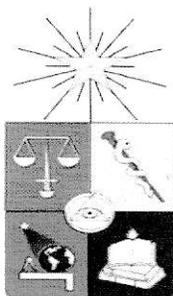


UCH-FC
Q. Ambiental
M244
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

“Fraccionamiento químico de Arsénico en suelos salinos del Norte de Chile. Efecto del contenido de carbonatos”

Seminario de Título entregado a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de

Químico Ambiental

Víctor Jonathan Maldonado Rodríguez

Director de Seminario de Título: Dra. Mónica Antilén

Profesor Patrocinante: M. Cs. Sylvia Copaja.

Marzo de 2012

Santiago - Chile



INFORME DE APROBACION SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el o (la) candidato (a):

Víctor Jonathan Maldonado Rodríguez

“Fraccionamiento químico de Arsénico en suelos salinos del norte de Chile.
Efecto del contenido de carbonatos”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

COMISION DE EVALUACION

Dra Mónica Antilén
Director Seminario de Título

M. Cs. Sylvia Copaja
Profesor Patrocinante

Dra Carmen Pizarro
Corrector

Dra Marcia Cazanga
Corrector

Se muestran cuatro firmas manuscritas sobre líneas horizontales. A la derecha de las firmas se encuentra un sello circular que dice "FACULTAD DE CIENCIAS", "BIBLIOTECA CENTRAL" y "UNIVERSIDAD DE CHILE".

Santiago de Chile, Marzo de 2012.

RESEÑA



Oriundo de Santiago, nací el 7 de junio de 1986. Mis estudios de enseñanza básica fueron realizados en el Colegio Christian Garden School, donde adquirí valores y principios éticos que forman mi persona, también el esfuerzo y trabajo, como métodos fundamentales para lograr los objetivos anhelados. Posteriormente, la enseñanza media se realizó en el glorioso Liceo Manuel Barros Borgoño, donde el aprendizaje, rigurosidad y amor por lo que hacemos, son elementos cruciales para llevar una vida a plenitud. Por último, ingrese a la Universidad de Chile, a la carrera Química Ambiental para realizar mis estudios de educación superior, donde la esencia de la ciencia se mezcla con la problemática ambiental, de tal modo, que motivo en mí un gran interés profesional. Dentro del área ambiental, se dio la oportunidad de gestar la realización de este trabajo en el tema Suelos, estando profundamente agradecido de las gestiones de la Dra Mónica Antilén.

DEDICATORIA

Dedicado a todas las personas que contribuyeron a la realización de este trabajo y en especial, mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por permitir llevar a cabo este seminario de título sin grandes inconvenientes. Expando la gratitud, a la Doctora Mónica Antilén, por dar la oportunidad de ejercer este seminario en el Laboratorio de Suelos de la Pontificia Universidad Católica de Chile y confiar en mí, para llevar a cabo los objetivos planteados, facilitando todos los recursos económicos y humanos para la realización de este trabajo.

Agradezco a los compañeros del Laboratorio de Suelos de la PUC, amigos de la U.de Chile, por hacer de este proceso, una situación enriquecedora, a través de sus risas, consejos y aliento en los momentos más distendidos que suelen darse.

Quisiera agradecer especialmente a mi familia, por la comprensión, amor y fraternidad, al momento de brindar el apoyo y contención para terminar este proceso de la mejor forma. Especialmente eternos agradecimientos a mis padres: Víctor y Jacqueline. Por último, agradezco a mis amores; Alejandra y mi Vichis, por su apoyo incondicional y alegrar todos los días de mi vida.

INDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XV
I.- INTRODUCCION	1
1.1.-Aspectos generales	1
1.2.-Marco Teórico	3
1.2.1. Suelos salinos, sódicos y alcalinos.....	3
1.2.2. Carbonatos.....	9
1.2.2.1. Componente mineralógica.....	9
1.2.2.2. Presencia de carbonatos en los suelos.....	11
1.2.2.3. Importancia de carbonatos en los suelos.....	12
1.2.3. Arsénico.....	13
1.2.3.1. Comportamiento químico del arsénico.....	13
1.2.3.2. Fuentes de arsénico en los suelos.....	15
1.2.3.3. Disponibilidad de arsénico en el medio ambiente.....	16
1.2.4. Extracción secuencial química en suelos.....	18
1.2.4.1 Definición y alcance de los esquemas de extracción secuencial química.....	18
1.2.4.2. Extracción secuencial química de arsénico (Wenzel y col, 2001).....	20
1.3.-Hipótesis	22
1.4.-Objetivos	23
1.4.1. Objetivo general.....	23

1.4.2. Objetivos específicos.....	23
II.- MATERIALES Y METODOS.....	24
2.1.- Descripción de la zona de estudio.....	24
2.2.- Muestras de suelos.....	25
2.3.- Caracterización química.....	26
2.3.1. Humedad.....	26
2.3.2. pH.....	28
2.3.3. Análisis elemental.....	28
2.3.4. Materia orgánica.....	28
2.3.5. Razón de adsorción de sodio y porcentaje de sodio intercambiable.....	30
2.3.6. Conductividad eléctrica.....	32
2.3.7. Carbonato de calcio.....	32
2.3.8. Análisis químico.....	34
2.4.- Eliminación de carbonatos de las muestras de suelos.....	35
2.5.- Fraccionamiento químico de arsénico.....	36
2.6.- Análisis estadístico.....	38
III.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	39
3.1.- Caracterización química de las muestras de suelos.....	39
3.2.- Fraccionamiento químico de As en suelos.....	44
3.3.- Efecto del contenido de carbonatos sobre el fraccionamiento químico de As en suelos.....	52

IV.- CONCLUSIONES.....	55
V.- REFERENCIAS.....	58
VI.- ANEXOS.....	62

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Categorías de suelos, en función de salinidad y sodicidad.....	6
Tabla 2. Mineralogía de carbonatos en los suelos del norte de Chile.....	10
Tabla 3. Efectos de carbonatos en suelos.....	12
Tabla 4. Diferencias entre el procedimiento secuencial químico de Wenzel y Tessier.....	20
Tabla 5. Orden y localidad de las muestras de suelos.....	26
Tabla 6. Condiciones necesarias para realizar el fraccionamiento químico de Arsénico.....	36
Tabla 7A1. Caracterización química de las muestras de suelos.....	39
Tabla 7A2. Caracterización química de las muestras de suelos.....	40
Tabla 8. Fraccionamiento químico (mg kg^{-1}) en suelos salinos.....	45
Tabla 9. Fraccionamiento químico y contenido total de As (mg kg^{-1}) en suelos posterior a la eliminación de carbonatos.....	48
Tabla 10. Masa seca y húmeda para suelos salinos.....	63
Tabla 11. As total para Alto Hospicio.....	64
Tabla 12. Resultados para Alto Hospicio aplicado test Q (promedio y desviación estándar, $\bar{x} \pm \sigma$).....	65
Tabla 13. As total para suelos con y sin la presencia de carbonatos.....	65
Tabla 14. Masa seca y húmeda para La Tirana sin carbonato.....	66
Tabla 15. Masa del sólido para cada fracción química de La Tirana sin carbonatos.....	67
Tabla 16. Resultados de As obtenidos de ICP-OES para La Tirana sin carbonato. $\text{LD} > 0,02 (\text{mg L}^{-1})$	67
Tabla 17. As para La Tirana sin carbonatos.....	68

Tabla 18. As para el fraccionamiento químico de La Tirana sin carbonatos aplicado test Q.....	69
Tabla 19. As para fracciones químicas de suelos, con y sin la presencia de carbonatos.....	70
Tabla 20. Porcentaje de As en las diferentes fracciones de suelos, con y sin la presencia de carbonatos.....	71

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación geográfica de los suelos salinos del norte de Chile, Iquique.....	2
Figura 2. Formación de suelos salinos en regiones áridas y semiáridas.....	4
Figura 3. Diagrama Eh vs pH para las especies acuosas de As, en un sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25°C y a la presión total de un bar.....	14
Figura 4. Especiación de (As V) (a) y (As III) (b) en función del pH.....	14
Figura 5. Ciclo de arsénico en sistema suelo - atmósfera.....	17
Figura 6. I región de Tarapacá, Chile.....	24
Figura 7. Diagrama de flujo de extracción secuencial de arsénico.....	37
Figura 8. Fraccionamiento químico de As para suelos salinos.....	47
Figura 9. Fraccionamiento químico de As para suelos salinos posterior a la eliminación de carbonatos.....	49
Figura 10. Fraccionamiento químico de suelos con y sin carbonatos: (AH), Alto hospicio; (AH S/C), Alto Hospicio sin carbonatos; (LT), La Tirana; (LTS/C), La Tirana sin carbonatos; (CO), Coposa; (CO S/C), Coposa sin carbonatos; (CA), Canchones; (CA S/C) Canchones sin carbonatos.....	53
Figura 11. Curva de calibración de sacarosa.....	63

INDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. Masa seca y húmeda para suelos salinos.....	63
ANEXO 2. Curva de calibración para materia orgánica.....	63
ANEXO 3. Determinación de arsénico por análisis químico.....	64
A. As en muestras de suelos (mg kg^{-1}).....	64
B. Aplicación de Test Q.....	64
C. As total para suelos con y sin carbonatos (mg kg^{-1}).....	65
ANEXO 4. Extracción secuencial de Arsénico.....	66
A. As para el fraccionamiento químico en suelos (mg kg^{-1}).....	66
B. Aplicación de Test Q.....	68
C. As para el fraccionamiento químico en suelos antes y después de la eliminación de carbonatos.....	69
D. metales pesados: conversión de (mg kg^{-1}) a porcentaje (%).....	70

RESUMEN

La presencia de As en suelos del norte de Chile, proviene principalmente de la mineralogía existente en esa zona del país. Estos suelos destacan tanto por su alto contenido de sales como por el carbonato presente. A partir de esta situación existente, en el siguiente seminario de título se realizó un fraccionamiento químico de As a suelos salinos del norte de Chile, con énfasis en el contenido de carbonatos. Para ello, se utilizó el esquema de extracción secuencial química propuesto por Wenzel; que, mediante etapas operacionalmente definidas, fracciona el As en; fácilmente intercambiable (fracción 1), adsorbido en sitios específicos (fracción 2), asociado a óxidos amorfos de Fe y Al (fracción 3), asociado a óxidos cristalinos de Fe y Al (fracción 4) y asociado a la estructura cristalina de minerales (fracción 5). Los suelos estudiados son: Coposa (CO), La Tirana (LT), Pica (P), Matilla Lama (ML), Canchones (CA), Alto Hospicio (AH), Salar Huasco (SH). Todas las muestras fueron caracterizadas, mediante la determinación de pH, conductividad eléctrica, razón de adsorción de sodio, materia orgánica, carbonato de calcio, etc. Los resultados del fraccionamiento, evidencian que el As se encuentra asociado principalmente a la fracción más insoluble o menos disponible, fracción residual (fracción 5), como óxidos y/o sulfuros, presentando valores que llegaron al 84%, como es el caso de Pica. Esto podría ser justificado teniendo en cuenta la naturaleza del As, que tiene su principal fuente mediante los minerales parentales existentes, tal como arsenopirita (FeAsS), rejalgar (As_4S_4) y el oropimente (As_2S_3).

Las fracciones más disponibles (fracción 1 y 2), no superan el 15%, siendo Canchones la excepción con un 35% de As en la fracción fácilmente intercambiable (fracción 1).

El tratamiento de eliminación de carbonato de la matriz, aplicado a CO, LT, AH y CA resultó en una redistribución de las fracciones químicas de As, principalmente hacia las fracciones menos disponibles, donde la fracción residual y la fracción asociada a óxidos amorfos y cristalinos de Fe y Al fueron las más afectadas, con valores sobre el 40% en la fracción 3 para AH, 10% en fracción 5 para LT y 27% en fracción 1 para CA, siendo este último, el más afectado en la redistribución de las fracciones químicas. CO no presentó cambios importantes en la distribución de las fracciones químicas, más allá de un 4% en la fracción 4. Sin embargo, el contenido de As total, es mayor, que la cantidad de As extraída por el procedimiento de extracción secuencial químico empleado. Esto podría ser explicado por variables experimentales, contenido y naturaleza del As, lo que resulta en que este método, no sea el óptimo para este tipo de suelos salinos.

ABSTRACT

The presence of As in soils of northern Chile, depends mainly on mineralogy in the area of the country. These soils include both its high content of carbonate salts as present. From this situation, this seminar work was performed chemical fractionation of As to saline soils of northern Chile, with emphasis on the carbonate content. To do this, we used chemical sequential extraction scheme proposed by Wenzel *et al*, 2001; that by operationally-defined stages, split the As, easily exchangeable (Fraction 1), adsorbed on specific sites (fraction 2), associated with oxides amorphous hydroxides of Fe and Al (fraction 3), oxides and hydroxides associated with crystalline Fe and Al (fraction 4) and associated with the crystal structure of minerals (fraction 5). The studied soils are Coposa (CO), La Tirana (LT), Pica (P), Matilla Lama (ML), Canchones (CA), Alto Hospicio (AH), Salar Huasco (SH). All samples were characterized by determining pH, electrical conductivity and sodium adsorption ratio. The results of fractionation, show that the As is mainly associated with the insoluble fraction or less available, residual fraction (fraction 5), as oxides and / or sulfides, with values reaching 84%, as is the case of Pica. This could be justified considering the nature of the As, which has its main source through existing parental minerals such as arsenopyrite (FeAsS), realgar (As_4S_4) and orpiment (As_2S_3)

The fractions available, do not exceed 15%, with the exception Canchones with 35% of As in the easily exchangeable fraction (fraction 1).

The carbonate removal treatment of the matrix, applied to CO, LT, AH and CA resulted in a redistribution of the chemical fractions of As, mainly to less available fractions, where the residual fraction and the fraction associated with amorphous oxides and hydroxides and crystalline Fe and Al were the most affected, with values above 40% in F-3 for AH, 10% in F-5 for LT and 27% in F-1 to CA, the latter being the most affected in the redistribution of chemical fractions. CO did not present significant changes in the distribution of chemical fractions beyond 4% in F-4. However, the total As content is higher than the amount of As extracted by the sequential chemical extraction procedure used. This could be explained by experimental variables, content and nature of the As, which is that this method not optimal for this type of saline soils.

I.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Aspectos generales

Los suelos del Norte de Chile afectados por sales se encuentran localizados desde los 17°30' a 21°39' latitud sur y desde 68°25' longitud oeste al océano pacífico (Figura 1). Poseen largos períodos secos, escasas precipitaciones por año, altos promedios de temperaturas y bajo desarrollo de vegetación (Chong, 1988). Estos suelos, se diferencian de los suelos de la zona centro-sur, ya que están casi desprovistos de humus, con una débil alteración química en sus materiales y una activa degradación debido a agentes físicos a causa de variaciones de humedad y temperatura (Gacitúa, 2007).

