



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

MECANISMOS DE LIBERACIÓN DE ARSÉNICO EN RELAVES COSTEROS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

RODRIGO ANDRÉS ALARCÓN VÁSQUEZ

PROFESOR GUÍA:
BERNHARD STEFAN DOLD

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
KATJA DECKART
MARTÍN REICH MORALES

SANTIAGO DE CHILE
2013

RESUMEN

La acidificación y el constante aumento en el nivel de los océanos producto del cambio climático global son factores capaces de instaurar cambios en las condiciones geoquímicas de los sistemas costeros. En estos ambientes, la movilidad y el transporte de contaminantes es controlado por la capacidad de adsorción y estabilidad de (hidr)óxidos de hierro. Se investigó la capacidad de retención en los sorbentes comunes en la zona de oxidación de desechos mineros y suelos sulfatados ácidos (*ferrihidrita*, *schwertmannita*, *jarosita*, *goethita*) con el fin de establecer la estabilidad y el transporte de *As* bajo un escenario de completa saturación en agua marina.

Las síntesis de ferrihidrita y goethita demostraron ser capaces de retener hasta 3% del peso del metaloide de manera superficial. Al ser saturados en agua marina los óxidos presentaron diferencias en su capacidad de retención según el tipo de incorporación de *As* y la estabilidad del sorbente. De manera general, las muestras con *As* coprecipitado resultaron mejores sorbentes que las muestras con *As* adsorbido. Esta diferencia en la retención se debe principalmente a la distinta cinética entre los procesos de difusión y de interacción entre complejos en la superficie de los óxidos. Para jarosita, la mayor liberación registrada puede corresponder como en el caso de goethita a una diferencia en la estabilidad de los complejos superficiales entre las condiciones de síntesis y el electrolito.

En los sistemas costeros la estabilidad de los distintos óxidos debe ser considerada en su conjunto teniendo en cuenta variables como la interacción entre los complejos superficiales y los iones del medio, la cinética de transformación entre fases o los procesos de disolución.

Agradecimientos

En estas breves palabras quiero agradecer profundamente a todos quienes tuvieron una participación directa e indirecta en este trabajo. A mi profesor guía el Sr. Bernhard Dold por su paciencia y consejos, a los miembros de la comisión: Katja Deckart y Martín Reich, por su interés en el trabajo y sus oportunas correcciones. De manera muy especial agradezco a María Rosa por su cariño y dedicación que muchas veces iba más allá de sus deberes, de igual forma agradezco a Blanca quien fue un gran apoyo y muchas veces un cable a tierra en los momentos difíciles. A los amigos que hice durante estos años de universidad. A Larry González por las gratas charlas, las partidas de ajedrez y weiqi y por alejarme de los editores de texto WYSIWYG. A Francisco Peña por su amistad y compartir su sapiencia meridional, a Alvaro Balmaceda por su compañía en las horas de distensión y su particular sentido del humor. A mis amigos de geología, Nicolás Correa, Ignacio Ramos, Alvaro Navarrete, Ricardo Celis, Diego Aravena y Cristina Brantt(uuyy). A mis amigos de la vida, Betzabé Montt, Mariana Contreras, Damaris Torres, Camila Rojas, Milena Andrews, Jocelyn Naranjo y Nicolás Hernández.

A mi abuela, mi madre y mi hermana que gracias a su cariño e incondicional apoyo durante todos estos años me ha permitido tener la fuerza y motivación para cumplir todas mis metas.

“Si das pescado a un hombre hambriento, le nutres una jornada. Si le enseñas a pescar, le nutrirás toda la vida”

Lao-Tsé 570 aC-490 aC

TABLA DE CONTENIDO

- 1. Introducción** **1**
 - 1.1. Descripción del Problema 1
 - 1.2. Objetivos 4
 - 1.3. Hipótesis de Trabajo 4

- 2. Estado del Arte** **5**
 - 2.1. Caracterización de Sistemas Mitigadores 5
 - 2.1.1. Suelos sulfatados ácidos 7
 - 2.1.2. Relaves Costeros 10
 - 2.2. Arsénico en medios naturales 15
 - 2.2.1. Caracterización y fuentes de *As* 15
 - 2.2.2. El *As* en el medio marino 18
 - 2.3. Óxidos de Hierro 21
 - 2.3.1. Adsorción 22

2.3.2.	Disolución	24
2.3.3.	Arsénico en (hidro)óxidos de hierro	28
3.	Metodología	30
3.1.	Base de datos	30
3.1.1.	Obtención de datos	30
3.1.2.	Calibración de Datos	30
3.1.3.	Datos corregidos	33
3.2.	Simulación geoquímica	33
4.	Investigación	34
4.1.	Caracterización de óxidos de hierro	34
4.2.	Estabilidad en medio marino	36
4.2.1.	Síntesis con As coprecipitado	36
4.2.2.	Síntesis con As adsorbido	39
4.3.	Escenario futuro	49
5.	Conclusiones	53
	Referencias	57
	Apéndice A	64

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Concentración de <i>As</i> en rocas y minerales	17
2.2. Óxidos de hierro	21
4.1. PZC para distintos óxidos de hierro	37
4.2. Superficies específicas de distintos óxidos de hierro	42
5.1. Resumen de ensayos de liberación de <i>As</i>	54
A.2. Factor de corrección por evaporación para cada serie de datos.	65
A.3. Ensayo de liberación en Ferrihidrita	66
A.4. Ensayo de liberación en Schwertmannita	67
A.5. Ensayo de liberación en Goetita	68
A.6. Ensayo de liberación en Jarosita	69
A.7. Valor de pH durante ensayos de saturación en agua marina	70

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

1.1. Desechos mineros en la bahía de Chañaral	2
2.1. Zonación mineralógica en relaves expuestos a condiciones oxidantes	6
2.2. Distribución global de problemas asociados con <i>As</i> , suelos ácidos y relaves costeros.	9
2.3. Sorbentes comunes en zona de oxidación de desechos mineros y suelos sulfatados ácidos	10
2.4. Procesos costeros sobre desechos mineros	12
2.5. Esquema de desechos mineros en línea de costa y transporte asociado	13
2.6. Ciclo geológico del <i>As</i>	16
2.7. Especiación de <i>As</i> en medio oxidante	19
2.8. Especiación de <i>As</i> en medio reductor	20
2.9. Distribución de especies orgánicas de <i>As</i> en función del pH	20
2.10. Configuración molecular para distintos tipos de adsorción	25
2.11. Esquema de protonación (Cornell and Schwertmann, 2003)	26

2.12. Diagrama de disolución para goethita (Schwertmann and Miinchen, 1991)	27
4.1. Difractograma de sorbentes sintetizados (Gaviria, 2011)	35
4.2. Difractograma de síntesis con <i>As</i> adsorbido (Gaviria, 2011)	35
4.3. Complejación superficial de <i>As</i> en ferrihidrita	41
4.4. Ensayo de saturación en ferrihidrita y schwertmannita	43
4.5. Ensayo de saturación en goethita y jarosita	44
4.6. Complejación superficial de <i>As</i> en goethita	47

CAPÍTULO

1

INTRODUCCIÓN

1.1. Descripción del Problema

La zona de oxidación de relaves costeros y suelos sulfatados ácidos posee un gran potencial sorbente para distintos contaminantes debido a la abundancia en óxidos e hidróxidos de hierro que se generan a partir de la oxidación de sulfuros primarios. En Chañaral, desde 1938 hasta 1975 cerca de 220 Mt de relaves con un $0.8 \pm 0.25\%$ del peso en pirita provenientes del distrito minero «El Salvador» fueron dispuestos en las costas con la finalidad de saturar a los sulfuros en un ambiente anóxico que previniera su oxidación y la consecuente generación de drenaje ácido Dold (2006) (Figura 1.1). Desde aquel año, el fracaso de tales prácticas ha propiciado la formación de una zona de oxidación de bajo pH (2.6 - 4.0) la cual ha tenido como función retener los distintos contaminantes que se liberan como subproductos de los procesos de oxidación. La proximidad del sistema de relaves con la línea de costa lo hace naturalmente vulnerable a las variaciones del ciclo costero, tal interacción promueve la infiltración y facilita el transporte de contaminantes como *As* y *Cu* en forma de especies solubles y de *Cd* y *Mo* como complejos coloidales (Dold, 2006).

En la superficie de los relaves, la precipitación de efluentes salinas enri-

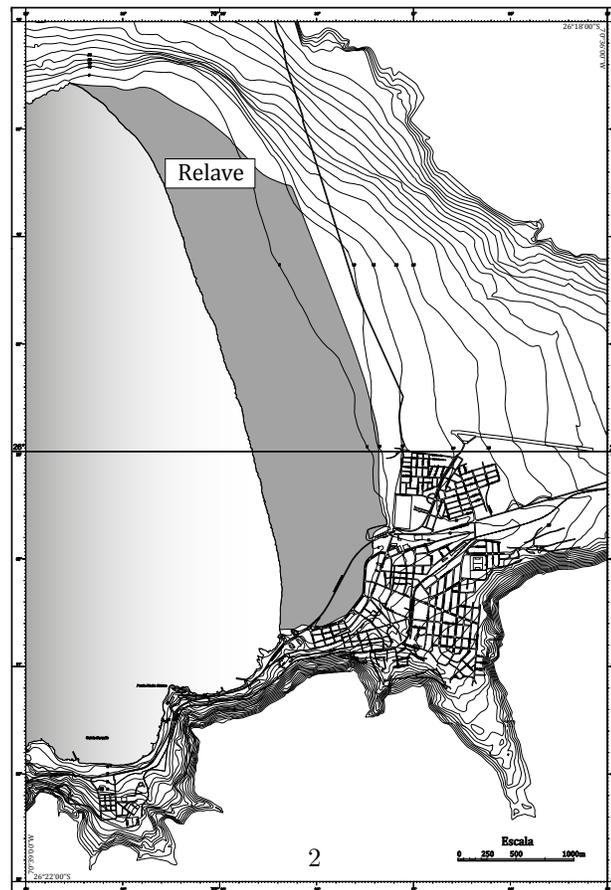
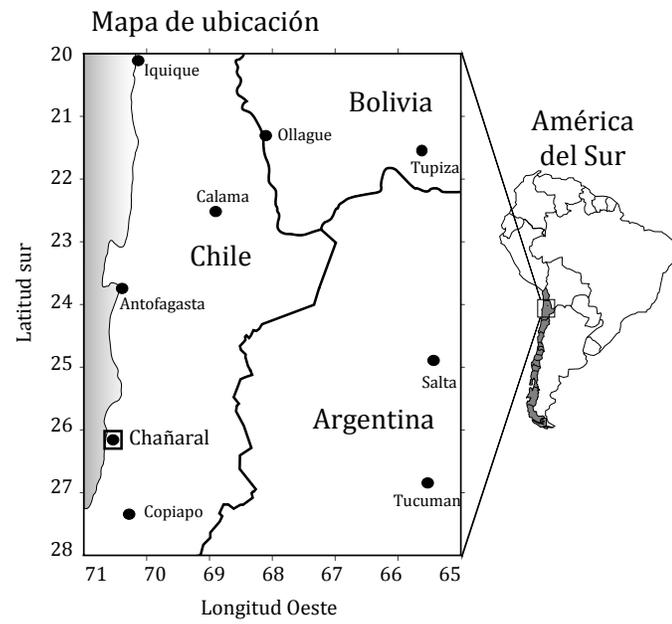


Figura 1.1: Desechos mineros en la bahía de Chañaral

quecidas en metales aumenta el riesgo de exposición a causa del transporte eólico y que ha llevado al servicio de salud de Atacama a determinar estado de latencia en la ciudad de Chañaral debido a los altos índices de PM10¹ para *Cu*, *Zi* y *As* (Cáceres, 2012).

Se espera que hacia fines de siglo una de las consecuencias del cambio climático se refleje en el aumento del nivel de los océanos en hasta 1.1 m sobre su nivel actual (Jevrejeva et al., 2012). Por otro lado, la creciente adsorción de *CO*₂ en la superficie oceánica reduciría el pH del agua marina desde su valor actual de 8.25 a 7.85 para el 2100 y hasta 7.55 para el año 2300 (Caldeira and Wickett, 2003). Variaciones de este orden son capaces de implementar un nuevo contexto fisicoquímico en la zona de oxidación de desechos mineros y suelos sulfatados cercanos a la línea de costa en donde la estabilidad en la retención de metales por parte de óxidos e hidróxidos de hierro saturados en agua marina no se encontraría completamente determinada.

¹Partículas de diámetro menor a 10 μm

1.2. Objetivos

Se plantea dentro de los objetivos de este trabajo.

- Analizar sets de datos de liberación de *As* para distintos óxidos de hierro.
- Establecer en base a la literatura y los datos disponibles los posibles tipos de enlaces, reacciones superficiales y su relación con la estabilidad de las fases sorbentes en el medio marino.
- Determinar el alcance de procesos como competencia iónica y disolución reductiva en la liberación de *As*.
- Establecer la interacción entre las distintas especies sorbentes y su comportamiento en el largo plazo luego de la saturación.
- Sintetizar este trabajo en conjunto con los datos de Gaviria (2011) en formato de publicación.

1.3. Hipótesis de Trabajo

- La saturación de (hidr)óxidos de hierro en un medio de alta fuerza iónica y con un pH neutro-alcalino promueve la liberación de oxianiones previamente adsorbidos (AsO_3 , CrO_4 , SO_4).
- La cinética y extensión en la liberación de *As* son factores dependientes de las características propias de cada fase sorbente.

CAPÍTULO

2

ESTADO DEL ARTE

2.1. Caracterización de Sistemas Mitigadores

Dentro de los ecotonos costeros existen sistemas que poseen facultades para el tratamiento de afluentes contaminados. Mediante mecanismos de adsorción superficial, complejación de sorbentes, precipitación química y captación biológica sistemas como estuarios o humedales son capaces de reducir notoriamente las concentraciones de cadmio, cobre, plomo y zinc antes de su ingreso al medio marino a partir de afluentes contaminados (Crites et al., 1997; Zhang et al., 2007).

La zona de oxidación de relaves costeros y/o suelos sulfatados ácidos (Figura 2.1) es capaz de ejercer una función sorbente sobre un espectro mayor de contaminantes dada las condiciones comúnmente ácidas que prevalecen sobre el nivel saturado y que favorecen la retención de distintos oxianiones. Paradójicamente casi la totalidad de los contaminantes que se adsorben dentro de estos sistema provienen a partir de trazas presentes en los sulfuros de la zona primaria los que durante la oxidación son liberados al medio circundante.

Dada su importancia como potenciales fuentes contaminantes para la conservación del medio marino y las regiones costeras se realiza a continuación una breve descripción de cada sistema.

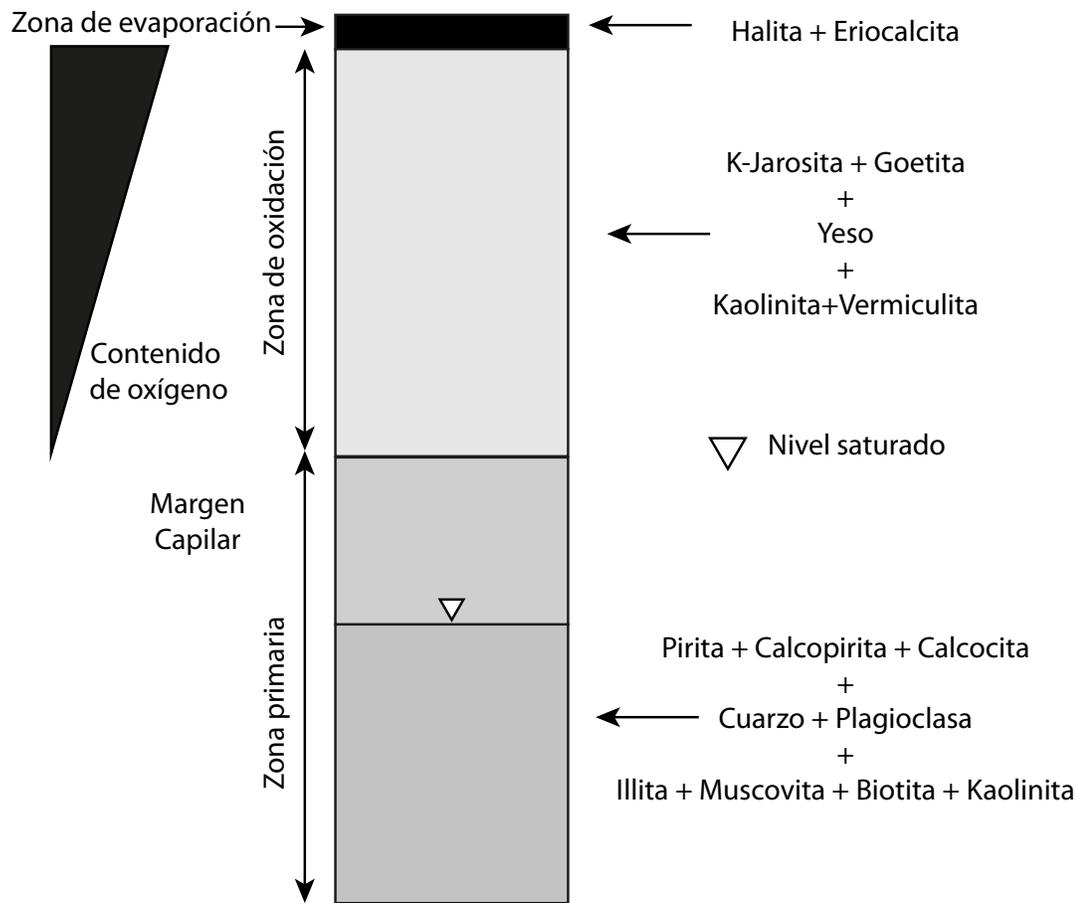


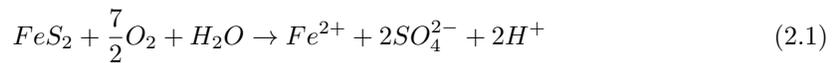
Figura 2.1: Zonación mineralógica en relaves expuestos a condiciones oxidantes

(Bea et al., 2010)

2.1.1. Suelos sulfatados ácidos

Este tipo de suelo se puede desarrollar bajo cualquier clima aunque su extensión es más común sobre los deltas de regiones tropicales (que coincidentemente corresponden con centros urbanos de gran densidad poblacional). Abarcan cerca de 12 millones de *ha* en todo el mundo (Figura 2.2) y han sido catalogados como un serio problema para el desarrollo agrícola, urbano y la salud humana (Ljung et al., 2009).

Estos suelos se caracterizan por presentar un pH menor a 4 cuyo origen proviene de la formación de ácido sulfúrico producto de la oxidación de pirita. Su génesis consiste de 2 procesos principales: formación y oxidación de pirita. La formación de pirita tiene su origen en la acumulación de sulfato presente en el agua marina el cual es reducido biológicamente a sulfuro. Este último en combinación con la materia orgánica presente en el medio marino, las condiciones anaeróbicas y la disponibilidad de Fe^{2+} derivan finalmente en la formación y acumulación de pirita (Attanandana and Vacharotayan, 1986). Al exponer la pirita de grano fino bajo condiciones oxidantes la siguiente reacción se lleva a cabo



liberandose de este modo grandes cantidades de hierro ferroso, sulfato y distintos contaminantes como *As* que debido a su comportamiento geoquímico similar al *S* le es posible alojarse como traza en la estructura de pirita. Si en el sistema existe abundante disponibilidad de Fe^{3+} la cinética de la oxidación puede incluso aumentar en ordenes de magnitud. La oxidación de Fe^{2+} en la interfaz con el nivel freático produce la precipitación de minerales de $Fe(III)$ como ferrihidrita, schwertmannita, goethita, hematita y jarosita (Johnston et al.,

2010b) (Figura 2.3). Estos minerales bajo un medio ácido tienen la capacidad de actuar como excelentes sorbentes debido a su gran superficie específica de reacción y a la diferencia de carga que se genera entre la superficie cargada de cada fase sorbente y los distintos contaminantes.

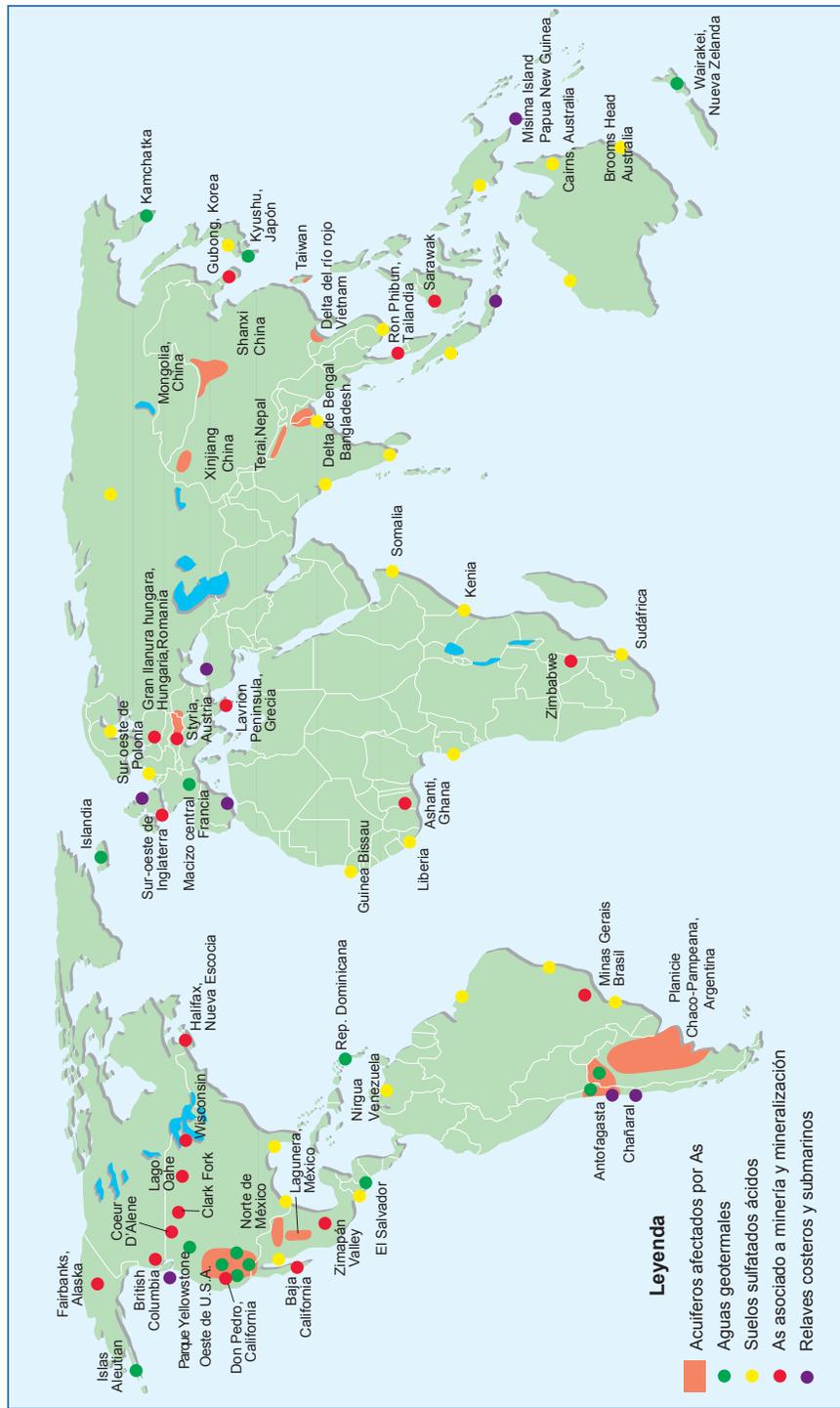


Figura 2.2: Distribución global de problemas asociados con As, suelos ácidos y relaves costeros.
Modificado de (Smedley and Kinniburgh, 2002)

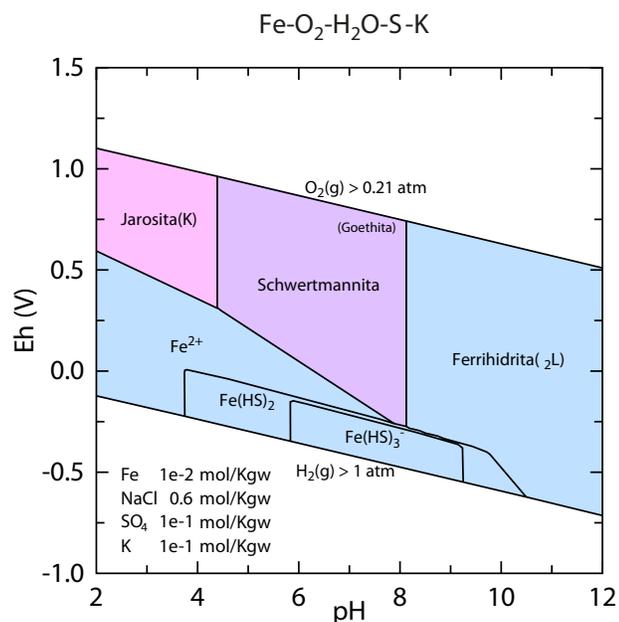


Figura 2.3: Sorbentes comunes en zona de oxidación de desechos mineros y suelos sulfatados ácidos

Neutralizar la acidez en estos sistemas rara vez es posible debido a las enormes cantidades de limo necesarias para tal tarea (Ljung et al., 2009). Soluciones alternativas y eficientes en términos costo efectivos apuntan al control y manejo del nivel freático puesto que un medio anóxico¹ limita la cantidad de oxígeno disponible reduciendo así la oxidación (Johnston et al., 2010a) y producción de drenaje ácido.

2.1.2. Relaves Costeros

Una de las formas de tratar con la oxidación de los desechos mineros es la saturación en un medio anóxico. Para ello, durante décadas se han trasladado miles de toneladas de desechos hacia zonas costeras con la finalidad de saturar

¹El agua de mar es considerada anóxica cuando los niveles de oxígeno disuelto son menores a 2,8 mg O₂L⁻¹

los residuos mineros de manera parcial (*Marine shore tailings disposal*) o total (*Submarine Tailings disposal*) en agua marina (Figura 2.2). El argumento utilizado es que bajo estas prácticas se asegura un tratamiento de los residuos a perpetuidad los que en regiones interiores pueden verse expuestos al colapso o convertirse en potenciales agentes generadores de aguas ácidas. También se esgrime que de este modo las tierras pueden ser ocupadas con fines más urgentes como el desarrollo de la agricultura y que en el caso de deposición submarina los desechos son enviados a profundidades donde sólo afectan a un limitado número de organismos que no influyen mayormente en la cadena alimenticia de los seres humanos.

Al ser dispuestos en la bahía los relaves se someten a procesos de selección donde la fracción fina generalmente se pierde mientras la fracción tamaño arena es retenida. Producto de corrientes marinas y el transporte eólico esta fracción es capaz de rellenar la bahía. La alternancia entre capas de arena y arcilla genera distintas condiciones de permibilidad que permiten una mayor aireación causando finalmente la oxidación de los sulfuros (Martinez-Sánchez et al., 2008). En la playa, la oxidación se limita principalmente por la disponibilidad de oxígeno en los horizontes superiores y por el nivel de la tabla de agua en el sector. Según las condiciones geoquímicas esta oxidación puede dar paso finalmente a la precipitación de distintos óxidos e hidróxidos de hierro (Figura 2.4).

