



Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales  
Universidad Nacional de Córdoba

Tesis de doctorado

**Procesos que controlan la liberación de contaminantes naturales desde los sedimentos. Estudios experimentales con implicancias ambientales en regiones afectadas por el vulcanismo andino.**

Gonzalo Luis Bia

Directoras: Prof. Dra. Laura Carolina Borgnino Bianchi

Prof. Dra. María Gabriela García

2017

Esta tesis doctoral se realizó en la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección conjunta de la prof. Dra. Laura Carolina Borgnino y la prof. Dra. María Gabriela García. La misma se presenta a consideración de las autoridades de dicha Facultad para acceder al grado académico de Doctor en Geología.

La mayor parte de las actividades que se llevaron cabo en esta tesis doctoral se realizaron en el Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), el cual es una unidad ejecutora del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

Los estudios fueron financiados por proyectos SECYT (SECYT – UNC 05/I692 - 162/12) y CONICET (PIP N° 112-201101-00251, 112-201101-00326 y 11220150100484CO). Además, con el financiamiento de entidades internacionales como “Brazilian Center of Research in Energy and Materials (CNPEM)” y el “Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)” de Campinas en Brasil (Proyectos XAFS1-16839-2014 y XAFS1-17772-2015).

Córdoba, diciembre de 2017.

Lic. Gonzalo Luis Bia

e-mail: gonzalo.bia@unc.edu.ar

*A mis abuelos  
mis papas y  
mi hermana*

## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis es el resultado del trabajo en conjunto de muchas personas que sin lugar a dudas, sin ellas no podría haberse llevado a cabo. Quiero expresar mi agradecimiento hacia todas ellas y hacia las que me olvido incluir.

Especialmente a mis directoras, Laura Borgnino y Gabriela García, por haber estado presente en cada momento de mi trabajo de tesis, por su paciencia y su compromiso en este trabajo y su ayuda para que esta tesis salga adelante. Por la libertad que me han dado en el desarrollo del trabajo, por ayudarme a creer y a confiar en las cosas que hago. Por todas las enseñanzas que me han transmitido durante estos años. Por impulsarme a que siempre pensemos experiencias nuevas de laboratorio y por su mirada crítica de los resultados

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por otorgarme una beca interna de doctorado por un período de cinco años.

Al CCT-Córdoba y CCT-La Plata por el financiamiento de una estadía breve en el Instituto INIFTA.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Nación (MINCYT), Asociación Argentina de Cristalografía, Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica, Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) Brasil, entre otras instituciones por las becas otorgadas para la participación a cursos y congresos.

A todos los integrantes del grupo de Nanoscopías y Fisicoquímica de Superficies del Instituto INIFTA por la ayuda y la buena disposición durante la pasantía realizada en marzo de 2014, particularmente al Dr. Guillermo Benitez y al Dr. Aldo Rubert por las medidas de XPS y por todas sus explicaciones.

A todos los integrantes del grupo de XAFS-2 del LNLS-Brasil por la ayuda y la buena disposición durante las mediciones y cursos realizados, particularmente al Dr. Santiago Figueroa, Dra. Amelia Rochet por la ayuda en las medidas de XAFS y por todas sus explicaciones en la interpretación de las señales.

Al Dr. Guillermo Zampieri por las medidas de XPS en el Centro Atómico Bariloche y por todas sus explicaciones sobre el análisis de datos.

A todos los integrantes del Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA) por la ayuda y la buena disposición durante los cinco años de tesis. Especialmente a Mara Avendaño, Samia Cortés, Carolina Cuña, Raquel Villegas, Eugenia Nieva y Natalia Oviedo, por todas las cosas lindas que compartimos.

Por último, quiero agradecer a mi familia, a mis abuelos, a mis papas y a mi hermana, por estar siempre presentes y porque les debo a ellos haber llegado hasta aquí.

## RESUMEN

En este trabajo de tesis doctoral se aplicaron varias técnicas de análisis con el objetivo de identificar las especies de As y F presentes en sedimentos loésicos y en cenizas volcánicas, para luego definir un posible mecanismo de liberación de estos contaminantes al medio acuoso. Los sedimentos loésicos, son uno de los sedimentos modernos más ampliamente distribuidos en la región Chaco-Pampeana, mientras que las cenizas volcánicas andinas, recientes y antiguas son consideradas como una de las principales fuente de As y F en los sedimentos loésicos.

