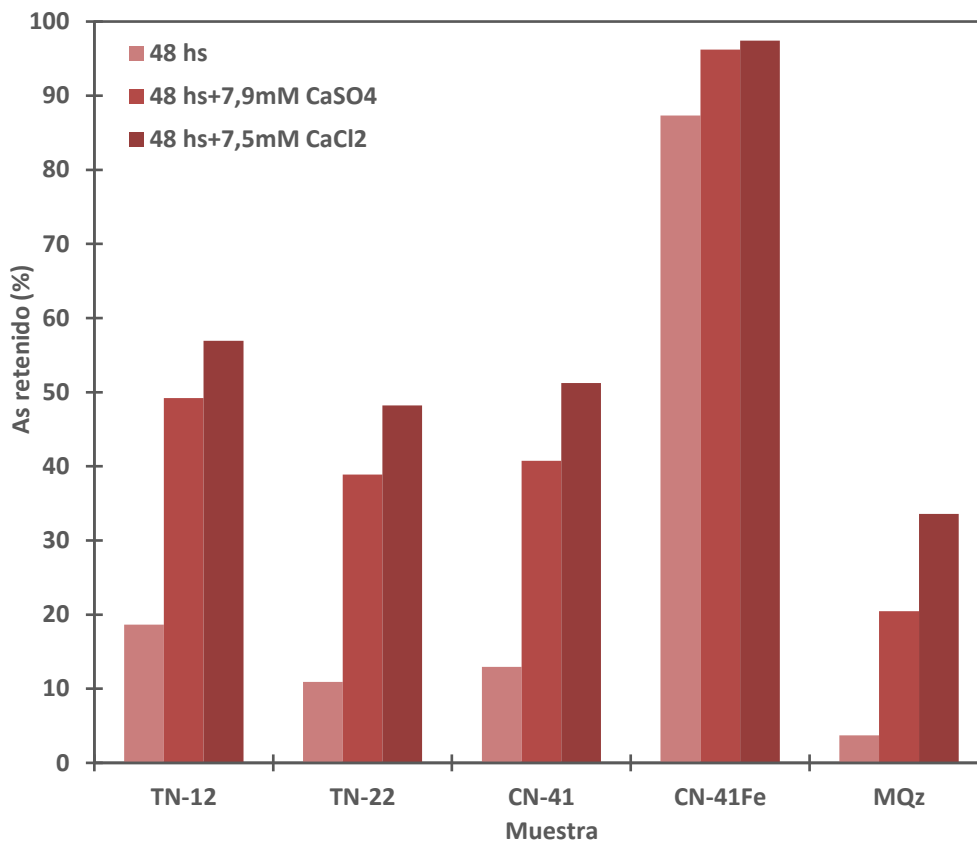


Figura 62. Porcentajes de As retenido en sólido al final de los experimentos batch.

### 1.23 Discusiones

Los resultados experimentales muestran que la adición de sales de Ca genera un descenso del pH del agua bicarbonatada, con variaciones máximas de hasta 0,3 unidades, siendo bastante menor a la variación calculada por Phreeqc en la simulación. El  $\text{CaCl}_2$  pareciera tener mayor efectividad que el  $\text{CaSO}_4$  para inducir el descenso del pH en muestras de loess sin carbonato. Por el contrario, la adición de  $\text{CaSO}_4$  ha logrado un mayor descenso del pH en las muestras que contienen calcita (TN-12 y TN-22).

La precipitación de  $\text{CaCO}_3$ , que puede retener As por adsorción o bien por sustitución, al generar un descenso del pH por la liberación de  $\text{H}^+$ , aumenta la carga superficial positiva en los (hidr)óxidos de Fe, favoreciendo la adsorción del  $\text{HAsO}_4^{2-}$  en ellos. Sumado a esto, no se descartaría la posibilidad de que este descenso de pH pudiera inducir la precipitación de arseniatos en estas condiciones. En un estudio realizado por Hernández-Bárceñas et al. (2017), utilizando soluciones con una relación  $\text{Ca/As} = 1,25$  y en condiciones de pH 7 y temperatura ambiente ( $22^\circ$ ), hicieron

precipitar arseniatos de Ca con al menos tres estequiometrías diferentes y han reconocido, a través de SEM y EDS, los hábitos y composición de los cristales precipitados.

La muestra MQz, como era de esperarse, obtuvo el menor porcentaje de As retenido, ya que el cuarzo posee limitada capacidad de adsorción de As. Sin embargo, en esta muestra, al no contener originalmente otros minerales, se pudo identificar que la precipitación de calcita se produjo por la adición de Ca en el sistema. Con la adición de  $\text{CaSO}_4$ , la muestra MQz logró retener un 20% de As, mientras que con  $\text{CaCl}_2$  la retención fue de un 34%, resultando ser más efectiva. Dicho esto, se pueden considerar dos posibilidades por las que el As ha quedado retenido durante la precipitación de calcita. La primera y más probable es que el As, en forma de arseniato, quede adsorbido por una calcita micrítica recientemente precipitada. Este proceso puede validarse con los estudios presentados por (Bia et al., 2019). Otra posibilidad sería que, durante la precipitación, el ion arseniato coprecipite sustituyendo al ion carbonato en la estructura de la calcita.

Por otro lado, las muestras naturales TN-12, TN-22 y CN-41 mejoraron la retención As no sólo debido a la precipitación de calcita. El leve descenso del pH generó un aumento de las cargas superficiales positivas en los hidróxidos de Fe de los sedimentos naturales, logrando mayor adsorción de As (Dixit & Hering, 2003).

## 1.24 Conclusiones

- ★ La adición de sales de Ca al agua del acuífero pampeano induce un leve descenso del pH registrándose un máximo de 0,35 unidades de pH en muestra de loess sin carbonato.
- ★ La retención de As se vió favorecida con la adición de Ca al sistema batch, ya que en todas las muestras ensayadas la capacidad de adsorción de As se duplicó.
- ★ La retención de As en las muestras naturales se debió mayormente a la precipitación de calcita, aunque también, el descenso del pH haya aumentado la adsorción de As en óxidos de Fe y no se descartaría la posibilidad de que hayan precipitado arseniatos.
- ★ La adición de Ca al sistema del acuífero pampeano no modificaría sustancialmente las condiciones hidroquímicas, sin embargo podría mejorar la retención de As en los sedimentos y disminuir su concentración en el agua subterránea.
- ★ En el contexto de la llanura pampeana, la presencia de niveles de tosca con altos contenidos de As reflejaría episodios en los que hubo un ingreso de Ca en el ambiente que pudo favorecer



la retención de As a través de la precipitación de carbonatos, dando lugar a la formación de estos espesos bancos carbonáticos.

Se comprobó a través de estas pruebas que las características hidroquímicas del acuífero pampeano de ser aguas del tipo bicarbonatadas sódicas y alcalinas sí condicionan la movilidad del As y los niveles de tosca típicamente presentes en la llanura chaco pampeana pueden constituir una fuente secundaria de As.

## Capítulo VII: Cinética de disolución

### 1.25 Antecedentes

Los experimentos de cinética de disolución de minerales permiten conocer la velocidad de disolución de un mineral bajo condiciones establecidas en laboratorio (por ejemplo, el estado de saturación de la solución con respecto al mineral disuelto). En base a los resultados obtenidos, es posible determinar la reactividad de un mineral en condiciones parecidas a las condiciones naturales (pH, temperatura, composición del agua, etc.). El alcance en las interpretaciones sobre cinética de disolución puede extenderse incluso a identificar la impronta que un mineral deposita en el agua subterránea en permanente contacto con éste. La composición química del agua subterránea depende de la composición del sedimento que la atraviesa.

En este caso en particular, se partió de la hipótesis de que el vidrio volcánico es la principal fuente de As, tal como lo mencionan Nicolli et al. (1989) y Smedley et al. (2002) en los primeros estudios sobre el origen del As en la llanura pampeana. El objetivo de los experimentos del presente trabajo es obtener la velocidad de liberación del As por parte del vidrio cuando éste se disuelve. La determinación de la tasa de disolución del vidrio permite calcular el aporte “in situ” de As al agua subterránea del acuífero Pampeano.

Comúnmente se cae en el error de confundir un experimento batch de lixiviación con un experimento de cinética de disolución. Al margen de tal confusión, ambas pruebas experimentales se abordan con el objetivo de descubrir el efecto de un material cualquiera al interactuar con un fluido a lo largo de un tiempo determinado. A continuación, se tratarán de describir las diferencias y los alcances de cada experimento.

Un experimento batch de lixiviación consiste en poner en contacto un sólido con una solución durante un tiempo determinado. La relación sólido/líquido suele ser igual o menor a 0,1, así, por medio de la agitación, se tiene por seguro que todas las partículas del sólido en suspensión tienen la posibilidad de reaccionar con el líquido. Los parámetros a tener en cuenta en este tipo de experimentos son el pH de la solución, su fuerza iónica, la temperatura a la que se lleva a cabo, el tiempo de agitación, la composición química inicial del sólido y del líquido y la superficie específica inicial del sólido. Pasado un tiempo de agitación, se colecta el líquido y se analizan los elementos químicos que el sólido haya liberado. Como resultado se obtienen las concentraciones de elementos

lixiviados por masa inicial de sólido y por un tiempo determinado, al cual se asume que el sólido y el líquido se hallan en equilibrio.

El experimento de cinética de disolución se lleva a cabo también poniendo en contacto un sólido con un líquido, y la primera diferencia técnica respecto al batch es que el líquido circula a través del sólido mediante un flujo continuo. El proceso se hace más complejo porque se suman parámetros que deben ser tenidos en consideración. Además de los mencionados anteriormente, el tiempo de residencia del líquido en contacto con el sólido y la velocidad del flujo son parámetros adicionales de gran importancia para el análisis de los resultados. El objetivo de estos experimentos es obtener un estado estacionario, que es el momento a partir del cual las concentraciones de elementos liberadas por el sólido se mantienen constantes. Es por ello que, en la cinética de disolución, el tiempo que dura el experimento no lo define el operador sino el propio experimento. Como resultado se obtienen velocidades y tasas de disolución de un sólido en particular. En el presente trabajo, se abordaron estos experimentos para resolver el interrogante de si la disolución del vidrio volcánico, contenido en el loess pampeano, es la fuente constante de liberación de As al agua subterránea.

Pueden mencionarse trabajos en diferentes lugares del mundo que pusieron en práctica estas pruebas y han logrado resolver una variedad de interrogantes como, por ejemplo, la estabilidad química y estructural de las arcillas industriales utilizadas para sellar reservorios de residuos (Cama et al., 2002). A nivel Argentina existen escasos antecedentes sobre pruebas de disolución de loess o cualquiera de sus componentes, para explicar las constantes contribuciones de elementos en las aguas subterráneas de la llanura chaco pampeana. Sin embargo, estos trabajos han contribuido en gran medida al entendimiento de la cinética del As, desde su liberación a partir de cenizas volcánicas actuales (Bia et al., 2015, 2022) hasta su liberación a partir del loess y toscas (Vital et al., 2018, 2019).

Lasaga, en el año 1984, publicó una síntesis teórica sobre cinética química en la interacción agua-roca, asentando todos los principios básicos a tener en cuenta para llevar a cabo pruebas experimentales de disolución. Hizo un análisis cuantitativo sobre la descripción de la meteorización y la alteración de las rocas.

Anbeek et al. (1994) llevaron a cabo experimentos de disolución de muestras naturales de feldespato (albita y microclino) y cuarzo, ambos componentes principales de depósitos glaciales con bajo grado de metamorfismo. Detectaron una relación entre el grado de meteorización de los

minerales con la densidad de microporos y mesoporos observados en las superficies minerales y que estos constituyen las superficies reactivas a la disolución. Obtuvieron velocidades de disolución para los elementos Na, Ca, Al, Si y K. La disolución generada durante la meteorización natural estaría determinada por los poros del feldespato.

En Cama et al. (2000) se estudió experimentalmente la velocidad de disolución de la esmectita, una arcilla muy utilizada en la industria como material sellante en cubetas de contención de residuos diversos. Con un pretratamiento de la esmectita, lograron obtener una disolución estequiométrica, basándose en las tasas de disolución, no sólo de Si, sino también de Al y Mg. Se dedujo que la disolución de arcillas es más lenta que la de otros silicatos como muscovita o albita, además de que no hay disolución preferencial entre las diferentes capas de arcilla. También fue descrita la cinética de disolución de la caolinita (Cama et al., 2000), analizando los efectos del pH ácido, la temperatura y los contenidos de Al y Si en solución, en condiciones lejanas al equilibrio. Se detectó que la velocidad de disolución en condiciones ácidas viene controlada por dos mecanismos independientes y paralelos: la adsorción de protones a la superficie mineral y una etapa de hidrólisis lenta. Los experimentos de flujo continuo que se desarrollarán en esta tesis están basados en la metodología descrita en este artículo, en la que los experimentos se llevaron a cabo en celdas de flujo sin agitación.

Cappelli et al. (2013) proponen las ventajas en técnicas que combinan microscopía con experimentos de flujo continuo en el estudio de la disolución de filosilicatos.

Otros trabajos como el de Oelkers & Gislason (2001) se han dedicado a estudiar velocidades de disolución en rocas basálticas, donde, a partir de las concentraciones de elementos obtenidas en el estado estacionario y sus relaciones estequiométricas, lograron determinar las fases minerales que se disuelven más rápido.

Rasmussen et al. (2011) estudiaron el control dinámico que ejercen el clima y la tectónica en la alteración de las plagioclasas para la formación de materia prima edáfica.

La disolución de plagioclasas y feldespatos, su dependencia con el pH y la temperatura fueron objeto de estudio en Crundwell (2015), utilizando herramientas de modelación. Sus resultados calculados fueron comparados con datos experimentales previos obtenidos por otros autores para plagioclasas de diferente composición y algunos feldespatos.

En el ámbito de la llanura chaco pampeana argentina, Vital et al. (2016) llevaron a cabo ensayos batch de lixiviación en muestras de zona no saturada de loess, loess con carbonato y tosca. Colocaron las muestras en contacto con agua ultrapura y dejaron agitar a diferentes tiempos hasta 10 h. Para cada tiempo midieron los parámetros pH, conductividad eléctrica, temperatura y alcalinidad. Observaron que la composición del agua varía si estuvo en contacto con loess, tosca ó mezcla, y también varía dependiendo del tiempo de contacto del agua con el sedimento. La tosca libera menos Ca porque rápidamente se sobresatura en  $\text{HCO}_3^-$  y precipita calcita. En cambio, el loess libera más Ca, proveniente de intercambio iónico, y al no tener  $\text{HCO}_3^-$ , puede mantener más Ca en solución. El mayor contenido de Na lo liberó el loess, por disolución de NaCl; la muestra mezcla también liberó Na, probablemente debido a la disolución de  $\text{CaCO}_3$  que libera Ca y este se intercambia con el Na en arcillas. La muestra de tosca liberó sulfato, proveniente del yeso ó mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) que aparece también en los niveles de tosca. El yeso también puede ser una fuente de Ca en las aguas. La muestra de tosca liberó mayor cantidad de F (coincide con bibliografía que durante la nucleación de  $\text{CaCO}_3$  el F precipita, por eso la tosca puede tener mucho F y cuanta más superficie específica tiene la tosca, mayor F tiene). El F que liberan las muestras de loess podrían deberse a la disolución del vidrio volcánico (Nicolli et al., 1989), también de la fluorapatita que puede aparecer como granos detríticos (Borgnino et al., 2013) o como pátinas cubriendo los vidrios volcánicos (Bia et al., 2020). La sílice disuelta en las muestras depende mucho de la superficie específica. La muestra mezcla liberó mayor cantidad de sílice. Hay similitudes entre lo que liberan las muestras y las concentraciones que tiene el agua subterránea, pero ninguna de las muestras puede explicar el contenido exacto de iones que tiene el agua subterránea. La química del acuífero Pampeano es resultado de procesos de disolución de todos los componentes al mismo tiempo y de una combinación de ritmos de reacciones.

Según Bia et al. (2015), el As se encuentra en la superficie de las trizas volcánicas bajo las formas III y V, como sulfuros y adsorbido a coberturas de óxidos de Fe, respectivamente. Al no encontrarse retenido en la estructura del vidrio, este As es potencialmente lábil, se desprende del vidrio antes de que éste se disuelva. En contraposición, menciona la presencia de un As estable contenido en la estructura del vidrio. En un trabajo posterior (Bia et al., 2017), a través de análisis K Edge XANES, se comprobó que el As (III) es la forma predominante en las cenizas volcánicas, presente como impureza dentro de su estructura amorfa. El As (V), que se encuentra en menor proporción, se asocia a zonaciones en las partículas de ceniza que han sido levemente meteorizadas.

Así es que en niveles de ceniza antiguos y en sedimentos loésicos, la totalidad de As se encuentra en su estado oxidado.

Sosa (2018), interpretó un modelo local de liberación de As por disolución de vidrio volcánico, en un perfil de suelos hidromórficos actuales. En los niveles más superficiales detectó reemplazo de vidrio por micrita, en el siguiente nivel más profundo el contenido de vidrio es nulo y en cambio se observan motas y nódulos de óxidos de Fe y Mn, con alto contenido de As.

Tal como se ha mencionado en capítulos anteriores, Vital et al. (2019) han logrado identificar, con pruebas cinéticas experimentales, los procesos de liberación de As a partir de carbonatos y a partir de loess.

El trabajo que se desarrolla en este capítulo de tesis fue compilado en un artículo académico, publicado en el mes de marzo del año 2022 por la revista *Applied Geochemistry* (Cacciabue et al., 2022).

## **1.26 Metodología**

### **1.26.1 Selección de muestras**

Las pruebas se llevaron a cabo sobre vidrio volcánico separado de una muestra de loess de la localidad de Bahía Blanca, cortesía de la Dra. Limbozzi, cuya tesis doctoral contiene estudios realizados sobre esta muestra (Limbozzi, 2011); otras muestras seleccionadas fueron cenizas volcánicas de erupciones recientes de los volcanes Chaitén (erupción 2008) y Puyehue-Cordón Cahulle (erupción 2011), también cortesía de la Dra. García. Estas cenizas también poseen análisis químicos y estudios previos (Bia et al., 2017b; Botto et al., 2013). Una cuarta muestra fue seleccionada de un nivel de cenizas intercalado en loess cuaternario de la localidad de Tres Arroyos. Con el objeto de desarrollar un análisis comparativo de resultados, fueron seleccionadas dos muestras de loess del pozo piloto de Tres Arroyos: TN-7 y CN-66. Salvando el tratamiento de separación del vidrio del loess de Bahía Blanca, el resto de las muestras se utilizaron en su estado natural íntegro, sin ningún proceso de molienda ni separación de una fase textural en particular.

### **1.26.2 Procedimiento experimental**

La logística y planificación de los experimentos de cinética de disolución fueron adaptadas de la metodología aplicada en Cama et al. (2000, 2002). Los experimentos, llamados de flujo continuo, consisten en hacer circular una solución (solución input) a velocidad de flujo constante a través de

una celda de reacción donde la muestra sólida se encuentra suspendida (Figura 63). El tiempo de contacto de la muestra con la solución, definido como tiempo de residencia, es el tiempo en el que se da la reacción de disolución y coincide con el tiempo que tarda la solución en renovarse completamente en el volumen de la celda. La velocidad de flujo ( $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) utilizada y el volumen de la celda (en este caso, 40 ml aproximadamente) marcan ese tiempo de residencia de la solución en la celda. El flujo continuo permite la renovación de la solución en contacto con la muestra, tratando de mantenerla lejos de la saturación/sobresaturación y del equilibrio de solutos, minimizando procesos de precipitación. Una vez que la solución logra atravesar todo el volumen de la celda, habiendo reaccionado con la muestra, se colecta una solución final (solución output) para ser analizada químicamente. De esta manera se determinan los elementos químicos que fueron liberados por disolución del sólido. Se utilizaron reactivos de alta calidad en laboratorio (Merck, Sigma-Aldrich) para la preparación de las soluciones de entrada, su ajuste del pH y de la fuerza iónica (Tabla 20).

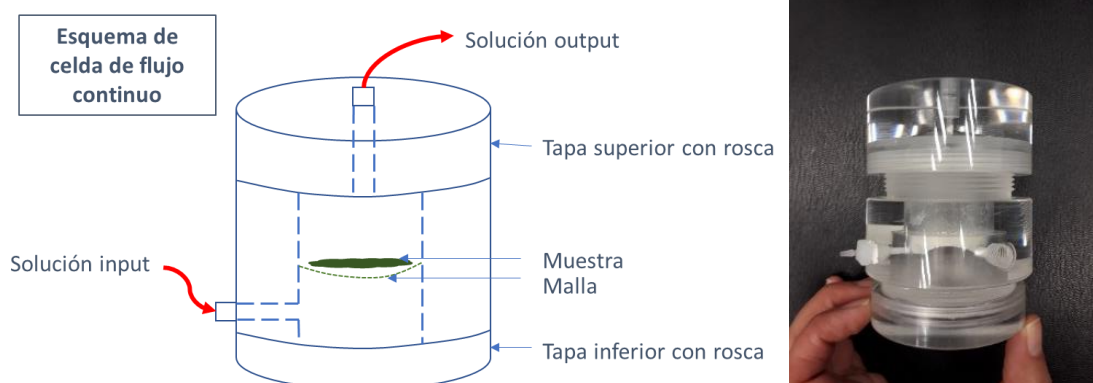


Figura 63 . Izq.: Esquema de la celda de flujo continuo, vista de frente. Der.: Imagen de la celda de flujo.

Tabla 20 . Soluciones input utilizadas en los experimentos.

Solución	Composición	pH inicial *	Referencias
2	$\text{KNO}_3$ 0,01 M, $\text{HNO}_3$ 0,01 M	2,08	Rozalén et al. 2009
2Na	$\text{NaNO}_3$ 0,01 M, $\text{HNO}_3$ 0,01 M	2,02	Este trabajo
4	$\text{KNO}_3$ 0,01 M, $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,001 M	3,82	Rozalén et al. 2009
6	$\text{KNO}_3$ 0,01 M	5,56	Rozalén et al. 2009
8	$\text{KNO}_3$ 0,01 M, $\text{KHCO}_3$ 0,0021 M	8,39	Rozalén et al. 2008
10	$\text{KNO}_3$ 0,01 M, $\text{KHCO}_3$ 0,0005 M, $\text{KCO}_3$ 0,0015 M	10,44	Rozalén et al. 2009
10Na	$\text{NaNO}_3$ 0,01 M, $\text{NaHCO}_3$ 0,0005 M, $\text{NaCO}_3$ 0,0015 M	10,43	Este trabajo
12	$\text{KOH}$ 0,005 M	11,67	Rozalén et al. 2009
12 Na	$\text{NaOH}$ 0,005 M	11,64	Este trabajo
* Valores promedio de pH			

Se pesaron 0,5 g de muestra para cada experimento. Se prepararon las celdas de flujo (material metacrilato): se coloca una malla (tela de carpa) que se ajusta con un anillo de manera que el espacio interno de la celda queda dividido en dos subespacios, el espacio inferior tiene por lo menos una abertura (conviene que sean dos) por la que ingresa la solución, este espacio se cierra con rosca (Figura 64). En el espacio superior, sobre la malla se coloca la muestra. Este se cierra con una tapa a rosca que tiene un orificio en el centro, por donde sale la solución luego de atravesar la muestra. Antes de cerrar la tapa se coloca sobre ella la membrana para filtrado de la muestra para el análisis químico (ICP-MS necesita filtrado con membrana de 0,02  $\mu\text{m}$ ), esta se ajusta con un filtro de plástico.

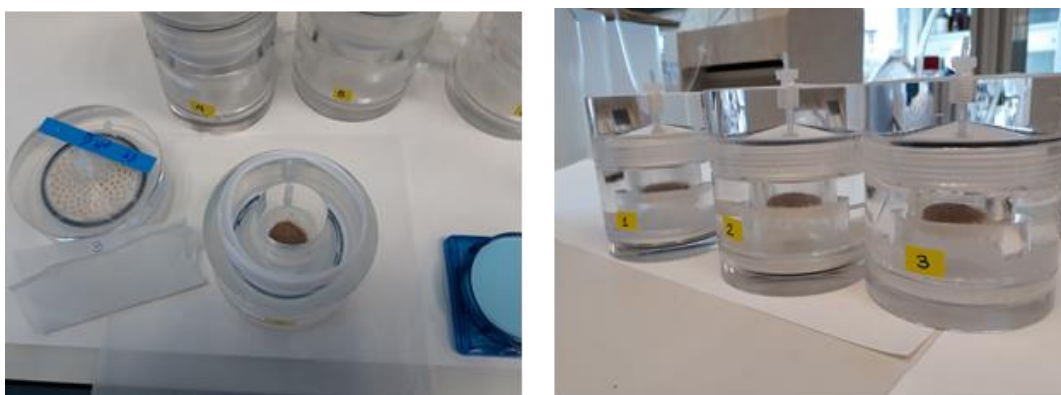


Figura 64 . Colocación de la muestra ya pesada sobre la malla interna de la celda. Celdas ya preparadas para conectarlas al flujo.

La bomba peristáltica se ajustó a 0,2 rpm con mangueras de diámetro 2,06 mm, de manera de obtener una velocidad de flujo entre 0,05 y 0,06  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  para obtener un tiempo de residencia entre 11 y 13 h.

Para acelerar el llenado de la celda, se inyectó con la solución deseada todo el espacio inferior de la celda y parte del superior, se cerró con la tapa superior e inmediatamente se conectó la manguera a la celda. Una vez colmatada la celda de solución, se comenzaron a coleccionar “soluciones de salida” del experimento cada 24 h aproximadamente, en botellas de 125 ml. Durante los fines de semana no se colectó muestra, por lo que se colocaron botellas de 250 ml. Una vez colectadas las botellas con la solución de salida, se pesaron en balanza y se midió el pH. La masa de solución pesada se dividió por el tiempo de recolección, de esta manera se obtuvieron y se controlaron las velocidades de flujo. El preparado de muestras de soluciones de salida para análisis consistió en colocar por duplicado 9900  $\mu\text{l}$  de solución en viales de 10 ml, acidificados con 100  $\mu\text{l}$  de  $\text{HNO}_3$  al



65%. Las soluciones iniciales también fueron muestreadas de la misma manera al momento en que se prepararon, controlando además el pH de las mismas.

En primer lugar, con la muestra de vidrio de Bahía Blanca, se llevaron a cabo tres experimentos de flujo continuo a pH 10 y temperaturas de 10 °C, 25 °C y 50 °C (Figura 65) para determinar la dependencia de la temperatura en la velocidad de disolución del vidrio, para luego utilizar la ecuación de Arrhenius.



Figura 65 . Imágenes de las celdas Flow through para las pruebas de disolución a diferentes temperaturas. Izq.: celda en baño de 10 °C Der.: celda en baño de 50 °C.

Luego, para la misma muestra, se realizaron seis experimentos con soluciones a diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8, 10 y 12) para determinar la dependencia de la disolución del vidrio con el pH (Figura 66).

Para comparar la disolución del vidrio con la de cenizas actuales se montaron tres experimentos más a pH 10 con las cenizas volcánicas actuales (Puyehue 2011 y Chaitén 2008) y la muestra de ceniza de Tres Arroyos. Con las muestras de loess, TN-7 y CN-66, se montaron dos experimentos de cinética por cada una, uno a pH 2 y otro a pH básico (pH = 12 para TN-7 y pH = 10 para CN-66), con el fin de obtener datos comparativos con los del vidrio de Bahía Blanca.

Se determinó el área específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) mediante el método BET (Brunauer et al., 1938) y se observó la morfología a través de imágenes SEM de cada muestra, antes y después del experimento, para identificar cambios en la superficie de las partículas.

La composición química de elementos mayoritarios de las soluciones input y output se midió con un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado (ICP-AES) modelo Perkin Elmer Optima 8300. Los límites de detección para Ca, S, Al, Mg, K, Si, Na y P fueron  $1,25 \times 10^{-6}$ ,  $1,56 \times 10^{-5}$ ,  $3,7 \times 10^{-6}$ ,  $8,23 \times 10^{-7}$ ,  $1,28 \times 10^{-5}$ ,  $7,12 \times 10^{-6}$ ,  $2,17 \times 10^{-5}$  and  $1,61 \times 10^{-5}$ , en unidades  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,

respectivamente. Para la medición de elementos traza se utilizó un espectrómetro de emisión de masas con plasma acoplado (ICP-MS) modelo Perkin Elmer 350 D. Los elementos medidos fueron Ti, Zn, As, Th, Sr, Se, Mo, V y U, y los límites de detección fueron  $2.89 \times 10^{-7}$ ,  $3.06 \times 10^{-7}$ ,  $6.67 \times 10^{-7}$ ,  $8.62 \times 10^{-8}$ ,  $2.28 \times 10^{-7}$ ,  $1.27 \times 10^{-7}$ ,  $1.04 \times 10^{-7}$ ,  $1.96 \times 10^{-7}$  and  $8.40 \times 10^{-9}$ , en unidades  $\text{mol.l}^{-1}$ , respectivamente. Se estima que el error en las mediciones fue alrededor de un 3%.

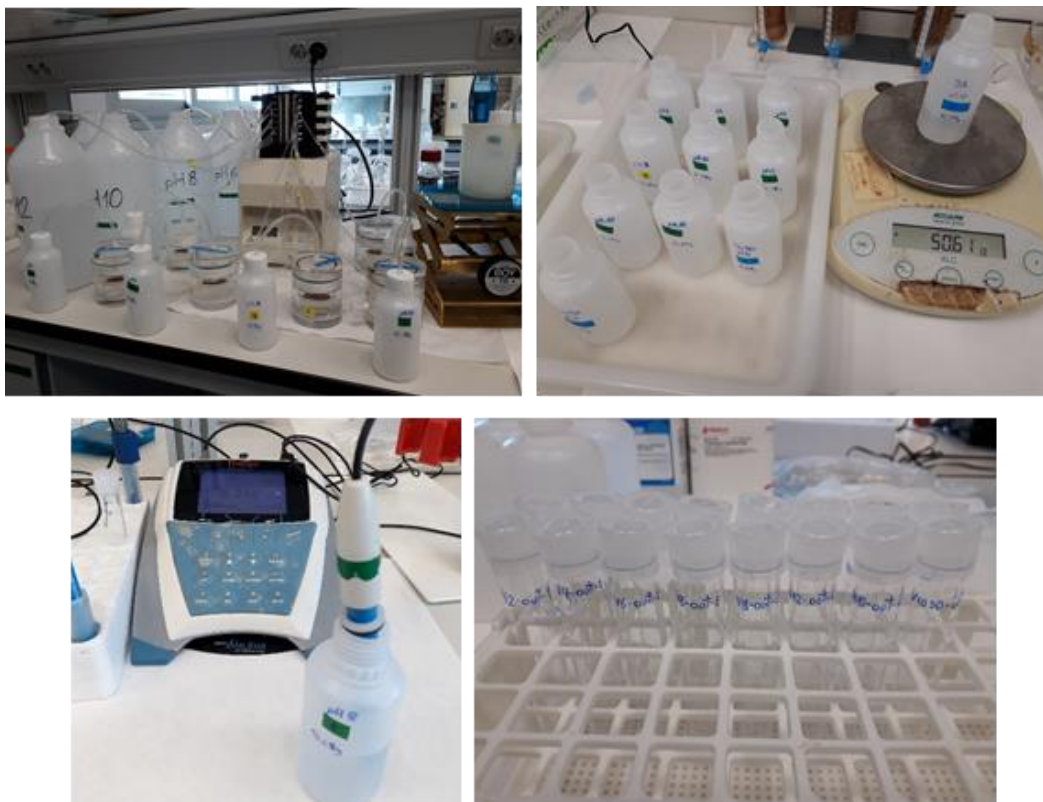


Figura 66 . Sistema de experimentos Flow through en funcionamiento. Pesado de las soluciones output. Medición de pH de cada solución output. Toma de muestras para análisis químicos.

El pH de las soluciones input y output se midió utilizando un electrodo Crison pH ( $\pm 0.02$  unidades de pH) a temperatura ambiente ( $22 \pm 3$  °C).

## 1.27 Resultados

### 1.27.1 Caracterización de las muestras

La caracterización de las muestras de este estudio se ha realizado mediante difracción de Rayos X de polvo (DRX) y análisis Rietveld, medida del área específica (BET) y observación de los granos con microscopía electrónica y análisis de elementos (SEM-EDS). La caracterización se ha llevado a cabo con las muestras no reaccionadas (antes de los experimentos) y muestras reaccionadas en los experimentos. Las muestras corresponden a trizas de vidrio separadas

manualmente del loess de Bahía Blanca, cenizas volcánicas de Puyehue, de Chaitén y de Tres Arroyos y muestras de loess CN-66 y loess TN-7. El tamaño de los granos de estas muestras varía entre 10 y 1500  $\mu\text{m}$ .