Procesos geoquímicos

Actualmente existe limitada información sobre los procesos geoquímicos que afectan a los relaves dispuestos en el fondo marino, sin embargo, se sabe que bajo condiciones anóxicas la disolución reductiva de los sulfuros se ve reducida lo cual mantiene la neutralidad en el pH del sistema e inhibe en parte la liberación de metales pesados. Dada la dificultad de estudiar estos sistemas *in-situ* se suelen

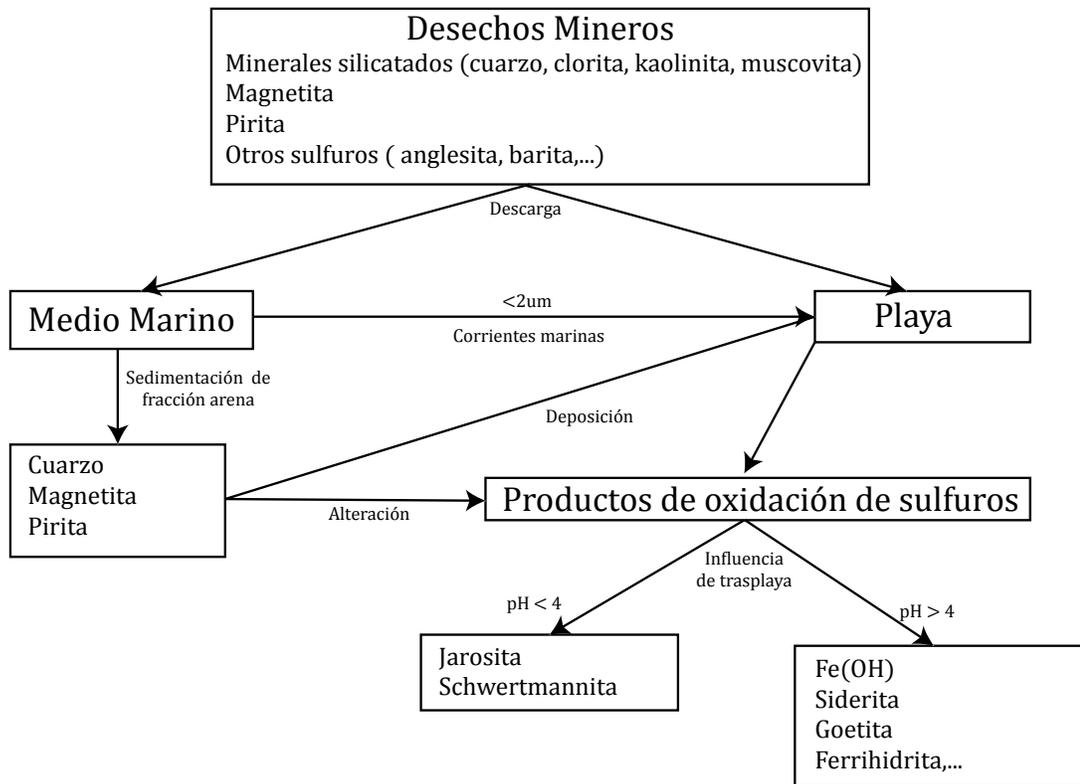


Figura 2.4: Procesos costeros sobre desechos mineros

Modificado de (Martinez-Sánchez et al., 2008)

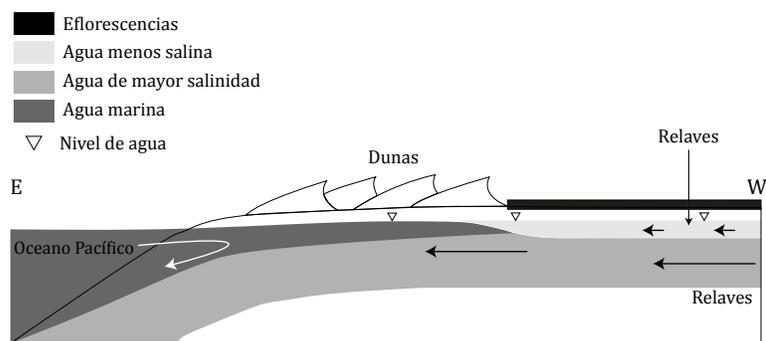


Figura 2.5: Esquema de desechos mineros en línea de costa y transporte asociado

Modificado de (Bea et al., 2010)

caracterizar mediante métodos indirectos como a través del registro del nivel de captación en organismos marinos. Relaves localizados en la línea de costa resultan menos frecuentes. Dold (2006) y Bea et al. (2010) estudiaron los relaves presentes en la bahía de Chañaral y encontraron que el ciclo geoquímico en estos sistemas se encuentra controlado por variaciones dentro del ciclo costero. En época estival, los altos niveles de evaporación y la baja humedad ambiental controlan la evolución de la actividad del agua de poros e inducen el transporte capilar de metales pesados ($Cu^{2+} \gg Ni^{2+}$ y Zn^{2+}) permitiendo la precipitación en superficie de eflorescencias salinas. Cuando estas soluciones alcanzan concentraciones donde la razón $Cl/Na > 1$ pueden incluso llegar a formar eriocalcita el cual es un cloruro de cobre poco común en ambientes naturales (Bea et al., 2010). La inundación parcial de la zona de oxidación es capaz de afectar la estabilidad geoquímica de la mineralogía secundaria promoviendo la liberación y el transporte hacia el medio marino de As y Cu en forma soluble y de Cd y Mo como complejos coloidales (Dold, 2006)(Figura 2.5).

Consecuencias ambientales

El impacto generado por la deposición de relaves en zonas costeras es abordado principalmente desde el punto de vista de la geoquímica ambiental y la ecología marina. En la mayor parte de los trabajos que tratan este problema se establece que la liberación de metales pesados desde los relaves así como las altas tasas de sedimentación son capaces de afectar el ecosistema marino. Algunos autores indican que la densidad de la meiofauna² y la cantidad de taxones se ven reducidas al aumentar la biodisponibilidad del cobre puesto que este ingresa inevitablemente dentro del ciclo bioquímico de los organismos y el medio marino. En ambientes de mayor energía como en las desembocaduras de deltas o al nivel de la línea de costa, la menor concentración de ligandos hace posible incrementar aún más la biodisponibilidad del cobre aumentando así su toxicidad. Dentro de las especies más sensibles en estos sistemas se encuentran principalmente *foraminíferas* y *harpacticoideas* (Lee et al., 2006). Las bajas tasas de recolonización en zonas ocupadas por relaves reducen las poblaciones de invertebrados (Burd, 2002) mientras que especies como *S. Sonomacus* se encontrarían directamente afectadas por agentes físicos propios del proceso de deposición de material (Lee et al., 2006).

Experiencias de remediación

La mitigación del impacto ambiental generado por la oxidación de los relaves no siempre es posible. Martínez-Sánchez et al. (2008) advierte que debido a la gran cantidad de AVS³ que contienen estos depósitos (Bahía Portman - España) resulta más efectivo implementar medidas de estabilización y recuperación

²Meiofauna: Grupo de pequeños invertebrados que no superan 1 mm y habitan preferentemente entre granos de arena y lodo

³*Acid volatile sulfides*

en comparación a la relocalización de los residuos puesto que bajo condiciones oxidantes sólo se lograría reducir el tiempo de oxidación.

El primer caso exitoso de remediación de desechos mineros en zona costera corresponde a la experiencia en Bahía Ité al sur de Perú. La implementación de humedales artificiales sobre la zona de oxidación de los desechos permitió mantener el control sobre los niveles de pH y desplazar el sistema hacia un régimen alcalino. Este cambio en las condiciones geoquímicas condujo a un descenso en la concentración de metales bivalentes (*Cu*, *Zn* y *Ni*) mediante procesos de adsorción (Dold et al., 2011).

2.2. Arsénico en medios naturales

2.2.1. Caracterización y fuentes de *As*

El arsénico (*As*) es un elemento posible de encontrar en una gran variedad de ambientes. Su peso molecular es 74,9216 g/mol y presenta estados de oxidación $-3, 0, +3, +5$. Es constituyente mayoritario en más de 245 especies minerales (Sharma and Sohn, 2009) además de poder alojarse en la estructura, formando complejos o adsorbido en la superficie de sulfuros, óxidos e hidróxidos de hierro. La similitud en el comportamiento geoquímico de arsénico con azufre y fósforo produce que importantes concentraciones de este metaloide se encuentren en minerales que tienen mayor afinidad por estos elementos.

La fuente principal de *As* en la naturaleza proviene de la oxidación y disolución de sulfuros presentes en rocas ígneas. La presencia en otros tipos de rocas se explica mediante la abundancia relativa de fases capaces de adsorber este metaloide (Figura 2.6). Grandes cantidades de *As* se presentan naturalmente en zonas

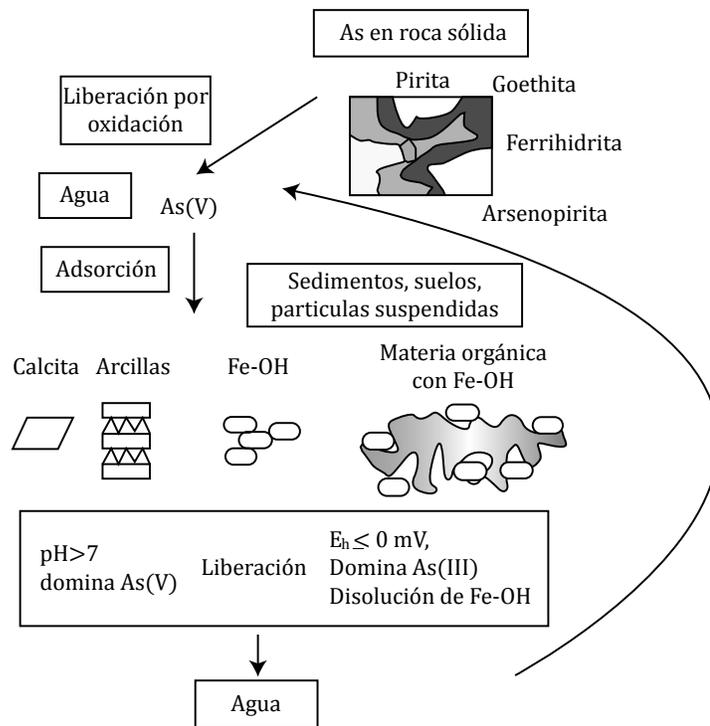


Figura 2.6: Ciclo geológico del *As*

de alto enriquecimiento mineral como pórfidos cupríferos o yacimientos auríferos. La gran afinidad geoquímica entre *As* y *C* también genera un enriquecimiento en depósitos bituminosos y del tipo skarn. En la provincia de Guizhou al suroeste de China, cerca de 3000 personas sufren los efectos de intoxicación por arsénico producto del consumo de chiles los cuales son capaces de adsorber hasta 500 ppm de *As* cuando son secados sobre estufas a carbón (Finkelman et al., 1999). Entre los minerales contenedores de *As* más comunes en las zonas de enriquecimiento mineral se encuentran principalmente: pirita de *As*, arsenopirita, rejalgar, oropimente, cobalita, nicolita y escorodita. Entre ellos, probablemente la fuente más importante del metaloide sea la pirita de *As* debido a su relativa abundancia (Cuadro 2.1).

Rangos típicos de concentración de <i>As</i> en rocas y minerales			
Roca	Rango de <i>As</i> (mg/Kg)	Mineral	Rango de <i>As</i> (mg/Kg)
Rocas Ígneas		Sulfuros	
Rocas Básicas	0.06-113	Pirita	100-77000
Rocas Intermedias	0.09-13.4	Marcasita	20-126000
Rocas Ácidas	0.2-15	Calcopirita	10-5000
Rocas Metamórficas		Óxidos	
Hornfels	0.7-1.1	Hematita	hasta 160
Esquisto/Gneiss	<0.1-18.5	Oxihidróxidos de Fe(III)	hasta 76000
Anfibolita	0.4-45	Magnetita	2.7-4.1
Rocas Sedimentarias		Sulfatos	
Caliza-Dolomita	0.1-20.1	Jarosita	34-1000
Formaciones y sedimentos ricos en Hierro	1-2900	Yeso/Anhidrita	<1-6
Carbón	0.3-35000	Silicatos	
Otros depósitos		Feldespato	<0.1-2.1
Suelos Sulfatados Ácidos	1.5-45	Biotita	1.4
Relaves Mineros	396-2000	Otros	
Suelos contaminados por relaves	120-52600	Apatito	<1-1000

Tabla 2.1: Concentración de *As* en rocas y minerales
(Smedley and Kinniburgh, 2002)

Concentraciones de *As* en pirita, calcopirita, galena y marcasita pueden llegar a ser muy variables e inclusive llegar a conformar el 10 % del peso del mineral. Altas concentraciones del metaloide tienden a reflejar un contenido importante en pirita y/o óxidos de hierro permitiendo establecer una correlación entre las concentraciones de *As* y *Fe*. Fuentes de origen antropogénico como la quema de combustibles fósiles o la erosión de la tierra producto de la actividad minera han incrementado en al menos tres veces la cantidad de arsénico que entra en los oceanos, sin embargo, se prevee que esto no tendría efectos significativos sobre el medio marino por al menos unos cientos de años (Ferguson and Gavis, 1972). En la actualidad tanto la meteorización como la deposición de *As* han alcanzado un equilibrio dentro del sistema sedimentario.

2.2.2. El *As* en el medio marino

En aguas naturales el *As* se comporta como un elemento móvil en el rango de pH circumneutral tanto en ambientes oxidantes como reductores. Su concentración puede variar en más de cuatro ordenes de magnitud dependiendo de su fuente y de las condiciones geoquímicas del sistema. En aguas superficiales la concentración de *As* se encuentra entre los 1 a 10 $\mu\text{g/Lt}$ mientras que en el medio marino este valor es un poco más acotado y varía sólo entre 1 a 2 ppb ($13\text{-}27 \text{ nmol dm}^{-3}$) (Sharma and Sohn, 2009). Al existir fuentes contaminantes de origen antropogénico las concentraciones de *As* en los afluentes pueden alcanzar valores desde los 200 $\mu\text{g/Lt}$ en zonas afectadas por desechos mineros hasta los 850.000 $\mu\text{g/Lt}$ de *As* en los drenajes ácidos de Iron Mountain - USA (Nordstrom et al., 2000). Comunmente se presenta bajo 2 estados de oxidación: +3 (arsenito) y +5 (arsenato) siendo este último el de mayor abundancia en el medio marino. Ambos son potenciales elementos cancerígenos pero arsenito es más tóxico que arsenato debido a que es capaz de unirse a los grupos sulfhidrilos perjudicando así el accionar de varias proteínas (Han et al., 2011).

La actividad biológica juega un papel importante en la especiación marina reduciendo el arsenato a arsenito dada la baja estabilidad termodinámica de este último en ambientes oxidantes ($As(III)/As(V) \approx 10^{-26}$) (Maher and Butler, 1988), también tiene un rol en la formación de organocompuestos como el ácido monometil arsónico (MMA) y el ácido dimetil arsínico (DMA) aunque la concentración de estos suele ser mucho menor a la de su forma inorgánica. La especiación de *As* en el medio marino depende fuertemente de las condiciones de pH y el potencial redox. En el rango de pH del agua marina y en un ambiente oxidante la forma en que se presenta el $As(V)$ muestra un equilibrio en la concentración de las especies $AsO_2(OH)_2^-$ y $AsO_3(OH)^{-2}$ (Figura 2.7). A su vez al $As(III)$ se le puede

encontrar mayormente bajo la forma $As(OH)_3$ mientras que el resto de las especies como $As(OH)_2O^-$ representan sólo una pequeña fracción dentro del sistema. En condiciones reductoras el As se presenta mayormente en su forma H_3AsO_4 desde la región ácida hasta un pH de 8.5 en donde comienza a ganar importancia la presencia de la especie $HAsO_4^{2-}$ (Figura 2.8). Los organocompuestos de As MMA^v y DMA^v tienen por especies predominantes a $CH_3AsO_3^{2-}$ y $(CH_3)_2AsO_2^-$ respectivamente (Figura 2.9) (Sharma and Sohn, 2009). En ambientes afectados por la acción antropogénica la concentración de $As(III)$ puede incluso llegar a ser el 19% del total de especies disueltas (Yusof et al., 1994).

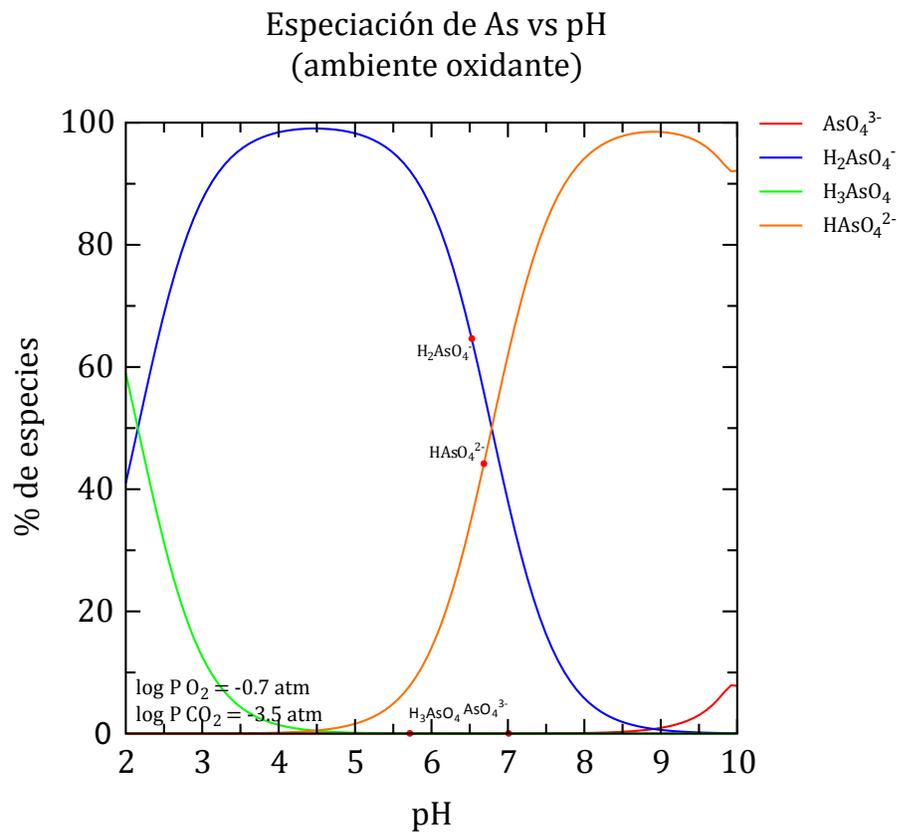


Figura 2.7: Especiación de As en medio oxidante

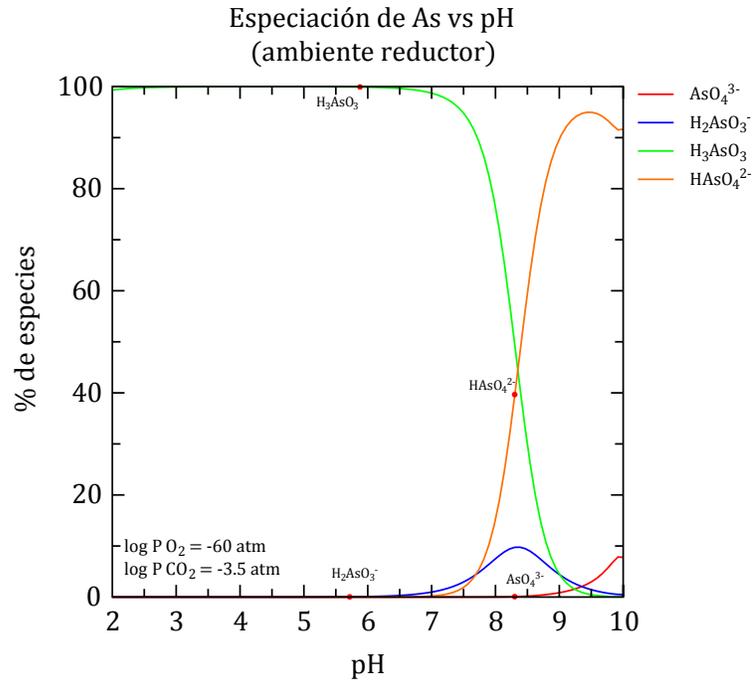


Figura 2.8: Especiación de As en medio reductor

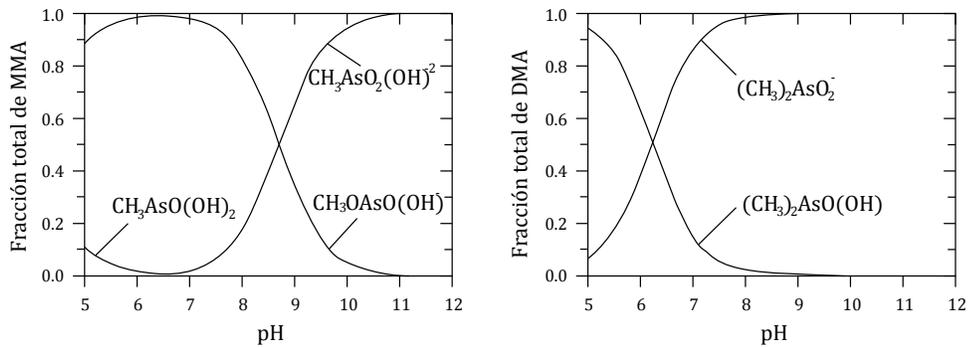


Figura 2.9: Distribución de especies orgánicas de As en función del pH

(Sharma and Sohn, 2009)

Oxihidróxidos e hidróxidos		Óxidos	
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4)$
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$	Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Schwertmannita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_3$	$\beta\text{Fe}_2\text{O}_3$	
$\delta\text{-FeOOH}$		$\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$	
Ferrihidrita	$\delta\text{ FeOOH}$	Wustite	FeO
FeOOH alta presión	FeOOH		
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$		
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$		
Oxido Verde	$\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$		

Tabla 2.2: Óxidos de hierro
(Cornell and Schwertmann, 2003)

2.3. Óxidos de Hierro

Cornell and Schwertmann (2003) reúnen bajo el nombre de «óxidos de hierro» a 16 minerales (Cuadro 2.2) dentro de los cuales se encuentran óxidos, hidróxidos y óxido-hidróxidos compuestos por un catión Fe en estado trivalente coordinado con O y/o grupos OH . Son considerados de gran importancia dentro de las ciencias ambientales debido a que su alta superficie específica de reacción ($> 100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y su baja solubilidad que los convierte en excelentes sorbentes para una gran variedad de contaminantes.

El área específica de un óxido de hierro se define como el área superficial del óxido por unidad de masa (m^2g^{-1}) la cual depende en gran medida de las condiciones geoquímicas durante la génesis cristalina. La porosidad de los óxidos es capaz de aportar una componente interna de área al añadir los espacios existentes entre los dominios estructurales y los vacíos producidos por la deshidroxilación y disolución del sólido. Los distintos tipos de poros se puede clasificar como: microporos ($< 2\text{nm}$), meso poros (2-50nm) y macroporos ($> 50\text{nm}$). Además pueden

presentar distintas morfologías (*slit shapped, ink bottle, cylindrical*) las cuales son posibles de reconocer preliminarmente mediante el análisis de isothermas de adsorción. En la superficie de los óxidos los distintos vacíos estructurales principalmente mediante diferencia de carga interaccionan con las especies en solución formando complejos lo que hace que la superficie específica sea un factor capaz de influir fuertemente sobre la reactividad de los distintos óxidos.

2.3.1. Adsorción

La adsorción superficial es un factor capaz de regular la movilidad y el transporte de especies dentro del ecosistema. En estos ambientes los iones son atraídos por diferencia de carga entre su estado de oxidación y la superficie del sorbente o compiten por sitios de adsorción a través de la interacción entre los oxígenos pertenecientes al grupo hidroxil con los protones de forma tal que el ion metálico actúe como un ácido de Lewis interambiando un grupo OH por metales para conformar complejos superficiales. Existen distintas maneras de registrar la adsorción, la más utilizada es la «isoterma de adsorción» la cual registra la cantidad de adsorbato por unidad de peso o área del absorbente en relación con la concentración de la solución en el equilibrio. La isoterma de Langmuir se utiliza para modelar la adsorción de aniones en reacciones que involucran un Fe superficial ($Fe+X \Rightarrow FeX$). En el caso de la adsorción de cationes la isoterma utilizada corresponde a la isoterma de Freundlich cuyo origen es netamente empírico. Otro enfoque en los estudios de adsorción es la complejación superficial. La principal diferencia con el método de las isothermas es que consideran la adsorción como una interacción definida entre especies adsorbentes y sitios de coordinación tomando en cuenta el potencial y la carga superficial del óxido. Bajo este enfoque existen distintos modelos que se diferencian por la maneras en que describen la interfaz eléctrica

entre el sólido y la solución. Uno de los modelos existentes (*CD-MUSIC*⁴) se diferencia al incorporar en la modelación la naturaleza de los grupos superficiales del absorbente ampliando el concepto de modelación de carga puntual hacia uno de distribución espacial de la carga sobre la interfaz de la superficie adsorbente (Himiestra and Van Riemsdijk, 1996).

La adsorción de iones en la superficie de los óxidos puede ocurrir de manera «específica» o «no específica». La adsorción específica (*inner sphere adsorption*) involucra el reemplazo directo de grupos hidroxil por las especies adsorbidas presentando así un carácter netamente covalente. Por otro lado, la adsorción no específica (*ion-pair*) se encuentra dominada por la contribución electroestática lo que la hace altamente dependiente de la fuerza iónica que presenta el sistema. Esta última se caracteriza por la presencia de una envoltura hidratada entre la superficie del óxido y el ion adsorbido.

La cinética de los procesos de adsorción puede ser dividida comunmente en dos etapas. La primera de ellas (donde se lleva a cabo la mayor parte de la adsorción) transcurre dentro de las primeras horas y se encuentra limitada únicamente por la adsorción de las especies sorbentes sobre las vacancias accesibles. La segunda etapa suele ser más larga y puede durar del orden de días hasta meses puesto que en esta fase la adsorción se relaciona con procesos de difusión y reordenamiento de la estructura cristalina o de microporosidad. Como ejemplo, en ferrihidrita, la adsorción inicial es seguida por un proceso de menor cinética el cual luego de 12 meses es capaz de aumentar en sólo un 10 % la concentración de *As* adsorbido durante los primeros 4 minutos (Cornell and Schwertmann, 2003). La adsorción de metales puede tener distintos modos de coordinación sobre la superficie de los óxidos. Estos pueden adherirse mediante la formación de complejos

⁴*Charge Distribution Multi Site Complexation*

mononucleares monodentatos, mononucleares bidentatos, binucleares monodentatos y binucleares bidentatos (Figura 2.10). En los óxidos de hierro los complejos mononucleares bidentatos se unen a lo largo de los bordes del octaedro $Fe(OH)_6$ los cuales son sitios de gran energía. La variación en la adsorción de sitios de borde (*edge-sharing*) contra sitios de esquina (*corner-sharing*) es considerado el factor responsable de las diferencias de tipos de complejos superficiales que adsorben sobre óxidos de hierro (Manceau et al., 2000).

2.3.2. Disolución

En medios naturales la concentración de la fase acuosa comunmente se encuentra cerca de la concentración de saturación de los óxidos de hierro haciendo que en estos sistemas las tasas de disolución sean relativamente bajas. Dentro de los factores que determinan la disolución se encuentran las condiciones fisicoquímicas del medio, la composición de la fase acuosa y las características propias de cada tipo de óxido. En la actualidad no existen modelos que sean capaces de tomar en consideración la totalidad de las variables, la mayoría de ellos sólo considera la composición de la solución, la extensión del área específica y la formación de complejos superficiales como las variables determinantes en los procesos de disolución. En un sentido estricto se puede afirmar que no existe una sola reactividad para cada óxido. Durante la precipitación, cada cara tiene su propia tasa de crecimiento por lo que consecuentemente tendrá su propia tasa de disolución. La presencia de metales adicionales en la estructura puede hacer que muestras de un mismo óxido presenten comportamientos distintos al acelerar, retardar e incluso inhibir la disolución de los óxidos (Cornell and Schwertmann, 2003).

