



ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN CARBONATOS NATURALES EMPLEANDO XAS

ARSENIC SPECIATION IN NATURAL CARBONATES USING XAS

Gonzalo, Bia¹; Eliana, Soto Rueda¹; Agustín, Mors¹; M. Gabriela, García^{1,2}; Laura, Borgnino^{1,2}

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET - Universidad Nacional de Córdoba, ²Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.

gonzalo.bia@unc.edu.ar

Resumen

En este estudio se utilizó espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) para determinar el estado de oxidación del arsénico (As) y la coordinación química local de las especies de As presentes en tres tipos de carbonatos: pedogenéticos (toscas), geotermales (travertinos) y biogénicos (oncolitos). Las muestras fueron recolectadas en la región Chaco-Pampeana y en la Puna Catamarqueña. El análisis XANES permitió diferenciar dos estados de oxidación del As en las muestras estudiadas, siendo el As(V) el estado de oxidación dominante (80-100%) mientras que el As(III) se encuentra por debajo del 20%. Los modelos EXAFS propuestos sugieren que en las toscas el As(V) se encuentra como ion arseniato adsorbido en calcita y/o (hidr)óxidos férricos. Por su parte, en los carbonatos geotermales y biogénicos, el arseniato se encuentra adsorbido en (hidr)óxidos férricos y además sustituyendo iones carbonatos dentro de la estructura de la calcita/aragonita.

Palabras clave: XAS, calcita, adsorción.

Introducción

En Argentina, la contaminación por As tanto en aguas subterráneas como superficiales, está ampliamente extendida en todo el territorio, principalmente en la región Chaco-Pampeana, en zonas ubicadas a lo largo de la cordillera de los Andes y en la región de la Puna (Bundschuh et al., 2012). En esos reservorios, las fuentes de As y los mecanismos que controlan su liberación al medio están relacionadas principalmente con las condiciones geológicas (García et al., 2014; Bia et al., 2017). Recientemente, Bia et al. (2017) han analizado la especiación del As en muestras de vidrio volcánico considerado la fuente primaria del As presente en las aguas subterráneas de la región Chaco-Pampeana. Además, los (hidr)óxidos de Fe, Mn y Al presentes en sedimentos loésicos que actúan como fuentes secundarias han sido estudiados por numerosos autores. Sin embargo, el rol como fuentes secundarias de As de los carbonatos formados a partir de procesos pedogenéticos ha recibido menos atención, a pesar de estar ampliamente disperso en el loess formando niveles de extensión regional conocidos como "tosca". Por otro lado, en la Puna Catamarqueña y en la zona Andina cordillerana, se pueden hallar travertinos, oncolitos y sedimentos precipitados a partir de aguas geotermales sobresaturadas en carbonato y ricas en As. Si bien los mecanismos por el cual el As es liberado desde estos depósitos son más o menos conocidos, poco se sabe acerca de cómo se encuentra el As en estos horizontes calcáreos. El As en estos sistemas puede estar asociado a los carbonatos de diferentes maneras: adsorbido, co-precipitado o sustituido. Para lograr una sustitución de un arseniato por un carbonato dentro de la estructura de la calcita, es necesario la distorsión de la red cristalina de la calcita/aragonita para acomodar al ion. Varios estudios han reportado que es posible reemplazar a los grupos carbonatos en la red de la calcita por iones arseniato e incluso arsenito (Alexandratos et al., 2007). Estas conclusiones han sido formuladas empleando diversas herramientas que permiten evaluar, a nivel atómico, cómo se encuentra el As en las muestras. En este contexto, las técnicas espectroscópicas XAS (incluyendo la región de estructura fina cercana al borde de absorción de rayos X o XANES y la región de estructura fina por encima del borde de absorción de rayos X o EXAFS) se presentan como una herramienta ideal para definir asociaciones a nivel estructural.