En trabajos de investigación anteriores, se realizó la caracterización de muestras similares: Botto et al. (2013) caracterizó la ceniza de Puyehue mediante SEM. Bia et al. (2015) hizo una descripción composicional y mineralógica de las cenizas de Chaitén y Puyehue. A partir de estos trabajos, se sabe que los loess y las cenizas contienen fases cristalinas y fases vítreas.

### Difracción de rayos X

Los difractogramas de las muestras de vidrio de Bahía Blanca y de cenizas no reaccionadas muestran la presencia de cuarzo y plagioclasa como fases cristalinas (Figura 67). Hay que remarcar que la determinación del tipo de plagioclasa es aproximada, por ello se infiere sólo si predominan la fase sódica (Ca-albita) ó cálcica (Na-anortita) en la composición de la solución sólida. Para el caso de las muestras de vidrio de Bahía Blanca (Figura 67) la plagioclasa identificada fue andesina, mientras que para las muestras de ceniza de Tres Arroyos (Figura 68), Chaitén (Figura 69) y Puyehue (Figura 70) se determinó albita desordenada. De las cuatro muestras de ceniza volcánica, sólo en la de Chaitén se detectó feldespatos potásico bajo la composición de microclino. Como se comenta después, la relación Al/Si estimada durante la disolución será utilizada para determinar el tipo de plagioclasa (e.g. andesina, oligoclasa). En los difractogramas de las muestras de loess se identificaron otros minerales como calcita, fluorita, muscovita, clinocloro y montmorillonita (TN-7, Figura 71) incluso actinolita en la muestra CN-66 (Figura 72).

En las muestras se añadió una cantidad determinada de fluorita (CaF) como referencia para la estimación del contenido en peso de las fases cristalinas y del material amorfo mediante el análisis de Rietveld (Tabla 21). En el vidrio de Bahía Blanca y en las cenizas Chaitén y de Tres Arroyos predominan las fases cristalinas, mientras que, en la ceniza de Puyehue, predomina el material amorfo vítreo. En cuanto a los loess, en la muestra TN-7 predomina Ca-albita (fase cristalina) respecto al cuarzo y a la fase amorfa, y la presencia de calcita es de un 26 % (Tabla 21). En la muestra CN-66, la fase amorfa predomina y la presencia de calcita es, en cambio, menor. En todas las muestras, la fase cristalina predominante es la plagioclasa (32-65 %). Las trizas de vidrio de Bahía Blanca muestran mayor porcentaje de cuarzo con respecto a las cenizas (28 %). La ceniza de Puyehue posee el mayor contenido de fase amorfa (65 %), duplicando el porcentaje respecto al resto de las muestras. Aunque los análisis de SEM-EDS mostraron la presencia de Fe y Mg, en los difractogramas

no se detectaron silicatos ferromagnesianos ni óxidos de hierro. Si los hay, se estima que su contenido en peso sería inferior a 3 %.

Tabla 21. Contenido en peso (wt%) de las fases cristalinas y amorfas de las muestras sin reaccionar del vidrio de Bahía Blanca, de las cenizas volcánicas de Puyehue, Chaitén y Tres Arroyos y loess TN-7 y CN-66.

Muestra	% Cuarzo	% Andesina	% Amorfo	% Calcita	% Albita	% Muscovita
Bahía Blanca	28	48	24	-	-	-
Puyehue	3	32	65	-	-	-
Chaitén	13	65	22	-	-	-
Ts As	12	60	28	-	-	-
TN7	11	-	16	26	46	0,9
CN66	9	-	49	1	40	1

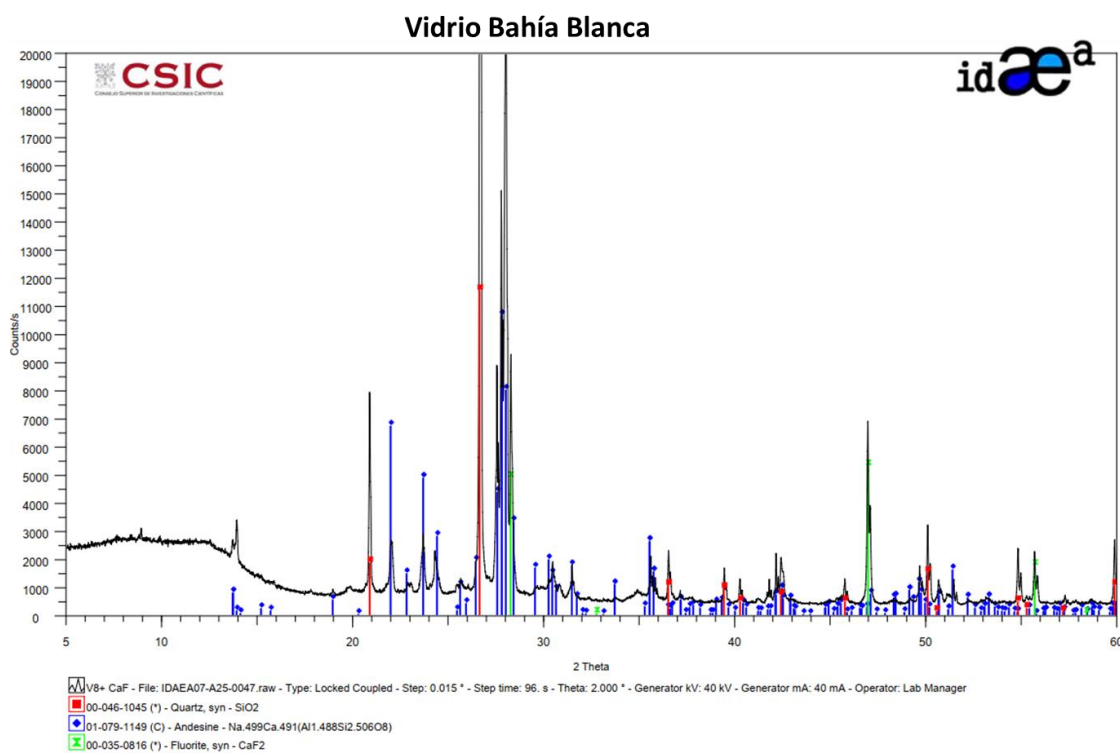


Figura 67. Difractograma de polvo de la muestra de vidrio de Bahía Blanca.

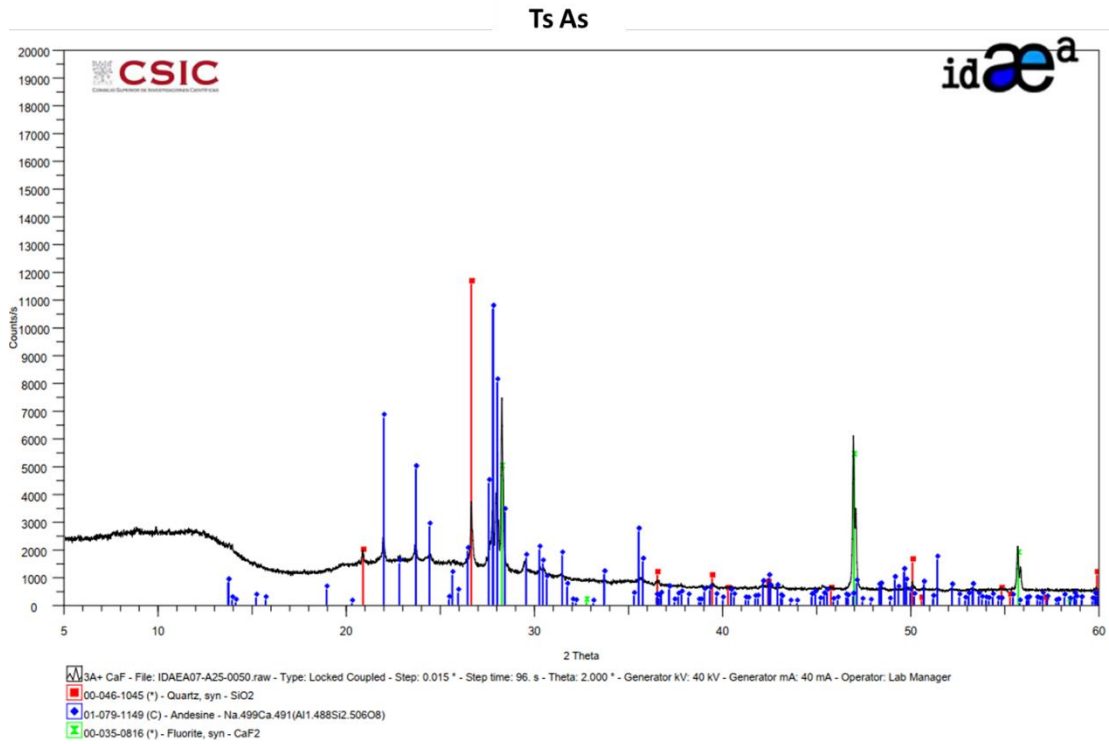


Figura 68. Difractograma de polvo de la muestra de ceniza de Tres Arroyos.

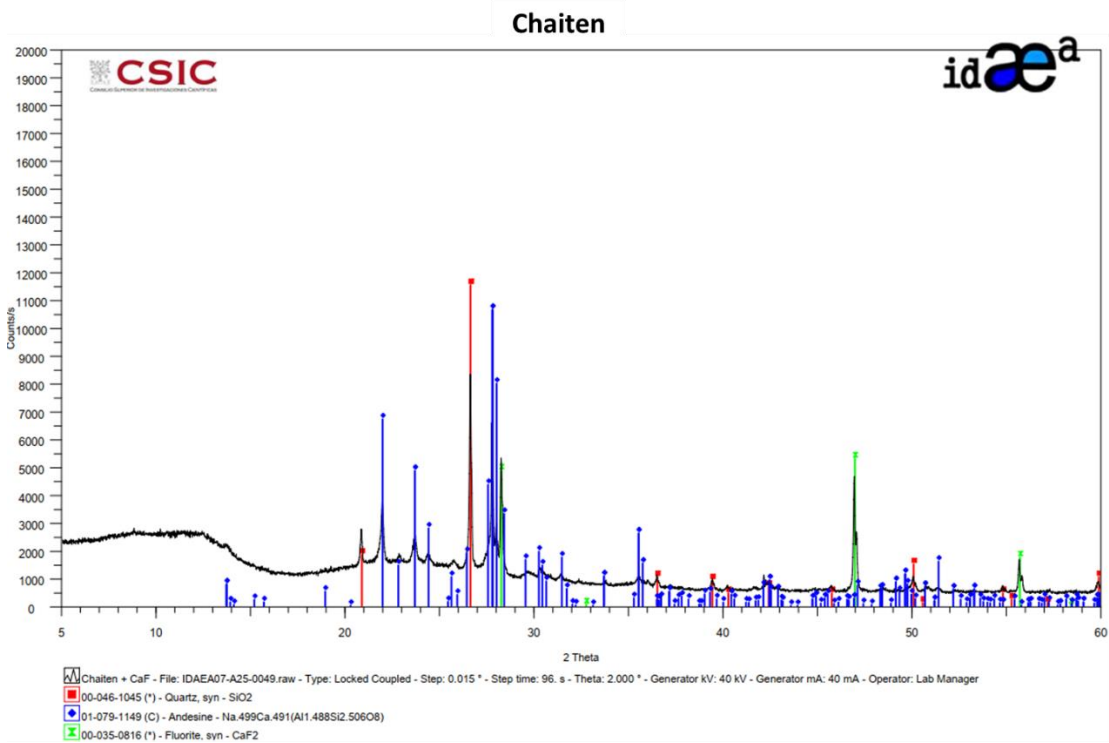


Figura 69. Difractograma de polvo de la muestra de ceniza de Chaitén.

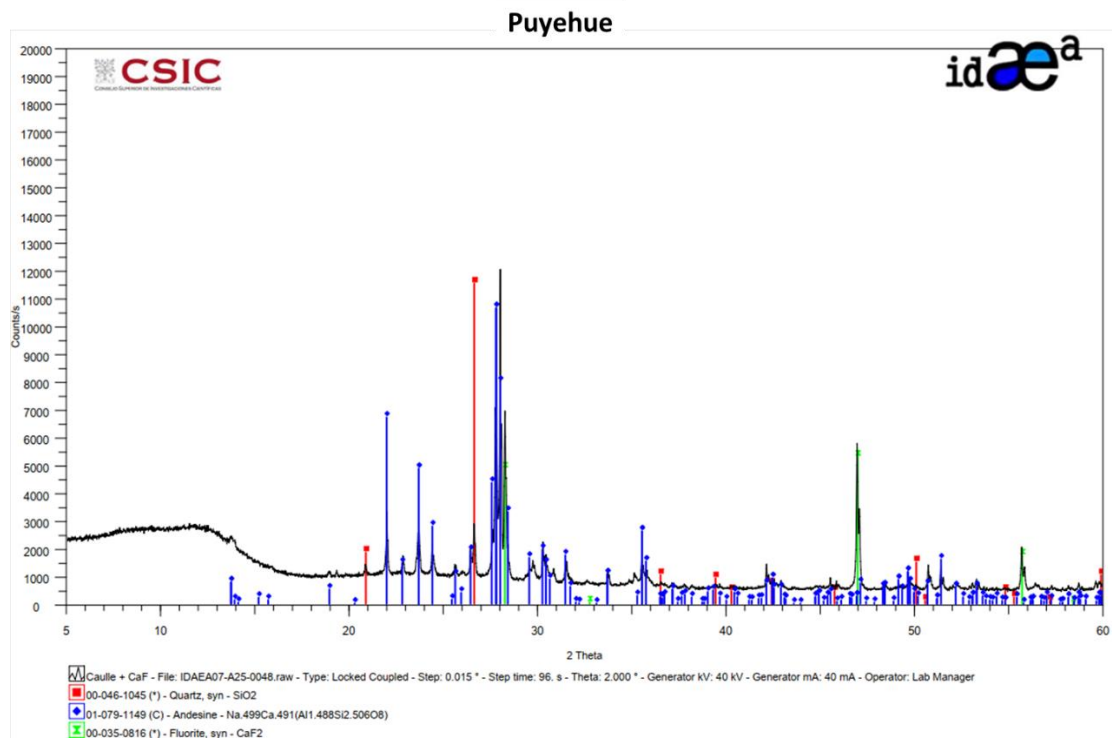


Figura 70. Difractograma de polvo de la muestra de ceniza de Puyehue.

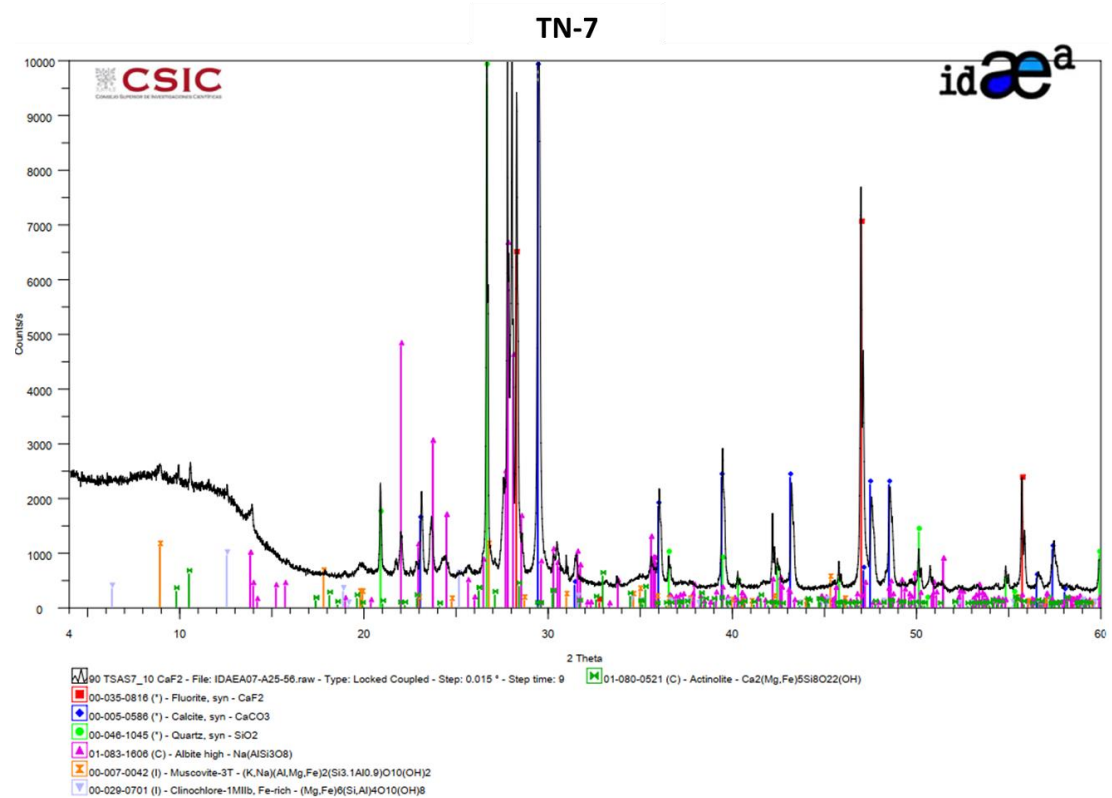
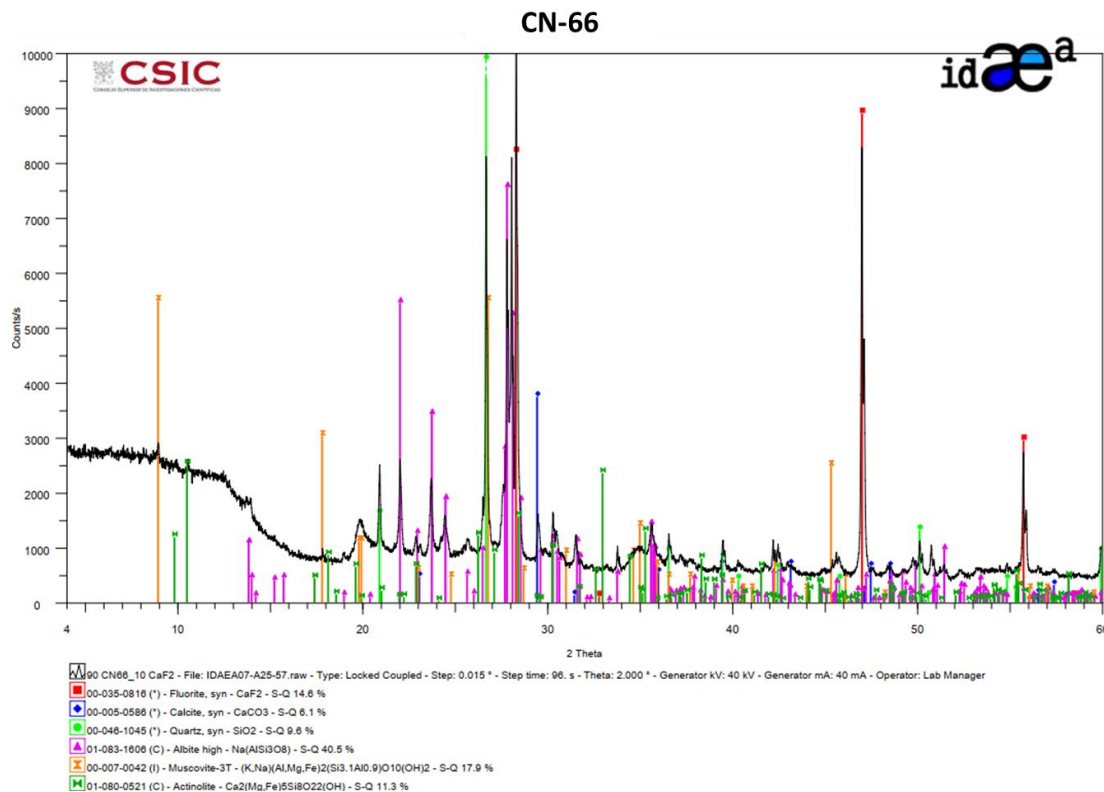


Figura 71. Difractograma de polvo de la muestra TN-7.



*Figura 72. Difractograma de polvo de la muestra CN-66.*

### Área superficial específica BET

En la Tabla 22 se muestran los valores del área superficial de las muestras antes y después de los experimentos cinéticos. El valor BET de las muestras sin reaccionar del vidrio de Bahía Blanca y de las cenizas de Puyehue y de Chaiten está entre 0,9 y 1,7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Para la ceniza de Tres Arroyos se obtuvo un valor de 4,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y para los loess TN-7 y CN-66 se obtuvo 8,03 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y 17,70 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Las muestras reaccionadas muestran valores BET distintos. El valor del vidrio de Bahía Blanca ha aumentado un orden de magnitud aproximadamente en todos los experimentos (pH ácido y básico). En las cenizas de Puyehue y de Chaitén, el valor se ha mantenido prácticamente igual. El de Tres Arroyos ha disminuido a la mitad. Las observaciones de los granos mediante SEM (siguiente subsección) no muestran variaciones en el tamaño de los granos, ni de su morfología, ni de la superficie. Así pues, las variaciones del área superficial de los granos durante los experimentos no se pueden atribuir a un cambio físico significativo. Cama et al. (2002) ya observaron este tipo de variaciones en el área BET en aluminosilicatos (caolinita y esmectita) en experimentos de flujo continuo con agitación. Estas variaciones se atribuyeron al cambio de tamaño de grano producido por abrasión de los granos en contacto con el agitador magnético usado para homogeneizar la

suspensión. Ya que en el presente estudio los experimentos se llevaron a cabo sin agitación para evitar este efecto, la variación del área BET observada no es atribuible a un cambio físico, sino a un posible aumento de la rugosidad por ataque químico superficial de las partículas.

Tabla 22. Condiciones experimentales (temperatura, duración y velocidad de flujo) y valores de pH y área BET al inicio y al final de los experimentos.

experimento	T	duración	caudal	masa		pH		área BET	
				inicial	final*	inicial	estado estacionario	inicial	final
	C	(h)	(ml.min <sup>-1</sup> )	(g)				(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	
<b>v Bahía Blanca</b>									
v-K-pH2	23	1196	0,052	0,500	0,492	2,05	2,06	1,68 ± 0,16	14,27
v-Na-pH2	23	1500	0,041	0,501	0,488	2,09	2,09	1,68 ± 0,16	17,85
v-K-pH4	23	1196	0,058	0,500	0,498	3,85	3,78	1,68 ± 0,16	9,43
v-K-pH6	23	1196	0,053	0,500	0,499	5,49	5,33	1,68 ± 0,16	10,24
v-K-pH8	23	1058	0,058	0,500	0,495	8,43	8,27	1,68 ± 0,16	13,90
v-K-pH10	23	1196	0,053	0,495	0,488	10,42	10,09	1,68 ± 0,16	12,98
v-Na-pH10	23	1391	0,058	0,501	0,493	10,53	10,40	1,68 ± 0,16	10,22
v-K-pH12	23	1196	0,056	0,495	0,493	11,58	11,37	1,68 ± 0,16	13,00
v-Na-pH12	23	1391	0,059	0,501	0,488	11,88	11,91	1,68 ± 0,16	7,51
v-K-pH10-10 <sup>e</sup>	10	1197	0,052	0,495	0,490	10,44	9,80	1,68 ± 0,16	12,31
v-K-pH10-50 <sup>e</sup>	50	1196	0,057	0,497	0,486	10,42	9,75	1,68 ± 0,16	12,12
<b>cenizas</b>									
Chaiten-K-pH10	23	1050	0,055	0,501	0,498	10,42	9,84	0,90 ± 0,11	0,77
Chaiten-Na-pH10	23	1391	0,057	0,503	0,497	10,51	10,41	0,90 ± 0,11	0,82
Puyehue-K-pH10	23	1049	0,057	0,506	0,503	10,42	9,97	0,89 ± 0,10	1,24
Puyehue-Na-pH10	23	1391	0,051	0,501	0,497	10,41	10,42	0,89 ± 0,10	0,97
3A-K-pH10	23	1050	0,049	0,504	0,501	10,42	9,82	4,15 ± 0,40	7,60
3A-Na-pH10	23	1391	0,068	0,501	0,494	10,52	10,36	4,15 ± 0,40	6,92
<b>loess</b>									
TN7-Na-pH2	23	1052	0,035	0,501	0,491	2,11	2,12	8,03 ± 0,80	26,07
TN7-Na-pH12	23	1367	0,061	0,501	0,478	11,87	11,95	8,03 ± 0,80	14,77
CN66-Na-pH2	23	1603	0,039	0,501	0,463	2,06	2,08	17,70 ± 1,80	71,22
CN66-Na-pH12	23	1075	0,057	0,501	0,494	10,57	10,43	17,70 ± 1,80	35,49

## SEM-EDS

Las imágenes SEM confirman que, en las trizas de vidrio de Bahía Blanca, el tamaño de grano varía entre 100 y 500  $\mu\text{m}$  (Figura 73). Algunos granos tienen aspecto esponjoso con cavidades tubulares, mientras que otros presentan un aspecto macizo. En general, se observan bordes de partículas redondeados (desgaste por abrasión física). Los análisis EDS detectan Si, Al, Ca, Na, K, Mg, Fe y Ti en la mayoría de los granos. Escasamente, se observan partículas más reflectivas, en imagen retrodispersada, en las que se detectan W y Fe. En las muestras reaccionadas a pH = 10, no se aprecian diferencias en la morfología y tamaño de los granos, ni tampoco en la composición.



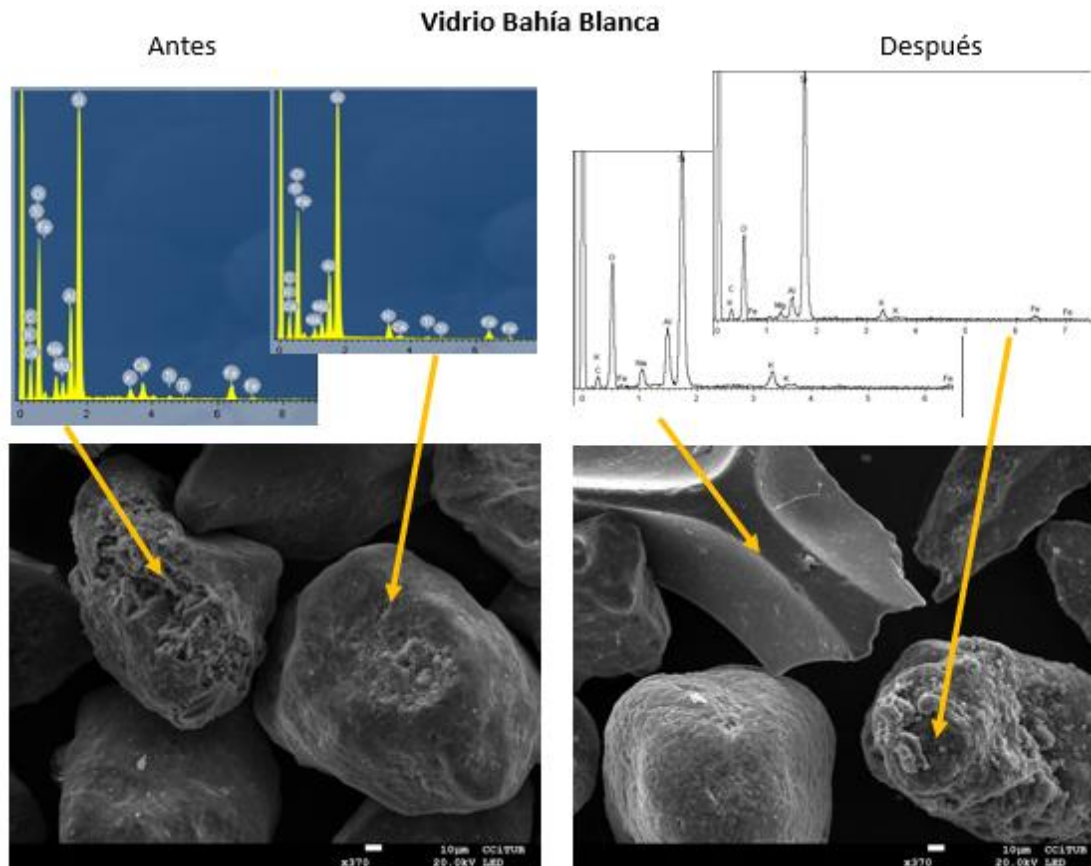


Figura 73. Imágenes SEM y espectros EDS del vidrio de Bahía Blanca: antes y después del experimento a pH = 10.

En la muestra de ceniza volcánica del Chaitén, se observan dos tamaños de grano: un 85% de granos menores a 10  $\mu\text{m}$ , y un 15% (calculado visualmente en el microscopio) que supera las 300  $\mu\text{m}$  (Figura 74). En todos los granos se detecta Si, Al, Ca, K, Na, Mg y Fe. En los granos mayores de aspecto esponjoso se observan cavidades esferoidales atribuibles a la presencia de burbujas de gases en su formación. En imágenes retrodispersadas se observan algunos granos con alta reflectividad, unos se atribuyen a pirita (Fe y S) y otros a óxidos de Fe (magnetita, ferrihidrita). Puesto que no fueron detectados por DRX, su contenido en peso debe ser menor a 3 %. Después del experimento a pH = 10, la menor presencia de granos finos indica la disolución de éstos. No se observan diferencias composicionales con respecto a la muestra no reaccionada.

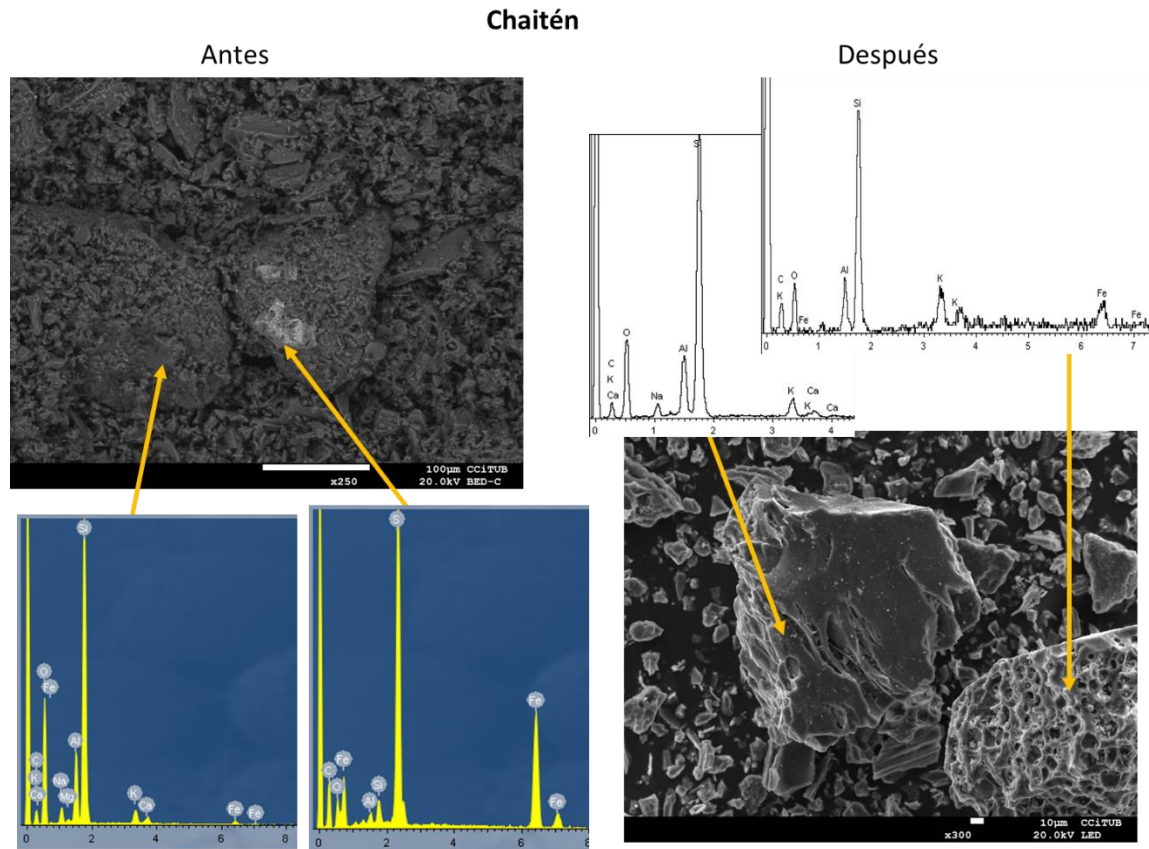


Figura 74 Imágenes SEM y espectros EDS de la ceniza de Chaitén: antes y después del experimento a pH = 10.