Los mecanismos mediante los cuales ocurre la disolución son principalmente la protonación, complejación y la reducción.

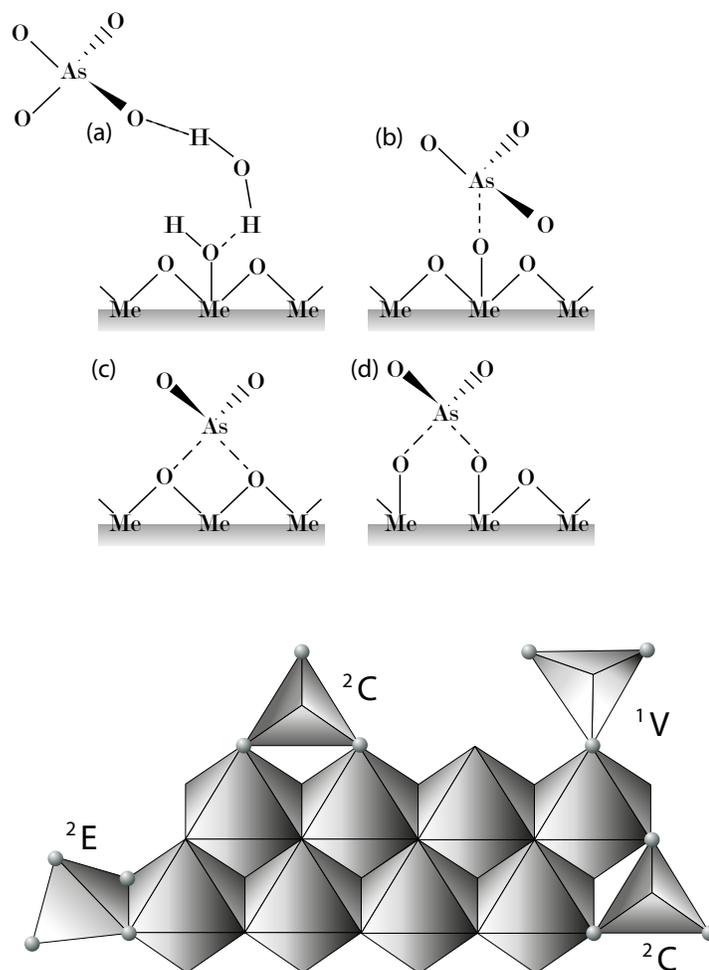


Figura 2.10: Configuración molecular para distintos tipos de adsorción

Arriba: Esquema de configuración molecular en la adsorción de arsénico. (a) complejación superficial de esfera externa; (b) complejación mononuclear monodentata de esfera interna; (c) complejación mononuclear bidentata de esfera interna y (d) complejación binuclear bidentata de esfera externa. (Cornell and Schwertmann, 2003)

Abajo: Representación molecular. ${}^2\text{C}$ - Enlace por esquinas entre tetraedros de AsO_4 y pares de octaedros de FeO_6 ; ${}^2\text{E}$ - Enlace bidentato entre bordes de tetraedros de arsenato y bordes libres de FeO_6 ; ${}^1\text{V}$ - complejo monodentato entre esquinas de tetraedros AsO_4 y octaedros de FeO_6 . (Sherman and Randall, 2003)

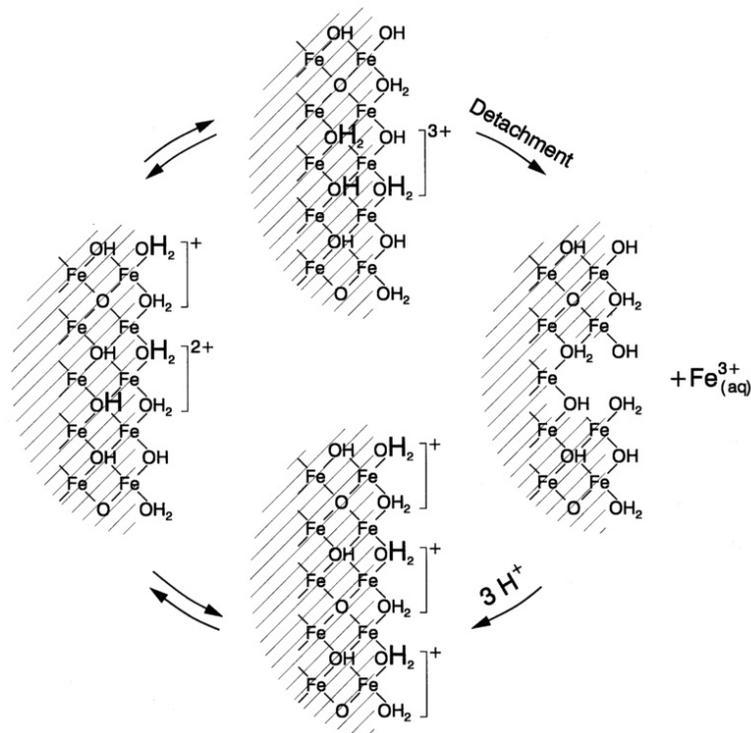


Figura 2.11: Esquema de protonación (Cornell and Schwertmann, 2003)

La protonación ocurre cuando un Fe superficial se encuentra coordinado con un par neutral OH/OH_2 . El primer paso involucra la adsorción de por los grupos OH transformando la superficie $\equiv FeOH_2$ en complejos $\equiv Fe(OH_2)_2^+$ lo que añade carga positiva a la superficie del óxido. Luego el proceso continua con la adsorción de 2 protones por Fe participante lo que finalmente deriva en la polarización de los enlaces OH que es lo que promueve la disolución (Cornell and Schwertmann, 2003) (Figura 2.11).

La disolución por complejación ocurre cuando la adsorción de especies es capaz de debilitar los enlaces $Fe - O$ de los átomos adyacentes que culminan con la liberación de un complejo de $Fe(III)$ mediante la siguiente reacción (Ecuación 2.3.2).

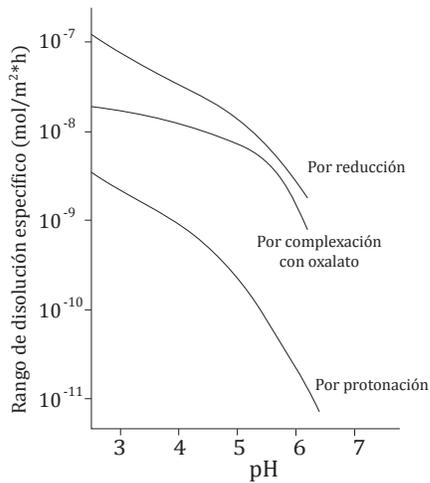
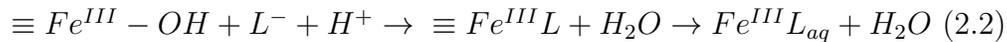


Figura 2.12: Diagrama de disolución para goethita (Schwertmann and Miinchen, 1991)



La reducción es seguramente el mecanismo más importante en la disolución de los óxidos de hierro puesto que involucra la reducción estructural de Fe^{III} a Fe^{II} . La pérdida de carga y el mayor tamaño del ion ferroso son capaces de desestabilizar la esfera de coordinación del hierro la cual finalmente abandona la estructura. Cuando el potencial redox es bajo, el aumento en la actividad de electrones es capaz de promover mucho más la disolución de los óxidos (Cornell and Schwertmann, 2003) (Figura 2.12).

2.3.3. Arsénico en (hidro)óxidos de hierro

Cuando el arsénico se encuentra presente durante la hidrólisis de $Fe(III)$ este puede coprecipitar formando fases minerales con arsénico incorporado en su estructura o adsorber en forma de complejos superficiales (Fuller et al., 1993). En su estado de oxidación +5 el arsénico tiende a adsorber como complejo de esfera externa en la superficie de los óxidos de hierro (Sun and Doner, 1996) mientras que en su estado +3 se ha registrado que puede formar tanto complejos de esfera interna (Sun and Doner, 1996; Goldberg and Johnston, 2001) como de esfera externa (Goldberg and Johnston, 2001). Según el nivel de carga en solución y el tipo de óxido los tetraedros de AsO_4 pueden adsorber en superficie mediante tipos determinados de enlaces en razón de su estado energético. Se ha visto que la presencia de As en algunas fases es capaz de influir sobre la solubilidad al estabilizar la estructura cristalina bajo un rango mayor de condiciones. En jarosita, el imbalance de cargas producto de la sustitución de sulfato por arsenato puede afectar la estabilidad en comparación con miembros de composición terminal. Cuando el As se encuentra inserto en óxidos de hierro la desorción en el largo plazo esta controlada principalmente por procesos de difusión, transformación y crecimiento cristalino al reducir los sitios de coordinación en los cuales se aloja el As (Fuller et al., 1993). La presencia de iones adicionales en el electrolito puede afectar la (co)adsorción o promover la desorción al competir activamente por vacancias iónicas.

Distintos trabajos utilizando espectroscopía EXAFS y FTIR han intentado establecer las posibles estructuras que forma el As en la superficie de los óxidos de hierro sin llegar a un consenso definitivo hasta la fecha. Algunos autores establecen que los complejos bidentados binucleares son los más probables debido a su alta estabilidad termodinámica (Sherman and Randall, 2003; Stachowicz et al., 2006;

Manceau, 1995). Por otro lado, se postula que los complejos que forma el *As* en la superficie de goethita serían exclusivamente del tipo monodentato (Loring et al., 2009) y que cuando la carga adsorbente es mayor o el pH es mayor a 6 forma exclusivamente especies bidentatas binucleares (Waychunas et al., 1993; Manceau, 1995; Guan et al., 2008). Waychunas et al. (1993) establece que debido a restricciones termodinámicas sólo existe una baja probabilidad de formación de complejos monodentatos y bidentatos mononucleares por lo que el peak asignado a estos complejos debería corresponder a las estructuras *As-O-O-As*. Especies afines con el *As* pueden competir por las vacancias generando una restricción en la adsorción del metaloide. Estudios en ferrihidrita indican que el alcance de la adsorción es afectado mediante competencia iónica principalmente por $PO_4 \gg$ Ligandos orgánicos $> SO_4$ (Zhu et al., 2011). Cuando el *As* se encuentra inserto en los óxidos de hierro la liberación en el largo plazo es controlada por procesos de difusión, transformación y crecimiento cristalino (Fuller et al., 1993).

CAPÍTULO

3

METODOLOGIA

3.1. Base de datos

3.1.1. Obtención de datos

Dentro del marco de su tesis de postgrado, Jenny Gaviria (2011) realiza un estudio denominado «Estabilidad de schwertmannita, ferrihidrita, goethita, jarosita en agua de mar y con arsénico co-precipitado y adsorbido». Durante este trabajo se realizó la síntesis de las principales fases minerales presentes en la zona de oxidación de desechos mineros considerando distintos tipos de incorporación de *As* (coprecipitado y adsorbido) para luego someter a estos sorbentes a ensayos de saturación en agua marina por un período de 25 días con la finalidad de comprender la cinética de liberación del metaloide mediante extracciones y análisis químicos calendarizados. Los datos de liberación de este estudio así como la metodología utilizada para la síntesis puede consultarse en el apéndice B.

3.1.2. Calibración de Datos

El estudio preeliminar de los datos de este trabajo evidenció la alta capacidad sorbente de *As* para las distintas síntesis, sin embargo, también sirvió para poder

identificar fuentes de error provenientes de la metodología.

Durante la saturación en agua marina era de esperar que las concentraciones de cloruro y sulfato se mantuvieran dentro de un límite estable al menos en aquellas fases que no presentan estos componentes dentro de su estructura (ferrihidrita ($5Fe_2O_3 \cdot 9(H_2O)$) y goethita ($\alpha-FeOOH$)).

El ion cloruro comunmente se presenta en el medio marino con especiación dominante de ion libre sin interactuar mayormente con las especies sintetizadas aunque algunos modelos indican que en goethita cerca del 4% de los sitios superficiales pueden ser ocupados por cloruro (Balistreri and Murray, 1981). Adicionalmente, Frau et al. (2008) establece que el rol competitivo del cloruro en la desorción de *As* puede ser considerado como negligible. En el caso de las concentraciones de sulfato era posible registrar alguna variación puesto que este forma parte de la estructura e incluso puede encontrarse formando complejos superficiales en schwertmannita ($Fe_{16}O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2$) y jarosita ($(Na, K, H_3O)[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$). En vista de que no fueron utilizados otros reactivos clorurados que aumentarían la concentración se establece que este cambio en las concentraciones se debe principalmente a un efecto de evaporación durante la realización del ensayo.

La calibración de los datos se realizó en base a la normalización de los valores de cloruro durante la experimento puesto que al considerarlo junto a sulfato podía existir un efecto de disolución o adsorción no considerado. El análisis de los sets de datos evidencian la existencia de dos trends principales de evaporación. El primero de ellos, hasta la hora 200, seguía una tendencia ajustable a un modelo lineal. Mientras que el segundo, desde la hora 200 hasta finalizar la experiencia, se ajustaba mejor a una crecimiento polinomial. Si bien era posible que existiese un aumento en la concentración de cloruro producto de la liberación superficial a

partir de material particulado presente en el agua marina esta no sería de mayor importancia como para afectar el ajuste de los datos.

Para la calibración se comenzó graficando los valores de concentración de cloruro normalizados a los valores de concentración iniciales del agua marina para cada registro, estos valores presentaban los mismos trends los que fueron ajustados según un modelo de regresión lineal 3.1 y por un modelo polinomial 3.2. El valor de esta regresión en cada uno de los tiempos entrega el coeficiente de aumento de concentración ($\alpha(t)$) el cual puede ser aplicado a cada set de datos para su posterior calibración.

$$\text{Si } t \in [10, 210] \rightarrow \alpha(t) = at + b; y' = y/\alpha(t) \quad (3.1)$$

$$\text{Si } t \in [210, 596] \rightarrow \alpha(t) = at^3 + bt^2 + ct + d; y' = y/\alpha(t) \quad (3.2)$$

t: tiempo en horas

Se seleccionó un tipo de ajuste por cada mineral y método de incorporación de As. Así se mantenía en cuenta la variabilidad de las condiciones de experimentación dado que en primera instancia existía una diferencia marcada en los rangos de evaporación entre ferrihidrita y el resto de las muestras.

Los valores de cada uno de los coeficientes se encuentran disponibles en Apéndice A.

3.1.3. Datos corregidos

Los datos de liberación de arsénico corregidos y el pH durante los ensayos de saturación se presentan en el Apéndice A.

3.2. Simulación geoquímica

Haciendo uso del software de modelación geoquímica PHREEQC¹ se realizaron distintos diagramas de apoyo para la comprensión de la estabilidad y las reacciones superficiales a las que se ven expuestas los (hidr)óxidos de hierro en el medio marino. Para ello se consideró la utilización de la base de datos geoquímicos THERMODDEM² por ser un registro especializado para la modelación de la alteración en desechos mineros y que se encuentra en constante actualización. En el caso de la especiación superficial de los complejos de arsénico se utilizó el modelo de phreeqc para la modelación de ferrihidrita y el modelo CD-MUSIC para goethita. Actualmente, la dificultad para determinar las constantes termodinámicas de las reacciones superficiales en schwertmannita y jarosita no ha permitido desarrollar un modelo que permita simular la adsorción superficial sobre estas fases minerales.

¹http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/

²<http://thermoddem.brgm.fr/>

CAPÍTULO

4

INVESTIGACIÓN

4.1. Caracterización de óxidos de hierro

Los distintos óxidos considerados en el trabajo de Gaviria (2011) fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD) (35 kV, 15 mA) desde 20° a $100^\circ 2\theta$ usando un intervalo de $0.05^\circ 2\theta$ y un tiempo de conteo de 10 segundos tras lo que se confirmó la correcta síntesis bajo las metodologías utilizadas (Figura 4.1). El difractograma de schwertmannita natural presentó peaks irregulares cerca de los 27° , 33° y 68° (4.2 \AA , 2.34 \AA y 1.5 \AA) los cuales corresponden a máximos característicos de goethita (Regenspurg and Peiffer, 2005) (Figura 4.2). Esta asociación mineral resulta muy común dada la alta estabilidad de goethita bajo un amplio rango de condiciones de pH. En el caso de ferrihidrita se utilizó un método que durante la síntesis aumenta rápidamente el pH con motivo de evitar la precipitación de fases adicionales como hematita. Seguir esta metodología significó un escaso desarrollo de la estructura cristalina el cual se interpreta a partir del difractograma de ferrihidrita 2-line (Schwertmann and Cornell, 1993).

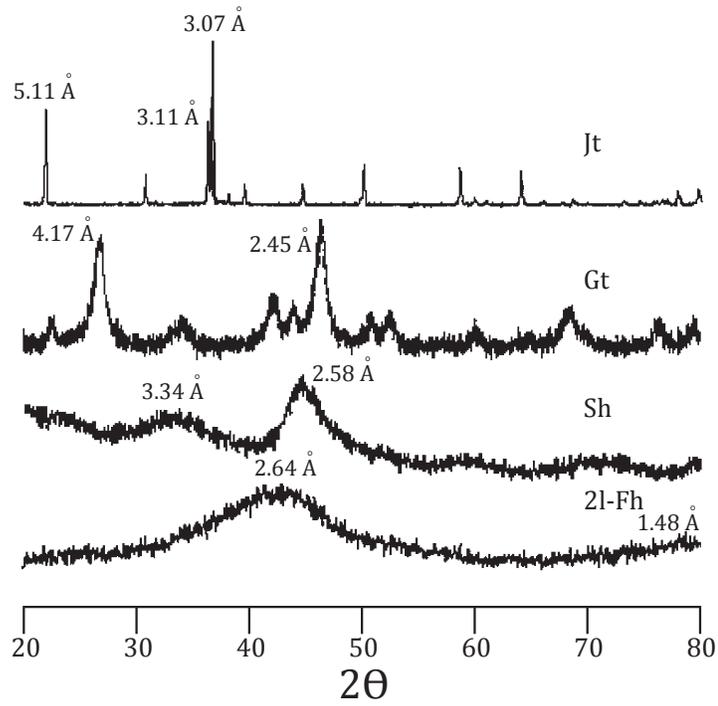


Figura 4.1: Difractograma de sorbentes sintetizados (Gaviria, 2011)

Jt: jarosita, Gt: goethita, Sh: schwertmannita, 2l-Fh: ferrihidrita 2-line

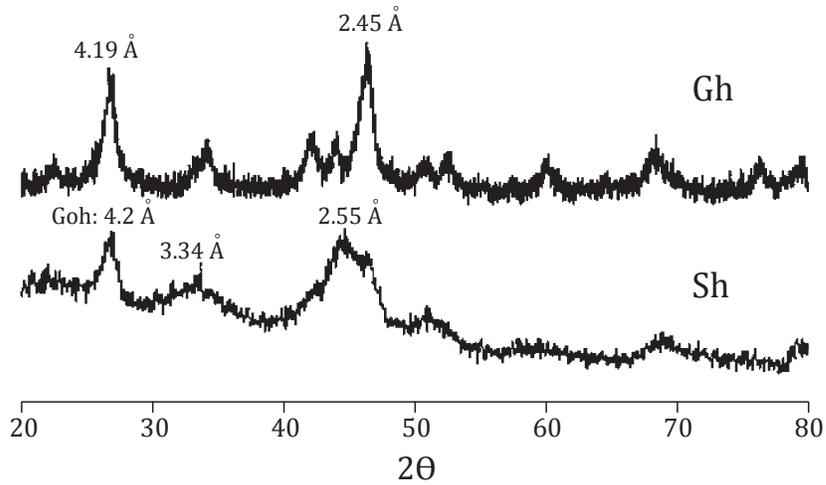


Figura 4.2: Difractograma de síntesis con As adsorbido (Gaviria, 2011)

4.2. Estabilidad en medio marino

4.2.1. Síntesis con As coprecipitado

Los resultados obtenidos a partir del experimento de saturación en agua marina en el trabajo de Gaviria (2011) evidencian una diferencia en la capacidad de retención de *As* en base al tipo de síntesis, el mecanismo de incorporación de *As* y las características propias del material sorbente.

Ferrihidrita Al ser sometida bajo el régimen del medio marino la liberación de *As* fue mayor durante las horas iniciales del experimento aunque sin reportar concentraciones importantes en relación a su capacidad total de carga de arsénico (CTC) (223 ppb de *As* \sim 0.2 % del CTC). Posteriormente, el *As* soluble se reduce mediante 2 episodios a tasas de $2.71\text{e-}06$ y $7.00\text{e-}07$ mol/l/día hasta alcanzar una concentración de 76 ppb luego de 25 días del inicio del experimento (Figura 4.4). Las condiciones de síntesis de ferrihidrita incluyeron la adicción de 25 ml de KOH lo que mantuvo el pH del sistema en el rango neutro-alcalino. Bajo tal escenario se esperaría que la menor diferencia de carga entre el sorbente y el medio promoviera una menor retención superficial de *As* por lo que el alto nivel de carga que presenta la síntesis coprecipitada ($3.95\text{e-}04$ mol/gr \sim 2.97 % en peso) da cuenta de la importancia de los procesos de difusión en ferrihidrita y sólo una fracción del metaloide captado correspondería a adsorción superficial la que en tal caso se desarrollaría en la región límite del punto de cero carga (PZC) para esta fase (Cuadro 4.1).

Schwertmannita Inmediatamente después de la saturación el carácter alcalino del agua marina propicia la mayor liberación de *As* de la experiencia al mismo

Tabla 4.1: PZC para distintos óxidos de hierro

Mineral	PZC	Electrolito	Referencia
Ferrihidrita	7.8-8.7*	0.01-0.5 KNO ₃	(Kosmulski, 2011)
Schwertmannita	6.6-.7.2	-	(Regenspurg and Peiffer, 2005)
Goethita	7.5-9.4	0.001-0.1M NaCl	(Kosmulski, 2011)
Jarosita	3.9 - 5.7	-	(Zygmunt et al., 2001)

tiempo que el pH del sistema se reduce hacia valores ácidos (pH 3.6 al cabo de 72 horas). Luego de 56 horas de saturación la concentración de *As* soluble es incluso menor a la que presenta naturalmente el agua marina (~ 2 ppb). La rapidez y diferencia de carga entre el sorbente y el medio permite suponer que la disminución en la concentración responde a procesos de complejación superficial en schwertmannita. Se observa en la región de bajo pH un aumento en las concentraciones de hierro y sulfato ($Fe > 0,3$ ppm y $SO_4 > 2,6$ g/l) que no poseen mayor relación con la cantidad de *As* en solución. Esto podría indicar que fuera de la región de estabilidad de schwertmannita esta es capaz de disolver o transformarse parcialmente pero la diferencia de carga permite retener y/o readsorber los oxianiones de mayor carga hasta que la reducción del área específica y la limitación de las vacancias de adsorción del oxi-hidroxisulfato lo permitan.

Goethita Demostró su eficiencia sorbente al retener más del 99.8% de su CTC luego de 25 días (Figura 4.5). La concentración del metaloide liberado se mantuvo durante toda la experiencia cercano a los 40 ppb registrandose la mayor liberación durante el inicio de la experiencia (53.66 ppb) y coincidente con un menor valor en el pH ~ 7.2 . Desde la hora 50 a la hora 180 un descenso sostenido en el pH desde 8.19 hasta 6.7 marca el inicio de la liberación de *Fe* alcanzando un

máximo de 0.142 ppm para luego descender a medida que el pH se estabiliza en torno a un valor cercano a 7.8. Luego de 18 días todos los tipos de síntesis mostraron una importante liberación de *Fe* la cual no presenta mayor relación con la concentración de *As*. El efecto de la competencia iónica con las especies del agua marina es capaz de reducir la tasa de reacción en cerca de un 65-80 % en comparación a la tasa que se tiene bajo 0.1 mol/L NaCl, esto debido al bloqueo de los sitios disponibles para la complejación de los sulfuros (Poulton et al., 2004). En este escenario la liberación de *Fe* podría apuntar principalmente a un cambio en el producto de solubilidad (K_{sp}) el cual a pesar de ser muy bajo para goethita es capaz de variar en razón de la madurez cristalina. Se ha establecido incluso que goethita con un bajo crecimiento puede presentar una solubilidad similar a la que tiene ferrihidrita (Schwertmann and Miinchen, 1991). Al utilizar la metodología de este trabajo y teniendo en cuenta el poco tiempo de envejecimiento de las muestras es posible que un mayor K_{sp} permita que la protonación o la disolución reductiva en la superficie del óxido sea el mecanismo responsable del debilitamiento de los enlaces *Fe(III)* que finalmente causan una limitada disolución.

Jarosita La síntesis de jarosita con *As* coprecipitado fue el sorbente que presentó una menor carga al incorporar menos del 0.16 % en peso de *As* dentro de su estructura. Savage et al. (2005) determina que la incorporación de *As* en jarosita depende del balance de carga producto de la deficiencia de *Fe* en sitios octaedrales. Dada la naturaleza de la metodología es posible que la falta de envejecimiento en la muestra no permitiera la migración de *Fe* generando así una menor atracción hacia el metaloide. En el medio marino, jarosita liberó menos de 9 ppb de *As*, valor que a lo largo de la experiencia se redujo hasta una concentración similar a la del agua marina. La baja liberación puede ser entendida en base a la reducción en la solubilidad que produce la incorporación de *As* en la estructura de esta fase

(Savage et al., 2005), por la protección que genera la desorción superficial de SO_4 y otros iones capaces de formar un residuo de $Fe-OOH$ que cubre la jarosita reduciendo su tasa de reacción (Welch et al., 2008) o debido simplemente a la menor incorporación de As .

4.2.2. Síntesis con As adsorbido

Ferrihidrita En el medio marino reacciona instantáneamente liberando luego de 10 horas una cantidad de As cercana al 1.4 % del CTC (1555 ppb) (Figura 4.4) la cual se reduce luego de 25 días hasta 273 ppb. Las concentraciones de Fe se mantienen siempre bajo el límite de detección puesto que cuando el pH se encuentra en la región neutral las concentraciones de OH^- y H_3O^+ resultan insuficientes como para disolver ferrihidrita (Cudennec and Lecerf, 2006). La alta capacidad de carga en esta fase (2.96 % en peso - $3.96e-04$ mol/gr) se entiende en parte por el gran desarrollo de área específica que según el tipo de síntesis puede variar desde los 200 hasta 600 m^2/g (Cuadro 4.2). En este caso en particular se utilizó una metodología que fija el pH en 5 durante la adsorción, esta diferencia de carga entre la superficie del hidróxido y la solución facilitaría la adsorción superficial hasta el valor registrado. Según el nivel de carga que adsorbe esta fase Jain et al. (1999) determina que la presencia de As es capaz de disminuir el PZC hasta 6.5 en presencia de 1 mmol/L de As lo que indicaría que el mecanismo de liberación del metaloide bajo este escenario corresponde principalmente al interambio iónico con especies del electrolito. Una disminución del PZC en un orden similar ha sido registrado en muestras de ferrihidrita sintética con adsorción de Si (Schwertmann and Fechter, 1982). Dentro de los factores que explican la limitada desorción se encuentra el hecho de que el arsenato adsorbe sobre ferrihidrita preferentemente mediante la formación de complejos bidentatos de esfera interna los que resultan

altamente estables bajo las condiciones de experimentación (Waychunas et al., 1993). Adicionalmente, en medios de alta fuerza iónica el campo de estabilidad de los complejos $\geq OHAsO_4^{-3}$ se extiende hacia un rango mayor de pH en comparación a sus condiciones de síntesis que son más reducidas y de menor estabilidad en medios alcalinos (Figura 4.3).