Específicamente, el método de estudio consistió en el empleo de: (a) técnicas espectrométricas y de difracción (ICP-MS, ICP-OES, DRX, SEM-EDS) que permitieron caracterizar a los materiales de estudio, (b) técnicas espectroscópicas (XPS y XAFS), que se utilizaron para indagar sobre la especiación y la coordinación química de estos elemento en la fase sólida, y (c) ensayos de liberación llevados a cabo a diferentes pH y extracciones secuenciales, que ayudaron a definir posibles mecanismos de liberación de los mismos.

La contribución original de esta tesis fue, por un lado, la identificación y especiación de As (As(III)-S y As(V)-O) y F (F-Ca, F-Si, y F-Al) en la superficie de los granos de vidrio volcánico en muestras de cenizas volcánicas recientes (erupciones en la Patagonia de los años 1991, 2008, 2011, 2015 y 2016). Estas especies de As y F superficial se liberan fácilmente en contacto con el agua; sin embargo una mayor proporción (>90%) no se libera, o lo hace muy lentamente. Este comportamiento motivó a estudiar con más detalle la presencia de As y F en la estructura del vidrio volcánico en muestras de cenizas volcánicas antiguas (~125 Ka) y recientes. Los resultados indican que tanto el As como el F se encuentran unidos a átomos de Al/Si. Respecto al As, se encuentra como As(III), específicamente formando las especies sólidas  $\text{AsO}(\text{OH})_2^-/\text{As}(\text{OH})_3$ , unidas a átomos de Al/Si. Además de estas especies, en las cenizas emitidas durante la erupción del volcán Chaitén (en el 2008), se pudo diferenciar la presencia de As(1-), asociado a piritas arsenicales. Estas especies de As(III) y As(1-) se oxidan fácilmente al ser expuestos a las condiciones ambientales imperantes. En ambos casos el producto final de oxidación son iones arseniatos, que finalmente se adsorben sobre pátinas de (hidr)óxidos férricos, presentes en los sedimentos loésicos. Una situación similar ocurre con el F, el cual al liberarse se integra a los sedimentos loésicos, formando FAp o adsorbiéndose a (hidr)óxidos férricos.

## PALABRAS CLAVES

Arsénico, flúor, cenizas volcánicas, sedimentos, XPS, XAFS, SEM-EDS.

## ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta tesis se ha dividido en cuatro partes de la siguiente manera:

La primera parte es introductoria e incluye dos capítulos, en el primero (Capítulo 1) se expone la problemática actual de la presencia de As y F en el agua subterránea de la región Chaco Pampeana, el origen de estos elementos en la región, algunos fundamentos teóricos sobre la presencia de As y F en las cenizas volcánicas y la manera con la cual las partículas de ceniza se depositan en la superficie terrestre. En este capítulo se incluyen también el propósito y la motivación de la investigación. En el otro capítulo (Capítulo 2) se presenta una breve explicación de los fundamentos de las técnicas experimentales XPS y XAS. Ambas, han comenzado a ser utilizadas con frecuencia en estudios relacionados con las Ciencias de la Tierra y particularmente han sido las más relevantes para esta tesis y en las que se trabajó más activamente. En virtud de esto, se ha dedicado este capítulo para presentar una breve descripción de los aspectos teóricos y experimentales de ambas técnicas. Además se indican las aplicaciones más importantes en el área de las ciencias geológicas citando referencias apropiadas para el lector interesado en profundizar sobre aspectos específicos de los temas tratados.

La segunda parte incluye un capítulo (Capítulo 3), en el cual se exponen los resultados obtenidos de la caracterización general de las muestras estudiadas. Aquí, se presenta la caracterización morfológica, mineralógica y química de seis muestras de cenizas volcánicas, dos muestras de sedimentos loésicos y tres muestras de un perfil sedimentario correspondiente a un nivel de tefra intercalado entre dos niveles de material loésico acumulados en la región del Cerro Colorado (Provincia de Córdoba). La caracterización morfológica fue realizada empleando una lupa, mientras que la caracterización química y mineralógica de las muestras fue realizada por análisis ICP/OES, DRX y SEM/EDS.