En la muestra de ceniza de Puyehue, los granos tienen tamaños entre 300 y 1500 µm (Figura 75). En general, los granos tienen bordes angulosos y se pueden diferenciar unos con aspecto macizo y otros con aspecto vesicular (tipo esponjas). En todos se detecta Si, Al, Ca, K, Fe y Mg. En granos aislados, se observan partículas de óxidos de Fe y Mn donde se detecta V. En la muestra reaccionada a pH 10, se observa la desaparición de los granos más finos (disolución). Se ha observado un grano con morfología prismática, que por composición (Al, Si, Na y Ca), podría atribuirse a un cristal de plagioclasa.

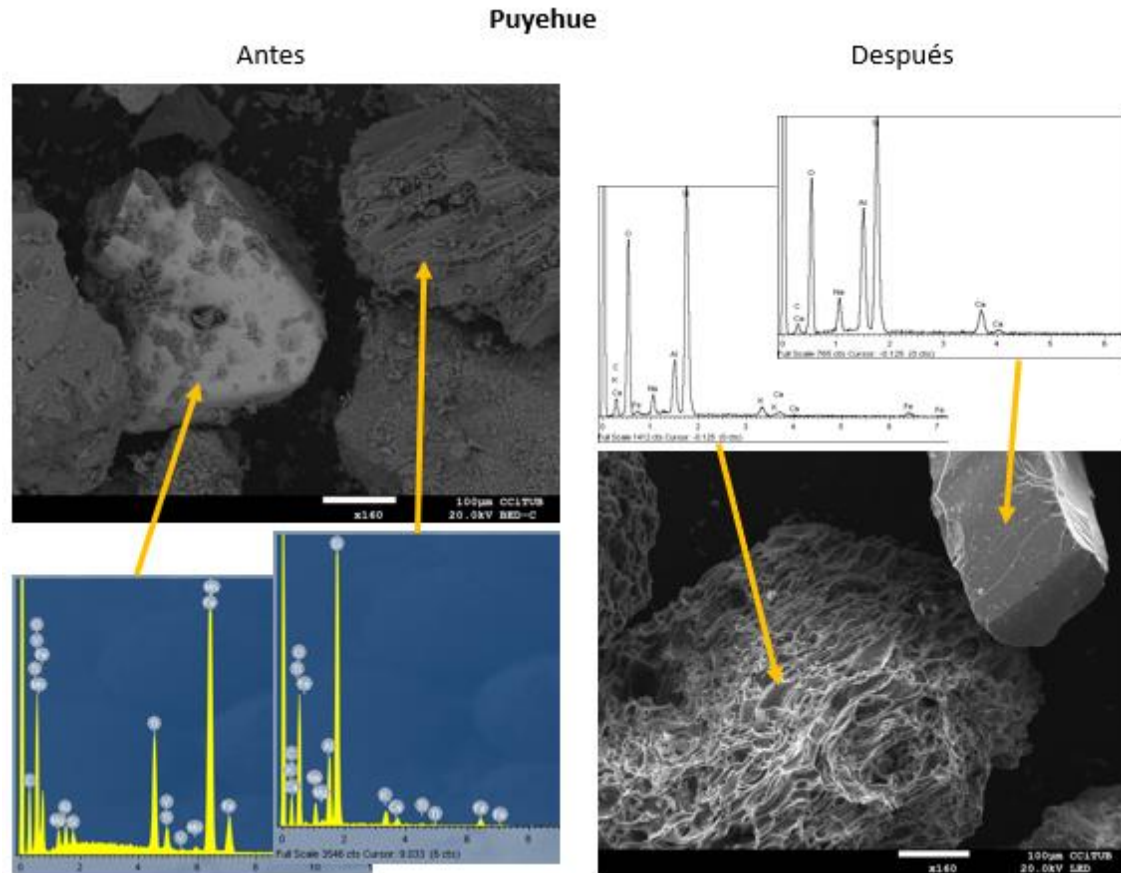


Figura 75. Imágenes SEM y espectros EDS de la ceniza de Puyehue: antes y después del experimento a pH = 10.

En las muestras de ceniza de Tres Arroyos, el tamaño de los granos es de unos 200  $\mu\text{m}$  (Figura 76), aunque se observa la presencia de micro granos ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ). Se observan algunos con formas concoides y otros con aspecto esponjoso. En imágenes retrodispersadas se observan esporádicamente óxidos de Fe y Mn. En los espectros EDS aparece Al, Si, Mg, Na, K y Fe, siendo los picos de K más altos que en las muestras anteriores. En los granos de morfología concoide se observa esta variedad composicional más que en los granos esponjosos. Podría deberse a que son agregados minerales. En la muestra reaccionada a pH = 10 no se observan diferencias en tamaño de grano ni de morfología con respecto a la muestra no reaccionada. Y pareciera que el contenido de micro granos ha disminuido, posiblemente por disolución de los mismos.

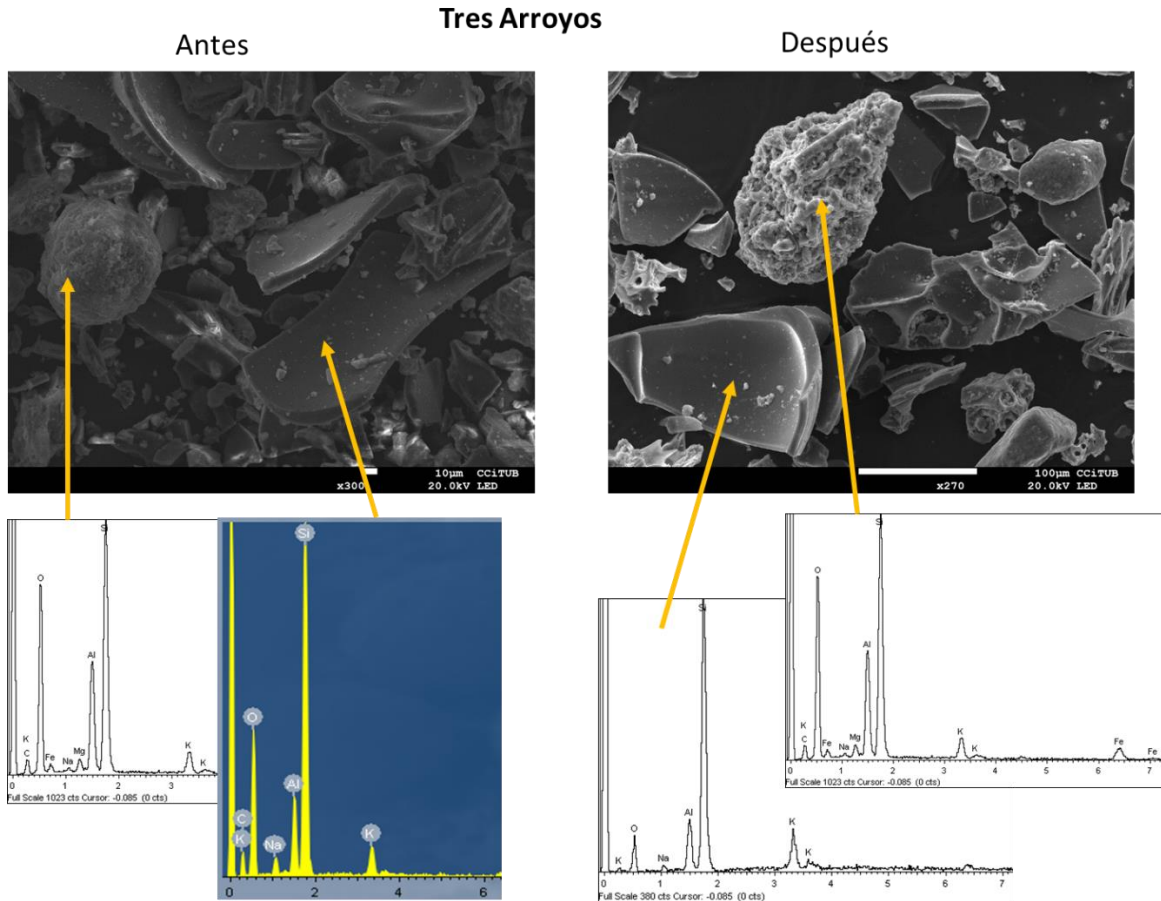


Figura 76. Imágenes SEM y espectros dispersivos de la ceniza de Tres Arroyos: antes y después del experimento a pH = 10.

En las muestras de loess (TN-7 y CN-66), aproximadamente el 65% de las partículas tienen un tamaño alrededor de 200 µm (Figura 77, Figura 78), el resto corresponde a micropartículas que no superan las 10 micras, lo que sugiere una textura bimodal. Se observan diferencias morfológicas, algunas partículas parecen estar formadas por agregados particulares con superficies rugosas o irregulares, cuya composición es variada. Otras partículas presentan superficies lisas con forma prismática o tabular y bordes redondeados que, según los espectros dispersivos corresponderían a cristales de plagioclasas, con picos bien marcados de Si-Al-Na-Ca (Figura 77). Otras partículas poseen aspecto vitreo (bordes afilados) (Figura 78). En las imágenes retrodispersadas se observa la escasa presencia de óxidos de Mn en la muestra CN-66 (Figura 78) y óxidos de Fe y Ti en la TN-7 (Figura 77). La morfología dentada de los cristales de calcita en la muestra TN-7 es muy característica (Figura 77).

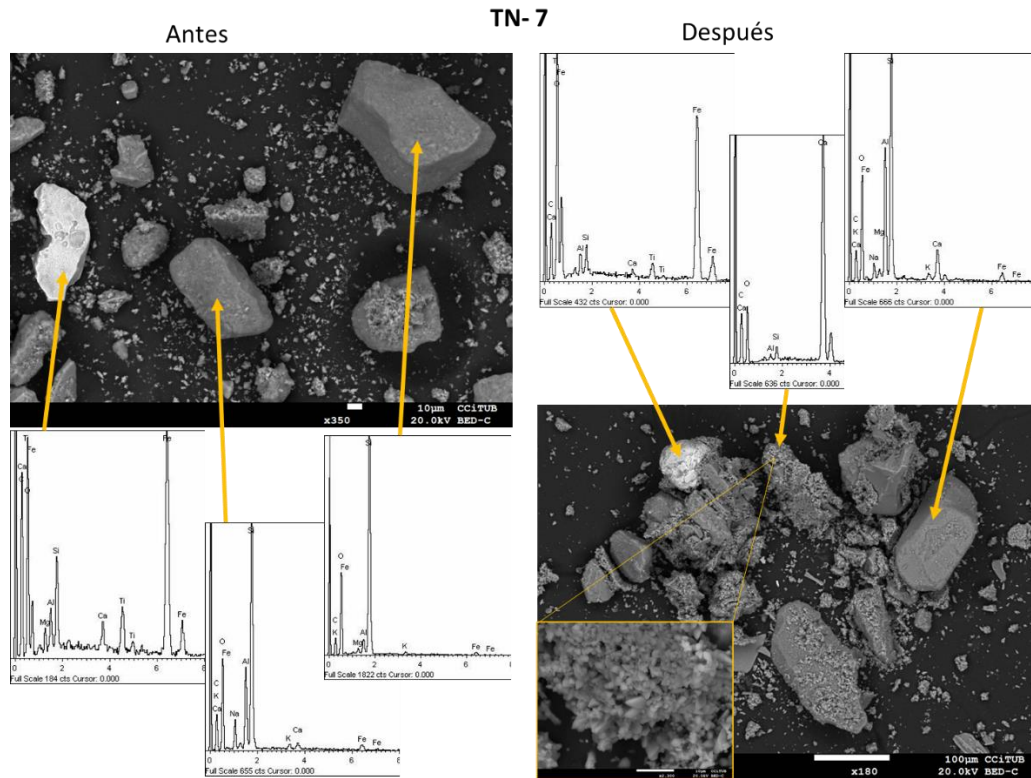


Figura 77. Imágenes SEM y espectros dispersivos del loess TN7: antes y después del experimento a pH = 10.

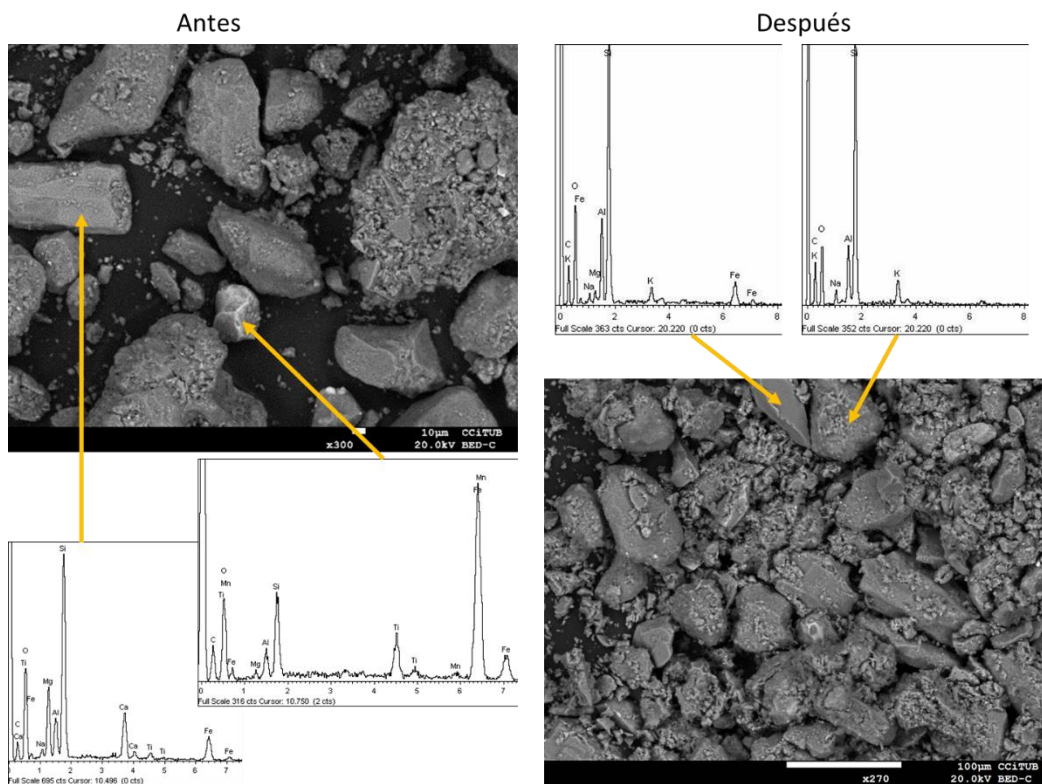


Figura 78. Imágenes SEM y espectros dispersivos del loess CN66: antes y después del experimento a pH = 10.

### 1.22.2 Experimentos de flujo continuo

Los experimentos de flujo continuo tuvieron una duración de aproximadamente 1000-1500 horas (Tabla 22). Se monitoreó la variación temporal de la composición química de la solución de salida mediante el análisis de las concentraciones de los elementos mayoritarios Si, Al, Na, Ca y K (Tabla 23). También se controló la variación de As con el tiempo. En los experimentos de flujo continuo, la variación temporal de la composición de la solución suele llegar al estado estacionario, etapa en la cual las concentraciones de los elementos son constantes a través del tiempo. En este estudio, con las muestras utilizadas, el estado estacionario se alcanzó a las 400-500 horas aproximadamente y se obtuvieron las concentraciones de los elementos analizados y sus relaciones estequiométricas (Figs. 64 a 74). Como se muestra a continuación, la variación temporal de las concentraciones de los elementos (Si, Al, Na, Ca, K y As) ha servido para identificar las reacciones que tienen lugar durante la disolución de las muestras. A partir de la concentración inicial de Si (0-50 h) se estimó la velocidad de disolución de la fase amorfa. Con los valores de la concentración de Si en estado estacionario, se calcularon las velocidades de disolución de la fase cristalina por medio de la ecuación (1)

$$R = -\frac{q}{A}(C_{out} - C_{inp}) \quad (1)$$

donde  $R$  es la velocidad de disolución ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $q$  es el volumen de solución por unidad de tiempo ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $A$  es el área superficial reactiva ( $\text{m}^2$ ) y  $C$  son las concentraciones de Si ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) al inicio ( $inp$ ) y al final ( $out$ ) del experimento.

Las velocidades de disolución obtenidas para todos los experimentos, con ambas soluciones electrolíticas se presentan en la Tabla 25. En una primera serie, se utilizó solución de  $\text{KNO}_3$  (K sol) para observar la variación en el aporte de Na de las muestras, por lo tanto, dichos experimentos no poseen datos de K en solución. En la segunda serie, usando  $\text{NaNO}_3$  (Na sol) como electrolito, se pudo observar la variación en el aporte de K.

Tabla 23 . Concentraciones de Si, Al, Na, K, Ca y As obtenidas para el estado estacionario alcanzado en los experimentos.

experimento	[Si]	[Al]	[Na]	[K]	[Ca]	[Mg]	[As]
	estado estacionario ( $\mu\text{M}$ )						
<b>v Bahía Blanca</b>							
v-K-pH2	25,58	11,44	2,68	**	1,88	5,48	0,0013
v-Na-pH2	29,37	12,96	**	15,90	3,29	15,74	0,0022
v-K-pH4	4,27	0,54	2,11	**	0,84	1,58	0,0010
v-K-pH6	4,07	0,39	4,48	**	0,60	2,09	0,0007
v-K-pH8	13,08	0,45	3,89	**	0,04	1,09	0,0007
v-K-pH10	8,51	0,99	4,61	**	0,14	1,21	0,0009
v-Na-pH10	6,45	1,36	**	3,09	0,02	1,46	0,0082
v-K-pH12	17,02	2,62	5,06	**	0,00	1,09	0,0009
v-Na-pH12	14,22	3,17	**	2,55	0,04	0,24	0,0012
v-K-pH10-10 <sup>o</sup>	8,01	0,49	3,21	**	0,20	0,61	0,0008
v-K-pH10-50 <sup>o</sup>	23,84	5,35	5,82	**	0,33	1,59	0,0021
<b>cenizas</b>							
Chaiten-K-pH10	12,52	2,73	6,00	**	0,73	0,77	0,0062
Chaiten-Na-pH10	12,55	3,03	**	2,53	0,30	0,36	0,0036
Puyehue-K-pH10	11,19	2,11	5,56	**	0,40	1,36	0,0007
Puyehue-Na-pH10	7,73	2,13	**	1,98	0,75	0,50	0,0006
3A-K-pH10	10,94	2,19	4,88	**	1,47	1,32	0,0012
3A-Na-pH10	12,71	1,92	**	1,96	0,86	2,87	0,0006
<b>loess</b>							
TN7-Na-pH2	46,20	17,14	**	36,55	4,40	0,49	0,0008
TN7-Na-pH12	18,61	4,18	**	2,46	21,04	1,04	0,0011
CN66-Na-pH2	92,84	32,56	**	22,84	6,45	10,56	0,0010
CN66-Na-pH10	11,71	1,98	**	20,74	2,48	1,27	0,0009

Tabla 24. Relaciones estequiométricas obtenidas para el estado estacionario alcanzado en los experimentos.

experimento	Al/Si	SD	Na/Si	SD	K/Si	SD	Ca/Si	SD	Mg/Si	SD	As/Si	SD
estado estacionario												
<b>v Bahía Blanca</b>												
v-K-pH2	0,45	0,02	0,11	0,00	**	**	0,07	0,01	0,22	0,03	5,01E-05	2,91E-06
v-Na-pH2	0,44	0,03	**	**	0,55	0,38	0,11	0,02	0,15	0,01	7,50E-05	6,91E-06
v-K-pH4	0,12	0,02	0,51	0,27	**	**	0,20	0,04	0,37	0,06	2,34E-04	2,70E-05
v-K-pH6	0,10	0,01	1,10	0,22	**	**	0,14	0,08	0,13	0,13	1,72E-04	1,00E-04
v-K-pH8	0,04	0,01	0,30	0,04	**	**	**	**	0,09	0,00	5,35E-05	8,70E-06
v-K-pH10	0,12	0,01	0,54	0,15	**	**	**	**	0,09	0,08	1,05E-04	3,00E-05
v-Na-pH10	0,19	0,00	**	**	0,49	0,27	0,00	0,00	0,19	0,06	7,23E-05	9,96E-06
v-K-pH12	0,15	0,00	0,30	0,03	**	**	**	**	0,04	0,00	5,29E-05	3,92E-06
v-Na-pH12	0,22	0,02	**	**	0,18	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	4,84E-05	4,75E-07
v-K-pH10-10e	0,06	0,01	0,40	0,07	**	**	**	**	0,08	0,00	1,05E-04	2,74E-05
v-K-pH10-50e	0,23	0,02	0,25	0,02	**	**	**	**	0,05	0,00	9,00E-05	1,10E-05
<b>cenizas</b>												
Chaiten-K-pH10	0,22	0,01	0,48	0,13	**	**	0,06	0,01	0,06	0,02	5,00E-04	8,00E-05
Chaiten-Na-pH10	0,24	0,00	**	**	0,20	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	2,91E-04	1,27E-05
Puyehue-K-pH10	0,19	0,03	0,50	0,03	**	**	0,04	0,01	0,12	0,01	6,32E-05	2,38E-05
Puyehue-Na-pH10	0,27	0,01	**	**	0,26	0,07	0,09	0,04	0,08	0,01	8,09E-05	2,30E-05
3A-K-pH10	0,20	0,01	0,45	0,03	**	**	0,14	0,02	0,12	0,01	1,11E-04	1,37E-05
3A-Na-pH10	0,18	0,09	**	**	0,17	0,13	0,09	0,07	0,22	0,09	6,57E-05	5,47E-05
<b>loess</b>												
TN7-Na-pH2	0,37	0,01	**	**	0,81	0,43	0,10	0,00	0,11	0,00	1,80E-05	2,18E-06
TN7-Na-pH12	0,22	0,01	**	**	0,26	0,22	1,13	0,25	0,05	0,04	6,04E-05	7,51E-06
CN66-Na-pH2	0,35	0,03	**	**	0,23	0,17	0,07	0,00	0,12	0,01	1,08E-05	1,34E-06
CN66-Na-pH10	0,17	0,02	**	**	1,79	1,26	0,21	0,04	0,11	0,01	7,85E-05	3,12E-05



Tabla 25. Velocidades de disolución obtenidas en los experimentos.

Experimento	pH 23 °C	Area BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	R <sub>si</sub> (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	LogR <sub>si</sub> (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sub>As</sub> (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	LogR <sub>As</sub> (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sub>si</sub> (mol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	logR <sub>si</sub> (mol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sub>As</sub> (mol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	LogR <sub>As</sub> (mol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>V Bahía Blanca</b>										
v-K-pH2	2,06	14,27	1,17E-12	-11,93	5,86E-17	-16,23	1,67E-11	-10,78	1,67E-11	-15,08
v-Na-pH2	2,09	17,85	8,89E-13	-12,05	6,66E-17	-16,18	1,59E-11	-10,80	1,59E-11	-14,92
v-K-pH4	3,78	9,43	3,40E-13	-12,47	7,96E-17	-16,10	3,21E-12	-11,49	3,21E-12	-15,12
v-K-pH6	5,33	10,24	2,72E-13	-12,57	4,68E-17	-16,33	2,79E-12	-11,56	2,79E-12	-15,32
v-K-pH8	8,27	13,90	6,20E-13	-12,21	3,32E-17	-16,48	9,43E-12	-11,03	8,62E-12	-15,34
v-K-pH10	10,09	12,98	4,55E-13	-12,34	4,78E-17	-16,32	5,90E-12	-11,23	5,90E-12	-15,21
v-Na-pH10	10,40	10,22	4,81E-13	-12,32	3,48E-17	-16,46	4,89E-12	-11,31	4,91E-12	-15,45
v-K-pH12	11,37	13,00	7,64E-13	-12,12	4,04E-17	-16,39	9,93E-12	-11,00	9,93E-12	-15,28
v-Na-pH12	11,91	7,51	1,47E-12	-11,83	7,11E-17	-16,15	1,11E-11	-10,95	1,10E-11	-15,27
v-K-pH10-10C	9,80	12,31	4,40E-13	-12,36	4,64E-17	-16,33	5,41E-12	-11,27	5,41E-12	-15,24
v-K-pH10-50C	9,75	12,12	1,48E-12	-11,83	1,33E-16	-15,88	1,79E-11	-10,75	1,79E-11	-14,79
<b>Cenizas volcánicas</b>										
Chaiten-K-pH10	9,84	0,77	1,13E-11	-10,95	5,65E-15	-14,25	8,67E-12	-11,06	8,67E-12	-14,36
Chaiten-Na-pH10	10,41	0,82	1,12E-11	-10,95	3,26E-15	-14,49	9,20E-12	-11,04	9,20E-12	-14,57
Puyehue-K-pH10	9,97	1,24	6,40E-12	-11,19	4,04E-16	-15,39	7,94E-12	-11,10	7,94E-12	-15,30
Puyehue-Na-pH10	10,42	0,97	5,23E-12	-11,28	4,23E-16	-15,37	5,09E-12	-11,29	5,07E-12	-15,39
3A-K-pH10	9,82	7,60	9,49E-13	-12,02	1,05E-16	-15,98	7,21E-12	-11,14	7,21E-12	-15,10
3A-Na-pH10	10,36	6,92	1,88E-12	-11,73	1,24E-16	-15,91	1,29E-11	-10,89	1,30E-11	-15,07
<b>Loess</b>										
TN7-Na-pH2	2,12	26,07	8,21E-13	-12,09	1,48E-17	-16,83	2,12E-11	-10,67	2,14E-11	-15,41
TN7-Na-pH12	11,95	14,77	1,04E-12	-11,98	6,26E-17	-16,20	1,55E-11	-10,81	1,53E-11	-15,03
CN66-Na-pH2	2,08	71,22	6,96E-13	-12,16	7,50E-18	-17,12	4,93E-11	-10,31	4,96E-11	-15,27
CN66-Na-pH10	10,43	35,49	2,44E-13	-12,61	1,92E-17	-16,72	8,71E-12	-11,06	8,65E-12	-15,17

## Vidrio de Bahía Blanca

### pH ácido (2-6)

Se observó una alta liberación inicial de los elementos mayoritarios (50 h), aunque la liberación de Na fue mucho mayor que la de Ca, Mg, Si y Al (Figura 79). Las concentraciones de los elementos fueron disminuyendo gradualmente hasta alcanzar el estado estacionario (500 h aproximadamente). En general, las concentraciones son más altas a pH 2 que a pH 4-6, especialmente las de Ca, Si y Al.

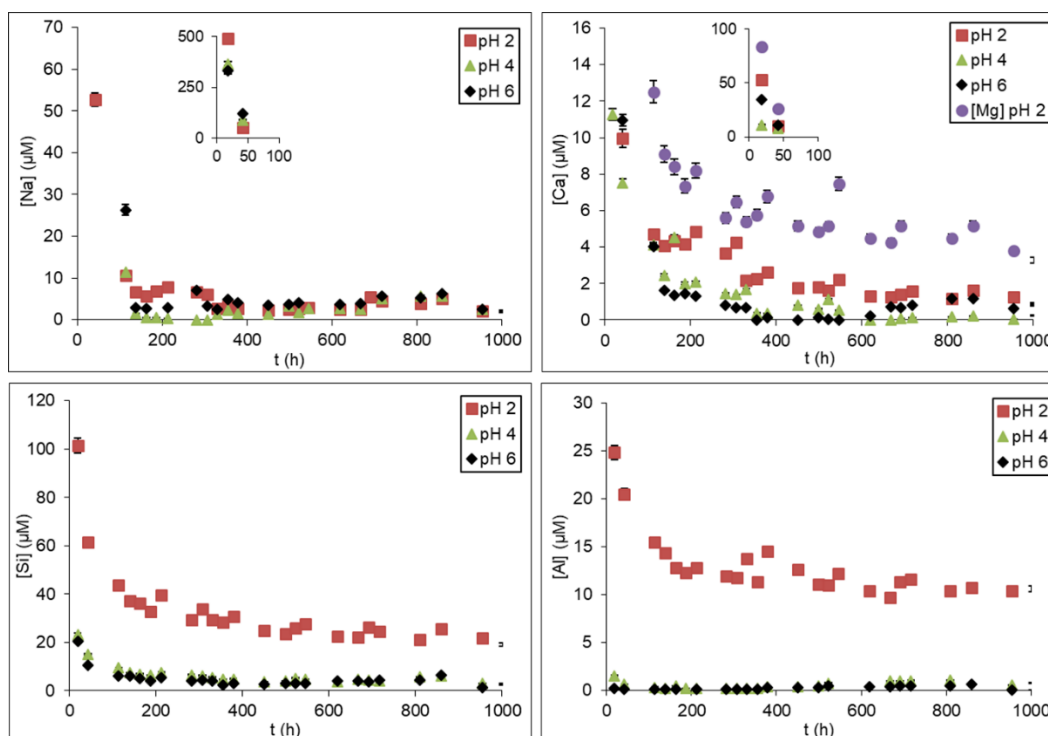


Figura 79. Variación temporal en las concentraciones molares de Na, Ca, Mg, Si y Al del vidrio de Bahía Blanca a pH ácido en solución con  $\text{KNO}_3$  (K sol).

La variación temporal de las relaciones molares estequiométricas (Na/Si, Ca/Si, Al/Si, Mg/Si a pH 2 y As/Si) se muestra en la Figura 80. En las primeras 50 h, los valores de Na/Si y Ca/Si son mucho más altos que los del resto de valores a lo largo de los experimentos. Esto posiblemente se deba a la alta liberación de Na y de Ca por intercambio catiónico con el K de la solución en esta etapa inicial. También se observa que a pH = 6, estas relaciones son más altas que a pH = 2 y 4 debido a que el aumento de pH conlleva una menor disolución de las fases silíceas y, por tanto, una menor liberación de Si. No obstante, cuando se alcanza el estado estacionario, las relaciones muestran valores similares en los tres experimentos.

En cuanto a la relación Al/Si, se observa un comportamiento distinto ya que los valores aumentan hasta llegar al estado estacionario (Figura 80). Esta evolución puede deberse a que inicialmente el Si tenga mayor facilidad a liberarse que el Al. Asimismo, se observa que a pH = 2, los valores de Al/Si son casi tres veces mayores que los obtenidos a pH = 4 y 6, que son muy similares. Esto es posiblemente debido a que a pH 4-6 el Al precipita en equilibrio con algunas fases minerales (como se discute más adelante).

La relación As/Si varía aproximadamente entre  $0,5 \cdot 10^{-4}$  (pH = 2) y  $3 \cdot 10^{-4}$  (pH = 4-6). A pH = 2 parece que la relación sea un poco más alta en las primeras 50 h. No obstante, la variación temporal de As/Si en los tres experimentos es baja.

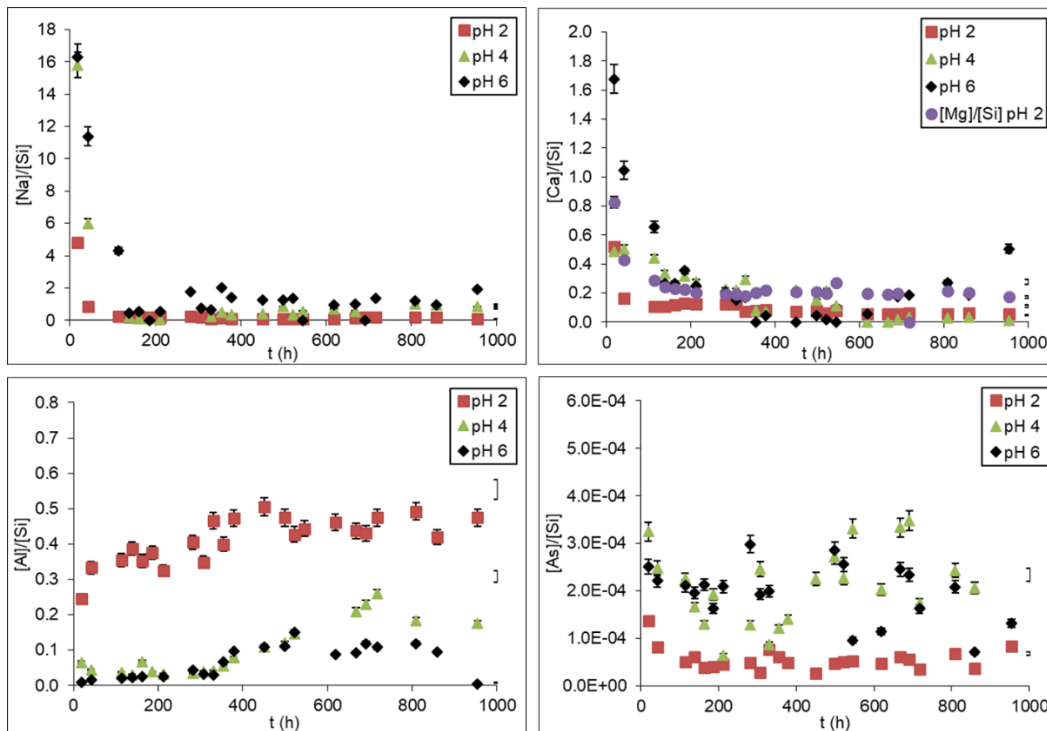


Figura 80 . Variación temporal de las relaciones molares estequiométricas obtenidas del vidrio de Bahía Blanca a pH ácido en solución con  $\text{KNO}_3$  (K sol).