Por otro lado, la transformación de ferrihidrita a fases como goethita o hematita también es capaz de liberar metales al reducir el área específica y las vacancias de adsorción pero estos procesos comunmente presentan una cinética menor de tal forma que no tendría mayores efectos sobre los resultados de este estudio. A pH 7 y 25 °C la transformación de ferrihidrita a fases más estables alcanza sólo el 1 % luego de 500 horas de exposición (Das et al., 2011).

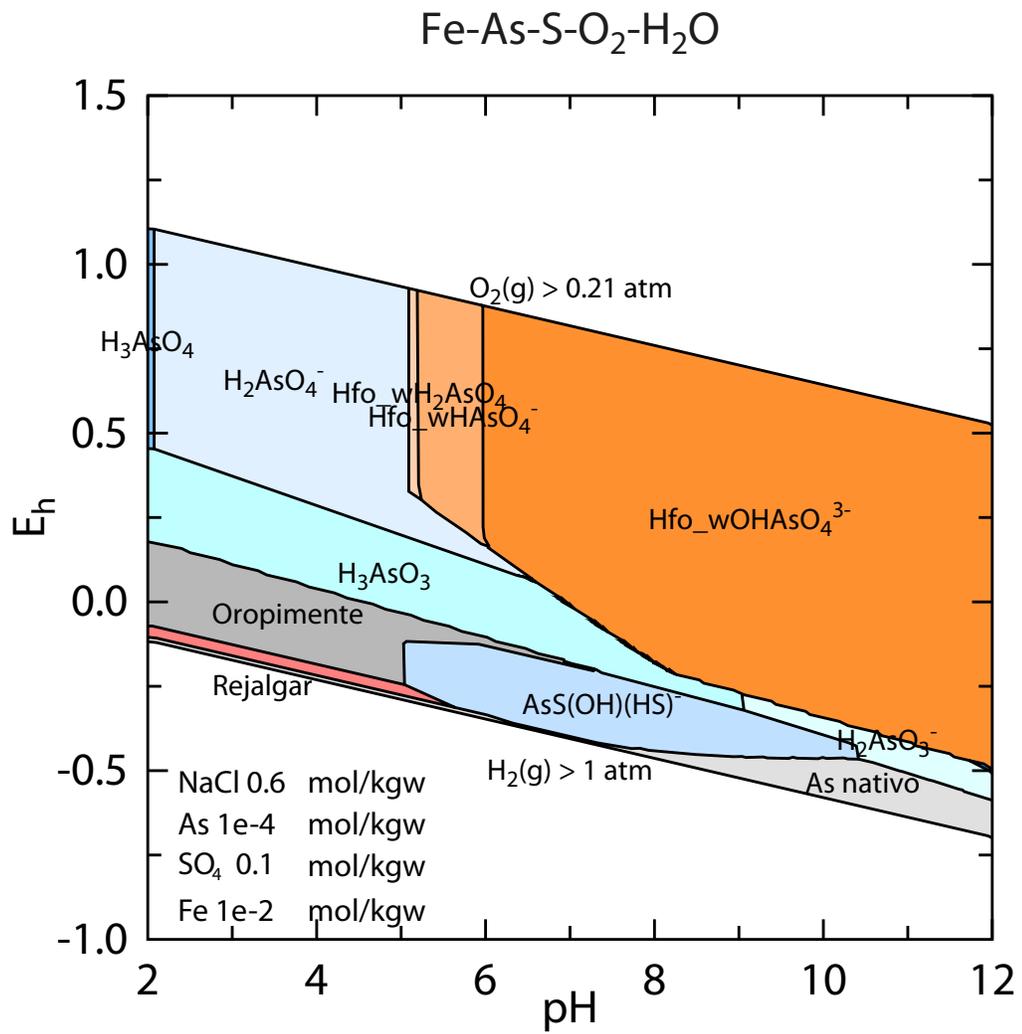


Figura 4.3: Complejación superficial de As en ferrihidrita

Tabla 4.2: Superficies específicas de distintos óxidos de hierro

Mineral	Area m^2/g	Referencia
Ferrihidrita	>200	(Zhao et al., 1994)
Ferrihidrita	347	(Das et al., 2011)
Ferrihidrita	200-600	(Schwertmann and Cornell, 1993)
Goethita	19	(Das et al., 2011)
Goethita	34	(Djafer et al., 1991)
Goethita	98	(Stachowicz et al., 2006)
Goethita	100-300	(Schwertmann and Cornell, 1993)
Jarosita	2.6	(Zahari et al., 2012)
Jarosita	5-20	(Subrt et al., 1999)
Schwertmannita	117.5	(Knorr and Blodau, 2007)
Schwertmannita	5.3 - 14.7 - 210	(Paikaray et al., 2011)
Schwertmannita	250	(Schwertmann and Cornell, 1993)

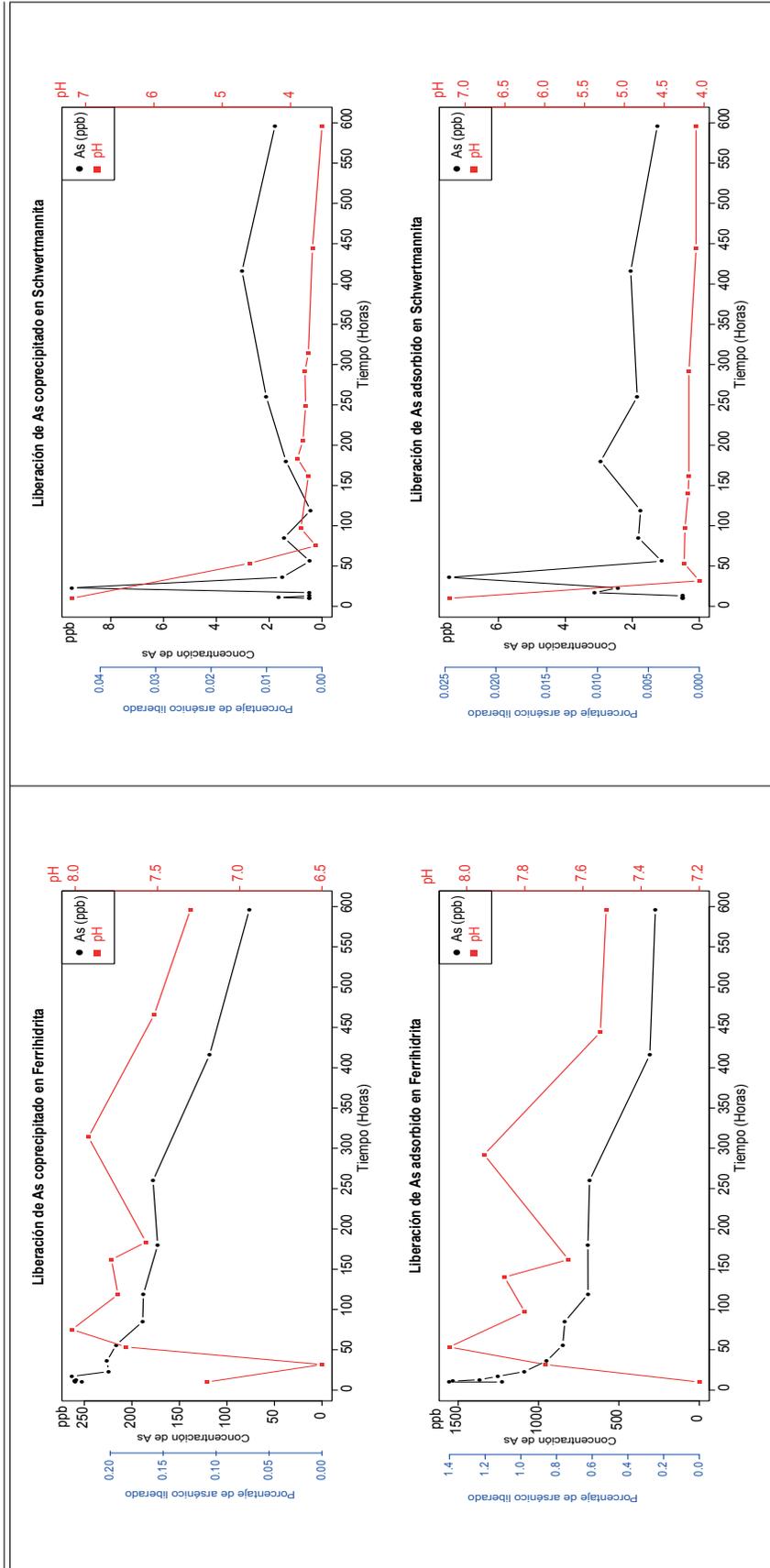


Figura 4.4: Ensayo de saturación en ferrihidrita y schwertmannita

Derecha: Ensayo de saturación en agua marina para ferrihidrita. Izquierda: Ensayo de saturación en agua marina para schwertmannita

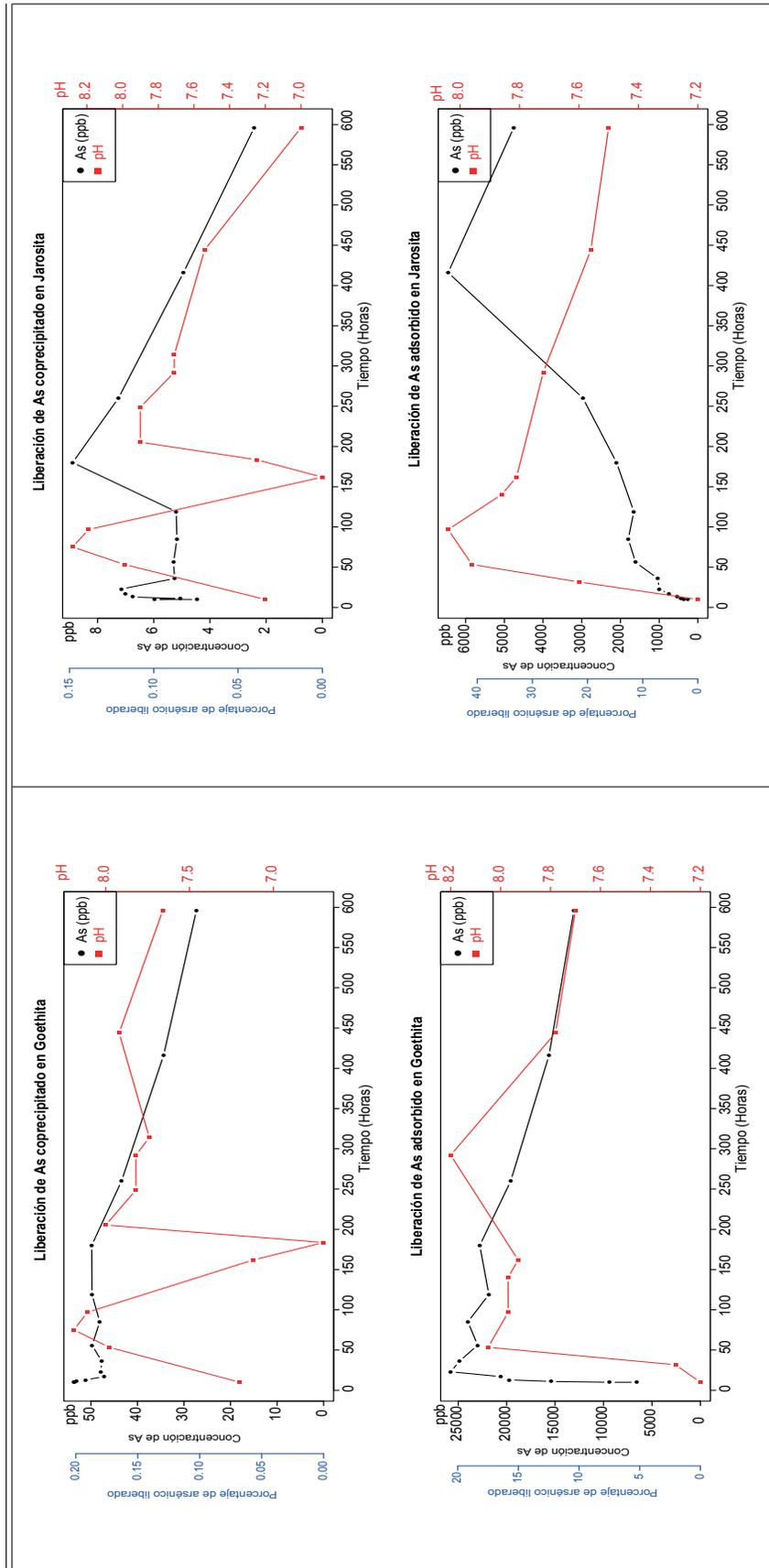


Figura 4.5: Ensayo de saturación en goethita y jarosita

Derecha: Ensayo de saturación en agua marina para goethita. Izquierda: Ensayo de saturación en agua marina para jarosita

Schwertmannita Durante la experiencia schwertmannita demostró su capacidad buffer al reducir y mantener el pH en torno a valores ácidos ($\text{pH} \sim 4$). Desde el comienzo de la saturación se registraron concentraciones de *As* bajo el valor nominal del agua marina pero luego de 2 días la continua acidificación del sistema provoca un aumento en las concentraciones de arsénico, hierro y sulfato. Al igual que en el caso de schwertmannita con *As* coprecipitado esta liberación podría corresponder a un episodio de disolución fuera del rango de estabilidad de la fase ($\sim \text{pH} 3.7$). A medida que el pH aumenta sobre 4 las concentraciones en solución decrecen hasta sus valores previos a la liberación. La gran diferencia de carga entre la superficie mineral y el medio facilitaría la retención de oxianiones evidenciado en su alta capacidad de retención hasta el final del experimento (liberación $< 0.02\%$ del CTC en fases con *As* adsorbido y coprecipitado). A pesar de que aún no existe consenso sobre el mecanismo de incorporación en schwertmannita algunos autores proponen que la complejación bidentata para *As(V)* sería el factor responsable detrás de la gran capacidad de retención. A pesar de que se han reportado retenciones del orden de 10% en peso (Regenspurg and Peiffer, 2005; Liao et al., 2011) a lo largo de esta experiencia la adsorción se mantuvo siempre bajo el 0.8% en peso. La limitada incorporación puede entenderse en base a las condiciones de síntesis. La metodología de Regenspurg considera una rápida precipitación la cual tiene como efecto en la morfología del precipitado la formación de partículas alargadas de pequeño diámetro (~ 400 nm). Esto repercute directamente en el desarrollo del área específica de adsorción que presentaría una extensión total variable entre los 4 y $14 \text{ m}^2/\text{g}$ (Regenspurg et al., 2004) y que explicaría la limitada incorporación de *As* debido a la menor cantidad de vacancias (0.56% en peso).

La mayor solubilidad de schwertmannita en medios alcalinos promueve su disolución y la transformación en goethita lo que disminuye el pH liberando sulfato y otros metales (Davidson et al., 2008). Al ocurrir la transformación hacia

nuevas fases (goethita/jarosita) Acero et al. (2006) establece que estas poseen la capacidad de mantener una fracción importante del metaloide liberado. Al existir un aporte considerable de $Fe(II)$, como ocurre en ambientes con oxidación de sulfuros de hierro, la cinética de disolución y transformación puede aumentar en varios ordenes de magnitud. Burton et al. (2008) establece que la transformación completa de schwertmannita a goethita puede llevarse a cabo en menos de 5 horas a $pH > 6$ con una concentración de $Fe(II) \geq 5$ mmol/L.

Goethita Dentro de los distintos precipitados goethita muestra una de las menores capacidades de retención al liberar cerca de 25.77 ppm de As a una tasa cercana a los $1.43e-05$ mol/l/hr durante el primer día de saturación en agua marina (Figura 4.5). Posteriormente, la capacidad de readsorción permitió reducir la concentración de As en solución hasta en un 50 % hacia el final del período. Se observa la existencia de una correlación inversa entre la capacidad de acidificación y la CTC de As . La síntesis de goethita sin As es capaz de acidificar el medio hasta un valor de pH 5.7 mientras que la síntesis con As adsorbido sólo es capaz de reducir el pH del medio marino a 7.2. Los modelos indican variaciones dentro del porcentaje de complejos superficiales según el pH de precipitación. A pH 8 el 37 % de los sitios forman complejos superficiales con hidrógeno mientras que a pH 5 este se reduce a 32 % (Balistrieri and Murray, 1981) lo que podría explicar la acidificación en función del pH de síntesis. En goethita, el As se aloja mayormente en los sitios ocupados por el sulfato. La competencia por estos sitios en la zona de PZC no debería generar una gran liberación de As , sin embargo, la incorporación del metaloide podría reducir el valor regular del PZC y aumentar la competencia iónica tal como se ha visto que ocurre para otros óxidos de hierro (Schwertmann and Fechter, 1982). Cuando el pH es superior a 8 los modelos de complejación indican la predominancia de la especie soluble en relación al complejo superficial

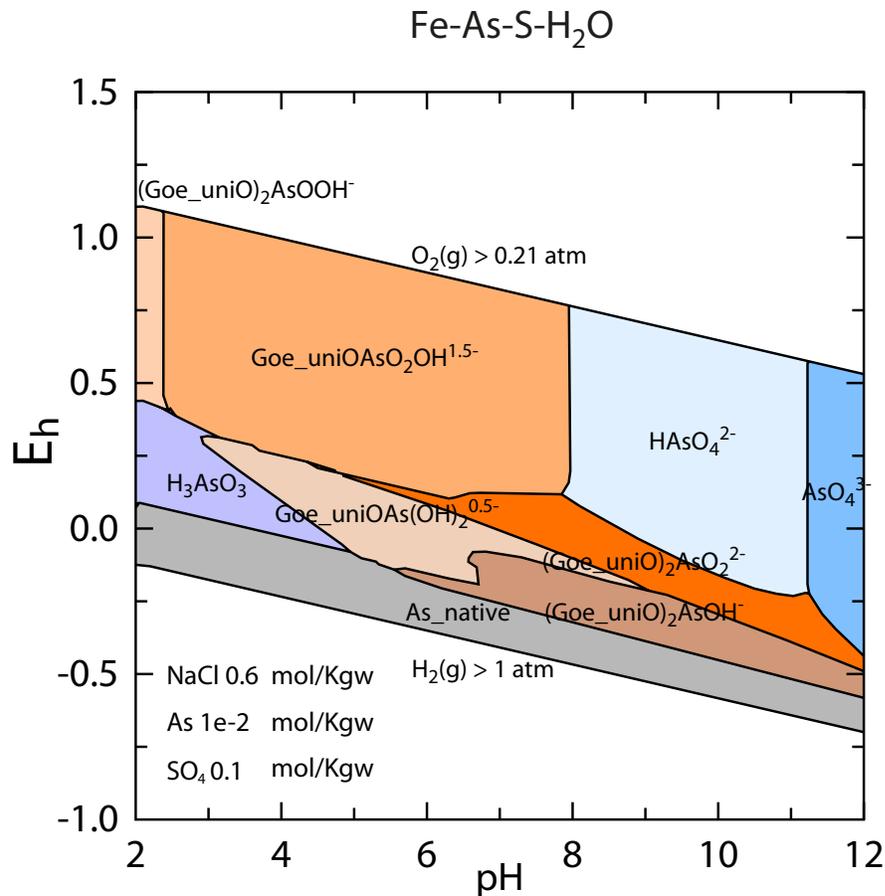


Figura 4.6: Complejación superficial de As en goethita

que se forma bajo las condiciones de síntesis $((Goe_{uni})_2-OAsO_2^{-2})$, la alta desorción registrada durante este estudio sería causada por la menor estabilidad de estos complejos y por la fuerte competencia por las vacancias presentes en el medio marino. Cuando el pH se sitúa en la región circumneutral la especie en solución es capaz de formar complejos en la superficie de goethita $(Goe_{uni}-OAsO_2OH^{-1,5})$ (Figura 4.6) lo que permite la reducción del As en solución.

La síntesis desarrollada por Cornell and Schwertmann (2003) no hace referencia al grado de cristalinidad o al desarrollo de área específica del precipitado. En vista de que estas propiedades pueden ser ampliamente controladas (Kosmulski et al., 2004) es posible suponer que la extensa adsorción de *As* bajo las condiciones de este estudio se haya producido sobre agregados submicrométricos con el desarrollo de una importante área específica. Adicionalmente, el valor de carga superficial ($\Gamma_{As-ads} = -1.14$)¹ post-síntesis sería un indicativo de que el mecanismo de adsorción en la superficie de goethita ocurre principalmente mediante formación de complejos bidentatos mononucleares (Fendorf et al., 1997). Las concentraciones de *Si* en el ambiente marino (~ 2.9 mg/L) no permiten una desorción significativa, sin embargo, se ha registrado que mayores concentraciones de *Si* (como las que podrían ocurrir en la cercanía de los residuos mineros) serían capaces de desorber hasta 1.5 % del *As* adsorbido en goethita (Luxton et al., 2008).

Jarosita De manera similar a goethita, jarosita muestra una alta desorción en el medio marino liberando hasta el 45 % CTC (6452 ppb)(Figura 4.5). El pH durante todo el estudio se mantuvo bajo la región neutra concentrando las mayores variaciones al principio de la saturación, sin embargo, se observa una estrecha relación entre el cambio de pH y la cinética de liberación de *As*. Luego de ser saturada, la muestra de jarosita promueve la mayor liberación de *As*. Entre el 2^{do} y 4^{to} día el pH alcanza su máximo valor y la concentración de *As* en solución se mantuvo estable en torno a los 1690 ppb. Desde el cuarto día la tendencia dentro del sistema fue la de reducir el pH trayendo consigo un aumento en la cinética hasta registrar 6452 ppb luego de 17 días del inicio del experimento. El aumento en la concentración de *As* en el tiempo evidencia la nula capacidad de readsorción de jarosita fuera del medio ácido. El potencial zeta establece dos puntos de PZC

¹ $\Gamma = \text{Log}[(\text{mol oxianión})/(\text{mol } Fe)]$

en jarosita (3.9 y 5.7) puesto que a medida que el pH aumenta existe la tendencia de transferir oxihidróxidos de hierro (Zygmunt et al., 2001). La alta desorción de *As* estaría de acuerdo a la gran diferencia de carga entre la superficie de jarosita y el medio en condición circumneutral. Durante esta experiencia la concentración de *Fe* en solución alcanzó el máximo entre los óxidos sintetizados demostrando la naturaleza incongruente en la disolución de jarosita. A pesar de ello no resulta posible estimar en base a los datos el grado de participación de los procesos de disolución dado que el *Fe* es capaz de precipitar paralelamente como hidróxidos de hierro.

4.3. Escenario futuro

Según las proyecciones, debido al cambio climático global el nivel de los océanos aumentará entre 0.32 y 0.38 m para el año 2050 y entre 0.57 y 1.1 m para el 2100 (Jevrejeva et al., 2012). En las regiones donde existen relaves dispuestos al nivel de la línea de costa un aumento de tal magnitud podría saturar parcial e incluso totalmente tales depósitos. En el caso de Chañaral, Dold (2006) realiza ensayos de extracción secuencial sobre muestras de perfiles que abarcan desde la costa hasta las cercanías del pueblo homónimo. En el perfil más cercano al límite marítimo(CH4) se registra una liberación asociada a la fracción soluble y a la fracción intercambiable del orden de 10 ppm mientras que la fracción asociada a óxidos e hidróxidos de hierro es del orden de los 30 ppm. En esta zona los depósitos se caracterizan por presentar una granulometría tamaño arena con un pH alcalino neutro dado por la interacción con el medio marino. Posiblemente bajo tales condiciones goethita sea la mineralogía predominante la cual presenta una baja capacidad de retención para la fracción adsorbida al ser saturada en agua marina (Gaviria, 2011). Alejado de la costa las muestras (CH3,CH2) indican una

liberación similar con respecto a las fracciones soluble e intercambiable mientras que la fracción correspondiente a óxidos e hidróxidos de hierro es casi 3 veces superior lo cual da cuenta de los efectos de la interacción con el medio marino durante la coprecipitación. En esta zona comienza a ocurrir un cambio de la granulometría hacia tamaño arcilla, adicionalmente, la mayor aireación promueve la generación de una zona de oxidación de bajo pH (2.6 - 4.0) cercana a los 1.9 m desde la superficie (CH3). Si bien la mayor diferencia de carga en un medio ácido debería promover una mayor adsorción en comparación a la que ocurriría en la interfaz marina en este caso la menor presencia de la fracción intercambiable se explicaría por la predominancia de fases con menor capacidad de adsorción y retención (jarosita y schwertmannita).

A medida que el mar comience a saturar los relaves la base de la zona de oxidación irá aumentando su pH liberando los oxianiones (principalmente arsenato) de la fracción intercambiable en jarosita y schwertmannita los cuales no podrían ser readsorbidos bajo estas condiciones, al mismo tiempo, la liberación de Fe(III) serviría como catalizador en la oxidación de los sulfuros de la zona primaria saturada. En el largo plazo la saturación promovería principalmente los procesos de disolución y transformación de fases metaestables. Hasta la fecha la repoblación de la meiofauna y algunas especies mayores se ve dificultada por la alta biodisponibilidad que presentan algunos metales (principalmente cobre)(Lee et al., 2006). De normalizarse esta situación sobre el hábitat, una mayor cantidad de materia orgánica disuelta (DOM) en la zona costera influiría directamente al aumentar la cinética en la disolución reductiva de los hidróxidos de hierro disminuyendo así el tiempo de liberación a partir de las fases coprecipitadas. La presencia de microorganismos en los relaves saturados sería capaz de volatilizar el As en forma de arsina principalmente bajo la forma de trimetilarsina y $MeAsH_2$ (Mestrot et al., 2011). El cambio en la especiación del arsénico presente en el agua de poros

producto de la metilación inducida por una mayor concentración de DOM a futuro sería capaz de incluso aumentar la volatilización de la arsina (Mestrot et al., 2011).

Saturación por tsunami En la bahía de Chañaral el último tsunami registrado se produjo a causa de un sismo de magnitud 8,4 en la escala de richter ocurrido el 10 de noviembre de 1922 en donde la variación máxima del nivel del mar alcanzó los 9 metros sobre la marea alta. Al considerar la morfología de la playa se podría esperar que un suceso de similar magnitud pudiera saturar completamente los relaves afectando las condiciones de pH propias de la zona de oxidación durante el tiempo de inundación. Como se ha visto a partir de los datos de (Gaviria, 2011), la cinética de liberación de *As* luego de la saturación en agua marina puede ser dividida en 2 episodios, el primero de ellos caracterizado por una rápida liberación en un corto tiempo (<10 hrs) producto de la alta diferencia de pH entre las condiciones de adsorción y el pH del agua marina y en donde se libera casi la totalidad de los metales adsorbidos, el segundo episodio presenta una menor cinética de liberación la cual responde principalmente a procesos de difusión de los metales coprecipitados o incluso presentar readsorción cambiando la complejación superficial de los metales sobre los distintos sorbentes.

De esta forma la inundación total del relave producto de un tsunami tendría distintos efectos que dependen del tiempo de saturación el que a su vez está determinado por las condiciones de permeabilidad y conductividad del material arcilloso en la trasplaya. Si las condiciones de permeabilidad permitieran la saturación del relave por más de 10 horas sería posible esperar una liberación importante de *As* correspondiente a la fracción adsorbida principalmente en las fases que presentan menor retención en un medio de pH neutro alcalino (jarosita y schwertmanni-

ta). Luego, esta fracción podría ser retenida en aquellas fases que presentan una mayor capacidad para la readsorción (ferrihidrita y goethita). Adicionalmente, la generación de fracturas podría incrementar el flujo de aire aumentando así la región de oxidación de los sulfuros primarios. En el caso donde la saturación tenga una duración inferior a las 10 horas es muy probable que la desorción sea poco considerable y no exista un cambio significativo en la complexación superficial.