Históricamente, problemas de salinidad en lugares usados para la agricultura, son responsables de la pérdida de muchas áreas de producción, especialmente en lugares áridos y semiáridos en el mundo. Por otro lado, el uso de fertilizantes, generación y disposición de aguas residuales a los suelos; aceleran los procesos de acumulación de sales y degradación de suelos (Mc Bride, 1994).

En la primera región de Chile, donde predominan climas desérticos, suelos con alto contenido de sales y de baja humedad, la ejecución de una exitosa agricultura que sustente las necesidades de la zona, requiere una permanente y completa evaluación de las características del suelo.

La Soil Survey Staff (1999), clasifica los suelos de las zonas áridas y desérticas de Chile como *Aridisoles*. Un orden de suelos, clasificado en función del clima que impera en la zona y sus características taxonómicas. Estos generalmente permanecen secos, sin la presencia de vegetación, con sus horizontes desprovistos de materiales que son transportados generalmente por el viento (Gacitúa y col, 2008). Las continuas variaciones bruscas de humedad y temperatura, dan lugar a la generación de un afloramiento mecánico en la superficie del suelo, que carece de estructura, presentando generalmente textura arenosa. Algunos de ellos forman una red de grietas poligonales en el período seco y costras de yeso calcáreas después de un humedecimiento. Estas características físicas y fenómenos mencionados son propios de un suelo salino (Duchaufour, 1984).

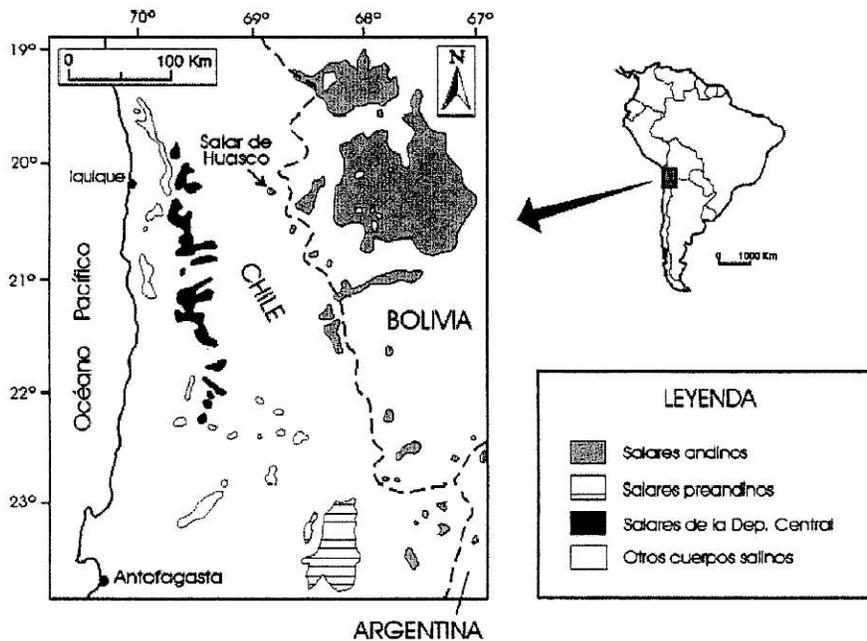


Figura 1. Ubicación geográfica de los suelos salinos del Norte de Chile, Iquique.

Teniendo en consideración el carácter salino de los suelos del Norte de Chile, la presencia de metales pesados tóxicos, como el As, producto de la mineralogía existente en la zona o bien por actividad antropogénica y la poca o nula información precedente de estudios anteriores en esta zona del país, este trabajo tiene por objetivo el estudio del fraccionamiento químico de As en suelos salinos, con énfasis en el efecto causado por el contenido de carbonato existente en estos suelos.

1.2.- Marco Teórico

1.2.1 Suelos Salinos, Sódicos y Alcalinos

Los suelos salinos se caracterizan por su bajo desarrollo temporal parental de minerales, alto contenido de sales, bajo contenido de materia orgánica, leve presencia de alcalinidad y una textura arenosa con alto contenido de cal (Luzio, 1986).

El origen de la salinidad observada en estos suelos se debe principalmente a la presencia de “sales fósiles”, depositadas por antiguos océanos extintos y más tarde enterrados bajo sedimentos. Así, el proceso posterior de evaporación o movimiento del flujo de aguas subterráneas puede llevar estas sales a la superficie, degradando los suelos, como describe la Figura 2.

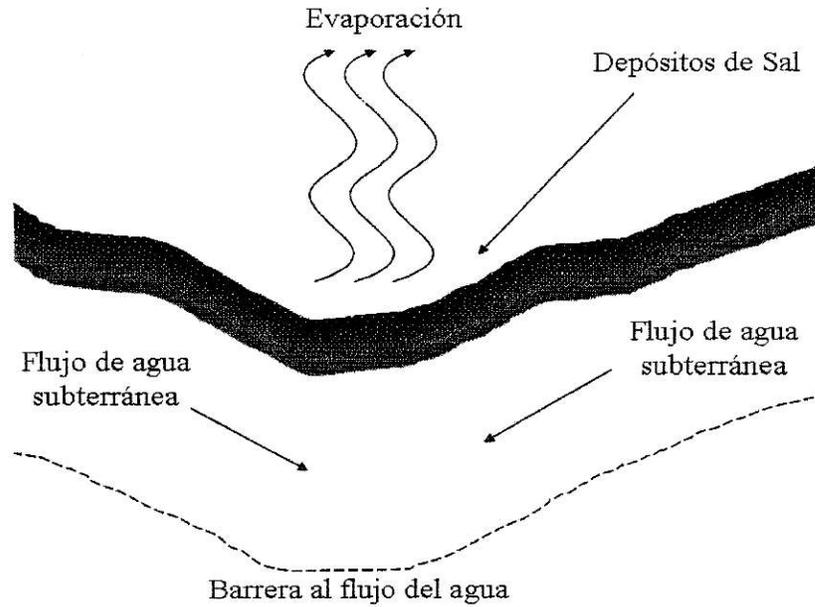


Figura 2. Formación de suelos salinos en regiones áridas y semiáridas.

En las zonas costeras, la lluvia contiene altos niveles de sales (principalmente NaCl) producto de los aerosoles marinos, por lo que no es inusual observar elevados niveles de sodio (Na^+) intercambiable en los suelos costeros (Mc Bride, 1994).

La salinidad, o concentración de sales disueltas, es frecuentemente medida por la conductividad eléctrica (CE). Basado en el principio de conductividad o facilidad con que la corriente eléctrica es transportada a través de la solución, lo cual es proporcional a la cantidad de iones en solución (Mc Bride, 1994). Estas sales pueden provenir de la roca madre: cloruros, carbonatos y sulfatos, ser generadas por restos de fertilizantes aplicados al suelo o bien, por el uso extensivo de aguas de regadío de mala calidad (Mc Bride, 1994).

Para hacer distinción entre un suelo salino y no salino, se han sugerido varios límites arbitrarios de salinidad. Se acepta que las plantas empiezan a ser afectadas adversamente cuando las sales exceden el 1%. Sin embargo, la Clasificación Americana de Suelos, Soil Taxonomy, adopta el valor de 2 dS m^{-1} como límite para suelo salino, pues considera que a partir de ese valor las propiedades morfológicas y fisicoquímicas del perfil quedan influenciadas por las sales (Pavez, 2007).

La salinidad esta intrínsecamente relacionada con la cantidad de Na intercambiable (Na^+) en los suelos. La acumulación o aumento de Na^+ (sodicidad) tiene una acción dispersante sobre las arcillas y de solubilización de la materia orgánica, que afecta de manera negativa a las propiedades físicas del suelo, tal como, agregados menos solubles, sellado y encostrado del suelo; disminución de la conductividad hidráulica, afectando el crecimiento de las plantas (Fassbender y Bornemisza, 1987).

La concentración de Na^+ se puede medir en la disolución del suelo o bien en fase sólida como catión intercambiable. En el primer caso, hablamos de razón de adsorción de sodio (RAS) y en el segundo, porcentaje de sodio intercambiable (PSI). El PSI se define como la concentración relativa de Na^+ y su competencia con los cationes intercambiables Ca^{2+} y Mg^{2+} (Mc Bride, 1994).

La razón de adsorción de sodio (RAS) es una propiedad de la solución definida por la ecuación:

$$RAS = \frac{[Na]}{\sqrt{\frac{[Ca] + [Mg]}{2}}} \quad (1)$$

Donde las concentraciones en solución son expresadas en mmol L⁻¹. El RAS se relaciona con el PSI a través de los procesos de intercambio catiónico, de manera empírica a través de la relación:

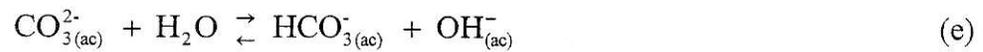
$$\frac{PSI}{100 - PSI} = 0,015 RAS \quad (2)$$

Lo cual predice razonablemente bien, la composición de los sitios de intercambio en los suelos (PSI) basado en conocer la composición de la solución suelo (RAS) (Mc Bride, 1994). Se considera que un suelo empieza a sufrir problemas de sodicidad y dispersión de las arcillas cuando el PSI > 15%. De esta manera, los suelos se pueden clasificar como:

Tabla1. Categorías de suelos, en función de Salinidad y Sodicidad (Pavez, 2007).

Tipo de suelo	CE (dS m ⁻¹ a 25°C)	PSI (%)
Normales	<4	<15
Salinos	>4	<15
Sódicos	<4	>15
Salino-sódicos	>4	>15

Por otro lado, la ubicuidad del CO₂ en suelos asegura que cualquier alcalinidad que se acumule lo haga en gran medida en las formas salinas de carbonato o bicarbonato, donde carbonatos de Ca²⁺ y Mg²⁺ no son muy solubles, mientras que carbonatos de Na⁺ y K⁺ son disueltos fácilmente para formar soluciones con alto pH, acorde a las reacciones:



Esto significa que los suelos formados a partir de minerales con alto contenido de Ca²⁺ y Mg²⁺, tendrán una menor probabilidad de convertirse en suelos alcalinos, que aquellos suelos formados por minerales ricos en Na⁺ y K⁺. La alcalinidad en suelos con alto contenido de Ca²⁺ es precipitada en la forma de CaCO₃ (calcita), que controla valores de pH en solución cercanos al 8,2, denominándose suelos calcáreos.

Por otro lado, si la alcalinidad se presenta en las formas de Na⁺ o K⁺ (formando carbonatos), los suelos presentan altos valores de pH y confiere una “peligrosa alcalinidad” para las plantas, esto es debido a la cristalización de las sales en las raíces, impidiendo la captación de nutrientes y agua, provocando asfixia y marchitamiento de la especie (Mc Bride, 1994).

1.2.2. Carbonatos

1.2.2.1 Componente Mineralógica

Los componentes minerales informados para los suelos del Norte de Chile esta constituido principalmente por carbonatos y sulfatos, entre los cuales destacan la calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3), dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], ankerita [$(\text{CaFeMg})_2(\text{CO}_3)_2$], siderita (FeCO_3), rodocrosita (MnCO_3) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (Pavez, 2007).

Los minerales carbonatados principales se clasifican en tres grupos, según la estructura atómica que posean; grupo de la Calcita, grupo del Aragonito y grupo de la Dolomita. La diferencia entre los minerales de un grupo y otro, radica en el catión presente en la estructura del mineral (Besoain, 1985). La característica en común de estos compuestos es la presencia del ión carbonato CO_3^{2-} , cuyos tres átomos de oxígeno, dispuestos en los extremos de un triángulo equilátero, están ligados a un átomo de carbono situado en el centro.

Los minerales presentes en suelos del Norte de Chile en relación a los diferentes grupos nombrados anteriormente, se presentan en la Tabla 2, donde se hace una breve descripción del mineral presente y sus principales características (Gacitúa y col, 2008):

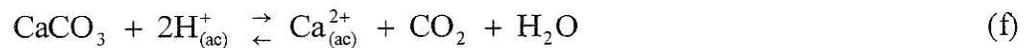
Tabla 2. Mineralogía de Carbonatos en los suelos del Norte de Chile.

Grupo	Principales minerales	Principales características
Calcita	Calcita, CaCO_3^*	La Calcita es el constituyente principal de las rocas calizas, un tipo de roca sedimentaria, se encuentra principalmente en rocas calcáreas metamórficas, como marmoles. También existe en un tipo de roca ígnea, la carbonatita.
	Magnesita, MgCO_3^*	La Magnesita se encuentra como producto de alteración de la serpentina por acción de aguas ricas en carbonatos. El talco y la clorita también pueden ser alteradas en esta forma a magnesita. Su asociación con el talco, las micas o la clorita, indica un origen metamórfico.
	Rodocrosita, MnCO_3	
	Siderita, FeCO_3^*	La Siderita se presenta en capas de hierro sedimentario, con frecuencia se encuentra mezclada con materiales arcillosos y a menudo como cubierta envolvente de nódulos de arcilla o como concreciones puras de siderita.
	Smithsonita, ZnCO_3	
Dolomita	Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2^*$ Ankerita $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2^*$	La Dolomita es un carbonato de calcio y magnesio que se presenta frecuentemente en las rocas sedimentarias. También se encuentra en sedimentos metamórficos y a menudo asociado a la calcita.
Aragonito	Aragonito, CaCO_3 Cerussita, PbCO_3 Stroncianita, SrCO_3 Whiterita, BaCO_3	El aragonito es un mineral menos estable y común que la calcita, es un mineral sedimentario. Muchos organismos con esqueleto calcáreo tienen sus conchas hechas a base aragonito y calcita. En materiales calizos, el aragonito puede formar estalactitas. Como mineral secundario, se encuentra en cavidades de rocas volcánicas.

(*) minerales presentes en Suelos del Norte de Chile.

1.2.2.2 Presencia de carbonatos en los suelos

La mayoría de los suelos que poseen pH neutro a básico (8–10), contienen proporciones más o menos elevadas de carbonatos. El tipo de carbonato más frecuente es la calcita (CaCO_3), también puede encontrarse magnesita (MgCO_3) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). En suelos salinos y extremadamente básicos (10-11), puede existir también Na_2CO_3 . La característica más importante de estos carbonatos es su insolubilidad en agua y su inestabilidad en medio ácido (Jordan, 2005):



El principal responsable de la descomposición ácida de los carbonatos en el suelo es el CO_2 , ya sea procedente de la atmósfera o de los procesos respiratorios de la microbiota o las raíces. El CO_2 puede reaccionar con la caliza de la siguiente manera (Jordan, 2005):



La calcita es una fuente de calcio en los suelos y la aprovechan las plantas cuando se disuelve al estado $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ de acuerdo a la presión del CO_2 y pH existentes. La magnesita, MgCO_3 raramente se encuentra en el suelo debido a su mayor solubilidad en agua. La dolomita constituye una fuente de calcio y magnesio en los suelos al ser disuelta por agua y dióxido de carbono en solución (Besoin, 1985).