### pH básico (8-12)

En las primeras 50 h, la liberación de todos los cationes fue mayor que en el resto de los experimentos: la liberación de Na, Mg y Ca fue similar, levemente mayores a pH = 10; la liberación de Si fue mayor a pH = 8 y 12, mientras que la de Al fue mayor a pH = 12 (Figura 81). Alcanzado el estado estacionario, las concentraciones de Si y de Al son mayores a pH = 12.

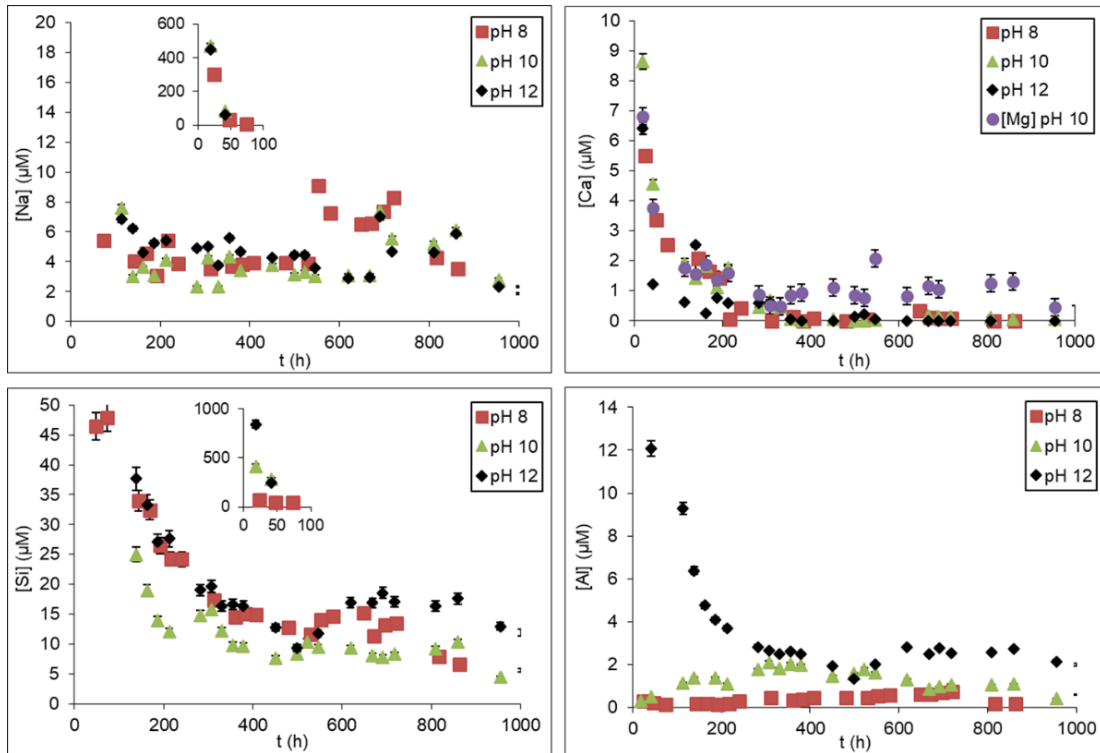


Figura 81. Variación temporal de las concentraciones molares de Na, Ca, Mg, Si y Al obtenidas del vidrio de Bahía Blanca a pH básico en solución con  $KNO_3$  (K sol).

Las relaciones Na/Si y Ca/Si son altas en las primeras 50 h (Figura 82). La relación Al/Si aumenta hasta el estado estacionario donde es mayor a pH = 10 y 12. La relación Mg/Si es baja al inicio y tiende a aumentar y dispersarse cuando las demás relaciones llegan a un valor estacionario. La relación As/Si se mantiene en el mismo orden de magnitud en las tres condiciones de pH, variando aproximadamente entre  $1 \cdot 10^{-5}$  (pH = 8-12) y  $2 \cdot 10^{-4}$  (pH = 10).

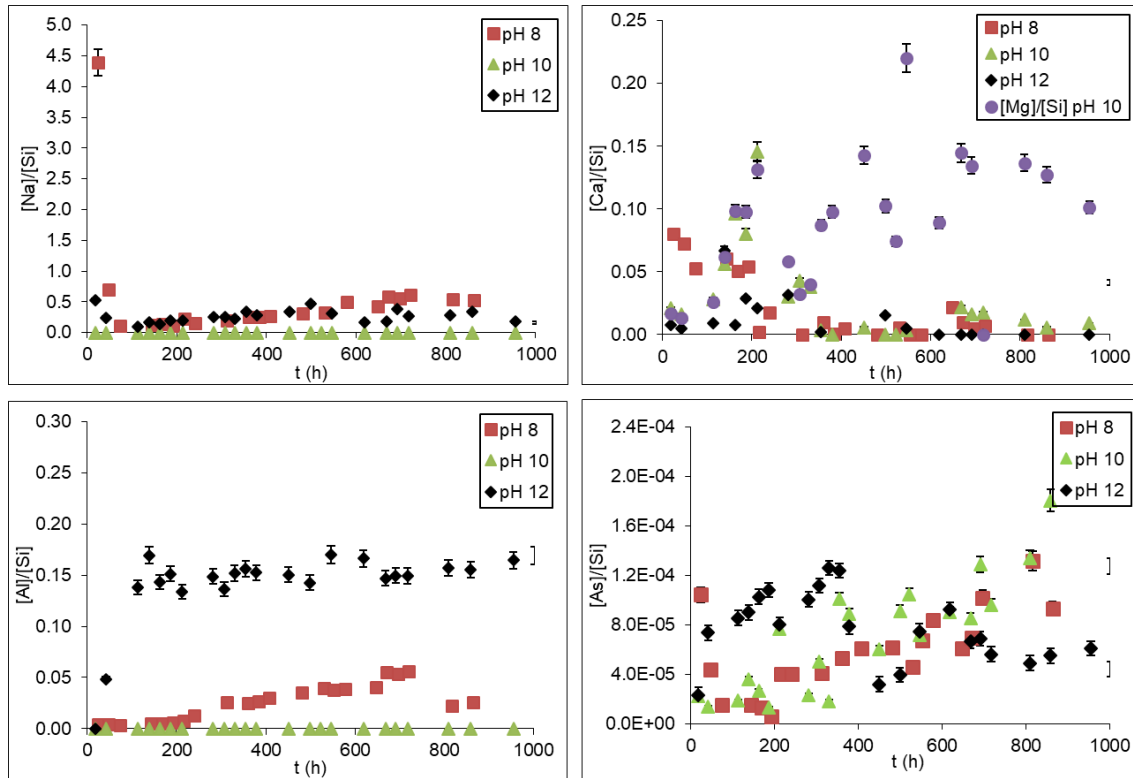


Figura 82. Variación temporal de las relaciones molares estequiométricas obtenidas del vidrio de Bahía Blanca a pH básico en solución con  $KNO_3$  (K sol).

### Cenizas

Las muestras de cenizas de Puyehue, del Chaitén y de Tres Arroyos se disolvieron a pH = 10 (Figura 83). Se utilizaron dos tipos de soluciones: una con  $KNO_3$  (K sol) y otra con  $NaNO_3$  (Na sol). Con la primera, se observa la liberación de Na en solución y con la segunda la liberación de K. La Figura 83 muestra la variación temporal de las concentraciones de Na, K, Ca y Al, y la Figura 84 muestra las variaciones de las concentraciones de Si y As además de su relación, en las tres cenizas volcánicas.

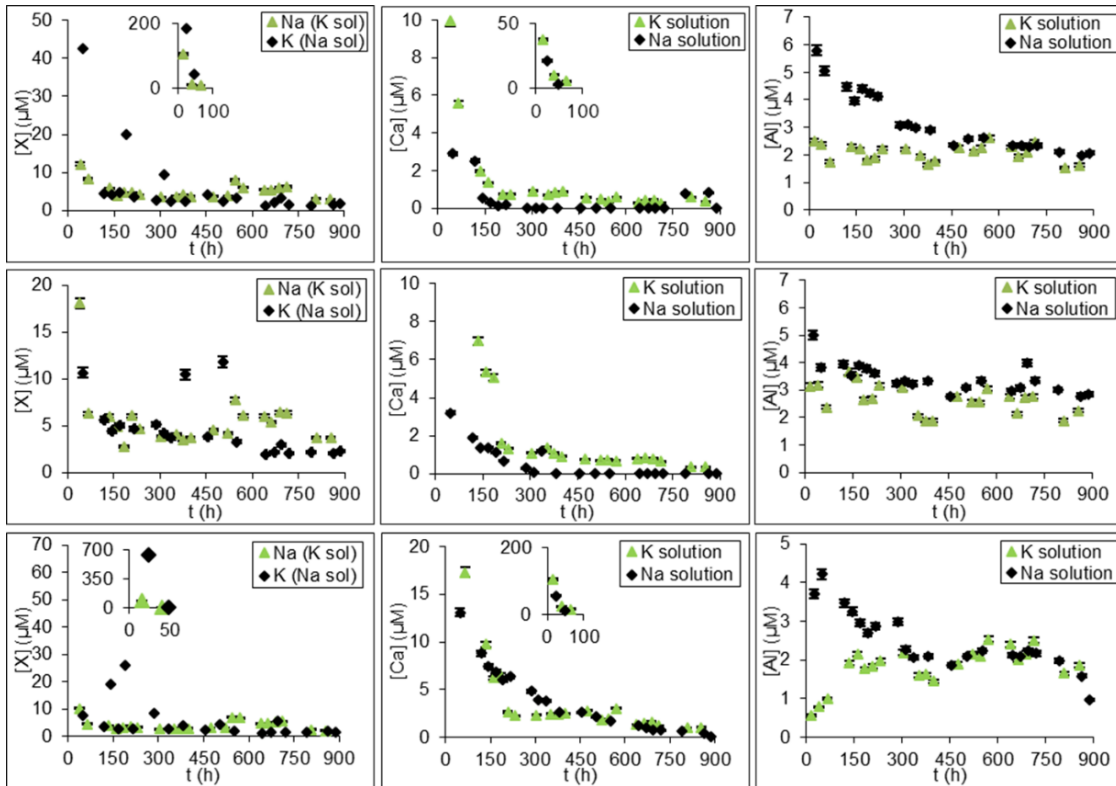


Figura 83. Variación temporal de las concentraciones molares de Na, K, Ca y Al obtenidas de las cenizas de Puyehue (gráf. superiores), Chaitén (gráf. medios) y Tres Arroyos (gráf. inferiores) a pH = 10.

En las tres cenizas durante las primeras 50 h, se produjo una mayor liberación de Na, K, Ca y Si: la liberación de K es mayor que la de Na; el Ca se libera más en la solución de K que con la de Na; la liberación de Si no se ve afectada por el tipo de solución; en la presencia de Na en solución (Na sol) la liberación de Al es mayor que en la presencia de K. En todos los experimentos, el estado estacionario se alcanza entre 150 y 400 h.

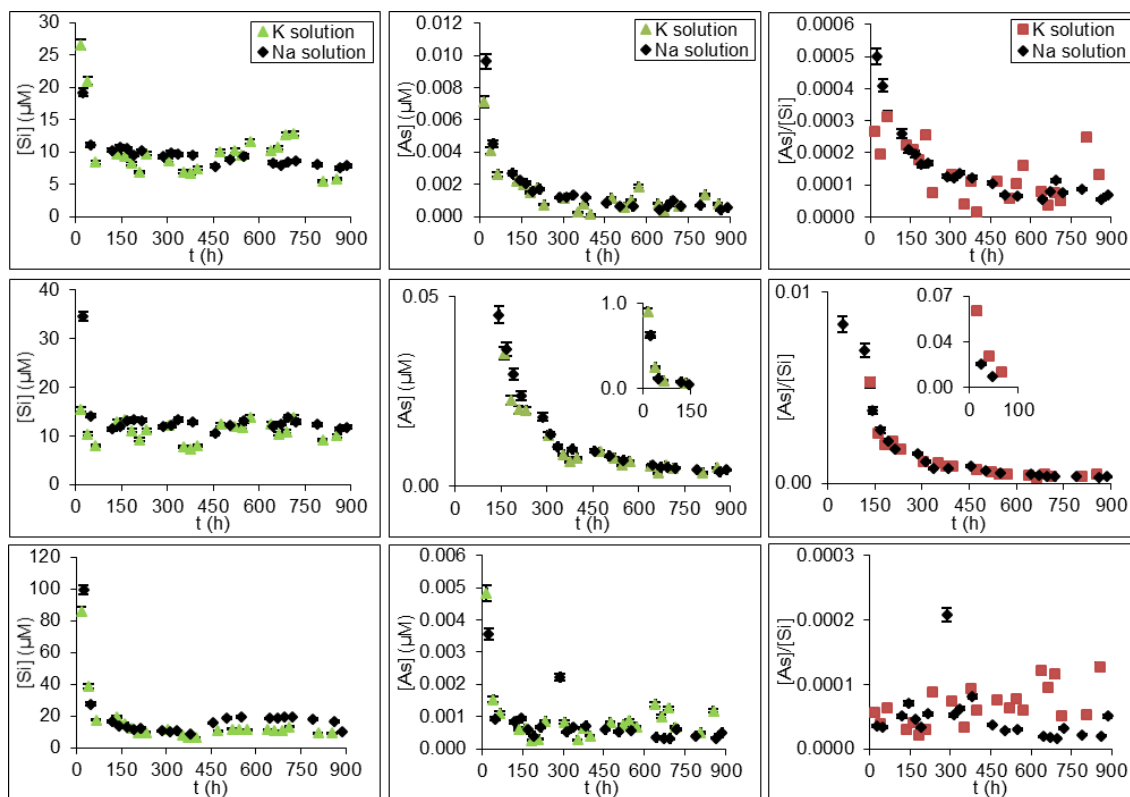


Figura 84. Variación temporal de las concentraciones molares de Si, As y su relación (As/Si) obtenidas de las cenizas de Puyehue (gráf. superiores), Chaitén (gráf. medios) y Tres Arroyos (gráf. inferiores) a pH = 10.

La Figura 85 muestra la variación temporal de las relaciones estequiométricas (Na/Si, K/Si, Ca/Si, Al/Si y As/Si). En general, las relaciones son mayores durante las primeras 50 h que en el resto del experimento, salvo la relación Al/Si que es menor con solución de K: la relación K/Si de Puyehue es mayor que la de Na/Si, mientras que en las otras dos cenizas es al revés; la relación Ca/Si es mayor en la presencia de solución de K en las tres cenizas; la relación Al/Si es mayor en la presencia de Na y la relación As/Si es ligeramente mayor en la solución de Na. Los valores de las relaciones estequiométricas en estado estacionario (150-400 h) se discuten más adelante.

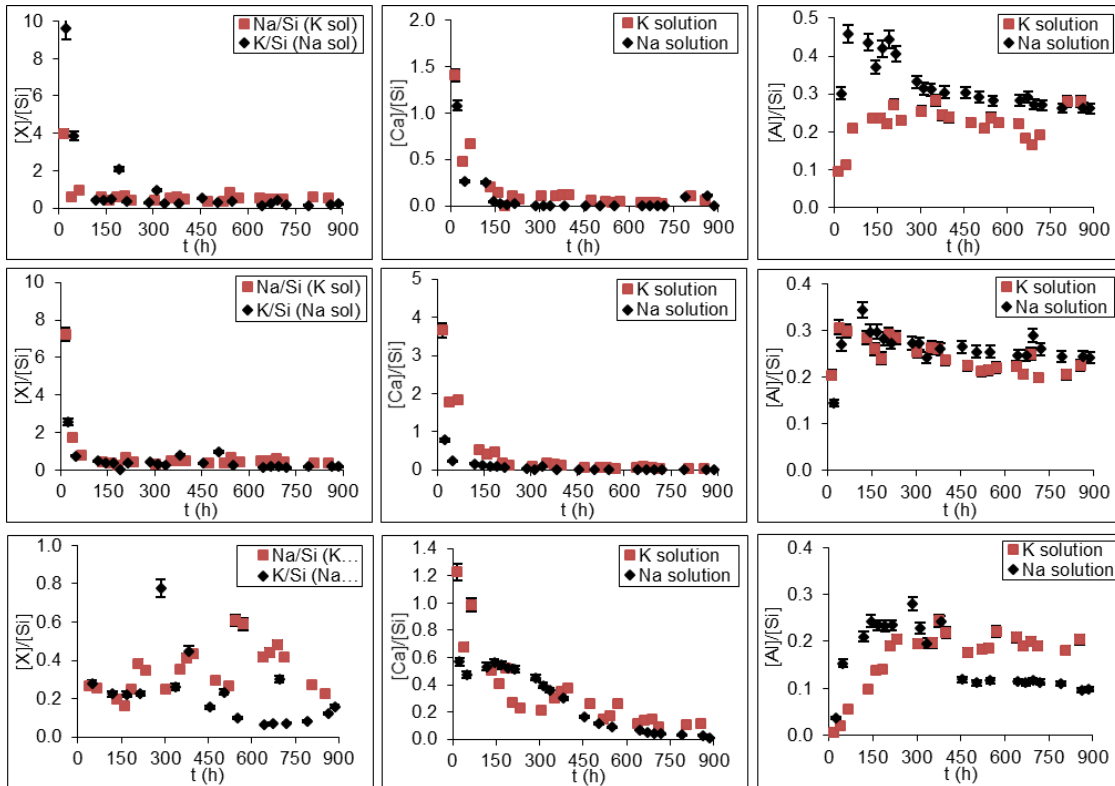


Figura 85. Variación temporal de las relaciones molares estequiométricas  $X/Si$  ( $X = Na$  o  $K$ ),  $Ca/Si$ ,  $Al/Si$  y  $As/Si$  obtenidas de las cenizas Puyehue (gráf. superiores), Chaitén (gráf. medios) y Tres Arroyos (gráf. inferiores) a  $pH = 10$  en solución con  $KNO_3$  ( $K$  sol).

### Loess

A  $pH$  ácido ( $pH = 2$ ), la liberación de los elementos en las muestras de loess es similar a la del vidrio de Bahía Blanca (Figura 86). Para el  $Ca$ , sin embargo, hay que destacar una mayor liberación inicial en el loess TN-7 causada por el aporte de  $Ca$  durante la disolución de calcita. En el estado estacionario la concentración de  $Ca$  es similar a la del vidrio y loess CN-66. En este último, el comportamiento de la concentración de  $Ca$  es similar a la del vidrio de Bahía Blanca y las concentraciones de  $Ca$  en estado estacionario son similares. El comportamiento de  $Al$  es similar entre el vidrio de Bahía Blanca y el loess CN-66. En el loess TN-7 se observa menos  $Al$  en las primeras 100 h debido a una posible precipitación de  $Al$  ya que el  $pH$  varía entre 3 y 7 debido a la disolución de calcita. En cuanto a la liberación de  $Si$ , inicialmente también es menor en el loess TN-7 ( $pH = 3-7$ ) debido a que la solución está cerca de equilibrio respecto al aluminosilicato. Las concentraciones de  $Al$  y de  $Si$ , a rasgos generales, son mayores en las muestras de loess comparadas con las del vidrio (CN-66 > TN-7 > vidrio de Bahía Blanca).



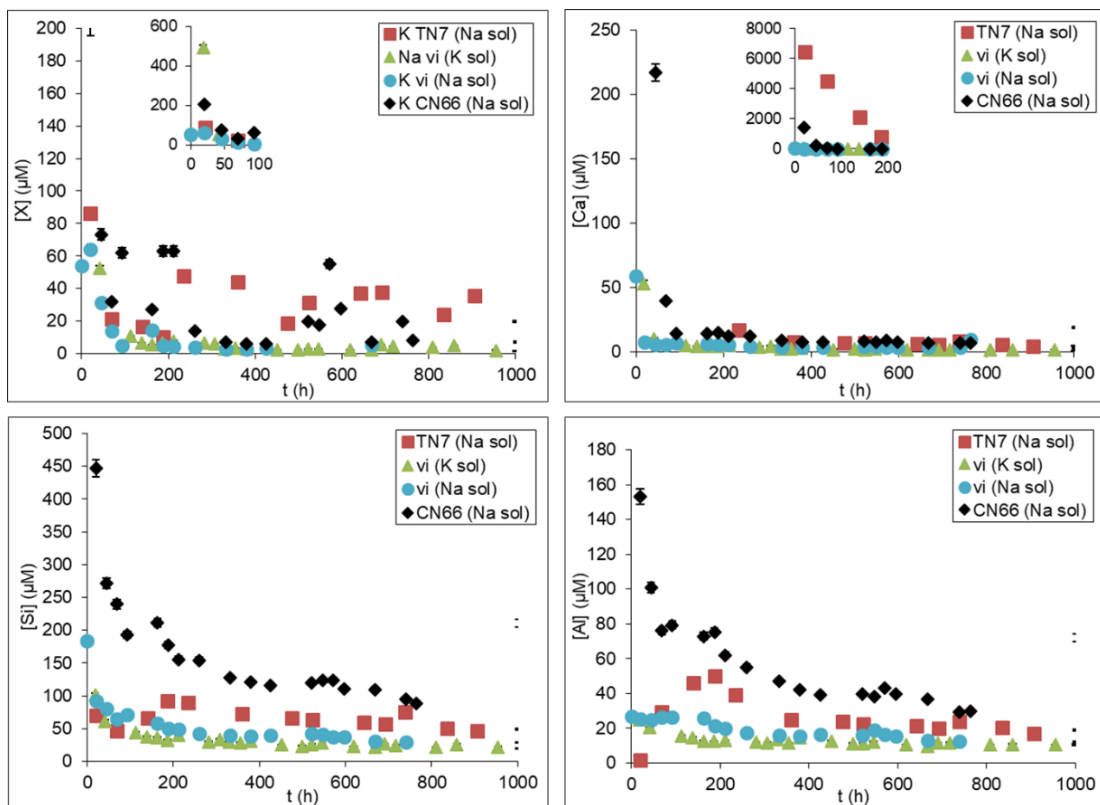


Figura 86. Variación temporal de las concentraciones molares de Na, Ca, Si y Al obtenidas de loess a pH 2, en comparación con el vidrio de Bahía Blanca en solución con  $\text{KNO}_3$  (K sol) y en solución con  $\text{NaNO}_3$  (Na sol).

Las relaciones estequiométricas son todas muy parecidas (Figura 87). La relación As/Si es un orden de magnitud menor a la obtenida para el vidrio, o incluso menor en estado estacionario. Sin embargo, en las primeras 50 h, la relación As/Si es mayor que la del vidrio.

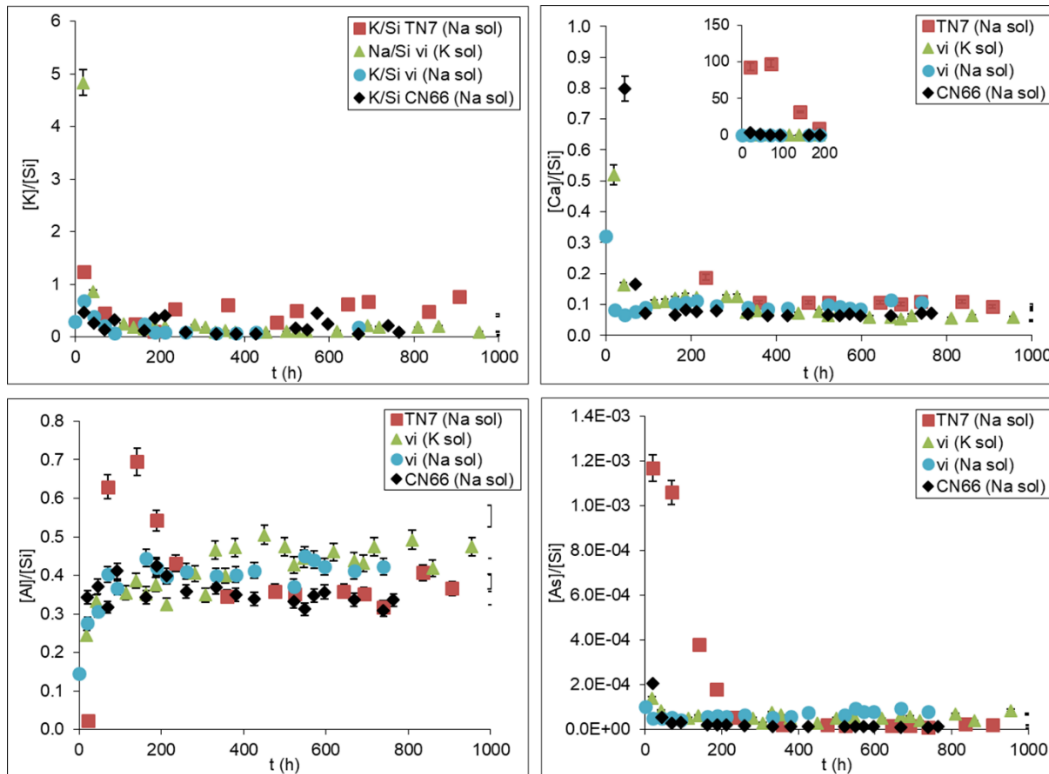


Figura 87. Variación temporal de las relaciones molares estequiométricas obtenidas de loess y el vidrio de Bahía Blanca a pH 2 en solución con  $KNO_3$  (K sol) y en solución con  $NaNO_3$  (Na sol).

A pH básico (pH 10-12), hay una importante liberación de Ca en la muestra TN-7 a lo largo de todo el experimento, indicando su mayor contenido en Ca respecto a CN-66 y al vidrio (Figura 88). En cuanto a Na, K, Si y Al se obtuvieron en ambas muestras de loess curvas similares al vidrio de Bahía Blanca, aunque las concentraciones de Si y Al también son casi tres veces mayores a las liberadas por el vidrio, similar a lo que sucedió a pH 2. El estado estacionario se alcanzó más rápidamente en la muestra de vidrio que en la de loess, posiblemente por su mayor heterogeneidad composicional.

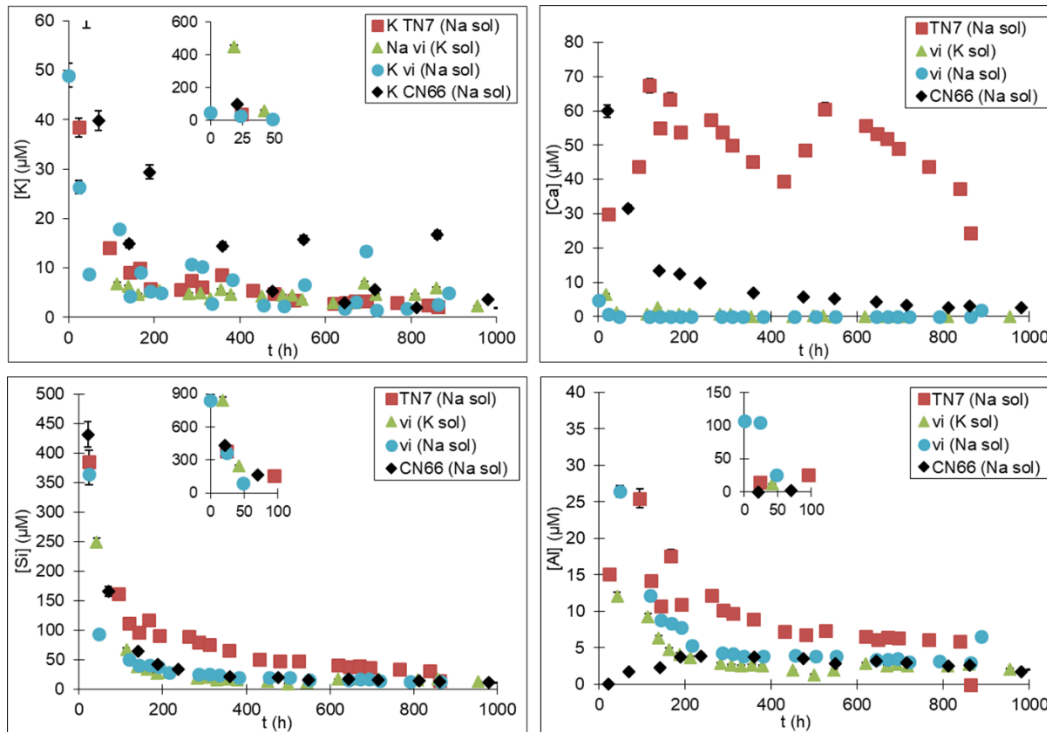


Figura 88. Variación temporal de las concentraciones molares de Na, Ca, Si y Al obtenidas de loess y del vidrio a pH 12 en solución con  $KNO_3$  (K sol) y en solución con  $NaNO_3$  (Na sol).

En cuanto a las relaciones estequiométricas (Figura 89), los valores de K/Si del loess TN-7 son menores que los del vidrio. Los valores de Ca/Si son mucho mayores que en el vidrio de Bahía Blanca, mientras que los de Al/Si y As/Si son parecidos. La muestra CN-66 tiene un comportamiento similar al vidrio, sobre todo en su relación Al/Si. La relación Ca/Si, aunque es algo mayor que en el vidrio, se asemeja más a este que a la muestra TN-7.

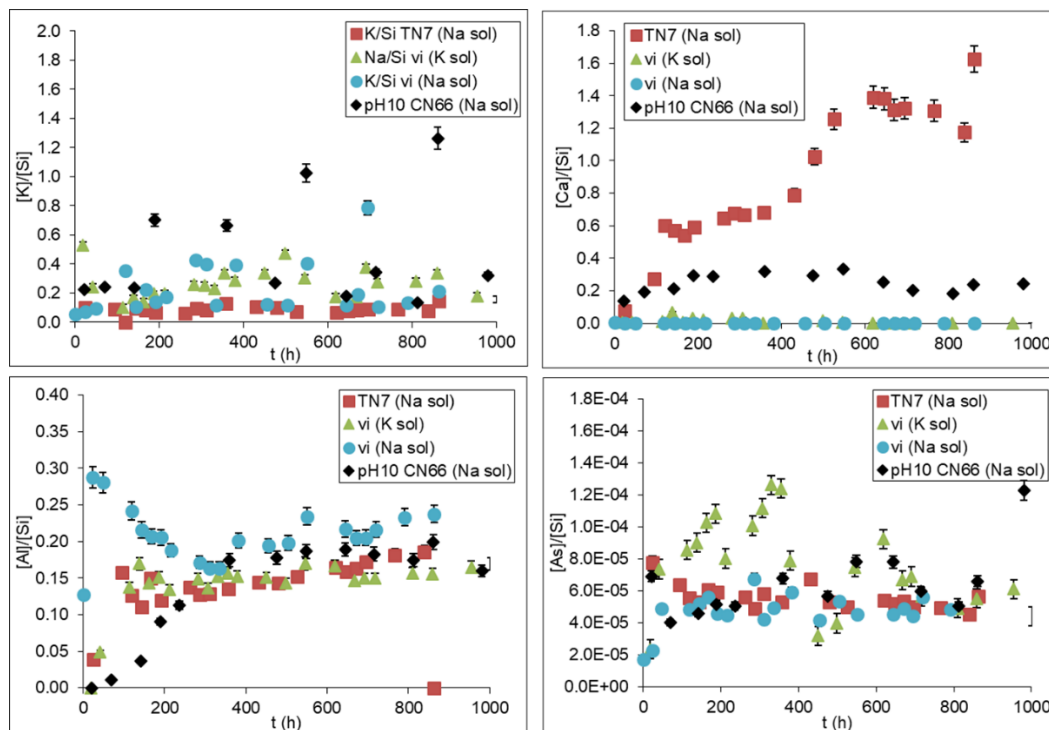


Figura 89. Variación temporal de las relaciones molares estequiométricas obtenidas de loess y del vidrio a pH 12 en solución con  $\text{KNO}_3$  (K sol) y en solución con  $\text{NaNO}_3$  (Na sol).