CAPÍTULO

5

CONCLUSIONES

Las síntesis de ferrihidrita y goethita fueron las que lograron adsorber una mayor cantidad de *As* al incorporar $\sim 3\%$ en peso del metaloide en su superficie. Al ser saturados en agua marina los óxidos presentaron diferencias en su capacidad de retención según el tipo de incorporación de *As* y la estabilidad de la fase sorbente. Por lo general, las muestras con *As* coprecipitado fueron mejores sorbentes que las muestras con *As* adsorbido. Esta diferencia en la retención se debe principalmente a la distinta cinética entre los procesos de difusión y de interacción entre complejos en la superficie de los óxidos. Para la muestra de jarosita, la mayor liberación registrada ($\sim 45\%$ del CTC) puede corresponder como en el caso de goethita a una diferencia en la estabilidad de los complejos superficiales entre las condiciones de síntesis y el electrolito, por otro lado, el bajo PZC en esta fase causaría una gran diferencia de carga que potenciaría la competencia iónica con las especies del medio marino favoreciendo la desorción de *As*. Para esta fase, el rango de liberación mantiene una relación inversa con la variación en el pH, cuando este registra valores superiores a 8 la liberación del metaloide es prácticamente nula, mientras que, a medida que el pH decrece la cinética aumenta considerablemente. Ferrihidrita y schwertmannita presentaron la mayor retención en el medio marino pero en el caso de esta última depende principalmente de su capacidad buffer al inducir un medio ácido capaz de retener el oxianión (Cuadro

Tabla 5.1: Resumen de ensayos de liberación de *As*

Mineral		As	Liberación 1 día	Liberación 25 días	Máxima liberación
		% en peso	% CTC	% CTC	% CTC
Schwertmannita	Coprecipitado	0.56	0.002	0.008	0.045
	Adsorbido	0.81	0.010	0.004	0.024
Ferrihidrita	Coprecipitado	2.97	0.236	0.068	0.236
	Adsorbido	2.96	1.129	0.245	1.401
Jarosita	Coprecipitado	0.16	0.116	0.040	0.148
	Adsorbido	0.28	5.220	33.388	45.274
goethita	Coprecipitado	0.71	0.177	0.102	0.201
	Adsorbido	3.34	16.462	18.184	20.579

5.1) pero que difícilmente podría mantener el pH óptimo en un escenario de total inundación.

En el mediano plazo los procesos de transformación de los óxidos metaestables pueden liberar cantidades importantes de *As* que no serían completamente retenidas por los nuevos sorbentes. En schwertmannita, el intercambio entre sulfato y las distintas especies es capaz de afectar la estabilidad y aumentar la reactividad incrementando las tasas de transformación a goethita (Antelo et al., 2012). Para jarosita, la incorporación de *As* es capaz de aumentar las tasas de disolución (Kendall et al., 2013). Hacia el final de la experiencia, el incremento en la concentración de hierro y sulfato en solución a partir de schwertmannita indica la menor estabilidad de esta fase y el comienzo de los procesos de transformación y/o disolución. De existir una amplia disponibilidad de sulfato o *Fe(II)*, como la que ocurre por oxidación de sulfuros de hierro, la cinética de los procesos de transformación puede aumentar en varios ordenes de magnitud (Burton et al., 2008). En un escenario de completa saturación, la liberación de *Fe(III)* es capaz de actuar directamente sobre los sulfuros presentes en la zona primaria catalizando su disolución. Las bajas concentraciones de materia orgánica en el agua marina

(1-3 ppm CH₃O (Ogawa and Tanoue, 2003)) no permiten que la disolución reductiva sea un mecanismo eficiente en la liberación de *As* aunque se debe tener en consideración que en el medio costero la disponibilidad de materia orgánica suele ser mucho mayor a la que se encuentra en el océano (Rose and Waite, 2003) y que esta sería capaz de jugar un rol importante en la especificación y solubilidad del hierro. La presencia de DOM en los relaves saturados es capaz de cambiar la complejación del arsénico móvil e incluso elevar el rango de volatilización de la arsina (Mestrot et al., 2011).

En estos sistemas la cantidad de *As(III)* puede llegar a conformar el 19% del *As_{tot}* (Yusof et al., 1994), sin embargo, debido a su alta movilidad en medios de bajo pH la disponibilidad se limita principalmente al efecto que tienen los distintos procesos bioquímicos propios de la interfaz costera. En ambientes oxidantes, la formación de complejos superficiales con arsenito sería de mayor consideración solamente en el rango de pH circumneutral.

Para caracterizar mejor estos sistemas sería interesante:

- Contar con los difractogramas de los sorbentes luego de la saturación. De esta forma se podría establecer de mejor manera el efecto de la interacción con el medio marino al medir los cambios en las bandas de vibración de *As-O* y *O-H* sobre la estructura y complejos superficiales de cada fase (Jia et al., 2007). También se podría determinar la precipitación de compuestos como arsenato férrico.
- Considerar la estabilidad de los complejos que se forman sobre jarosita. Si bien, las bases termodinámicas actuales no permiten la modelación superficial para este sorbente sería importante tener en cuenta la estabilidad de los complejos que puede formar debido a la relativa abundancia de esta fase en

la zona de oxidación de los relaves costeros.

- Considerar la complexación superficial desde un enfoque multielemento. Estudios actuales apuntan a la modelación superficial considerando sistemas ternarios los que podrían explicar mejor la interdependencia en la co-adsorción y formación de complejos superficiales (Nelson et al., 2013).
- Tener en cuenta los efectos que produce la incorporación de distintos metales en la solubilidad de las fases.

En el medio costero, la estabilidad de los distintos óxidos debe ser considerada en su conjunto teniendo en cuenta variables como la interacción entre los complejos superficiales y los iones del medio, la cinética de transformación entre fases o los procesos de disolución.

REFERENCIAS

- Acero, P., Ayora, C., Torrento, C., y Nieto, J. (2006). The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16):4130–4139.
- Antelo, J., Fiol, S., Gondar, D., López, R., y Arce, F. (2012). Comparison of arsenate, chromate and molybdate binding on schwertmannite: Surface adsorption vs anion-exchange. *Journal of colloid and interface science*, 386(1):338–43.
- Attanandana, T. y Vacharotayan, S. (1986). Acid Sulfate Soils: Their Characteristics, Genesis, Amelioration and Utilization. *Southeast Asian Studies*, 24(2):154–180.
- Balistrieri, L. S. y Murray, J. W. (1981). The surface chemistry of goethite in major ion seawater. *American journal of science*, 281:788–806.
- Bea, S. a., Ayora, C., Carrera, J., Saaltink, M. W., y Dold, B. (2010). Geochemical and environmental controls on the genesis of soluble efflorescent salts in coastal mine tailings deposits: a discussion based on reactive transport modeling. *Journal of contaminant hydrology*, 111(1-4):65–82.
- Burd, B. J. (2002). Evaluation of mine tailings effects on a benthic marine infaunal community over 29 years. *Marine environmental research*, 53(5):481–519.
- Burton, E. D., Bush, R. T., Sullivan, L. A., y Mitchell, D. R. G. (2008). Schwertmannite transformation to goethite via the Fe(II) pathway: Reaction rates and implications for iron-sulfide formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(18):4551–4564.
- Caldeira, K. y Wickett, M. E. (2003). Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425(September):2003.

- Cornell, R. y Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*.
- Crites, R. W., Dombeck, G. D., Watson, R. C., y Williams, C. R. (1997). Removal of Metals and Ammonia in Constructed Wetlands All use subject to JSTOR Terms and Conditions Removal of metals constructed and ammonia in wetlands. *Water Environment Research*, 69(2):132–135.
- Cudennec, Y. y Lecerf, a. (2006). The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(3):716–722.
- Das, S., Hendry, M. J., y Essilfie-Dughan, J. (2011). Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature. *Environmental science & technology*, 45(1):268–75.
- Davidson, L. E., Shaw, S., y Benning, L. G. (2008). The kinetics and mechanisms of schwertmannite transformation to goethite and hematite under alkaline conditions. *American Mineralogist*, 93(8-9):1326–1337.
- Djafer, M., Khandal, R., y Terce, M. (1991). Interactions between different anions and the goethite surface as seen by different methods. *Colloids and Surfaces*, 54:209–218.
- Dold, B. (2006). Element flows associated with marine shore mine tailings deposits. *Environmental science & technology*, 40(3):752–8.
- Dold, B., Diaby, N., y Spangenberg, J. E. (2011). Remediation of a Marine Shore Tailings Deposit and the Importance of Water-Rock Interaction on Element Cycling in the Coastal Aquifer. *Environmental science & technology*.
- Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl, P., y Sparks, D. L. (1997). Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environmental Science & Technology*, 31(2):315–320.
- Ferguson, J. F. y Gavis, J. (1972). A REVIEW OF THE ARSENIC CYCLE IN NATURAL WATERS *. *Water Research*, 6:1259–1274.
- Finkelman, R. B., Belkin, H. E., y Zheng, B. (1999). Health impacts of domestic coal use in China. *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 96(March):3427–3431.

- Frau, F., Biddau, R., y Fanfani, L. (2008). Effect of major anions on arsenate desorption from ferrihydrite-bearing natural samples. *Applied Geochemistry*, 23(6):1451–1466.
- Fuller, C. C., Davis, J. A., y Waychunas, G. A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite : Part 2 . Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochemica et Cosmochimica*, 57:2271–2282.
- Gaviria, J. (2011). *Estabilidad de schwertmannita, ferrihidrita, goethita, jarosita en agua de mar y con arsénico co-precipitado y adsorbido*. PhD thesis, Universidad de Concepción.
- Goldberg, S. y Johnston, C. T. (2001). Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of colloid and interface science*, 234(1):204–216.
- Guan, X.-H., Wang, J., y Chusuei, C. C. (2008). Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: macroscopic and microscopic studies. *Journal of hazardous materials*, 156(1-3):178–85.
- Himiestra, T. y Van Riemsdijk, W. H. (1996). A Surface Structural Approach to Ion Adsorption : The Charge Distribution (CD) Model. *Journal of colloid and interface science*, (0242):488–508.
- Jain, A., Raven, K. P., y Loeppert, R. H. (1999). Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite : Surface Charge Reduction and Net OH - Release Stoichiometry. *Environ. Sci. Technol*, 33(409):1179–1184.
- Jevrejeva, S., Moore, J., y Grinsted, A. (2012). Sea level projections to AD2500 with a new generation of climate change scenarios. *Global and Planetary Change*, 80-81:14–20.
- Johnston, S., Keene, A., Bush, R., Burton, E., y Sullivan, L. (2010a). Remediating coastal acid sulfate soils by tidal inundation : geochemical hysteresis of iron. In *19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World.*, number August, pages 108–111.
- Johnston, S. G., Keene, A. F., Burton, E. D., Bush, R. T., Sullivan, L. a., McElnea, A., Ahern, C. R., Smith, C. D., Powell, B., y Hocking, R. K. (2010b). Arsenic mobilization in a seawater inundated acid sulfate soil. *Environmental science & technology*, 44(6):1968–73.

- Kendall, M. R., Madden, A. S., Elwood Madden, M. E., y Hu, Q. (2013). Effects of arsenic incorporation on jarosite dissolution rates and reaction products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Knorr, K.-H. y Blodau, C. (2007). Controls on schwertmannite transformation rates and products. *Applied Geochemistry*, 22(9):2006–2015.
- Kosmulski, M. (2011). The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *Journal of colloid and interface science*, 353(1):1–15.
- Kosmulski, M., Durand-Vidal, S., Maczka, E., y Rosenholm, J. B. (2004). Morphology of synthetic goethite particles. *Journal of colloid and interface science*, 271(2):261–9.
- Lee, M. R., Correa, J. a., y Seed, R. (2006). A sediment quality triad assessment of the impact of copper mine tailings disposal on the littoral sedimentary environment in the Atacama region of northern Chile. *Marine pollution bulletin*, 52(11):1389–95.
- Liao, Y., Liang, J., y Zhou, L. (2011). Adsorptive removal of As(III) by biogenic schwertmannite from simulated As-contaminated groundwater. *Chemosphere*, 83(3):295–301.
- Ljung, K., Maley, F., Cook, A., y Weinstein, P. (2009). Acid sulfate soils and human health—a Millennium Ecosystem Assessment. *Environment international*, 35(8):1234–42.
- Loring, J. S., Sandström, M. H., Norén, K., y Persson, P. (2009). Rethinking arsenate coordination at the surface of goethite. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 15(20):5063–72.
- Luxton, T., Eick, M., y Rimstidt, D. (2008). The role of silicate in the adsorption/desorption of arsenite on goethite. *Chemical Geology*, 252(3-4):125–135.
- Maher, W. y Butler, E. (1988). Arsenic in the marine environment. *Applied Organometallic Chemistry*, 2(3):191–214.
- Manceau, A. (1995). The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)₆ edges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17):3647–3653.

- Manceau, A., Schlegel, M. L., Musso, M., Sole, V. A., Gauthier, C., Petit, P. E., y Trolard, F. (2000). Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochemica et Cosmochimica*, 64(21):3643–3661.
- Martinez-Sánchez, M., Navarro, M., Perezsirvent, C., Marimon, J., Vidal, J., Garcialorenzo, M., y Bech, J. (2008). Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3):171–182.
- Nelson, H., Sjöberg, S., y Lövgren, L. (2013). Surface complexation modelling of arsenate and copper adsorbed at the goethite/ water interface. *Applied Geochemistry*.
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., Ptacek, C. J., y Blowes, D. W. (2000). Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science & Technology*, 34(2):254–258.
- Ogawa, H. y Tanoue, E. (2003). Dissolved Organic Matter in Oceanic Waters. *Journal of Oceanography*, 59:129–147.
- Paikaray, S., Göttlicher, J., y Peiffer, S. (2011). Removal of As(III) from acidic waters using schwertmannite: Surface speciation and effect of synthesis pathway. *Chemical Geology*, 283(3-4):134–142.
- Poulton, S. W., Krom, M. D., y Raiswell, R. (2004). A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18):3703–3715.
- Regenspurg, S., Brand, A., y Peiffer, S. (2004). Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes 1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6):1185–1197.
- Regenspurg, S. y Peiffer, S. (2005). Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry*, 20(6):1226–1239.
- Rose, A. L. y Waite, T. (2003). Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters. *Marine Chemistry*, 84(1-2):85–103.
- Savage, K. S., Bird, D. K., y O'Day, P. a. (2005). Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chemical Geology*, 215(1-4):473–498.

- Schwertmann, U. y Cornell, R. M. (1993). *Iron Oxides in Laboratory*, volume 156.
- Schwertmann, U. y Fechter, H. (1982). The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate. *Clay minerals*, 17:471–476.
- Schwertmann, U. y Miinchen, T. U. (1991). Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and soil*, 130:1–25.
- Sharma, V. K. y Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment international*, 35(4):743–59.
- Sherman, D. M. y Randall, S. R. (2003). Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22):4223–4230.
- Smedley, P. y Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5):517–568.
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., y van Riemsdijk, W. H. (2006). Surface speciation of As(III) and As(V) in relation to charge distribution. *Journal of colloid and interface science*, 302(1):62–75.
- Subrt, J., Bohacek, J., Stengl, V., Grygar, T., y Bezdicka, P. (1999). Uniform particles with a large surface area formed by hydrolysis of Fe₂(SO₄)₃ with urea. *Materials Research Bulletin*, 34(6):905–914.
- Sun, X. y Doner, H. E. (1996). An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Science*, 161(12):865 – 872.
- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., y Davis, J. A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica*, 57:2251–2269.
- Welch, S. a., Kirste, D., Christy, A. G., Beavis, F. R., y Beavis, S. G. (2008). Jarosite dissolution II—Reaction kinetics, stoichiometry and acid flux. *Chemical Geology*, 254(1-2):73–86.
- Yusof, A. M., Ikhsan, Z. B., y Wood, A. (1994). The speciation of arsenic in seawater and marine species. *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 179(2):277–283.

- Zahari, S., Elwood Madden, M., Madden, A., y Rimstidt, J. (2012). Comparing Na-Jarosite and K-Jarosite dissolution rates to determine the effects of crystal chemistry on jarosite lifetimes. In *43rd Lunar and Planetary Science Conference (2012)*, pages 9–10.
- Zhang, Y. Y., Zhang, E. R., y Zhang, J. (2007). Modeling on adsorption–desorption of trace metals to suspended particle matter in the Changjiang Estuary. *Environmental Geology*, 53(8):1751–1766.
- Zhao, J., Huggins, F. E., Feng, Z., y Huffman, G. P. (1994). Ferrihydrite: Surface structure and its effects on phase transformation. *Clays and Clay Minerals*, 42(6):737–746.
- Zhu, J., Pigna, M., Cozzolino, V., Caporale, A. G., y Violante, A. (2011). Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite : Effect of organic and inorganic ligands. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2):564–571.
- Zygmunt, S., Polowczyk, I., Farbiszewska, T., y Farbiszewska-Kiczma, J. (2001). Adhesion of jarosite particles to the mineral surface. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej.*, 95:95–103.

Apéndice A

Tabla 2: Factor de corrección por evaporación para cada serie de datos.

Muestra	10	10	11	13	17	23	36	56	85	119	180	260	416	596
Ferr s	1	1	1	1	1	1	1	1.0411	1.0779	1.1212	1.2004	1.4216	2.0236	3.7384
Ferr a	1.0000	1.0027	1.0041	1.0070	1.0070	1.0215	1.0403	1.0692	1.1111	1.1602	1.2124	1.3993	2.1607	2.7952
Ferr c	0.9940	0.9940	0.9954	0.9981	1.0037	1.0120	1.0299	1.0575	1.0976	1.1445	1.2364	1.3479	1.9721	2.9839
Jr s	1.0097	1.0097	1.0110	1.0136	1.0188	1.0266	1.0436	1.0696	1.1074	1.1518	1.2296	1.3325	1.8864	2.4866
Jr a	1.0028	1.0028	1.0041	1.0068	1.0123	1.0204	1.0381	1.0652	1.1046	1.1507	1.2141	1.3667	2.0921	2.7952
Jr c	0.9876	0.9876	0.9891	0.9921	0.9982	1.0074	1.0272	1.0576	1.1018	1.1536	1.2484	1.3788	1.9035	3.5326
Ght s	0.9956	0.9956	0.9968	0.9992	1.0039	1.0111	1.0266	1.0504	1.0850	1.1256	1.2038	1.2896	1.8178	2.6066
Ght a	0.9923	0.9923	0.9937	0.9964	1.0020	1.0104	1.0284	1.0563	1.0966	1.1440	1.2210	1.3496	2.0750	2.7438
Ght c	0.9877	0.9877	0.9890	0.9916	0.9967	1.0045	1.0214	1.0473	1.0849	1.1290	1.2313	1.2999	1.8178	2.5037
Schw s	1.0099	1.0099	1.0111	1.0136	1.0185	1.0258	1.0418	1.0664	1.1020	1.1437	1.2227	1.3102	1.6617	2.6066
Schw a	1.0140	1.0140	1.0152	1.0175	1.0222	1.0291	1.0443	1.0675	1.1013	1.1409	1.2107	1.3239	1.9035	2.6409
Schw c	1.0310	1.0310	1.0321	1.0343	1.0387	1.0454	1.0598	1.0820	1.1141	1.1518	1.2158	1.3290	2.0407	3.0182

s: Sin arsénico

a: Con arsénico adsorbido

c: Con arsénico coprecipitado

Tabla 3: Ensayo de liberación en Ferrihidrita

Tipo de ensayo	Sin As						Con As coprecipitado						Con As adsorbido							
	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)
10	19.78	2.46	< 0.05	0.50	-	19.92	2.37	< 0.05	252.52	-	19.62	1.53	< 0.05	1227.00	-	19.62	1.53	< 0.05	1227.00	-
10	19.45	2.33	< 0.05	0.50	-	19.43	2.49	< 0.05	259.56	-	19.36	2.48	< 0.05	1555.80	-	19.36	2.48	< 0.05	1555.80	-
11	19.73	2.25	< 0.05	0.50	-	19.55	2.36	< 0.05	260.20	-	19.72	2.29	< 0.05	1532.72	-	19.72	2.29	< 0.05	1532.72	-
13	19.55	2.35	< 0.05	0.50	-	19.94	2.36	< 0.05	258.48	-	19.73	2.30	< 0.05	1366.43	-	19.73	2.30	< 0.05	1366.43	-
17	19.41	2.45	< 0.05	0.50	-	19.65	2.24	< 0.05	263.03	-	19.80	2.25	< 0.05	1253.95	-	19.80	2.25	< 0.05	1253.95	-
23	21.74	2.39	< 0.05	5.00	-	19.37	2.47	< 0.05	224.32	-	19.63	2.47	< 0.05	1087.62	-	19.63	2.47	< 0.05	1087.62	-
36	20.65	2.35	< 0.05	2.00	-	19.08	2.31	< 0.05	226.24	-	19.44	2.26	< 0.05	949.73	-	19.44	2.26	< 0.05	949.73	-
56	19.56	2.22	< 0.05	2.21	-	19.09	2.06	< 0.05	216.54	-	19.58	2.28	< 0.05	849.23	-	19.58	2.28	< 0.05	849.23	-
85	19.45	2.63	< 0.05	7.98	-	19.63	2.57	< 0.05	188.60	-	18.93	2.51	< 0.05	836.11	-	18.93	2.51	< 0.05	836.11	-
119	19.46	2.32	< 0.05	-	-	19.12	2.17	< 0.05	187.85	-	19.39	2.46	< 0.05	692.12	-	19.39	2.46	< 0.05	692.12	-
180	19.50	2.24	< 0.05	0.67	-	19.50	2.63	< 0.05	172.85	-	19.50	2.44	< 0.05	692.83	-	19.50	2.44	< 0.05	692.83	-
260	19.50	2.39	< 0.05	0.58	-	19.50	2.34	< 0.05	177.74	-	19.50	2.55	< 0.05	682.49	-	19.50	2.55	< 0.05	682.49	-
416	19.50	2.14	< 0.05	0.62	-	19.50	2.75	< 0.05	118.23	-	19.50	2.11	< 0.05	307.72	-	19.50	2.11	< 0.05	307.72	-
596	19.50	2.43	< 0.05	0.23	-	19.50	2.72	< 0.05	76.43	-	19.50	2.34	< 0.05	273.05	-	19.50	2.34	< 0.05	273.05	-

Tabla 4: Ensayo de liberación en Schwertmannita

Tipo de ensayo	Sin As						Con As coprecipitado						Con As adsorbido							
	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)
10	19.73	2.31	< 0.05	0.50	-	21.29	2.50	< 0.05	0.48	-	19.64	2.65	< 0.05	0.49	-	19.64	2.65	< 0.05	0.49	-
10	19.51	2.76	< 0.05	0.50	-	20.00	2.40	< 0.05	0.48	-	20.28	2.42	< 0.05	0.49	-	20.28	2.42	< 0.05	0.49	-
11	19.73	2.62	< 0.05	0.49	-	19.68	2.27	< 0.05	1.65	-	19.94	2.52	< 0.05	0.49	-	19.94	2.52	< 0.05	0.49	-
13	19.92	2.38	< 0.05	0.49	-	18.93	2.43	< 0.05	0.48	-	19.12	2.48	< 0.05	0.49	-	19.12	2.48	< 0.05	0.49	-
17	19.35	2.52	< 0.05	0.49	-	19.21	2.38	< 0.05	0.48	-	18.96	2.40	< 0.05	3.13	-	18.96	2.40	< 0.05	3.13	-
23	19.09	2.70	< 0.05	0.49	-	19.05	2.64	0.420	9.47	X	19.16	2.43	< 0.05	2.43	-	19.16	2.43	< 0.05	2.43	-
36	19.15	2.56	< 0.05	0.48	-	18.96	2.45	0.135	1.51	0.0083	20.30	2.50	0.961	7.47	0.0058	20.30	2.50	0.961	7.47	0.0058
56	19.23	2.55	0.161	0.47	0.0022	19.13	2.49	0.166	0.46	0.0021	19.10	2.77	< 0.05	1.12	-	19.10	2.77	< 0.05	1.12	-
85	19.33	2.54	0.237	0.45	0.0014	19.15	2.69	0.180	1.44	0.0059	19.22	2.21	< 0.05	1.82	-	19.22	2.21	< 0.05	1.82	-
119	19.99	2.24	0.200	1.14	0.0042	19.36	2.51	0.267	0.43	0.0012	19.03	2.69	< 0.05	1.75	-	19.03	2.69	< 0.05	1.75	-
180	19.50	2.64	0.200	0.89	0.0033	19.50	2.93	0.263	1.36	0.0038	19.50	2.76	< 0.05	2.95	-	19.50	2.76	< 0.05	2.95	-
260	19.50	2.68	0.262	7.39	-	19.50	2.75	0.288	2.11	0.0054	19.50	2.70	< 0.05	1.85	-	19.50	2.70	< 0.05	1.85	-
416	19.50	2.49	0.202	2.22	0.0081	19.50	2.29	0.334	3.03	0.0067	19.50	2.20	< 0.05	2.05	-	19.50	2.20	< 0.05	2.05	-
596	19.50	2.35	0.100	1.72	0.0128	19.50	2.39	0.420	1.78	0.0032	19.50	2.32	< 0.05	1.25	-	19.50	2.32	< 0.05	1.25	-

Tabla 5: Ensayo de liberación en Goetita

Tipo de ensayo	Sin As						Con As coprecipitado						Con As adsorbido							
	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)
10	19.54	2.38	< 0.05	0.50	-	18.97	2.97	< 0.05	53.66	-	19.63	2.20	< 0.05	6571.93	-	19.63	2.20	< 0.05	6571.93	-
10	19.44	2.37	< 0.05	0.50	-	19.59	2.47	< 0.05	53.46	-	19.87	2.41	< 0.05	9377.68	-	19.87	2.41	< 0.05	9377.68	-
11	19.44	2.14	< 0.05	0.50	-	19.54	2.35	< 0.05	53.09	-	19.60	2.19	< 0.05	15403.81	-	19.60	2.19	< 0.05	15403.81	-
13	19.30	2.35	< 0.05	0.50	-	19.44	2.62	< 0.05	51.13	-	19.25	2.39	< 0.05	19721.41	-	19.25	2.39	< 0.05	19721.41	-
17	20.28	2.20	< 0.05	0.50	-	19.44	2.48	< 0.05	47.15	-	19.28	2.44	< 0.05	20619.76	-	19.28	2.44	< 0.05	20619.76	-
23	19.27	2.20	< 0.05	0.49	-	19.39	3.19	< 0.05	47.88	-	19.25	2.43	< 0.05	25776.22	-	19.25	2.43	< 0.05	25776.22	-
36	19.35	2.14	< 0.05	0.49	-	19.97	2.48	< 0.05	47.68	-	19.53	2.03	< 0.05	24872.62	-	19.53	2.03	< 0.05	24872.62	-
56	19.33	2.19	< 0.05	0.48	-	19.71	2.18	< 0.05	49.75	-	19.99	2.42	< 0.05	22993.90	-	19.99	2.42	< 0.05	22993.90	-
85	19.33	2.29	< 0.05	0.46	-	19.65	2.37	< 0.05	48.11	-	19.19	2.20	< 0.05	23999.67	-	19.19	2.20	< 0.05	23999.67	-
119	19.71	2.51	< 0.05	1.15	-	19.09	2.27	< 0.05	49.78	-	19.40	2.52	< 0.05	21833.61	-	19.40	2.52	< 0.05	21833.61	-
180	19.50	2.69	< 0.05	3.18	-	19.50	2.53	0.142	49.84	0.2601	19.50	2.77	0.077	22775.57	218.3410	19.50	2.77	0.077	22775.57	218.3410
260	19.50	2.62	< 0.05	5.92	-	19.50	2.60	0.140	43.43	0.2296	19.50	2.57	< 0.05	19577.87	-	19.50	2.57	< 0.05	19577.87	-
416	19.50	2.07	0.084	1.11	0.0098	19.50	2.26	0.078	34.39	0.3295	19.50	2.26	< 0.05	15626.81	-	19.50	2.26	< 0.05	15626.81	-
596	19.50	2.34	0.202	2.34	0.0086	19.50	2.22	0.089	27.34	0.2280	19.50	2.56	1.193	13043.46	8.1202	19.50	2.56	1.193	13043.46	8.1202