El objetivo de este trabajo es identificar las especies de As presentes en carbonatos pedogenéticos, geotermales y biogénicos que están en contacto con aguas que contienen elevadas concentraciones de As.

Materiales y Métodos

Se recolectaron muestras desde acumulaciones de carbonatos presentes en ambientes sedimentarios y geotermales de Argentina. Las muestras a analizar corresponden a: (a) Toscas: tomadas desde un perfil de paleosuelos loésicos en Tucumán, Argentina. (b) Carbonatos geotermales: se analizaron muestras de travertinos (069-A2, 070 y 078) recolectadas desde el sistema hidrotermal activo denominado Terma Los Hornos, ubicado en el sector oriental de la Cordillera de San Buenaventura (Catamarca, Argentina). (c) Carbonatos biogénicos: precipitados por influencia de microorganismos presentes en matas microbianas. Se recolectaron muestras de sedimentos (LN4) y oncolitos (OLN4 y OBP) en la Laguna Negra (Catamarca, Argentina), un lago hipersalino de altitud, considerado actualmente un entorno análogo de la Tierra primitiva.

La composición química de todas las muestras se determinó por ICP/OES luego de una digestión ácida. Los minerales presentes en las muestras se identificaron mediante DRX y SEM/EDS.

Las determinaciones XAS se realizaron en la línea de luz XAFS2, en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). Los espectros XAS se tomaron en el borde K del As (11867 eV) desde 11790 a 12600 eV. El análisis de los datos se realizó usando los códigos Athena y Artemis basados en el programa IFEFFIT (Ravel and Newville, 2005). Se aplicó un ajuste por combinación lineal (LCF) para determinar la proporción de las diferentes especies de As presentes. Los LCF se realizaron empleando el software Athena, desde 11840 a 11920 eV en los espectros XANES normalizados. La contribución de cada fase representa 100 en términos de porcentaje. El análisis por LCF se llevó a cabo utilizando $\text{NaAsO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como material de referencia de As(III) y $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como referencia de As(V). Los ajustes en la región EXAFS se realizaron en el espacio R y k para obtener la identidad de los átomos retrodispersores, la distancia (R) entre el As y el átomo dispersante, el número de coordinación (N) y el factor de Debye-Waller (σ^2) para cada capa atómica. Los resultados obtenidos no están corregidos por el desplazamiento de fase, y por lo tanto las posiciones de los máximos se encuentran a ~0,4-0,5 Å de las distancias reales. Sin embargo, las posiciones de los picos presentados en el texto están corregidas por este cambio de fase. Para los ajustes se empleó la estructura cristalina de johnbaumita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$; Dunn et al., 1980). La amplitud (S_0^2) se fijó en 0,9 para todos los ajustes realizados, el cual se determinó luego de analizar a As_2O_3 .

Resultados

Composición química y mineralógica de las muestras estudiadas

Las concentraciones de As en todas las muestras son muy variables. El mayor contenido de As se determinó en las muestras de carbonatos geotermales las cuales presentan entre 500 a 3400 ppm de As, mientras que el contenido más bajo corresponde a las toscas (8 ppm). En los carbonatos biogénicos la concentración de As oscila entre los 20-60 ppm. Además, el contenido de Ca (expresado como CaO) supera 50 % P/P en todas las muestras, a excepción de las toscas que presenta valores de 20 % P/P. El contenido total de Fe (expresado como Fe_2O_3) en los carbonatos geotermales varía entre 0,31 y 1,44 % P/P, mientras que en los carbonatos biogénicos el contenido es menor (~ 0,1 % P/P). Las toscas presentan mayores concentraciones de Fe (~5 % P/P). Los análisis por DRX indican que calcita y aragonita son los minerales mayoritarios en las muestras estudiadas. Además, se identificaron por SEM-EDS (hidr)óxidos amorfos en las muestras de carbonatos geotermales.