## 1.28 Discusión

A partir de las variaciones temporales de las concentraciones de salida y de las relaciones estequiométricas se han identificado las reacciones ocurridas durante la disolución del vidrio de Bahía Blanca, de las cenizas y de los loess. Asimismo, se han obtenido las velocidades de disolución de las fases presentes, se ha establecido la dependencia de estas velocidades con la variación de pH y la temperatura, y se ha evaluado la liberación de As para cada situación.

### Reacciones de disolución y de intercambio catiónico

Se ha utilizado el código *Phreeqc* con base de datos *phreeqc.dat* para calcular el estado de saturación de las soluciones de salida, al inicio (< 50 h) y en el estado estacionario, con respecto a calcita, calcedonia, cuarzo,  $\text{SiO}_2$  amorfo (representante de vidrio amorfo), feldespato-K (representante de plagioclasas), mica, caolinita, illita, albita y gibbsita teniendo en cuenta el pH medido (Tabla 26). Los cálculos indican que a pH 6 y 8 las soluciones parecen estar cerca del equilibrio o ligeramente sobresaturadas con respecto a gibbsita y posiblemente con respecto a mica y caolinita. Todas las demás soluciones están subsaturadas con respecto a estas fases, indicando

que la disolución del vidrio, de las cenizas y de los loess tuvo lugar en condiciones que no alcanzaron la saturación.

Tabla 26. Valores de los índices de saturación (SI) de las soluciones de salida en la etapa inicial (< 50 h) y en estado estacionario con respecto a posibles fases involucradas en la disolución de las muestras. Resaltados en color se muestran los valores en equilibrio o supersaturados con respecto a alguna fase.

Muestra	Condición	pH	SI_calcita	SI_calcedonia	SI_cuarzo	SI_SiO2(a)	SI_K-feldspato	SI_K-mica	SI_caolinita	SI_illita	SI_albита	SI_gibbsita	SI_Ca-montmorillonita
v-K-pH2	inicial	2,03	-14,61	-0,63	-0,20	-1,48	-13,82	-22,70	-14,06	-24,74	-18,69	-7,24	-21,33
v-K-pH2	estacionaria	2,06	-15,27	-1,02	-0,58	-1,86	-15,09	-24,28	-15,14	-26,60	-21,25	-7,40	-23,20
v-Na-pH2	inicial	2,04	-14,86	-0,51	-0,08	-1,36	-16,83	-27,48	-15,58	-27,82	-16,92	-8,12	-22,98
v-Na-pH2	estacionaria	2,09	-15,02	-0,95	-0,51	-1,79	-18,17	-27,13	-14,77	-28,10	-17,33	-7,28	-22,63
v-K-pH4	inicial	3,87	-11,02	-1,56	-1,13	-2,41	-10,68	-11,43	-7,78	-16,67	-15,32	-3,18	-14,86
v-K-pH4	estacionaria	3,78	-12,15	-1,81	-1,38	-2,66	-11,88	-13,32	-8,98	-18,72	-18,15	-3,52	-16,59
v-K-pH6	inicial	5,77	-7,17	-1,40	-0,97	-2,25	-2,57	8,15	4,01	-0,85	-7,09	2,56	-0,06
v-K-pH6	estacionaria	5,33	-9,24	-1,81	-1,38	-2,66	-6,36	0,15	-1,03	-7,89	-12,30	0,45	-6,84
v-K-pH8	inicial	8,25	-4,55	-0,77	-0,33	-1,62	-1,07	3,88	-0,49	-2,65	-6,16	-0,32	-3,72
v-K-pH8	estacionaria	8,27	-6,45	-1,32	-0,88	-2,17	-2,39	3,18	-0,97	-3,98	-8,40	-0,01	-5,33
v-K-pH10	inicial	9,90	-2,93	-0,32	0,12	-1,17	0,64	3,04	-2,16	-2,22	-4,04	-0,32	-4,49
v-K-pH10	estacionaria	10,09	-4,32	-1,95	-1,52	-2,80	-3,95	-1,33	-5,19	-7,62	-9,88	-1,49	-10,41
v-Na-pH10	inicial	10,31	-	-1,18	-0,75	-2,03	-4,03	-0,43	-2,69	-5,21	-3,53	-1,00	-
v-Na-pH10	estacionaria	10,39	-	-2,20	-1,76	-3,04	-8,04	-5,71	-5,98	-10,54	-7,13	-1,63	-
v-K-pH12	inicial	11,46	-3,07	-1,70	-1,26	-2,54	-2,10	-0,04	-5,25	-5,83	-6,91	-1,77	-9,52
v-K-pH12	estacionaria	11,37	-	-2,77	-2,33	-3,62	-5,98	-5,08	-8,54	-11,13	-11,87	-2,35	-
v-Na-pH12	inicial	11,82	-	-2,48	-2,05	-3,33	-7,18	-5,17	-6,86	-9,84	-6,72	-1,79	-
v-Na-pH12	estacionaria	11,92	-	-3,39	-2,95	-4,23	-11,35	-11,35	-10,69	-16,07	-10,34	-2,80	-
v-K-pH10-10 C	inicial	9,60	-3,91	-0,03	0,45	-0,93	1,79	5,50	-0,16	-0,18	-3,48	-0,91	-2,19
v-K-pH10-10 C	estacionaria	9,80	-4,52	-1,55	-1,07	-2,45	-2,48	1,42	-3,02	-5,23	-8,74	-0,82	-7,61
v-K-pH10-50 C	inicial	9,61	-3,12	-0,53	-0,17	-1,29	-0,48	1,37	-3,34	-3,77	-4,91	-1,96	-6,01
v-K-pH10-50 C	estacionaria	9,75	-3,87	-1,81	-1,46	-2,57	-3,83	-1,29	-5,20	-7,35	-9,36	-1,61	-9,99
Chaiten-K-pH10	inicial	9,27	-2,83	-1,52	-1,08	-2,36	-2,13	3,15	-1,66	-3,83	-7,47	-0,16	-5,62
Chaiten-K-pH10	estacionaria	9,84	-3,77	-1,64	-1,20	-2,49	-2,57	1,43	-3,19	-5,17	-8,39	-0,80	-7,61
Chaiten-Na-pH10	inicial	10,36	-2,86	-1,93	-1,49	-2,77	-6,26	-3,00	-4,51	-8,22	-5,88	-1,17	-9,26
Chaiten-Na-pH10	estacionaria	10,42	-	-2,05	-1,61	-2,90	-7,44	-4,55	-5,11	-9,59	-6,37	-1,35	-
Cauile-K-pH10	inicial	9,05	-3,30	-1,17	-0,74	-2,02	-1,22	4,25	-0,78	-2,71	-6,73	-0,06	-4,26
Cauile-K-pH10	estacionaria	9,97	-3,94	-1,76	-1,32	-2,61	-3,04	0,48	-3,91	-6,11	-8,89	-1,04	-8,61
Cauile-Na-pH10	inicial	10,41	-2,89	-2,07	-1,64	-2,92	-5,98	-2,57	-4,66	-8,16	-6,20	-1,10	-9,62
Cauile-Na-pH10	estacionaria	10,42	-0,29	-0,21	-0,16	-0,29	-0,60	-0,26	-0,47	-0,82	-0,62	-0,11	-11,25
3A-K-pH10	inicial	9,32	-2,63	-0,96	-0,52	-1,80	-1,07	2,89	-1,87	-3,16	-6,65	-0,82	-5,07
3A-K-pH10	estacionaria	9,75	-3,53	-1,65	-1,22	-2,50	-2,71	1,28	-3,23	-5,32	-8,62	-0,80	-7,66
3A-Na-pH10	inicial	10,41	-2,23	-1,68	-1,25	-2,53	-5,62	-2,38	-4,04	-7,27	-5,10	-1,18	-8,26
3A-Na-pH10	estacionaria	10,35	-3,61	-2,23	-1,80	-3,08	-8,30	-5,70	-5,77	-10,59	-7,06	-1,50	-9,70
TN7-Na-pH12	inicial	11,71	-1,75	-1,76	-1,33	-2,61	-4,62	-2,87	-5,69	-7,66	-4,79	-1,93	-9,81
TN7-Na-pH12	estacionaria	11,89	-1,62	-3,00	-2,56	-3,85	-9,85	-9,25	-9,31	-14,02	-8,91	-2,50	-15,61
CN66-Na-pH2	inicial	2,08	-13,17	0,01	0,45	-0,84	-13,13	-20,33	-11,09	-21,68	-13,59	-6,40	-16,77
CN66-Na-pH2	estacionaria	2,09	-14,60	-0,39	0,05	-1,23	-15,00	-23,01	-12,69	-24,34	-15,17	-6,81	-19,40

■ Cercanía al equilibrio ó supersaturación

Para la interpretación de los resultados experimentales fue necesario tener en cuenta las velocidades de disolución del cuarzo, del vidrio basáltico, del  $\text{SiO}_2$  amorfo y de las plagioclasas (p. ej. albita y oligoclasa) dadas en la literatura (Dove, 1999; Icenhower et al., 2008; Icenhower & Dove, 2000; Oelkers & Gislason, 2001; Palandri & Kharaka, 2004) (Figura 90). Así, se intentó encontrar una relación de la velocidad de disolución de las fases amorfa y cristalinas que forman los tres tipos de muestras (vidrio de Bahía Blanca, cenizas volcánicas y loess).

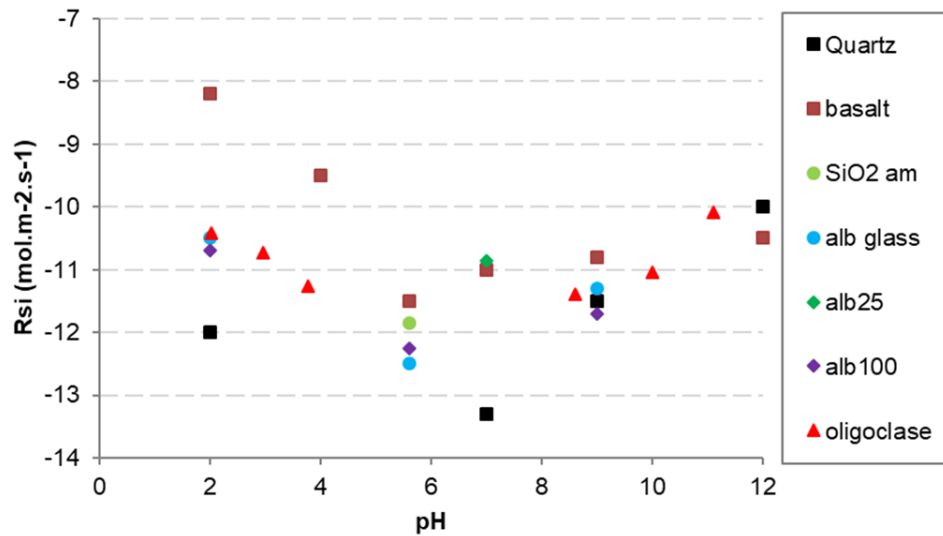


Figura 90. Variación de la velocidad de disolución del cuarzo, basalto,  $\text{SiO}_2$  amorfo, albita (100), albita (25), vidrio albitico y oligoclasa con respecto al pH a 25 °C (Dove, 1999; Icenhower y Dove 2000; Palandri y Kharaka, 2004; Icenhower et al., 2008; Gudbrandsson et al., 2014).

Cabe destacar que, en los experimentos de flujo continuo con muestras molidas, las partículas más pequeñas (partículas ultra finas  $< 1\mu\text{m}$ ) formadas durante la molienda se disolvieron con mayor rapidez que las partículas representativas de las muestras (Cama et al., 2000, 2002). Esto es debido a que su gran área reactiva aumenta su disolución y genera un mayor aporte de Si en las primeras horas mientras se disuelven. En los experimentos realizados en este estudio, las muestras no tuvieron un proceso de molienda previo, sin embargo, en las primeras 150 h (Figura 79- Figura 89) se observó un gran aporte de todos los elementos por parte de la fracción más fina de cada muestra en su textura natural. Una vez disuelta esta fracción fina casi en su totalidad, las concentraciones de Si resultarían sólo del aporte por disolución de las partículas principales (fases amorfa y cristalina), alcanzando gradualmente el estado estacionario (Figura 79-Figura 89).

### Vidrio de Bahía Blanca

La liberación de Si a lo largo de los experimentos fue determinada por la disolución de la fase amorfa rica en Si (vidrio volcánico) y de las fases cristalinas (cuarzo y plagioclasa).

Según las velocidades de disolución de la literatura (Dove, 1999; Icenhower et al., 2008; Icenhower & Dove, 2000; Oelkers & Gislason, 2001; Palandri & Kharaka, 2004) (Figura 90), la liberación de Si a pH ácido (2-6; Figura 79) podría estar dominada por la disolución de la fase amorfa del basalto, considerando que tiene escaso contenido de fases cristalinas, y su fase amorfa, de composición más ácida (andesítica), dominaría la disolución. Es por ello que se observa en el basalto una velocidad de disolución más alta que las del cuarzo, albita y oligoclasa (Figura 90). A pH entre 2 y 4 se obtuvo una velocidad de disolución del vidrio de Bahía Blanca similar a la de la albita (100) y oligoclasa. La disolución de estas tres fases, a su vez, estaría más asociada a la del cuarzo que al basalto a pH ácido. Y a pH 6 se observó que las velocidades de disolución son muy semejantes entre las diferentes fases, tanto cristalinas como amorfas.

A pH básico (8-12; Figura 81), las velocidades de disolución de las fases amorfas y cristalinas también se asemejan (Figura 90). Por tanto, se asume que la liberación de Si no vendría dominada por la disolución de una única fase.

Partiendo de la premisa de que la liberación de Al viene controlada por la disolución de la plagioclasa (aluminosilicato), a pH 2 hay más Al acuoso que a pH 4 y 6 (Figura 79) porque la plagioclasa se disuelve más rápidamente a pH 2. Por otro lado, a pH 4-6 las soluciones están cerca o en equilibrio con respecto a gibbsita y/o caolinita y mica (Tabla 26). A pH 8, la concentración de Al es baja (Tabla 23) porque la solución está saturada con respecto a gibbsita (Tabla 26). A medida que sube el pH de 10 a 12, el Al acuoso aumenta porque aumenta la velocidad de disolución. Cabe tener en cuenta que la disolución de las plagioclasas puede diferir según su proporción Na-Ca. Según la Figura 90, la oligoclasa tiene velocidades de disolución similares a pH ácido y básico, según Gudbrandsson et al. (2014). Sin embargo, si la plagioclasa es más cálcica, se observa mayor diferencia en las velocidades de disolución a diferentes pH, así es que la anortita se disuelve más rápido a pH 2 que la oligoclasa, y la oligoclasa, a su vez, se disuelve más rápido que la albita (Figura 90). Entonces, en condiciones ácidas, a medida que aumenta el contenido de Ca en la plagioclasa la disolución es más rápida.

A partir de la relación Al/Si en estado estacionario a pH 2 (Tabla 24), se puede establecer la estequiometría de la plagioclasa, que sería Al/Si  $\approx$  0,43. Este valor corresponde a la composición de oligoclasa ( $\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Al}_{1,2}\text{Si}_{2,8}\text{O}_8$ ). A pH 4-8 (Tabla 24), las relaciones Al/Si son más pequeñas porque el Al acuoso está afectado por la saturación de gibbsita y/o caolinita. A pH 10 y 12, las relaciones Al/Si también son menores (0,12 y 0,22, respectivamente; Tabla 24). Este comportamiento observado en condiciones alcalinas se podría deber a dos razones. Por un lado, la disolución de plagioclasa es incongruente a pH > 9, predominando la liberación de Si estructural sobre la de Al (Gudbrandsson et al., 2014). En segundo lugar, cabe considerar que la disolución de oligoclasa se va dando sincrónicamente con la disolución del vidrio amorfo, por lo que el aporte de Si a la solución vendría de dos fases.

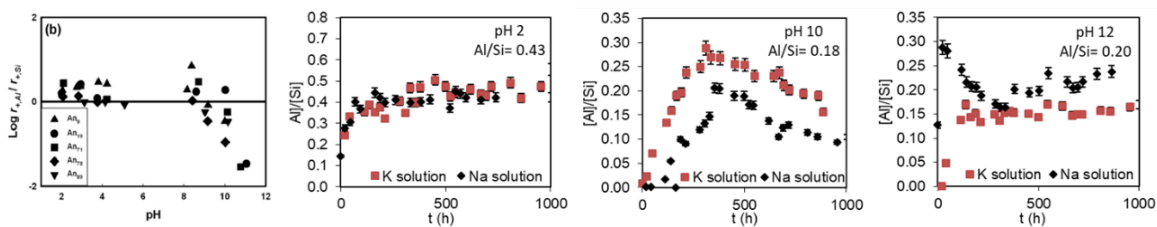


Figura 91 . Variación temporal de la relación estequiométrica Al/Si obtenida por Gudbrandsson et al. (2014) y la del vidrio de Bahía Blanca a pH 2, 10 y 12 en solución con  $\text{KNO}_3$  (K sol) y en solución con  $\text{NaNO}_3$  (Na sol).

Por otro lado, se conoce que la capacidad de intercambio catiónico en muestras de loess pampeano con escaso contenido de arcillas es de  $25 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$  (ó  $25 \text{ cmol kg}^{-1}$ ) y existe una preferencia por el intercambio de  $\text{Ca}^{2+}$  en sedimentos pampeanos reportada en bibliografía (Armengol et al., 2020; Zinck & Sayago, 2001). Teniendo en cuenta que, en los experimentos, la masa inicial de muestra fue  $\approx 0,5 \text{ g}$  y la proporción de la fase amorfa es de un 24 %, la concentración total de cationes intercambiados ( $\mu\text{mol}$ ) sería de aproximadamente  $30 \mu\text{eq}$ . Así, la liberación de Ca, Na y de K está ligada a los procesos de intercambio, considerando que la fase amorfa aporta iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , la oligoclasa por su parte aporta  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  al disolverse, y los protones de la solución ( $\text{H}^+$ ) también interactúan en el proceso.

En los experimentos con solución de  $\text{KNO}_3$ , las altas concentraciones de Na y Ca acuosos iniciales se deben al intercambio de  $\text{Na}^+$  y de  $\text{Ca}^{2+}$  del material amorfo por el  $\text{K}^+$  de la solución de entrada (input) y en menor medida por el  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  liberado durante la disolución de oligoclasa. En cambio, en los experimentos con soluciones sódicas ( $\text{NaNO}_3$ ), las altas concentraciones de K y Ca acuosos resultan del intercambio entre  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  del material amorfo con  $\text{Na}^+$  de la solución electrolítica. A pH 2, las concentraciones varían entre  $11 \mu\text{eq}$  y  $30 \mu\text{eq}$  para el  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $38 \mu\text{eq}$  para el



$\text{Na}^+$  y  $18 \mu\text{eq}$  para el  $\text{K}^+$ . En el rango de pH 4-12, los valores de  $\text{Na}^+$  son similares ( $\approx 40 \mu\text{eq}$ ). A pH 4-6, los valores de  $\text{Ca}^{2+}$  son menores ( $\approx 10 \mu\text{eq}$ ) y a pH 8-12 son aún más pequeños ( $1-5 \mu\text{eq}$ ) debido a que en este rango de pH básico la precipitación de calcita mantiene bajas las concentraciones de este catión en solución. Los valores de  $\text{K}^+$  a pH 10 y 12 son  $32 \mu\text{eq}$  y  $17 \mu\text{eq}$ , respectivamente, es decir el valor es similar al de  $\text{Na}^+$  a pH 12 y es algo mayor a pH 10 respecto al valor de pH 2.

Una vez establecido que el intercambio catiónico tiene lugar principalmente en las primeras 100-150 h, y que según la relación Al/Si la disolución de plagioclasa es la reacción dominante en estado estacionario, se puede establecer cómo es la liberación de Ca y de Na estructurales de la plagioclasa según el pH (Figura 92). Teniendo en cuenta la fórmula estructural de la oligoclasa,  $\text{Ca/Si} = 0,07$  y  $\text{Na/Si} = 0,29$ , sólo a pH 10 y 12 se observa el mismo valor para la relación Na/Si. En el caso de la relación Ca/Si, a pH ácido su valor es mayor al de la oligoclasa ( $\sim 0,1-0,2$ ). A pH básico (8-12), el Ca acuoso es captado por la precipitación de calcita y por tanto no se puede validar una relación Ca/Si. Como se ha comentado anteriormente, la relación Al/Si es  $\approx 0,43$  a pH 2. A pH 4-8 no es posible calcular esta relación, ya que el Al está afectado por la saturación de la solución respecto a gibsita (Figura 92), que indica un déficit de Al. A pH  $> 9$ , hay liberación preferente de Si (disolución incongruente, Gudbrandsson et al., 2014), es por eso que se obtuvo una relación Al/Si menor que la de la oligoclasa.

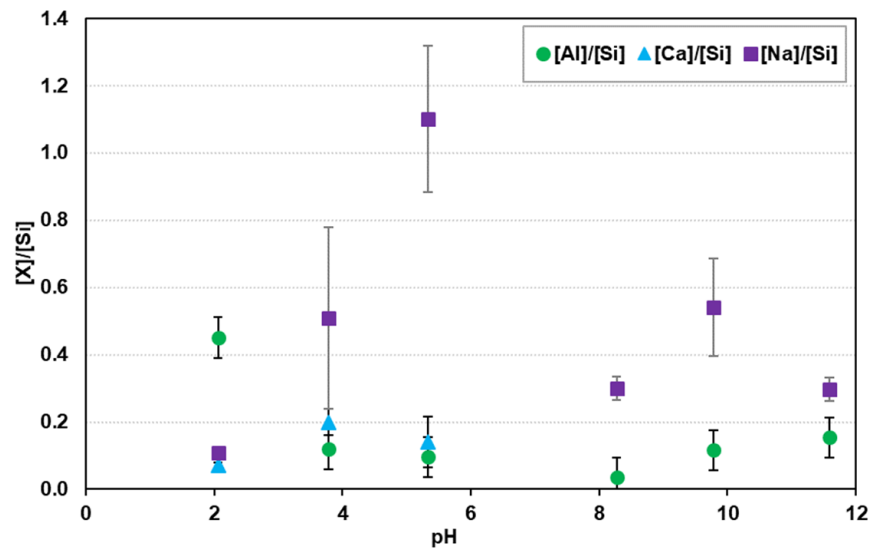


Figura 92. Variación de las relaciones estequiométricas Al/Si, Ca/Si y Na/Si con el pH calculadas en estado estacionario para el vidrio de Bahía Blanca.

### Cenizas

Las relaciones estequiométricas de las cenizas obtenidas a pH 10 se muestran en la Figura 93. Las mismas se compararon con las del vidrio de Bahía Blanca obtenidas a pH 2 (oligoclasa) y pH 10, con las de la oligoclasa (mineral data), con las del vidrio basáltico obtenidas a pH 10 por Oelkers & Gislason (2001), y con las de los loess TN-7 y CN-66 a pH 2 y 10-12, obtenidas en este estudio.

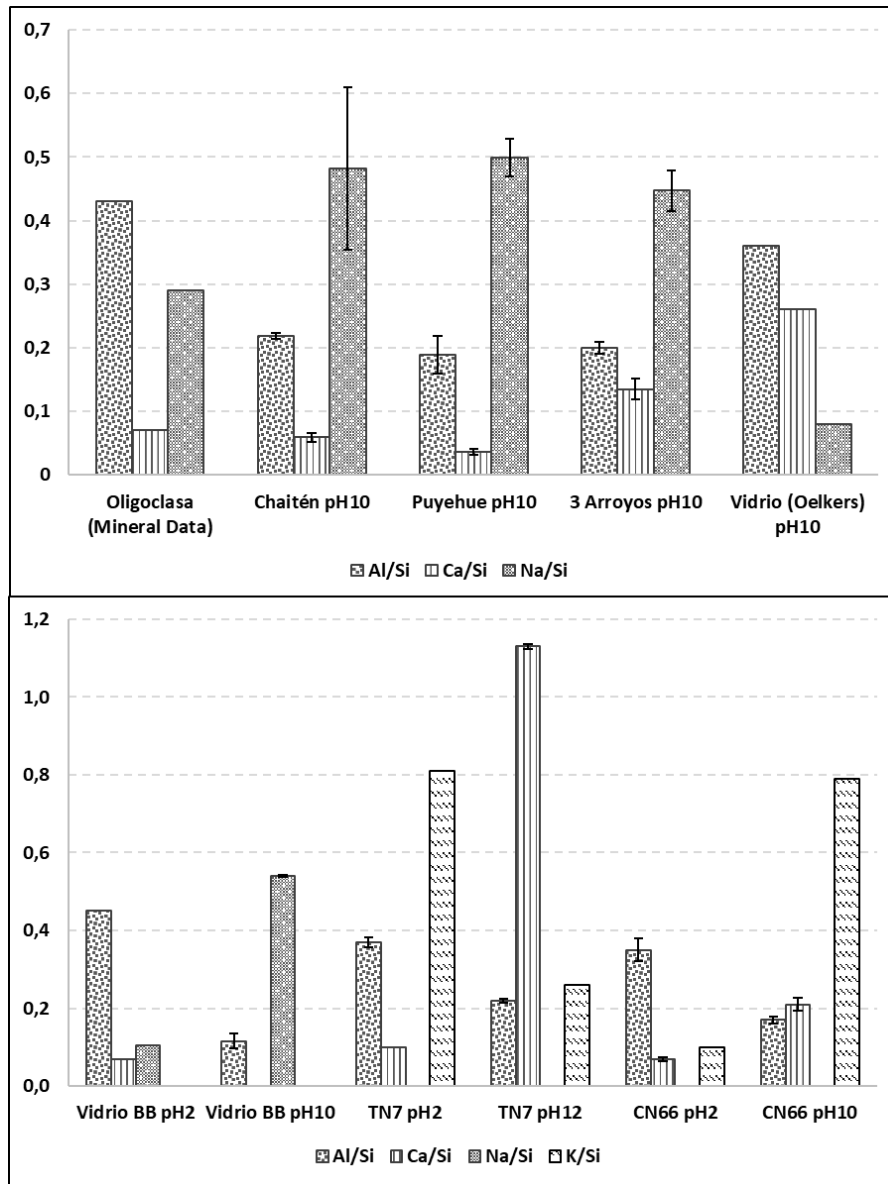


Figura 93 . Gráficos comparativos de relaciones estequiométricas obtenidas de los experimentos y relaciones estequiométricas de referencia.

A pH 10, las cenizas se comportan de manera similar entre ellas: Al/Si  $\approx$  0,25, valor que es menor a 0,43 (oligoclasa) debido a la disolución incongruente a pH > 9; Na/Si  $\approx$  0,5, valor más alto

que el de la relación de oligoclasa, debido a la liberación de Na por intercambio catiónico por parte del componente amorfo de las cenizas, recordando que su contenido varía entre 22 y 65 % en peso. La relación Ca/Si varía entre 0,05 y 0,15, valores bastante similares a 0,07 (oligoclasa). Estos valores estequiométricos a pH 10 son bastante parecidos a los de vidrio de Bahía Blanca reaccionado a pH 10, por lo tanto, la composición mineralógica de las cenizas parece ser bastante similar a la del vidrio de Bahía Blanca. En cuanto al vidrio basáltico disuelto a pH 10 (Oelkers & Gislason, 2001), cabe decir que la relación Al/Si es mayor que la del vidrio de Bahía Blanca y de las cenizas, posiblemente debido a la disolución incongruente mencionada anteriormente, que disminuye las concentraciones de Al en solución respecto a las de Si. Por otro lado, la relación Al/Si (0,36) en el vidrio basáltico de Oelkers & Gislason (2001) es menor a las teóricas de andesina y oligoclasa ( $Al/Si = 0,54$  y  $= 0,43$ , respectivamente), lo cual podría deberse al componente básico del vidrio basáltico, en donde la relación Al/Si es naturalmente menor que la de fases de composición más ácida (Oelkers & Gislason, 2001 vs. Bia et al., 2017). Respecto a las relaciones Ca/Si y Na/Si, se muestran comportamientos inversos a las de las muestras de este estudio que contienen un 65 % en peso de fase amorfa (Figura 93). Entonces se asume que el vidrio de Oelkers, al ser basáltico, su contenido en Ca es mucho mayor que el de las cenizas volcánicas, de composición intermedia a ácida (Bia et al., 2015). De la misma manera, las cenizas Puyehue, Chaitén y Tres Arroyos tendrían un componente amorfo de composición más ácida, ya que presentan mayor contenido de Na que el vidrio basáltico.

### Loess

Las relaciones estequiométricas de las muestras de loess obtenidas a pH 2 y 10-12 se muestran en la Figura 87 y en la Figura 89, respectivamente. A pH 2 se observa una relación Al/Si  $\approx$  0,35 para ambas muestras de loess. Este valor es inferior al de andesina y oligoclasa, sin embargo, coincide con la relación Al/Si de la albita ( $Na_{0.95}Ca_{0.05}Al_{1.05}Si_{2.95}O_8$ ;  $Al/Si = 0,35$ ), que además fue detectada por XRD como “plagioclasa rica en Na”, en ambas muestras, con un contenido promedio de 43% en peso (Tabla 21). Los loess, además, contienen fase amorfa entre 16 wt% (TN-7) y 49 wt% (CN-66) y, a diferencia del vidrio de Bahía Blanca y de las cenizas, contienen calcita (26 wt% (TN-7) y 1 wt% (CN-66); Tabla 21). Cuando el loess TN-7 interacciona con la solución, la liberación de Ca es mucho mayor que en la de las otras muestras (Tabla 23) debido a la disolución de calcita (el pH aumenta a 7), elevando así la relación Ca/Si. El contenido de calcita en CN66, si bien es menor e implica una menor liberación de Ca (Tabla 21), altera de la misma manera la relación Ca/Si. Por lo tanto, los valores de Ca/Si en los loess son mucho más altos que los de referencia de la plagioclasa,

sobre todo durante las primeras 150 hs de los experimentos. Una vez que la calcita se ha disuelto completamente, la liberación de Ca en el estado estacionario da finalmente relaciones Ca/Si = 0,07-0,1 (Tabla 24), valores que coinciden con la relación Ca/Si de la oligoclasa. En cuanto a la relación K/Si, se observan  $K/Si \approx 0,5$  para TN-7 y 0,03-0,2 para CN-66 (Tabla 24). En ambas muestras se detectó ~1% de muscovita ( $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ ), mineral que se consideraría potencialmente responsable del aporte de K a la solución, siendo su relación  $K/Si = 0,33$ .

A pH 10-12, se destacó la alta concentración de Ca, así como las de Al y de Si (Figura 88). La relación Al/Si obtenida ( $Al/Si \approx 0,2$ ) es menor que la relación estequiométrica de la plagioclasa debido a su disolución incongruente a  $pH > 9$  (Gudbrandsson et al., 2014) (Figura 89). La relación Ca/Si es alta (1,40 en TN-7 y 0,30 en CN-66) comparada con la del vidrio y las de las cenizas ( $< 0,15$ ; Tabla 24). En particular, el alto contenido en calcita en el loess TN-7 debe ser responsable de su elevadísima relación Ca/Si, y para este caso, en dicha relación se deben tener en cuenta dos fases, la calcita y la plagioclasa. La relación K/Si se mantiene bastante constante a lo largo de los experimentos ( $K/Si = 0,1$  para TN-7 y  $K/Si = 0,2$  para CN-66).

### Velocidades de disolución

Una vez identificadas las reacciones que tienen lugar durante la disolución del vidrio de Bahía Blanca, las cenizas y los loess, se han calculado las velocidades de disolución de las fases principales (fase amorfa y oligoclasa) a partir de las concentraciones de Si en estado estacionario (Figura 94, a).

Se observa cómo las velocidades de disolución del vidrio de Bahía Blanca y del loess varían con el pH, siendo estas mayores en condiciones extremas de pH, mientras que en condiciones neutras las velocidades tienden a ser menores. A pH 2, el vidrio y el loess se disuelven prácticamente a la misma velocidad. La disolución de loess aparece más lenta a pH 10 pero a pH 12 vuelven a ser semejantes. A pH 10, se observa que las velocidades de disolución de las cenizas actuales, Chaitén y Puyehue, son más altas que las del vidrio y del loess. La ceniza de Tres Arroyos, en cambio, muestra a pH 10 una velocidad de disolución menor que las de las cenizas actuales, e incluso podría compararse con la velocidad de disolución del vidrio de Bahía Blanca, siendo algo mayor.