1.2.2.3 Importancia de carbonatos en los suelos

La Tabla 3 muestra la relación existente entre la propiedad del suelo y los efectos de la presencia del carbonato en los suelos:

Tabla 3. Efectos de carbonatos en suelos (Jordan, 2005).

Propiedad del suelo	Efecto causado por el carbonato
Estructura	Asegura una buena estructura (excepto en suelos salinos donde existe elevada proporción de Na_2CO_3). La presencia de cationes bivalentes como Ca^{2+} o Mg^{2+} , junto a la materia orgánica, contribuye a la cementación de micro agregados para formar macro agregados.
Textura	Son sustancias cementantes, de modo que si el contenido de caliza en forma de nódulos en el suelo es elevado, puede producirse un desplazamiento de la textura hacia las fracciones mas gruesas.
Actividad biológica	Su capacidad tamponante de la acidez, mantienen el pH en valores adecuados para la actividad microbiana, favoreciendo el proceso de mineralización de la materia orgánica y la liberación de algunos nutrientes esenciales (N, P y S).
Capacidad de almacenaje de nutrientes	a) La abundancia de cationes como Ca^{2+} o Mg^{2+} como consecuencia de la descomposición de carbonatos, satura el complejo de cambio, provocando el desplazamiento de otros cationes esenciales, lo que podría inducir una pérdida y empobrecimiento por lavado del suelo. b) Los carbonatos no poseen la capacidad de retención de iones que muestran las arcillas. Por lo tanto, mientras más elevado sea el nivel de carbonatos de tamaño coloidal en el suelo, menor será su capacidad relativa para almacenar nutrientes.
Asimilación de elementos esenciales	El carácter básico del ion CO_3^{2-} actúa como un amortiguador de los procesos de acidificación del suelo. Los suelos con pH alto muestran niveles apreciables de carbonatos, que dificultan la solubilidad / asimilabilidad de diferentes elementos, como el Fe, Zn, Mn, Cu, etc.

1.2.3. Arsénico

1.2.3.1 Comportamiento Químico del arsénico

El arsénico es un metaloide que pertenece al grupo 15 o VA de la tabla periódica, el cual es identificado como el grupo del nitrógeno y se compone por los elementos N, P, As, Sb y Bi. Este se encuentra en la naturaleza en cuatro diferentes estados de oxidación (-3), (0), (+3), (+5), de los cuales, las formas oxidadas de As (III) y As (V) son las más comunes. Arsenito (III), puede presentar diversas formas químicas: como As(OH)_3 , As(OH)_4^- , $\text{AsO}_2(\text{OH})^{2-}$ y AsO_3^{3-} . Cabe destacar que el As (III) se presenta comúnmente en suelos anaeróbicos. El Arsenato (V), AsO_4^{3-} y sus especies, es común encontrarlo en suelos aeróbicos (Mc Bride, 1994).

Los arsenatos de hierro, aluminio y calcio son prácticamente insolubles en agua y presentan adsorción específica sobre óxidos y superficies arcillosas, similar a la de los fosfatos. Los arsenitos, en cambio, son diez veces mas solubles y móviles, lo que los hace mas tóxicos que los arsenatos (Larios y col, 2011).

Los procesos de meteorización y condiciones de cada suelo, particularmente intervalos de pH y potencial redox (Eh), son un indicativo del comportamiento químico de las especies de As en solución acuosa (Alloway 1990, Mc Bride 1994). Por otro lado, los diagramas de Eh versus pH son una fuente valiosa de información relevante respecto a las especies de As en el equilibrio químico. Esto se muestra en la siguiente Figura:

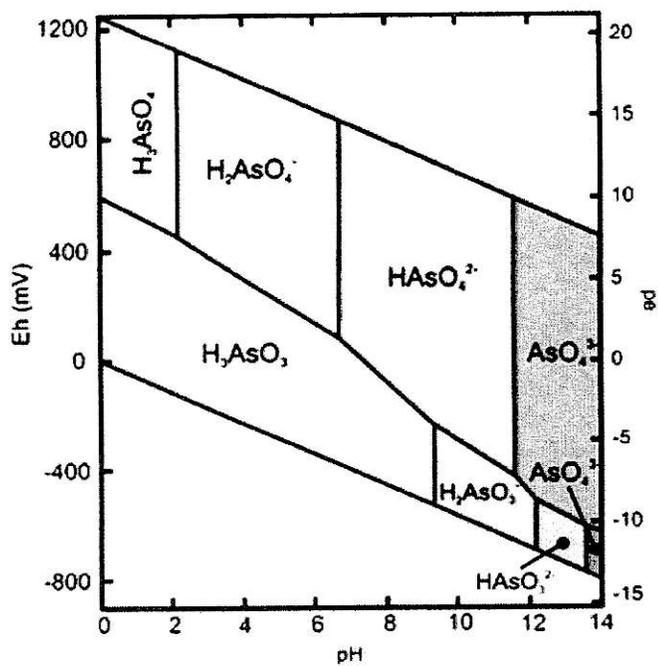


Figura 3. Diagrama Eh vs pH para las especies acuosas de As, en un sistema As-O₂-H₂O a 25°C y a la presión total de 1 bar.

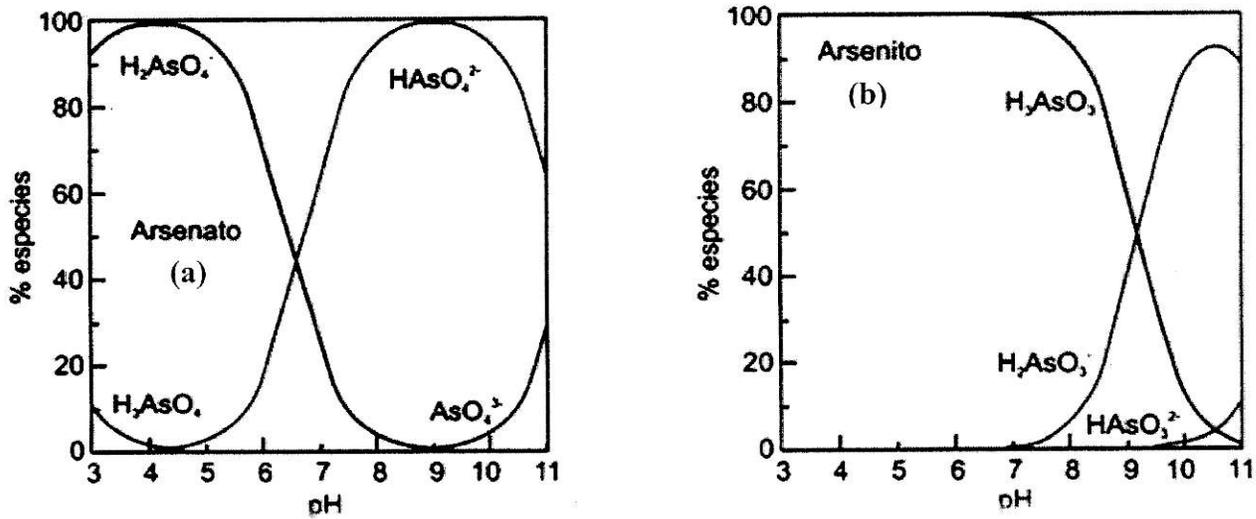


Figura 4. Especiación de (As V) (a) y de (As III) (b) en función del pH.

Además en la Figura 4 se ilustra los contenidos de las diferentes especies de As (arsenito y arsenato) en función del pH. Bohn (1976) calculó bajo que condiciones de Eh y pH probablemente se encontraría, en la disolución de los suelos, el arsénico en forma inorgánica, como arsenato o arsenito. Bajo condiciones reductoras, están presentes iones complejos de sulfuro y arsénico, por lo que arsenito sería la forma predominante. El arsénico elemental y la arsina también pueden existir en medio fuertemente reductores. Sin embargo el arsenato sería el estado de oxidación predominante y estable en medios oxigenados, con el H_2AsO_4^- en condiciones ácidas y HAsO_4^{2-} en condiciones alcalinas (Carbonell y col, 1995).

1.2.3.2 Fuentes de arsénico en los suelos

El arsénico tiene dos fuentes de ingreso principal al sistema suelo, una de origen antropogénico y la otra de origen natural. La primera alude a la contribución de As por las actividades realizadas por el hombre, como la combustión de desechos sólidos (quema de carbón), el desarrollo de faenas mineras y la aplicación de pesticidas que contienen As como los fungicidas, herbicidas e insecticidas (Ortiz y col, 2006). Además, el As puede formar parte de muchos minerales que constituyen la corteza terrestre, como son la Arsenopirita (FeAsS), Rejalgar (As_4S_4), el Oropimente (As_2S_3), entre otros (Carbonell y col, 1995). Por lo tanto, es posible que esta sea la vía de ingreso del As a suelos de manera natural, el cual debe su origen a los agentes formadores del suelo, como la composición del material parental, la actividad volcánica, procesos de meteorización y la actividad biológica.

Altos niveles de As han sido detectados en rocas sedimentarias, los cuales ascienden a los 13 mg kg⁻¹ y son comunes para rocas con alto contenido de arcillas. Por otra parte, la distribución de As en este tipo de rocas es variable y va desde los 1,7 mg kg⁻¹ a 400 mg kg⁻¹, incluso podría llegar a valores tan altos como 3275 mg kg⁻¹, lo cual podría deberse a condiciones climáticas con estaciones secas muy prolongadas (Ortiz y col, 2006).

1.2.3.3. Disponibilidad de arsénico en el medio ambiente

Para comprender la disponibilidad del As, se hace necesario conocer las relaciones con el ecosistema. De esta manera, los seres vivos pueden incorporar As a través de la alimentación (plantas y animales), del agua para uso humano y de la atmósfera a través de la respiración. Por otro lado, el As presente en aguas subterráneas, puede provenir de la disolución del As desde la roca madre y puede alcanzar la atmósfera a través de procesos de evaporación o de la incineración de combustibles fósiles desde aguas superficiales. Estos procesos determinan un ciclo de As tal como el que se muestra en la Figura 5 (Larios y col, 2011).

En suelos, la estimación del peligro que representa un contaminante para el medio ambiente, As en este caso, debe basarse en la evaluación de la disponibilidad ambiental y no únicamente en medidas de concentración total del metal estudiado, pues esto no provee información necesaria acerca de las fracciones químicas o diferentes asociaciones en las que se encuentra el contaminante (Antilén y col, 2006).

El comportamiento de los metales pesados en el suelo, metaloide en el caso del As, depende en gran medida de las asociaciones o la forma en que este se pueda adsorber al suelo desde la solución suelo, lo que determina su comportamiento, movilidad y biodisponibilidad (García y col, 2002).

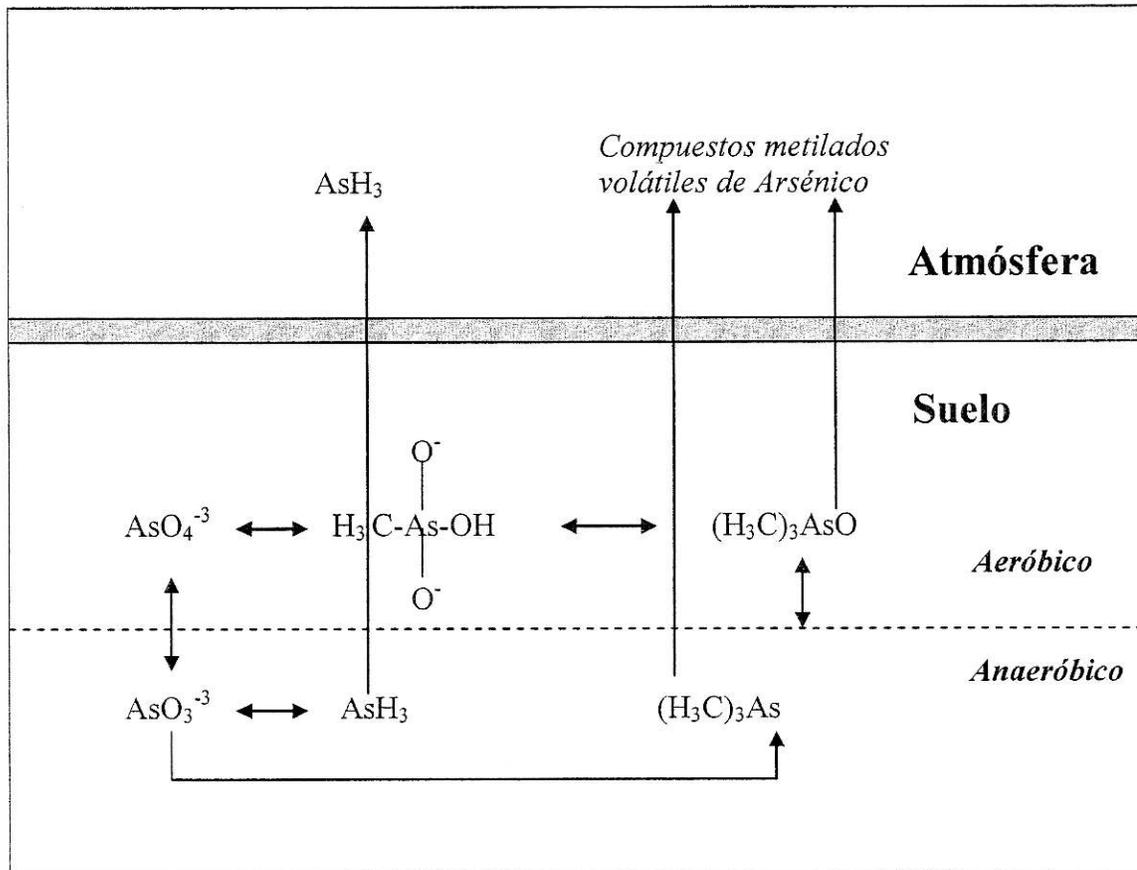


Figura 5. Ciclo de As en sistema suelo-atmósfera.

Las técnicas basadas en extracciones secuenciales químicas, son ampliamente utilizadas para evaluar estas asociaciones, con el objetivo de entender los procesos de movilidad y disponibilidad de un elemento (Larios y col, 2011).

1.2.4 Extracción secuencial química en suelos

1.2.4.1 Definición y alcance de los esquemas de extracción secuencial química

La extracción secuencial química es un procedimiento de extracción en muestras tratadas sucesivamente con una serie de reactivos (extractantes) de fuerza creciente, para disolver las formas asociadas desde las más lábiles o disponibles, a las más refractarias o menos disponibles. Idealmente, los reactivos son elegidos para disolver selectivamente una fase del suelo o sedimento (Tellier y col, 2002).

La extracción únicamente de una fase es inalcanzable, de manera que las extracciones secuenciales determinan tan solo fracciones operacionalmente definidas, donde la concentración de elemento extraída depende de factores como la elección de los agentes extractantes y el orden en que se usan, la duración de cada extracción, la proporción sólido/líquido, la preparación de la muestra y su conservación (Larios y col, 2011).