La tercera parte, incluye cuatro capítulos (Capítulo 4, 5, 6 y 7) dedicados a analizar la especiación sólida del As y del F en muestras de cenizas volcánicas y sedimentos. En el Capítulo 4 se presentan además estudios de cinética de liberación de As y F llevados a cabo en condiciones de pH variable y extracciones secuenciales en muestras de cenizas volcánicas. En el Capítulo 5 se analiza la composición química superficial de cenizas volcánicas recientes aplicando espectroscopia XPS con el objeto de identificar las especies de As y F asociadas a la superficie de las partículas del vidrio volcánico. En el capítulo 6, haciendo uso de las técnicas espectroscópicas XANES y EXAFS se determina el estado de oxidación y la coordinación química local de los compuestos de As presentes en el vidrio volcánico. En el capítulo 7, se

identifican las fracciones del sedimento a las cuales está asociado el As. Se emplearon técnicas espectroscópicas (XANES y EXAFS) para determinar el estado de oxidación y la coordinación química local de los compuestos de As presentes en los sedimentos.

La cuarta parte incluye las conclusiones obtenidas en este trabajo de tesis. Además se presentan cuatro anexos. En el primero (Anexo A.I) se informan datos adicionales a las incorporadas en el Capítulo 3, se presentan imágenes SEM, resultados EDS y EPMA. En el segundo (Anexo A.II) se presentan algunos resultados de XPS que complementan la información presentada en el Capítulo 5. El tercer anexo (Anexo A.III) contiene resultados del análisis XAS de las muestras de cenizas volcánicas realizado en el Capítulo 6. El último anexo (Anexo A.IV) contiene las publicaciones producidas a lo largo de estos años, así como también las presentaciones a congresos. Finalmente se presenta la bibliografía citada en esta tesis.

# INDICE

## PRIMERA PARTE

### Capítulo 1

INTRODUCCIÓN.....	2
1.1.1. Arsénico y flúor en el agua subterránea de la llanura Chaco Pampeana.....	2
1.1.2. ¿De dónde proviene el As y F presente en la llanura Chaco Pampeana?.....	3
1.1.3. Arsénico y flúor asociado a cenizas volcánicas.....	6
1.2. PROPOSITO DE LA INVESTIGACIÓN.....	7
1.3. MOTIVACIÓN CIENTÍFICA.....	7
1.4. COOPERACIONES CIENTIFICAS INVOLUCRADAS.....	8

### Capítulo 2. Fundamentos de las técnicas espectroscópicas XPS y XAS

2.1. INTRODUCCIÓN.....	9
2.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES GENERADOS POR RAYOS X..	10
2.2.1. Principios básicos.....	11
2.2.2. Equipo de XPS.....	12
2.2.3. Análisis de los espectros XPS.....	13
2.2.4. Inconvenientes en las mediciones: efecto de carga en muestras no conductoras.....	15
2.2.5. XPS empleado para analizar muestras naturales.....	18
2.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X.....	19
2.3.1. Principios básicos.....	19
2.3.2. Análisis de los espectros XAS.....	21
2.3.2.1. La técnica XANES.....	21
2.3.2.2. La técnica EXAFS.....	24
2.3.3. Mediciones XAS empleando muestras naturales.....	26
2.4. CONSIDERACIONES FINALES.....	27

## SEGUNDA PARTE

### Capítulo 3. Caracterización de muestras de cenizas volcánicas y sedimentos loésicos

3.1. INTRODUCCIÓN.....	29
3.1.1. Erupciones recientes en el sur de Suramérica.....	31
3.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	34