En la Figura 94b se pueden comparar las velocidades de disolución de fases amorfas ricas en Si (vidrio basáltico,  $SiO_2$  amorfo), en Si y Al (vidrio albitico) y fases cristalinas (cuarzo, albita 100, albita 25 y oligoclasa) obtenidas de la literatura (Dove, 1999; Icenhower et al., 2008; Icenhower & Dove, 2000; Oelkers & Gislason, 2001; Palandri & Kharaka, 2004) con las velocidades de disolución

de las muestras de este estudio. En condiciones ácidas se observan las velocidades de disolución agrupadas en tres valores diferentes, en donde la disolución del vidrio basáltico es casi dos órdenes de magnitud más rápida que todas las demás fases. A este le sigue la disolución de las plagioclasas más sódicas (oligoclasa, albíta y vidrio albítico). Las velocidades más bajas se observan en el cuarzo cristalino, junto con el vidrio de Bahía Blanca y las muestras de loess. En condiciones neutras de pH, las velocidades de todas las fases son semejantes, menos la del cuarzo que es menor. A partir de valores de pH superior a 8 se observa mayor dispersión en los valores que a pH 6. A pesar de que las velocidades no se observan con grandes diferencias, el cuarzo es la fase que se disuelve más rápido en condiciones básicas.

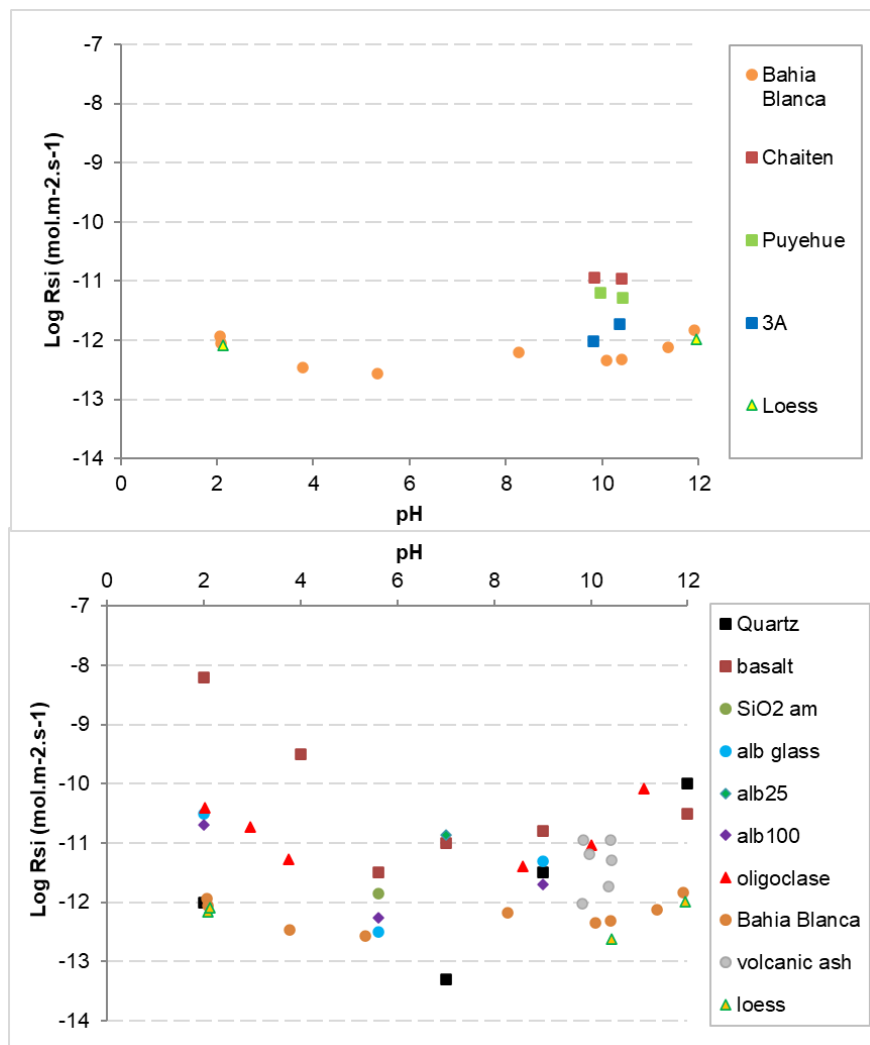


Figura 94.  $\text{Log } R_{Si}$  ( $\text{mol } m^{-2} s^{-1}$ ) a distintos pH: a) Velocidades de disolución del vidrio de Bahía Blanca, de las cenizas volcánicas y de los loess obtenidas a partir de la concentración de Si en estado estacionario y normalizadas con el área BET a  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ; b) Velocidades de vidrio basáltico, cuarzo, albíta, vidrio albítico y oligoclasa ( $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; ver referencias en el texto) junto con las del vidrio de Bahía Blanca, cenizas volcánicas y loess de este estudio.

En general, las velocidades del vidrio de Bahía Blanca y de los loess aparecen más lentas que las de las otras fases excepto la del cuarzo, tanto a pH ácido como a pH básico (Figura 94b). No obstante, cuando se obtienen las velocidades de disolución sin ser normalizadas con el área específica BET, la cual es en principio representativa del área reactiva (Figura 95), las velocidades de disolución del vidrio de Bahía Blanca y de los loess superan a las del vidrio albítico, y se asemejan más a la velocidad de disolución de la oligoclasa y a las de las cenizas volcánicas. Por lo tanto, la velocidad de disolución de estas fases estudiadas es dependiente del valor del área específica utilizado para normalizarla, el cual es considerado como área reactiva. Esto implica que la velocidad de disolución de estas fases en el medio natural (suelo o acuífero) dependerá del área reactiva real de estas fases.

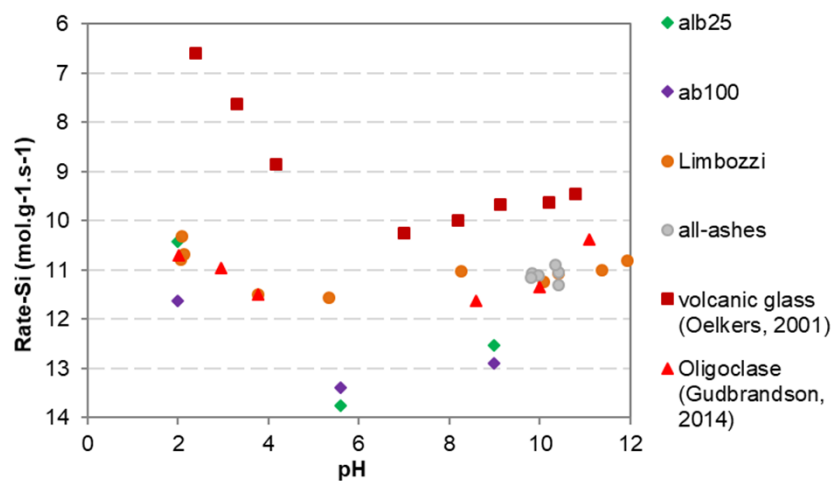


Figura 95. Comparación de  $\log R_{Si}$  sin ser normalizada mediante el área BET ( $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) del vidrio de Bahía Blanca, de las cenizas volcánicas y de los loess obtenidas a distinto pH y  $22 \pm 3$  °C con las de vidrio basáltico, cuarzo, albíta, vidrio albítico y oligoclasa a 25 °C (ver referencias en el texto).

### Efecto del pH en la velocidad de disolución

A pH ácido, la velocidad de disolución del vidrio de Bahía Blanca disminuye a medida que el pH alcanza la neutralidad (Figura 95), con una clara línea de tendencia con pendiente negativa. A partir de un pH  $\sim 9$ , la velocidad de disolución aumenta a medida que aumenta la basicidad (Figura 95), y para este caso se observa una línea de tendencia con una pendiente positiva más empinada. Por lo tanto, a pH extremo, la disolución del vidrio de Bahía Blanca es más rápida que en condiciones neutras, con un patrón similar al de las fases observadas en la Figura 94. La excepción se presenta a pH 8, donde el vidrio parece disolverse más rápido que a pH 10 ó pH 6. Considerando que la variación

de la velocidad de disolución de los aluminosilicatos respecto con el pH se expresa como (A. Lasaga, 1988):

$$R_{diss} = k_H \cdot a_{H^+}^{n_{H^+}} + k_W + k_{OH} \cdot a_{OH^-}^{n_{OH^-}} \quad (1)$$

mediante regresión lineal se puede calcular dicha variación a pH ácido y básico (Figura 96).

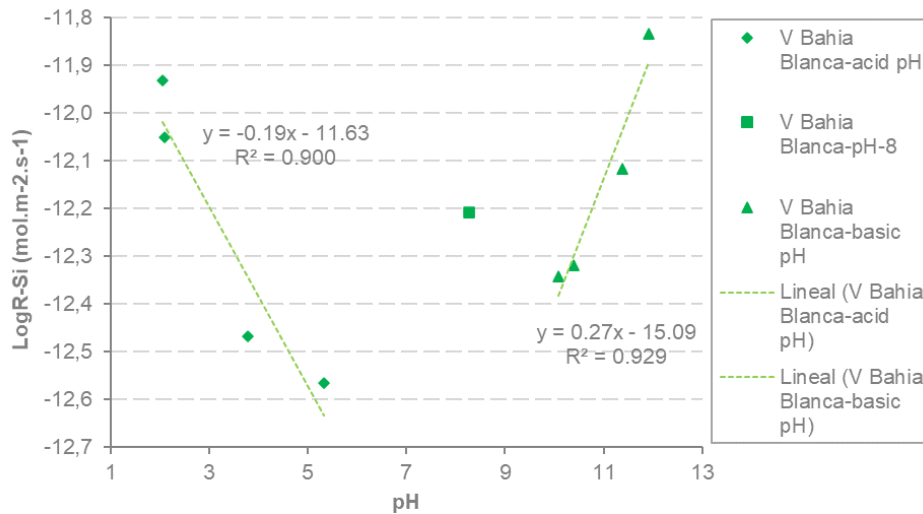


Figura 96. Log R<sub>Si</sub> (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) del vidrio de Bahía Blanca a pH ácido (a) y básico (b), ambos a 22 ± 3 °C.

Así, la dependencia de la velocidad de disolución del vidrio de Bahía Blanca con el pH a 22 ± 3 °C puede expresarse como:

$$R_{diss}(mol\ m^{-2}\ s^{-1}) = 10^{-11.63} \cdot a_{H^+}^{-0.19} + 10^{-12.7} + 10^{-15.09} \cdot a_{OH^-}^{0.27} \quad (2)$$

asumiendo que k<sub>w</sub> puede estar alrededor de 10<sup>-12.7</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Hay que decir que R<sub>Si</sub> obtenida a pH = 8,3 parece ser más rápida que a pH = 10 (Figura 96).

### Efecto de la temperatura en la velocidad de disolución

La velocidad de disolución del vidrio de Bahía Blanca se obtuvo a tres temperaturas (10, 25 y 50 °C) a pH de 10. Esto permite calcular el efecto de la temperatura en la velocidad de disolución a este pH alcalino mediante la ecuación de Arrhenius (A. Lasaga, 1988):

$$R_{diss} = A e^{\frac{-E_{app}}{RT}} \quad (3)$$

donde A es un término pre-exponencial, E<sub>app</sub> es la energía de activación aparente (KJ.mol<sup>-1</sup>) de la reacción de disolución, R es la constante de los gases (KJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) y T es la temperatura (K). La Figura

97 muestra la dependencia de la velocidad de disolución con la temperatura en el rango de 10 a 50 °C mediante una gráfica de Arrhenius.

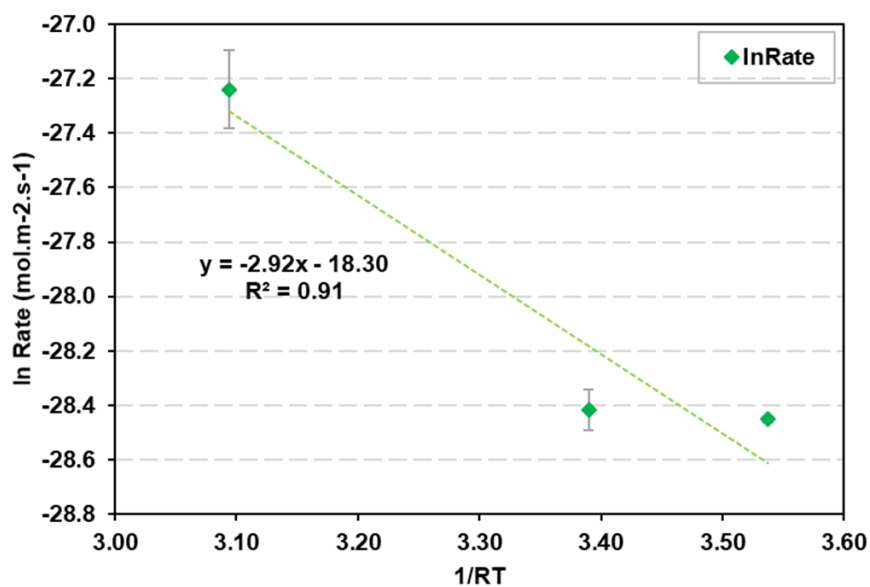


Figura 97. Dependencia de la velocidad de disolución del vidrio de Bahía Blanca con la temperatura a pH = 10. La energía de activación aparente ( $E_{app}$ ) viene dada por la pendiente de la regresión lineal del logaritmo natural de las velocidades ( $R_{Si}$ ; mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) versus  $1/RT$  usando el método de mínimos cuadrados.  $E_{app} = \text{abs}[\text{slope} \cdot R \text{ (cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})] = 2.92 \cdot 1.98 \cdot 10^{-3} = 5.77 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

El valor de  $E_{app}$  calculado (Eq. 3) es de 5,77 Kcal mol<sup>-1</sup> (24,16 KJ.mol<sup>-1</sup>). Este valor está entre un valor típico para reacciones controladas por difusión, es decir, controladas por el transporte (5 Kcal.mol<sup>-1</sup>) o controladas por reacciones superficiales (14 Kcal. mol<sup>-1</sup>).

### Liberación de arsénico

La liberación de As se ha estimado a partir de la relación estequiométrica As/Si y de la velocidad de disolución de la fase amorfa y cristalina. De este modo, se ha podido cuantificar el número de moles de As liberados por mol de Si en el vidrio de Bahía Blanca, las tres cenizas y los dos loess (Figura 98). La primera observación es que el comportamiento de la liberación de As a lo largo de los experimentos no se ha visto afectado por el tipo de electrolito usado (soluciones KNO<sub>3</sub> y NaNO<sub>3</sub>).

En el vidrio de Bahía Blanca a pH ácido (Figura 98a), la relación As/Si parece aumentar con el pH desde aproximadamente  $1 \times 10^{-5}$  (pH 2) hasta  $3 \times 10^{-4}$  (pH 6). A pH = 8 y 10 (Figura 98a), la variación de la relación es similar (desde  $1 \times 10^{-5}$  (pH = 8) a  $2 \times 10^{-4}$  (pH = 10)) y se constata que una variación de temperatura de 10 a 50 °C no influye en la liberación de As. A pH = 12 (Figura 98a), los valores de



As/Si son bastante similares ( $4 \times 10^{-5}$ - $1,2 \times 10^{-4}$ ), aunque en el estado estacionario la relación aumenta. Sin embargo, se puede asumir que, independientemente del pH, la relación As/Si se mantiene constante (Figura 99) a lo largo de los experimentos. Este comportamiento indica que la liberación de As estaría ligada a la del Si, que tiene lugar durante la disolución de las fases amorfa y cristalina.

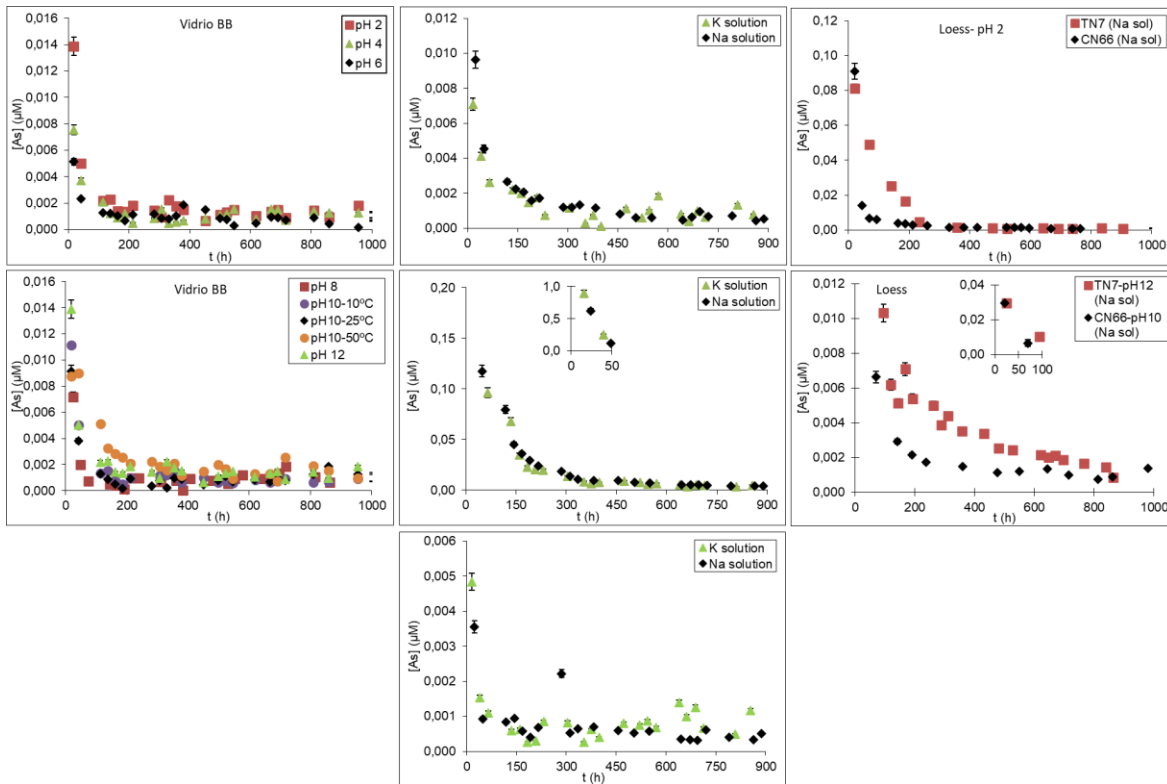


Figura 98. Variación de la relación As/Si a lo largo de los experimentos: a) vidrio de Bahía Blanca; b) cenizas volcánicas (Puyehue, Chaitén y Tres Arroyos) y c) loess (CN66 y TN7). Soluciones con  $KNO_3$  (K-sol) y con  $NO_3$  (Na-sol). Ver texto.

En las cenizas, la variación de la relación As/Si varía con el tipo de ceniza (Figura 98b). En las cenizas de Puyehue y de Chaitén, los valores de As/Si son altos en las primeras horas, después disminuyen progresivamente durante 200 h aproximadamente y alcanzan un valor constante ( $\approx 1 \times 10^{-4}$ ). Cabe destacar que la relación As/Si inicial de la ceniza de Chaitén es dos órdenes de magnitud mayor ( $\approx 6 \times 10^{-2}$ ), esto se debe a que esta ceniza contiene naturalmente más As que las otras dos. Este mayor contenido de As concuerda con una mayor liberación de As al disolver ceniza de Chaitén con respecto al de otras dos cenizas volcánicas andinas, la de Hudson y la de Puyehue (Bia et al., 2015a). En la ceniza de Tres Arroyos, no se observa una alta liberación de As y la variación temporal de As/Si se asemeja más a la del vidrio de Bahía Blanca.

Los loess presentan una variación temporal de As/Si distinta según el pH (Figura 98c). A pH = 2, los valores de As/Si son altos en las primeras horas y disminuyen gradualmente durante 200 h aproximadamente para alcanzar un valor constante de  $\approx 1 \times 10^{-5}$  (Figura 98c). En cambio, a pH = 10-12, la variación de As/Si se mantiene dentro de un rango bastante constante ( $\approx 5-8 \times 10^{-5}$ ) durante los experimentos (Figura 98). Por lo tanto, a pH básico, se asume que la liberación de As va asociada a la disolución de las fases amorfa y cristalina, al igual que el vidrio de Bahía Blanca y la ceniza de Tres Arroyos.

Bia et al. (2015) midieron la liberación de As ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) de tres muestras de cenizas volcánicas sur-andinas (Hudson (1991), Chaitén (2008) y Puyehue (2011)) en tres valores de pH (3, 5,6 y 10) a 25° C. Se utilizaron muestras en polvo (aproximadamente el tamaño de partícula varió entre 1  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ ) que se fueron disolviendo en experimentos de tipo batch durante 360 h. Los resultados muestran que, en las primeras 30-75 h, la liberación de As es más rápida que en las horas siguientes hasta el final de los experimentos, donde la liberación es más paulatina. Observaron que la liberación de As en la ceniza de Chaitén es mayor que la de las otras dos cenizas, y que, en general, a pH neutro la liberación de As es menor que a pH = 3 y pH = 10. A pH = 3, Chaitén libera más As que a pH 10, pero Hudson y Puyehue liberan más As a pH = 10.

A partir de la liberación de As en Chaitén obtenida por Bia et al. (2015), se puede obtener la velocidad de liberación de As ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ) de su muestra y comparar con la velocidad de liberación de As de la muestra de Chaitén de este estudio (pH = 10; Tabla 27). Antes, decir que estos autores muestran que la velocidad de liberación de As a pH = 3 siempre es algo más rápida que a pH = 6 y pH = 10, tanto inicialmente como a lo largo de 360 h. A pH = 10, en las primeras horas, la velocidad de Chaitén de este estudio ( $2,7 \times 10^{-13}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ) es similar a la de (Bia et al., 2015a) a pH 3 ( $1,4 \times 10^{-13}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ), pero mayor que ésta a pH = 10 ( $4,0 \times 10^{-14}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ). Hasta las 360-380 h, las velocidades también son similares ( $1,5 \times 10^{-14}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$  en Bia et al. (2015) y  $1,0 \times 10^{-14}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$  en este estudio). En estado estacionario, la liberación es más lenta ( $3,3-5,7 \times 10^{-15}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ).

Tabla 27. Velocidades de liberación de As de la ceniza de Chaitén, calculadas a partir de los resultados de Bia et al. (2015) y de este estudio.

Chaitén (Bia et al., 2015)

pH	masa disuelta ( $\mu\text{g. m}^{-2}$ )	tiempo (h)	As - v. disol. ( $\mu\text{g. m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	As -v. disol. $\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
3	1,1	24	0,046	1,7E-13
6	0,5	24	0,021	7,7E-14
10	0,8	72	0,011	4,1E-14
3	1,7	336	0,005	1,9E-14
6	0,8	336	0,002	8,8E-15
10	1,5	336	0,004	1,7E-14

Chaitén (este trabajo)

pH	electrolito	tiempo (h)		As -v. disol. $\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
9,84	K-sol	40	<sup>1</sup>	2,7E-13
9,84	Na-sol	382	<sup>2</sup>	1,0E-14
9,84	K-sol	> 400	<sup>3</sup>	5,7E-15
10,41	Na-sol	> 400	<sup>3</sup>	3,3E-15

<sup>1</sup>Chaitén relación As/Si = 0,0237 pasadas 40 h (Fig. 26b)

<sup>2</sup>Chaitén relación As/Si = 0,0008 pasadas 382 h (Fig. 26b)

<sup>3</sup>estado estacionario

En la Figura 99 las velocidades de liberación de As del vidrio de Bahía Blanca, de las cenizas y de los loess se han expresado en  $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$  para poder ser comparadas. La ceniza de Chaitén es la que más As libera a pH = 10 ( $R_{\text{release}} = 10^{-14.4} - 10^{-14.6} \text{ mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). La liberación de As en el resto de las muestras es bastante similar, independientemente del pH. Sólo a pH = 2, la liberación de As por parte del vidrio de Bahía Blanca ( $R_{\text{release}} \approx 10^{-15} \text{ mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) es más rápida ( $R_{\text{release}} \approx 10^{-15.3} \text{ mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

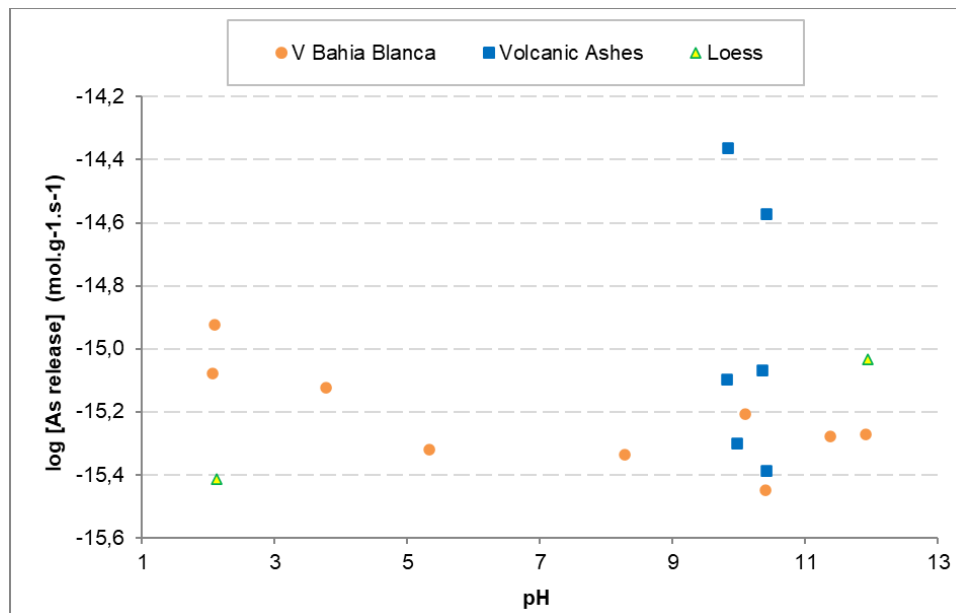


Figura 99. Variación de la liberación de As en función del pH: (L) vidrio de Bahía Blanca; (A) cenizas volcánicas (Chaitén es la que más libera) y (Lo) loess (CN66 y TN7).

### 1.23.1 Modelación con transporte reactivo y cuantificación de los procesos

El código Phreeqc mediante transporte reactivo se utilizó para reproducir la variación de las concentraciones de Si y de Al (iones estructurales del vidrio y de la plagioclasa) y las de Na, Ca y Mg

(cationes de intercambio de la fase amorfa) en los experimentos con vidrio de Bahía Blanca llevados a cabo a pH = 2 (expt. V-25-2; Tabla 22) y a pH = 10 (expt. V25-10; Tabla 22) y solución de KNO<sub>3</sub>.

En el modelo de transporte reactivo Phreeqc se asumió que las velocidades de disolución de la oligoclasa (fase cristalina) y de la fase amorfa eran similares. Se utilizaron los parámetros cinéticos de la disolución de oligoclasa obtenidos en este estudio ( $k_H = 10^{-11,65}$ ,  $k_W = 10^{-12,70}$  and  $k_{OH} = 10^{-15}$  y  $n_{H^+} = -0,2$  and  $n_{OH^-} = 0,3$ ).

La constante de equilibrio de la reacción de disolución de oligoclasa a 25° C ( $Na_{0,8}Ca_{0,2}Al_{1,2}Si_{2,8}O_8 + 8H_2O = 0,8Na^+ + 0,2Ca^{2+} + 1,2Al(OH)_4^- + 2.8H_4SiO_4$ ) se calculó utilizando el modelo de solución sólida ideal

$$\text{Log K} = \sum_i^n (x_i \log K_i + x_i \log x_i) \quad (1)$$

donde n es el número de miembros finales,  $x_i$  es la fracción final y  $K_i$  es la constante de equilibrio de los miembros finales, albita ( $\log K_{albita} = -18,0$ ) y anortita ( $\log K_{anortita} = -19,71$ ) en este caso. Así  $\log K_{oligoclasa} = -19,51$ .

Las reacciones de intercambio catiónico entre Na, Ca y Mg de la fase amorfa y el K de la solución fueron reproducidas utilizando los coeficientes de intercambio reportados por Armengol et al., 2020:  $K_{Na/K} = 28,2$ ,  $K_{Na/Ca \times 2} = 18,2$  y  $K_{Na/Mg \times 2} = 11,7$ . Se consideró que la fase amorfa era un 25 wt % de la masa de muestra inicial (0,5 g).

En el modelo, la velocidad de flujo y el volumen de la celda de reacción fueron los experimentales (0,05 mL min<sup>-1</sup> y 40 mL, respectivamente).

### Simulaciones de la variación temporal de las concentraciones de salida

El modelo de transporte reactivo reprodujo la liberación de Si y Al (iones estructurales del vidrio amorfo y de la plagioclasa) así como la de Na, Ca y Mg como cationes de intercambio de la fase amorfa en el experimento llevado a cabo a pH= 2 y pH = 10 con solución de KNO<sub>3</sub> (Figura 100).

A pH = 2, la rápida liberación de Si y Al en las primeras 200 h (Figura 100a) fue reproducida considerando la disolución de una fracción del 1 % de partículas ultrafinas con un área superficial reactiva superior en un orden de magnitud al área BET medida de la totalidad de las partículas ( $\approx 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Una vez disueltas dichas partículas, el resto de la muestra se disolvió alcanzando el estado

estacionario (Figura 100a), el cual se reprodujo utilizando el área específica BET como área superficial reactiva de la oligoclasa.

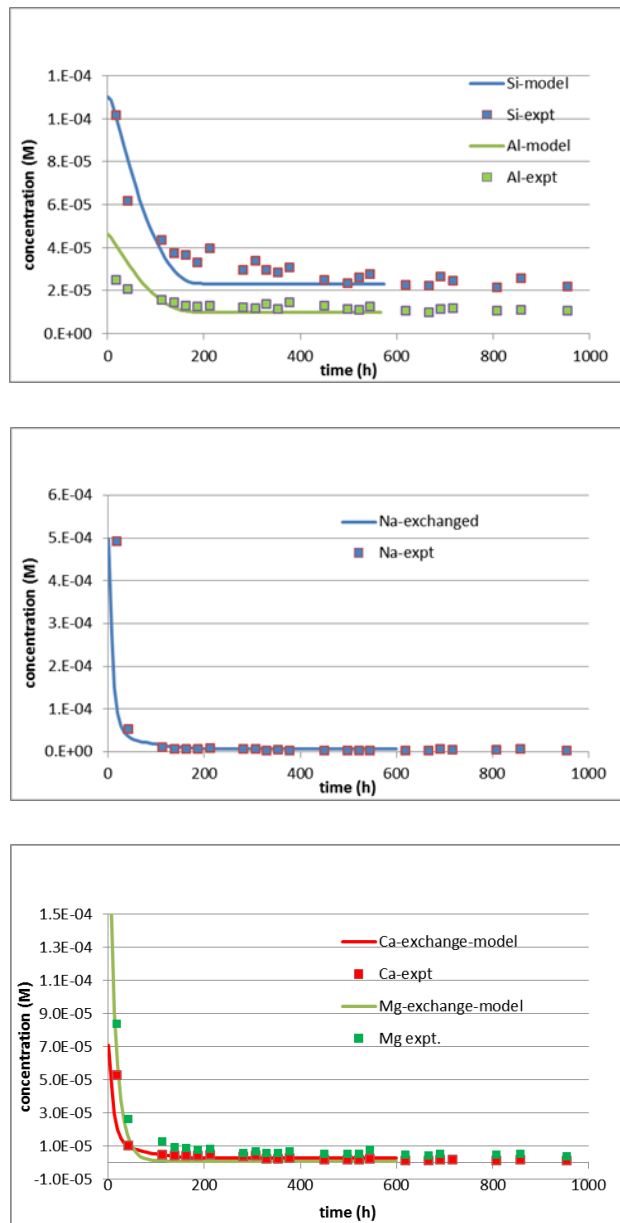


Figura 100. Liberación de (a) Si y Al, (b) Na y (c) Ca y Mg en el experimento a pH = 2 con solución K para el vidrio de Bahía Blanca: datos medidos (símbolos) y calculados con el modelo (líneas).