Los principales problemas que afectan los esquemas de extracción secuencial son falta de selectividad, lo que se manifiesta por una disolución incompleta de la fase deseada por el agente extractante, cuando una disolución parcial de la fase indeseada resulta en una sobrevaloración de la concentración del elemento de estudio asociado a la fase teórica a extraer, o fenómenos de readsorción/redistribución (Larios y col, 2011).

Así, la falta de precisión en los resultados obtenidos a partir de los procedimientos empleados hace imposible la comparación e integración de resultados, ya que el significado de estos, depende en gran parte del procedimiento de extracción secuencial utilizado.

El desarrollo de procesos de extracción secuencial comenzó hace más de 30 años cuando Tessier y col, 1979, desarrolló una metodología que consta de 5 etapas, que permite separar o aislar el catión asociado a cinco fracciones: 1) fracción soluble en agua 2) fracción soluble en ácido 3) fracción oxidable 4) fracción reducible 5) fracción residual. En cada una de estas fracciones el catión se encuentra asociado a diferentes componentes del suelo y para su utilización se usan diferentes extractantes (Tellier y col, 2002).

En la Tabla 4 se presentan las principales diferencias entre las metodologías de extracción secuencial química desarrolladas por Tessier y Wenzel, para suelos y/o sedimentos, en función del extractante químico y las fracciones obtenidas por el procedimiento empleado. Además, se puede observar el aporte de esta última metodología (Wenzel), a través de la incorporación de la fracción fácilmente intercambiable y específicamente adsorbida, como contribución a los estudios de fraccionamiento secuencial químico.

Tabla 4. Diferencias entre el procedimiento secuencial químico de Tessier y Wenzel
(Hudson-Edwards y col, 2004).

Extractante	Tessier y col, 1979	Wenzel y col, 2001
Soluble en agua	MgCl ₂ 1M	*
Fácilmente intercambiable	*	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,05M
Adsorbido específicamente	*	NH ₄ H ₂ PO ₄ 0,05M
Ácidos volátiles, carbonatos, óxidos de Mn y oxihidróxidos amorfos de Fe	NaOAc 1M	Buffer NH ₄ ⁺ - oxalato 0,2M, pH 3,25
Materia orgánica oxidable	H ₂ O ₂ /HNO ₃ 8,8M + NH ₄ OAc 0,8M	*
Amorfos y/o oxihidróxidos cristalinos de Fe, reducibles	NH ₂ OH*HCl 0,04M	Buffer NH ₄ ⁺ - oxalato 0,2M + ácido ascórbico 0,1M, pH 3,25
Óxidos de As y silicatos residuales	HF/HClO ₄	H ₂ O ₂ /HNO ₃

(*) fracción química ausente en el procedimiento de extracción secuencial de As.

1.2.4.2. Extracción secuencial química de As (Wenzel y col, 2001)

El método de extracción secuencial para As desarrollado por Wenzel propone cinco etapas en las que se puede encontrar químicamente asociado el As:

1) No específicamente adsorbido o fácilmente intercambiable: Los metales asociados a esta fracción se encuentran débilmente asociados a la matriz suelo, siendo retenidos principalmente por interacciones electrostáticas débiles. Los metales asociados a esta

fracción, pueden ser liberados por procesos de intercambio de iones (Tellier y col, 2002). Esta fracción es extraída con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, debido a su eficiencia en la extracción en una sola etapa de As asociado a sitios no específicos.

2) Adsorbido a sitios específicos: Los metales asociados a esta fracción se encuentran adsorbidos a sitios específicos en la superficie de minerales, que pueden ser potencialmente movilizados debido a los cambios de pH o la adición de fósforo (P), en forma de fertilizante. Los metales pueden ser liberados por competencia por los sitios de adsorción (Tellier y col, 2002). Esta fracción es extraída con $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ para extraer el As adsorbido en sitios específicos desde superficies minerales, debido a que As y P pertenecen al mismo grupo dentro del sistema periódico (tienen configuración electrónica similar) y presentan similitudes en su comportamiento químico (forman ácidos tripróticos con similares constantes de disociación), por lo que el ion PO_4^{3-} compete por los sitios de adsorción.

3) Asociado a óxidos amorfos de Fe y Al: Los metales en esta fracción están asociados a óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe, Al y Mn y pueden ser liberados controlando el potencial de reducción (Eh) y pH (Tellier y col, 2002). Esta fracción es extraída con el Buffer NH_4^+ - Oxalato, donde el ión oxalato podría competir en forma más eficiente en el desplazamiento del As, agregando un exceso de este ión para que el efecto de re-adsorción de As sea mínimo.

4) Asociado a óxidos cristalinos de Fe y Al: Para liberar los metales asociados a esta fracción, se necesita favorecer las condiciones de reducción, ya que la eficiencia de extracción del reactivo se debe a que su potencial de reducción tiene la capacidad de atacar las diferentes formas cristalinas de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn (Tellier y col, 2002). Esta fracción es extraída con el Buffer NH_4^+ - oxalato más ácido ascórbico, donde el ión oxalato minimiza el efecto de re-adsorción de As y el ácido ascórbico, actúa como agente reductor.

5) Fase residual, asociada a óxidos y/o sulfuros: Los metales asociados a esta fracción se encuentran en la estructura cristalina de algunos minerales (Tellier y col, 2002). Finalmente la extracción del As residual se utiliza como extractante una mezcla $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, por ser una digestión ácida, etapa más energética.

1.3.- Hipótesis

En base a los antecedentes revisados anteriormente, se plantea la siguiente hipótesis: la aplicación del fraccionamiento químico de Arsénico (Wenzel), permitirá evaluar las asociaciones químicas lábiles y no lábiles en suelos salinos; mientras que, la eliminación del contenido de carbonato desde estos suelos provocará modificaciones en las fracciones químicas de Arsénico, produciendo una redistribución a fracciones de diferente labilidad.

1.4.- Objetivos

1.4.1.- Objetivo general

- ❖ Estudiar el fraccionamiento secuencial de arsénico en muestras de suelos salinos del Norte de Chile, con énfasis en la evaluación del efecto del contenido de carbonatos y su efecto en las diferentes fracciones químicas.

1.4.2.- Objetivos específicos

- ❖ Caracterizar químicamente (determinación de pH, conductividad eléctrica, razón de adsorción de sodio, porcentaje de sodio intercambiable, materia orgánica, carbonato de calcio, análisis elemental y arsénico total), las muestras de suelos salinos del Norte de Chile.
- ❖ Estudiar las diferentes fracciones químicas de arsénico presente en los suelos salinos del Norte de Chile.
- ❖ Establecer el efecto del carbonato sobre el fraccionamiento químico de arsénico en los suelos salinos del Norte de Chile.

II.- MATERIALES Y METODOS

2.1.- Descripción de la zona de estudio

La zona de estudio se ubica en la I región de Tarapacá, capital Iquique. En Chile, la región de Tarapacá esta ubicada en los 20°32' de latitud sur y 70°11' de longitud oeste. Posee una extensa zona desértica definida geomorfológicamente en función de zonas delimitadas por diferentes alturas respecto a nivel de mar. Así, se distinguen 4 franjas principales: Litoral (0-1000 m), Pampa (1000-2000 m), Pre Cordillera (2300-4000m) y Altiplano (>4000 m). El clima que predomina en la región es Árido extremo, bajo la influencia del anticiclón del pacífico, fenómeno que inhibe las precipitaciones y hace predominar los vientos del sur y sureste (Gacitúa y col, 2008). En la siguiente Figura se muestra el patrón físico - climático de la zona:

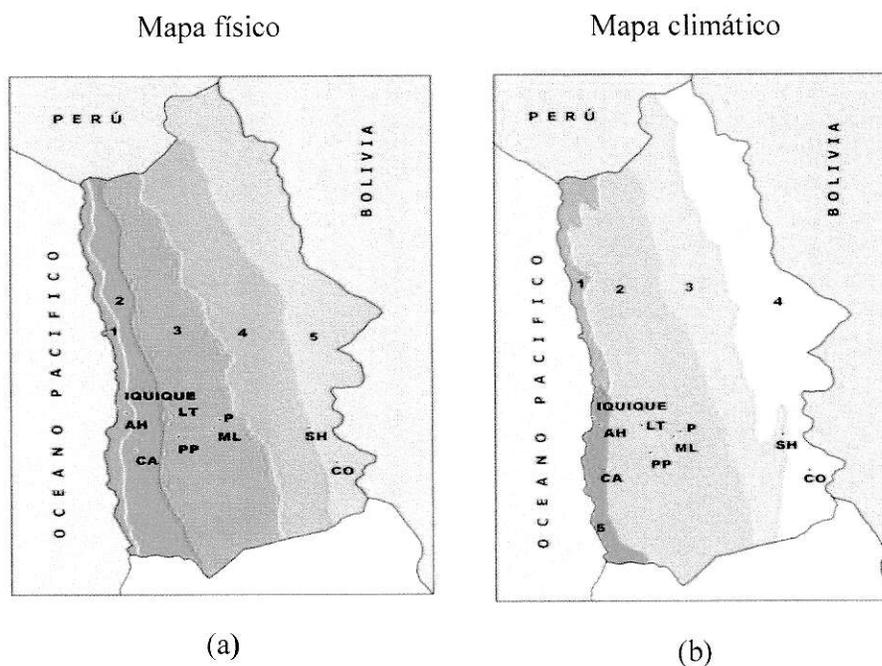


Figura 6. I Región de Tarapacá, Chile.

En el mapa físico (a) se muestra el patrón morfológico vinculado al espacio físico de cada suelo estudiado, en este se distinguen 5 zonas principales; (1) Cordillera de la costa, (2) Pre cordillera, (3) Farellón costero, (4) Depresión Intermedia y (5) Cordillera. Luego en el Mapa Climático (b) es posible relacionar cada uno de los suelos y el clima que está presente en esa zona. Los tipos de clima existentes son (1) Templado cálido con lluvias invernales y gran humedad atmosférica, (2) Desértico Normal, (3) Desértico Frío, (4) Tundra por efecto de altura y (5) Desértico con nublados abundantes.

2.2.- Muestras de suelos

Los suelos salinos se obtuvieron de áreas no cultivadas, sin la observación de horizontes definidos a 1 m de profundidad, fueron obtenidos mediante el uso de un barreno. Los suelos estudiados son: La Tirana (LT), Matilla Lama (ML), Alto Hospicio (AH), Pica (P), Canchones (CA), Salar Huasco (SH) y Coposa (CO). Estos fueron recolectados a una profundidad de 20 cm, trasladados al laboratorio en bolsas de polipropileno, secados por 24h a temperatura ambiente y tamizados al tamaño partícula < 2 mm. El almacenamiento se realizó en envases de polipropileno para mantener humedad constante.

En la Tabla 4 se presenta el orden y ubicación de cada una de las series de suelos utilizadas:

Tabla 5. Orden y localidad de las muestras de suelos.

Suelo	Orden	Latitud	Longitud	Altitud (m)
Coposa (CO)	Aridisol	20°38'S	68°40'W	3730
Salar Huasco (SH)	Aridisol	20°18'S	68°52'W	3700
Pica (P)	Aridisol	20°28'S	69°15'W	1100
Matilla lama (ML)	Aridisol	20°31'S	69°22'W	1020
Canchones (CA)	Aridisol	20°25'S	68°33'W	993
La tirana (LT)	Aridisol	20°21'S	69°40'W	1012
Alto hospicio (AH)	Aridisol	19°35'S	70°11'W	499

2.3.- Caracterización Química

La caracterización química fue realizada a todas las muestras, CA, LT, AH, P, ML, CO y SH, utilizando los métodos de análisis recomendados para suelos chilenos, propuestos por la Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo (Sadzawka y col, 2004).

2.3.1. Humedad

Para la determinación del contenido de humedad de las muestras, se pesaron 10 g de suelos en un vaso previamente tarado, luego se secó en la estufa a 105°C durante toda la noche y se transfirió a la desecadora para enfriar por 30 min.

Posteriormente, se pesaron los vasos en la balanza analítica. Para el cálculo de los resultados se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{a - b}{b - c} \times 100 \quad (3)$$

donde,

a = masa en g de suelo seco al aire + recipiente.

b = masa en g de suelo seco a 105°C + recipiente.

c = masa en g del recipiente.

El contenido de agua se puede escribir como factor de corrección por humedad. La expresión empleada en el cálculo de factor de humedad (Fh) corresponde a:

$$Fh = \frac{100 + \text{Humedad (\%)}}{100} \quad (4)$$

Luego se calculó la masa de suelo seco a 105°C a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Masa suelo seco a } 105^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Masa suelo seco al aire}}{Fh} \quad (5)$$

A partir de los resultados obtenidos desde la expresión 3 para cada una de las muestras, se expresaron el resto de los resultados de la tesis en base a masa seca a 105°C.

2.3.2.- pH

Se preparó una suspensión de suelo, razón suelo: agua o KCl 1M 1:2,5, la cual se agitó durante 2 h en un agitador mecánico, registrando el valor de pH utilizando un electrodo de vidrio combinado, una vez estabilizada la lectura. El equipo usado fue un pH-metro Hanna Instrument, calibrado usando soluciones tampón pH 7,0 y 4,0 (Merck).

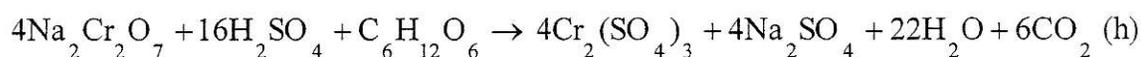
2.3.3.- Análisis elemental (AE)

El contenido total de N, C y S fue determinado por método de análisis elemental por combustión, en un analizador modelo FISON S EA 1108 CHNS-O.

2.3.4.- Materia Orgánica (MO)

Para la determinación de MO se utilizó el método de Walkley y Black modificado para suelos Chilenos (Sadzawka y col, 2004). Para ello, se pesó 2 g de suelo en un matraz Erlenmeyer (incluyendo 2 blancos), al cual se agregaron 10 mL de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,5M, 20 mL de H_2SO_4 al 98% (de manera cuidadosa), agitando suavemente para evitar puntos localizados de ebullición. Se dejó reposar bajo campana durante 30 min y se agregaron 70 mL de agua bidestilada. La mezcla se dejó reposar durante toda la noche, para luego determinar la absorbancia en un espectrofotómetro UV-visible a 600 nm en el sobrenadante.

La curva de calibración fue construida a partir de los valores de absorbancia de los estándares de sacarosa $A^{600\text{nm}}$ versus mg de carbono (mg C). Se usó una disolución de sacarosa de concentración 100 mg mL^{-1} de C. De la ecuación de la recta ajustada, se obtuvo los mg de carbono para cada una de las muestras y blancos. La reacción química involucrada es la siguiente:



La reacción consiste básicamente en una oxidación del carbono orgánico, que pasa a formar dióxido de carbono. El agitado de la muestra posibilita el contacto del oxígeno con la materia orgánica a oxidar y las condiciones oxidantes las proporciona el ácido sulfúrico. Este método ofrece la ventaja que no ataca al carbono elemental que esta presente y oxida la materia orgánica en un 70-77% aproximadamente (Brisio, 2005).

