



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA

ARSÉNICO EN EL CAMPO GEOTÉRMICO DE EL TATIO: ESPECIACIÓN EN SÍNTESIS Y COMUNIDADES MICROBIANAS

MARCO ANTONIO ALSINA CORVALÁN

Tesis para optar al grado de
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:

PABLO ARTURO PASTÉN GONZÁLEZ

Santiago de Chile, Octubre de 2013

© 2013, Marco Antonio Alsina Corvalán



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA

ARSÉNICO EN EL CAMPO GEOTÉRMICO DE EL TATIO: ESPECIACIÓN EN SÍNTESIS Y COMUNIDADES MICROBIANAS

MARCO ANTONIO ALSINA CORVALÁN

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

PABLO PASTÉN G.

GONZALO PIZARRO P.

JORGE RAMOS G.

JAIME PIZARRO K.

JEAN-FRANÇOIS GAILLARD

CRISTIÁN VIAL E.

Para completar las exigencias del grado de
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Octubre de 2013

Para mis queridas Helena y Victoria.

AGRADECIMIENTOS

Si bien existen múltiples motivaciones, algunos de los que aceptamos el desafío de un postgrado académico lo hacemos motivados por nuestro desarrollo personal. En este sentido, a través de este proceso he aprendido a reconocer y valorar la importancia de expresar nuestra identidad en el quehacer cotidiano, pues a través de ésta tenemos la real posibilidad de encontrar valor y sentido a la experiencia de vida.

Deseo agradecer a mi profesor supervisor Pablo Pastén, por su estímulo y apoyo especialmente en la última etapa de este proceso. Asimismo agradezco a los profesores del Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental, y a los miembros de mi comisión de investigación, por sus críticas y aportes al trabajo de tesis.

Agradezco también a mis compañeros del programa de Postgrado, especialmente a Alejandra Vega, Gustavo Calle, Ignacio Vargas, Manuel Bugueño, Eduardo Leiva, y tanto otros que compartieron su experiencia y apoyo para la finalización de esta tesis.

Mis agradecimientos también se extienden al grupo de investigación de Northwestern University, Luciana Zanella, Cathleen Hoel, y el Prof. Jean-François Gaillard, por su disposición y ayuda en la preparación de muestras y mediciones espectroscópicas finales.

Finalmente agradezco a la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT), por su apoyo mediante el contrato de Beca D-21070946 del Programa de Becas de Doctorado Nacionales, Convenio BIRF/Gobierno de Chile.

INDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
RESUMEN.....	x
ABSTRACT	xii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Presencia y Distribución de Arsénico en el Ambiente.....	2
1.1.1. Presencia de arsénico en aguas	3
1.1.2. Presencia de arsénico en fases sólidas	6
1.2. Antecedentes del Campo Geotérmico El Tatio	9
2. PROPÓSITO DE ESTE ESTUDIO	13
2.1. Motivación del Estudio	13
2.2. Objetivos del Estudio	14
2.3. Hipótesis de Trabajo.....	15
3. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	16
3.1. Sitio de Muestreo	17
3.2. Espectrometría de Emisión Atómica.....	18
3.3. Voltametría de Redisolución Anódica	20
3.4. Microscopía SEM-EDS.....	20

3.5.	Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS).....	21
3.6.	Análisis de Rayos-X a la Micro-escala	23
3.6.1.	Micro-fluorescencia de rayos X (μ -XRF).....	24
3.6.2.	Micro-espectroscopía de rayos X (μ -XANES).....	25
3.6.3.	Micro-difracción de rayos X (μ -XRD)	25
3.7.	Modelación Geoquímica	27
4.	ANÁLISIS DE LA FASE ACUOSA	28
4.1.	Parámetros Medidos en Terreno	28
4.1.1.	Solubilidad del oxígeno	29
4.2.	Parámetros Medidos en Laboratorio	33
4.2.1.	Solubilidad de la sílice	38
4.2.2.	Comportamiento del arsénico	40
4.3.	Relaciones entre Parámetros	42
5.	ANÁLISIS DE LA FASE SÓLIDA	45
5.1.	Morfología y Composición Elemental	45
5.2.	Distribución Superficial de Arsénico y Hierro.....	52
5.3.	Mineralogía de la Fase Sólida	57
5.4.	Especiación de Arsénico y Hierro en la Fase Sólida.....	60
6.	MODELACIÓN GEOQUÍMICA.....	66
6.1.	Cálculos Geoquímicos.....	66
6.2.	Modelo Conceptual	68
6.3.	Discusión de resultados.....	69
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	72
7.1.	Perspectivas y Recomendaciones.....	76

BIBLIOGRAFÍA	78
8. ANEXOS	94
8.1. Anexo I. Reacciones consideradas para la modelación geoquímica.	94
8.2. Anexo II. Archivo de entrada en Phreeplot para la generación de diagramas de predominancia.	98

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1-1: Listado de principales minerales de As.	7
Tabla 1-2: Parámetros de calidad del agua de la Cuenca Media de El Tatio.	11
Tabla 4-1: Coeficientes de curva de extrapolación de solubilidad de oxígeno.	33
Tabla 5-1: Composición elemental (% atómico) de sinterita y alfombras microbianas mediante análisis EDS.	49
Tabla 5-2: Concentración de metales en la matriz sólida medida por ICP-AES.	51
Tabla 5-3: Resumen de estadísticas para mapas de μ -XRF.	55
Tabla 6-1: Constantes termodinámicas consideradas para la arsenopirita y lollingita.	66
Tabla 8-1. Constantes de las reacciones en la fase líquida.	94
Tabla 8-2. Constantes de las reacciones de precipitación/disolución.	96
Tabla 8-3. Constantes de las reacciones de complejación superficial.	97

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1-1: Diagrama de predominancia de especies disueltas de As.	4
Figura 1-2: Principales formas inorgánicas y metiladas de As.	5
Figura 1-3: Enlaces posibles entre la molécula de arsenato y la molécula de hierro.....	9
Figura 1-4: Ubicación del campo geotérmico de El Tatio, Región de Antofagasta.....	10
Figura 2-1: Objetivos e hipótesis de trabajo.....	15
Figura 3-1. Ubicación de puntos de muestreo en el canal hidrotermal.	18
Figura 3-2. Fotografía aérea del <i>Advanced Photon Source</i> (Argonne, IL, EEUU).....	22
Figura 4-1: Evolución de parámetros medidos in-situ en el canal hidrotermal.	28
Figura 4-2: Presión parcial atmosférica y de O _{2(g)} en función de la altura.....	30
Figura 4-3: Solubilidad del O _{2(g)} en el canal hidrotermal.....	32
Figura 4-4: Concentración de principales elementos disueltos en el canal hidrotermal.	34
Figura 4-5: Concentración de Fe y Mn disuelto en el canal hidrotermal.....	36
Figura 4-6: Solubilidad de distintos minerales de Fe en función del pH.	37
Figura 4-7: Solubilidad de polimorfos de SiO ₂	39
Figura 4-8: Especiación de As inorgánico a lo largo del canal hidrotermal.	40
Figura 4-9: PCA y análisis de clúster para parámetros de calidad del agua.	42
Figura 5-1: Micrografías SEM de sinterita.	46
Figura 5-2: Micrografías SEM de alfombras microbianas.....	47
Figura 5-3: Concentración de Fe y As en la matriz sólida.....	52
Figura 5-4: Mapas representativos de μ -XRF para As y Fe sobre muestras de sinterita.....	53
Figura 5-5: Relación entre las señales de fluorescencia de rayos-X de As y Fe.....	56

Figura 5-6: Patrones de μ -XRD en sinterita.....	58
Figura 5-7: Espectros XANES en el borde-K del Fe para muestras de sinterita.	61
Figura 5-8: Espectros μ -XANES en el borde-K del As para muestras de sinterita.	62
Figura 5-9: Porcentaje molar estimado de arseniuros en muestras de sinterita.	64
Figura 6-1: Diagrama de estabilidad mineral para sistema As-Fe-S.....	68
Figura 6-2: Modelo conceptual de mineralización de As en el canal hidrotermal.....	69
Figura 7-1: Superficie estimada de alfombras microbianas en el canal hidrotermal.	74

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

ARSÉNICO EN EL CAMPO GEOTÉRMICO DE EL TATIO: ESPECIACIÓN EN
SÍNTESIS Y COMUNIDADES MICROBIANAS

Tesis enviada a la Dirección de Investigación y Postgrado en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

MARCO ANTONIO ALSINA CORVALÁN

RESUMEN

El arsénico es ubicuo en las aguas de diversos campos geotérmicos, aunque poco se conoce acerca de su especiación química en las fases sólidas asociadas a las descargas hidrotermales, y por ende su biodisponibilidad frente a cambios en las condiciones geoquímicas derivadas de actividades antropogénicas o naturales. Este trabajo evalúa la presencia de arsénico en sinterita silíceo y alfombras microbianas de un canal hidrotermal del Campo Geotérmico El Tatio (Región de Antofagasta, Chile) de forma directa a través de técnicas de análisis químico, microscopía electrónica, y análisis de micro-sonda de rayos-X, incluyendo fluorescencia de rayos-X en la energía K_{α} de As y Fe, espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS), difracción de rayos-X (XRD), y modelación geoquímica.

Los resultados obtenidos indican que el arsénico se encuentra predominantemente como arsenato asociado a oxi-hidróxidos férricos hidratados (~63% proporción molar), junto con mineralizaciones de arseniuro similar a lollingita (FeAs_2 , ~37% proporción molar). La identificación de lollingita provee una explicación para las razones molares As/Fe observadas durante los análisis de digestión química de sinterita y alfombras microbianas en El Tatio, debido a que la presencia de arsenato asociado a oxi-hidróxidos férricos hidratados sólo puede explicar razones molares As/Fe de hasta 0,2.

Los cálculos de estabilidad termodinámica indican que las mineralizaciones de lollingita predominan bajo significativas condiciones anóxicas ($\log f \text{O}_{2(g)} \sim -80$), pero en un amplio rango de pH (4-12). Por ende el desarrollo de ambientes anóxicos, que favorece la

reducción de arsénico en la superficie de la sinterita, sugiere una biogeoquímica más compleja para el arsénico que la previamente observada en ambientes hidrotermales salinos y de pH circumneutrales. Los resultados de este estudio muestran que los análisis de micro-sonda de rayos-X son necesarios para estudiar los complejos procesos biogeoquímicos que ocurren en ambientes naturales, los cuales no son directamente observables bajo técnicas de análisis convencional.

Palabras Claves: arsénico, Tatio, micro-sonda, XAS, XRF, XRD.

Miembros de la Comisión de Tesis Doctoral:

Pablo Pastén G.

Gonzalo Pizarro P.

Jorge Ramos G.

Jaime Pizarro K.

Jean-François Gaillard

Christian Vial E.

Santiago, Octubre, 2013

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

ARSENIC IN THE EL TATIO GEOTHERMAL FIELD: CHEMICAL SPECIFICATION IN
SINTERS AND MICROBIAL COMMUNITIES

Thesis submitted to the Office of Research and Graduate Studies in partial fulfillment of
the requirements for the Degree of Doctor in Engineering Sciences by

MARCO A. ALSINA

ABSTRACT

Arsenic is ubiquitous in waters of several geothermal fields, however little is known on the chemical speciation of this element in the solid phases associated with hot spring environments, and thus real bioavailability upon geochemical changes driven by anthropogenic or natural activities. This work evaluates the presence of arsenic in siliceous sinter material and microbial mats sampled from a hydrothermal channel of the El Tatio Geothermal Field (Antofagasta Region, Chile) directly through wet chemistry techniques, electron microscopy, and X-ray micro-probe analysis (including As and Fe K_{α} X-ray fluorescence), As K-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS), X-ray diffraction (XRD), and geochemical modeling.

The results indicate that arsenic is predominantly present as arsenate associated with hydrous ferric oxy-hydroxides (~63% molar proportion), together with arsenide mineralizations similar to loellingite (FeAs_2 , ~37% molar proportion). Identification of loellingite provides an explanation for the As/Fe molar ratios observed during chemical digestion analyses of sinter material from El Tatio, since the sole presence of arsenate associated to hydrous ferric oxy-hydroxides can only account for As/Fe molar ratios up to 0.2.

Mineral stability calculations indicate that loellingite mineralizations predominate under markedly anoxic conditions ($\log f\text{O}_{2(g)} \sim -80$) for a fairly large pH range (4-12). Hence the development of anoxic environments, which favors arsenic reduction at the surface of the siliceous sinter, suggests a more complex arsenic biogeochemistry than previously

observed for hot spring environments with circumneutral pH brines. The results of this study show that X-ray micro analyses are necessary to assess complex biogeochemical processes occurring in natural environments, which are not readily observable by conventional analysis techniques.

Keywords: arsenic, Tatio, microprobe, XAS, XRF, XRD.

Members of the Doctoral Thesis Committee:

Pablo Pastén G.

Gonzalo Pizarro P.

Jorge Ramos G.

Jaime Pizarro K.

Jean-François Gaillard

Christian Vial E.

Santiago, Octubre, 2013

1. INTRODUCCIÓN

Las descargas hidrotermales de los campos geotérmicos son reconocidas fuentes naturales de metales (e.g. litio, sodio, rubidio, cesio) y metaloides (arsénico, antimonio), impactando la calidad de los cuerpos de agua receptores de estas descargas y sus posibles usos como fuentes de agua potable o de irrigación (e.g. Smedley y Kinniburgh, 2002).

Dentro de los elementos tóxicos presentes en las aguas hidrotermales destaca el arsénico (As), debido a sus efectos agudos y crónicos sobre la salud humana (e.g. Bhattacharya et al., 1997). Por lo anterior, la presencia de As en el agua potable es un asunto de salud pública en regiones de India, Chile, Bangladesh, Estados Unidos, Alemania, Taiwán, Mongolia, México y Argentina (Bhattacharya et al., 1997; Smedley y Kinniburgh, 2002; Smith et al., 1992; Welch et al., 2000).

Para la región de Antofagasta (norte de Chile), se ha podido relacionar la exposición crónica de As en el agua potable con lesiones a la piel y queratosis, cáncer de vejiga y pulmón (Smith et al., 1998), junto con aumento en la mortalidad infantil (Hopenhayn-Rich et al., 2000). A pesar de la instalación en 1969 de plantas de tratamiento de agua para las ciudades de Calama y Antofagasta, las comunidades rurales aún dependen de aguas enriquecidas en As como fuentes de agua potable, con el consecuente riesgo a la salud. Adicionalmente, análisis estadísticos sugieren la presencia de As en el agua potable como el factor responsable de un 7% de todas las muertes en la región de Antofagasta desde 1989 a 1993 (Smith et al., 1998).

La principal fuente de agua superficial permanente en la región de Antofagasta es el Río Loa, que fluye por 440 km desde los Andes hacia el Océano Pacífico. La calidad del agua del Río Loa es seriamente afectada por el Río Salado, naciente en el campo geotérmico El Tatio. En la actualidad El Tatio es considerado como la principal fuente de enriquecimiento de As para la cuenca del Loa (Romero et al., 2003; Smedley y Kinniburgh, 2002), comprometiendo al Río Loa como fuente de agua potable (Flynn et al., 2002; Smith et al., 1998), especialmente para las comunidades rurales aledañas (Smith et al., 2000), y forzando la necesidad de un pre-tratamiento de sus aguas para riego de cultivos (Queirolo et al., 2000a; Queirolo et al., 2000b).

Las manifestaciones geotérmicas usualmente contribuyen como fuentes naturales de As ya sea en aguas subterráneas (e.g. Smedley y Kinniburgh, 2002) o en cauces superficiales (e.g. Ballantyne y Moore, 1988). Las descargas hidrotermales de El Tatio poseen hasta 45 mgL^{-1} As (Ellis y Mahon, 1977), el mayor valor de As reportado a la fecha para un campo geotérmico. A pesar de lo anterior, las riberas de los canales hidrotermales de El Tatio soportan el asentamiento y desarrollo de comunidades extremófilas en forma de alfombras microbianas, capaces de soportar altas temperaturas y altas concentraciones de elementos tóxicos para la vida, incluidos el As y el antimonio (Sb).

La ocurrencia y distribución de As en aguas y minerales de sistemas naturales se presenta en las siguientes secciones de este capítulo. Posteriormente se resumen las principales investigaciones realizadas a la fecha en el campo geotérmico El Tatio, con especial énfasis en los estudios de especiación de As en la fase sólida. Esta síntesis introductoria constituye información relevante para el entendimiento de la geoquímica del As en sistemas naturales. El lector interesado puede consultar la literatura citada para profundizar en la mineralogía de As y su distribución en sistemas naturales (e.g. Drahoty y Filippi, 2009; O'Day, 2006; Smedley y Kinniburgh, 2002; Webster y Nordstrom, 2003).

1.1. Presencia y Distribución de Arsénico en el Ambiente

El As pertenece al grupo de los nitrogenoideos (grupo 5A de la tabla periódica), debajo de los elementos nitrógeno y el fósforo, aunque dentro de la categoría de metaloides debido a sus propiedades como semiconductor. Posee un número atómico (Z) de 33, junto con una configuración electrónica $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p_x^14p_y^14p_z^1$, la que le otorga 5 electrones de valencia para formar enlaces moleculares, junto con tres orbitales p disponibles para ser ocupados por electrones de otros átomos. Por ende, el As puede asumir estados de oxidación formales que van desde $-III$ a V , formando enlaces covalentes principalmente con átomos de oxígeno y azufre (O'Day, 2006).

La presencia de As es ubicua en el ambiente: se encuentra en la atmósfera, suelos y rocas, cauces superficiales, aguas subterráneas, y organismos (Smedley y Kinniburgh, 2002). En la atmósfera se presenta principalmente como el gas de arsina (AsH_3), una especie volátil altamente tóxica, y que presenta el menor estado de oxidación formal para el As ($-III$). Por

otro lado, el As se distribuye ampliamente en aguas y minerales, como se detalla a continuación.

1.1.1. Presencia de arsénico en aguas

El As se presenta en sistemas acuáticos principalmente en la forma de oxianiones, ya sea como arsenito trivalente ($\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^{3-}$), o como arsenato pentavalente ($\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$). Ambas moléculas se distribuyen de acuerdo a su coordinación con iones de hidrógeno (i.e. protonación), distribución que depende principalmente del pH del agua y las constantes de disociación del ácido (pK, ver Tabla 8-1). La Figura 1-1 presenta un diagrama de predominancia de especies de As inorgánico en función del pH y la fugacidad de oxígeno gaseoso ($f \text{O}_{2(\text{g})}$), bajo condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm, 25 °C), y asumiendo que el equilibrio de las reacciones de oxido-reducción (redox) entre las especies de arsenito (As^{III}) y arsenato (As^{V}) se encuentra determinada por la concentración disuelta de este gas. Para el caso del As^{III} se observa la predominancia del ácido arsenioso ($\text{As}(\text{OH})_3$) para un amplio rango de pH (2-9). Para el caso del As^{V} , la especie dominante para valores de pH menores a 7 es el oxianión $\text{AsO}_2(\text{OH})_2^-$, mientras que para valores de pH superiores a 7 predomina el oxianión $\text{AsO}_3(\text{OH})^{2-}$.

La mayor toxicidad del As^{III} y su mayor dificultad de remoción de la fase acuosa con respecto al As^{V} está íntimamente ligada a su especiación química: la dominancia y carga neutra de la molécula $\text{As}(\text{OH})_3$ bajo los valores comunes de pH en sistemas naturales (5 a 8) le permite persistir en solución con mayor facilidad que las especies iónicas de As^{V} , pues dificulta las interacciones electrostáticas ligadas a los procesos de complejación sobre superficies cargadas eléctricamente.