Tabla 6: Ensayo de liberación en Jarosita

Tipo de ensayo	Sin As						Con As coprecipitado						Con As adsorbido							
	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)	Cl (g/lt)	SO ₄ (g/lt)	Fe (ppm)	As (ppb)	As/Fe (mol/mol)
10	19.63	2.68	< 0.05	0.50	-	19.80	1.84	< 0.05	4.46	-	19.93	2.18	< 0.05	261.27	-	19.93	2.18	< 0.05	261.27	-
10	19.36	2.44	< 0.05	0.50	-	19.77	2.60	< 0.05	5.97	-	19.64	2.31	< 0.05	361.99	-	19.64	2.31	< 0.05	361.99	-
11	19.34	2.19	< 0.05	0.49	-	19.66	2.70	< 0.05	5.06	-	19.23	2.39	< 0.05	441.19	-	19.23	2.39	< 0.05	441.19	-
13	19.43	2.27	< 0.05	0.49	-	19.68	2.52	< 0.05	6.75	-	19.42	2.46	< 0.05	532.38	-	19.42	2.46	< 0.05	532.38	-
17	19.69	2.40	< 0.05	0.49	-	19.45	2.46	< 0.05	7.01	-	19.68	2.43	< 0.05	743.85	-	19.68	2.43	< 0.05	743.85	-
23	19.67	2.56	< 0.05	0.49	-	19.34	2.40	< 0.05	7.15	-	19.79	2.48	< 0.05	999.61	-	19.79	2.48	< 0.05	999.61	-
36	19.35	2.39	< 0.05	0.48	-	19.24	2.61	< 0.05	5.26	-	19.45	2.43	< 0.05	1036.51	-	19.45	2.43	< 0.05	1036.51	-
56	19.35	2.37	< 0.05	5.05	-	19.29	2.54	< 0.05	5.29	-	19.34	2.45	< 0.05	1607.21	-	19.34	2.45	< 0.05	1607.21	-
85	19.58	2.33	< 0.05	0.45	-	19.26	2.45	< 0.05	5.17	-	19.21	2.52	< 0.05	1798.84	-	19.21	2.52	< 0.05	1798.84	-
119	19.68	2.72	< 0.05	0.43	-	19.36	2.55	< 0.05	5.20	-	19.28	2.31	< 0.05	1653.78	-	19.28	2.31	< 0.05	1653.78	-
180	19.50	2.56	< 0.05	1.64	-	19.50	2.80	< 0.05	8.89	-	19.50	2.46	< 0.05	2100.73	-	19.50	2.46	< 0.05	2100.73	-
260	19.50	2.70	< 0.05	0.81	-	19.50	2.78	< 0.05	7.26	-	19.50	2.74	0.492	2968.23	4.4848	19.50	2.74	0.492	2968.23	4.4848
416	19.50	2.17	< 0.05	0.72	-	19.50	2.38	< 0.05	4.94	-	19.50	2.27	3.023	6451.62	1.5852	19.50	2.27	3.023	6451.62	1.5852
596	19.50	2.32	< 0.05	1.12	-	19.50	2.55	< 0.05	2.43	-	19.50	2.52	< 0.05	4757.85	-	19.50	2.52	< 0.05	4757.85	-

Tabla 7: Valor de pH durante ensayos de saturación en agua marina

<i>Ferrihidrita</i>													
Sin Arsénico													
Hora	0	24	48	72	120	168	192	336	504	648			
pH	7.2	6.4	7.65	7.95	7.69	7.68	7.32	7.86	7.33	7.38			
As Coprecipitado													
Hora	0	24	48	72	120	168	192	336	504	648			
pH	7.2	6.5	7.69	8.02	7.74	7.78	7.57	7.92	7.52	7.3			
As Adsorbido													
Hora	0	24	48	96	144	168	312	480	648				
pH	7.2	7.73	8.06	7.8	7.87	7.65	7.94	7.54	7.52				
<i>Schwertmannita</i>													
Sin Arsénico													
Hora	0	24	72	96	120	192	216	240	288	336	360	504	672
pH	7.2	5.21	3.64	3.3	3.6	3.6	3.64	3.6	3.55	3.58	3.51	3.48	3.59
As Coprecipitado													
Hora	0	48	72	96	168	192	216	264	312	336	480	648	
pH	7.2	4.6	3.63	3.85	3.74	3.9	3.82	3.78	3.79	3.74	3.68	3.54	
As Adsorbido													
Hora	0	24	48	96	144	168	312	480	648				
pH	7.2	4.06	4.25	4.24	4.2	4.19	4.19	4.1	4.1				
<i>Jarosita</i>													
Sin Arsénico													
Hora	0	24	72	96	120	192	216	240	288	336	360	504	672
pH	7.2	7.85	6.87	8.05	8.03	6.82	7.57	7.9	7.77	7.61	7.41	5.36	5.9
As Coprecipitado													
Hora	0	48	72	96	168	192	216	264	312	336	480	648	
pH	7.2	7.99	8.28	8.19	6.88	7.25	7.9	7.9	7.71	7.71	7.54	7	
As Adsorbido													
Hora	0	24	48	96	144	168	312	480	648				
pH	7.2	7.6	7.96	8.04	7.86	7.81	7.72	7.56	7.5				
<i>Goethita</i>													
Sin Arsénico													
Hora	0	24	72	96	120	192	216	240	288	336	360	504	672
pH	7.2	6.83	5.72	8.24	8.13	7.16	6.76	7.96	7.74	7.74	7.67	7.8	7.27
As Coprecipitado													
Hora	0	48	72	96	168	192	216	264	312	336	480	648	
pH	7.2	7.98	8.19	8.11	7.12	6.7	8	7.82	7.82	7.74	7.92	7.66	
As Adsorbido													
Hora	0	24	48	96	144	168	312	480	648				
pH	7.2	7.3	8.05	7.97	7.97	7.93	8.2	7.78	7.7				

Apéndice B

Estabilidad y desorción de arsénico en (hidro)óxidos de hierro en agua marina

Autor^a, Autor^b

^aInstituto de Geología Económica Aplicada (GEA), Universidad de Concepción, Víctor Lamas 1290, 4070386

^bDepartamento de Geología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile

Abstract

La acidificación y el constante aumento en el nivel de los océanos producto del cambio climático son factores capaces de instaurar cambios en las condiciones geoquímicas de los sistemas costeros. En estos ambientes, la movilidad y el transporte de contaminantes es controlado por la capacidad de adsorción y estabilidad de (hidro)óxidos de hierro. Se investigó la retención de arsénico en sorbentes comunes presentes en la zona de oxidación de desechos mineros y suelos sulfatados ácidos (*ferrihidrita*, *schwertmannita*, *jarosita*, *goethita*) con el fin de determinar la estabilidad y el transporte de As bajo un escenario de completa saturación en agua marina. Síntesis y muestras naturales con As coprecipitado y adsorbido fueron expuestas al medio marino durante 25 días registrando la liberación de As mediante lectura por AAS. La mayor retención en las fases con As coprecipitado en relación a las fases con el metaloide adsorbido dan cuenta de la distinta cinética entre los procesos de difusión e intercambio superficial. Las síntesis de ferrihidrita y schwertmannita fueron capaces de retener cerca del 99% del As incorporado aunque en el caso de schwertmannita la estabilidad depende de su potencial buffer el cual mantiene el pH del sistema en torno a valores ácidos. Por otro lado, la mayor liberación que se produce a partir de las síntesis con arsénico adsorbido de goethita (~ 20%) y jarosita (~ 45%) puede ser entendida en base a la competencia iónica con las especies del electrolito debido a la gran diferencia de carga que genera un bajo PZC y al cambio de estabilidad en la complejación superficial entre las condiciones de síntesis y el medio natural.

Keywords: óxidos de hierro, arsénico, desorción, agua marina

1. Introducción

El arsénico es uno de los contaminantes inorgánicos de mayor toxicidad dentro de los sistemas acuáticos (Zhao et al., 2011). Su fuente es principalmente geogénica ingresando al medio a través de emisiones volcánicas, sistemas hidrotermales (Halim et al., 2009) o por la erosión de minerales. Aunque el aporte de fuentes antropogénicas (minería, uso de combustibles fósiles) es ordenes de magnitud inferior al de las fuentes naturales, estos pueden llegar a tener un fuerte impacto al generar episodios locales de contaminación (Halim et al., 2009). Tres mecanismos explican mayormente la movilidad de As en medios naturales (Kao et al., 2011): (1) Oxidación de sulfuros de arsénico, (2) desorción competitiva y (3) disolución reductiva de hidróxidos de hierro. A pesar de que cada uno de ellos ha sido abordado ampliamente en la literatura bajo diversas condiciones experimentales aún no se tiene total certeza sobre como se llevan a cabo estos procesos en algunos ambientes geológicos.

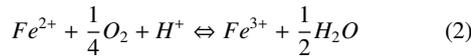
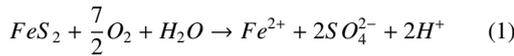
Se espera que dentro de las consecuencias del cambio climático hacia fines del siglo XXI el nivel de los océanos aumente en hasta 1.1 m sobre su nivel actual

(Jevrejeva et al., 2012). Adicionalmente, la creciente adsorción de CO₂ en la superficie oceánica reduciría el pH del agua marina desde el actual 8.25 a 7.85 a fines de siglo y hasta 7.55 para el año 2300 (Caldeira and Wickett, 2003). Variaciones de este orden son capaces de implementar un nuevo contexto fisicoquímico en la zona de oxidación de desechos mineros y suelos sulfatados ácidos cercanos a la línea de costa en donde la estabilidad de óxidos e hidróxidos de hierro saturados en agua marina no se encontraría completamente determinada. En el siguiente trabajo, la síntesis y posterior saturación en agua marina de sorbentes comunes en la zona de oxidación de los desechos mineros busca determinar la estabilidad y movilidad que tendría el As en este tipo de ambientes.

1.1. (Hidro)óxidos de hierro

Los (hidro)óxidos de hierro se comportan como excelentes sorbentes para una variedad de contaminantes en los ambientes geológicos. Han sido ampliamente utilizados en la extracción de metales pesados desde afluentes naturales (Wang and Mulligan, 2006) e industriales (Mohan and Pittman, 2007) lo que

ha generado un gran interés y una variedad de estudios respecto a los mecanismos de captación superficial en estas fases minerales (Gao and Mucci, 2003; Zhang and Selim, 2005; Lakshmipathiraj et al., 2006; Luengo et al., 2007; Mamindy-Pajany et al., 2009). Resultan comunes en ambientes con alta disponibilidad de sulfuros metálicos expuestos a condiciones oxidantes como ocurre en suelos sulfatados ácidos o en la zona de oxidación de desechos mineros (Dold, 2006). En estos sistemas, la oxidación de los sulfuros primarios es capaz de liberar grandes cantidades de ácido sulfúrico, sulfato, $Fe(II)$ y otros metales (Ec.1) (Bigham and Nordstrom, 2000). De manera natural o por catalísis de bacterias acidófilas (e.g. *Acidithiobacillus ferrooxidans*) el incremento en la oxidación de ferroso a férrico (Ec.2) resulta en la precipitación de distintas fases minerales según el pH y la composición de la fase acuosa.



A pH circumneutral ferrihidrita ($5Fe_2O_3 \cdot 9(H_2O)$) es comunmente el primer precipitado que resulta de la hidrólisis de soluciones férricas (Schwertmann and Cornell, 1993). De naturaleza metaestable es capaz de transformar hacia fases cristalinas de mayor equilibrio termodinámico como hematita (Fe_2O_3) o goethita ($\alpha-FeOOH$)¹ (Cudennec and Lecerf, 2006). Cuando el pH es lo suficientemente ácido y existe una elevada concentración de sulfato, jarosita ($(Na, K, H_3O)[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$) y schwertmannita ($Fe_{16}O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2$) precipitan como fases dominantes (Dold and Fontboté, 2001). Se estima que entre pH 3 y 4 schwertmannita es quizás la fase más abundante en precipitar a partir de afluentes ácidos (Bigham et al., 1996) (Figura 1).

En el medio natural los procesos reductivos son los que comunmente controlan la solubilidad de los óxidos de hierro. Esto ocurre cuando se produce la interacción entre especies disueltas como H^+ , OH y otros iones metálicos con los grupos hidróxilos presentes en la superficie de los óxidos (Zinder et al., 1986; Stumm, 1992). La adsorción y formación de complejos superficiales con las especies reductoras es una reacción que genera una transferencia de electrones reduciendo el $Fe(III)$ a $Fe(II)$ (Zinder et al., 1986). Los enlaces de $Fe(II)$ resultan más débiles facilitando la disolución y liberación de especies desde la superficie de los óxidos. En Alberta (Canadá) la

¹ Solubilidad: Ferrihidrita (pK = 37-39); Goethita y Hematita (pKs = 40-44)

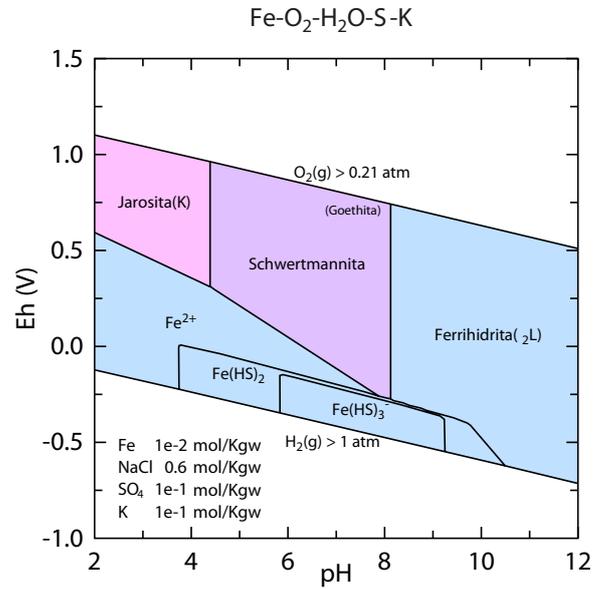


Figure 1: Diagrama Eh-pH para el sistema $Fe - S - K - H_2O$

actividad microbial en suelos sulfatados ácidos libera importantes cantidades de As cuando el Eh cae bajo el límite de +100 mV (Bennett and Dudas, 2003).

1.2. Arsénico en medio marino

En agua marina la concentración de arsénico se mantiene en torno a los 2 ppb (Sharma and Sohn, 2009). Se presenta mayormente como arsenato ($As(V)$) aunque en sistemas afectados por la acción antropogénica la concentración de arsenito ($As(III)$) puede llegar incluso al 19% del As_{total} (Yusof et al., 1994). La especiación en ambientes oxidantes predomina bajo la forma $HAsO_4^{2-}$ (Figura 2) mientras que en condiciones reductoras la concentración de las especies $HAsO_4^{2-}$ y H_3AsO_3 llega a resultar similar. La actividad biológica juega un papel importante en la especiación marina reduciendo el arsenato a arsenito dada la baja estabilidad termodinámica de este último en ambientes oxidantes ($As(III)/As(V) \approx 10^{-26}$) (Maher and Butler, 1988), también tiene un rol en la formación de ácidos monometilarsónico $CH_3AsO(OH)_2$ y dimetilarsínico $(CH_3)_2As(OH)$, sin embargo, la concentración de estas especies es mucho menor que las especies inorgánicas.

1.3. Arsénico en (hidro)óxidos de hierro

Cuando el arsénico se encuentra presente durante la hidrólisis de $Fe(III)$ este puede coprecipitar formando fases minerales con arsénico incorporado en su estructura o adsorber en forma de complejos superficiales (Fuller et al., 1993). En su estado de ox-

idación +5 el arsénico tiende a adsorber como complejo de esfera externa en la superficie de los óxidos de hierro (Sun and Doner, 1996) mientras que en su estado +3 se ha registrado que puede formar tanto complejos de esfera interna (Sun and Doner, 1996; Goldberg and Johnston, 2001) como de esfera externa (Goldberg and Johnston, 2001). Distintos trabajos utilizando espectroscopía EXAFS y FTIR han intentado establecer las posibles estructuras que forma el As en la superficie de los óxidos de hierro sin llegar a un consenso definitivo hasta la fecha. Algunos autores establecen que los complejos bidentatos binucleares son los más probables debido a su alta estabilidad termodinámica (Sherman and Randall, 2003; Stachowicz et al., 2006; Manceau, 1995). Por otro lado, se postula que los complejos que forma el As en la superficie de goethita serían exclusivamente del tipo monodentato (Loring et al., 2009) y que cuando la carga adsorbente es mayor o el pH es mayor a 6 forma exclusivamente especies bidentatas binucleares (Waychunas et al., 1993; Manceau, 1995; Guan et al., 2008). Waychunas et al. (1993) establece que debido a restricciones termodinámicas sólo existe una baja probabilidad de formación de complejos monodentatos y bidentatos mononucleares por lo que el peak asignado a estos complejos debería corresponder a las estructuras *As-O-O-As* (Figura 3).

Especies afines con el As pueden competir por las vacancias generando una restricción en la adsorción del metaloide. Estudios en ferrihidrita indican que el alcance de la adsorción es afectado mediante competencia iónica principalmente por $PO_4 \gg$ Ligandos orgánicos $> SO_4$ (Zhu et al., 2011). Cuando el As se encuentra inserto en los óxidos de hierro la liberación en el largo plazo es controlada por procesos de difusión, transformación y crecimiento cristalino (Fuller et al., 1993).

1.4. Relaves costeros

La deposición de relaves en bahías y en la línea de costa ha sido una práctica ampliamente utilizada en el pasado y que aún se sigue implementando en lugares como Nueva Guinea e Indonesia. El fin de esta metodología es mantener a los sulfuros primarios (principalmente pirita) en un ambiente reductor con la finalidad de prevenir su oxidación y la liberación de especies contaminantes. Al representar un posible riesgo a los ecosistemas marinos uno de los principales desafíos en esta materia consiste en determinar la estabilidad geoquímica y el potencial contaminante de los desechos en el medio saturado (Ellis et al., 1995). Tanto en el sistema subaéreo (Asta et al., 2010) como en el medio marino (Turekian, 1977) la adsorción de SO_4 y metales(oides) (eg. *Fe, As, Co, Ni,*

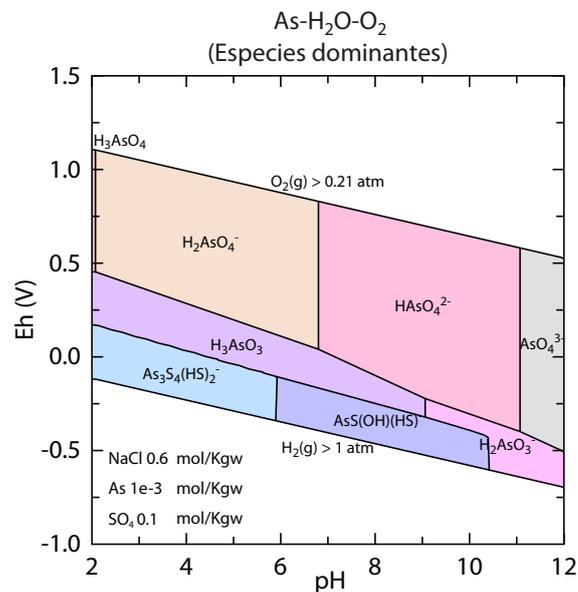


Figure 2: Especiación de As en agua marina superficial

Cu, Pb, Mn) en oxihidróxidos y oxihydroxisulfatos de hierro ha demostrado ser el proceso bajo el cual se regula la movilidad y el transporte de contaminantes en estos sistemas. En Chañaral (Chile) cerca de 220 Mt de relaves rellenan la bahía homónima cubriendo una superficie de $\approx 4 \text{ Km}^2$. Dold (2006) señala la presencia de un horizonte de oxidación de espesor $> 1 \text{ m}$ con presencia importante de (hidr)óxidos de hierro y jarosita. La inestabilidad de las fases sorbentes producto de variaciones dentro del ciclo costero propician el transporte de *As* y *Mo* disueltos y de *Cu* y *Zn* en forma de complejos coloidales hacia el océano impactando la meiofauna al aumentar la biodisponibilidad de metales pesados (Lee and Correa, 2005) sin presentar mayor evidencia de recuperación en el habitat luego de 25 años del cese de la deposición (Lee et al., 2006). En período estival, las altas tasas de evaporación promueven el transporte capilar de *Cu* y *Zn* precipitando en forma de sales eflorescentes aumentando el riesgo de exposición para la ciudad de Chañaral (Dold, 2006). Experiencias de remediación han sido implementadas exitosamente en ambientes donde las características hidrológicas lo permiten (e.g. Bahía de Ité, Perú (Dold et al., 2011)).

2. Materiales y Método

Siguiendo distintas metodologías disponibles en la literatura se realizó la síntesis de los principales sorbentes presentes en la zona de oxidación de los desechos mineros (*ferrihidrita, schwertmannita, goethita,*

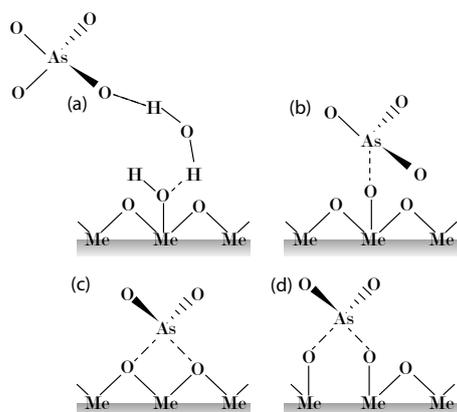


Figure 3: Arriba: Esquema de configuración molecular en la adsorción de arsénico. (a) Complejación superficial de esfera externa; (b) complejación mononuclear monodentata de esfera interna; (c) Complejación mononuclear bidentata de esfera interna y (d) Complejación binuclear bidentata de esfera externa. (Cornell and Schwertmann, 2003) Abajo: Representación molecular. ²C Enlace por esquinas entre tetraedros de AsO_4 y pares de octaedros de FeO_6 ; ²E - Enlace bidentato entre bordes de tetraedros de arsenato y bordes libres de FeO_6 ; ¹V - complejo monodentato entre esquinas de tetraedros AsO_4 y octaedros de FeO_6 . (Sherman and Randall, 2003)

jarosita). La incorporación de As en cada fase se realizó mediante coprecipitación y adsorción superficial. En el caso de la muestra de schwertmannita coprecipitada se optó por utilizar una muestra proveniente del drenaje ácido de la mina Monte Romero (Acero et al., 2006). La metodología utilizada para la obtención de cada precipitado así como el procedimiento en la adición de arsénico se presenta en la siguiente sección.

2.1. Ferrihidrita

Se adoptó la metodología del trabajo de Schwertmann and Cornell (1993) quienes disuelven 40 gr de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en agua destilada sometidos a agitación constante durante 30 minutos. El pH se regula mediante adición de KOH con el fin de mantener la neutralidad en el sistema. Luego la muestra se lava en agua bidestilada y es filtrada con membrana de celulosa de 0.45μ . Finalmente se somete a un proceso de secado a $35^\circ C$.

2.1.1. Síntesis con As coprecipitado

Se utiliza la misma síntesis descrita anteriormente añadiendo durante la etapa inicial 0.07 gr de AsO_3 y extendiendo el tiempo de agitación a 40 minutos.

2.1.2. Síntesis con As adsorbido

1.7 g de ferrihidrita se ponen en contacto con una solución de 20 ml de agua bidestilada con 0.1 g de AsO_3 aplicando vibración asistida durante 24 horas y manteniendo el pH en 5. El residuo es limpiado con agua bidestilada y dispuesto en un ciclo de secado a $35^\circ C$.

2.2. Schwertmannita

Se utiliza el método propuesto por Regenspurg et al. (2004). 10 gr de sulfato de hierro(II) se disuelven en agua destilada con agitación continua durante 1 hr. Se agrega peróxido de oxígeno para acelerar la oxidación de ferroso a férrico hasta que el color de la solución cambia a ocre oscuro (5 min) y luego se somete a agitación durante 1 hr. La muestra se mantiene sin agitación durante 1 día a pH constante de 2.4. Adicionalmente la muestra se lava con agua bidestilada y se filtra con una membrana de celulosa de 0.45μ , el secado es a $35^\circ C$.

2.2.1. Muestra con As coprecipitado

Se utiliza la muestra natural (SCH-1) que contiene 0.57% wt. de arsénico proveniente del drenaje ácido de la mina Monte Romero localizada en la Faja Pirita Ibérica, España (Acero et al., 2006). El difractograma de esta fase muestra un peak adicional en 4.2 \AA el cual indica presencia adicional de goethita.

2.2.2. Síntesis con As adsorbido

Esta preparación se realiza a partir de una solución de 15 ml de H_2AsO_4 de 1000 ppm y 5 ml de agua bidestilada. Para aumentar el pH se agregan 450μ l de NH_4OH . Posteriormente se incorporan 1.7 g de schwertmannita y se agita durante un período de 1 día. Para terminar la muestra es limpiada y secada a una temperatura de $35^\circ C$.

2.3. Jarosita

La síntesis de jarosita se basa en los trabajos de (Baron and Palmer, 1996; Drouet and Navrotsky, 2003; Dutrizac, 2004). Se comienza por calentar 100 ml de agua bidestilada hasta una temperatura entre 70 y $90^\circ C$ sometido a constante agitación, posteriormente se agregan 15 gr de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ agitando durante 5 minutos para luego añadir 5 gr de K_2SO_4 . Cuando el pH alcanza un valor de 1.3 se incorporan 5 ml de KOH y se mantiene en agitación durante 1

hr. Luego se vuelve a incorporar *KOH* (25 ml) hasta alcanzar un pH de 1.6 y que el color de la solución cambie de amarillo a ocre-marrón. Se mantiene por otras 5 horas en agitación para luego dejar reposar. El precipitado se lava con agua bidestilada y se filtra con membrana de 0.45 μ para luego ser secado durante 1 día a 110 °C.

2.3.1. Síntesis con *As* coprecipitado

Utilizando la misma metodología anterior, esta vez se agregan 15 ml de H_2AsO_4 1000 ppm antes de la incorporación de los primeros 5 ml de *KOH*. Se agita por una hora y se ajusta el pH a 1.6 al añadir 2 ml de *KOH*.

2.3.2. Síntesis con *As* adsorbido

Idem. a schwertmannita.

2.4. Goethita

Se consideró la síntesis de goethita propuesta por [Cornell and Schwertmann \(2003\)](#) quienes disuelven 13.9 gr de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en un litro de agua destilada aplicando burbujeo constante con N_2 durante 30 minutos, luego agregan 110 ml de $NaHCO_3$ y se reemplaza el N_2 por un flujo de aire de 30-40 ml/min. La solución se mantiene en agitación durante 2 días a pH neutro. Finalmente la muestra es lavada en agua bidestilada filtrando con membrana de 0.45 μ , el secado se lleva a cabo a 35 °C.