La expresión de los cálculos de MO se realizó mediante la siguiente fórmula:

$$\text{MO}(\%) = \frac{a - b}{10 \times s} \times 1,724 \quad (6)$$

donde;

a = mg promedio de C en la muestra.

b = mg promedio de C en los blancos.

s = masa en g de la muestra.

1,724 = factor estimado de conversión de carbono orgánico a MO.

2.3.5.- Razón de adsorción de sodio (RAS) y porcentaje de sodio intercambiable (PSI)

Propiedades del suelo que proporcionaron un índice de Na^+ intercambiable en los suelos.

Para su determinación se realizó lo siguiente:

Preparación de la pasta de saturación.

Se pesaron 100 g de suelo en un vaso plástico con tapa, incluyendo 2 blancos con 50 mL de agua bidestilada, se añadió agua bidestilada suficiente para alcanzar la saturación de la muestra, revolviendo suavemente con una espátula, luego se tapó el vaso y dejó reposar durante la noche. Al día siguiente, se chequeó el punto de saturación en base a los siguientes criterios: a) golpear el vaso contra el mesón sin que se acumule agua en la superficie, b) la pasta debe brillar por efecto de la luz, c) la pasta debe fluir lentamente cuando el vaso se inclina; d) la pasta se desliza libremente de la espátula.

Obtención del extracto de saturación.

Se transfirió la pasta de saturación a un embudo Buchner provisto de papel filtro, aplicando vacío y colectando el filtrado. Si el filtrado es de color transparente, se usó el extracto para medir los cationes intercambiables.

Determinación del RAS y PSI.

Se tomó 5 mL del extracto de saturación diluido 1→10, midiendo la concentración de cationes solubles de Ca, Mg y Na mediante el uso de espectroscopia de emisión óptica-plasma acoplado inductivamente ICP-OES modelo Varian Liberty Serie II, expresadas en $\text{mmol}(+)\text{L}^{-1}$, según las fórmulas:

$$\text{Ca (mmol (+) L}^{-1}\text{)} = (a - b) \quad (7)$$

$$\text{Mg (mmol (+) L}^{-1}\text{)} = (a - b) \times 1,64 \quad (8)$$

$$\text{Na (mmol (+) L}^{-1}\text{)} = (a - b) \times 0,87 \quad (9)$$

donde:

a = mg L^{-1} de Ca, Mg o Na en el extracto de saturación diluido 1→10

b = mg L^{-1} promedio de Ca, Mg o Na en los blancos diluidos 1→10

La razón de adsorción de sodio (RAS), se determinó según:

$$\text{RAS} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{2}}} \quad (10)$$

Los resultados fueron informados como “RAS”, sin unidades y con un máximo de tres cifras significativas.

Luego el porcentaje de sodio intercambiable (PSI) se obtuvo mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\text{PSI}}{100 - \text{PSI}} = 0,015 \text{ RAS} \quad (11)$$

2.3.6.- Conductividad eléctrica (CE)

Se preparó una suspensión de suelo, razón suelo: agua 1: 2,5, la cual se agitó durante 2 h en un agitador mecánico. Luego, se centrifugó a 5000 rpm por 20 min, midiendo la CE en el sobrenadante. Se utilizó un conductímetro modelo WTW LF 521 y una celda de conductividad ($k = 0,941$).

2.3.7.- Carbonato de calcio (CaCO_3)

La muestra se trató con ácido diluido y se tituló el ácido residual (no neutralizado por el carbonato). Los resultados se informaron como “equivalente de carbonato de calcio”, porque la disolución no es selectiva para la Calcita, ya que otros carbonatos como la Dolomita también se disuelven. La reacción química involucrada es la siguiente:



Para la determinación del CaCO_3 , se pesó 5 g de suelo en un frasco agitable, incluyendo dos blancos, al cual se agregaron 100 mL de HCl 1M y se agitó cada 10 min por 1 h, luego se dejó reposar hasta el día siguiente. Posteriormente, se agitó manualmente 5 min y se puso en el agitador recíproco durante 2h. Se dejó sedimentar, se tomaron 10 mL del sobrenadante y se transfirió a un matraz erlenmeyer de 100 mL, añadiendo 25 mL de agua bidestilada, 3 gotas de indicador fenolftaleína, para finalmente titular con NaOH 0,5M.

El porcentaje de CaCO_3 equivalente se obtuvo mediante la siguiente formula:

$$\text{CaCO}_3 \text{ equivalente (\%)} = M \times \frac{a - b}{s} \times 50 \quad (12)$$

donde,

a = volumen (mL) de NaOH gastados en el blanco.

b = volumen (mL) de NaOH gastados en la muestra.

M = molaridad de la disolución de NaOH.

s = masa en g de la muestra.

$$50 = \frac{50 \times 10 \times 100}{1000} = \text{peso equivalente } \text{CaCO}_3$$

2.3.8.- Análisis Químico

La determinación de As total en las muestras de suelos se realizó por digestión ácida, usando el método de Bernas modificado (Bernas, 1968). Para ello, se pesó 0,25 g de suelo en un vaso de teflón, al cual se agregaron 21 mL de ácido fluorhídrico al 40 % (HF), 6 mL de peróxido de hidrógeno al 30% (H₂O₂) y 3 mL de agua regia (HNO₃: HCl =1:3) bajo campana, tapando los vasos con un vidrio reloj de teflón. Posteriormente se calentó a 300°C por 6-8 h hasta disolución total, recibiendo la solución resultante en frascos de polipropileno con 5,6 g de ácido bórico (H₃BO₃), disolviendo con porciones de agua bidestilada y baño de agua a 80°C. Por último, la solución disuelta, se aforó con agua bidestilada en un matraz de aforo de 100 mL, se filtró por gravedad y la solución final obtenida, fue analizada por espectroscopia de emisión óptica-plasma acoplado inductivamente, ICP-OES, en un equipo Varian Liberty Serie II, por el cual se determinó el contenido (mg L⁻¹) de As en las muestras de suelos.

Para el cálculo de mg kg⁻¹ de As total se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{As total (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{C \times 100}{s} \quad (13)$$

donde;

C = (mg L⁻¹) de As obtenido por ICP-OES.

100 = factor de conversión a mg kg⁻¹ de As en la muestra.

s = masa en g de la muestra seca a 105°C.

2.4.- Eliminación de carbonatos de las muestras de suelos

A las siguientes muestras de suelos (CA, LT, CO y AH) se les eliminó el carbonato debido a su alto contenido y con el propósito de estudiar su efecto.

Se pesó 20 g de suelo en un vaso, luego se agregó 100 mL de tampón acetato, cubriendo con un vidrio reloj y calentando en un baño de agua a 80°C. Se observó la presencia de efervescencia, una vez que ha cesado, se centrifugó a 5000 rpm por 20 min, permitiendo la sedimentación por 30 min. Posteriormente se lavó con 250 mL de agua bidestilada para eliminar el acetato de calcio formado durante la reacción y se pesó nuevamente la muestra.

La reacción química involucrada es la siguiente:



2.5.- Fraccionamiento Químico de Arsénico (Wenzel y col, 2011)

Para la extracción secuencial de As, se masó 1 g de suelo en un tubo centrífuga de 50 mL, al cual se les agregó 25 mL de soluciones extractantes, las cuales fueron añadidas de manera secuencial, de acuerdo a la siguiente Tabla:

Tabla 6. Condiciones necesarias para realizar el Fraccionamiento Químico de As.

Fracción	Extractante	Condiciones de extracción	Razón suelo : agua
F-1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05 M	Agitar 4 h a 20°C	1:25
F-2	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,05 M	Agitar 16 h a 20°C	1:25
F-3	Buffer NH_4^+ - Oxalato 0,2 M pH 3,25	Agitar 4 h en la oscuridad a 20°C	1:25
F-4	Buffer NH_4^+ - Oxalato 0,2 M + ácido ascórbico 0,1 M; pH 3,25	30 min en un baño a 96±3°C	1:25
F-5	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Digestión a 90°C por 16 h	1:50

Después de cada etapa de extracción, el tubo que contenía el suelo y el extractante, fue centrifugado durante 20 min, a una velocidad de 5000 rpm trasvasijando el sobrenadante a frascos de 30 mL. La solución se filtró, usando papel filtro de acetato de celulosa de 0,45 μm y guardado en frascos de vidrio de 10 mL, hasta la determinación de As por ICP-OES en un equipo Varian Liberty Series II, tal como describe la siguiente Figura:

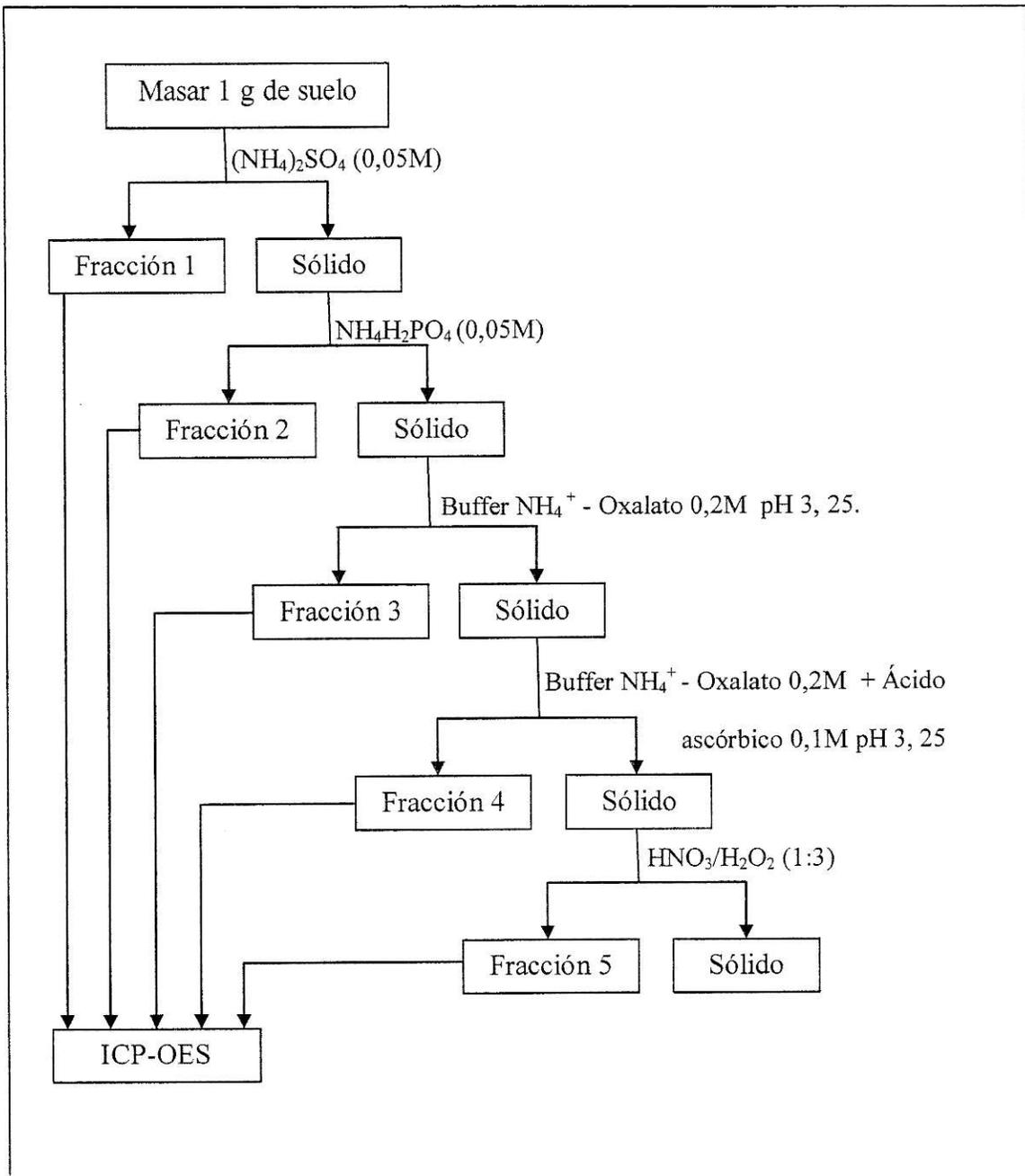


Figura 7. Diagrama de flujo de extracción secuencial de As.

Todas las extracciones fueron realizadas en triplicado. Los extractos fueron analizados y almacenados en el congelador a -20°C . Para la solución atrapada de As en suelos, aportada por la fracción precedente en cada etapa del fraccionamiento químico, se utilizó el siguiente factor de corrección:

$$\text{mg de As}_{\text{extraídos}} = C \times 25 \text{ mL} - C' \times M \quad (14)$$

donde:

C = concentración en mg L^{-1} del metal extraído de la disolución.

C' = concentración en mg L^{-1} del metal extraído de la disolución en el paso de extracción anterior.

M = Masa en g de arsénico atrapada en la disolución.

2.6 Análisis estadístico.

Los datos presentados en este trabajo correspondieron a los valores de la media aritmética \pm desviación estándar, de al menos 4 experimentos independientes (CA, AH, LT y AH con y sin carbonato) realizados en triplicado ($N=3$). La significancia estadística se realizó con el contraste de significación T – tests utilizando el software Prism Gradphad. Las diferencias fueron consideradas significativas cuando $p < 0,05$.

III.- RESULTADOS Y DISCUSION

3.1.- Caracterización química

Los resultados obtenidos para la caracterización química de LT, CO, AH, CA, ML, SH y P, se presentan en las Tablas 7A1 y 7A2:

Tabla 7A1. Caracterización química de las muestras de suelos.

Características	LT	CO	AH	CA
Clasificación	Salino-sódico	Normal	Salino-sódico	Salino-sódico
pH - H ₂ O	8,39±0,03	7,81±0,11	8,27±0,03	8,55±0,02
pH - KCl	8,27±0,00	6,83±0,08	8,11±0,01	8,51±0,01
C (%)	0,29±0,01	0,03±0,00	0,96±0,03	0,98±0,03
N (%)	0,37±0,01	0,31±0,01	0,30±0,01	0,36±0,01
S (%)	0,69±0,07	0,51±0,05	3,98±0,10	2,31±0,13
MO (%)	0,18±0,02	0,02±0,02	0,03±0,02	0,15±0,02
RAS	520,0	46,0	116,0	1333,0
PSI (%)	88,6	5,7	63,5	95,2
CE (dS m ⁻¹)	86,5±0,1	0,6±0,1	12,4±0,0	64,7±0,1
CaCO ₃ (%)	4,4±0,2	6,0±0,2	6,5±0,2	12,0±0,2

Tabla 7A2. Caracterización química de las muestras de suelos.