Los elementos capaces de formar oxianiones están dentro de los contaminantes traza más comunes en aguas superficiales y subterráneas, dado que pueden persistir en solución a concentraciones relativamente altas (decenas de μM), y a que tienden a disociarse de superficies reactivas a medida que aumenta el pH (Smedley y Kinniburgh, 2002).

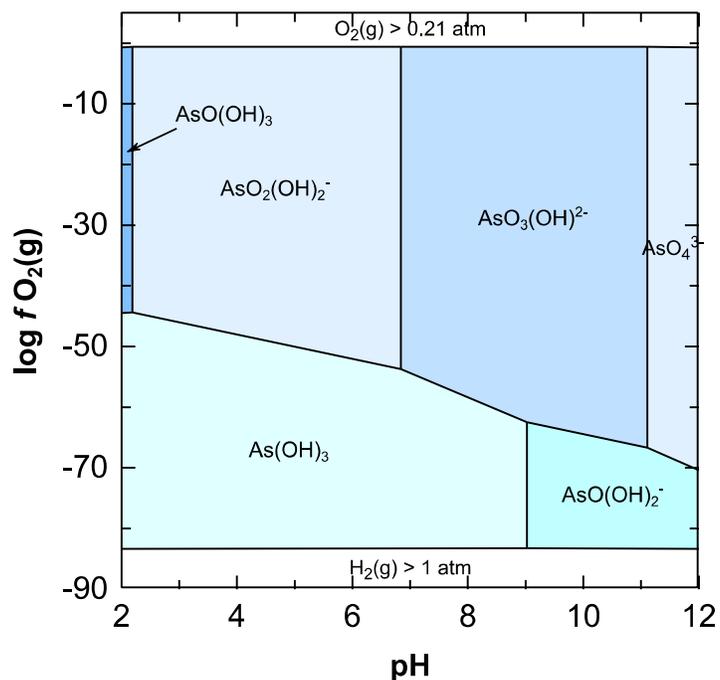
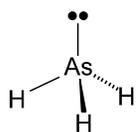


Figura 1-1: Diagrama de predominancia de especies disueltas de As.

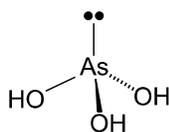
Adicionalmente a su estado de oxidación, las especies inorgánicas de As poseen diferencias en su geometría molecular, como se muestra en la Figura 1-2. Los oxianiones de As^{III} presentan una geometría trigonal piramidal, debido a la presencia de un par de electrones no enlazado que repele fuera de un plano común a los enlaces covalentes de la molécula (Ramirez-Solis et al., 2004). Por otro lado, los oxianiones de As^V presentan una geometría tetraédrica, incluyendo la formación de doble enlaces covalentes entre el átomo de As y átomos de oxígeno (O'Day, 2006).

Los oxianiones de As pueden a su vez formar enlaces con grupos funcionales orgánicos, mediante sustitución de la parcialidad o totalidad de sus enlaces con el grupo hidroxilo (OH), formando así compuestos organoarsenicales (Smith et al., 2005). Entre estos compuestos destacan las formas metiladas de As (Figura 1-2), tales como los ácidos monometilarsenoso y dimetilarsinoso (MMA(III), DMA(III)), junto con los ácidos monometilarsónico y dimetilarsínico (DMA(V), DMA(V)).

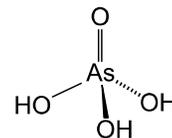
Compuestos Inorgánicos de Arsénico



Arsina
AsH₃

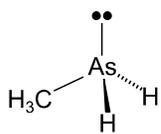


Ácido arsenioso
As^{III}(OH)₃

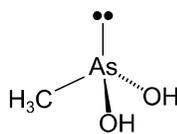


Ácido arsénico
As^VO(OH)₃

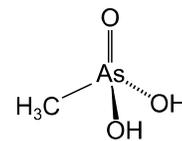
Compuestos Metilados de Arsénico



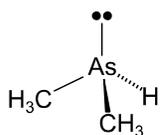
Metilarsina
CH₃AsH₂



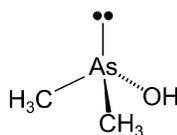
Ácido monometilarsenoso
MMA(III)
CH₃As(OH)₂



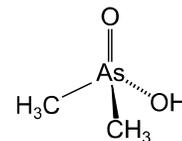
Ácido monometilarsónico
MMA(V)
CH₃AsO(OH)₂



Dimetilarsina
(CH₃)₂AsH



Ácido dimetilarsinoso
DMA(III)
(CH₃)₂AsOH



Ácido dimetilarsínico
DMA(V)
(CH₃)₂AsO(OH)

Figura 1-2: Principales formas inorgánicas y metiladas de As.

El proceso de metilación ocurre principalmente por la metabolización de As inorgánico por parte de organismos vivos, incluyendo bacterias, algas, plantas y mamíferos (e.g. Bentley y Chasteen, 2002; Tamaki y Frankenberger, 1992).

La disolución de minerales sulfurados produce especies disueltas de sulfuros de As^{III}, también conocidos como tioarsenitos, los que probablemente posean una química de coordinación de As(OH)(SH)₂, junto con sus formas deprotonadas (O'Day, 2006). No obstante, a pH circumneutrales los tioarsenitos pueden llegar a dominar la especiación de As bajo concentraciones de sulfuros superiores a 10^{-4.3} M, por lo que esta especie puede regular la incorporación de As a la fase sólida bajo condiciones reductoras (Wilkin et al., 2003).

1.1.2. Presencia de arsénico en fases sólidas

El As se encuentra presente como constituyente principal en más de 200 minerales conocidos, incluyendo óxidos, arsenatos, arsenitos, sulfuros, sulfosales, y arseniuros metálicos (Drahota y Filippi, 2009; O'Day, 2006). Tal variedad en formaciones minerales se explica por la capacidad del As de formar enlaces tanto con elementos calcógenos no metálicos (e.g. O, S) como con metales de transición (e.g. Fe, Ni, Cu, Co), como se aprecia en la Tabla 1-1.

La arsenopirita (FeAsS), el oropimente (As_2S_3) y el realgar (AsS) se encuentran dentro de los más comunes sulfuros de As, ocurriendo principalmente en depósitos hidrotermales y magmáticos. Estas formas minerales poseen amplia relevancia ambiental, pues se considera que la disolución de sulfuros de As gobierna la presencia de este contaminante tanto en aguas geotermales como subterráneas (Pokrovski et al., 2002; Smedley y Kinniburgh, 2002). Adicionalmente, se ha observado que la actividad microbiana pueden catalizar la precipitación de sulfuros de As en sistemas naturales, incluyendo lagos hipersalinos (Demergasso et al., 2007), y sedimentos de aguas superficiales (O'Day et al., 2004).

También se presentan de forma natural en depósitos hidrotermales y magmáticos los arseniuros metálicos (Ballantyne y Moore, 1988), minerales en los que el As forma enlaces con metales tales como Fe, Ni, Cu, y Co (ver Tabla 1-1). En estos minerales el As asume un estado de oxidación formal negativo (-I ó -III), aunque la naturaleza semiconductor de estos minerales (notablemente el arseniuro de galio, GaAs) se traduce en que los enlaces se describan de mejor forma mediante teoría de bandas electrónicas.

Tabla 1-1: Listado de principales minerales de As.

Categoría	Mineral	Fórmula química	Sistema cristalino
As nativo	Arsénico	As	trigonal
Sulfuro de As	Oropimente	As ₂ S ₃	monoclínico
	Realgar	AsS	monoclínico
	Arsenopirita	FeAsS	monoclínico
	Cobaltita	CoAsS	ortorrómbico
	Gersdorffita	NiAsS	cúbico
Sulfosal de As	Enargita	Cu ₃ AsS ₄	ortorrómbico
	Tenantita	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	cúbico
Arseniuros	Lollingita	FeAs ₂	ortorrómbico
	Safflorita	CoAs ₂	ortorrómbico
	Rammelsbergita	NiAs ₂	ortorrómbico
	Domeykita	Cu ₃ As	cúbico
Óxido de As ^{III}	Arsenolita	As ₂ O ₃	cúbico
	Claudetita	As ₂ O ₃	monoclínico
	Reinerita	Zn ₃ (AsO ₃) ₂	ortorrómbico
Óxido de As ^V	Johnbaumita	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH	hexagonal
	Mimetita	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	hexagonal
	Austinita	CaZn(AsO ₄)OH	ortorrómbico
	Conicalcita	CaCu(AsO ₄)OH	ortorrómbico
	Escorodita	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	ortorrómbico
	Mansfieldita	AlAsO ₄ ·2H ₂ O	ortorrómbico
	Hornesita	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	monoclínico
	Beudantita	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	trigonal
	Pharmacosiderita	KFe ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·7H ₂ O	cúbico

(Referencias: Drahota y Filippi, 2009; O'Day, 2006)

Los óxidos de As ocurren principalmente como producto de fundiciones, así como mineralización secundaria desde minerales sulfurados y arseniuros debido a procesos de oxidación (Ballantyne y Moore, 1988; Drahota y Filippi, 2009). De estos minerales destaca el trióxido de As (As_2O_3), que se presenta en los polimorfos arsenolita y claudetita. Ambos minerales poseen estabilidades termodinámicas similares, y su presencia en ambientes naturales puede afectar notablemente la calidad de los cursos de agua debido a su gran solubilidad bajo equilibrio con el agua (Pokrovski et al., 1996).

Si bien el As no puede substituir directamente la estructura cristalina de minerales rocosos comunes, si se encuentra presente en concentraciones variadas dentro de minerales sulfurados tales como la pirita (FeS_2), mediante la formación de soluciones sólidas (Blanchard et al., 2007; Kolker y Nordstrom, 2001).

Debido a que el As se presenta comúnmente en aguas naturales en concentraciones relativamente bajas (μM a nM), los procesos de adsorción/desorción sobre superficies reactivas juega un rol predominante sobre la presencia en aguas superficiales y subterráneas (O'Day, 2006). Tales superficies reactivas incluyen hidróxidos de hierro y manganeso (Foster et al., 2003; Manning et al., 2002; Pastén et al., 2006; Saratovsky et al., 2006), junto con arcillas y óxidos de aluminio (Beaulieu y Savage, 2005; Goldberg, 2002).

Tanto el As^{III} como el As^{V} poseen una fuerte afinidad con la superficie de oxi-hidróxidos de hierro hidratados (HFO), incluyendo los minerales de ferrihidrita, hematita y goetita (Deschamps et al., 2005; Ona-Nguema et al., 2005; Waychunas et al., 1995). Lo anterior ha dado paso a estudios acerca de la efectividad de estos minerales como métodos de remoción de As en el agua (e.g. Mishra y Farrell, 2005).

La complejación superficial de As^{V} sobre HFO ha sido estudiada de forma extensiva para establecer los mecanismos de adsorción a nivel molecular. La Figura 1-3 presenta los distintos tipos de complejos superficiales que se especula puede adoptar la molécula de arsenato (tetraedro AsO_4^{3-}) sobre la superficie de HFO (octaedros FeO_6^{9-}). No obstante, tanto la evidencia espectroscópica como cálculos computacionales *ab-initio* indican que el complejo superficial más estable es del tipo de enlace de doble esquina (Foster et al., 2003; Sherman y Randall, 2003).

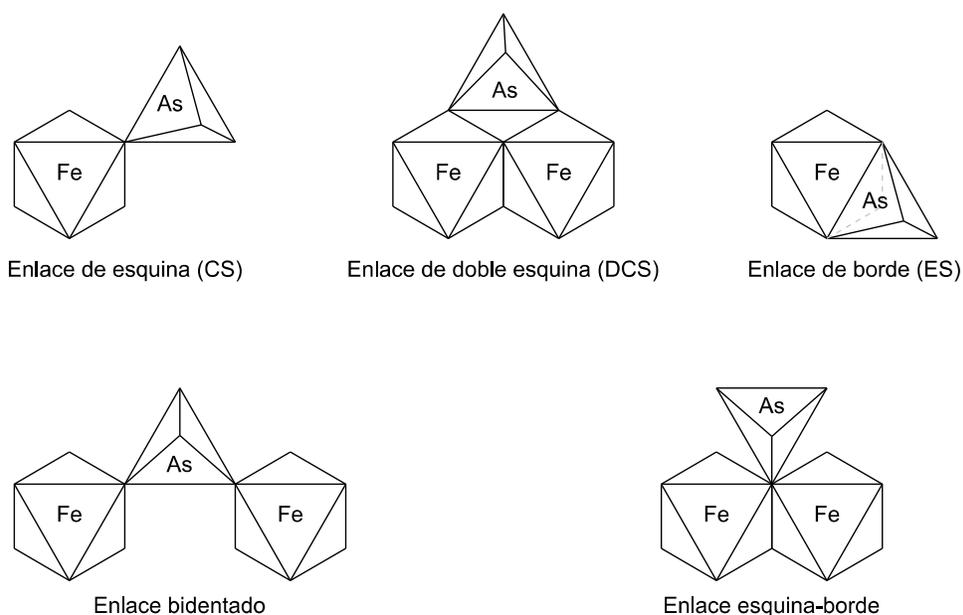


Figura 1-3: Enlaces posibles entre la molécula de arsenato y la molécula de hierro.

1.2. Antecedentes del Campo Geotérmico El Tatio

El Tatio es un sistema natural complejo y científicamente interesante, con fuentes hidrotermales que permiten el desarrollo comunidades microbianas, tales como arqueas y bacterias, las que habitan bajo condiciones ambientales únicas, incluyendo la precipitación y disolución de sílice (SiO_2), altas temperaturas ($\sim 86^\circ\text{C}$), intensa radiación ultravioleta, y altas concentraciones de metales y metaloides (Phoenix et al., 2006).

El Tatio se ubica en el cordón montañoso de los Andes, en el borde noroeste de la Región de Antofagasta, aproximadamente 100 km al este de la ciudad de Calama, a una altitud de aprox. 4.300 msnm ($22^\circ 20' \text{ S}$, $68^\circ 01' \text{ W}$; Figura 1-4). El Tatio se ubica en el complejo volcánico Altiplano-Puna de los Andes central, una importante provincia volcano-tectónica que aún se encuentra activa, y que fue producida luego de un intenso episodio de volcanismo de ignimbrita durante el período Mioceno (de Silva, 1989).

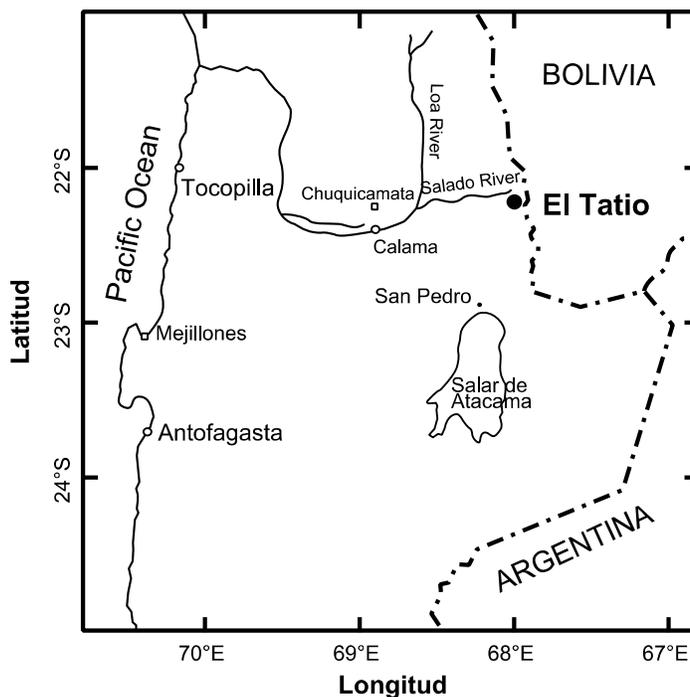


Figura 1-4: Ubicación del campo geotérmico de El Tatio, Región de Antofagasta.

Las manifestaciones hidrotermales de El Tatio se distribuyen en 3 zonas principales, las Cuencas Superior, Central y Baja, las que en su conjunto ocupan un área de aprox. 30 km² (Glennon y Pfaff, 2003). Las actividades termales documentadas en El Tatio incluyen géiseres, descargas hidrotermales, fumarolas, pozas de barro, y terrazas de sinterita (Lahsen y Trujillo, 1976).

De acuerdo a estudios isotópicos y geoquímicos, las descargas hidrotermales de El Tatio se encuentran controladas por procesos de interacción agua-roca a elevadas temperaturas, junto con distintos tipos de mezcla, a saber, (i) mezcla con fuentes de agua meteórica y subterránea, dando origen a aguas con variación en contenido de cloruro, (ii) mezcla con gases de dióxido de carbono (CO₂) o sulfuro de hidrógeno (H₂S), dando origen a aguas ácidas (Giggenbach, 1978), y (iii) mezcla con fluidos magmáticos ricos en hidrocarburos (Tassi et al., 2005).

La composición química de las aguas hidrotermales de El Tatio ha sido ampliamente estudiada (Cusicanqui et al., 1976; Ellis y Mahon, 1977; Fernandez-Turiel et al., 2005; Romero et al., 2003). La Tabla 1-2 presenta los parámetros relevantes de calidad del agua

para las descargas hidrotermales de la Cuenca Media de El Tatio, basado en valores promedio obtenidos a partir de análisis químicos recientes a esta cuenca (Landrum et al., 2009). En general, el agua hidrotermal es descargada a 86 °C, posee un pH cercano a la neutralidad, se encuentra principalmente dominada por cloruro de sodio (130 mM Na, 160 mM Cl), con concentraciones considerables de metales y metaloides, incluyendo As (450 μ M) y Sb (20 μ M).

Tabla 1-2: Parámetros de calidad del agua de la Cuenca Media de El Tatio.

Parámetro	Abreviación	Unidad	Valor
pH	pH	u.a.	6,77
Temperatura (T)	T	°C	86
Sodio (Na)	Na	mM	130
Cloruro	Cl	mM	160
Ácido bórico	B(OH) ₃	mM	13,3
Calcio	Ca	mM	6,8
Potasio	K	mM	4,2
Litio	L	mM	4,0
Ácido silícico	Si(OH) ₄	mM	3,8
Sulfato	SO ₄ ²⁻	mM	0,5
Estroncio	Sr	μ M	53
Rubidio	Rb	μ M	34
Cesio	Cs	μ M	107
Manganeso	Mn	μ M	2,5
Hierro	Fe	μ M	0,4
Vanadio	V	μ M	2,4
Arsénico	As	μM	430
Antimonio	Sb	μ M	20

Referencia: (Landrum et al., 2009)

La investigación científica en El Tatio comenzó formalmente en la década de 1970, como parte de un Programa de Desarrollo de Naciones Unidas en conjunto con el gobierno Chileno para investigar el potencial de generación de energía en la región andina del norte del país (Healy y Hochstein, 1973; Lahsen y Trujillo, 1976). A pesar de estos tempranos estudios, la investigación sobre especiación de As en fases sólidas de los canales hidrotermales de El Tatio sólo se ha realizado en la última década: Romero y colaboradores (2003) realizaron análisis de extracción secuencial en sedimentos de la cuenca del Río Loa (incluyendo El Tatio), concluyendo que el As se encuentra principalmente asociado a oxi-hidróxidos de Fe/Mn y a fases residuales, con aproximadamente un 20% contenido en las fases intercambiables y carbonatadas. Posteriores análisis de extracción secuencial realizados específicamente en sedimentos de El Tatio (Landrum et al., 2009) indicaron que el As se encuentra principalmente en una fase fuertemente sorbida sobre oxi-hidróxidos de Fe/Mn, aunque algunas muestras mostraron disponibilidad en la libración de As a partir de la fracción intercambiable.