La rápida liberación de Na, Ca y Mg se atribuyó a las reacciones de intercambio catiónico entre Na, Ca y Mg de la fase amorfa con el K (0,01 M) de la solución electrolítica, ocurridas durante las primeras 150 h (Figura 100b y c). Luego, la liberación de estos cationes estaría asociada con la disolución de la fase amorfa y de la plagioclasa.

A pH = 10, la rápida liberación de Si y de Al también se atribuyó a la rápida disolución de las partículas ultrafinas (Figura 101a). Una vez disueltas, la liberación de Si y de Al estuvo controlada por la disolución del resto de partículas, alcanzándose el estado estacionario (Figura 101b). El intercambio catiónico que tuvo lugar mayoritariamente en las primeras 100 h se reprodujo satisfactoriamente para el Na (Figura 101c). En cambio, la liberación del Ca y del Mg fue ligeramente sobreestimada (Figura 101d).

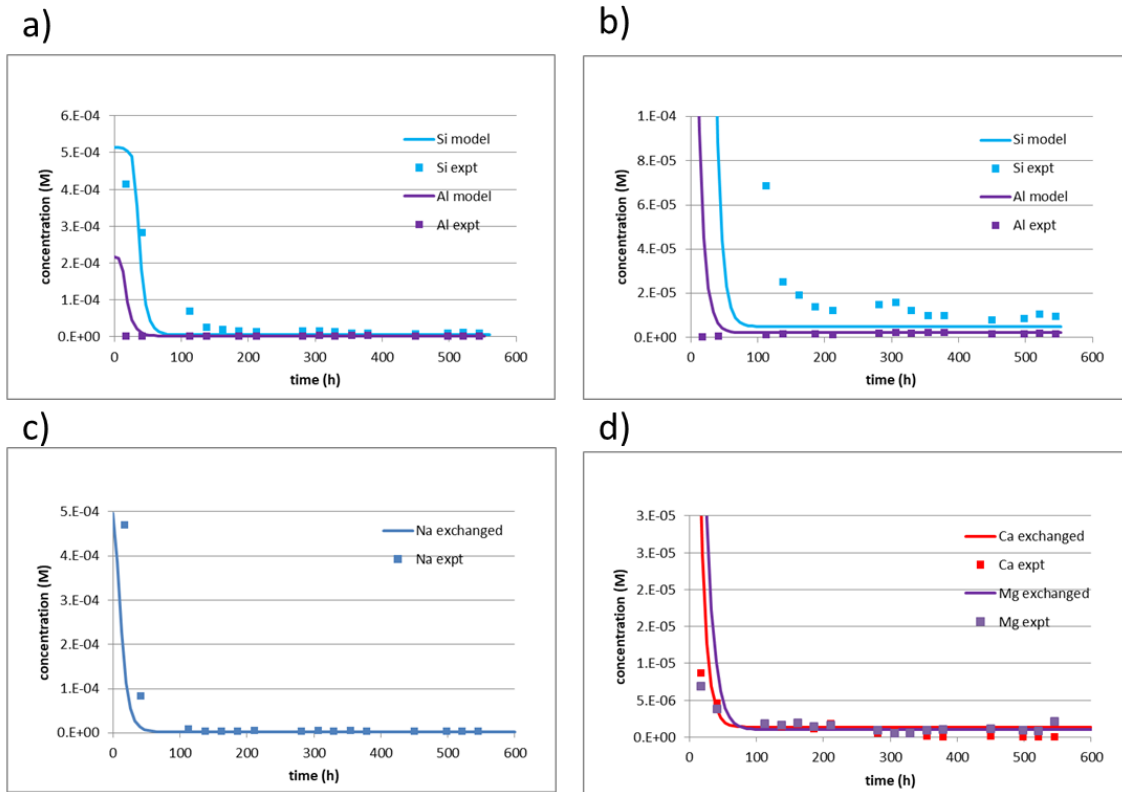


Figura 101. Liberación de (a, b) Si y Al, (c) Na y (d) Ca y Mg en el experimento a pH = 10 con solución K para el vidrio de Bahía Blanca: datos medidos (símbolos) y calculados con el modelo (líneas).

La satisfactoria reproducción de las variaciones de concentración de los cationes intercambiables de la fase amorfa del vidrio de Bahía Blanca refuerza la validez de los coeficientes propuestos por Armengol et al., (2020). Con el valor de estos coeficientes y con las concentraciones de los cationes intercambiables (Na, Ca, Mg y K) se ha podido estimar la concentración intercambiable total de la fase amorfa ( $1,2 \times 10^{-3}$  mol  $\text{kg}^{-1}$ ). Teniendo en cuenta que Armengol et al., 2020 propusieron una CEC de 25 meq  $100 \text{ g}_{\text{loess}}^{-1}$  para el loess de la región pampeana, la concentración intercambiable total obtenida para el vidrio de Bahía Blanca implicaría que la fracción de fase amorfa en el vidrio de Bahía Blanca sería de un 37 wt%.

## 1.29 Conclusiones

Las conclusiones se extraen de los resultados experimentales con las muestras de vidrio de Bahía Blanca, cenizas y loess y de los resultados del modelo de transporte reactivo 1D de la disolución del vidrio de Bahía Blanca.

Los resultados experimentales mostraron que:

- ★ el vidrio volcánico se disuelve más rápido a pH 2 y 12 que a valores de pH cercanos a la neutralidad.
- ★ a pH 2, la relación acuosa de Al/Si del vidrio volcánico en estado estacionario es  $\approx 0,43$  (oligoclasa) mientras que a pH 10-12, la relación Al/Si es más baja (0,18-0,25), lo que sugiere una disolución incongruente de la plagioclasa con una liberación preferencial de Si estructural sobre Al. También sugiere que el vidrio tiene una composición de oligoclasa.
- ★ las cenizas se disuelven de manera similar a pH 10 y las velocidades de disolución son comparables a las del vidrio a pH 10 ( $\approx 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).
- ★ una rápida liberación inicial de Na, K, Ca y Mg del vidrio volcánico se atribuye al intercambio iónico entre éstos y los cationes monovalentes de las soluciones electrolíticas (Na y K).
- ★ la liberación de As tiene mayor lugar durante la disolución del material amorfo, resultando una relación  $As/Si \approx 10^{-4}$ . Esto indica que la meteorización del loess pampeano (vidrio) y de las cenizas puede contribuir significativamente al alto contenido de As en las aguas subterráneas de los acuíferos en la llanura chaco pampeana.

El modelo de transporte reactivo 1D de la disolución del vidrio de Bahía Blanca muestra que:

- ★ La disolución de oligoclasa y el intercambio catiónico de la fase amorfa son las reacciones responsables de la liberación de Al y de Si y de Na, K, Ca y Mg, respectivamente.

A través de estos experimentos cinéticos se pudo comprobar el rol del vidrio volcánico como fuente primaria de As en la llanura pampeana, siendo uno de los componentes principales del loess pampeano.

## Capítulo VIII: Consideraciones Generales

En el marco de las pruebas experimentales realizadas sobre loess, un sedimento natural, se evaluó el alcance de cada una de ellas de forma independiente. Sin embargo, algunos aspectos permiten evaluar relaciones de resultados entre las diferentes metodologías que se han puesto en discusión en este trabajo.

A partir de extracciones secuenciales se identificaron las fuentes de As por parte del loess. En orden de mayor a menor proporción, los aportes de As provienen de las fases residual, de la fase adsorbida, de la fase de óxidos cristalinos y, por último, de la fase soluble. Los resultados muestran que la mayor proporción de As se encuentra en los silicatos. Sin embargo, la tasa de liberación de As por parte de los silicatos al agua es muy baja en comparación al As que puede ser liberado por fases solubles y adsorbidas ante un leve cambio en las condiciones hidrogeoquímicas del acuífero pampeano.

Así, a través de los SEP se identificaron fuentes potenciales de As cuyo contenido es menor comparado con el de silicatos, sin embargo, pueden liberar mayores concentraciones de As. La razón es que, por un lado, las fases solubles ante el contacto con agua de lluvia son propensas a la disolución, incorporando al agua subterránea todos sus componentes de sales solubles ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ) con otros elementos en forma de impurezas tales como el As y V. Por otro lado, las fases que poseen capacidad de adsorber As son vulnerables a leves variaciones en el pH, provocando una desorción casi instantánea de As y su incorporación al agua subterránea. Las fases de As móvil se manifiestan en los niveles más superficiales del acuífero, los cuales están sometidos a leves variaciones en el pH del agua. Considerando el escenario de infiltración de agua de lluvia con pH ligeramente ácido y entrando en contacto con niveles de tosca en el loess, estos sufrirían una disolución parcial, dando como resultado un agua subterránea de pH alcalino con As en solución. Este proceso de liberación de As se podría considerar instantáneo respecto al producido por disolución de cualquier tipo de estructura cristalina de silicatos.

Las fases que contienen As móvil están constituidas por las sales solubles, los iones de intercambio, los carbonatos y los óxidos amorfos. Todos ellos se comportan como retardadores en el sistema pampeano, ya que el As se mantiene adherido a estas fases mientras las condiciones de pH en el agua subterránea se mantengan cercanas a la neutralidad. Las concentraciones de As



reportadas en sectores del acuífero pampeano se corresponden con los contenidos de As obtenidos en dichas fases en este trabajo.

Sintetizando interpretaciones derivadas de los resultados obtenidos en SEP, las fases portadoras de As difieren principalmente en su resistencia a ser disueltas en condiciones naturales y, por lo tanto, en la forma en que el As está ligado a ellas. Cabe tener en cuenta que la proporción de As en la fase de óxidos cristalinos se hace mayor que la adsorbida en los depósitos de loess que se encuentran a más de 30 m de profundidad. Considerando que las fases adsorbidas están afectadas por leves variaciones en el pH del agua, esta condición sostiene que las áreas someras del acuífero pampeano son expuestas a un mayor dinamismo en los procesos de movilidad del As. Por el contrario, la dinámica del As en el acuífero pampeano a profundidades mayores a 30 m se consideraría menor, teniendo en cuenta que la estabilidad de fases que contienen As (óxidos, silicatos) depende de otros parámetros químicos como las condiciones redox e hidrólisis, además del pH que condiciona las tasas de disolución de los silicatos presentes en el loess.

De los resultados obtenidos en las pruebas SEP y las de cinética de disolución, sería conveniente indagar sobre cuáles de los pasos del SEP podrían favorecer la disolución de vidrio volcánico. Las pruebas cinéticas sobre vidrio muestran que su disolución a pH neutro o levemente ácido (4-6) es más baja que a pH extremos. En extracciones secuenciales para el paso I, teniendo en cuenta que el reactivo agua miliQ tiene un pH cercano a 7, la extracción sería selectiva para el proceso de liberación de cationes que conforman los complejos de intercambio, y la concentración de cationes liberada sería proporcional para establecer el equilibrio químico entre el reactivo agua miliQ y la muestra sólida. Seguido en importancia, una proporción de los elementos liberados correspondería al proceso de disolución parcial de sales solubles (cloruros, sulfatos y carbonatos). Para el paso II, el reactivo  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  fue ajustado a pH 6 y se considera que el paso fue bastante selectivo para el proceso de desorción de As, descartando la posible disolución de calcita. Si bien en ambos pasos se puede dar la disolución de vidrio volcánico, esta sería de baja representatividad respecto a los procesos que se asociaron a cada paso, mencionados anteriormente.

A través de los experimentos de disolución con flujo continuo se pudo cuantificar la tasa de aporte de As por parte de las fases silicatadas y, por qué no, de los óxidos cristalinos. Si bien en los experimentos de extracciones secuenciales el contenido de As en estas fases se ha considerado inmóvil a corto plazo, el aporte de éste por la misma meteorización del material loésico *in situ* debe

ser tenido en cuenta a largo plazo. El vidrio amorfo y silicatos primarios con contenido de As como impureza no dejan de constituir una fuente constante de As en el ámbito de la llanura pampeana.

Si bien la fluorapatita se menciona con mayor frecuencia en bibliografía reciente como potencial fuente de As, su presencia no es comprobada aún, y, en las determinaciones DRX llevadas a cabo en este trabajo, el mineral no ha sido detectado. Sumado a esto, puede decirse que las muestras sometidas a extracciones secuenciales han sido “contaminadas” en el paso II por fosfato, lo que generaría mayor complejidad a la hora de interpretar la presencia de fosfatos naturales en las muestras estudiadas.

Respecto a los captadores de As en este sistema natural, las proporciones de óxidos adsorbentes son escasas y se limitan depósitos pleistocenos muy sectorizados. Por otro lado, si bien los niveles de carbonatos intercalados en el loess tienen mucha más presencia a nivel regional, y entre los mismos el origen de su deposición puede diferir, sería interesante indagar con mayor detalle sobre las condiciones en que estos niveles se han depositado. A través de los experimentos precipitación de carbonatos se pudo identificar que existe un proceso de captación de As por parte de los carbonatos cuando desciende el pH y la alcalinidad en el agua. Y es evidente la presencia de As en algunos niveles de tosca. Sin embargo, se hace complejo situar temporalmente este proceso dentro del ciclo dinámico del As en la llanura pampeana.

### **1.30 Modelo conceptual**

Teniendo en cuenta esta variabilidad en la movilidad del arsénico en zonas someras respecto a zonas profundas en el acuífero pampeano, para una mayor facilidad en el estudio, algunos autores han considerado establecer modelos conceptuales independientes para ambas situaciones. Sin embargo, un escenario que incluso es de mayor relevancia es el que existe en la interfaz entre el ambiente de acuífero somero y profundo, en donde los procesos geoquímicos que rigen en ambos se conjugan, generando mayor complejidad al estudio sobre la dinámica del As (Dietrich et al., 2022).

Tratando de establecer un orden en el que se dan los procesos en el acuífero pampeano somero, ante la adición de Ca al sistema dadas las condiciones de pH y alcalinidad, la precipitación de carbonato de calcio se verá favorecida. Tal como se mencionó en el capítulo VI, este proceso genera un aporte de protones a la solución acuosa que se vería reflejado en un descenso del pH en el sistema, favoreciendo la adsorción de As en superficies minerales (Figura 102). El contexto natural

en el que se produce una adición de Ca al sistema acuífero pampeano somero sería a través de la disolución de componentes minerales del loess. A partir de los experimentos de disolución en vidrio y en loess, se pudo establecer una tasa de aporte continuo de As y elementos mayoritarios al sistema por disolución fases minerales silicatadas en condiciones alcalinas de pH. Se logró identificar que el aporte proviene de vidrio volcánico y del mineral oligoclasa, ambos componentes frecuentes en el loess. La disolución de estos componentes genera un importante aporte de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  al agua subterránea, en donde el ion  $\text{Ca}^{2+}$  es retenido por la precipitación de los carbonatos. La importancia de este proceso reside en que una proporción de As también es retenida por adsorción en la superficie microcristalina de los carbonatos.

En los experimentos batch con adición de Ca llevados a cabo, se debe recalcar que no se dio en ningún momento la disolución de carbonato, esto nos lleva a pensar que el pH del sistema nunca desciende a valores menores que 7. Esto se corresponde con los valores de pH del agua subterránea medidos y mencionados en la bibliografía, incluso el agua poral en permanente contacto con los sedimentos pampeanos se ha registrado con valores de pH 8 o bien mayores (Dietrich et al., 2022). Por lo tanto, con valores de pH 7 o mayor, no se esperaría un aporte constante de Ca al acuífero por parte de la tosca o los niveles de calcreta en la llanura pampeana.

El agua de lluvia, con pH ácido debido a la disolución del  $\text{CO}_2$  atmosférico, se infiltra en el suelo, generando disolución diferencial de sales y otros componentes minerales del suelo en menor proporción (silicatos y vidrio volcánico). El agua de lluvia no sólo aporta iones  $\text{HCO}_3^-$  sino que genera un leve descenso del pH del agua subterránea, además de aportar todos los iones disueltos, entre ellos el Ca. Cabe tener en cuenta que en zonas no saturadas del acuífero el aporte de elementos no sería constante. Todos estos procesos se limitan a los niveles someros de agua subterránea, a profundidades no mayores a los 25 m (Figura 102).

Se puede considerar que los procesos de disolución de silicatos y precipitación de calcita son casi sincrónicos, se estarían dando bajo las mismas condiciones de pH y alcalinidad dentro del sistema acuífero pampeano somero (Armengol et al 2020). En estos procesos está involucrada la dinámica del As, teniendo en consideración al vidrio volcánico como la fuente primaria y a los carbonatos como sus potenciales receptores dentro del ambiente de la llanura chaco pampeana. Por otra parte, a través de extracciones secuenciales se logró identificar que el proceso adsorción/desorción de As a profundidades someras tiene mayor predominancia que en profundidad.

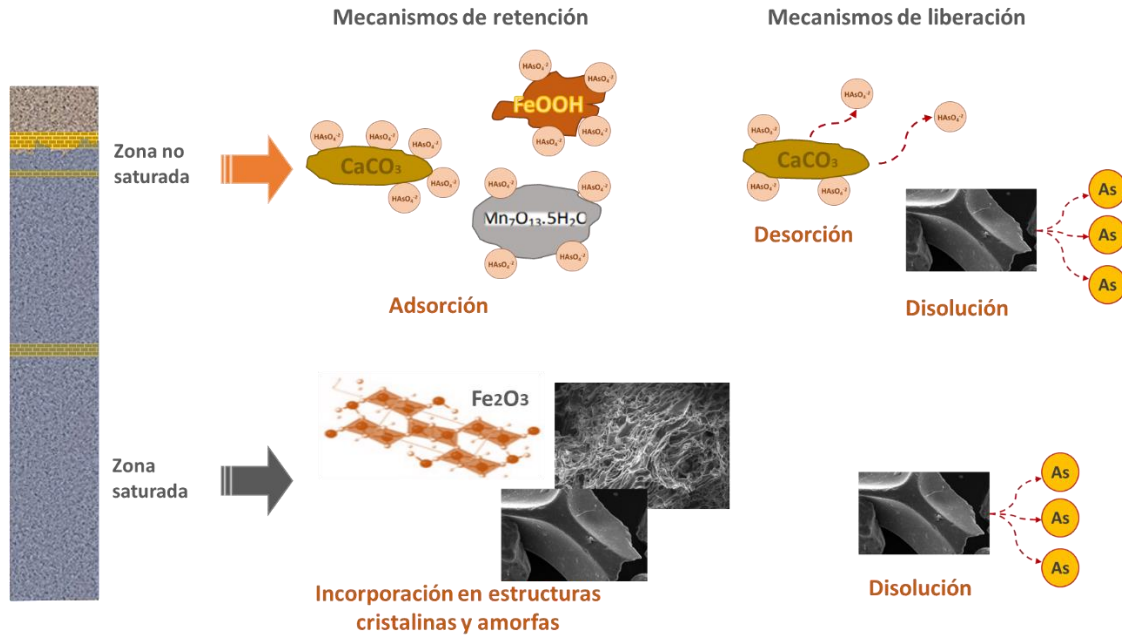


Figura 102. Mecanismos de movilidad de As en el acuífero Pampeano.

A mayores profundidades dentro del acuífero pampeano, se puede considerar un escenario en donde la disolución de vidrio y plagioclasa se da a una tasa constante, proporcionando un aporte continuo de As y otros iones (Figura 102). En cuanto a los procesos de adsorción/desorción de As, estos se ven limitados por dos posibles razones. En primer lugar, el contenido de fases adsorbentes en profundidad va disminuyendo paulatinamente. En segundo lugar, estas fases, en contenidos muy bajos en el loess, al estar equilibradas químicamente con el agua subterránea, se encuentran colmatadas en su capacidad de adsorción de As. A esto se suman las condiciones alcalinas que favorecen a que el As liberado por disolución permanezca en solución en el agua subterránea del acuífero pampeano.

## Referencias

- Alarcón-Herrera, M. T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H. B., Martín-domínguez, I. R., Gutierrez, M., Reyes-gomez, V. M., Nu, D., & Sracek, O. (2013). Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America : Genesis , mobility and remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005>
- Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J., & Reeder, R. J. (2007). Arsenate uptake by calcite : Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4172–4187. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.055>
- Ameghino, F. (1889). *Contribución al conocimiento de los mamíferos fósiles de la República Argentina* (Vol. 6). Actas de la Academia Nacional de Ciencias de la República Argentina.
- Anawar, H. M., Akai, J., & Sakugawa, H. (2004). Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere*, 54(6), 753–762. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.030>
- Anbeek, C., van Breemen, N., Meijer, E. L., & van der Plas, L. (1994). The dissolution of naturally weathered feldspar and quartz. In *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Vol. 58, Issue 21).
- Appelo, C. A. J., van der Weiden, M. J. J., Tournassat, C., & Charlet, L. (2002a). Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environmental Science and Technology*, 36, 3096–3103. <https://doi.org/10.1021/es010130n>
- Appelo, C. A. J., van der Weiden, M. J. J., Tournassat, C., & Charlet, L. (2002b). Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environmental Science and Technology*, 36(14), 3096–3103. <https://doi.org/10.1021/es010130n>
- Appelo, T. (2006). Arsenic in Groundwater- A world problem. In T. Appelo (Ed.), *Proceedings Seminar Utrecht* (pp. 1–142).
- Arai, Y., Sparks, D. L., & Davis, J. A. (2004). Effects of Dissolved Carbonate on Arsenate Adsorption and Surface Speciation at the Hematite-Water Interface. *Environmental Science and Technology*, 38(3), 817–824. <https://doi.org/10.1021/es034800w>
- Armengol, S., Ayora, C., Manzano, M., Bea, S. A., & Martínez, S. (2020). The role of loess weathering in the groundwater chemistry of the Chaco-Pampean Plain (Argentina). *Journal of Hydrology*, 587. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124984>
- Arroyo-Abad, U., Elizalde-González, M. P., Hidalgo-Moreno, C. M., Mattusch, J., & Wennrich, R. (2011). Retention of phenylarsenicals in soils derived from volcanic materials. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1328–1334. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.005>

- Auge, M., Espinosa Viale, G., & Sierra, L. (2013). Arsénico en el agua subterránea de la Provincia de Buenos Aires. *VIII Congreso Argentino de Hidrogeología y VI Seminario Latinoamericano Sobre Termas Actuales de La Hidrología Subterránea*, 58–63.
- Aullón Alcaine, A. (2013). *Distribution and mobility of arsenic in the shallow aquifers of northeastern of La Pampa province, Argentina* (Issue September). Royal Institute of Technology.
- Aullón Alcaine, A., Schulz, C., Bundschuh, J., Jacks, G., Thunvik, R., Gustafsson, J. P., Mörth, C. M., Sracek, O., Ahmad, A., & Bhattacharya, P. (2020). Hydrogeochemical controls on the mobility of arsenic, fluoride and other geogenic co-contaminants in the shallow aquifers of northeastern La Pampa Province in Argentina. *Science of the Total Environment*, 715. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136671>
- Avena, M. J., & de Pauli, C. P. (1998). Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite. In *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* (Vol. 202).
- Bardach, A. E., Ciapponi, A., Soto, N., Chaparro, M. R., Calderon, M., Briatore, A., Cadoppi, N., Tassara, R., & Litter, M. I. (2015). Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 538, pp. 802–816). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.070>
- Bardelli, F., Benvenuti, M., Costagliola, P., Benedetto, F., Lattanzi, P., Meneghini, C., Romanelli, M., & Valenzano, L. (2011). Arsenic uptake by natural calcite : An XAS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(11), 3011–3023. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.003>
- Baur WH, & Onishi BMH. (1969). Arsenic. In: Wedepohl KH (ed). In *Handbook of geochemistry* (Springer).
- Bengtsson, L. (1986). Chemical analysis. In *Handbook of Holocene palaeoecology and palaeohydrology*. (pp. 423–451).
- Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R. a, Storniolo, A. D. R., & Thir, J. M. (2006). Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *The Science of the Total Environment*, 358(1–3), 97–120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.048>
- Bhattacharya, P., Frisbie, S., & Goyer, R. (2002). *Arsenic in the environment: a global perspective Related papers Issue Paper on the Human Health Effects of Metals* (Sarkar Bibudhendra, Ed.).
- Bia, G., Borgnino, L., Gaiero, D., & García, M. G. (2015a). Arsenic-bearing phases in South Andean volcanic ashes : Implications for As mobility in aquatic environments. *Chemical Geology*, 393–394, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.007>
- Bia, G., Borgnino, L., Gaiero, D., & García, M. G. (2015b). Arsenic-bearing phases in South Andean volcanic ashes: Implications for As mobility in aquatic environments. *Chemical Geology*, 393–394, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.007>

- Bia, G., Borgnino, L., Zampieri, G., & Garcia, M. G. (2020). Fluorine surface speciation in South Andean volcanic ashes. *Chemical Geology*, 532. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119402>
- Bia, G., García, M. G., & Borgnino, L. (2017a). Changes in the As solid speciation during weathering of volcanic ashes: A XAS study on Patagonian ashes and Chacopampean loess. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212, 119–132. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.016>
- Bia, G., García, M. G., & Borgnino, L. (2017b). Changes in the As solid speciation during weathering of volcanic ashes: A XAS study on Patagonian ashes and Chacopampean loess. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212, 119–132. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.016>
- Bia, G., García, M. G., Cosentino, N. J., & Borgnino, L. (2022). Dispersion of arsenic species from highly explosive historical volcanic eruptions in Patagonia. *Science of The Total Environment*, 853(158389).
- Bia, G., Soto Rueda, E., Mors, A., García, M. A., & Borgnino, L. (2019). *ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN CARBONATOS NATURALES EMPLEANDO XAS ARSENIC SPECIATION IN NATURAL CARBONATES USING XAS*.
- Bisceglia, K. J., Rader, K. J., Carbonaro, R. F., Farley, K. J., Mahony, J. D., & di Toro, D. M. (2005). Iron(II)-catalyzed oxidation of arsenic(III) in a sediment column. *Environmental Science & Technology*, 39(23), 9217–9222.
- Blanco, M. C., Paoloni, J. D., Morrás, H., Fiorentino, C., Sequeira, M. E., Amiotti, N. N., Bravo, O., Diaz, S., & 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. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1433-x>
- Blanco, M. D. C., Paoloni, J. D., Morrás, H., Fiorentino, C., Sequeira, M. E., Amiotti, N. N., Bravo, O., Diaz, S., & 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. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1433-x>
- Blanco, M. D. C., Paoloni, J. D., Morrás, H. J. M., Fiorentino, C. E., & 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. <https://doi.org/10.1002/tox.20219>
- Bonorino, A. G., Limbozzi, F., Albouy, R., & Lexow, C. (2008). Bahía Blanca, bonorino@criba.edu.ar 2 CONICET San Juan 670 (8000) Bahía Blanca, limbozzi@criba. *UNS San Juan*, 33(8000), 31–42.
- Borgnino, L., Garcia, M. G., Bia, G., Stupar, Y. v., le Coustumer, P., & Depetris, P. J. (2013). Mechanisms of fluoride release in sediments of Argentina's central region. *Science of the Total Environment*, 443, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.093>

- Borzi, G. E., García, L., & Carol, E. S. (2015). Geochemical processes regulating F-, as and NO<sub>3</sub>- content in the groundwater of a sector of the Pampean Region, Argentina. *Science of the Total Environment*, 530–531, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.072>
- Botto, I. L., Canafoglia, M. E., Gazzoli, D., & González, M. J. (2013). Spectroscopic and microscopic characterization of volcanic ash from puyehue-(Chile) eruption: Preliminary approach for the application in the arsenic removal. *Journal of Spectroscopy*, 1(1). <https://doi.org/10.1155/2013/254517>
- Bourikas, K., Vakros, J., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (2003). Potentiometric mass titrations: Experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(35), 9441–9451. <https://doi.org/10.1021/jp035123v>
- Brechbühl, Y., Christl, I., Elzinga, E. J., & Kretzschmar, R. (2012). Competitive sorption of carbonate and arsenic to hematite: Combined ATR-FTIR and batch experiments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377(1), 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.025>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(1), 309–319. <https://doi.org/citeulike-article-id:4074706> rdoi: 10.1021/ja01269a023
- Bundschuh, J., Armienta, M. A., Morales-Simfors, N., Alam, M. A., López, D. L., Delgado Quezada, V., Dietrich, S., Schneider, J., Tapia, J., Sracek, O., Castillo, E., Marco Parra, L. M., Altamirano Espinoza, M., Guimarães Guilherme, L. R., Sosa, N. N., Niazi, N. K., Tomaszewska, B., Lizama Allende, K., Bieger, K., ... Ahmad, A. (2020). Arsenic in Latin America: New findings on source, mobilization and mobility in human environments in 20 countries based on decadal research 2010-2020. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (pp. 1–139). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1770527>
- Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Sracek, O., Mellano, M. F., Ramírez, A. E., Storniolo, A. D. R., Martín, R. A., Cortes, J., Litter, M. I., & Jean, J. S. (2011). Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean Plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(11), 1297–1310. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.598838>
- Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortes, J., Bonorino, G., & Albouy, R. (2004). Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Applied Geochemistry*, 19(2), 231–243. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.09.009>
- Bundschuh, J., Litter, M. I., & Bhattacharya, P. (2010). Targeting arsenic-safe aquifers for drinking water supplies. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(4), 307–315. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9308-8>



- Cacciabue, L., Bea, S., Dietrich, S., Weinzettel, P. A., & Sierra, L. (2016, September). Identificación de las fases portadoras de arsénico y potenciales mecanismos de liberación de la zona no saturada hacia el acuífero pampeano. *IX Congreso Argentino de Hidrogeología y VII Seminario Hispano-Latinoamericano Sobre Temas Actuales de La Hidrología Subterránea*.
- Cacciabue, L., Ceballos, E., Sierra, L., Soler, J. M., & Jordi, C. (2022). Processes that control the dissolution of loess sediments and contribution of arsenic release in the Chaco-Pampean plain, Argentina. *Applied Geochemistry*, *140*(105243).
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., & Lasaga, C. A. (2000). *Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8*.
- Cama, J., Metz, V., & Ganor, J. (2002). *The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions*.
- Campbell, K. M., & Nordstrom, D. K. (2014). Arsenic speciation and sorption in natural environments. In *Arsenic: Environmental Geochemistry, Mineralogy, and Microbiology* (Vol. 79, pp. 185–216). De Gruyter. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.79.3>
- Campodonico, V. A., Rouzaut, S., & Pasquini, A. I. (2019). Geochemistry of a Late Quaternary loess-paleosol sequence in central Argentina: Implications for weathering, sedimentary recycling and provenance. *Geoderma*, *351*, 235–249. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.04.024>
- Cappelli, C., van Driessche, A. E. S., Cama, J., & Huertas, F. J. (2013). In situ observation of biotite dissolution at pH 1 using advanced optical microscopy. *Crystal Growth and Design*, *13*(7), 2880–2886. <https://doi.org/10.1021/cg400285a>
- Chao, T. T. (1984). Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, *20*(2), 101–135. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(84\)90078-5](https://doi.org/10.1016/0375-6742(84)90078-5)
- Chappell, J., Chiswell I, B., & Olszowy, H. (1995). SPECIATION OF ARSENIC IN A CONTAMINATED SOIL BY SOLVENT EXTRACTION. In *Talanta* (Vol. 42, Issue 3).
- Christl, I., Brechbühl, Y., Graf, M., & Kretzschmar, R. (2012). Polymerization of silicate on hematite surfaces and its influence on arsenic sorption. *Environmental Science and Technology*, *46*, 13235–13243. <https://doi.org/10.1021/es303297m>
- Coomar, P., Mukherjee, A., Bhattacharya, P., Bundschuh, J., Verma, S., Fryar, A. E., Ramos Ramos, O. E., Muñoz, M. O., Gupta, S., Mahanta, C., Quino, I., & Thunvik, R. (2019). Contrasting controls on hydrogeochemistry of arsenic-enriched groundwater in the homologous tectonic settings of Andean and Himalayan basin aquifers, Latin America and South Asia. *Science of the Total Environment*, *689*, 1370–1387. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.444>
- Costagliola, P., Bardelli, F., Benvenuti, M., Benedetto, F. D., Lattanzi, P., Romanelli, M., Paolieri, M., Rimondi, V., & Vaggelli, G. (2013). Arsenic-Bearing Calcite in Natural Travertines : Evidence from Sequential Extraction ,  $\mu$  XAS , and  $\mu$  XRF. *Environmental Science & Technology*, *47*, 6231–6238.