Características	ML	SH	P
Clasificación	Normal	Normal	Normal
pH - H ₂ O	8,65±0,06	6,78±0,05	8,53±0,01
pH - KCl	8,31±0,05	5,85±0,01	8,13±0,01
C (%)	0,05±0,00	1,99±0,08	0,01±0,00
N (%)	0,29±0,01	0,43±0,06	0,00±0,00
S (%)	0,00±0,00	0,85±0,02	0,54±0,06
MO (%)	0,01±0,20	0,05±0,00	0,01±0,00
RAS	6,3	2,0	3,0
PSI (%)	8,6	2,9	4,3
CE (dS m ⁻¹)	0,6±0,1	0,2±0,1	0,5±0,0
CaCO ₃ (%)	1,4±0,2	0,5±0,0	2,8±0,2

Los valores de pH-H₂O de los suelos, a excepción de SH (6,78), muestran un desarrollo de alcalinidad, con intervalos de pH que van entre 7,81 a 8,65. Esto podría ser explicado principalmente debido a factores erosivos, donde las reacciones de atomización de minerales, como Olivino y Feldespatos por degradación física, acción del viento o diferencias de temperatura, causan alcalinidad (Mc Bride, 1994). Además, la ubicuidad del CO₂, asegura que cualquier forma o desarrollo de alcalinidad lo haga en las formas salinas de carbonatos, lo cual podría explicar de cierto modo, el alto contenido de sales en estos suelos.

Por otro lado, los valores de pH-KCl son relativamente más ácidos comparados con los valores de pH-H₂O descritos anteriormente, con intervalos de pH que van entre 5,85 a 8,51, donde las principales diferencias se presentaron para SH y CO. Esto podría ser explicado debido a que el ión potasio (K⁺) se intercambiaría con los protones (H⁺) de la matriz suelo, debido a su menor radio iónico hidratado, liberando iones hidrógeno a la disolución suelo, lo cual provocaría una disminución en los valores de pH (Laurenson y col, 2011).

La importancia de la comparación de ambos valores de pH radica en que la diferencia entre el pH-KCl con el pH-H₂O, Δ pH, es un indicador de la carga superficial que presenta una matriz. La interpretación de un valor positivo de Δ pH, corresponde a una superficie con carga positiva, mientras que los valores de Δ pH negativos es un indicativo de una carga superficial negativa (Pavez, 2007). Así, las mayores diferencias se presentaron para SH y CO, con valores de Δ pH (-0,93) y (-0,98) respectivamente, lo que nos indicaría que al pH de trabajo, estos suelos presentan carga superficial negativa.

Los resultados obtenidos para el análisis elemental (AE) de los suelos en estudio, presentan valores < 0,43% para nitrógeno total. En general, SH presenta un porcentaje de carbono superior al resto de los suelos (1,99%). Sin embargo, observando su porcentaje de MO (0,05%), se puede afirmar que este carbono no tendría un origen orgánico (fácilmente oxidable). Esto es absolutamente factible, considerando que el método de Walkley y Black, solo determina la presencia de CO fácilmente oxidable.

Los suelos CA y AH sobresalen con un porcentaje de azufre superior al resto de los suelos estudiados. Con valores de 2,31% y 3,98% respectivamente, lo cual podría dar indicios de la presencia de algunos sulfuros de arsénico en este tipo de suelos, lo que puede correlacionarse con altos contenidos de la fracción residual, asociada a la estructura cristalina de minerales como arsenopirita.

Bajos porcentajes de materia orgánica (MO) se presentan en general para todos los suelos estudiados, con valores menores al 0,18% (Tabla 7A1 y 7A2). Esto podría ser consecuencia del escaso desarrollo de vegetación presente en la zona de estudio y el muy bajo régimen de precipitaciones de la zona, haciendo que estos valores sean representativos de las condiciones climáticas (Gacitúa y col, 2008).

Los valores de RAS y PSI observados en la tabla 7A1, muestran un alto contenido de (Na^+) intercambiable para los suelos CA, AH y LT, con valores que oscilan entre los 116,0 a 1333,0 para el RAS y 63,5 a 95,2% para el PSI. Esto podría revelar la presencia de sodicidad, afectando la estabilidad de los agregados y la conductividad hidráulica de estos suelos (Laurenson y col, 2001). Incluso valores particularmente altos se presentaron para CO, solo en RAS (46,0). Por otro lado, se observan los valores de CE, cantidad de sales disueltas, 64,7 dS m^{-1} para CA, 86,5 dS m^{-1} para LT y 12,4 dS m^{-1} para AH. Lo anterior, sumado a los valores de Na^+ intercambiable, permite clasificar de manera preliminar a estos suelos como salino-sódicos. Estas características proporcionan a los suelos en estudio una particularidad, contrastando con el comportamiento que se observa en la zona centro-sur del país, donde predominan climas templado-húmedos,

sumado a una variada y extensa vegetación, lo que permite, el desarrollo de ciertas propiedades que son características de estos suelos, tales como un alto contenido de MO, elevada capacidad de adsorción de fósforo, pH neutro-ácido y una carga variable negativa (Gacitúa, 2007).

Los suelos ML, P, CO y SH (0,6, 0,5; 0,6 y 0,2 dS m⁻¹ respectivamente) presentan valores bajos de sales disueltas y Na⁺ intercambiable (Tabla 7A2), por lo que pueden ser clasificados como suelos normales en base a su contenido de sales presentes.

Los más altos contenidos de CaCO₃ fueron obtenidos (Tabla 7A1) para los suelos CO (6,0%), AH (6,5%), LT (4,4%) y CA (12,0%). Esto sumado a los altos contenidos de sodio, analizados anteriormente, permite suponer que gran parte del carbonato presente en estos suelos, corresponde a su forma salina, Na₂CO₃, lo cual sería perjudicial para el crecimiento de las plantas (Mc Bride, 1994).

Además, el contenido de CaCO₃ (calcita y dolomita principalmente), dan la capacidad a estos suelos de desarrollar un pH alcalino, principalmente producto de la basicidad del anión CO₃²⁻, lo cual, en presencia de cationes Ca²⁺ o Mg²⁺ forman carbonatos insolubles, disminuyendo el pH a valores cercanos a 8,2, denominándose comúnmente suelos calcáreos (Mc Bride, 1994). En esta categoría se encuentran la mayoría de los suelos estudiados, a excepción de SH.

Debido a los altos contenidos de CaCO_3 presente en los siguientes suelos: CO, AH, LT y CA, y con el propósito de realizar el fraccionamiento químico de As, evaluando la disponibilidad de las fracciones más y menos disponibles, la eliminación del CaCO_3 presente se realizó usando el procedimiento descrito anteriormente (Sadzawka, 1990).

3.2.- Fraccionamiento químico de As en suelos

El método de extracción secuencial utilizado para el desarrollo de este seminario, es el propuesto por Wenzel y col, 2001. Es relevante destacar que esta metodología ya ha sido aplicada anteriormente en suelos similares a los estudiados (Wenzel y col, 2001).

Por otro lado, a pesar de poseer cantidades de As y CaCO_3 como en los suelos salinos, una característica importante de los suelos en estudio, es su alto contenido de sales, desarrollo de pH alcalino, y bajos porcentajes de materia orgánica, por lo cual, se hace interesante evaluar el impacto de estas características sobre el fraccionamiento químico de As.

En la Tabla 8 se presentan los resultados del fraccionamiento químico de As de los suelos en estudio: CO, LT, AH, CA, ML, SH y P, donde se observan los contenidos de arsénico para cada fracción química (F-1 a F-5) y la suma total de las fracciones:

Tabla 8. Fraccionamiento químico (mg kg^{-1}) en suelos.

Fracciones*	As (mg kg^{-1})			
	AH	LT	CO	CA
F-1	0,52±0,01	8,30±1,31	0,75±0,32	51,31±1,38
F-2	0,50±0,01	10,89±0,18	1,09±0,53	21,36±0,70
F-3	6,88±0,86	3,65±0,61	1,12±0,51	1,31±1,36
F-4	1,02±0,25	9,36±1,01	1,30±0,59	7,86±0,33
F-5	4,95±0,64	21,45±1,74	6,44±1,37	66,05±2,47
Suma de fracciones	13,87	53,65	10,70	147,89
		SH	ML	P
F-1		0,49±0,00	1,05±0,19	1,37±0,76
F-2		0,48±0,00	1,38±0,04	4,22±0,15
F-3		0,48±0,00	0,45±0,03	0,43±0,03
F-4		3,18±0,23	4,36±0,72	1,10±0,19
F-5		10,74±0,10	5,18±0,02	39,21±23,83
Suma de fracciones		15,37	12,42	46,33

(*) Fracciones F-1: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, F-2: $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, F-3: Buffer NH_4^+ - oxalato, F-4: Buffer NH_4^+ - oxalato + ácido ascórbico, F-5: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

De acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla 8), se puede establecer la siguiente secuencia de contenido de As (suma de fracciones): $\text{CA} > \text{LT} > \text{P} > \text{SH} > \text{AH} > \text{ML} > \text{CO}$. Los valores fluctúan en un intervalo de $12,42 \text{ mg kg}^{-1}$ para ML a $147,89 \text{ mg kg}^{-1}$ para CA, siendo este el valor más alto obtenido. En relación a las fracciones obtenidas para los suelos, se observó que para AH, el As se encuentra asociado principalmente a las fracciones químicas menos lábiles o disponibles, es decir, los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos amorfos de Fe y Al (F-3) y la fracción residual, formando parte de la estructura cristalina de algunos minerales (F-5), con valores de 50% y 36%,

respectivamente. De similar forma, los suelos LT, CO, P y SH presentaron gran parte del contenido de As asociado principalmente a la fase menos disponible, fracción residual (F-5), que podrían encontrarse como óxidos y/o sulfuros, con valores de 40%, 60%, 84% y 70% respectivamente. ML presentó el As asociado principalmente a óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos cristalinos de Fe y Al (F-4) y la fracción residual (F-5), con valores de 35% y 42%. Sin embargo, para CA, se obtuvo que el As se encuentra asociado en un mayor porcentaje a la fracción intercambiable o fácilmente disponible (F-1), con un 35%, comparativamente con los otros suelos, lo que significa o se traduce en una mayor movilidad dentro del perfil de suelo y por supuesto una mayor posibilidad de incorporarse en el medio acuoso cercano y/o en cultivos. De similar forma que el resto de los suelos, la presencia de la fracción residual es importante con un 45%, como óxidos y/o sulfuros.

Por otro lado, de manera general, la movilidad de As es bastante débil en suelos ácidos con altos contenidos de arcilla o contenido de óxidos. No así en suelos neutros o alcalinos, especialmente aquellos que son sódicos, donde el As puede ser móvil en las formas solubles de arsenato Na, lo cual aumentaría el impacto a nivel de suelos salinos (Mc Bride, 1994).

El comportamiento descrito anteriormente se presenta en la Figura 8, donde se representa el porcentaje de As de cada fracción química para todos los suelos:

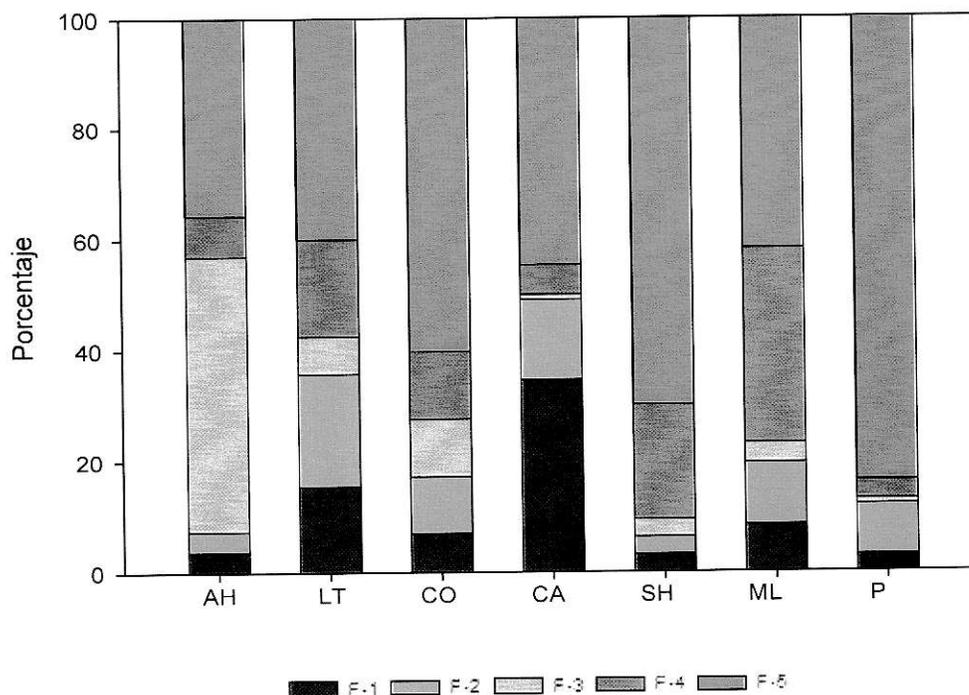


Figura 8. Fraccionamiento químico de As para suelos salinos.

Considerando los resultados obtenidos para CaCO_3 (Tabla 7A1 y 7A2) y la presencia de As comprobada a través del fraccionamiento químico (método de Wenzel). Los suelos seleccionados para la evaluación del impacto del carbonato sobre la distribución del As en las fracciones químicas del suelo son AH, CO, CA y LT.

A continuación en la Tabla 8 se presentan los resultados del fraccionamiento químico de As posterior a la eliminación del contenido de CaCO₃:

Tabla 9. Fraccionamiento químico y contenido total de As (mg kg⁻¹) en suelos posterior a la eliminación de carbonatos.

Fracciones	As (mg kg ⁻¹)			
	AH S/C*	LT S/C*	CO S/C*	CA S/C*
F-1	0,51±0,01	2,08±0,14	0,50±0,01	2,01±0,01
F-2	0,58±0,20	4,37±0,14	0,49±0,01	2,30±0,14
F-3	0,75±0,36	1,90±0,36	0,48±0,01	4,11±0,16
F-4	3,61±0,26	1,49±0,59	1,23±0,24	9,08±0,40
F-5	6,39±0,05	9,71±1,73	4,71±1,70	11,36±0,54
Suma de fracciones	11,84	19,55	7,41	28,86
As total (mg kg ⁻¹)	118,74±4,60	100,94±3,51	66,37±15,45	108,16±28,15

(*) S/C: suelos sin carbonatos.

Los resultados permiten señalar que gran parte del As esta distribuido en las fracciones F-4 y F-5. Se observó que para AH S/C, el As se encuentra asociado en un 30% a óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos cristalinos de Fe y Al (F-4), y un 53% para la fase residual (F-5), es decir, las fracciones menos disponibles.