Análisis de espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS) realizados en sedimentos y tapetes microbianos de un canal hidrotermal de El Tatio (Alsina et al., 2008; Landrum et al., 2009) identificaron al As^{V} como el principal estado de oxidación del As en la fase sólida. Adicionalmente, el ajuste mediante mínimos cuadrados del espectro extendido de absorción de rayos-X de estructura fina (EXAFS) fue consistente con una primera capa de coordinación para el As de 4 átomos de oxígeno a una distancia de 1.69 Å, junto con una segunda capa de coordinación de 2 átomos de Fe a una distancia de 3.23 Å. Tales resultados fueron interpretados como As^{V} asociado a HFO mediante la formación de complejos superficiales del tipo bidentado (ver Figura 1-3).

A pesar de lo anterior, es interesante notar que no se ha intentado relacionar los marcados gradientes térmicos en los canales hidrotermales con la especiación de As en la fase sólida, ni la relación entre las comunidades microbianas y los precipitados de As presentes a lo largo del canal.

2. PROPÓSITO DE ESTE ESTUDIO

Considerando la amplia ocurrencia de As y el riesgo que éste impone a la salud humana, es crítico desarrollar conocimiento sobre los procesos que controlan su destino tanto en sistemas naturales (e.g. acuíferos y ríos) como de ingeniería (e.g. plantas de tratamiento de agua, redes de distribución). Este conocimiento es fundamental en el desarrollo de sistemas de abatimiento de As costo-efectivos, y herramientas para evaluar el impacto de actividades antropogénicas o cambios geoquímicos naturales en la distribución de As en estos sistemas.

Bajo esta óptica, las descargas hidrotermales de El Tatio son excelentes escenarios para el estudio de los mecanismos que controlan la movilidad y destino de As en la interface sólido-líquido, debido a la alta concentración de este elemento en las aguas hidrotermales (ver Tabla 1-2), y la observación que los procesos que gobiernan la presencia de As en El Tatio también pueden estar ocurriendo (o ser aplicados) en otros sistemas enriquecidos con As.

2.1. Motivación del Estudio

La movilidad y destino de elementos tóxicos en sistemas naturales se encuentra gobernada por una compleja interacción entre procesos físicos (e.g. transporte dispersivo y difusivo, ciclos hidrológicos), y biogeoquímicos (e.g. reacciones redox, catálisis superficial, actividad metabólica). Los procesos biogeoquímicos ocurren mayormente en la interfaz sólido-líquido, e incluyen reacciones de precipitación-disolución de minerales, complexación superficial sobre superficies reactivas, y reacciones mediadas por microorganismos (Brown et al., 2008). Por ende, el entendimiento de las formas químicas presentes en las matrices sólidas naturales es un prerrequisito para la evaluación de los mecanismos que controlan la especiación química, movilidad y potencial biodisponibilidad del As en sistemas hidrotermales. Este entendimiento es particularmente relevante para el campo geotermal de El Tatio, pues sus descargas hidrotermales impactan significativamente la calidad del agua disponible en toda la cuenca del río Loa (Romero et al., 2003).

A pesar que los estudios disponibles muestran evidencia consistente para sostener la adsorción de As^{V} en HFO como el principal mecanismo para la incorporación de As hacia la fase sólida de los canales hidrotermales de El Tatio (ver sección 1.2), algunas observaciones necesitan ser evaluadas en torno a esta conclusión. En primera instancia, la precipitación de HFO en los canales hidrotermales de El Tatio ocurre en presencia de ácido silícico (3mM Si(OH)_4), lo que favorece la formación de enlaces siloxano (Si-O-Si) en la superficie de los HFO, con la posterior polimerización de SiO_2 , y consecuente inhibición potencial para la adsorción de As (e.g. Carlson y Schwertmann, 1981; Swedlund y Webster, 1999).

De forma adicional, el contenido de As relativo al hierro (Fe) en la sinterita de El Tatio es estimado mediante análisis químico en 0,74 moles de As por mol de Fe (Romero et al., 2003), un valor que triplica la capacidad máxima estimada de adsorción de arsenato en HFO de 0,2 moles de As por mol de Fe (Dixit y Hering, 2003). Tales observaciones imponen interrogantes sobre la capacidad de los HFO para explicar completamente la presencia de As en la matriz sólida, por lo que se requiere de investigación sobre mecanismos adicionales responsables de la incorporación de As en las matrices sólidas características de los canales hidrotermales de El Tatio.

2.2. Objetivos del Estudio

A objeto de explorar los mecanismos de incorporación de As en las fases sólidas de los canales hidrotermales de El Tatio, esta investigación examina la distribución espacial y especiación de As en depósitos de sinterita y alfombras microbianas mediante técnicas espectroscópicas de vanguardia, incluyendo XAS, micro-fluorescencia de rayos-X, y micro-difracción de rayos-X. A continuación se presentan los objetivos de este estudio (Figura 2-1):

Objetivo Principal: Determinar la especiación de As en las fases sólidas de los canales hidrotermales de El Tatio.

Objetivos Específicos: (1) evaluar la aplicabilidad de XAS como herramienta para identificar las especies de As en matrices sólidas hidratadas; (2) determinar el entorno de

coordinación local del As tanto en los precipitados de opalina (sílica amorfa) como en las alfombras microbianas de El Tatio; (3) determinar la influencia del gradiente térmico en la especiación sólida del As en ambas fases; e (4) identificar las asociaciones espaciales entre los precipitados de As y las bacterias del canal hidrotermal.

2.3. Hipótesis de Trabajo

A continuación se presentan los hipótesis de trabajo de este estudio (Figura 2-1), elaboradas en base a los antecedentes presentados sobre la presencia de As en el campo geotérmico de El Tatio: (1) En los canales hidrotermales, el As disuelto se incorpora a la fase sólida principalmente mediante reacciones de adsorción de arsenato en oxi-hidróxidos de hierro y/o manganeso; (2) El gradiente térmico del canal hidrotermal influye en la concentración de As en la fase sólida; (3) La asociación espacial entre precipitados de As y bacterias ocurre mediante gránulos epicelulares ricos en As.

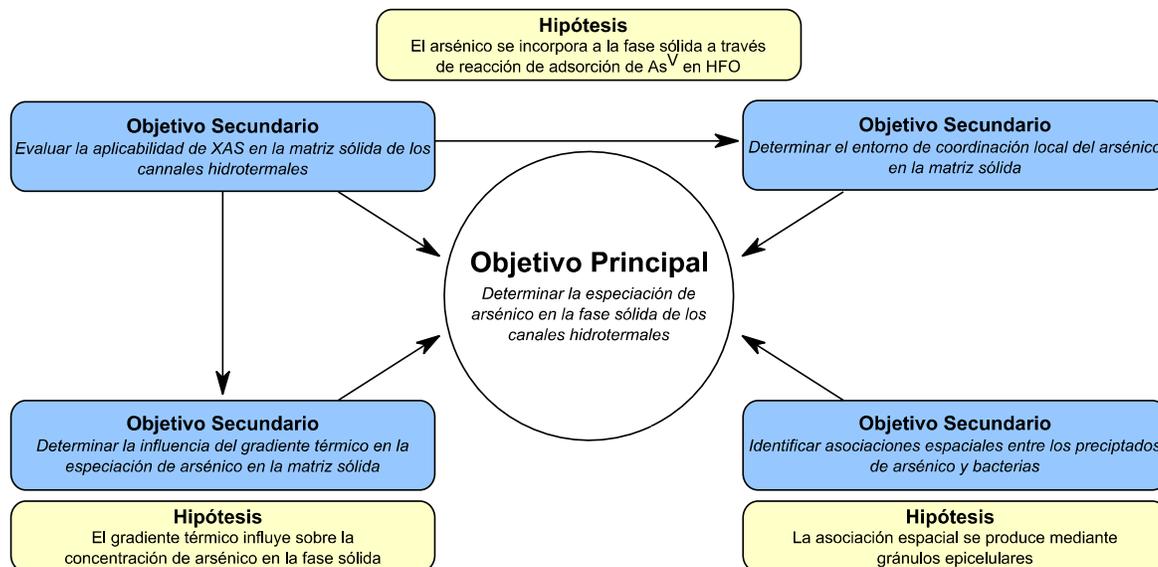


Figura 2-1: Objetivos e hipótesis de trabajo.

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

El estudio de la especiación de As en matrices sólidas naturales es una tarea desafiante, especialmente considerando la comúnmente diluida concentración de metaloides en la matriz, la presencia de numerosas especies químicas, y la presencia de minerales comúnmente hidratados y pobremente cristalinos, todos atributos que interfieren activamente con la correcta identificación de la química de coordinación del As.

Por otro lado, la composición de las aguas hidrotermales de El Tatio -enriquecidas con metales y metaloides- obliga a la competición por parte de las especies disueltas de As por sitios disponibles de complexación y/o nucleación en las superficies reactivas, lo que conlleva a la formación potencial de fases de As estructuralmente heterogéneas y espacialmente distribuidas en de la matriz sólida. Por ende, es importante considerar que pueden producirse heterogeneidades estructurales y elementales a nivel de micro-escala, y que por ende técnicas espectroscópicas enfocadas a esta resolución se requieren para identificar las fases menores de As que pudiesen estar ocurriendo dentro de la matriz sólida.

Para lograr los objetivos propuestos esta investigación plantea un diseño experimental que integra técnicas de análisis superficial y mineralógico/molecular. La cuantificación de los principales elementos químicos presentes en la fase sólida y líquida se realizó mediante espectrometría de emisión atómica por plasma acoplada inductivamente (ICP-AES), junto con el uso de técnicas electroquímicas para la cuantificación de especies inorgánicas de As (As^{III} y As^{V}).

El análisis superficial de las muestras de sinterita y alfombras microbianas se realizó en primera instancia mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a espectrometría de energía dispersiva (SEM-EDS). Esto permitió obtener imágenes con magnificaciones de hasta 25.000x, junto con la detección y semi-cuantificación de los principales elementos químicos presentes en la superficie. Los análisis sobre sinterita fueron complementados con mediciones de fluorescencia de rayos-X a micro-escala (μ -XRF), a objeto de explorar la distribución y asociación en superficie del As y el Fe. Por otro lado, la identificación de

las fases mineralógicas presentes en las muestras de sinterita se realizó mediante análisis de difracción de rayos-X a micro-escala (μ -XRD).

Entre las técnicas analíticas utilizadas para estudiar la especiación de As en matrices sólidas destaca la espectroscopía de absorción por rayos-X (XAS) debido a que es selectiva a nivel de elemento, sensible a concentraciones en el rango de partes por millón, y capaz de sondear matrices hidratadas (Brown et al., 2008). Por tales motivos esta técnica formó parte fundamental del estudio de la matriz sólida del canal hidrotermal, considerando el estudio tanto de la química de coordinación local del As como del Fe.

A continuación se presentan los antecedentes del sitio de muestreo considerado para este estudio, seguido de los antecedentes específicos de las técnicas analíticas empleadas.

3.1. Sitio de Muestreo

Esta investigación se centró en el sistema hidrotermal T95/94/95 (Glennon y Pfaff, 2003), ubicado en la Cuenca Central de El Tatio, y presentado en la Figura 3-1. Este sistema comprende el remanente de un gran cono de sinterita (aprox. 1,5 m de altura por 3 m de diámetro), con una descarga hidrotermal conducida hacia el norte mediante un canal sinusoidal de aproximadamente 50 cm de ancho, el cual soporta la formación de alfombras microbianas bien definidos tanto en el fondo como en las orillas del canal. Muestras de sinterita y alfombras microbianas fueron recolectadas a lo largo del canal hidrotermal, en intervalos de aproximadamente 10 m (puntos de muestreo impares, Figura 3-1), y almacenadas en bolsas de plástico.

A lo largo del canal también se recolectaron muestras de agua (puntos de muestreo pares, Figura 3-1) para caracterizar la presencia y concentración de especies químicas disueltas. Las muestras de agua fueron filtradas en terreno (membrana de acetato de celulosa de 0,45 μ m de tamaño de poro), acidificadas hasta pH \sim 3 agregando algunas gotas de ácido nítrico (HNO_3 Merck Suprapur 65% m/m) y almacenadas en botellas de HDPE cubiertas con papel de aluminio, a objeto de prevenir foto-oxidación de las especies acuosas de As.

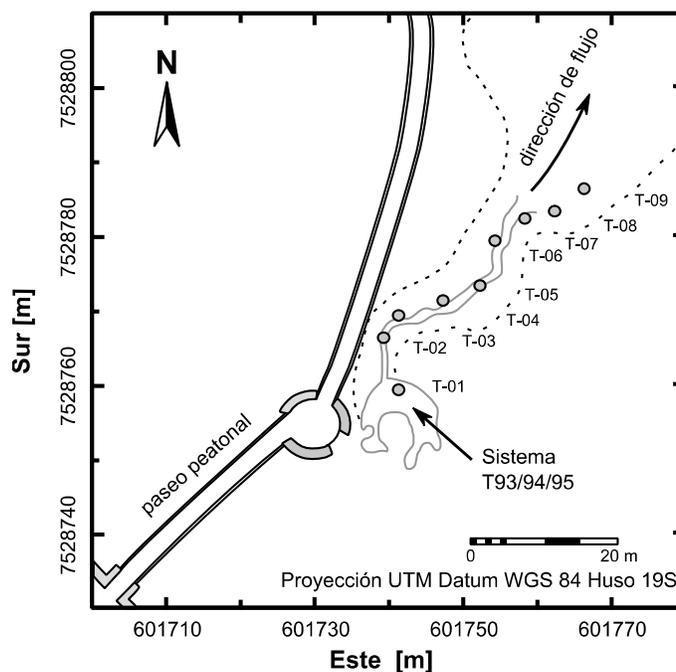


Figura 3-1. Ubicación de puntos de muestreo en el canal hidrotermal.

Este esquema de recolección de muestras de agua y sedimentos fue dirigido a objeto de caracterizar eventuales variaciones en la composición del agua y en la especiación de As derivados del gradiente de temperatura a lo largo del canal hidrotermal.

Adicionalmente se determinó la temperatura, pH y conductividad eléctrica a lo largo del canal hidrotermal mediante un medidor portátil de terreno, modelo Hach HQ30d. Por otro lado, las muestras de agua, sinterita y alfombras microbianas se mantuvieron refrigeradas ($T \sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta su arribo al laboratorio, donde fueron preparadas para los distintos análisis descritos a continuación.

3.2. Espectrometría de Emisión Atómica

La cuantificación de los principales metales solubles en ácido se realizó analizando las muestras filtradas y acidificadas en terreno mediante espectrometría de emisión atómica por plasma acoplada inductivamente (ICP-AES). Los parámetros considerados para análisis de muestras de agua incluyeron aluminio, arsénico, berilio, boro, bario, calcio, cadmio, cobalto, cobre, cromo, hierro, potasio, litio, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, selenio, sodio, plomo, silicio y vanadio.

Por otro lado, muestras de sinterita y alfombras microbianas recolectadas en terreno fueron analizadas para cuantificar la concentración de aluminio, arsénico, cobre, hierro, magnesio, manganeso y zinc mediante ICP-AES. Previos a este análisis las muestras sometidas a digestión mediante agua regia, considerando el procedimiento descrito a continuación:

1. Las muestras sólidas recolectadas en terreno (sinterita o alfombra microbiana) fueron primero lavadas en agua milliQ, y luego llevadas a estufa durante 48 h a 60 °C. Una vez secas las muestras fueron pulverizadas mediante mortero de ágata y tamizadas mediante malla de 100 μm .
2. Aprox. 0,1 g de cada muestra fue depositado en un matraz con una solución de 4 ml de agua regia (1 ml HCl + 3 ml HNO₃) solución que se agitó bajo campana de extracción de vapores ácidos durante 16 horas (133 rpm).
3. Luego de esta agitación se adicionaron a los matraces 3 ml de una solución de HNO₃ 65 % (m/m) y 30 ml de agua milliQ, y las muestras fueron calentadas a aprox. 190 °C hasta que alcanzaran un volumen nominal cercano a 10 ml. Típicamente este proceso tardó 3 horas por muestra.
4. Posteriormente las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, para agregar 5 ml de una solución de HCl 37 % (m/m), dejando actuar en frío durante aprox. 5 min.
5. Finalmente las muestras fueron filtradas mediante membrana de de nitrocelulosa de 0,45 μm de tamaño de poro, y aforadas en 50 ml mediante una solución HNO₃ 1% (m/m). Los valores obtenidos se reportan en la Tabla 5-1 en moles de elemento por peso seco de matriz.

La cuantificación de parámetros de calidad del agua se reportan mediante su valor promedio, seguido de su desviación estándar, cuando tres o más mediciones estaban disponibles. El análisis estadístico de estos parámetros se realizó mediante análisis de componentes principales (PCA) y análisis jerárquico de clúster (Kowalkowski et al., 2006; Vega et al., 1998).

3.3. Voltametría de Redisolución Anódica

La concentración de As^{III} disuelto fue determinada mediante voltametría de desprendimiento anódico de onda cuadrada (SWASV), utilizando un potenciostato portable (PalmSens, PalmSens BV, Utrecht, Holanda) y electrodos impresos de oro (Florence sensors). Las soluciones ácidas fueron preparadas utilizando reactivos Merck grado ACS, incluyendo LiCl , H_2SO_4 (solución al 65% m/m), y HCl (solución al 37% m/m), diluidas a las concentraciones especificadas mediante agua MilliQ.

Para asegurar la sensibilidad y reproducibilidad de las mediciones de SWASV, los electrodos de oro fueron pre-tratados mediante 5 ciclos voltamétricos en una solución de 0,1 M H_2SO_4 + 0,01 M HCl . Los parámetros operacionales para el pre-tratamiento de los electrodos de oro y para las mediciones de SWASV fueron adaptados de Laschi et al. (2007). Las muestras de terreno fueron diluidas 1:10 en una solución de 6 M LiCl + 0,1 M H_2SO_4 . La concentración de As^{III} disuelto fue determinada mediante el método de adición equivalente, agregando soluciones concentradas de As^{III} Merck Titrisol (1000 ppm) a la muestra diluida. La concentración de As^{V} disuelto fue determinada mediante la diferencia entre el As total (determinado mediante ICP-AES), y el As^{III} determinado mediante SWASV.

3.4. Microscopía SEM-EDS

Las características superficiales y composición elemental de las muestras de sinterita y alfombras microbianas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, LEO 1420 VP), acoplada a un espectrómetro de energía de rayos-X dispersiva (EDS, Oxford 7242).

Para preservar su micro-estructura y morfología, las muestras fueron sometidas al procedimiento de secado al punto crítico (CPD) previo al análisis microscópico (Schadler et al., 2008). Adicionalmente, a objeto de permitir una adecuada conductividad eléctrica en la superficie bajo condiciones de alto vacío (10^{-5} mbar), y evitar interferencia espectral para la identificación de As, las muestras fueron recubiertas con una película de plata.

El análisis morfológico de las muestras se realizó a través imágenes adquiridas mediante detectores de electrones secundarios (SE), considerando una energía de alta tensión adicional (EHT) de 20-25 kV, una distancia de trabajo (WD) de 10-11 mm, y magnificaciones entre 2.500x a 25.000x. El análisis de composición elemental se realizó a través de detectores de cuadrante de electrones retro-dispersados (QBSD) y un detector de rayos-X de estado sólido (Oxford 7242), considerando una EHT de 20-25 kV, una WD de 12-15 mm, y magnificaciones entre 1.000x a 5.000x.