2.4.1. Síntesis con *As* coprecipitado

Utilizando la misma metodología pero antes de incorporar el flujo de aire se agregan 0.04 gr de *As(III)*, esto tuvo como resultado una oxidación más rápida lo que mantuvo el pH en 8 durante la coprecipitación.

2.4.2. Síntesis con *As* adsorbido

Idem. a ferrihidrita.

2.5. Incorporación de *As*

El grado de retención de *As* para cada uno de los óxidos sintetizados según el tipo de incorporación del metaloide se encuentra registrado en la Tabla 1.

2.6. Saturación en agua marina

La composición química del agua marina utilizada durante este trabajo fue analizada en el laboratorio químico del GEA² según métodos de titulación (Cl^-), turbidimetría (SO_4^{2-}) y lectura por AAS (*As* y *Fe*) (Tabla 2). Para el análisis de liberación 1.5 gr. de cada

Table 1: Adsorción de *As* en óxidos de hierro

Mineral		As% wt.	mol/gr	ppm
Schwertmannita	Coprecipitado	0.56	7.47e-05	21
	Adsorbido	0.81	1.08e-04	30.375
Ferrihidrita	Coprecipitado	2.97	3.96e-04	111.375
	Adsorbido	2.96	3.95e-04	111
Jarosita	Coprecipitado	0.16	2.14e-05	6
	Adsorbido	0.38	5.07e-05	14.25
Goethita	Coprecipitado	0.71	9.48e-05	26.625
	Adsorbido	3.34	4.46e-04	125.25

Table 2: Composición química del agua marina

	GEA	(Nordstrom et al., 1979)	(Turekian, 1968)
<i>Cl</i> (g/l)	19.5	19.353	19.4
<i>SO₄</i> (g/l)	2.6	2.712	2.58
<i>As</i> (ppb)	1.1	-	2.6
<i>Fe</i> (ppm)	< 0.008	0.002	0.0034

fase fueron saturadas en 400 ml de agua marina aplicando agitación asistida durante un período de 25 días (596 horas). El análisis de la fase acuosa se realizó mediante 14 extracciones (15 ml) de las cuales cerca del 40% tuvo lugar dentro de las primeras 24 horas por ser el período en el que se registra la mayor cinética ([Strawn and Sparks, 2001](#)). Las concentraciones de las especies liberadas se encuentran disponibles en las Tablas 3, 4, 5 y 6. El pH del sistema durante el período de análisis se encuentra en la Tabla 7.

3. Resultados

3.1. Caracterización de óxidos de hierro

Los distintos óxidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD) (35 kV, 15 mA) desde 20° a 100° 2θ usando un intervalo de 0.05° 2θ y un tiempo de conteo de 10 segundos tras lo que se confirmó la correcta síntesis bajo las metodologías utilizadas (Figura 4). La muestra natural de schwertmannita presentó peaks adicionales cerca de los 27° y 33° (4.2 Å, 2.34Å) identificados como presencia de goethita (Figura 5). En el caso de ferrihidrita se utilizó un método que durante la síntesis aumenta rápidamente el pH con motivo de evitar la precipitación de fases adicionales como hematita. Seguir esta metodología significó un escaso desarrollo de la estructura cristalina el cual se interpreta a partir del difractograma de ferrihidrita 2-line ([Schwertmann and Cornell, 1993](#)).

²Instituto de Geología Económica Aplicada UdeC

Table 3: Ensayo de liberación de As en Ferrihidrita

Tipo de ensayo	Sin As				Con As coprecipitado				Con As adsorbido			
	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)
Horas												
10	19.78	2.46	< 0.05	0.50	19.92	2.37	< 0.05	252.52	19.62	1.53	< 0.05	1227.00
10	19.45	2.33	< 0.05	0.50	19.43	2.49	< 0.05	259.56	19.36	2.48	< 0.05	1555.80
11	19.73	2.25	< 0.05	0.50	19.55	2.36	< 0.05	260.20	19.72	2.29	< 0.05	1532.72
13	19.55	2.35	< 0.05	0.50	19.94	2.36	< 0.05	258.48	19.73	2.30	< 0.05	1366.43
17	19.41	2.45	< 0.05	0.50	19.65	2.24	< 0.05	263.03	19.80	2.25	< 0.05	1253.95
23	21.74	2.39	< 0.05	5.00	19.37	2.47	< 0.05	224.32	19.63	2.47	< 0.05	1087.62
36	20.65	2.35	< 0.05	2.00	19.08	2.31	< 0.05	226.24	19.44	2.26	< 0.05	949.73
56	19.56	2.22	< 0.05	2.21	19.09	2.06	< 0.05	216.54	19.58	2.28	< 0.05	849.23
85	19.45	2.63	< 0.05	7.98	19.63	2.57	< 0.05	188.60	18.93	2.51	< 0.05	836.11
119	19.46	2.32	< 0.05	*	19.12	2.17	< 0.05	187.85	19.39	2.46	< 0.05	692.12
180	19.50	2.24	< 0.05	0.67	19.50	2.63	< 0.05	172.85	19.50	2.44	< 0.05	692.83
260	19.50	2.39	< 0.05	0.58	19.50	2.34	< 0.05	177.74	19.50	2.55	< 0.05	682.49
416	19.50	2.14	< 0.05	0.62	19.50	2.75	< 0.05	118.23	19.50	2.11	< 0.05	307.72
596	19.50	2.43	< 0.05	0.23	19.50	2.72	< 0.05	76.43	19.50	2.34	< 0.05	273.05

Table 4: Ensayo de liberación de As en Schwertmannita

Tipo de ensayo	Sin As				Con As coprecipitado				Con As adsorbido			
	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)
Horas												
10	19.73	2.31	< 0.05	0.50	21.29	2.50	< 0.05	0.48	19.64	2.65	< 0.05	0.49
10	19.51	2.76	< 0.05	0.50	20.00	2.40	< 0.05	0.48	20.28	2.42	< 0.05	0.49
11	19.73	2.62	< 0.05	0.49	19.68	2.27	< 0.05	1.65	19.94	2.52	< 0.05	0.49
13	19.92	2.38	< 0.05	0.49	18.93	2.43	< 0.05	0.48	19.12	2.48	< 0.05	0.49
17	19.35	2.52	< 0.05	0.49	19.21	2.38	< 0.05	0.48	18.96	2.40	< 0.05	3.13
23	19.09	2.70	< 0.05	0.49	19.05	2.64	0.420	9.47	19.16	2.43	< 0.05	2.43
36	19.15	2.56	< 0.05	0.48	18.96	2.45	0.135	1.51	20.30	2.50	0.961	7.47
56	19.23	2.55	0.161	0.47	19.13	2.49	0.166	0.46	19.10	2.77	< 0.05	1.12
85	19.33	2.54	0.237	0.45	19.15	2.69	0.180	1.44	19.22	2.21	< 0.05	1.82
119	19.99	2.24	0.200	1.14	19.36	2.51	0.267	0.43	19.03	2.69	< 0.05	1.75
180	19.50	2.64	0.200	0.89	19.50	2.93	0.263	1.36	19.50	2.76	< 0.05	2.95
260	19.50	2.68	0.262	7.39	19.50	2.75	0.288	2.11	19.50	2.70	< 0.05	1.85
416	19.50	2.49	0.202	2.22	19.50	2.29	0.334	3.03	19.50	2.20	< 0.05	2.05
596	19.50	2.35	0.100	1.72	19.50	2.39	0.420	1.78	19.50	2.32	< 0.05	1.25

Table 5: Ensayo de liberación de As en goethita

Tipo de ensayo	Sin As				Con As coprecipitado				Con As adsorbido			
	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)
10	19.54	2.38	< 0.05	0.50	18.97	2.97	< 0.05	53.66	19.63	2.20	< 0.05	6571.93
10	19.44	2.37	< 0.05	0.50	19.59	2.47	< 0.05	53.46	19.87	2.41	< 0.05	9377.68
11	19.44	2.14	< 0.05	0.50	19.54	2.35	< 0.05	53.09	19.60	2.19	< 0.05	15403.81
13	19.30	2.35	< 0.05	0.50	19.44	2.62	< 0.05	51.13	19.25	2.39	< 0.05	19721.41
17	20.28	2.20	< 0.05	0.50	19.44	2.48	< 0.05	47.15	19.28	2.44	< 0.05	20619.76
23	19.27	2.20	< 0.05	0.49	19.39	3.19	< 0.05	47.88	19.25	2.43	< 0.05	25776.22
36	19.35	2.14	< 0.05	0.49	19.97	2.48	< 0.05	47.68	19.53	2.03	< 0.05	24872.62
56	19.33	2.19	< 0.05	0.48	19.71	2.18	< 0.05	49.75	19.99	2.42	< 0.05	22993.90
85	19.33	2.29	< 0.05	0.46	19.65	2.37	< 0.05	48.11	19.19	2.20	< 0.05	23999.67
119	19.71	2.51	< 0.05	1.15	19.09	2.27	< 0.05	49.78	19.40	2.52	< 0.05	21833.61
180	19.50	2.69	< 0.05	3.18	19.50	2.53	0.142	49.84	19.50	2.77	0.077	22775.57
260	19.50	2.62	< 0.05	5.92	19.50	2.60	0.140	43.43	19.50	2.57	< 0.05	19577.87
416	19.50	2.07	0.084	1.11	19.50	2.26	0.078	34.39	19.50	2.26	< 0.05	15626.81
596	19.50	2.34	0.202	2.34	19.50	2.22	0.089	27.34	19.50	2.56	1.193	13043.46

Table 6: Ensayo de liberación de As en Jarosita

Tipo de ensayo	Sin As				Con As coprecipitado				Con As adsorbido			
	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)	Cl (g/lit)	SO ₄ (g/lit)	Fe (ppm)	As (ppb)
10	19.63	2.68	< 0.05	0.50	19.80	1.84	< 0.05	4.46	19.93	2.18	< 0.05	261.27
10	19.36	2.44	< 0.05	0.50	19.77	2.60	< 0.05	5.97	19.64	2.31	< 0.05	361.99
11	19.34	2.19	< 0.05	0.49	19.66	2.70	< 0.05	5.06	19.23	2.39	< 0.05	441.19
13	19.43	2.27	< 0.05	0.49	19.68	2.52	< 0.05	6.75	19.42	2.46	< 0.05	532.38
17	19.69	2.40	< 0.05	0.49	19.45	2.46	< 0.05	7.01	19.68	2.43	< 0.05	743.85
23	19.67	2.56	< 0.05	0.49	19.34	2.40	< 0.05	7.15	19.79	2.48	< 0.05	999.61
36	19.35	2.39	< 0.05	0.48	19.24	2.61	< 0.05	5.26	19.45	2.43	< 0.05	1036.51
56	19.35	2.37	< 0.05	5.05	19.29	2.54	< 0.05	5.29	19.34	2.45	< 0.05	1607.21
85	19.58	2.33	< 0.05	0.45	19.26	2.45	< 0.05	5.17	19.21	2.52	< 0.05	1798.84
119	19.68	2.72	< 0.05	0.43	19.36	2.55	< 0.05	5.20	19.28	2.31	< 0.05	1653.78
180	19.50	2.56	< 0.05	1.64	19.50	2.80	< 0.05	8.89	19.50	2.46	< 0.05	2100.73
260	19.50	2.70	< 0.05	0.81	19.50	2.78	< 0.05	7.26	19.50	2.74	0.492	2968.23
416	19.50	2.17	< 0.05	0.72	19.50	2.38	< 0.05	4.94	19.50	2.27	3.023	6451.62
596	19.50	2.32	< 0.05	1.12	19.50	2.55	< 0.05	2.43	19.50	2.52	< 0.05	4757.85

Table 7: Valor de pH durante ensayos de saturación en agua marina

<i>Ferrihidrita</i>													
Sin Arsénico													
Hora	0	24	48	72	120	168	192	336	504	648			
pH	7.2	6.4	7.65	7.95	7.69	7.68	7.32	7.86	7.33	7.38			
As Coprecipitado													
Hora	0	24	48	72	120	168	192	336	504	648			
pH	7.2	6.5	7.69	8.02	7.74	7.78	7.57	7.92	7.52	7.3			
As Adsorbido													
Hora	0	24	48	96	144	168	312	480	648				
pH	7.2	7.73	8.06	7.8	7.87	7.65	7.94	7.54	7.52				
<i>Schwertmannita</i>													
Sin Arsénico													
Hora	0	24	72	96	120	192	216	240	288	336	360	504	672
pH	7.2	5.21	3.64	3.3	3.6	3.6	3.64	3.6	3.55	3.58	3.51	3.48	3.59
As Coprecipitado													
Hora	0	48	72	96	168	192	216	264	312	336	480	648	
pH	7.2	4.6	3.63	3.85	3.74	3.9	3.82	3.78	3.79	3.74	3.68	3.54	
As Adsorbido													
Hora	0	24	48	96	144	168	312	480	648				
pH	7.2	4.06	4.25	4.24	4.2	4.19	4.19	4.1	4.1				
<i>Jarosita</i>													
Sin Arsénico													
Hora	0	24	72	96	120	192	216	240	288	336	360	504	672
pH	7.2	7.85	6.87	8.05	8.03	6.82	7.57	7.9	7.77	7.61	7.41	5.36	5.9
As Coprecipitado													
Hora	0	48	72	96	168	192	216	264	312	336	480	648	
pH	7.2	7.99	8.28	8.19	6.88	7.25	7.9	7.9	7.71	7.71	7.54	7	
As Adsorbido													
Hora	0	24	48	96	144	168	312	480	648				
pH	7.2	7.6	7.96	8.04	7.86	7.81	7.72	7.56	7.5				
<i>Goethita</i>													
Sin Arsénico													
Hora	0	24	72	96	120	192	216	240	288	336	360	504	672
pH	7.2	6.83	5.72	8.24	8.13	7.16	6.76	7.96	7.74	7.74	7.67	7.8	7.27
As Coprecipitado													
Hora	0	48	72	96	168	192	216	264	312	336	480	648	
pH	7.2	7.98	8.19	8.11	7.12	6.7	8	7.82	7.82	7.74	7.92	7.66	
As Adsorbido													
Hora	0	24	48	96	144	168	312	480	648				
pH	7.2	7.3	8.05	7.97	7.97	7.93	8.2	7.78	7.7				

Table 8: PZC para distintos óxidos de hierro

Mineral	PZC	Electrolito	Referencia
Ferrihidrita	7.8-8.7	0.01-0.5 KNO ₃	(Kosmulski, 2011)
Schwertmannita	6.6-7.2	-	(Regenspurg and Peiffer, 2005)
Goethita	7.5-9.4	0.001-0.1M NaCl	(Kosmulski, 2011)
Jarosita	3.9 - 5.7	-	(Zygmunt et al., 2001)

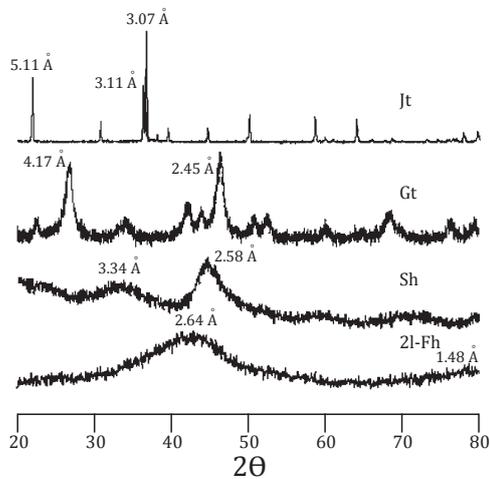


Figure 4: Difractograma síntesis

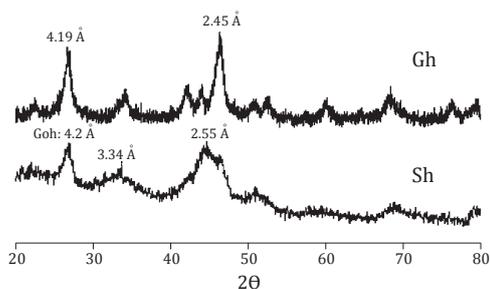


Figure 5: Difractograma síntesis As adsorbido

3.2. Estabilidad en medio marino

3.2.1. Síntesis con As coprecipitado

Ferrihidrita. Al ser sometida bajo el régimen del medio marino la liberación de *As* fue mayor durante las horas iniciales de la experiencia aunque sin reportar concentraciones importantes en relación a su capacidad total de carga (CTC) (223 ppb de *As* ~ 0.2% del CTC). Posteriormente el *As* soluble se reduce mediante 2 episodios a tasas de 2.71×10^{-6} y 7.00×10^{-7} mol/l/día hasta alcanzar una concentración de 76 ppb luego de 25 días del inicio de la experiencia (Figura 6). Las condiciones de síntesis de ferrihidrita incluyeron la adicción de 25 ml de KOH lo que mantuvo el pH del sistema en el rango neutro-alkalino. Bajo tal escenario se esperaría que la menor diferencia de carga entre el sorbente y el medio promoviera una menor retención superficial de *As* por lo que el alto nivel de carga que presenta la síntesis coprecipitada (3.95×10^{-4} mol/gr ~ 2.97% wt.) da cuenta de la importancia de los procesos de difusión en ferrihidrita y sólo una fracción del metaloide captado correspondería a adsorción superficial la que en tal caso se desarrollaría en la región

Table 9: Superficies específicas de distintos óxidos de hierro

Mineral	Area m^2/g	Referencia
Ferrihidrita	>200	(Zhao et al., 1994)
Ferrihidrita	347	(Das et al., 2011)
Ferrihidrita	200-600	(Schwertmann and Cornell, 1993)
Goethita	19	(Das et al., 2011)
Goethita	34	(Djafer et al., 1991)
Goethita	98	(Stachowicz et al., 2006)
Goethita	100-300	(Schwertmann and Cornell, 1993)
Jarosita	2,645	(Zahari et al., 2012)
Jarosita	5-20	(Subrt et al., 1999)
Schwertmannita	117.5	(Knorr and Blodau, 2007)
Schwertmannita	5.3 - 14.7 - 210	(Paikaray et al., 2011)
Schwertmannita	250	(Schwertmann and Cornell, 1993)

límite del punto de cero carga (PZC) para esta fase (Tabla 8).

Schwertmannita. Inmediatamente después de la saturación el carácter alcalino del agua marina propicia la mayor liberación de *As* dentro de esta experiencia al mismo tiempo que el pH del sistema se reduce hacia valores ácidos (pH 3.6 pasadas 72 horas). Luego de 56 horas de saturación la concentración de *As* soluble es incluso menor a la que presenta naturalmente el agua marina (~ 2 ppb). La rapidez y diferencia de carga entre el sorbente y el medio permite suponer que la disminución en la concentración responde a procesos de complejación superficial en schwertmannita. Se observa en la región de bajo pH un aumento en las concentraciones de hierro y sulfato ($Fe > 0.3$ ppm y $SO_4 > 2.6$ g/l) que no poseen mayor relación con la cantidad de *As* en solución. Esto podría indicar que fuera de la región de estabilidad de schwertmannita esta es capaz de disolver o transformarse parcialmente pero la diferencia de carga permite retener y/o readsorber los oxyaniones de mayor carga hasta que la reducción del área específica y la limitación de las vacancias de adsorción del oxi-hidroxisulfato lo permitan.

Goethita. Goethita demostró su eficiencia sorbente al retener más del 99.8% de su CTC luego de 25 días (Figura 7). La concentración del metaloide liberado se mantuvo durante toda la experiencia cercana a los 40 ppb registrandose la mayor liberación durante el inicio de la experiencia (53.66 ppb) y coincidente con un menor valor en el pH ~ 7.2. Desde la hora 50 a la hora 180 un descenso sostenido en el pH desde 8.19 hasta 6.7 marca el inicio de la liberación de *Fe* alcanzando un máximo de 0.142 ppm para luego descender a medida que el pH se estabiliza en torno a un valor cercano a 7.8. Luego de 18 días todos los tipos de síntesis mostraron una importante liberación de *Fe* la cual no presenta mayor relación con la concentración de *As*. El efecto de la competencia iónica con las especies del agua marina es capaz de reducir la tasa de reacción en

cerca de un 65-80 % en comparación a la tasa que se tiene bajo 0.1 mol/L NaCl, esto debido al bloqueo de los sitios disponibles para la complejación de los sulfuros (Poulton et al., 2004). En este escenario la liberación de *Fe* podría apuntar principalmente a un cambio en el producto de solubilidad (K_{sp}) el cual a pesar de ser extremadamente bajo para goethita es capaz de variar en razón de la madurez cristalina. Se ha establecido incluso que goethita con un bajo crecimiento puede presentar una solubilidad similar a la que tiene ferrihidrita (Schwertmann and Miinchen, 1991). Al utilizar la metodología de este trabajo y teniendo en cuenta el poco tiempo de envejecimiento de las muestras es posible que un mayor K_{sp} permitiera el debilitamiento de los enlaces de *Fe(III)*.

Jarosita. La síntesis de jarosita con *As* coprecipitado fue el sorbente que presentó una menor carga al incorporar menos del 0.16% wt. de *As* dentro de su estructura. Savage et al. (2005) determina que la incorporación de *As* en jarosita depende del balance de carga producto de la deficiencia de *Fe* en sitios octaédricos. Dada la naturaleza de la metodología es posible que la falta de envejecimiento en la muestra no permitiera la migración de *Fe* generando así una menor atracción hacia el metaloide. En el medio marino, jarosita liberó menos de 9 ppb de *As*, valor que a lo largo de la experiencia se redujo hasta una concentración similar a la del agua marina. La baja liberación puede ser entendida en base a la reducción en la solubilidad que produce la incorporación de *As* en la estructura de esta fase (Savage et al., 2005), por la protección que genera la desorción superficial de SO_4 y otros iones capaces de formar un residuo de *Fe-OOH* que cubre el precipitado reduciendo su tasa de reacción (Welch et al., 2008) o simplemente debido a la menor incorporación de *As* durante la síntesis.

3.2.2. Síntesis con *As* adsorbido

Ferrihidrita. En el medio marino reacciona instantáneamente liberando luego de 10 horas una cantidad de *As* cercana al 1.4% del CTC (1555 ppb) (Figura 6) la cual se reduce luego de 25 días a 273 ppb. Las concentraciones de *Fe* se mantienen siempre bajo el límite de detección puesto que cuando el pH se encuentra en la zona neutra las concentraciones de OH^- y H_3O^+ resultan insuficientes como para disolver ferrihidrita (Cudennec and Lecercf, 2006). La alta capacidad de carga en esta fase (2.96% wt. - 3.96×10^{-4} mol/gr) se entiende en parte por el gran desarrollo de área específica que según el tipo de síntesis puede variar desde los 200 hasta 600 m^2/g (Tabla 9). En este caso en particular se utilizó una metodología que fija el pH en 5 durante la adsorción, esta diferencia de

carga entre la superficie del hidróxido y la solución facilitaría la adsorción superficial hasta el valor registrado. Según el nivel de carga que adsorbe esta fase Jain et al. (1999) determina que la presencia de *As* es capaz de disminuir el PZC hasta 6.5 en presencia de 1 mmol/L de *As* lo que indicaría que el mecanismo de liberación del metaloide bajo este escenario corresponde principalmente al intercambio iónico con especies del electrolito. Una disminución del PZC en un orden similar ha sido registrado en muestras de ferrihidrita sintética con adsorción de *Si* (Schwertmann and Fechter, 1982). Dentro de los factores que explican la limitada desorción se encuentra el hecho de que el arsenato adsorbe sobre ferrihidrita mediante la formación de complejos bidentados de esfera interna los que resultan altamente estables bajo las condiciones de experimentación (Waychunas et al., 1993). Por otro lado, la transformación de ferrihidrita a fases como goethita o hematita también es capaz de liberar metales al reducir el área específica y las vacancias de adsorción pero estos procesos comunmente presentan una cinética menor de tal forma que no tendría mayores efectos sobre los resultados de este estudio. A pH 7 y 25 °C la transformación de ferrihidrita a fases más estables alcanza sólo el 1 % luego de 500 horas de exposición (Das et al., 2011).

Schwertmannita. Durante la experiencia schwertmannita demostró su capacidad buffer al reducir y mantener el pH en torno a valores ácidos (pH ~ 4). Desde el comienzo de la saturación se registraron concentraciones de *As* bajo el valor nominal del agua marina pero luego de 2 días la continua acidificación del sistema provoca un aumento en las concentraciones de arsénico, hierro y sulfato. Al igual que en el caso de schwertmannita con *As* coprecipitado esta liberación podría corresponder a un episodio de disolución fuera del rango de estabilidad de la fase (~ pH 3.7). A medida que el pH aumenta sobre 4 las concentraciones en solución decrecen hasta sus valores previos a la liberación. La gran diferencia de carga entre la superficie mineral y el medio facilitaría la retención de oxyaniones evidenciado en su alta capacidad de retención hasta el final de la experiencia (liberación < 0.02% del CTC en fases con *As* adsorbido y coprecipitado). A pesar de que aun no existe consenso sobre el mecanismo de incorporación en schwertmannita algunos autores proponen que la complejación bidentata para *As(V)* sería el factor responsable detrás de la gran capacidad de retención. A pesar de que se han reportado retenciones del orden de 10% wt. (Regenspurg and Peiffer, 2005; Liao et al., 2011) a lo largo de esta experiencia la adsorción se mantuvo siempre bajo el 0.8% wt. La limitada incorporación puede entenderse

en base a las condiciones de síntesis. La metodología de Regenspurg considera una rápida precipitación la cual tiene como efecto en la morfología del precipitado la formación de partículas alargadas de pequeño diámetro (~ 400 nm). Esto repercute directamente en el desarrollo del área específica de adsorción que presentaría una extensión total variable entre los 4 y 14 m²/g (Regenspurg et al., 2004) lo cual explicaría la limitada incorporación de *As* en esta fase (0.56% wt.).

La solubilidad de schwertmannita en medios alcalinos promueve su disociación derivando en la precipitación de goethita y liberación de H^+ , sulfato y otros metales (Davidson et al., 2008). Al ocurrir la transformación hacia nuevas fases (goethita/jarosita) Acero et al. (2006) establece que estas poseen la capacidad de mantener una fracción importante del metaloide liberado. Al existir un aporte considerable de *Fe(II)* como ocurre en ambientes con oxidación de sulfuros de hierro la cinética de disolución y transformación puede aumentar en varios ordenes de magnitud. Burton et al. (2008) establece que la transformación completa de schwertmannita a goethita puede llevarse a cabo en menos de 5 horas a pH>6 con una concentración de *Fe(II)* >= 5 mmol/L.

Goethita. Dentro de los distintos precipitados goethita muestra una de las menores capacidades de retención al liberar cerca de 25.77 ppm de *As* a una tasa cercana a los 1.43e-05 mol/l/hr durante el primer día de saturación en agua marina (Figura 7). Posteriormente, la capacidad de readsorción permitió reducir la concentración de *As* en solución hasta en un 50% hacia el final del período. Se observa la existencia de una correlación inversa entre la capacidad de acidificación y la CTC de *As*. La síntesis de goethita sin *As* es capaz de acidificar el medio hasta un valor de pH 5.7 mientras que la síntesis con *As* adsorbido sólo es capaz de reducir el pH del medio marino a 7.2. Los modelos indican variaciones dentro del porcentaje de complejos superficiales según el pH de precipitación. A pH 8 el 37% de los sitios forman complejos superficiales con hidrógeno mientras que a pH 5 este se reduce a 32% (Balistrieri and Murray, 1981). En goethita, el *As* se aloja mayormente en los sitios ocupados por el sulfato. La competencia por estos sitios en la zona de PZC no debería generar una gran liberación de *As*, sin embargo, la incorporación del metaloide podría reducir el valor regular del PZC y aumentar la competencia iónica tal como se ha visto para otros óxidos de hierro (Schwertmann and Fechter, 1982). Cuando el pH es superior a 8 los modelos de complexación indican la predominancia de la especie soluble en relación al complejo superficial que se forma bajo

las condiciones de síntesis ($(Goe_{uni})_2-OAsO_2^{-2}$), la alta desorción registrada durante este estudio sería causada por la menor estabilidad de estos complejos y por la fuerte competencia por las vacancias presentes en el medio marino. Cuando el pH se sitúa en la región circumneutral la especie en solución es capaz de formar complejos sobre la superficie de goethita ($Goe_{uni}-OAsO_2OH^{-1.5}$) (Figura 8) lo que permite la reducción del *As* en solución.