En los suelos LT S/C y CO S/C el As se encuentra asociado mayormente a la fracción residual (F-5), alcanzando un 50% y 64% respectivamente. Para CA S/C, se observó un comportamiento similar a AH S/C, donde el As se encontró asociado principalmente a las fracciones menos disponibles o lábiles, es decir, óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos cristalinos de Fe y Al (F-4) y fracción residual (F-5), con un 31% y 39% respectivamente. Esto se presenta en la siguiente Figura:

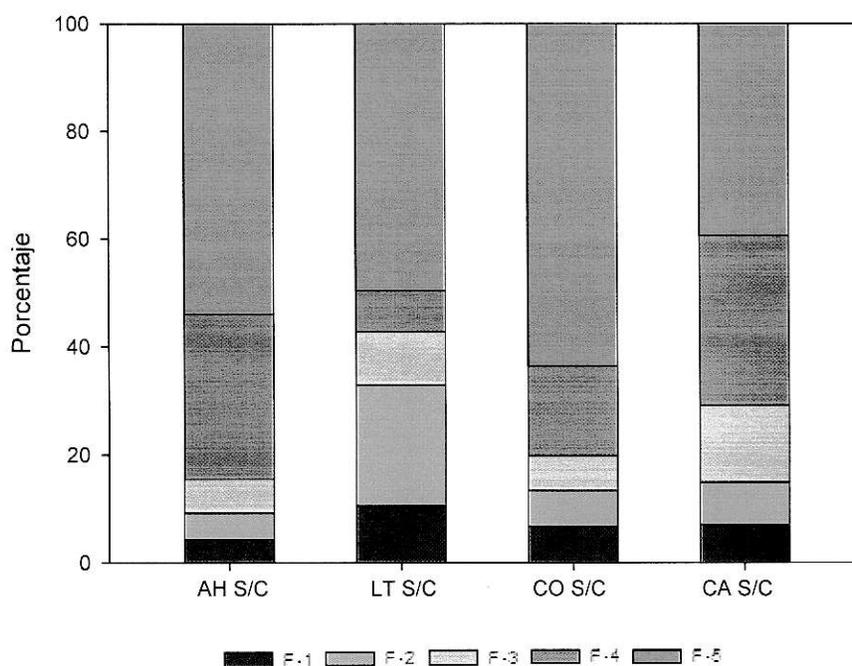


Figura 9. Fraccionamiento químico de As para suelos salinos posterior a la eliminación de carbonatos.

Considerando que el As forma parte de muchos minerales que constituyen la corteza terrestre, como son la arsenopirita (FeAsS), realgar (As_4S_4), el oropimente (As_2S_3), entre otros (Carbonell y col, 1995), siendo esta la forma natural de ingreso de As a los suelos del Norte de Chile. En general, para todos los suelos se observó la presencia de As asociado principalmente a la fracción residual, es decir, la fracción menos disponible (como óxidos y/o sulfuros).

Por otro lado, al realizar el análisis de la sumatoria de los contenidos de As en las diferentes fracciones químicas, tanto en suelos con y sin CaCO_3 (Tabla 8 y 9, suma de fracciones), se observan diferencias importantes para los suelos LT y CA. Estas diferencias de As, se podrían asociar a pérdidas en el proceso de eliminación de CaCO_3 o bien, una disolución incompleta de la fase deseada por el agente extractante, el tiempo de agitación de las etapas de extracción o fenómenos de readsorción entre una fase y otra (Larios y col, 2011).

Según Wenzel y col, 2001, la fracción de As intercambiable, adsorbida específicamente; óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe y Al y fracción residual puede ser correlacionado de buena manera con el uso de los extractantes: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, Buffer NH_4^+ - oxalato 0,2 M (pH 3,25), Buffer NH_4^+ - oxalato 0,2 M + ácido ascórbico 0,1M (pH 3,25) y $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Por lo tanto, el estudio del fraccionamiento químico de metales pesados puede ser informado en función del extractante empleado, sobre la fracción sólida del suelo a extraer.

El contenido de As total, es mayor que la cantidad de As extraída por el procedimiento de extracción secuencial empleado, esto se observó al comparar los valores encontrados para la suma de las fracciones, respecto a la cantidad de As total, informado en la Tabla 9. Similar situación se observó con los valores de As total para las mismas muestras previo a la eliminación del CaCO_3 , con valores de $17,84 \pm 2,79 \text{ mg kg}^{-1}$ para AH, $49,55 \pm 5,90 \text{ mg kg}^{-1}$ para LT, $47,56 \pm 11,41 \text{ mg kg}^{-1}$ para CO y $153,74 \pm 22,34 \text{ mg kg}^{-1}$ para CA. Todas las muestras presentaron esta dinámica, pero las mayores diferencias se encontraron en los suelos a los cuales se les eliminó el contenido de CaCO_3 . Estos resultados podrían estar influenciados por la concentración del reactivo extractante empleado, o bien, el tiempo de agitación suelo-extractante utilizado en cada fracción química. Esta situación no estaría permitiendo la liberación de As asociado a estas fracciones, resultando en una disminución de As en la fracción, lo que se refleja en una menor sumatoria de todas las fracciones. Esto, en base a los resultados obtenidos, disminuiría la eficiencia de este protocolo de extracción secuencial, lo cual se correlacionaría con las altas concentraciones de As en estos suelos y origen, que tiene su principal fuente mediante los minerales parentales existentes, indicando que este método, no es el óptimo para el tipo de suelos salinos estudiados. Sin embargo, se hace pertinente la evaluación del efecto del contenido de CaCO_3 , sobre el fraccionamiento químico de As y la evaluación de las fracciones más y menos disponibles.

3.3.- Efecto del contenido de carbonatos sobre el fraccionamiento químico de As en suelos

En las muestras de suelos con y sin la presencia de CaCO_3 , la fracción extraída por F-1 (intercambiable) y F-2 (adsorbida específicamente), consideradas las fracciones más disponibles, representan $< 15\%$ del contenido total (Figura 10). LT S/C y CA fueron la excepción, con un porcentaje de As en F-2 del 22,4% y F-1 del 35% respectivamente. Probablemente la eliminación del CaCO_3 no afectó las fracciones extraídas por estos agentes extractantes.

Los suelos, posterior a la eliminación de CaCO_3 , presentaron cambios en la distribución del fraccionamiento químico de As, cuando son comparados con los suelos con altos contenidos de CaCO_3 . Las fracciones con cambios más significativos fueron las menos disponibles, principalmente donde el As se encuentra asociado a óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe y Al (F-3 y F-4) y la fracción residual (F-5). CA fue la excepción presentando diferencias significativas en la fracción fácilmente intercambiable (F-1).

Por otro lado, CO no presentó diferencias significativas en la redistribución de las fracciones químicas de As. Sin embargo, CA presentó cambios en todas las fracciones donde el As se encuentra presente, siendo las diferencias significativas más importantes las asociadas a la F-1 y F-4. Este comportamiento observado, se presenta en la siguiente Figura donde se muestra el porcentaje de As en cada fracción química, anterior y posterior a la eliminación de CaCO_3 :

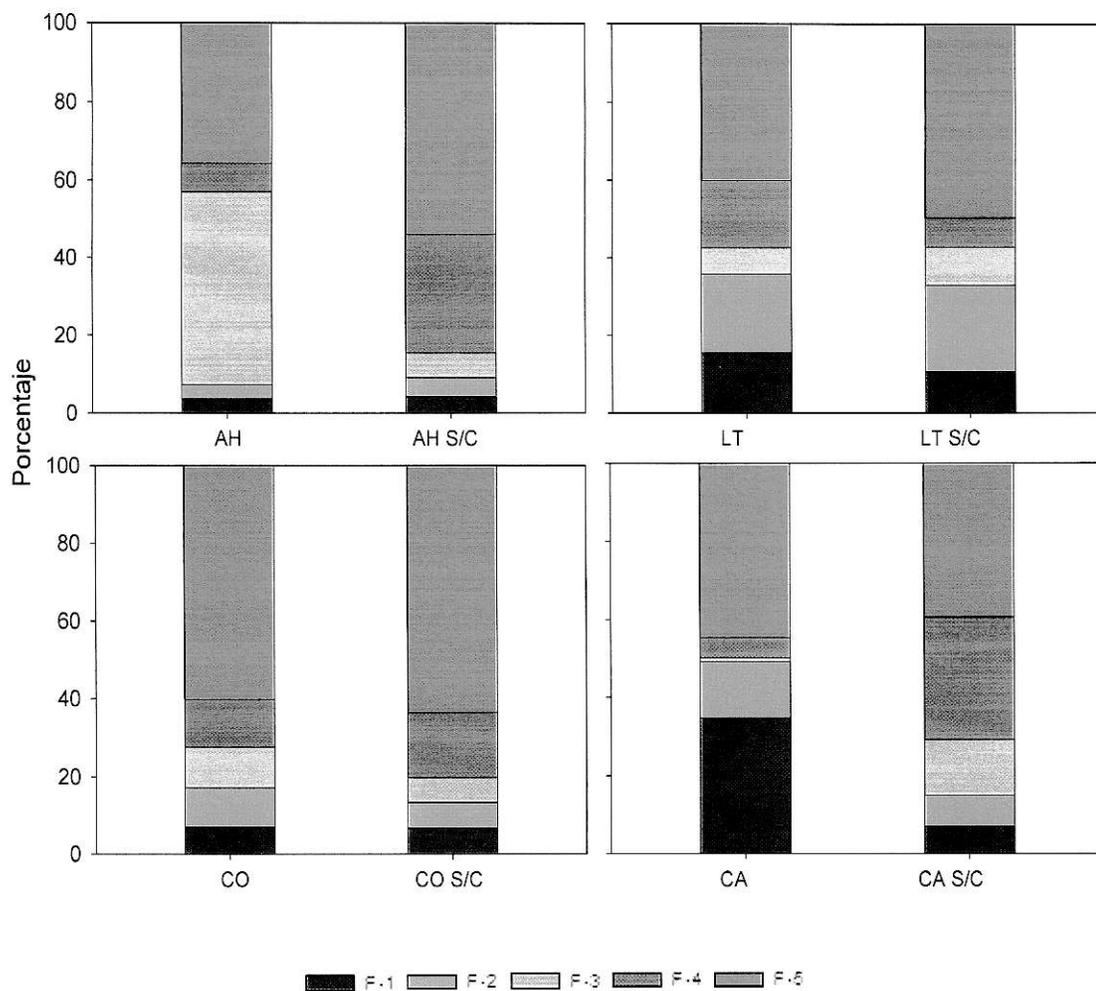


Figura 10. Fraccionamiento químico de As en suelos con y sin carbonatos: (AH), Alto hospicio; (AH S/C), Alto Hospicio sin carbonatos; (LT), La Tirana; (LT S/C), La Tirana sin carbonatos; (CO), Coposa; (CO S/C), Coposa sin carbonatos; (CA), Canchones; (CA S/C) Canchones sin carbonatos.

AH, que inicialmente presentó un 6,5% de CaCO_3 , una vez eliminado el carbonato, presentó diferencia significativa en la fracción menos disponible asociada al Buffer NH_4^+ - oxalato (F-3), con un 43,27%, modificando la contribución relativa de la fracción extraída con el Buffer NH_4^+ - oxalato + ácido ascórbico (F-4) y la forma residual (F-5) en el balance de masa (Figura 10). LT, con un 4,4% de CaCO_3 , presentó cambios importantes (significativos) en la fracción extraída con la mezcla $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (F-5) modificando principalmente la contribución relativa de la fracción extraída con Buffer NH_4^+ - oxalato + ácido ascórbico (F-4), con un valor del 10%. Sin embargo, CO con un 6,0% de CaCO_3 no presentó redistribución importante en ninguna fracción química de As, más allá de un 4,5% en F-4. CA, con el mayor porcentaje de CaCO_3 (12,0%), presentó diferencias significativas en la fracción química más disponible, asociada al $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (F-1), con un 27,73%, modificando la contribución de las fracciones menos disponibles, asociada al Buffer NH_4^+ - oxalato + ácido ascórbico (F-4) en el balance de masa (Figura 10).

Finalmente una consecuencia de la eliminación del contenido de CaCO_3 en los suelos, generó un incremento de las fracciones menos disponibles, especialmente la forma residual (F-5) y óxidos amorfos y cristalinos de Fe y Al (F-3 y F-4), lo cual podría reducir la disponibilidad de As y potencial movilidad, asociado principalmente a las fracciones químicas más solubles o disponibles (F-1 intercambiable). Se ha informado, que la cantidad de As fácilmente disponible, como la extraída por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, puede representar la fracción más importante, relacionado a los riesgos ambientales en los suelos (Wenzel y col, 2001).

IV.- CONCLUSIONES

1-. La caracterización química permitió clasificar los suelos CA, AH, CO y LT como salinos y calcáreos principalmente, presentando las siguientes características:

Bajo contenido de materia orgánica

Presencia variable de carbonatos de calcio

Alto contenido de sales en sus formas sódicas

Esto podría corroborar las características observadas en los Aridisoles y proporcionar información útil, al momento de evaluar estos suelos con algún propósito agrícola o bien, la generación de información para estudios posteriores en la zona.

2-. El fraccionamiento secuencial químico de Wenzel aplicado a los suelos estudiados en esta investigación, permitió establecer los siguientes aspectos:

a-. El As en los suelos estudiados se encuentra asociado principalmente a la fracción residual (óxidos y/o sulfuros), es decir, la fracción menos disponible, con un 84% de As en la fase residual como es el caso de Pica. Esto podría ser justificado teniendo en cuenta la naturaleza del As, como constituyente de los minerales parentales de la zona Norte de Chile.

b-. El As presente en las fracciones más disponibles (fácilmente intercambiable y adsorbida específicamente) no supera el 15%, sin embargo, cabe destacar que el suelo Canchones es una excepción, ya que el método permitió una extracción de un 35% de la fracción fácilmente intercambiable.

3-. Efecto del contenido de carbonato. Los resultados indicaron que los suelos CA, AH, LT y CO, presentaron un mayor contenido de carbonato, por lo que el fraccionamiento químico aplicado a estos suelos, estableció lo siguiente:

a-. La presencia de carbonato indica que se produce una redistribución de As entre las fracciones menos disponibles, asociadas a los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe y Al y la fase residual.

b-. La presencia de carbonato en los suelos es un potencial indicador de la disponibilidad de elementos, tal como el As.

4-. El método de extracción secuencial de Wenzel aplicado a estos suelos de características salinas indicó que no todo el As presente fue extraído y esto se correlacionaría con los resultados de la extracción total efectuada. Esto puede ser consecuencia de la eficiencia de los extractantes y las condiciones experimentales del método empleado.

5-. Debido a la reducción de la disponibilidad de As, por la eliminación de carbonato, sería interesante la realización de estudios de movilidad de As a través del perfil suelo, para evaluar de manera potencial los flujos de aguas subterráneas, utilizando sistemas de columna o estudios de equilibrio con cámaras de difusión.