3.5. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS)

XAS mide la absorción de rayos-X por parte de un átomo de interés a energías cercanas y por encima de los niveles electrónicos interiores del átomo (e.g. el borde de absorción K). XAS es una valiosa sonda para análisis de especiación en muestras ambientales debido a sus numerosos atributos: se requiere una preparación de muestra mínima, no se requiere de cristalinidad o de orden de largo alcance en la fase sólida, y usualmente concentraciones en el rango de partes por millón son suficientes para realizar una medición (Brown y Sturchio, 2002).

El espectro XAS se divide convencionalmente en dos regiones, la estructura de absorción de rayos-X cercana al borde (XANES), y la estructura fina extendida de absorción de rayos-X (EXAFS). El espectro XANES ocurre en la región del borde de absorción, típicamente desde 20 eV debajo del umbral de absorción del elemento de interés (E_0 , comúnmente el borde de absorción K) hasta 200 eV por encima de este umbral. El umbral de absorción se define como la energía requerida para eyectar hacia el continuo a un electrón cercano al núcleo, mientras que la energía de “línea blanca” (*whiteline*) se refiere a la energía requerida para transferir un electrón de la capa 1s hacia un estado ligado debajo del umbral de absorción (Smith et al., 2005). Las características espectrales de la región XANES otorgan información sobre el estado de oxidación y el más probable entorno químico de coordinación para el elemento de interés.

El espectro EXAFS cubre desde los 50 eV hasta los 1000 eV por encima de E_0 , y se refiere a las oscilaciones producidas por la dispersión del fotoelectrón eyectado desde el núcleo con las capas de átomos vecinos que rodean al átomo central de interés. Debido a que las

frecuencias de dispersión que comprenden el espectro EXAFS se determinan por la distancia de las capas de átomos vecinos, las frecuencias EXAFS contienen información estructural acerca de la naturaleza, distancia y número de coordinación de las capas atómicas inmediatamente cercanas al átomo central.

A lo largo del canal hidrotermal se recolectaron muestras de sinterita para análisis convencional XAS en el borde K del Fe. Estas muestras fueron colocadas in-situ entre dos capas adhesivas de cinta Kapton, y mantenidas bajo temperaturas refrigeradas ($\sim 8^{\circ}\text{C}$) hasta su arribo a la estación experimental del DuPont-Northwestern-Dow Collaborative Access Team (DND-CAT), ubicado en el sector 5 del Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory (Argonne, Illinois, EEUU), y que se presenta en la Figura 3-2.



Figura 3-2. Fotografía aérea del *Advanced Photon Source* (Argonne, IL, EEUU).

Un monocromador de doble cristal de Si(111) fue utilizado para producir el rango de rayos-X desde 150 eV debajo del borde-K de Fe (7112 eV) hasta aprox. 850 eV por encima de este borde. El monocromador se mantuvo desenfocado en un 70% de su máxima intensidad, para aumentar el rechazo de radiación armónica. Los espectros de absorción para las muestras de sinterita fueron adquiridos en modo fluorescencia mediante un detector de estado sólido de 13 elementos (Canberra instruments), manteniendo la muestra en un ángulo de 45° con respecto al ángulo incidente, a objeto de aumentar la estadística de conteo. Las muestras fueron analizadas bajo condiciones ambientales (~20°C, 1 atm). La energía del monocromador fue calibrada utilizando el E_0 de una lámina de Fe de referencia simultáneamente medida durante la adquisición de los espectros de absorción. La normalización de espectros y remoción de señal de fondo se realizó mediante la interfaz gráfica ATHENA (Ravel y Newville, 2005), construida encima del software IFEFFIT (NEWVILLE, 2001). La remoción de $\mu_0(E)$ (i.e. la absorción electrónica de un átomo aislado del estado condensado) fue realizada mediante la rutina AUTOBK de IFEFFIT, ajustando $\mu_0(E)$ con un polinomio cúbico de 10 nodos (rango: 0.5 a 15 Å⁻¹) que ajusta las frecuencias por debajo de 1 Å el espectro EXAFS del espacio de Fourier. E_0 fue estimada en la mitad del borde de absorción. Atributos del pre-borde del espectro XANES para el borde-K de Fe fueron extraídos ajustando un polinomio cúbico en la región del pre-borde (rango: 7108 eV- 7120 eV).

3.6. Análisis de Rayos-X a la Micro-escala

Las muestras de sinterita fueron inicialmente lavadas en agua milliQ, para disolver y evitar la formación las sales evaporíticas (e.g. NaCl, KCl) que pudieran producir errores de identificación, particularmente durante los análisis de XRD. Luego del lavado, las muestras fueron reducidas en espesor, y pulidas para producir secciones finas adecuadas para los análisis de rayos-X a micro-escala.

Las muestras fueron adheridas a una base metálica utilizando una resina epóxica, y posicionadas en un cuchillo de corte de alambre. Unas gotas de lubricante (carburo de silicio, agua y glicerol, en proporción 1:1:4) fueron agregadas tanto a la muestra como al cuchillo de alambre, a objeto de facilitar el proceso de corte. Las muestras fueron reducidas

a secciones de ~ 1 mm, con una duración aproximada de 45 min para producir 2-4 secciones por muestra.

Las secciones y la muestra adherida a la base de metal fueron ubicadas en un plato calefactor, a objeto de disolver la resina, mientras que la resina remanente fue removida mediante acetona. Las secciones fueron luego ubicadas en un porta muestras mediante resina epóxica, y pulidas mediante una base de pulir de $35 \mu\text{m}$ para producir secciones finas de $\sim 280 \mu\text{m}$ de espesor, con una duración aprox. 2,5 h por sección pulida.

Las secciones pulidas y el contenedor fueron ubicados en un plato calefactor para disolver la resina, mientras que la resina remanente fue nuevamente removida mediante acetona. Las secciones pulidas fueron fijadas en agujeros perforados en un portaobjetos de plexiglas, para luego ser montadas en un porta muestras de la línea de medición.

Las secciones pulidas fueron analizadas bajo condiciones ambientales en la estación experimental del Pacific Northwest Consortium Collaborative Access Team (PNC-CAT), ubicado en el sector 20 del APS. Un monocromador de doble cristal de Si(111) enfriado por nitrógeno líquido (resolución de $1,4 \times 10^{-4} \Delta E/E$) se utilizó para proveer el rango deseado de energías de rayos-X, mientras que un espejo Kirkpatrick-Baer se utilizó para producir un haz de rayos enfocado de $2 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ (H x V).

3.6.1. Micro-fluorescencia de rayos X (μ -XRF)

Los mapas de μ -XRF fueron obtenidos mediante barridos ráster de la superficie de las muestras, utilizando un haz de rayos-X enfocado a una energía de 11897 eV. La radiación K_{α} de As y Fe se recolectó mediante un detector de estado sólido de Ge(Li) de 7 elementos (Canberra Instruments). Las áreas escaneadas mediante μ -XRF variaron desde $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ (incremento de paso: $5 \mu\text{m}$) a $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ (incremento de paso: $1 \mu\text{m}$). El contenido de información de los mapas se estimó mediante la razón señal-ruido (SNR), calculada como la desviación estándar del canal de fluorescencia dividido por la desviación estándar de un canal de referencia simultáneamente medido durante la adquisición de los mapas.

Para propósitos de visualización, los valores de pixel de los mapas presentados fueron calculados promediando la señal de fluorescencia en cada esquina del pixel. El coeficiente de correlación no-paramétrico de Spearman (ρ [adim]) fue utilizado para estimar la correlación entre los canales de fluorescencia del As y Fe, y se calculó como sigue:

$$\rho = 1 - \frac{6 \cdot \sum d_i^2}{n \cdot (n^2 - 1)} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde los parámetros son los siguientes:

d_i = diferencia en las correspondientes intensidades de señales de los canales de As y Fe (ordenadas por ranking) para el pixel común i de la imagen.

n = número de pixeles de la imagen.

3.6.2. Micro-espectroscopía de rayos X (μ -XANES)

Los espectros de μ -XANES para el borde-K del As fueron adquiridos en modo fluorescencia para regiones de 2 μm x 3 μm de la muestra mediante un detector de estado sólido de Ge(Li) de 7 elementos (Canberra Instruments). La radiación de fluorescencia fue medida desde 150 eV debajo del borde de absorción K(11.867 eV) hasta aproximadamente 850 eV por encima de este borde. La energía del monocromador fue calibrada mediante el umbral de absorción de una lámina de As de referencia, simultáneamente medida durante la adquisición de los espectros de absorción. La normalización de espectros y remoción de señal de fondo se realizó mediante el procedimiento previamente descrito para las mediciones XAS en el borde-K de Fe. La energía de umbral de absorción (E_0) fue estimada como el máximo en la primera derivada numérica de los espectros μ -XANES. Nueve puntos fueron analizados para la muestra de sinterita T-01.

3.6.3. Micro-difracción de rayos X (μ -XRD)

Tradicionalmente la identificación de las fases cristalinas en los precipitados de sinterita de El Tatio se ha realizado mediante difracción de rayos-X en polvo (García-Valles et al., 2008; Jones y Renaut, 1997). No obstante, la aplicación convencional de esta técnica requiere de la deshidratación de la muestra, junto con la presencia de estructuras con ordenamiento de largo alcance a objeto de producir patrones de difracción identificables.

En efecto este estudio inicialmente hizo uso de esta técnica de forma convencional para el estudio de las fases cristalinas de los precipitados de sinterita. No obstante, debido a la esperable presencia de estructuras hidratadas de bajo ordenamiento cristalino, los patrones de difracción obtenidos fueron difíciles de interpretar en términos de las fases minerales presentes, e insatisfactorios en términos de la identificación de fases de As (resultados no presentados).

Por lo anterior la identificación de las fases minerales en los precipitados de opalina de El Tatio se realizó mediante micro-difracción de rayos-X (μ -XRD), utilizando una fuente de radiación sincrotrónica de alto brillo y energía. Esta técnica permitió analizar las muestras de forma directa, sin necesidad de deshidratación de la muestra.

Los patrones μ -XRD fueron adquiridos para puntos específicos de las muestras de sinterita ($2 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) mediante un dispositivo de carga acoplada de 165 mm de largo (CCD, Bruker AXS). Los difractogramas de rayos-X fueron calculados a partir de las imágenes adquiridas en el dispositivo CCD mediante el programa Fit2D (Hammersley et al., 1996), utilizando un estándar de silicio para la calibración de la longitud de onda de la energía incidente y de los parámetros del detector (i.e. distancia de la muestra, plano de rotación e inclinación de la imagen, centro de la imagen).

La energía utilizada para adquirir los patrones μ -XRD se estimó en 11.970 eV (longitud de onda = 1,531 Å) mediante el procedimiento de calibración. La remoción de la señal de fondo se realizó ajustando un polinomio cúbico de 12 nodos (rango: 2° - 40° 2θ) a los difractogramas calculados. La identificación de fases sólidas se realizó utilizando los algoritmos de búsqueda/acierto implementados en el software comercial EVA (Diffract-plus, Bruker AXS GmbH). El coeficiente ρ (Ecuación 3.1) fue utilizado para estimar la correlación entre distintos peaks de interés en el difractograma, a objeto de evaluar asociaciones entre las fases sólidas identificadas.

3.7. Modelación Geoquímica

El software de modelación geoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) fue utilizado para evaluar la especiación de As tanto en la fase acuosa como en la fase sólida, e interpretar los resultados obtenidos en este estudio desde un contexto termodinámico.

Para la modelación se consideraron las reacciones termodinámicas y las constantes de equilibrio de reacción provistas en la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991), la que adicionalmente incluye reacciones de complejación superficial de As en HFO mediante el modelo de doble capa (Dzombak y Morel, 1990). Las constantes de equilibrio para las reacciones adicionales de minerales de arseniuro (As^{-1}) fueron estimadas mediante datos termodinámicos estándar disponibles en la literatura (Perfetti et al., 2008; Pokrovski et al., 1996). El resumen de las principales reacciones termodinámicas y constantes de equilibrios empleadas en la modelación se presenta en el Anexo I.

Los cálculos geoquímicos también fueron utilizados para elaborar diagramas de estabilidad de minerales, considerando el algoritmo “*hunt and track*” implementado en el software PhreePlot (Kinniburgh y Cooper, 2004). El archivo de entrada utilizado para elaborar los diagramas de estabilidad se presenta en el Anexo II.

4. ANÁLISIS DE LA FASE ACUOSA

Este capítulo presenta los principales resultados obtenidos de las mediciones realizadas en terreno y del análisis de las muestras de agua obtenidas a lo largo del canal hidrotermal. Se presentan inicialmente los resultados de los parámetros medidos en terreno, junto con la solubilidad estimada del oxígeno considerando la altitud de El Tatio. Posteriormente, se presenta el comportamiento de los parámetros analizados en agua, con especial énfasis en aquellos que exhiben un gradiente de concentración a lo largo del canal hidrotermal. Finalmente, se presentan las relaciones observadas entre parámetros mediante análisis exploratorio de datos.

4.1. Parámetros Medidos en Terreno

La Figura 4-1 presenta la evolución de la temperatura, pH y conductividad eléctrica específica (CE) a lo largo del canal hidrotermal. La temperatura a la salida del géiser es cercana a los 81,5 °C, y disminuye de forma lineal a medida que se aleja de la fuente hidrotermal, a una tasa estimada de $-0,68\text{ }^{\circ}\text{C/m}$ (Figura 4-1 A).

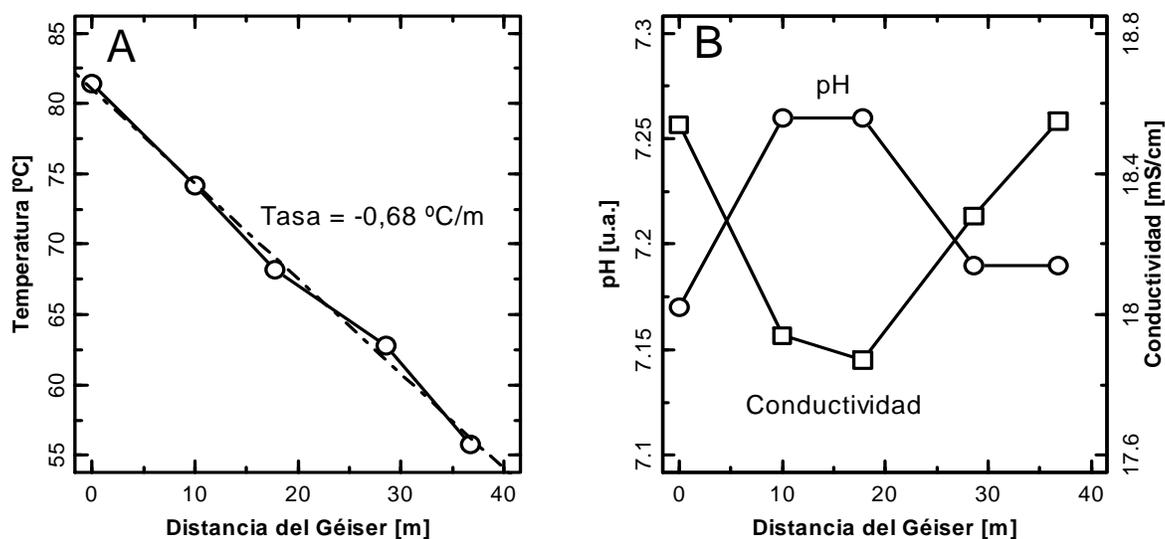


Figura 4-1: Evolución de parámetros medidos in-situ en el canal hidrotermal.

Por otro lado, si bien el pH y la CE presentan tendencias inversas, sus variaciones son poco significativas a lo largo del canal hidrotermal, presentando valores promedio de $7,2 \pm 0,04$ para pH, y $18,23 \pm 0,24$ mS/cm para la CE (Figura 4-1 B).

El sitio de estudio se ubica a aprox. de 4.300 msnm, por lo que la presión atmosférica, que regula la difusión de gases hacia la fase acuosa y que depende de la altitud, difiere considerablemente de la presión atmosférica a nivel del mar. Tal observación es importante, pues la concentración de oxígeno disuelto en agua (OD) constituye un factor fundamental para diversos procesos rédox, incluyendo la respiración de organismos heterótrofos (Wilshire y Sawyer, 1979). Desafortunadamente, debido a las elevadas temperaturas del agua en el canal hidrotermal no fue posible registrar valores confiables en terreno para la concentración de OD. Por ende se realizó una estimación de la concentración de OD en el canal hidrotermal, considerando la altitud de El Tatio y los valores de temperatura y CE registrados en terreno.

4.1.1. Solubilidad del oxígeno

La presión parcial del oxígeno atmosférico ($O_{2(g)}$) es de aprox. un 21% (v/v), equivalente a 21,3 kPa a nivel del mar (0,21 atm). La proporción de oxígeno se puede asumir constante en la tropósfera, por lo que sólo se requiere de conocer la presión atmosférica a la altitud de El Tatio para estimar la concentración de $O_{2(g)}$. Suponiendo que la atmósfera se comporta como un gas ideal en equilibrio hidrostático, que la gravedad es independiente de la altura, y que la temperatura disminuye de forma lineal con la altura, es posible derivar la siguiente expresión para la presión atmosférica P [kPa] en función de la altura z [m]:

$$P(z) = P_0 \cdot \left(1 + \frac{z \cdot L}{T_0}\right)^{-\frac{g}{R \cdot L}} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Donde los valores de los parámetros considerados son los siguientes (COESA, 1976):

P_0 = presión atmosférica a nivel del mar (101,325 kPa);

T_0 = temperatura atmosférica a nivel del mar (288,15 K);

L = gradiente de temperatura ($-6,5 \cdot 10^{-3}$ K/m);

R = constante de gas para la atmósfera (287,053 J/ (kg·K));

g = constante de aceleración de gravedad ($9,80665$ m/s²).

El supuesto de un valor constante para el gradiente de temperatura (valor negativo, pues la temperatura disminuye con la altura) restringe la aplicabilidad de la Ecuación 4.1 hasta aprox. los 11 km de altura, pues más allá de esta altitud comienza la estratósfera, en donde la temperatura atmosférica adquiere un valor constante (COESA, 1976). No obstante, esta aproximación muestra una excelente similitud con el modelo atmosférico estándar de la Organización Internacional de Aviación Civil de Naciones Unidas (ICAO), dentro de su rango aplicable de altitud (PSAS, 2004).

La Figura 4-2 presenta la presión parcial atmosférica y del oxígeno en función de la altitud, asumiendo una concentración de 21% de $O_{2(g)}$ en la atmósfera. En particular, para 4.300 msnm se estima una temperatura promedio de $-12,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, y una presión atmosférica de 59,3 kPa (0,59 atm), lo que se traduce en una presión parcial de oxígeno de 12,5 kPa (0,12 atm).