3.2.1. Muestras.....	34
3.2.2. Caracterización morfológica.....	36
3.2.3. Composición mineralógica.....	36
3.2.4. Tamaño de partícula y área superficial específica.....	37
3.2.5. Composición química.....	37
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
3.3.1. Caracterización morfológica y mineralógica de muestras de cenizas volcánicas recientes	39
3.3.1.1. Cenizas de la erupción del volcán Hudson en 1991.....	39
3.3.1.2. Cenizas de la erupción del volcán Chaitén en 2008.....	40
3.3.1.3. Cenizas de la erupción del volcán Puyehue de 2011.....	42
3.3.1.4. Cenizas de la erupción del volcán Calbuco de 2015.....	44
3.3.1.5. Cenizas de la erupción del volcán Copahue de 2016.....	45
3.3.2. Caracterización mineralógica de muestras de cenizas volcánicas antiguas.....	47
3.3.2.1. Tefras muestreadas en la provincia de Buenos Aires y en el Cerro Colorado.....	47
3.3.3. Caracterización mineralógica de muestras de sedimentos.....	48
3.3.3.1. Sedimentos loésicos.....	48
3.3.3.2. Sedimentos CC-1 y CC-3.....	48
3.3.4. Composición química de las muestras estudiadas.....	49
3.3.4.1. Composición química de las muestras de cenizas volcánicas.....	50
3.3.4.2. Composición química de las muestras de sedimentos.....	52
3.3.4.3. Elementos de tierras raras.....	53
3.3.4.3. Índice de alteración y meteorización.....	55
3.4. CONSIDERACIONES FINALES.....	57

## **Capítulo 4. Ensayos de liberación de As y F desde cenizas volcánicas recientes**

4.1. INTRODUCCIÓN.....	58
4.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	59
4.2.1. Muestras.....	59
4.2.2. Ensayos cinéticos de liberación de As y F.....	60
4.2.3. Extracciones secuenciales de As.....	60
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	61
4.3.1. Mecanismos que controlan la liberación de As y F al medio acuoso.....	61
4.3.2. Extracciones secuenciales.....	64
4.4. CONSIDERACIONES FINALES.....	65

## **Capítulo 5. Identificación de compuestos de As y F en la superficie de cenizas volcánicas recientes**

5.1. INTRODUCCIÓN.....	66
5.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	67
5.2.1. Muestras.....	67
5.2.2. Análisis y procesamiento de datos empleando XPS.....	67
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
5.3.1. Efectos de carga en las muestras de cenizas volcánicas.....	68
5.3.2. Identificación de fases de As y F en la superficie de cenizas volcánicas recientes.	71
5.3.2.1. Especiación de As en superficie empleando XPS.....	74
5.3.2.2. Especiación de Fe en superficie empleando XPS.....	78
5.3.2.3. Especiación de F en superficie empleando XPS.....	79
5.4. CONSIDERACIONES FINALES.....	82

## **Capítulo 6. Identificación de compuestos de As en cenizas volcánicas empleando XAS**

6.1. INTRODUCCIÓN.....	87
6.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	88
6.2.1. Muestras.....	88
6.2.2. Análisis y procesamiento de datos empleando XAFS.....	88
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	92
6.3.1. Especiación de As empleando XAFS.....	92
6.3.1.1. Análisis XANES de las muestras de cenizas volcánicas.....	92
6.3.1.2. Análisis EXAFS de las muestras de cenizas volcánicas.....	96
6.4. CONSIDERACIONES FINALES.....	100

## **Capítulo 7. Identificación de compuestos de As en sedimentos**

7.1. INTRODUCCIÓN.....	101
7.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	102
7.2.1. Muestras.....	102
7.2.2. Análisis y procesamiento de datos empleando XAFS.....	102
7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	103
7.3.1. Especiación de As en sedimentos empleando XAFS.....	103
7.3.1.1. Análisis XANES de las muestras de sedimentos loésicos en el borde K del As	103
7.3.1.2. Análisis EXAFS de las muestras de sedimentos loésicos en el borde K del As	104

7.3.2. Especiación de Fe en sedimentos loésicos empleando XAS.....	106
7.3.2.1. Análisis XANES de las muestras de sedimentos loésicos en el borde K del Fe	106
7.3.2.2. Análisis EXAFS de las muestras de sedimentos loésicos en el borde K del Fe	107
7.3.3. Especiación de As en muestras del Cerro Colorado empleando XAS.....	110
7.3.3.1. Análisis XANES de las muestras del Cerro Colorado en el borde K del As.....	110
7.4. CONSIDERACIONES FINALES.....	112

## **CUARTA PARTE**

### **CONCLUSIONES**

8.1. Especies de As y F presentes en las cenizas volcánicas.....	114
8.2. Transporte y transformación de las especies de As y F presentes en las cenizas volcánicas.....	116
8.3. Futuras actividades.....	119

### **ANEXOS**

Anexo A.I.....	121
Anexo A.II.....	128
Anexo A.III.....	131
Anexo A.IV.....	133

<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>134</b>
-------------------------	------------