- Crundwell, F. K. (2015). The mechanism of dissolution of the feldspars: Part I. Dissolution at conditions far from equilibrium. *Hydrometallurgy*, *151*, 151–162. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.006>
- Cui, Y., & Weng, L. (2015). Interpretation of heavy metal speciation in sequential extraction using geochemical modelling. *Environmental Chemistry*, *12*(2), 163–173. <https://doi.org/10.1071/EN13216>
- Cullen, W. R., & Reimer, K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. . *Chemical Reviews*, *89*(4), 713–764.
- de Vitre, R., Belzile, N., & Tessier, A. (1991). Speciation and Adsorption of Arsenic on Diagenetic Iron Oxyhydroxides. *Limnology and Oceanography*, *36*(7), 1480–1485.
- Dean, W. E. (1974). Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition; comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Research*, *44*(1), 242–248.
- Dean, W. E. (1999). The carbon cycle and biogeochemical dynamics in lake sediments. *Journal of Paleolimnology*, *21*(4), 375–393.
- Dehbandi, R., Abbasnejad, A., Karimi, Z., Herath, I., & Bundschuh, J. (2019). Hydrogeochemical controls on arsenic mobility in an arid inland basin, Southeast of Iran: The role of alkaline conditions and salt water intrusion. *Environmental Pollution*, *249*, 910–922. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.082>
- Díaz, S. L., Espósito, M. E., Blanco, M. del C., Amiotti, N. M., Schmidt, E. S., Sequeira, M. E., Paoloni, J. D., & Nicolli, H. B. (2016). Control factors of the spatial distribution of arsenic and other associated elements in loess soils and waters of the southern Pampa (Argentina). *Catena*, *140*, 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.01.013>
- Dietrich, S., Bea, S. A., Weinzettel, P., Torres, E., & Ayora, C. (2016a). Occurrence and distribution of arsenic in the sediments of a carbonate-rich unsaturated zone. *Environmental Earth Science*, *75*(90), 14. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4892-7>
- Dietrich, S., Bea, S. A., Weinzettel, P., Torres, E., & Ayora, C. (2016b). Occurrence and distribution of arsenic in the sediments of a carbonate-rich unsaturated zone. *Environmental Earth Sciences*, *75*(2), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4892-7>
- Dietrich, S., Roa, O., Gualde, M. S., & Weinzettel, P. (2022, September). Controles hidrogeoquímicos sobre la concentración de arsénico en el acuífero somero de la región pampeana. *Revista de La Asociación Geológica Argentina*, 498–515. [www.geologica.org.ar](http://www.geologica.org.ar)
- Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, *37*(18), 4182–4189. <https://doi.org/10.1021/es030309t>

- 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*. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(03\)00182-1](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00182-1)
- Dove, P. M. (1999). *The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions*.
- Escudero, C., Fiol, N., Villaescusa, I., & Bollinger, J. C. (2009). Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 533–541. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.042>
- Fariás, S. S., Casa, V., Vázquez, C., Ferpozzi, L., Pucci, G. N., & Cohen, I. M. (2003). Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *The Science of the Total Environment*, 309(1–3), 187–199. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00056-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00056-1)
- Fedotov, P. S., Fitz, W. J., Wennrich, R., Morgenstern, P., & Wenzel, W. W. (2005). Fractionation of arsenic in soil and sludge samples : continuous-flow extraction using rotating coiled columns versus batch sequential extraction. *Analytica Chimica Acta*, 538, 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.034>
- Fidalgo, F., Gentile, R., & Correa, H. A. (1983). *Geología y Geomorfología en la cuenca del Arroyo Tapalqué*.
- Fidalgo, F., Meo Guzmán L., Politis, G. G., Tonni, E., & Salemme, M. (1986). Investigaciones arqueológicas en el sitio 2 de Arroyo Seco, Pdo. Tres Arroyos, Pcia. de Buenos Aires, República Argentina. In *New Evidence of the Pleistocene Peopling of the Americas: Vol. I* (pp. 221–269).
- Francisca, F. M., & Carro Perez, M. E. (2009). Assessment of natural arsenic in groundwater in Cordoba Province, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 31(6), 673–682. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9245-y>
- Frau, F., Addari, D., Atzei, D., Biddau, R., Cidu, R., & Rossi, A. (2010). Influence of major anions on as(V) adsorption by synthetic 2-line ferrihydrite. Kinetic investigation and XPS study of the competitive effect of bicarbonate. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1–4), 25–41. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0054-4>
- García, M. G., Borgnino L., Bia G., & Depetris P.J. (2014). Mechanisms of arsenic and fluoride release from Chacopampean sediments (Argentina). *International Journal Environment and Health*, 7(1).
- García, M. G., D'Hiriart, J., Giullitti, J., Lin, H., Custo, G., Hidalgo, M. D. v., Litter, M. I., & Blesa, M. A. (2004). Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: The interplay of solar energy and chemical variables. *Solar Energy*, 77(5), 601–613. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.06.022>

- García, M., Sracek, O., Fernández, D., & Hidalgo, M. (2007). Factors affecting arsenic concentration in groundwaters from Northwestern Chaco-Pampean Plain, Argentina. *Environmental Geology*, 52(7), 1261–1275. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-006-0564-y>
- García, O. (1971). *Hidrogeología de la zona de Gonzales Chaves*.
- Giacobone, D., Blarasin, M., Matteoda, E., Cabrera, A., Lutri, V., & Felizzia, J. (2018). Arsenic and Fluoride in Groundwater of the Sedimentary Aquifer in The Campus of The National University of Rio Cuarto, Córdoba, Argentina. *IOSR Journal of Environmental Science*, 12(4), 71–77. <https://doi.org/10.9790/2402-1204017177>
- Goldberg, S. (2002). Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 413–421. <https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/66/2/413>
- Gomez, M. L., Blarasin, M. T., & Martínez, D. E. (2009). Arsenic and fluoride in a loess aquifer in the central area of Argentina. *Environmental Geology*, 57(1), 143–155. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1290-4>
- Goyenechea M. (1917). Sobre la nueva enfermedad descubierta en Bell-Ville. 1917. *Rev Med Rosario*.
- Groeber, P. (1938). Mineralogía y Geología. In *Mineralogía y Geología: Vol. N 549.550*. Espasa-Calpe.
- Groeber, P. (1945). Las aguas surgentes y semisurgentes del norte de la Provincia de Buenos Aires. *Revista La Ingeniería*, 49(6), 371–387.
- Gudbrandsson, S., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S. R., & Oelkers, E. H. (2014). Experimental determination of plagioclase dissolution rates as a function of its composition and pH at 22°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139, 154–172. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.028>
- Hall, G. E. M., Vaive, J. E., Beer, R., & Hoashi, M. (1996). Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction'. In *Journal of Geochemical Exploration* (Vol. 56).
- Harrington, H. J. (1947). *Explicación de las Hojas Geológicas 33m y 34m, Sierras de Curamalal y de la Ventana, Provincia de Buenos Aires*.
- Heiri, O., Lotter, A. F., & Lemcke, G. (2001). Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 25(1), 101–110.
- Herath, I., Vithanage, M., Seneweera, S., & Bundschuh, J. (2018). Thiolated arsenic in natural systems: What is current, what is new and what needs to be known. In *Environment International* (Vol. 115, pp. 370–386). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.03.027>

- Hernández-Bárceñas, G., Castillo, F., Ávalos-Borja, M., & Martínez-Villegas, N. V. (2017). Síntesis de arseniatos de calcio (Guerinita, haidingerita y farmacolita) morfológicamente similares a los encontrados en suelos contaminados. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(1), 153–163. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.01.14>
- Hu, Z., & Gao, S. (2008). Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chemical Geology*, 253(3–4), 205–221. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.05.010>
- Icenhower, J. P., & Dove P.M. (2000). The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 4193–4203.
- Icenhower, J. P., McGrail B.P., Shaw W.J., Pierce E.M., Nachimuthu P., Shuh D.K., Rodriguez E.A., & Steele J.L. (2008). Experimentally determined dissolution kinetics of Na-rich borosilicate glass at far from equilibrium conditions: Implications for Transition State Theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 2767–2788.
- Imbellone, P. A., & Teruggi, M. E. (1993). Paleosols in loess deposits of the Argentine Pampas. *Quaternary International*, 17, 49–55.
- Jean, J. S., Bundschuh, J., & Bhattacharya, P. (2010, May 17). Arsenic in Geosphere and Human Diseases. *Proceedings As 2010 3rd International Congress: Arsenic in the Environment*.
- Jeong, Y., Maohong, F., van Leeuwen, J., & Belczyk, J. F. (2007). Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides. In *Journal of Environmental Sciences* (Vol. 19).
- Kanematsu, M., Young, T. M., Fukushi, K., Green, P. G., & 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., & Darby, J. L. (2012). Individual and combined effects of water quality and empty bed contact time on As(V) removal by a fixed-bed iron oxide adsorber: Implication for silicate precoating. *Water Research*, 46(16), 5061–5070. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.047>
- Kanematsu, M., Young, T. M., Fukushi, K., Green, P. G., & Darby, J. L. (2013a). 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*. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.055>
- Kanematsu, M., Young, T. M., Fukushi, K., Green, P. G., & Darby, J. L. (2013b). 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*, 106, 404–428. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.055>

- Kanematsu, M., Young, T. M., Fukushi, K., Sverjensky, D. A., Green, P. G., & Darby, J. L. (2011). Quantification of the effects of organic and carbonate buffers on arsenate and phosphate adsorption on a goethite-based granular porous adsorbent. *Environmental Science and Technology*, 45(2), 561–568. <https://doi.org/10.1021/es1026745>
- Keon, N. E., Swartz, C. H., Brabander, D. J., Harvey, C., & Hemond, H. F. (2001). Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es001511o>
- Kirschbaum, A., Murray, J., Arnosio, M., Tonda, R., & Cacciabue, L. (2012). Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: Aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29(1), 248–264.
- Kostadinoff, J., & Prozzi, C. (1998). Cuenca de Claromecó. *Revista de La Asociación Geológica Argentina*, 53(4), 461–468. [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=kVqKTJTsy-wC&oi=fnd&pg=PA461&dq=Kostadinoff,+J.,+%26+Prozzi,+C.+\(1998\).+Cuenca+de+Claromec%C3%B3.+Revista+de+la+Asociaci%C3%B3n+geol%C3%B3gica+Argentina,+53\(4\),+461-468.&ots=iUMw8vGEGJ&sig=\\_fuuOIJxxfH3tErH6kAHx4\\_sxx0#v=onepage&q=Kostadinoff%2C%20J.%2C%20%26%20Prozzi%2C%20C.%20\(1998\).%20Cuenca%20de%20Claromec%C3%B3.%20Revista%20de%20la%20Asociaci%C3%B3n%20geol%C3%B3gica%20Argentina%2C%2053\(4\)%2C%20461-468.&f=false](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=kVqKTJTsy-wC&oi=fnd&pg=PA461&dq=Kostadinoff,+J.,+%26+Prozzi,+C.+(1998).+Cuenca+de+Claromec%C3%B3.+Revista+de+la+Asociaci%C3%B3n+geol%C3%B3gica+Argentina,+53(4),+461-468.&ots=iUMw8vGEGJ&sig=_fuuOIJxxfH3tErH6kAHx4_sxx0#v=onepage&q=Kostadinoff%2C%20J.%2C%20%26%20Prozzi%2C%20C.%20(1998).%20Cuenca%20de%20Claromec%C3%B3.%20Revista%20de%20la%20Asociaci%C3%B3n%20geol%C3%B3gica%20Argentina%2C%2053(4)%2C%20461-468.&f=false)
- Lakshminathiraj, P., Narasimhan, B. R. V., Prabhakar, S., & Bhaskar Raju, G. (2006). Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.015>
- Lasaga, A. (1988). Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature*, 331(6155), 431–433. <https://doi.org/10.1038/331431a0>
- Lasaga, A. C. (1984). CHEMICAL KINETICS OF WATER-ROCK INTERACTIONS. *Journal of Geophysical Research*, 89(B6), 4009–4025. <https://doi.org/10.1029/jb089ib06p04009>
- Lazzarini, L., Moschini, G., & Stievano, B. M. (1980). RESEARCH NOTES AND APPLICATION REPORTS A CONTRIBUTION TO THE IDENTIFICATION OF ITALIAN, GREEK AND ANATOLIAN MARBLES THROUGH A PETROLOGICAL STUDY AND THE EVALUATION OF Ca/Sr RATIO. *Archaeometry*, 22(2), 173–183.
- Limbozzi, F. (2011a). *Elementos traza en el agua subterránea. Rol de la zona no saturada como fuente de aporte de Flúor. Tomo I.*
- Limbozzi, F. (2011b). *Elementos traza en el agua subterránea. Rol de la zona no saturada como fuente de aporte de Flúor. Tomo II.*
- Litter, M. I., Ingallinella, A. M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., Farfán Torres, E. M., Taylor, S., Frangie, S., Herkovits, J., Schalamuk, I., González, M. J., Berardozi, E., García Einschlag, F.

- S., Bhattacharya, P., & Ahmad, A. (2019). Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. *Science of the Total Environment*, 676, 756–766. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.262>
- Liu, R., Yang, C., Li, S., Sun, P., Shen, S., Li, Z., & liu, K. (2014). Arsenic mobility in the arsenic-contaminated Yangzonghai Lake in China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 107, 321–327. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.06.020>
- Llambias, E., & Prozzi, C. R. (1975). Ventania. *VI Congreso Geológico Argentino, Relatorio*, 79–101.
- López, D. L., Bundschuh, J., Birkle, P., Armienta, M. A., Cumbal, L., Sracek, O., Cornejo, L., & Ormachea, M. (2012). Arsenic in volcanic geothermal fluids of Latin America. *Science of the Total Environment*, 429, 57–75. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.043>
- Luo, Z. D., Zhang, Y. M., Ma, L., Zhang, G. Y., He, X., Wilson, R., Byrd, D. M., Griffiths, J. G., Lai, S., He, L., Grumski, K., & Lamm, S. H. (1997). *Chronic arsenicism 5 and cancer in Inner Mongolia-consequences of well-water arsenic levels greater than 50 µg/l.*
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. In *Talanta* (Vol. 58). [www.elsevier.com/locate/talanta](http://www.elsevier.com/locate/talanta)
- Manning, B. A., & Goldberg, S. (1996). Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and Clay Minerals*, 44, 609–623.
- Masuda, H. (2018). Arsenic cycling in the Earth's crust and hydrosphere: interaction between naturally occurring arsenic and human activities. In *Progress in Earth and Planetary Science* (Vol. 5, Issue 1). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1186/s40645-018-0224-3>
- Masue, Y., Loeppert, R. H., & Kramer, T. A. (2007). Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum:iron hydroxides. *Environmental Science and Technology*, 41(3), 837–842. <https://doi.org/10.1021/es061160z>
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere a review. In *The Science of the Total Environment* (Vol. 249).
- Meng, X., Dupont, R. R., Sorensen, D. L., Jacobson, A. R., & Mclean, J. E. (2016). Applied Geochemistry Arsenic solubilization and redistribution under anoxic conditions in three aquifer sediments from a basin- fi ll aquifer in Northern Utah : The role of natural organic carbon and carbonate minerals. *Applied Geochemistry*, 66, 250–263. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.01.004>
- Meng, X., Korfiatis, G. P., Bang, S., & Bang, K. W. (2002). Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters*, 133(1), 103–111. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12076515>

- Morand, E. E., -Giménez, M. C., -Benitez, M. E., & -Garro, O. A. (n.d.). *Determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruro (HG-AAS)*.
- Morras, M. (2003). Distribución y origen de sedimentos loessicos superficiales de la pampa norte en base a la mineralogía de arenas. Resultados preliminares. *Asociación Argentina de Sedimentología*, 10(1), 53–64.
- Mukherjee, A., Raychowdhury, N., Bhattacharya, P., Bundschuh, J., & Johannesson, K. (2014). *Tectonic-sourced groundwater arsenic in Andean foreland of Argentina: Insight from flow path modeling*. 22–25.
- Murray, J., García, M. G., Borgnino, L., & Kirschbaum, A. M. (2014). *Arsenic solid speciation in tailings of the abandoned Pan de Azúcar mine, Northwestern Argentina The geochemistry of Li-rich brines in the northern Puna salars: possible sources and distribution patterns View project Reactivity at the mineral water-interface View project*. <https://www.researchgate.net/publication/262564676>
- Nair, S., Karimzadeh, L., & Merkel, B. J. (2014). Sorption of uranyl and arsenate on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and FeOOH. *Environmental Earth Sciences*, 72(9), 3507–3512. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3258-x>
- Navoni, J. A., de Pietri, D., Olmos, V., Gimenez, C., Bovi Mitre, G., de Titto, E., & Villaamil Lepori, E. C. (2014). Human health risk assessment with spatial analysis: Study of a population chronically exposed to arsenic through drinking water from Argentina. *Science of the Total Environment*, 499, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.058>
- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., Blanco, M. D. C., Tujchneider, O. C., Panarello, H. O., Dapeña, C., & Rusansky, J. E. (2012a). Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: results from 100 years of research. *The Science of the Total Environment*, 429, 36–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.048>
- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., Blanco, M. del C., Tujchneider, O. C., Panarello, H. O., Dapeña, C., & Rusansky, J. E. (2012b). Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100years of research. *Science of the Total Environment*, 429, 36–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.048>
- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., García, J. W., Falcón, C. M., & Jean, J. S. (2010a). Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwaters from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates - Evidence from the Chaco-Pampean plain (Argentina). *Water Research*, 44(19), 5589–5604. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.029>
- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., Garcia, J. W., Falcon, C. M., & Jean, J. S. (2010). Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwaters from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates e Evidence from the ChacoePampean plain (Argentina). *Water Research*, 44, 5589–5604.



- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., García, J. W., Falcón, C. M., & Jean, J. S. (2010b). Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwaters from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates - evidence from the Chaco-Pampean plain (Argentina). *Water Research*, 44(19), 5589–5604. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.029>
- Nicolli, H. B., García, J. W., Falcón, C. M., & Smedley, P. L. (2012). Mobilization of arsenic and other trace elements of health concern in groundwater from the Salí River Basin, Tucumán Province, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(2), 251–262. <https://doi.org/10.1007/s10653-011-9429-8>
- Nicolli, H. B., Suriano, J. M., Gomez Peral, M. A., Ferpozzi, L. H., & Baleani, O. A. (1989a). Groundwater Contamination with Arsenic and Other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ Geol Water*, 14(1), 3–16.
- Nicolli, H. B., Suriano, J. M., Gomez Peral, M. A., Ferpozzi, L. H., & Baleani, O. A. (1989b). *Groundwater Contamination with Arsenic and Other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Cordoba, Argentina.*
- Nieva, N. E., Bia, G., Garcia, M. G., & Borgnino, L. (2019). Synchrotron XAS study on the As transformations during the weathering of sulfide-rich mine wastes. *Science of the Total Environment*, 669, 798–811. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.160>
- Nieva, N. E., Borgnino, L., & García, M. G. (2018). Long term metal release and acid generation in abandoned mine wastes containing metal-sulphides. *Environmental Pollution*, 242, 264–276. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.067>
- Nieva, N. E., Borgnino, L., Locati, F., & García, M. G. (2016). Mineralogical control on arsenic release during sediment-water interaction in abandoned mine wastes from the Argentina Puna. *Science of the Total Environment*, 550, 1141–1151. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.147>
- Nieva, N. E., Garcia, M. G., Borgnino, L., & Borda, L. G. (2021). The role of efflorescent salts associated with sulfide-rich mine wastes in the short-term cycling of arsenic: Insights from XRD, XAS, and  $\mu$ -XRF studies. *Journal of Hazardous Materials*, 404. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124158>
- Ning, Z., Lobdell, D. T., Kwok, R. K., Liu, Z., Zhang, S., Ma, C., Riediker, M., & Mumford, J. L. (2007). Residential exposure to drinking water arsenic in Inner Mongolia, China. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 222(3), 351–356. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2007.02.012>
- Oelkers, E. H., & Gislason, S. R. (2001). *The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH 3 and 11.*

- O'Reilly, J., Watts, M. J., Shaw, R. A., Marcilla, A. L., & Ward, N. I. (2010). Arsenic contamination of natural waters in San Juan and La Pampa, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(6), 491–515. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9317-7>
- Ormachea Muñoz, M., Wern, H., Johnsson, F., Bhattacharya, P., Sracek, O., Thunvik, R., Quintanilla, J., & Bundschuh, J. (2013). Geogenic arsenic and other trace elements in the shallow hydrogeologic system of Southern Poopó Basin, Bolivian Altiplano. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 924–940. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.078>
- Palandri, J. L., & Kharaka Y.K. (2004). *A Compilation of Rate Parameters of Water- mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling*. .
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). *User's Guide to PHREEQC (Version2), A Computer Program for Speciation, Batchreaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*.
- Peinemann, N., Guggenberger, G., & Zech, W. (2005). Soil organic matter and its lignin component in surface horizons of salt-affected soils of the Argentinian Pampa. *Catena*, 60(2), 113–128. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2004.11.008>
- Picón-Borregales, D., Carrero, P. E., Gutiérrez-Peña, L. v., & Vielma, J. R. (2017). Relación del estroncio con el metabolismo mineral óseo y la osteoporosis. Una revisión de la literatura. *Avances En Biomedicina*, 6(2), 133–143.
- Pinakidou, F., Katsikini, M., Simeonidis, K., Paloura, E. C., & Mitrakas, M. (2015). An X-ray absorption study of synthesis- and As adsorption-induced microstructural modifications in Fe oxyhydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 298, 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.037>
- Pisano, M. F., & Pommarés, N. N. (2017). Región Chaco Pampeana: Depósitos fluvio lacustres. In *Cuaternario y geomorfología de Argentina: Distribución y características de los principales depósitos y rasgos geomorfológicos*. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/66040>
- CAPÍTULO XII BEBIDAS HÍDRICAS, AGUA Y AGUA GASIFICADA AGUA POTABLE, Pub. L. No. Ley 18284, Boletín Nacional (2021).
- Puccia, V. (2012a). *La interacción entre especies de arsénico y la superficie de minerales. Estudio con óxidos sintéticos y sedimentos naturales*.
- Puccia, V. (2012b). *UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR*.
- Puccia, V., Limbozzi, F., & 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*, 21(6), 513–534. <https://doi.org/10.1007/s10498-015-9271-1>

- Rabassa, J. (1972). Geología superficial en la hoja «sierras de Tandil», provincia de Buenos Aires. V *Congreso Geológico Argentino*.
- Ramos Ramos, O. E., Cáceres, L. F., Ormachea Muñoz, M. R., Bhattacharya, P., Quino, I., Quintanilla, J., Sracek, O., Thunvik, R., Bundschuh, J., & García, M. E. (2012). Sources and behavior of arsenic and trace elements in groundwater and surface water in the Poopó Lake Basin, Bolivian Altiplano. *Environmental Earth Sciences*, 66(3), 793–807. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1288-1>
- Ramos, V. A. (1999). *Las provincias geológicas del territorio argentino*.
- Rasmussen, C., Brantley, S., Richter, D. de B., Blum, A., Dixon, J., & White, A. F. (2011). Strong climate and tectonic control on plagioclase weathering in granitic terrain. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(3–4), 521–530. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.11.037>
- Raychowdhury, N., Mukherjee, A., Bhattacharya, P., Johannesson, K., Bundschuh, J., Sifuentes, G. B., Nordberg, E., Martin, R. A., & Storniolo, A. R. (2014). Provenance and fate of arsenic and other solutes in the Chaco-Pampean Plain of the Andean foreland, Argentina: From perspectives of hydrogeochemical modeling and regional tectonic setting. *Journal of Hydrology*, 518(PC), 300–316. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.07.003>
- Ruggieri, F., Saavedra, J., Fernandez-Turiel, J. L., Gimeno, D., & Garcia-Valles, M. (2010). Environmental geochemistry of ancient volcanic ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1–3), 353–365. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.032>
- Sayago, J. M., Collantes, M. M., Karlson, A., & Sanabria, J. (2001). *Genesis and distribution of the Late Pleistocene and Holocene loess of Argentina: a regional approximation*.
- Sierra, L. (2019). *Nuevas Metodologías en la exploración del agua subterránea en base a la investigación del origen y la movilidad del arsénico en el Acuífero Pampeano*. Universidad Nacional de Córdoba.
- Sigrist, M., Albertengo, A., Brusa, L., Beldoménico, H., & Tudino, M. (2013). Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina. *Applied Geochemistry*, 39, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.018>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. [www.elsevier.com/locate/apgeochem](http://www.elsevier.com/locate/apgeochem)
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., Macdonald, D. M. J., Nicolli, H. B., Barros, A. J., Tullio, J. O., Pearce, J. M., & Alonso, M. S. (2005). Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 20(5), 989–1016. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.10.005>

- Smedley, P. L., Macdonald, D. M. J., Nicolli, H. B., Barros, A. J., Tullio, J. O., & Pearce, J. M. (2000). Arsenic and Other Quality Problems in Groundwater from Northern La Pampa Province, Argentina. In *British Geological Survey*.
- Smedley, P. L., Nicolli, H. B., Macdonald, D. M. J., Barros, A. J., & Tullio, J. O. (2002a). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 259–284. [www.elsevier.com/locate/apgeochem](http://www.elsevier.com/locate/apgeochem)
- Smedley, P. L., Nicolli, H. B., Macdonald, D. M. J., Barros, A. J., & Tullio, J. O. (2002b). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3), 259–284. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00082-8)
- Smith, E., Naidu, R., & Alston, A. M. (2002). Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *Journal of Environmental Quality*, 31(2), 557–563.
- Sø, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., & Larsen, Fl. (2012). Competitive adsorption of arsenate and phosphate onto calcite; experimental results and modeling with CCM and CD-MUSIC. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.021>
- Sosa, N. N. (2018). *Análisis del contenido de Arsénico en los depósitos terciarios y cuaternarios de la llanura pampeana: factores litogénicos que determinan su concentración en las aguas subterráneas*. Universidad Nacional de La Plata.
- Sosa, N. N., Kulkarni, H. v., Datta, S., Beilinson, E., Porfido, C., Spagnuolo, M., Zárate, M. A., & Surber, J. (2019). Occurrence and distribution of high arsenic in sediments and groundwater of the Claromecó fluvial basin, southern Pampean plain (Argentina). *Science of the Total Environment*, 695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133673>
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., & van Riemsdijk, W. H. (2007). Arsenic-bicarbonate interaction on goethite particles. *Environmental Science and Technology*, 41(16), 5620–5625. <https://doi.org/10.1021/es063087i>
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., & van Riemsdijk, W. H. (2008a). Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, PO<sub>3-4</sub>, and CO<sub>2-3</sub> ions on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320(2), 400–414. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.007>
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., & van Riemsdijk, W. H. (2008b). Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with Ca(2+), Mg(2+), PO(3-)(4), and CO(2-)(3) ions on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320(2), 400–414. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.007>
- Tapia, J., Murray, J., Ormachea, M., Tirado, N., & Nordstrom, D. K. (2019). Origin, distribution, and geochemistry of arsenic in the Altiplano-Puna plateau of Argentina, Bolivia, Chile, and Perú.

*Science of the Total Environment*, 678, 309–325.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.084>

Teruggi, M. E. (1957). THE NATURE AND ORIGIN OF ARGENTINE LOESS ~. In *JOURNAL OF SEDIMENTARY PETROLOGY* (Vol. 27, Issue 3).

Tessier, A., & Campbell, P. G. (1979). *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*. Analytical Chemistry. <http://pubs.acs.org/sci-hub.org/doi/abs/10.1021/ac50043a017>

Torres, E., & Auleda, M. (2013). A sequential extraction procedure for sediments affected by acid mine drainage. *Journal of Geochemical Exploration*, 128, 35–41.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.012>

van den Bergh, K., du Laing, G., Montoya, J. C., de Deckere, E., & Tack, F. M. G. (2010). Arsenic in drinking water wells on the Bolivian high plain: Field monitoring and effect of salinity on removal efficiency of iron-oxides- containing filters. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 45(13), 1741–1749. <https://doi.org/10.1080/10934529.2010.513262>

Villalobos, M., & Leckie, J. O. (2000a). *Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO<sub>2</sub> conditions*.

Villalobos, M., & Leckie, J. O. (2000b). Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO<sub>2</sub> conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00465-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00465-8)

Vital, M., Daval, D., Clément, A., Quiroga, S., Fritz, B., & Martínez, D. E. (2018). Importance of accessory minerals for the control of water chemistry of the Pampean aquifer, province of Buenos Aires, Argentina. *Catena*, 160, 112–123. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.09.005>

Vital, M., Martínez, D. E., Babay, P., Quiroga, S., Clément, A., & Daval, D. (2019). Control of the mobilization of arsenic and other natural pollutants in groundwater by calcium carbonate concretions in the Pampean Aquifer, southeast of the Buenos Aires province, Argentina. *Science of the Total Environment*, 674, 532–543.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.151>

Vital, M., Martínez, D. E., Borrelli, N., & Quiroga, S. (2016). Kinetics of dissolution processes in loess-like sediments and carbonate concretions in the southeast of the province of Buenos Aires, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 75(17). <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6011-9>

Waychunas, G. A., Jun, Y. S., Eng, P. J., Ghose, S. K., & Trainor, T. P. (2007). Chapter 2 Anion Sorption Topology on Hematite: Comparison of Arsenate and Silicate. In *Developments in Earth & Environmental Sciences* (Vol. 9197, Issue 07, pp. 31–65). [https://doi.org/10.1016/S1571-9197\(07\)07002-4](https://doi.org/10.1016/S1571-9197(07)07002-4)

- Weinzettel, P., Sierra, L., Dietrich, S., Bea, S., Cacciabue, L., & Collazos, G. (2016). Observación de los aportes de agua a un pozo mediante un perfilador de flujo y su relación con la concentración de arsénico. *IX Congreso Argentino de Hidrogeología y VII Seminario Hispano-Latinoamericano Sobre Temas Actuales de La Hidrología Subterránea*.
- Weinzettel, P., & Varni, M. (2007). Aporte al conocimiento del subsuelo de la cuenca del arroyo Claromecó, provincia de Buenos Aires. *Actas V Congreso Argentino de Hidrogeología*, 13–23.
- Weinzettel, P., Varni, M., Dietrich, S., & Usunoff, E. (2009). *TOMOGRAFÍA ELÉCTRICA EN SUELO EVALUATION OF ELECTRICAL TOMOGRAPHY ARRANGEMENTS TO IDENTIFY PETROCALCIC LAYERS IN SOILS INTRODUCCIÓN*.
- Weinzettel, P., Varni, M., & Usunoff, E. (2005). Caracterización hidrogeológica del área urbana y periurbana de la ciudad de Tres Arroyos, provincia de Buenos Aires. *Actas IV Congreso Argentino de Hidrogeología*, 171–180.
- Welch, A. H., & Lico, M. S. (n.d.). *Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada*.
- Williams, L. E., Barnett, M. O., Kramer, T. A., & Melville, J. G. (2003). Adsorption and transport of arsenic(V) in experimental subsurface systems. *Journal Environmental Quality*, 32, 841–850.
- Winkel, L. H. E., Casentini, B., Bardelli, F., Voegelin, A., Nikolaidis, N. P., & Charlet, L. (2013). Speciation of arsenic in Greek travertines: Co-precipitation of arsenate with calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106, 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.11.049>
- Yokoyama, Y., Iwatsuki, T., Terada, Y., & Takahashi, Y. (2013). Speciation of As in calcite by micro-XAFS: Implications for remediation of As contamination in groundwater. *Journal of Physics: Conference Series*, 430(1), 012099. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012099>
- Yokoyama, Y., Tanaka, K., & Takahashi, Y. (2012). Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91, 202–219. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.05.022>
- Zárate, M. A. (2003). Loess of southern South America. *Quaternary Science Reviews*, 22(18–19), 1987–2006. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(03\)00165-3](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(03)00165-3)
- Zárate, M. A. (2003). Loess of southern South America. *Quaternary Science Reviews*, 22(18–19), 1987–2006. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(03\)00165-3](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(03)00165-3)
- Zárate, M. A., & Tripaldi, A. (2012). The aeolian system of central Argentina. *Aeolian Research*, 3(4), 401–417. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2011.08.002>
- Zárate, M., & Blasi, A. (1993). Late Pleistocene-Holocene eolian deposits of the southern Buenos Aires province, Argentina: A preliminary model. *Quaternary International*, 17(C), 15–20. [https://doi.org/10.1016/1040-6182\(93\)90075-Q](https://doi.org/10.1016/1040-6182(93)90075-Q)

Zinck, J. A., & Sayago, J. M. (2001). Climatic periodicity during the late Pleistocene from a loess-paleosol sequence in northwest Argentina. In *Quaternary International* (Vol. 78).