Es interesante notar que a través de la presión atmosférica es posible estimar la temperatura local de ebullición del agua a la altitud de El Tatio ($T_b[\text{K}]$) mediante la ecuación de Antoine (1888):

$$T_b = \frac{1730,63}{10,19621 - \log_{10}P} + 39,724 \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

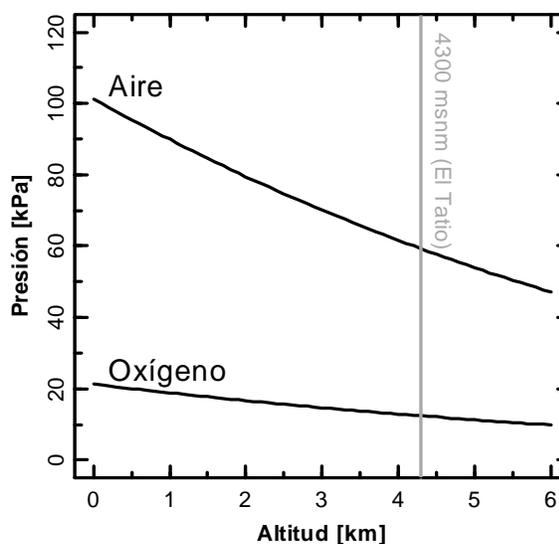


Figura 4-2: Presión parcial atmosférica y de $O_{2(g)}$ en función de la altura.

Por ende, para una presión atmosférica de 59,3 kPa, la temperatura de ebullición del agua es de 85,7 °C, valor cercano a aquellos observados a la salida de los géiseres de El Tatio (Landrum et al., 2009; Romero et al., 2003), incluyendo el de este estudio (81,5 °C). De lo anterior se concluye que la temperatura de descarga del agua en El Tatio es cercana a la temperatura local de ebullición del agua hidrotermal.

Adicionalmente a la presión atmosférica, la solubilidad del $O_{2(g)}$ depende principalmente de la temperatura del agua, y en menor medida de la concentración de sales disueltas. Mediciones experimentales de laboratorio han permitido derivar las siguientes ecuaciones para la solubilidad del oxígeno en el agua (Benson y Krause, 1980, 1984):

$$OD = OD_0 \cdot F_S \cdot F_P \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

$$OD_0 = \exp \left(-139,34411 + \frac{1,575701 \cdot 10^5}{T} - \frac{6,642308 \cdot 10^7}{T^2} + \frac{1,243800 \cdot 10^{10}}{T^3} - \frac{8,621949 \cdot 10^{11}}{T^4} \right) \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

$$F_S = \exp \left[-S \cdot \left(0,017674 - \frac{10,754}{T} + \frac{2140,7}{T^2} \right) \right] \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

$$F_P = \frac{(P-u)(1-\theta_0 \cdot P)}{(1-u)(1-\theta_0)} \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

$$u = \exp \left(11,8571 - \frac{3840,7}{T} - \frac{216961}{T^2} \right) \quad (\text{Ecuación 4.7})$$

$$\theta_0 = 0,000975 - 1,426 \cdot 10^5 \cdot (T - 273,15) + 6,436 \cdot 10^8 \cdot (T - 273,15)^2 \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

Donde:

OD_0 = concentración de línea base de oxígeno disuelto en agua dulce (mg/L);

FS = factor de corrección de salinidad (adimensional);

FP = factor de corrección por presión atmosférica (adimensional);

T = temperatura del agua (K);

S = salinidad del agua (partes por miles, ‰);

P = presión atmosférica (atm);

u = presión de vapor del agua (atm);

θ_0 = segundo coeficiente virial del $O_{2(g)}$.

Por otro lado, la salinidad puede calcularse en términos de la $CE[\mu\text{S}/\text{cm}]$ mediante la siguiente expresión (Pickering, 1981):

$$S = 5,572 \cdot 10^{-4} \cdot SC + 2,0210^{-9} \cdot CE^2 \quad (\text{Ecuación 4.9})$$

Las Ecuaciones 4.3 a 4.9 son válidas para un rango de temperatura entre 0 y 40 °C, un rango de salinidad entre 0 y 40 ‰, y un rango de presión atmosférica entre 0,5 y 1 atm (Benson y Krause, 1984). Asimismo, cabe notar que estas ecuaciones han sido recientemente adoptadas por la Oficina de Calidad del Agua del USGS para el cálculo de la solubilidad del $\text{O}_{2(g)}$ en agua (Myers, 2011).

La Figura 4-3 A presenta la concentración de OD en función de la temperatura (línea sólida), considerando el valor promedio de CE registrado en terreno (18.230 $\mu\text{S}/\text{cm}$), y el valor de presión atmosférica previamente estimado a la altura de El Tatio (0,59 atm). Debido a que las ecuaciones no son aplicables para temperaturas superiores a 40 °C, la concentración de OD para temperaturas superiores fue extrapolada mediante ajuste de mínimos cuadrados de una curva exponencial de polinomio de tercer grado sobre los valores de solubilidad calculados dentro del rango de temperatura de 0 a 40 °C (línea segmentada). Los valores de los coeficientes de ajuste de esta curva, junto con el coeficiente de determinación ajustado (R^2 -ajustado) se presentan en la Tabla 4-1.

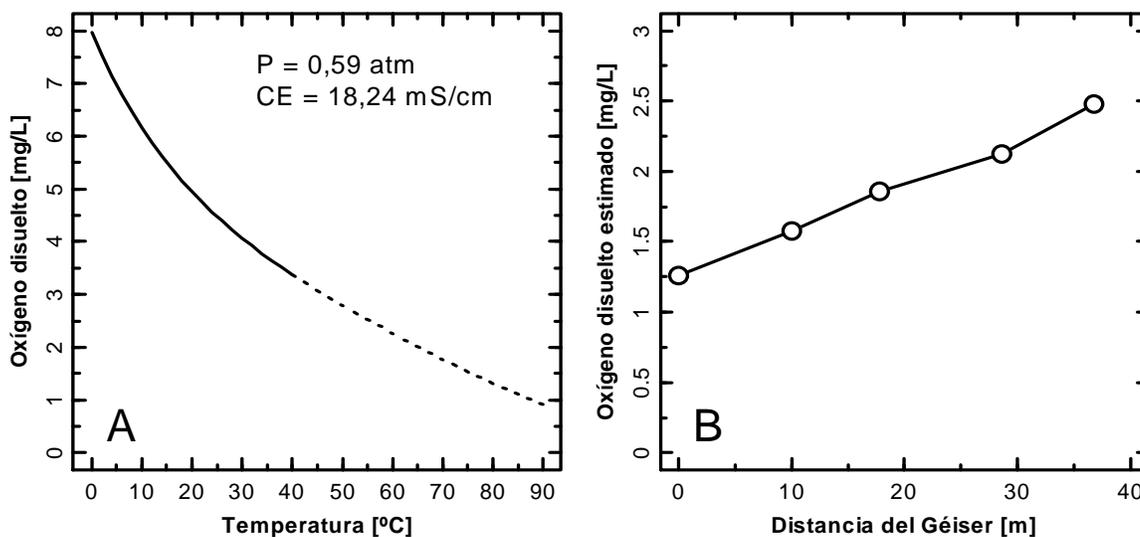


Figura 4-3: Solubilidad del $\text{O}_{2(g)}$ en el canal hidrotermal.

Tabla 4-1: Coeficientes de curva de extrapolación de solubilidad de oxígeno.

OD[T] = exp(a·T³ + b·T² + c·T + d)		
Coeficiente	Valor	Error Estándar
a	-2,42·10 ⁻⁶	2,64310 ⁻⁸
b	2.643·10 ⁻⁴	1,6110 ⁻⁶
c	-2,81·10 ⁻²	2,73210 ⁻⁵
d	2,076	1,23110 ⁻⁴
R ² -ajustado	1.0	-

Se aprecia que la proyección de la concentración de OD converge asintóticamente hacia cero a medida que aumenta la temperatura, por lo que puede aplicarse como un valor de referencia para la concentración de OD para temperaturas superiores a 40 °C. Por ende, en base a las temperaturas registradas en el canal hidrotermal (Figura 4-1), y suponiendo un equilibrio interfacial rápido, se estima que las concentraciones de OD oscilan desde 1,3 mg/L en el géiser, hasta 2,5 mg/L aprox. 40 m de distancia (Figura 4-3 B).

4.2. Parámetros Medidos en Laboratorio

La Figura 4-4 presenta la evolución de los principales metales disueltos a lo largo del canal hidrotermal. Los elementos alcalinos y alcalinotérreos presentan un comportamiento similar entre sí, consistente en una disminución inicial en a concentración a ~ 10 m del géiser, seguido de un aumento en su concentración a lo largo del canal. Esta apreciación es válida para elementos como el litio (Li), potasio (K), calcio (Ca) y bario (Ba), pero se hace extensiva a su vez para metaloides como el boro (B), e incluso metales de transición como el cadmio (Cd).

Algunos elementos presentan concentraciones cercanas o por debajo de la concentración del blanco experimental, motivo por el cual no se incluyen en este análisis. Dentro de estos elementos excluidos se encuentran el aluminio (Al), berilio (Be), cromo (Cr), selenio (Se), vanadio (V), cobre (Cu), y níquel (Ni).

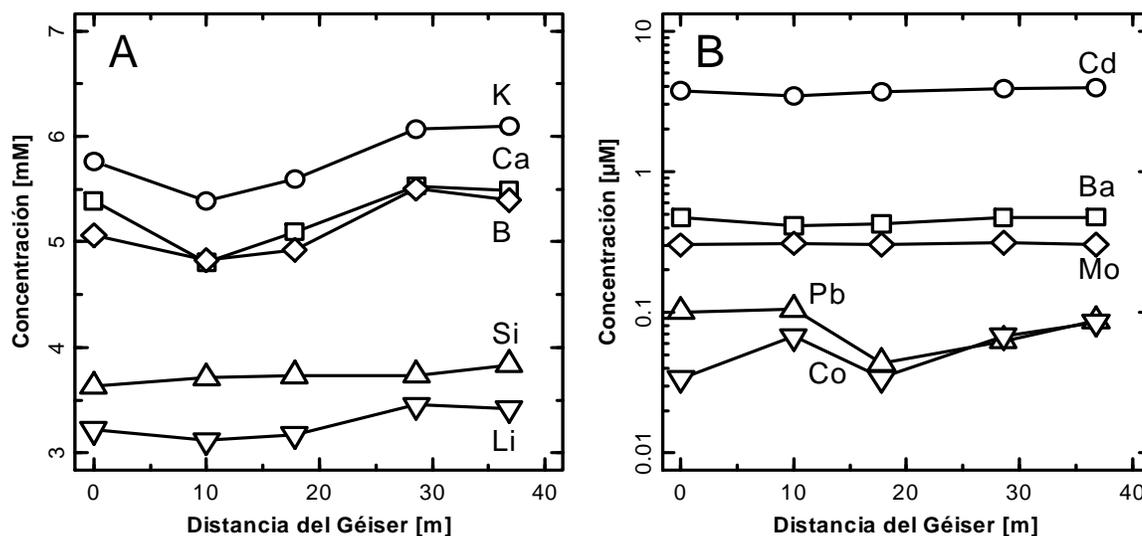


Figura 4-4: Concentración de principales elementos disueltos en el canal hidrotermal.

Tradicionalmente, tanto el B como el Li se han utilizado como trazadores conservativos para rastrear procesos de mezcla y dilución en aguas naturales (Benz et al., 2005; Schreiber y Mitch, 2006; Wrenn et al., 1997). Siguiendo lo anterior, la disminución de un 4% en la concentración promedio de ambos elementos indica un proceso de dilución inicial del agua hidrotermal.

El proceso de dilución inicial puede deberse a la mezcla de aguas provenientes de las descargas de los géiseres T93/94/95 (que conforman el sistema muestreado), junto con un muestreo del punto T-01 más representativo del géiser T95 (producto de su cercanía) que de la descarga del sistema hidrotermal en su conjunto. Tanto el litio como el boro pueden participar en reacciones de intercambio iónico (DeSimone et al., 1997; Huh et al., 2004), adsorción en sedimentos y materia orgánica (Goldberg, 1997; You et al., 1994), y absorción por parte de plantas y organismos (Bastias et al., 2004; Brown y Shelp, 1997; Schafer, 2012). No obstante, la ausencia de elementos observados que aumenten su concentración en solución (dentro de los rangos definidos por parte de los trazadores considerados), y el comportamiento generalizado de disminución inicial de concentración para elementos alcalinos y alcalinotérreos soportan la conclusión de un proceso de dilución.

Luego del proceso de dilución inicial se observa un aumento progresivo en la concentración promedio de los trazadores (Li, B) a lo largo del canal hidrotermal, indicando un proceso de concentración debido a evaporación de las aguas. La detección de este proceso de evaporación era esperable, pues ha sido reportada con anterioridad tanto en los canales hidrotermales de El Tatio, como en la cuenca del Río Loa (Fernandez-Turiel et al., 2005; Romero et al., 2003). En particular, la evaporación en el canal hidrotermal se produce por una temperatura de descarga del agua cercana al umbral local de ebullición para la altitud de El Tatio ($86\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4,300\text{ msnm}$).

Tanto el plomo (Pb) como el cobalto (Co) presentan un comportamiento particular, aumentando de forma inicial su concentración, para seguidamente disminuirla a aprox. 20 metros de la fuente hidrotermal. Luego de esta disminución ambos elementos presentan la tendencia previamente observada para elementos alcalinos-alcalinotérreos, aumentando su concentración debido al proceso de evaporación (Figura 4-4 B). El aumento de concentración inicial de estos elementos puede obedecer a procesos de mezcla con las descargas adicionales de los géiseres, no obstante la marcada disminución de concentración posterior sugiere la presencia de procesos de asociación en superficies minerales, posiblemente arcillas (Angove et al., 1998; Majone et al., 1996), u óxidos de Fe y/o Mn (Angove et al., 1999; Dong et al., 2007; Kwon et al., 2010).

Debido a la importancia de los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn en el control de metales y metaloides en aguas naturales (Dong et al., 2000; Trivedi y Axe, 2001), la concentración disuelta de Fe y Mn a lo largo del canal hidrotermal se presenta de forma separada en la Figura 4-5. Ambos metales no presentan tendencias de concentración debido a la evaporación de aguas, observación que sugiere que se encuentran involucrados en procesos reactivos. No obstante cada elemento posee un comportamiento particular, como se detalla a continuación.

La concentración de Fe disuelto se muestra relativamente estable a lo largo del canal, aumentando inicialmente hasta alcanzar un máximo a aprox. 20 m de la fuente, para posteriormente disminuir de forma paulatina, a pesar del proceso de evaporación de agua predominante en el último tramo observado del canal.

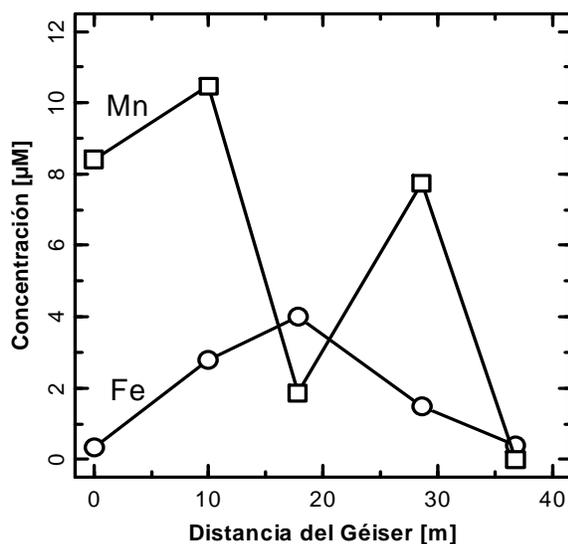


Figura 4-5: Concentración de Fe y Mn disuelto en el canal hidrotermal.

Tal comportamiento sugiere la presencia de un proceso de equilibrio con alguna fase mineral de óxidos o hidróxidos hidratados de Fe, minerales cuya formación se ha observado con frecuencia en campos geotérmicos terrestres (Inskeep et al., 2004; Langner et al., 2001; Tazaki et al., 2003).

Para acotar el rango de potenciales minerales de Fe presentes en el canal hidrotermal, se realizó una modelación de la solubilidad de distintos óxidos e hidróxidos de hierro en función del pH, considerando una temperatura de 70 °C, una concentración electrolítica base de 160 mM NaCl, y una presión parcial de oxígeno de 0,141 atm. Tal presión parcial de oxígeno fue escogida debido a que otorga una concentración de OD de aprox. 1,75 mg/L para la modelación, valor que se encuentra dentro del rango de concentración de OD estimado para el canal hidrotermal (Figura 4-3 B).

Por otro lado, para estimar la variación de la constante de equilibrio de la reacción de formación de ferrihidrita ($Fe(OH)_{3(s)}$) en función de la temperatura, se estimó la entalpia de la reacción en -79,882 kJ/mol de acuerdo a la literatura disponible (Majzlan et al., 2004), considerando la siguiente reacción:



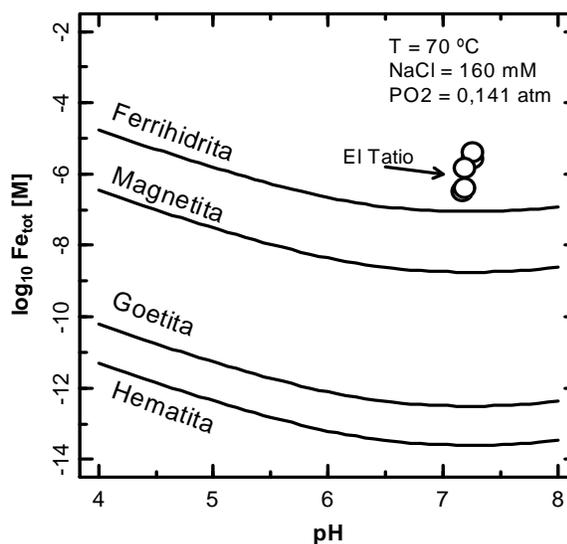


Figura 4-6: Solubilidad de distintos minerales de Fe en función del pH.

Los resultados de esta modelación geoquímica se presentan en la Figura 4-6, junto con las concentraciones de hierro disuelto observadas a lo largo del canal hidrotermal de El Tatio (círculos). Como se aprecia en la figura, las concentraciones de hierro observadas en El Tatio superan en órdenes de magnitud la solubilidad del mineral goetita ($\text{FeOOH}_{(s)}$) y los polimorfos magnetita y hematita ($\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$), pero se encuentran relativamente cercanas a la solubilidad esperada de la ferrihidrita ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$).

Si bien los procesos de precipitación y/o disolución de minerales poseen restricciones cinéticas que los distancian de comportamientos termodinámicos ideales (Larsen y Postma, 2001; Marchand y Rancourt, 2009), los resultados de la modelación sugieren que la precipitación del mineral ferrihidrita ocurre de forma activa a lo largo del canal hidrotermal, incluyendo probablemente procesos de transporte de nano-partículas de este mineral (Hasselov y von der Kammer, 2008).

La ferrihidrita es ubicua en sistemas naturales, siendo reconocida en la columna de agua de lagos, en sedimentos lacustres, sedimentos y nódulos marinos, suelos, relaves mineros ácidos, descargas hidrotermales e incluso plumas volcánicas (Jambor y Dutrizac, 1998). Se ha observado que la aireación de agua subterránea con Fe disuelto lleva a mineralización natural de ferrihidrita (Carlson y Schwertmann, 1987), aunque también se han identificado

procesos de biomineralización de ferrihidrita, ya sea debido a la activa oxidación de Fe^{II} por parte de bacterias (Emerson y Moyer, 2002), o debido a la disponibilidad de sitios de nucleación para la precipitación sobre las paredes celulares y productos exopolisacáridos de microorganismos (Châtellier et al., 2004).