V.- REFERENCIAS

Antilén, M. Araya, N. Briceño, M. y Escudey, M. 2006. Changes on chemical fractions of heavy metals in Chilean soils attended with sewage sludge affected by a thermal impact. *Australian Journal of Soil Research*. 44: 1 - 7.

Alloway, B. 1990. *Heavy Metals in Soils*. Editorial John Wiley & Sons Inc. Cap 1, págs. 10 - 17. USA.

Bernas, B. 1968. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption. *Analytical Chemistry*. 40: 1682 - 1686.

Besoain, E. 1985. *Mineralogía de Arcillas de Suelos*. Editorial Instituto Interamericano de Cooperación para la agricultura. Cap. 3, págs. 295 - 296. Costa Rica.

Brissio, P. 2005. Evaluación Preliminar del estado de contaminación en sedimentos de la provincial del Neuquén donde se efectúan actividades de explotación hidrocarburífera. Cap 5, págs. 66 - 73. Tesis de Titulo. Universidad Nacional del Comahue. Perú.

Carbonell, A. Burló, C. Mataix, J. 1995. Arsénico en el sistema Suelo- Planta, significado ambiental. Editorial Espagrific, Cap 1 - 3, págs. 6, 9 - 12, 19. España.

Chong, G. 1988. The Cenozoic saline deposits of the Chilean Andes between 18°00 and 27°00 south latitude. *Earth Science*. 17, 137 - 151.

Duchaufour, P. 1984. *Edafogénesis y Clasificación*. Editorial Toray- Masson. Cap 1, pág. 35. España

Fassbender, H. Bornemisza, E. 1987. *Química de suelos, con énfasis en suelos de América Latina*. Editorial Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Cap 6, págs. 191 - 193. Costa Rica.

Gacitúa, M. 2007. *Equilibrios de intercambio catiónico heterovalente en suelos desérticos, I región Chile*. Cap 1, pág. 3, Tesis de título. Pontificia Universidad Católica de Chile. Chile.

Gacitúa, M. Antilén, M. Briceño, M. 2008. K-Ca-Mg binary cation exchange in saline soils from the north of Chile. *Australian Journal of Soil Research*. 46, 745 - 750.

García-Manyes, S. Jiménez, G. Padró, A. Roser, R. and Rauret, G. 2002. Arsenic speciation in contaminated soils. *Talanta*. 58, 97 - 109.

Hudson - Edwards, K. Houghton, S. Osborn, A. 2004. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends in analytical chemistry*. 23, 745 - 752.

Jordan, A. 2005. Manual de Edafología. Editorial Departamento de Cristalografía, mineralogía y química Agrícola de la Universidad de Sevilla. Cap 12, págs. 123 - 124. España.

Larios, R. Fernandez, R. Rucandio, M. 2011. Movilidad y disponibilidad de arsénico en sedimentos mediante la aplicación del método de extracciones secuenciales BCR. Informes Técnicos Ciemat. Págs. 14 - 18. España.

Laurenson, S. Smith, E. Bolan, N. McCarthy, M. 2011. Effect of K^+ on Na-Ca exchange and the SAR-ESP relationship. Soil Research. 49, 538 - 546.

Luzio, W. 1986. Génesis y clasificación de los suelos de regiones áridas y desérticas de Chile. Boletín de la Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo 5. Chile.

Mc Bride, M. 1994. Environmental Chemistry of Soils. Editorial Oxford University Press, Cap 8 - 9, págs. 273 - 282, 327 - 328. USA.

Ortiz Escobar, M.E. N.V and Cutler, W.G. 2006. Recent Developments on Arsenic: contamination and remediation, *In* S. G. Pandalai (ed.) Recent Research Developments in Bioenergetics (in press).

Pavez, C. 2007. Estudio del fraccionamiento químico de As en columnas de lixiviación de sedimentos del Altoandino Huasco, I-Región de Chile. Cap 1, págs. 3 - 7, 10 - 14, 19 - 24. Tesis de título. Pontificia Universidad Católica de Chile. Chile.

Sadzawka, A. 1990. Métodos de Análisis de suelos. Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA). Eliminación de carbonato. Chile.

Sadzawka, A. Carrasco, M. Grez, R y Mora, M. 2004. Métodos de Análisis recomendados para los Suelos Chilenos. Comisión de Normalización y Acreditación; Sociedad Chilena de ciencia del Suelo. Revisión 2004. Chile.

Tellier, S. Gleyzes, C. Astruc, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends in Analytical Chemistry. 21, 451 - 467.

Wenzel, W. Kirchbaumer, N. Prohaska Stinger, G, Lombi, E, Adriano. D.C. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta. 436, 309 - 323.

VI.- ANEXOS

ANEXO I. Masa seca y húmeda para suelos salinos

Tabla 10. Masa seca y húmeda para los suelos.

Muestra	Humedad (%)	Fh	Masa seca (g)
AH	4,59±0,13	1,05±0,00	0,97±0,01
AH S/C	2,72±0,25	1,03±0,00	1,00±0,02
LT	1,01±0,09	1,01±0,00	1,02±0,02
LT S/C	1,29±0,1	1,01±0,00	1,00±0,00
CO	0,86±0,05	1,01±0,00	1,01±0,00
CO S/C	1,10±0,07	1,01±0,00	1,00±0,01
CA	0,51±0,04	1,01±0,00	1,01±0,02
CA S/C	1,01±0,26	1,01±0,00	1,00±0,00

ANEXO II. Curva de calibración para materia orgánica

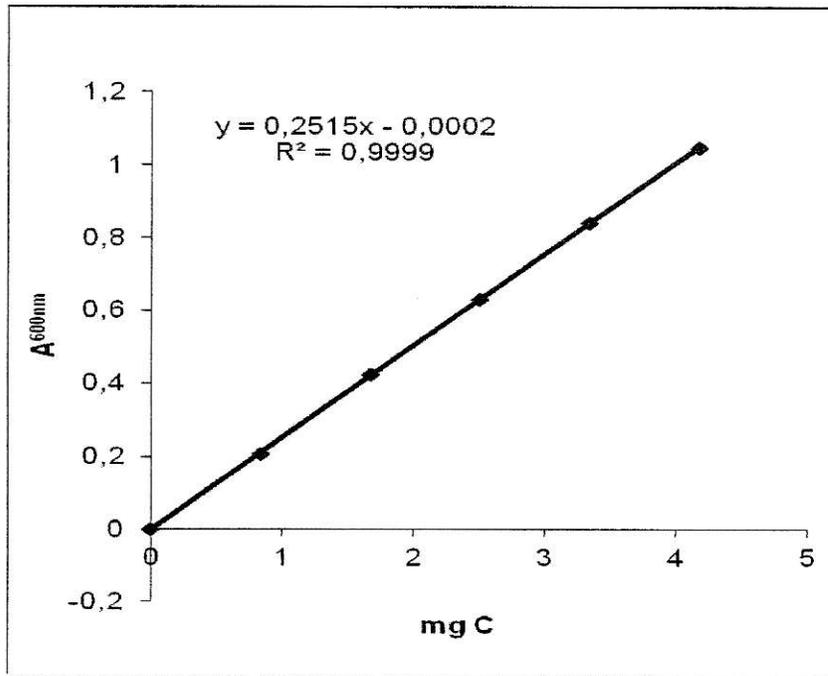


Figura 11. Curva de calibración de Sacarosa.

ANEXO III. Determinación de arsénico por Análisis Químico

a) Arsénico en muestras de suelos (mg kg^{-1}).

Para el desarrollo de los cálculos se tomó AH. Se procedió de igual manera para los demás suelos. A continuación se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 11. As total para AH.

Muestra	Masa seca (g)	ICP-As (mg L^{-1})	As (mg kg^{-1})
AH 1	0,2517	0,26	103,30
AH 2	0,2524	0,05	19,81
AH 3	0,252	0,04	15,87

b) Aplicación de Test Q

Luego, con el propósito de buscar precisión a nivel de replicabilidad en los resultados obtenidos, se procedió a la aplicación de Test Q para $N = 3$, con un nivel de confianza al 90%. Los valores de origen dudoso fueron eliminados de la Tabla 11. Esto se expresa en la siguiente Tabla:

Tabla 12. Resultados para AH aplicado test Q (promedio y desviación estándar, $\bar{x} \pm \sigma$).

Muestra	As (mg kg ⁻¹)
AH 1	*
2	19,81
3	15,87
Promedio	17,84
Desv.est.	2,79

(*) valor eliminado

c) As total para suelos con y sin carbonatos (mg kg⁻¹)

Eliminados los datos por la aplicación de test Q, se construyó la siguiente Tabla de resultados para todas las muestras de suelos (promedio \pm desviación estándar).

Tabla 13. As total para suelos con y sin la presencia de carbonatos.

Muestra	As (mg kg ⁻¹)	Muestra	As (mg kg ⁻¹)
AH	17,84 \pm 2,79	CO	47,56, \pm 11,41
AH S/C	118,74 \pm 4,60	CO S/C	66,37, \pm 15,45
LT	49,55 \pm 5,90	CA	153,74 \pm 22,34
LT S/C	100,94 \pm 3,51	CA S/C	108,16 \pm 28,15

ANEXO IV. Extracción secuencial de Arsénico

a) As para el fraccionamiento químico en suelos (mg kg^{-1})

Para el desarrollo de cálculos se tomó LT S/C. Se procedió de igual manera para los otros suelos. Se presentan los resultados experimentales obtenidos durante la aplicación del fraccionamiento químico en la siguiente Tabla:

Tabla 14. Masa seca y húmeda para LT S/C.

Muestra	Masa tubo	Masa muestra (g)	Masa seca	Humedad (%)	Fh
LT S/C 1	13,86	1,01	1,00	1,36	1,01
2	13,73	1,01	1,00	1,18	1,01
3	13,92	1,01	1,00	1,33	1,01

A continuación se presentan los resultados para las masas del sólido, obtenidas después de la aplicación de cada extractante químico según corresponde acorde al protocolo de extracción secuencial de As. Esto se muestra en la siguiente Tabla:

Tabla 15. Masa del sólido para cada fracción química de LT S/C.

Muestra	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
			(g)		
LT S/C 1	15,48	15,47	15,51	15,62	36,05
2	15,34	15,32	15,34	15,42	36,02
3	15,54	15,53	15,59	15,65	36,23

En la siguiente Tabla se presentan los datos experimentales obtenidos de ICP-OES para todas las fracciones de As:

Tabla 16. Resultados de As obtenidos de ICP-OES para LT S/C. LD > 0,02 (mg L⁻¹).

Muestra	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
			(mg L ⁻¹)		
LT S/C 1	0,08	0,18	0,28	0,04	0,17
2	0,09	0,18	0,07	0,07	0,22
3	0,08	0,17	0,09	0,08	0,12

Se procedió a realizar el factor de corrección por masa atrapada de arsénico aportada por la fracción precedente en cada etapa del fraccionamiento químico. Así, se calculan los mg kg^{-1} de muestra para cada fracción química:

Tabla 17. As para LT S/C.

Muestra	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
	(mg kg^{-1})				
LT S/C 1	2,00	4,46	6,90	0,82	8,49
2	2,25	4,44	1,64	1,70	10,93
3	2,00	4,21	2,15	1,94	5,95
Promedio	2,08	4,37	3,56	1,49	8,46
Desv.est.	0,14	0,14	2,90	0,59	2,49

b) Aplicación de Test Q

Posteriormente para buscar precisión en los resultados, se procedió a la aplicación del Test Q para $N = 3$, con un nivel de confianza al 90%. Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente Tabla:

Tabla 18. As para el fraccionamiento químico de LT S/C aplicado test Q.

Muestra	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
	(mg kg ⁻¹)				
LT S/C 1	2,00	4,46	*	0,82	8,49
2	2,25	4,44	1,64	1,70	10,93
3	2,00	4,21	2,15	1,94	*
Promedio	2,08	4,37	1,90	1,49	9,71
Desv.est.	0,14	0,14	0,36	0,59	1,73

(*) valor eliminado

c) As para el fraccionamiento químico en suelos antes y después de la eliminación de carbonatos (mg kg⁻¹).

Siguiendo la metodología explicada anteriormente, se procedió a construir la Tabla 18 para todas las muestras de suelos, antes y después de la eliminación de carbonatos. En esta, se presentan los valores promedio de los resultados para cada suelo y su correspondiente desviación estándar.

Tabla 19. As para fracciones químicas de suelos, con y sin la presencia de carbonatos.

Muestra	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
	(mg kg ⁻¹)				
AH	0,52±0,01	0,50±0,01	6,88±0,86	1,02±0,25	4,95±0,64
AH S/C	0,51±0,01	0,58±0,20	0,75±0,36	3,61±0,26	6,39±0,05
LT	8,30±1,31	10,89±0,18	3,65±0,61	9,36±1,01	21,45±1,74
LT S/C	2,08±0,14	4,37±0,14	1,90±0,36	1,49±0,59	9,71±1,73
CO	0,75±0,32	1,09±0,53	1,12±0,51	1,30±0,59	6,44±1,37
CO S/C	0,50±0,01	0,49±0,01	0,48±0,01	1,23±0,24	4,71±1,70
CA	51,31±1,38	21,36±0,70	1,31±1,36	7,86±0,33	66,05±2,47
CA S/C	2,01±0,01	2,30±0,14	4,11±0,16	9,08±0,40	11,36±0,54

d) Metales pesados: Conversión de (mg kg⁻¹) a porcentaje (%)

Se utilizó como referencia los valores para LT S/C. Se procedió de igual manera para todos los suelos:

$$\text{Suma de fracciones} = 2,08 + 4,37 + 1,90 + 1,49 + 9,71 = 19,55 \text{ mg kg}^{-1}$$

Fracción fácilmente intercambiable

$$19,55 \rightarrow 100\%$$

$$2,08 \rightarrow X \quad \leftrightarrow X = 10,64\% \text{ de As}$$

Nota: Se realizó lo mismo para las otras fracciones químicas de As.

Los resultados en porcentaje (%) se presentan en la siguiente Tabla:

Tabla 20. Porcentaje de As en las diferentes fracciones de suelos, con y sin la presencia de carbonatos.

Muestra	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
	(%)				
AH	3,75	3,60	49,6	7,35	35,69
AH S/C	4,31	4,90	6,33	30,49	53,97
LT	15,47	20,3	6,80	17,45	39,98
LT S/C	10,64	22,35	9,72	7,62	49,67
CO	7,01	10,19	10,47	12,15	60,19
CO S/C	6,75	6,61	6,48	16,6	63,56
CA	34,69	14,44	0,89	5,31	44,66
CA S/C	6,96	7,97	14,24	31,46	39,36

Nota: Los valores obtenidos en este inciso fueron utilizados para construir los gráficos que se presentan en el capítulo de resultados y discusión (Figura 10).