Análisis XANES: estado de oxidación del As

Los espectros XANES de las muestras de carbonatos se compararon con compuestos de referencia a fin de identificar el estado de oxidación del As en las mismas. El análisis de las primeras derivadas de los espectros XANES permitió diferenciar dos estados de oxidación del As. Los resultados obtenidos por LCF, presentados en la Tabla 1, muestran que el As(V) es el

estado de oxidación dominante (>80%) tanto en las toscas, como en los carbonatos geotermales y biogénicos. La fracción restante corresponde al As(III). Una excepción fue la muestra de oncolito (OBP) en la cual el As(III) es el estado de oxidación que se encuentra en mayor proporción, superando el 70% del contenido total de As, y la fracción remanente está representada por As(V).

Tabla 1. Resultados de la LCF aplicada a los espectros XANES.

| Muestras | Carbonatos geotermales | | | Carbonatos biogénicos | | | |
|----------|------------------------|--------|--------|-----------------------|--------|--------|--------|
| | Toscas | 069-A2 | 070 | 078 | LN4 | OLN4 | OBP |
| As(III) | 17,3 | 12,3 | | 11,0 | 14,5 | 14,6 | 72,5 |
| As(V) | 82,7 | 87,7 | 100 | 89,0 | 85,5 | 85,4 | 27,5 |
| R-factor | 0,0012 | 0,0016 | 0,0018 | 0,0019 | 0,0020 | 0,0015 | 0,0022 |

Análisis EXAFS: estructura de las especies de As

El análisis EXAFS se realizó en tres muestras de carbonatos con el propósito de determinar la identidad de las especies de As predominantes en cada muestra. La Figura 1 (a y b) muestra los espectros EXAFS y la transformada de Fourier obtenida para las muestras de toscas, 070, y OLN4. Los parámetros estructurales obtenidos del ajuste se presentan en la Tabla 2. Para las tres muestras los resultados EXAFS indican que el As está presente principalmente como As(V)-O. Específicamente, los modelos propuestos se asemejan a una estructura de tipo arseniato compuesta por ~4 átomos de oxígeno a una distancia de ~1,68 Å alrededor del As (Tabla 2). Adicionalmente, para la segunda esfera de coordinación, los modelos presentan un ajuste razonable con átomos de Fe y Ca como segundos vecinos. Sin embargo, las coordinaciones y las distancias de enlace son diferentes en cada muestra analizada. Para las toscas, el espectro EXAFS obtenido es muy ruidoso debido a la baja concentración de As que presenta esta muestra. Por tal razón, la coordinación y las distancias de enlace en la segunda esfera de coordinación se aproximan a los valores que presentan los iones arseniato cuando forman complejos de tipo ²C (binuclear bidentado) tanto en calcita como en (hidr)óxidos férricos. El mejor ajuste EXAFS para las muestras 070 y OLN4 presentan 1 átomo de Fe a ~2,9 Å, ~2 átomos de Ca a ~3,6 Å y ~2 átomos de Ca de ~3,7 Å. Las N_{As-Fe} entre 0,9-1,6 y R_{As-Fe} a 2,85-3,87 Å son propias de complejos ²E (mononuclear bidentado) de arseniatos asociados a (hidr)óxidos férricos mientras que las distancias de As-Ca a 3,4 y 3.6 Å son típicas de tetraedro de iones arseniatos sustituyendo a iones carbonatos en la estructura de calcita. En nuestros resultados (Tabla 2) las distancias As-Ca están desplazadas 0,1-0,2 Å a distancias mayores. Sin embargo, ambos modelos, podrían representar la sustitución de arseniato en la calcita. Este corrimiento podría deberse al estado de protonación de las unidades de arseniato y al modo preciso de incorporación en la calcita.