Por otro lado, la concentración de Mn muestra un comportamiento errático a lo largo del canal hidrotermal (Figura 4-5). Tal comportamiento puede obedecer a distintos motivos, incluyendo (i) procesos de transporte de nano-partículas de óxidos de manganeso (Saratovsky et al., 2006; Wigginton et al., 2007), capaces de atravesar la membrana de 0,45 μm de tamaño de poro utilizada para separar la fase particulada, (ii) procesos de precipitación-disolución de óxidos o hidróxidos de manganeso (Christensen et al., 1983), o (iii) procesos de adsorción-desorción de manganeso en óxidos de aluminio y/o óxidos de hierro (Bibak, 1994).

4.2.1. Solubilidad de la sílice

La concentración de silicio disuelto se aprecia relativamente invariable a lo largo del canal hidrotermal, con un valor promedio de $3,73 \pm 0,07 \mu\text{M}$ (Figura 4-4 A). Este comportamiento estable permite suponer que el ácido silícico se encuentra en equilibrio con alguna fase mineral de sílice (SiO_2), probablemente sílice amorfa (Opal-A).

La solubilidad de la sílice amorfa también depende de la temperatura, pero dada las limitaciones cinéticas de sus reacciones de precipitación/disolución (Conrad et al., 2007; Icenhower y Dove, 2000), es probable observar comportamientos distanciados del equilibrio termodinámico dentro del canal hidrotermal. Por ejemplo, la solubilidad de la sílice amorfa ($[\text{SiO}_2]$, mg/kg) en función de la temperatura absoluta ($T[\text{K}]$) puede expresarse mediante la siguiente ecuación (Fournier y Rowe, 1977):

$$[\text{SiO}_2] = 10^{(-731/T+4,52)} \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

Esta ecuación es válida para un rango de temperatura de 0 a 250 $^{\circ}\text{C}$, y supone de forma implícita un equilibrio con la presión de vapor de solución, y la ausencia de electrolitos u otros solutos. La Figura 4-7 presenta la solubilidad de la sílice amorfa en función de la temperatura, junto con la concentración de ácido silícico observada en El Tatio (círculos).

Se aprecia que la concentración del ácido silícico en el canal hidrotermal no es adecuadamente descrita por la ecuación, sino que es mejor descrita por un valor constante de la solubilidad de la sílice amorfa a una temperatura cercana a 64 °C.

Por otro lado, debido a los procesos de concentración de elementos y a la disminución de temperatura a lo largo del canal, los supuestos de ausencia de solutos y equilibrio de presión de vapor de solución pierden validez a medida que el agua hidrotermal se aleja del géiser. Esta observación que ayuda a explicar las concentraciones de ácido silícico por encima de los valores de solubilidad de la sílice amorfa para temperaturas menores a 60 °C.

Por lo anterior, la presencia de potenciales minerales de sílice en el canal hidrotermal se analizó mediante modelación de la solubilidad de distintos polimorfos de SiO_2 en función del pH, considerando una temperatura promedio de 70 °C, una concentración electrolítica base de 160 mM NaCl, y una presión parcial de oxígeno de 0,141 atm.

Los resultados de esta modelación geoquímica se presentan en la Figura 4-7, junto con las concentraciones de ácido silícico observadas a lo largo del canal hidrotermal.

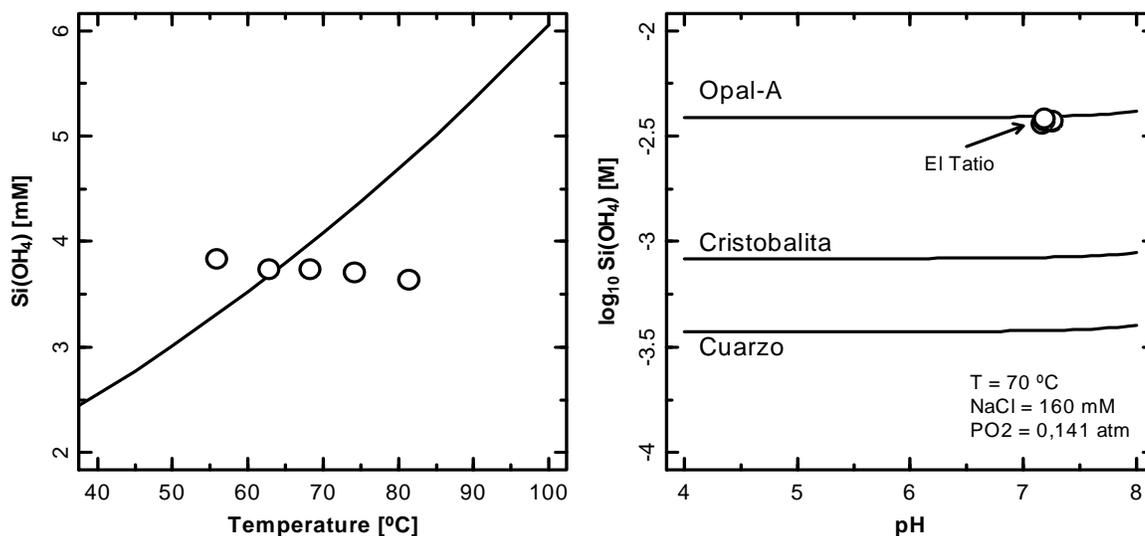


Figura 4-7: Solubilidad de polimorfos de SiO_2 .

Como se aprecia en la Figura, las solubilidades observadas en El Tatio superan la solubilidad de los minerales cuarzo y cristobalita, pero se encuentran por debajo de la solubilidad esperada de la sílice amorfa. Por ende, la concentración de ácido silícico en el canal hidrotermal es consistente con la solubilidad de la sílice amorfa.

4.2.2. Comportamiento del arsénico

La concentración de As total, junto con su especiación inorgánica (As^{III} y As^{V}) se presenta en la Figura 4-8. Se aprecia que el As total se comporta de forma similar a los elementos alcalinos y alcalino-térreos, exhibiendo un proceso de dilución inicial, seguido de una concentración progresiva en el canal hidrotermal producto del proceso de evaporación de las aguas.

A pesar que el As total se comporta de forma conservativa en el canal hidrotermal, su especiación inorgánica presenta un gradiente de concentración, particularmente apreciable partir de 20 metros desde la fuente hidrotermal. En términos porcentuales, la concentración de As^{III} varía desde un 67% en la fuente hidrotermal hasta 10% a 40 m de esta fuente, mientras que la concentración de As^{V} varía de un 33% hasta un 90% en estas mismas distancias. Lo anterior indica un proceso de oxidación activa de As disuelto a lo largo del canal hidrotermal.

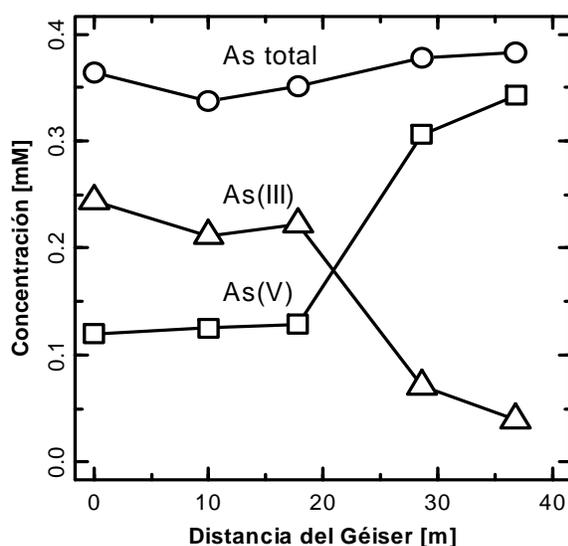


Figura 4-8: Especiación de As inorgánico a lo largo del canal hidrotermal.

Estos resultados son consistentes con análisis de especiación de As previos realizados en el mismo canal hidrotermal por parte de Landrum et al. (2009). Estos investigadores también observaron procesos de oxidación rápida de As de día y de noche, concluyendo que el consorcio microbiano presente (en contraste con procesos de foto-oxidación) es el responsable de esta oxidación activa de As^{III} .

La predominancia de As^{III} disuelto en la descarga de canales hidrotermales se atribuye a la disolución y oxidación de arsenopirita (FeAsS) en el reservorio geotérmico (Heinrich y Eadington, 1986; Pokrovski et al., 2002). Por otro lado, es ampliamente reconocida la capacidad enzimática de bacterias y arqueas para oxidar As^{III} a As^{V} en ambientes naturales (Silver y Phung, 2005), incluyendo fuentes hidrotermales: Experimentos con alfombras microbianas del Parque Nacional de Yellowstone (YNP) y las fuentes hidrotermales de Alvord han mostrado la capacidad de los consorcios microbianos para oxidar As^{III} (Connon et al., 2008; Langner et al., 2001). El aislamiento y caracterización de bacterias provenientes de fuentes hidrotermales de YNP ha permitido identificar a las bacterias aeróbicas *Thermus aquaticus* and *Thermus thermophilus* como capaces de oxidar rápidamente As^{III} a As^{V} bajo condiciones controladas (Gihring et al., 2001).

La oxidación heterotrófica de As^{III} es principalmente entendida como un mecanismo de desintoxicación de microorganismos procariontes (Oremland y Stolz, 2003), aunque también se ha sugerido que la bacteria *Hydrogenophaga sp.* puede obtener energía para crecer a partir de este proceso (vanden Hoven y Santini, 2004). Adicionalmente, se han aislado de sectores mineros y lagos hipersalinos bacterias quimiolitotróficas capaces de oxidar As^{III} bajo condiciones anaeróbicas (Oremland et al., 2002a; Santini et al., 2000). Independiente del mecanismo utilizado, la oxidación microbiana de As^{III} juega un rol relevante en la inmovilización geoquímica de As en las fuentes hidrotermales: a pH circumneutrales, los oxianiones de As^{V} ($\text{AsO}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{AsO}_3(\text{OH})_2^{2-}$) poseen mayor capacidad de formar enlaces químicos con superficies reactivas que la especie neutra de As^{III} ($\text{As}(\text{OH})_3$). Por ende, la identificación de especies de arsenato asociadas a HFO en las fases sólidas del canal hidrotermal evidencia la importancia de la oxidación microbiana de As^{III} para la inmovilización efectiva de As en El Tatio (Landrum et al., 2009).

4.3. Relaciones entre Parámetros

El análisis de relaciones entre los parámetros medidos en la fase acuosa fue realizado mediante PCA y análisis jerárquico de clúster, a objeto de detectar asociaciones indicativas de procesos geoquímicos relevantes dentro del canal hidrotermal. Para permitir una comparación entre los distintos parámetros, los valores medidos fueron centrados con respecto al valor promedio del parámetro respectivo (μ_p), y escalados con respecto a la desviación estándar del parámetro respectivo (σ_p) de forma previa al análisis. Por otro lado, el análisis de clúster se realizó considerando una distancia euclidiana entre los valores normalizados, y un agrupamiento mediante el método de mínima varianza de Ward (Ward, 1963).

La Figura 4-9 A presenta el círculo de correlación obtenido para los 2 primeros componentes principales obtenidos del análisis PCA, los cuales contienen aproximadamente el 80,5% de la variancia observada en los parámetros medidos. De esta figura se aprecia que el primer componente principal (56,9% de la varianza) se constituye principalmente de los parámetros Ca, Na, As, Cd, K, Ba, B y Li, respectivamente, mientras que el segundo componente principal (20,8% de la varianza) se constituye principalmente de los parámetros Pb, Mo, Si y temperatura, respectivamente. Tanto el Fe, pH y la cond. específica contribuyen de forma equitativa a ambos componentes principales.

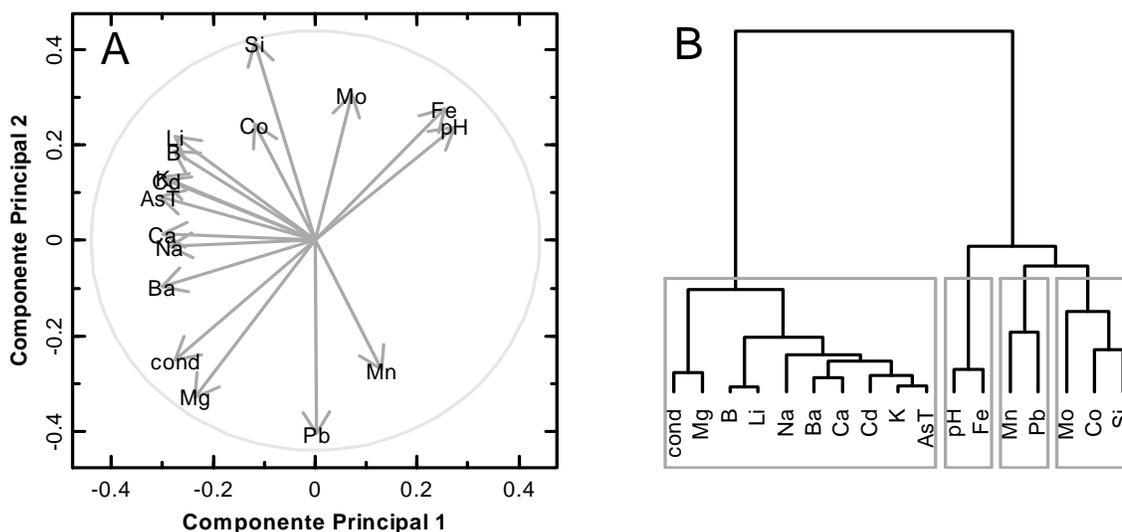
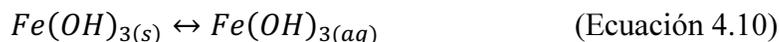


Figura 4-9: PCA y análisis de clúster para parámetros de calidad del agua.

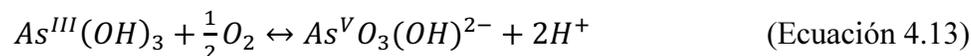
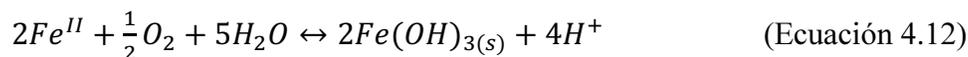
Debido a que el análisis PCA minimiza la correlación entre sus componentes principales, es razonable considerar que los principales parámetros constituyentes para un componente se encuentran correlacionados entre ellos (ya sea positiva o negativamente), y decorrelacionados con respecto a los principales parámetros constituyentes de los componentes adicionales.

Por lo anterior, la correlación positiva observada entre el As, Cd, B, y los principales elementos alcalinos y alcalino-térreos medidos es consistente con el comportamiento previamente descrito para estos parámetros a lo largo del canal hidrotermal (ver Figura 4-4), y asociado tanto a su persistencia en solución como a la identificación de procesos de evaporación en el canal. Esto se observa con claridad en la Figura 4-9 B, que presenta los parámetros agrupados de acuerdo a la minimización de varianza entre grupos (criterio de Ward). Asimismo, es interesante notar la asociación positiva de los parámetros Li y B, elementos que fueron considerados trazadores conservativos, y utilizados para la estimación de concentración debido a evaporación en el canal hidrotermal.

Se aprecia a su vez una correlación positiva entre los parámetros pH y Fe, aspecto que pareciera sugerir una asociación entre la solubilidad de la ferrihidrita y el pH del canal hidrotermal. Sin embargo, no es esperable que la solubilidad de la ferrihidrita, e incluso la sílice amorfa, afecten de forma significativa el pH a lo largo del canal hidrotermal, como se muestra las siguientes relaciones estequiométricas:



Por el contrario, es esperable que tanto la oxidación y precipitación de Fe^{II} a ferrihidrita como la oxidación de As^{III} a As^V produzcan una disminución en el pH del canal, como se aprecia en las siguientes relaciones:



El hecho de que el pH se mantenga estable a lo largo del canal hidrotermal, incluso mostrando un leve aumento en la zona media del canal (Figura 4-1 B), indica que el entendimiento de la geoquímica del agua hidrotermal requiere de la consideración de procesos adicionales, particularmente complejación sobre superficies minerales reactivas.

Al respecto, es importante notar que la oxidación de Fe^{II} ocurre desde el momento que el agua hidrotermal entra en contacto con la atmósfera, proceso que se produce de forma activa en la fuente hidrotermal misma. Por ende la oxidación de Fe^{II} (Ecuación 4.10) no necesariamente contribuye a un aumento de los iones de H^+ a lo largo del canal hidrotermal. Por otro lado, la precipitación de ferrihidrita permite asumir la formación de complejos superficiales de As y otros metales sobre la superficie reactiva del mineral ($\equiv\text{HFO-OH}$), los que al reemplazar el anión hidroxilo de la superficie producen una disminución de los iones H^+ en solución, como lo muestra la siguiente relación:



Por ende, el aumento del pH a lo largo del canal hidrotermal sugiere la formación activa de complejos superficiales de los metales y metaloides disponibles en las aguas hidrotermales sobre las superficies reactivas disponibles, entre las que se incluyen ferrihidrita y la sílice amorfa.

Finalmente, si bien el aumento en la concentración de hierro disuelto a lo largo hidrotermal (Figura 4-5) puede estar asociado al transporte de nano-partículas de ferrihidrita, su correlación positiva con el pH sugiere la liberación de iones de Fe desde el mineral, probablemente debido a procesos de disolución reductora (Burnol et al., 2007; Hansel et al., 2003).

5. ANÁLISIS DE LA FASE SÓLIDA

Este capítulo presenta los resultados del análisis microscópico sobre la matriz sólida presente en el canal hidrotermal, separada de forma operacional en precipitados de sinterita y alfombras microbianas. Se presenta en primera instancia los resultados de los análisis de morfología y composición elemental de la matriz sólida, caracterizada mediante microscopía SEM-EDS y análisis químico mediante ICP-AES. Posteriormente, se presentan los resultados del análisis de μ -XRF para la caracterización de distribución de As y Fe en la superficie de una muestra de sinterita, seguido de los resultados de caracterización mineralógica mediante μ -XRD. Finalmente se presentan los resultados de especiación de As y Fe en la fase sólida mediante XAS.

5.1. Morfología y Composición Elemental

La Figura 5-2 presenta micrografías electrónicas de la sinterita precipitada a lo largo del canal hidrotermal (barra de escala de 2 μ m). De estas imágenes se aprecia la evidente consecuencia de la saturación del ácido silícico en la fase acuosa, el cual se polimeriza mediante la formación de enlaces siloxanos (Si-O-Si) y de grupos silanoles (H_3SiOH), produciendo sitios de nucleación para la precipitación de coloides de sílica amorfa (Potapov et al., 2006). Como se observa en la Figura, los coloides poseen marcada simetría esférica, textura lisa, y diámetros de partícula de aprox. $0,95 \pm 0,12 \mu\text{m}$.

Si bien los coloides de sílice se distribuyen de forma generalizada en la superficie mineral disponible, su agregación produce una matriz sólida de hábito druso botroidal, como se aprecia en la Figura 5-2 A. En algunos sectores la agregación extensiva de los coloides produce una cementación de la matriz sólida, dando lugar a una estructura macro-porosa de superficie regular (Figura 5-2 B).

Es interesante notar que la precipitación de sílice ocurre sobre las superficies disponibles en el canal hidrotermal, incluyendo la pared celular de bacilos (Figura 5-2 C) y los exopolisacáridos producidos por la comunidad microbiana, particularmente mucílago (Figura 5-2 D).