La síntesis desarrollada por Schwertmann y Cornell (Cornell and Schwertmann, 2003) no hace referencia al grado de cristalinidad o al desarrollo de área específica del precipitado. En vista de que estas propiedades pueden ser ampliamente controladas (Kosmulski et al., 2004) es posible suponer que la extensa adsorción de *As* bajo las condiciones de este estudio se haya producido sobre agregados submicrométricos con el desarrollo de una importante área específica. Adicionalmente, el valor de carga superficial ($\Gamma_{As-ads} = -1.14$)³ post-síntesis sería un indicativo de que el mecanismo de adsorción en la superficie de goethita ocurre principalmente mediante formación de complejos bidentados mononucleares (Fendorf et al., 1997). Las concentraciones de *Si* en el ambiente marino (~ 2.9 mg/L) no permiten una desorción significativa, sin embargo, se ha registrado que mayores concentraciones de *Si* (como las que podrían ocurrir en la cercanía de los residuos mineros) serían capaces de desorber hasta 1.5% del *As* adsorbido en goethita (Luxton et al., 2008).

³ $\Gamma = \text{Log}[(\text{mol oxyanion})/(\text{mol } Fe)]$

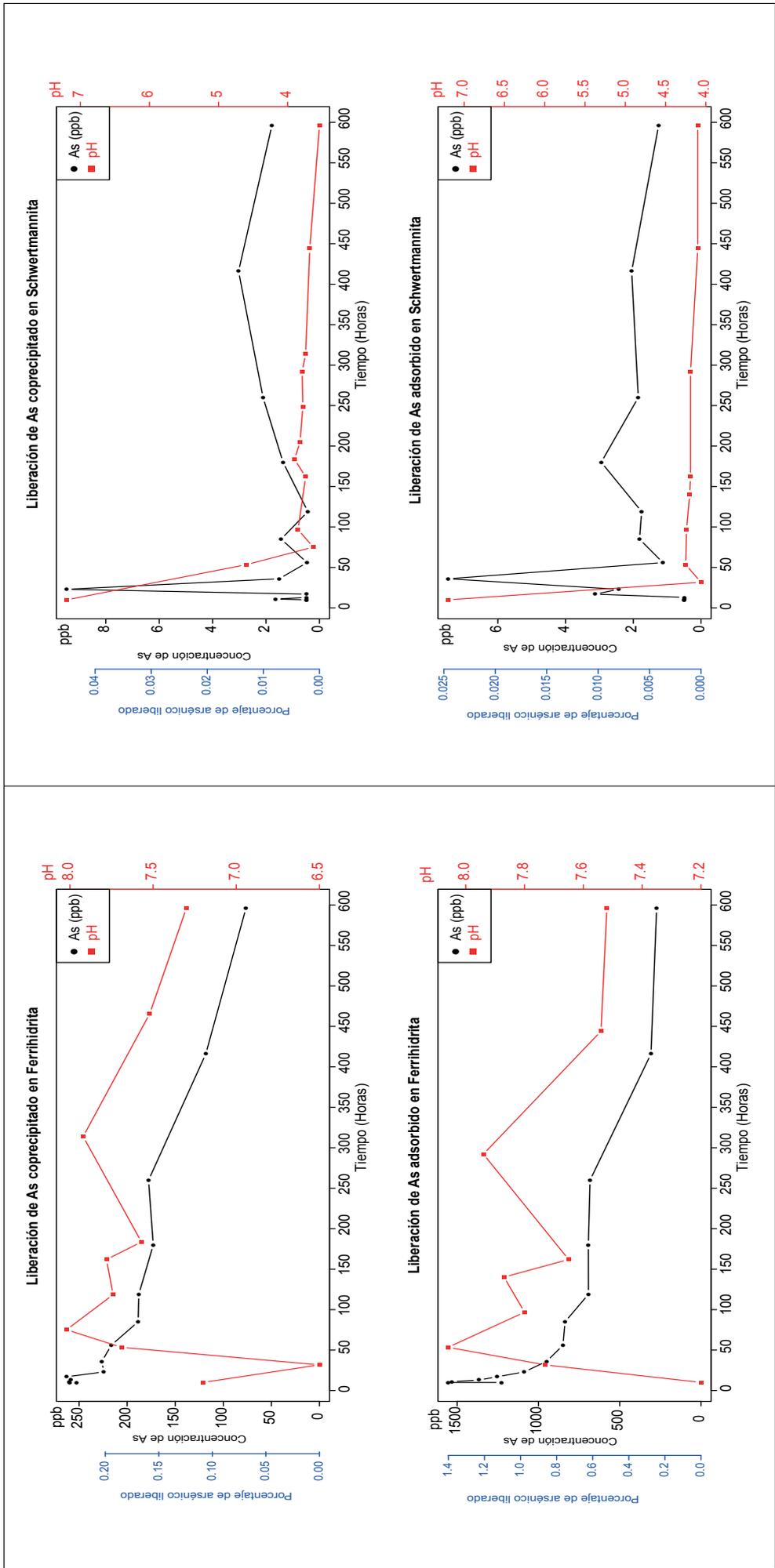


Figure 6: Derecha: Ensayo de saturación en agua marina para ferrhidrita . Izquierda: Ensayo de saturación en agua marina para schwertmannita

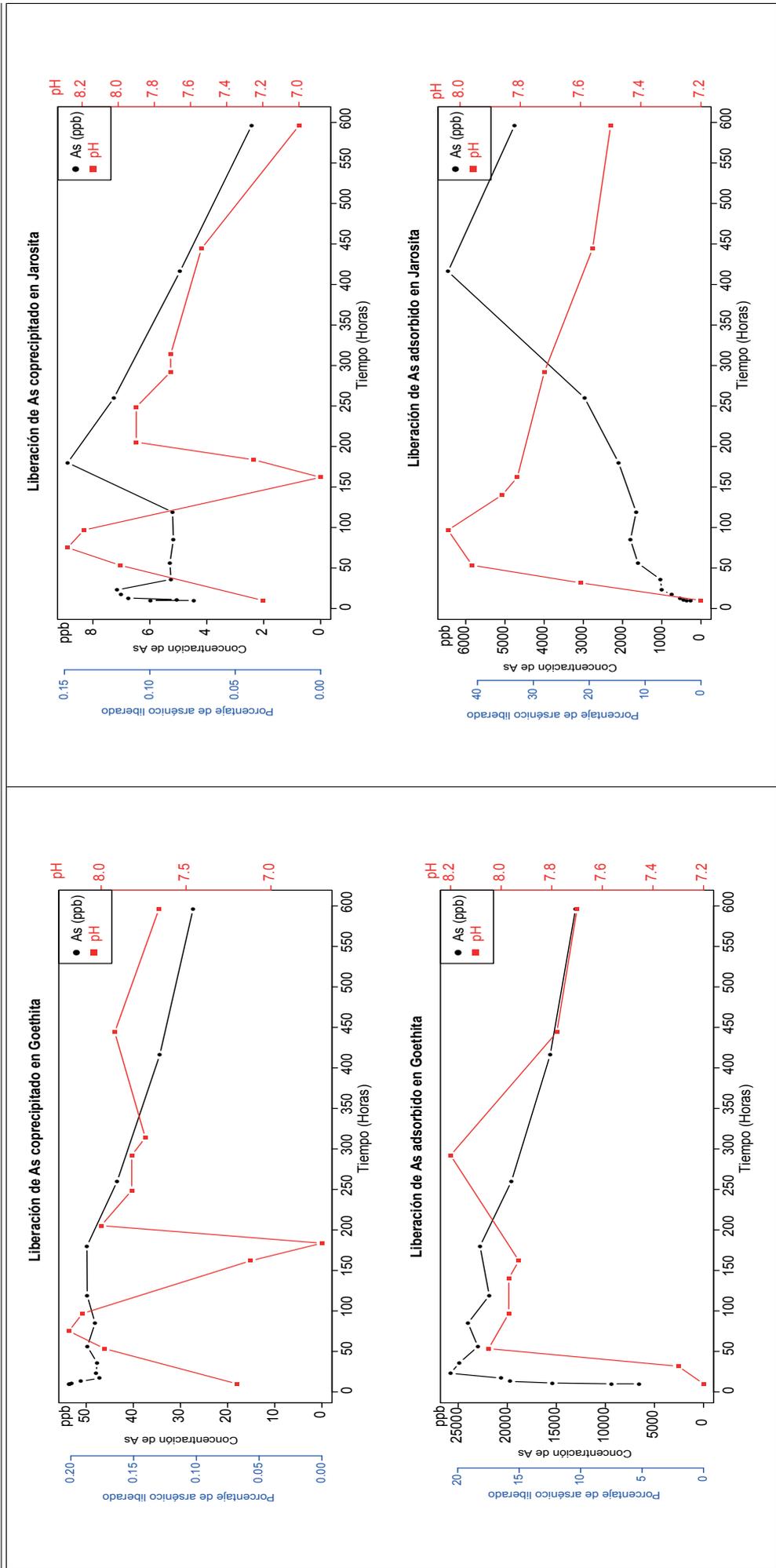


Figure 7: Derecha: Ensayo de saturación en agua marina para goethita. Izquierda: Ensayo de saturación en agua marina para jarosita

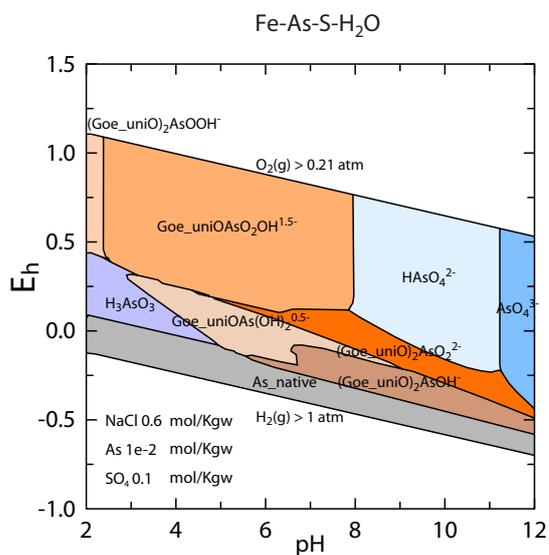


Figure 8: Complejación superficial en goethita

Jarosita. De manera similar a goethita, jarosita muestra una alta desorción en el medio marino liberando hasta el 45% CTC (6452 ppb)(Figura 7). El pH durante todo el estudio se mantuvo bajo la región neutra concentrando las mayores variaciones al principio de la saturación, sin embargo, se observa una estrecha relación entre el cambio de pH y la cinética de liberación de As. Luego de ser saturada, la muestra de jarosita promueve la mayor liberación de As. Entre el 2^{do} y 4^{to} día el pH alcanza su máximo valor y la concentración de As en solución se mantuvo estable en torno a los 1690 ppb. Desde el cuarto día la tendencia dentro del sistema fué la de reducir el pH trayendo consigo un aumento en la cinética hasta registrar 6452 ppb luego de 17 días del inicio de la experiencia. El aumento en la concentración de As en el tiempo evidencia la nula capacidad de readsorción de jarosita fuera del medio ácido. El potencial zeta establece dos puntos de PZC en jarosita (3.9 y 5.7) puesto que a medida que el pH aumenta existe la tendencia de transferir oxyhidróxidos de hierro (Zygmunt et al., 2001). La alta desorción de As estaría de acuerdo a la gran diferencia de carga entre la superficie de jarosita y el medio en condición circumneutral. Durante esta experiencia la concentración de Fe en solución alcanzó el máximo entre los óxidos sintetizados sin embargo no resulta posible estimar en base a los datos el grado de participación de los procesos de disolución dado que el Fe es capaz de precipitar paralelamente como una fase de oxyhidróxidos de hierro.

4. Conclusiones

Durante esta experiencia los óxidos de hierro comunes en la zona de oxidación de relaves mineros mostraron su eficacia en la incorporación de As bajo las distintas condiciones experimentales. Las síntesis de ferrihidrita y goethita fueron las que lograron adsorber una mayor cantidad de As al incorporar ~ 3% wt. del metaloide en superficie. Al ser saturados en agua marina los óxidos presentaron diferencias en su capacidad de retención según el tipo de incorporación de As y la estabilidad de la fase sorbente. Por lo general, las muestras con As coprecipitado fueron mejores sorbentes que las muestras con As adsorbido. Esta diferencia en la retención se debe principalmente a la distinta cinética entre los procesos de difusión y de interacción entre complejos en la superficie de los óxidos. Para la muestra de jarosita, la mayor liberación registrada durante este estudio (~ 45% del CTC) puede corresponder como en el caso de goethita a una diferencia en la estabilidad de los complejos superficiales entre las condiciones de síntesis y el electrolito, por otro lado, el bajo PZC en esta fase causaría una gran diferencia de carga que potenciaría la competencia iónica con las especies del medio marino favoreciendo la desorción de As. Para esta fase el rango de liberación mantiene una relación inversa con la variación en el pH, cuando este registra valores superiores a 8 la liberación del metaloide es prácticamente nula mientras que a medida que el pH decrece la cinética aumenta considerablemente. Ferrihidrita y schwertmannita presentaron la mayor retención en el medio marino pero en el caso de esta última depende principalmente de su capacidad buffer al inducir un medio ácido capaz de retener el oxyanion (Tabla 10) pero que difícilmente podría mantener el pH óptimo en un escenario de total inundación. En el mediano plazo los procesos de transformación de los óxidos metaestables pueden liberar cantidades importantes de As que no serían completamente retenidas por los nuevos sorbentes, para schwertmannita el intercambio entre sulfato y las distintas especies es capaz de afectar la estabilidad y aumentar la reactividad incrementando las tasas de transformación a goethita (Antelo et al., 2012). Hacia el final de la experiencia, el incremento en la concentración de hierro y sulfato en solución a partir de schwertmannita indica la menor estabilidad de esta fase y el comienzo de los procesos de transformación y/o disolución. De existir una amplia disponibilidad de sulfato o Fe(II) como la que ocurre por oxidación de sulfuros de hierro la cinética de los procesos de transformación puede aumentar en varios ordenes de magnitud (Burton et al., 2008). Las bajas concentraciones de materia orgánica en el agua marina (1-3

Table 10: Resumen de ensayos de liberación de As

Mineral		As		Liberación 1 día	Liberación 25 días	Máxima liberación
		% wt.	% CTC	% CTC	% CTC	% CTC
Schwertmannita	Coprecipitado	0.56	0.002	0.008	0.008	0.045
	Adsorbido	0.81	0.010	0.004	0.004	0.024
Ferrihidrita	Coprecipitado	2.97	0.236	0.068	0.068	0.236
	Adsorbido	2.96	1.129	0.245	0.245	1.401
Jarosita	Coprecipitado	0.16	0.116	0.040	0.040	0.148
	Adsorbido	0.28	5.220	33.388	33.388	45.274
goethita	Coprecipitado	0.71	0.177	0.102	0.102	0.201
	Adsorbido	3.34	16.462	18.184	18.184	20.579

ppm CH₃O (Ogawa and Tanoue, 2003)) no permiten que la disolución reductiva sea un mecanismo eficiente en la liberación de As aunque se debe tener en consideración que en el medio costero la disponibilidad de materia orgánica suele ser mucho mayor a la que se encuentra en el océano y que esta sería capaz de jugar un rol importante en la especificación y solubilidad del hierro (Rose and Waite, 2003). A pesar de que la presencia de especies de As(III) se limita principalmente a procesos biológicos se ha visto que su disponibilidad en zonas expuestas a contaminación minera puede llegar a formar el 19% del As_{tot} del sistema (Yusof et al., 1994). Considerando esto, la estabilidad del As en la superficie de los óxidos de hierro en estos ambientes se encontraría sujeta al efecto que tuviera esta especie en la complejación superficial y en la formación de distintos tipos de enlaces.

Resultaría útil contar con los difractogramas de los sorbentes luego de la saturación. De esta forma se podría establecer de mejor manera el efecto de la interacción con el medio marino al medir los cambios en las bandas de vibración de As-O y O-H sobre la estructura y complejos superficiales de cada fase (Jia et al., 2007). También se podría determinar la precipitación de compuestos como arsenato férrico.

En los sistemas costeros la estabilidad de los distintos óxidos debe ser considerada en su conjunto teniendo en cuenta variables como la interacción entre los complejos superficiales y los iones del medio, la cinética de transformación entre fases o los procesos de disolución.

References

- Acero, P., Ayora, C., Torrento, C., Nieto, J., 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4130–4139.
- Antelo, J., Fiol, S., Gondar, D., López, R., Arce, F., 2012. Comparison of arsenate, chromate and molybdate binding on schwertmannite: Surface adsorption vs anion-exchange. *Journal of colloid and interface science* 386, 338–43.
- Asta, M.P., Ayora, C., Román-ross, G., Cama, J., Acero, P., Gault, A.G., Charnock, J.M., Bardelli, F., 2010. Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates. *Chemical Geology* 271, 1–12.
- Balistrieri, L.S., Murray, J.W., 1981. The surfer chemistry of goethite in mayor ion seawater. *Americal journal of science* 281, 788–806.
- Baron, D., Palmer, C.D., 1996. Solubility of $KFe_2(CrO_4)_2(OH)_6$ at 4 to 35 °C. *Am. Mineralogist* 81, 3815–3824.
- Bennett, B., Dudas, M.J., 2003. Release of arsenic and molybdenum by reductive dissolution of iron oxides in a soil with enriched levels of native arsenic. *J. Environ. Eng. Sci.* 2, 265–272.
- Bigham, J., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and Aluminum Hydroxy-sulfates from Acid Sulfate Waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40, 351–403.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2111–2121.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Mitchell, D.R.G., 2008. Schwertmannite transformation to goethite via the Fe(II) pathway: Reaction rates and implications for iron sulfide formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4551–4564.
- Caldeira, K., Wickett, M.E., 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature* 425, 2003.
- Cornell, R., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*.
- Cudennec, Y., Lecerf, a., 2006. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *Journal of Solid State Chemistry* 179, 716–722.
- Das, S., Hendry, M.J., Essilfie-Dughan, J., 2011. Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature. *Environmental science & technology* 45, 268–75.
- Davidson, L.E., Shaw, S., Benning, L.G., 2008. The kinetics and mechanisms of schwertmannite transformation to goethite and hematite under alkaline conditions. *American Mineralogist* 93, 1326–1337.
- Djafer, M., Khandal, R., Terce, M., 1991. Interactions between different anions and the goethite surface as seen by different methods. *Colloids and Surfaces* 54, 209–218.
- Dold, B., 2006. Element flows associated with marine shore mine tailings deposits. *Environmental science & technology* 40, 752–8.
- Dold, B., Diaby, N., Spangenberg, J.E., 2011. Remediation of a Marine Shore Tailings Deposit and the Importance of Water-Rock Interaction on Element Cycling in the Coastal Aquifer. *Environmental science & technology*.
- Dold, B., Fontboté, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration* 74, 3–55.
- Drouet, C., Navrotsky, A., 2003. Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H₃O jarosites. *Geochimica et Cos-*

- mochimica Acta 67, 2063–2076.
- Dutrizac, J., 2004. The behaviour of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites. *Hydrometallurgy* 73, 11–30.
- Ellis, D.V., Poling, G.W., Baer, R.L., 1995. Submarine tailings disposal (STD) for mines: An introduction. *Marine Georesources & Geotechnology* 13, 3–18.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., Sparks, D.L., 1997. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environmental Science & Technology* 31, 315–320.
- Fuller, C.C., Davis, J.A., Waychunas, G.A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 57, 2271–2282.
- Gao, Y., Mucci, A., 2003. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. *Chemical Geology* 199, 91–109.
- Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of colloid and interface science* 234, 204–216.
- Guan, X.H., Wang, J., Chusuei, C.C., 2008. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: macroscopic and microscopic studies. *Journal of hazardous materials* 156, 178–85.
- Halim, M.a., Majumder, R.K., Nessa, S.a., Hiroshiro, Y., Uddin, M.J., Shimada, J., Jinno, K., 2009. Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the Ganges Delta Plain, Bangladesh. *Journal of hazardous materials* 164, 1335–45.
- Jain, A., Raven, K.P., Loeppert, R.H., 1999. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Surface Charge Reduction and Net OH⁻ Release Stoichiometry. *Environ. Sci. Technol* 33, 1179–1184.
- Jevrejeva, S., Moore, J., Grinsted, A., 2012. Sea level projections to AD2500 with a new generation of climate change scenarios. *Global and Planetary Change* 80–81, 14–20.
- Jia, Y., Xu, L., Wang, X., Demopoulos, G.P., 2007. Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 71, 1643–1654.
- Kao, Y.H., Wang, S.W., Liu, C.W., Wang, P.L., Wang, C.H., Maji, S.K., 2011. Biogeochemical cycling of arsenic in coastal salinized aquifers: Evidence from sulfur isotope study. *The Science of the total environment* 409, 4818–4830.
- Knorr, K.H., Blodau, C., 2007. Controls on schwertmannite transformation rates and products. *Applied Geochemistry* 22, 2006–2015.
- Kosmulski, M., 2011. The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *Journal of colloid and interface science* 353, 1–15.
- Kosmulski, M., Durand-Vidal, S., Maczka, E., Rosenholm, J.B., 2004. Morphology of synthetic goethite particles. *Journal of colloid and interface science* 271, 261–9.
- Lakshmipathiraj, P., Narasimhan, B.R.V., Prabhakar, S., Bhaskar Raju, G., 2006. Adsorption studies of arsenic on Mn-substituted iron oxyhydroxide. *Journal of colloid and interface science* 304, 317–22.
- Lee, M.R., Correa, J.a., 2005. Effects of copper mine tailings disposal on littoral meiofaunal assemblages in the Atacama region of northern Chile. *Marine environmental research* 59, 1–18.
- Lee, M.R., Correa, J.a., Seed, R., 2006. A sediment quality triad assessment of the impact of copper mine tailings disposal on the littoral sedimentary environment in the Atacama region of northern Chile. *Marine pollution bulletin* 52, 1389–95.
- Liao, Y., Liang, J., Zhou, L., 2011. Adsorptive removal of As(III) by biogenic schwertmannite from simulated As-contaminated groundwater. *Chemosphere* 83, 295–301.
- Loring, J.S., Sandström, M.H., Norén, K., Persson, P., 2009. Re-thinking arsenate coordination at the surface of goethite. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 15, 5063–72.
- Luengo, C., Brigante, M., Avena, M., 2007. Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite. A comparative study. *Journal of colloid and interface science* 311, 354–60.
- Luxton, T., Eick, M., Rimstidt, D., 2008. The role of silicate in the adsorption/desorption of arsenite on goethite. *Chemical Geology* 252, 125–135.
- Maher, W., Butler, E., 1988. Arsenic in the marine environment. *Applied Organometallic Chemistry* 2, 191–214.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., Roméo, M., 2009. Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie* 12, 876–881.
- Manceau, A., 1995. The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)₆ edges. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 59, 3647–3653.
- Mohan, D., Pittman, C.U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of hazardous materials* 142, 1–53.
- Nordstrom, D., Plummer, L., Wigley, T., Wolrey, T., Ball, J., 1979. A Comparison of Computerized Chemical Models for Equilibrium Calculations in Aqueous Systems, in: *Chemical Modeling in Aqueous Systems*.
- Ogawa, H., Tanoue, E., 2003. Dissolved Organic Matter in Oceanic Waters. *Journal of Oceanography* 59, 129–147.
- Paikaray, S., Göttlicher, J., Peiffer, S., 2011. Removal of As(III) from acidic waters using schwertmannite: Surface speciation and effect of synthesis pathway. *Chemical Geology* 283, 134–142.
- Poulton, S.W., Krom, M.D., Raiswell, R., 2004. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 68, 3703–3715.
- Regenspurg, S., Brand, A., Peiffer, S., 2004. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes 1. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 68, 1185–1197.
- Regenspurg, S., Peiffer, S., 2005. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry* 20, 1226–1239.
- Rose, A.L., Waite, T., 2003. Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters. *Marine Chemistry* 84, 85–103.
- Savage, K.S., Bird, D.K., O'Day, P.a., 2005. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chemical Geology* 215, 473–498.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 1993. *Iron Oxides in Laboratory*. volume 156.
- Schwertmann, U., Fechter, H., 1982. The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate. *Clay minerals* 17, 471–476.
- Schwertmann, U., Miinchen, T.U., 1991. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and soil* 130, 1–25.
- Sharma, V.K., Sohn, M., 2009. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment international* 35, 743–59.
- Sherman, D.M., Randall, S.R., 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 67, 4223–4230.
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 2006. Surface speciation of As(III) and As(V) in relation to charge distribution. *Journal of colloid and interface science* 302, 62–75.
- Strawn, D.G., Sparks, D.L., 2001. Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite. *Soil Sci. Soc. Am.* 65, 67–77.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. Wiley.
- Subrt, J., Bohacek, J., Stengl, V., Grygar, T., Bezdiccka, P., 1999. Uniform particles with a large surface area formed by hydrolysis of Fe₂(SO₄)₃ with urea. *Materials Research Bulletin* 34, 905–

914.

- Sun, X., Doner, H.E., 1996. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Science* 161, 865 – 872.
- Turekian, K.K., 1968. *Oceans*. Prentice-Hall.
- Turekian, K.K., 1977. The fate of metals in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1139 – 1144.
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2006. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of hazardous materials* 138, 459–70.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2251–2269.
- Welch, S.a., Kirste, D., Christy, A.G., Beavis, F.R., Beavis, S.G., 2008. Jarosite dissolution II Reaction kinetics, stoichiometry and acid flux. *Chemical Geology* 254, 73–86.
- Yusof, A.M., Ikhsan, Z.B., Wood, A., 1994. The speciation of arsenic in seawater and marine species. *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 179, 277–283.
- Zahari, S., Elwood Madden, M., Madden, A., Rimstidt, J., 2012. Comparing Na-Jarosite and K-Jarosite dissolution rates to determine the effects of crystal chemistry on jarosite lifetimes, in: 43rd Lunar and Planetary Science Conference (2012), pp. 9–10.
- Zhang, H., Selim, H.M., 2005. Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils. *Environmental science & technology* 39, 6101–8.
- Zhao, J., Huggins, F.E., Feng, Z., Huffman, G.P., 1994. Ferrihydrite: Surface structure and its effects on phase transformation. *Clays and Clay Minerals* 42, 737–746.
- Zhao, Z., Jia, Y., Xu, L., Zhao, S., 2011. Adsorption and heterogeneous oxidation of As(III) on ferrihydrite. *Water research* 45, 6496–504.
- Zhu, J., Pigna, M., Cozzolino, V., Caporale, A.G., Violante, A., 2011. Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite : Effect of organic and inorganic ligands. *Journal of Hazardous Materials* 189, 564–571.
- Zinder, B., Furrer, G., Stumm, W., 1986. The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides. *Geochim. Cosmochim. ,* 1861 – 1869.
- Zygmunt, S., Polowczyk, I., Farbiszewska, T., Farbiszewska-Kiczma, J., 2001. Adhesion of jarosite particles to the mineral surface. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej*. 95, 95–103.