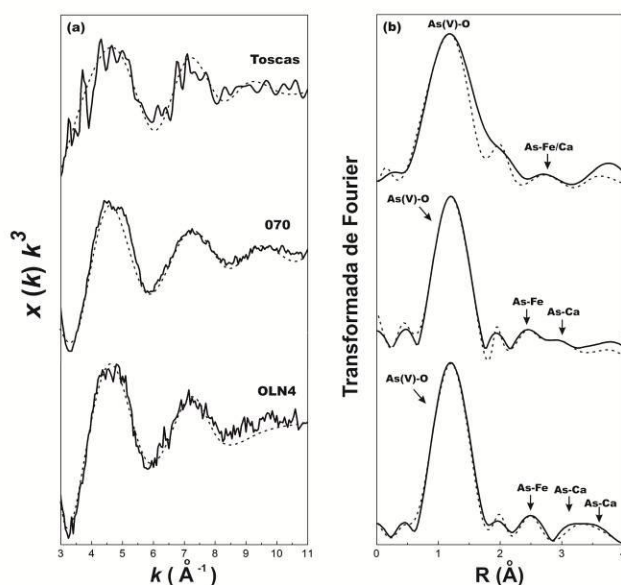


Figura 1. a) Espectros EXAFS y (b) transformada de Fourier obtenida para las muestras estudiadas. Las líneas continuas representan los datos experimentales, mientras que las líneas punteadas corresponden a los ajustes obtenidos con los parámetros indicados en la Tabla 2.



Tabla 2. Parámetros estructurales obtenidos del análisis de los espectros EXAFS.

| Muestras | Capa | N | R | σ^2 | ΔE |
|----------|----------|-----|------|------------|------------|
| Toscas | As-O | 4,2 | 1,68 | 0,003* | 8,54 |
| | As-Ca/Fe | 1,8 | 3,2 | 0,031 | |
| 070 | As-O | 4,5 | 1,69 | 0,003* | 8,20 |
| | As-Fe | 0,7 | 2,95 | 0,004 | |
| | As-Ca | 1,1 | 3,60 | 0,021 | |
| OLN4 | As-O | 4,4 | 1,69 | 0,003* | 7,24 |
| | As-Fe | 0,9 | 2,97 | 0,004 | |
| | As-Ca | 1,4 | 3,57 | 0,017 | |
| | As-Ca | 1,8 | 3,75 | 0,014 | |

(*) valores fijos durante el modelado.

Conclusiones

Este estudio permitió determinar la proporción y la identidad de cada especie de As presente en tres tipos de carbonatos: pedogenéticos, geotermales y biogénicos. A partir del análisis XANES se determinó que el As(V) es el estado de oxidación dominante en todas las muestras. Por otro lado, a pesar de que el espectro EXAFS obtenido para las toscas es muy ruidoso se encontró que el As está principalmente asociado a un arseniato adsorbido a calcita y/o (hidr)óxidos férricos. Los modelos EXAFS propuestos para las muestras 070 y OLN4 sugieren que los iones arseniatos se encuentran adsorbidos en (hidr)óxidos férricos y además sustituyendo a iones carbonatos en la estructura de la calcita/aragonita. En estas dos muestras el contenido de Fe es bajo comparado con el contenido de Ca, sin embargo, la adsorción sobre la superficie de (hidr)óxidos de Fe parece desempeñar un rol importante en estas muestras.

Bibliografía

- Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J. y Reeder, R. J., 2007.** Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71: 4172–4187.
- Bia, G., Borgnino, L. y Garcia, M.G., 2017.** 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.
- Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J-S., Liu, C-W., López, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R.G., Gomez Cuevas, A., Cornejo, L., Cumbal, L. y Toujaguez, R., 2012.** One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment.*
- Dunn, P.J., Peacor, D.R. y Newberry, N., 1980.** Johnbaumite, a new member of the apatite group from Franklin, New Jersey. *Am. Miner.* 65: 1143–1145.
- García, M.G., Borgnino, L., Bia, G. y Depetris P.J., 2014.** Mechanisms of arsenic and fluoride release from Chacopampean sediments (Argentina). *Int. J. Environ. Health.* 7: 41–57.
- Ravel, B. y Newville M., 2005.** ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* 12: 537–541.