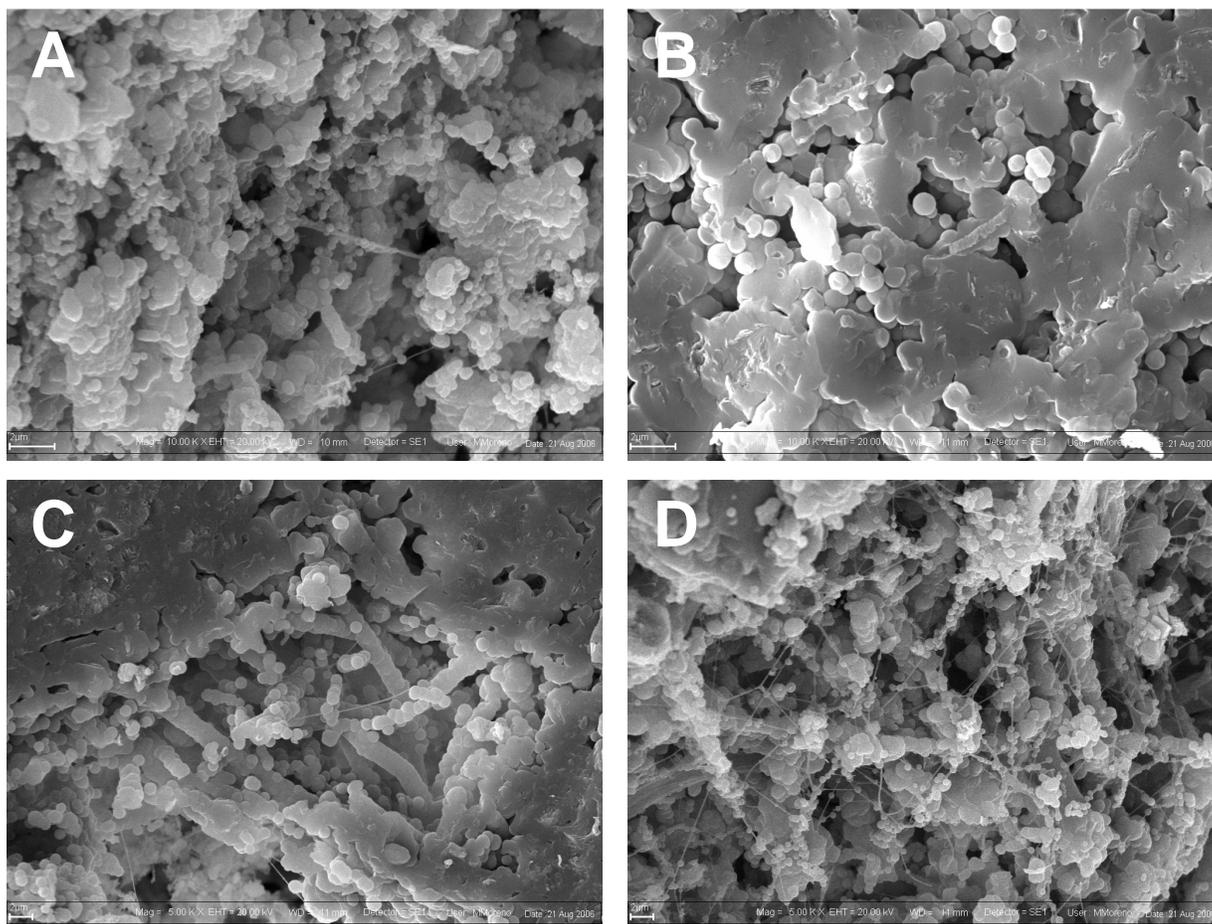


Figura 5-1: Micrografías SEM de sinterita.

La observación anterior indica que la presencia de microorganismos es extensiva en la matriz sólida, y no se encuentra confinada en las alfombras microbianas.

La Figura 5-2 presenta micrografías electrónicas de las alfombras microbianas desarrollados a lo largo del canal hidrotermal (barra de escala de 10 μm para A, y 2 μm para B-D). Se aprecia de estas imágenes una copiosa presencia de productos exopolisacáridos en los tapetes, junto con estructuras filamentosas (Figura 5-2 A-B).

La presencia de estas estructuras filamentosas permite la adherencia de mineralizaciones poco porosas, de hábitos compactos irregulares, y tamaños que varían desde los 2 μm de largo hasta agregaciones mayores (Figura 5-2 C). Estas mineralizaciones posiblemente corresponden a agregados de sílice amorfa, previamente identificadas durante el análisis de sinterita.

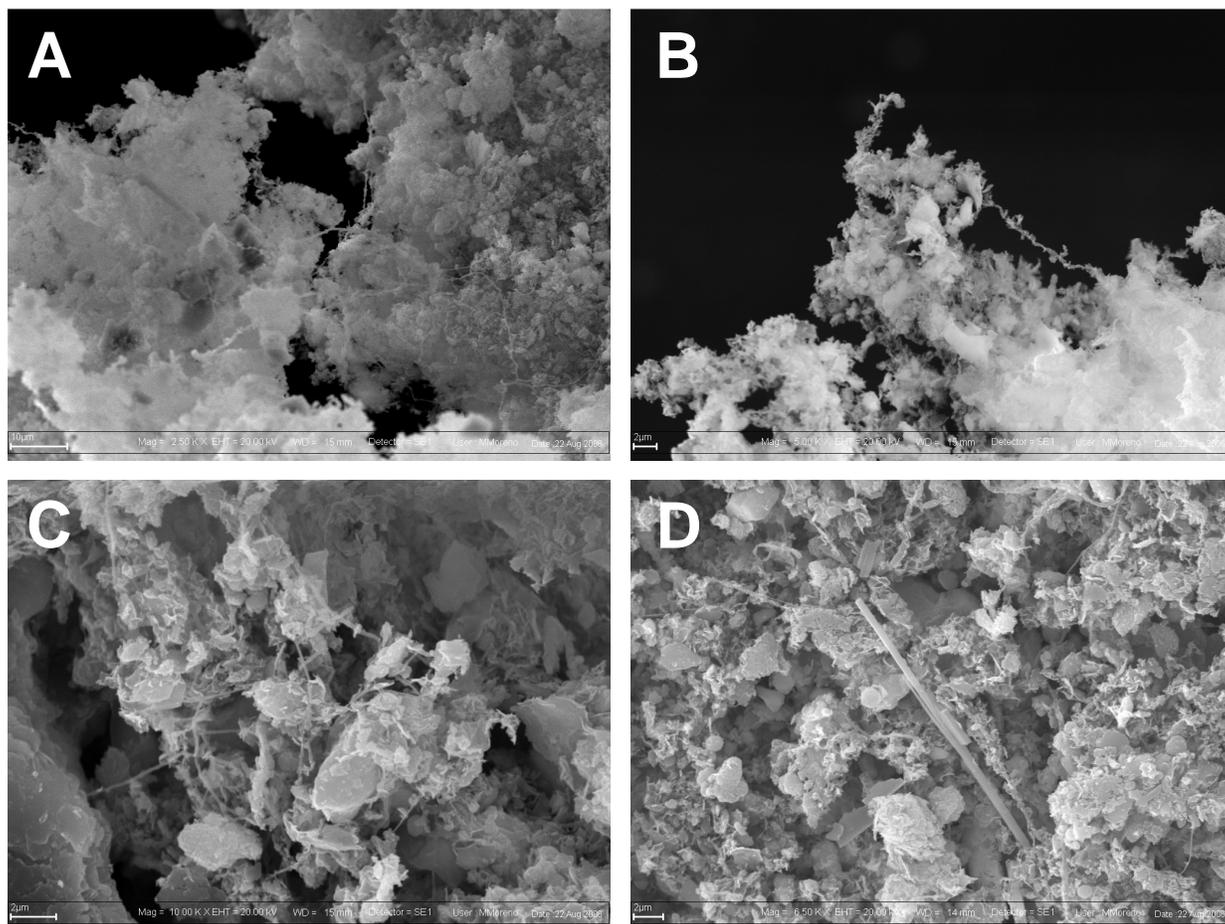


Figura 5-2: Micrografías SEM de alfombras microbianas.

Si bien no fue posible identificar las formas de bacterias presentes en las alfombras microbianas, es interesante notar la presencia de fragmentos de frústulas de sílice amorfa (Figura 5-2 D), indicando la presencia de diatomeas epipélicas en el canal hidrotermal. La presencia de estas algas ha sido previamente reconocida en los flujos distales de diversas fuentes hidrotermales (Bryanskaya et al., 2006; Owen et al., 2008), por lo que actualmente se reconoce su capacidad para habitar en ambientes extremos (Hobbs et al., 2009).

Para el caso de El Tatio, la identificación de diatomeas ha sido asociada a la formación de estructuras oncoides y micro-estromatolitos cercanos a las descargas hidrotermales (Fernandez-Turiel et al., 2005; Jones y Renaut, 1997), aunque su efecto y distribución en las alfombras microbianas y flujos distales no ha sido abordado de forma específica.

La identificación de diatomeas en el canal hidrotermal es un factor indicativo de una comunidad microbiana compleja, que incluye la presencia de algas y cianobacterias capaces de procesos fotosintéticos, con la consecuente producción primaria de compuestos orgánicos.

La Tabla 5-1 presenta el análisis EDS mediante micro-sonda de electrones sobre la superficie de la sinterita y alfombras microbianas. Para el caso de la sinterita se observa una importante presencia de silicio (26 ± 2 % at.) y oxígeno (56 ± 7 % at.) en la superficie, con una razón molar Si/O $\sim 0,47$, valor cercano a la razón molar característica de 0,5 para la sílice amorfa (SiO_2). También se aprecia la presencia de carbono (16 ± 9 % at.), aspecto que confirma la precipitación de sílice amorfa sobre la pared celular y los productos exopolisacáridos de la comunidad microbiana del canal hidrotermal.

A través del análisis EDS se realizaron mapeos de elementos sobre superficies de sinterita de aprox. $100 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$ (resolución de $2,5 \mu\text{m}$), para detectar eventuales asociaciones espaciales entre elementos. Al respecto sólo pudo apreciarse una asociación espacial entre Si y O, la cual a su vez se mostró correlacionada con la topografía de las superficies analizadas (datos no mostrados). Se apreció asimismo una presencia generalizada de Al en la superficie, aunque no fue posible asociarla con la presencia de Si. Por otro lado, el análisis EDS indica la presencia de hierro sobre la superficie de sinterita, aunque sólo en una muestra fue posible detectar la presencia de As. Por lo anterior, no fue posible identificar eventuales asociaciones espaciales entre estos elementos.

Para el caso de las alfombras microbianas, el análisis EDS también muestra la presencia en superficie de silicio (15 ± 1 % at.), oxígeno (60 ± 3 % at.), y calcio ($2,7 \pm 0,5$ % at.) aunque en proporciones distintas que para el caso de la sinterita, indicando menor presencia relativa de sinterita, y mayor presencia de compuestos orgánicos y eventuales minerales óxidos. Se aprecia asimismo presencia de carbono ($16,5 \pm 5,8$ % at.), en una proporción similar que para el caso de la sinterita. También se aprecia la presencia de azufre ($1,7 \pm 0,4$ % at.), elemento no detectado durante el análisis EDS de sinterita, y probablemente asociado a la abundancia de la matriz exopolisacárida.

Tabla 5-1: Composición elemental (% atómico) de sinterita y alfombras microbianas mediante EDS.

Muestra	C	O	Mg	Al	Si
Sinter307-1	14,68 ± 1,23	59,83 ± 0,64	0,15 ± 0,04	1,27 ± 0,04	23,66 ± 0,27
Sinter307-2	23,03 ± 3,3	48,9 ± 1,61	n/d	1,01 ± 0,08	26,86 ± 0,8
Sinter307-3	20,5 ± 4,19	52,56 ± 2,03	n/d	0,99 ± 0,09	25,95 ± 0,96
Sinter307-4	14,96 ± 1,6	57,48 ± 0,84	0,19 ± 0,05	1,25 ± 0,06	25,84 ± 0,38
Sinter307-6	24,54 ± 3,07	49,05 ± 1,45	0,12 ± 0,04	0,92 ± 0,06	25,04 ± 0,69
Sinter307-7	1,15 ± 2,4	67,53 ± 1,01	0,08 ± 0,02	0,96 ± 0,03	29,75 ± 0,45
Mat309-1	17,11 ± 2,63	60,45 ± 1	n/d	1,53 ± 0,05	14,73 ± 0,25
Mat309-2	11,71 ± 1,59	63,15 ± 0,64	n/d	1,85 ± 0,04	15,5 ± 0,16
Mat309-3	12,72 ± 2,63	60,5 ± 1,01	n/d	1,88 ± 0,05	16,27 ± 0,27
Mat309-5	24,47 ± 2,65	55,58 ± 0,84	n/d	1,46 ± 0,04	13,36 ± 0,19
Muestra	S	Ca	Mn	Fe	As
Sinter307-1	n/d	0,09 ± 0,02	n/d	0,19 ± 0,02	0,05 ± 0,02
Sinter307-2	n/d	n/d	n/d	0,2 ± 0,05	n/d
Sinter307-3	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Sinter307-4	n/d	n/d	n/d	0,2 ± 0,03	n/d
Sinter307-6	n/d	n/d	n/d	0,23 ± 0,04	n/d
Sinter307-7	n/d	0,13 ± 0,01	n/d	0,24 ± 0,01	0,05 ± 0,02
Mat309-1	1,5 ± 0,04	2,23 ± 0,05	n/d	1,49 ± 0,03	0,97 ± 0,03
Mat309-2	1,96 ± 0,03	2,92 ± 0,04	0,03 ± 0,01	1,75 ± 0,03	1,12 ± 0,02
Mat309-3	2,18 ± 0,05	3,22 ± 0,06	n/d	2,03 ± 0,05	1,14 ± 0,04
Mat309-5	1,27 ± 0,03	1,87 ± 0,03	n/d	1,18 ± 0,03	0,74 ± 0,03

n/d : no detectado.

Se aprecia un mayor enriquecimiento de Fe en la superficie de las alfombras microbianas ($1,61 \pm 0,36$ % at.) en comparación a la sinterita, junto con una presencia consistente de As en las superficies analizadas ($0,99 \pm 0,18$ % at.). Este mayor enriquecimiento de As sugiere que su incorporación hacia la fase sólida ocurre predominantemente en las alfombras microbianas.

La Tabla 5-2 presenta la concentración de metales analizados mediante ICP-AES sobre las muestras químicamente digeridas de sinterita y alfombras microbianas, análisis que constituye una aproximación más exacta a la concentración media de elementos presentes en la matriz sólida en relación al análisis EDS.

Se observa una presencia importante de Al ($0,23 \pm 0,13$ mol/kg), Ca ($0,14 \pm 0,02$ mol/kg) y Mg ($0,04 \pm 0,02$ mol/kg), en concentraciones que sugieren la presencia de aluminosilicatos (filosilicatos o zeolitas), los cuales se estabilizan de forma estructural y electroestática mediante cationes divalentes de Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Se aprecia asimismo una presencia importante y consistente de Fe ($0,14 \pm 0,05$ mol/kg) y As ($0,06 \pm 0,05$ mol/kg) en la sinterita, mientras que los metales de transición restantes (Mn, Cu, Zn) muestran concentraciones del orden de los mmol/kg, sugiriendo su presencia en la matriz sólida mediante fases menores o complejos superficiales.

Las alfombras microbianas exhiben una tendencia similar a la observada en la sinterita, con una importante concentración de Al ($0,86 \pm 0,25$ mol/kg), Ca ($0,42 \pm 0,13$ mol/kg), y Mg ($0,18 \pm 0,03$ mol/kg), junto con una presencia menor de los metales Mn, Cu y Zn.

La concentración de metales analizados en las alfombras microbianas es consistentemente mayor que la concentración observada en la sinterita, aunque es importante recordar que los valores se reportan sobre peso seco de muestra, y que las alfombras microbianas poseen mayor contenido de agua que la matriz de sinterita. No obstante, tanto la concentración de Fe ($0,91 \pm 0,33$ mol/kg) como de As ($0,35 \pm 0,14$ mol/kg) en las alfombras microbianas es al menos 5 veces superior que la concentración respectiva en sinterita, una observación que confirma la incorporación de As de forma predominante en las alfombras microbianas.

Por otro lado, los análisis químicos no permitieron detectar efectos significativos en la concentración de As en la matriz sólida en función de la temperatura (o distancia), indicando que los procesos geoquímicos que regulan la incorporación de As a la fase sólida no dependen mayormente de la temperatura, pues operan a lo largo de todo el canal hidrotermal analizado.

Tabla 5-2: Concentración de metales en la matriz sólida medida por ICP-AES.

Muestra	Ca [mol/kg]	Mg [mol/kg]	Al [mol/kg]	Cu [mmol/kg]	Mn [mmol/kg]	Zn [mmol/kg]	Fe [mol/kg]	As [mol/kg]
Sinter 1	0,129	0,023	0,198	0,353	2,360	0,503	0,167	0,123
Sinter 2	0,145	0,053	0,364	0,295	2,363	0,676	0,173	0,022
Sinter 3	0,160	0,032	0,114	1,204	3,344	0,386	0,081	0,048
Mat 1	0,494	0,207	0,982	1,704	11,849	2,000	1,020	0,402
Mat 2	0,271	0,122	0,623	1,353	6,959	0,733	0,584	0,212
Mat 3	0,544	0,245	1,149	2,402	14,163	1,720	1,319	0,514
Mat 4	0,353	0,148	0,686	1,803	9,409	0,881	0,731	0,256

La concentración de As y Fe medidos en la matriz sólida (tanto sinterita como alfombras microbianas) se presenta en la Figura 5-3, a objeto de evaluar la relación entre ambos parámetros. De la Figura se aprecia una clara relación lineal entre ambos elementos, lo que sugiere que el proceso que incorpora As hacia la matriz sólida es similar tanto en la sinterita como en las alfombras microbianas. Siguiendo la relación lineal entre ambos parámetros, se procedió a estimar la razón molar As/Fe en la fase sólida mediante regresión lineal de mínimos cuadrados, considerando el coeficiente R^2 -ajustado como medida de bondad de ajuste.

La regresión obtenida muestra una clara correlación entre ambos elementos (R^2 -ajustado = 0,96), y estima la razón molar As/Fe en $0,38 \pm 0,03$. Asimismo es importante notar que la regresión estima el valor del intercepto en $0,005 \pm 0,023$ mol As/kg, lo que sugiere que ante la ausencia de Fe en la matriz sólida no debería esperarse una concentración de As más allá de los 5 mmol/kg.

La razón molar As/Fe $\sim 0,38$ en la matriz sólida es particularmente representativa para la presencia de As en las alfombras microbianas, matriz donde se produce la mayor concentración de As. Si bien este valor se encuentra por debajo de las razones molares As/Fe previamente observadas por otros autores para los sedimentos de El Tatio (e.g. Romero et al., 2003), si confirma la observación realizada en el punto 2.1, debido a que la razón estimada mediante análisis químico de la matriz sólida casi duplica la razón molar

As/Fe esperada para el arsenato asociado a ferrihidrita, correspondiente a 0,2 mol As/ mol Fe (Dixit y Hering, 2003).

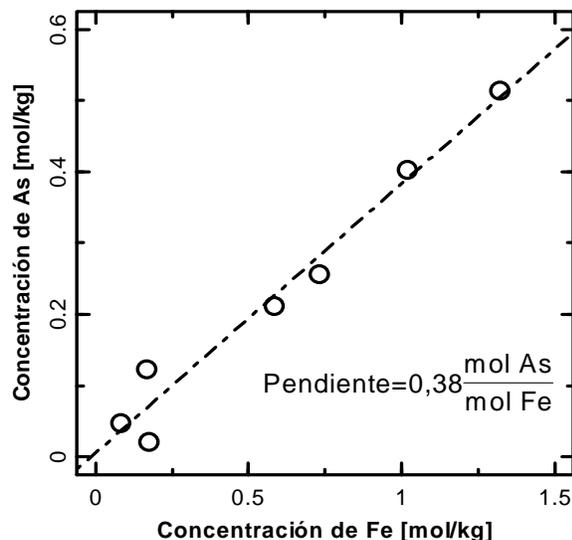


Figura 5-3: Concentración de Fe y As en la matriz sólida.

La observación anterior no descarta la presencia de fases adsorbidas de As en ferrihidrita, pero ciertamente indica la presencia de fases desconocidas y adicionales de As en la matriz sólida del canal hidrotermal.

5.2. Distribución Superficial de Arsénico y Hierro

Para investigar potenciales fases de As no identificables mediante los análisis anteriores, se procedió al análisis de una sección pulida de sinterita mediante mapeo de fluorescencia de rayos-X a micro-escala. La Figura 5-4 presenta los mapas de μ -XRF de As y Fe $K\alpha$ para dos ubicaciones en la muestra de sinterita T-01 (cerca a la fuente hidrotermal). En términos generales los mapas amplios de μ -XRF (200 μm x 200 μm) indican la presencia ubicua de As en la superficie de la sinterita, pero no se observa correlación aparente con la presencia de Fe en la misma superficie ($\rho = 0.1$).

No obstante, mapas de menor amplitud (20 μm x 20 μm) dentro de la misma muestra muestran la presencia de áreas enriquecidas tanto en As como Fe, con forma nodular de ~ 10 μm de diámetro (Figura 5-4 inferior).

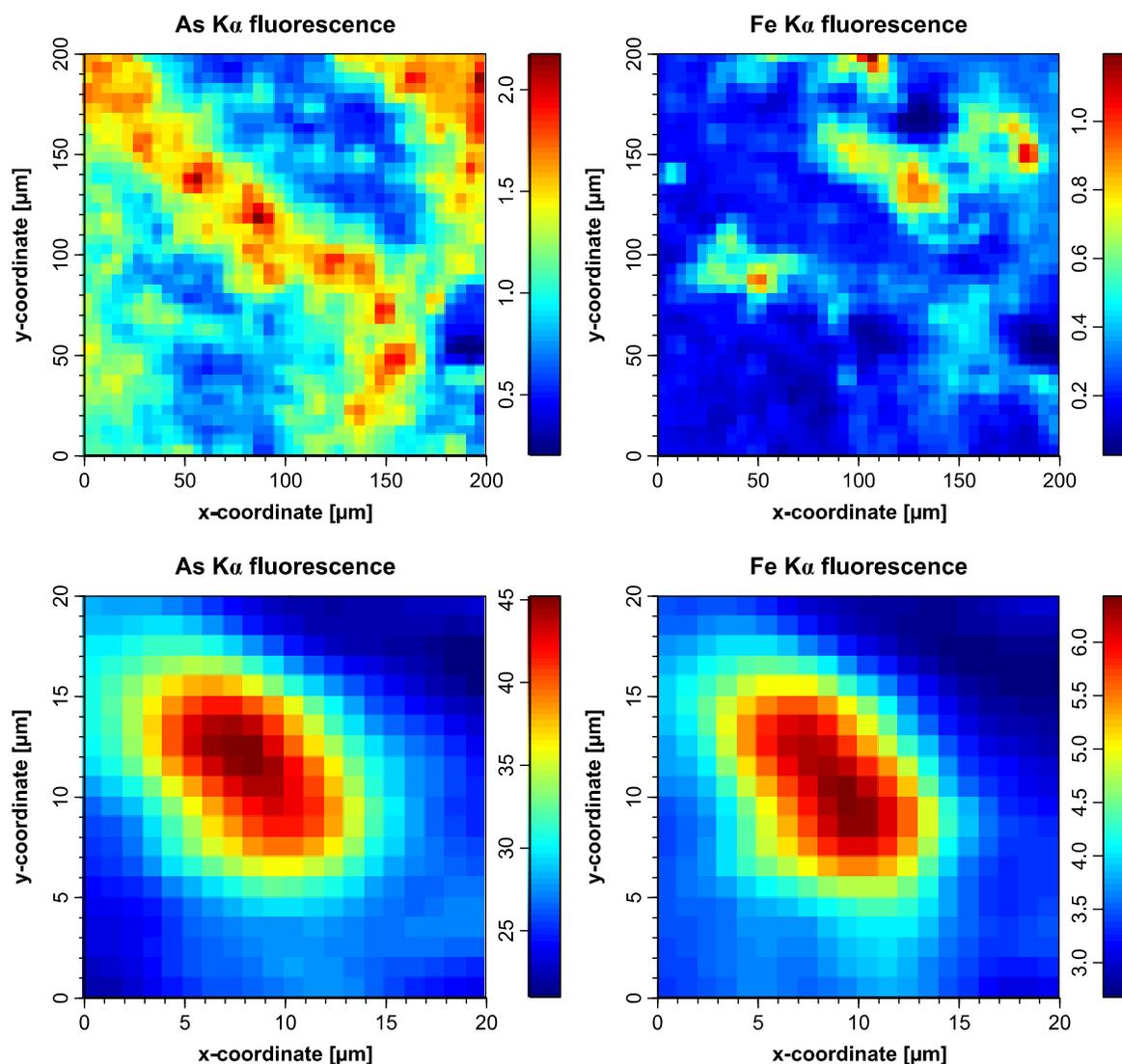


Figura 5-4: Mapas representativos de μ -XRF para As y Fe sobre muestras de sinterita.

La Tabla 5-3 presenta la estadística de los mapas de μ -XRF adquiridos sobre la superficie de la muestra T-01, incluyendo la razón señal ruido (SNR) y el coeficiente ρ entre las señales de fluorescencia de As y Fe. El valor promedio de As/Fe SNR fue de 4,7 para los mapas, indicando por lo menos 4 veces más información contenida en la señal de fluorescencia de As con respecto a la señal de fluorescencia de Fe. Tal diferencia puede atribuirse a la diferencia entre el rendimiento de fluorescencia cuántica entre los átomos de As y Fe, junto con la energía de rayos-X utilizada para producir los mapas de μ -XRF (i.e.

11.897 eV), la cual está significativamente más cerca de la energía de excitación del borde K del As (11.867 eV) que del borde K del Fe (7112 eV).

Se observa que la correlación entre las señales de fluorescencia de As y Fe aumenta con la As/Fe SNR, alcanzando una correlación extremadamente significativa ($\rho \sim 0.9$) para mapas con As/Fe SNR por sobre 4.6 (ver Tabla 5-3). Los mapas de μ -XRF que exhiben correlación significativa ($\rho > 0,7$) muestran dependencia lineal entre las señales de As y Fe, situación esperable para un constituyente sólido con composición estequiométrica fija para el As y el Fe. Por ende, las mineralizaciones micro-nodulares de As observadas en la superficie de la sinterita se componen principalmente de una única fase mineral.

Siguiendo lo anterior, los mapas de μ -XRF fueron adicionalmente utilizados para obtener una aproximación a la razón molar As/Fe de las mineralizaciones micro-nodulares de As, mediante el cálculo de la razón de fluorescencia As/Fe. A objeto de compensar por la menor probabilidad del evento de absorción (y por ende emisión de fluorescencia) para el átomo de Fe con respecto al átomo de As (producto de la energía de rayos-X utilizada para producir los mapas de μ -XRF), el canal de fluorescencia fue corregido considerando la razón entre la sección transversal efectiva de absorción As/Fe mediante la siguiente ecuación:

$$Fe\ channel_{corr} = Fe\ channel \cdot \frac{\sigma_{As}}{\sigma_{Fe}} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

Donde σ_{As} and σ_{Fe} corresponden a las secciones transversales efectivas de absorción para los átomos de As y Fe para una energía de excitación de rayos-X de 11.897 eV (21.736,9 barns/átomo, y 9.797,8 barns/átomo, respectivamente). Debido a que no se realizaron mediciones para estimar el rendimiento de fluorescencia cuántica para los átomos de As y Fe, se supone de forma implícita que ambos elementos poseen una eficiencia de fluorescencia similar cuando se encuentran presentes en el mismo mineral.

Considerando que se observa una dependencia lineal entre las señales de fluorescencia de As y Fe significativamente correlacionadas en los mapas de μ -XRF, la razón de fluorescencia As/Fe fue estimada mediante regresión lineal de mínimos cuadrados, utilizando el coeficiente R^2 como medida de bondad de ajuste.

Tabla 5-3: Resumen de estadísticas para mapas de μ -XRF.

Mapa	Tamaño [μm x μm]	As SNR	Fe SNR	As/Fe SNR	Spearman ρ	Razón Fluorescencia As/Fe
TA01-map1a	200 x 200	9.05	4.52	2.00	0.099	-
TA01-map2a	20 x 20	31.27	35.69	0.88	0.181	-
TA01-map3a	20 x 20	91.06	16.02	5.69	0.637	-
TA01-map3b	200 x 200	141.56	28.39	4.99	0.673	-
TA01-map4a	30 x 30	127.61	29.38	4.34	0.585	-
TA01-map4b	10 x 10	255.51	41.26	6.19	0.913	2.726
TA01-map4c	10 x 10	134.99	32.47	4.16	0.377	-
TA01-map4d	10 x 10	139.06	13.16	10.56	0.091	-
TA01-map5a	200 x 200	207.34	47.78	4.34	0.519	0.797
TA01-map5b	30 x 30	189.46	96.24	1.97	0.444	-
TA01-map5c	10 x 10	297.79	94.37	3.16	0.276	-
TA01-map5d	10 x 10	5.77	68.27	0.08	0.698	-
TA01-map6a	200 x 200	35.08	7.10	4.94	0.919	1.598
TA01-map6b	30 x 30	17.69	5.93	2.98	0.220	-
TA01-map6c	10 x 10	50.67	7.41	6.84	0.739	2.299
TA01-map6d	30 x 30	58.03	7.66	7.57	0.704	2.047
TA01-map6e	10 x 10	104.56	10.19	10.26	0.198	-
TA01-map6f	10 x 10	94.82	7.36	12.88	0.662	-
TA01-map7a	200 x 200	62.83	17.30	3.63	0.600	-
TA01-map7b	30 x 30	86.49	29.33	2.95	0.665	-
TA01-map7c	10 x 10	221.13	47.88	4.62	0.919	1.913
TA01-map9a	200 x 200	92.77	36.87	2.52	0.439	-
TA01-map9b	30 x 30	129.50	56.90	2.28	0.639	0.715
TA01-map9c	10 x 10	104.91	35.72	2.94	0.475	0.690
Promedio	-	112.04	32.38	4.70	0.53	2.116
Desv. Est.	-	77.73	26.19	3.11	0.25	0.423

La Figura 5-5 presenta la relación entre la señal de fluorescencia de As y la señal de fluorescencia corregida de Fe para los mapas de μ -XRF previamente presentados en la Figura 5-4, junto con los valores estimados de la razón de fluorescencia As/Fe (valores para otros mapas presentados en la Tabla 5-3). La regresión lineal estima la razón de fluorescencia de As/Fe para mapas de μ -XRF significativamente correlacionados en $2,12 \pm 0,42$, indicando que las correlaciones significativas se producen en regiones de la superficie donde la fluorescencia de As es al menos dos veces más intensa que la fluorescencia de Fe.

Como ya se mencionó, tal diferencia puede ser atribuida a diferencias en la eficiencia de fluorescencia cuántica para los átomos de As y Fe, junto con un evento de absorción mayormente favorecido para el átomo de As con respecto al átomo de Fe (efecto parcialmente compensado mediante la corrección previa a la señal de fluorescencia normalizada de Fe).

Sin embargo, esta diferencia también sugiere la presencia de fases minerales con mayor contenido de As que de Fe (minerales con razón molar As/Fe ~ 2) tales como arseniuros o sulfuros de As.

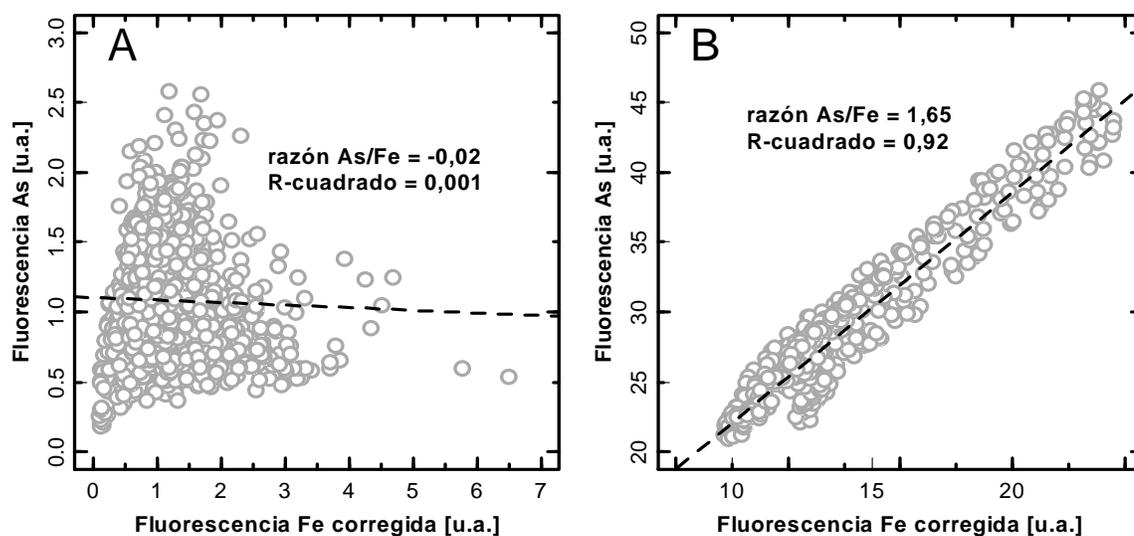


Figura 5-5: Relación entre las señales de fluorescencia de rayos-X de As y Fe.

5.3. Mineralogía de la Fase Sólida

Tanto la composición química como la mineralogía de los precipitados de sinterita en El Tatio han sido previamente estudiadas de forma extensiva (Fernandez-Turiel et al., 2005; Garcia-Valles et al., 2008; Jones y Renaut, 1997). No obstante, pocos estudios se han enfocado en identificar la mineralogía de las fases que contienen As en el sistema hidrotermal (Rodgers et al., 2002).

La mineralogía de la matriz sólida presente en el canal hidrotermal fue analizada inicialmente mediante difracción de rayos-X en polvo (p-XRD). Los resultados preliminares obtenidos claramente mostraron la presencia de fases pobremente cristalinas, situación que sumada a las relativamente bajas concentraciones de los elementos de interés (ver Tabla 5-2) dificultó la interpretación de las fases minerales con contenido de As que contribuían a la señal de difracción (datos no mostrados). Por lo anterior, el estudio mineralógico de la matriz sólida del canal hidrotermal se abordó mediante μ -XRD, para obtener patrones de difracción asociados a áreas particularmente enriquecidas de As.

La Figura 5-6 presenta los patrones representativos de adquiridos para la muestra T-01. Todos los patrones muestran la contribución de opalina amorfa, también conocida como opal-A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; Op-A en la Figura), e identificada mediante la banda ancha y simétrica de difracción centrada en 4,14 Å (Lynne y Campbell, 2004). Bandas de difracción ocasionales superpuestas a la señal de base de opal-A incluyen una reflexión aguda a 3,94 Å, atribuida a opal-CT ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; Op-CT en la Figura), junto con reflexiones a 4,31 y 3,33 Å, consistentes con las reflexiones [100] y [101] de cuarzo cristalino (SiO_2 ; Qz en la figura).

La deposición de sinterita silíceas ocurre en los campos geotérmicos primariamente como un proceso abiótico, en el cual el agua hidrotermal saturada con sílice se evapora y se enfría (Guidry y Chafetz, 2002; Jones y Renaut, 1997), mientras que los ciclos de secado e incorporación intermitente de agua sustentan la laminación de los depósitos silíceos (Hinman y Lindstrom, 1996).

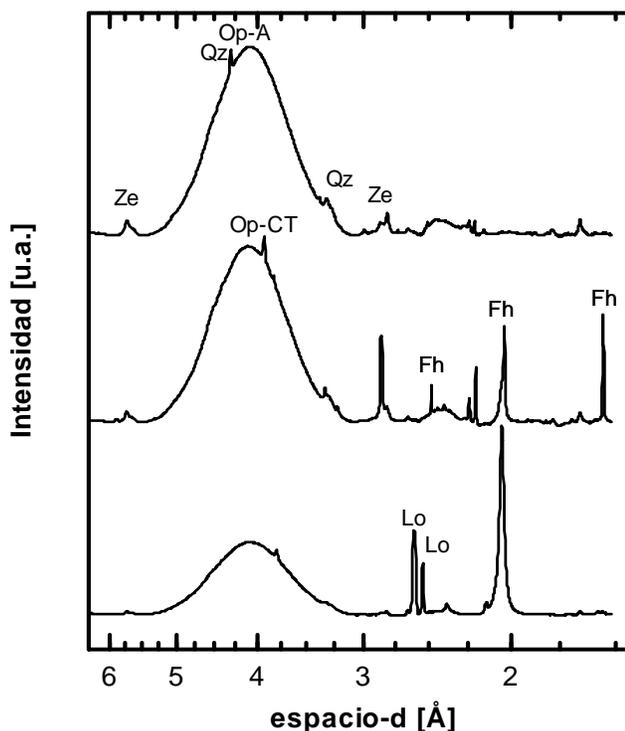


Figura 5-6: Patrones de μ -XRD en sinterita.

Estudios previos en El Tatio han señalado al opal-A como la fase sólida predominante en el sinterita silíceo (Fernandez-Turiel et al., 2005; Jones y Renaut, 1997) junto con facies diagenéticas de opal-CT y cuarzo detrítico (García-Valles et al., 2008).

Adicionalmente a opal-A, todos los patrones de μ -XRD muestran bandas de difracción a 9,03, 5,73, y 2,86 Å, asociadas a la presencia de minerales aluminosilicatos, probablemente del tipo zeolita. La reflexión intensa $[111]$, característica de las zeolitas, no fue observada en los patrones μ -XRD adquiridos, notoriamente debido a la predominancia de la señal de fondo por encima de los 10 Å. Fases minerales de filosilicatos no fueron claramente identificadas en los patrones de μ -XRD, no obstante las intensas reflexiones $[001]$ de smectitas turbo-estráticas de Fe^{III} ocurren a en la región de 12,5-15,1 (Farmer et al., 1994), por lo que no pudieron ser confirmadas o descartadas a partir de los patrones adquiridos.

Investigaciones mineralógicas previas en la sinterita silíceo de El Tatio ha logrado identificar la presencia de sales evaporíticas, incluyendo halita (NaCl), silvita (KCl), terugita ($\text{Ca}_4\text{MgB}_{12}\text{As}_2\text{O}_{28}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$), y nobleita ($\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). No obstante, el análisis de

los patrones μ -XRD no logró identificar tales minerales, probablemente debido al procedimiento de lavado aplicado a las muestras de sinterita de forma previa a la examinación (ver punto 3.6.3). Adicionalmente, al menos la ocurrencia de nobleita parece estar restringida a ambientes extremadamente áridos y secos (Rodgers et al., 2002), condiciones que no son localmente válidas en los canales hidrotermales de El Tatio.

Las bandas de difracción a 1,56 y 2,05 Å fueron identificadas como reflexiones de ferrihidrita nano-cristalina (Jansen et al., 2002). Debido a su intensidad y amplitud, la reflexión a 2,05 Å fue utilizada para estimar el tamaño de los cristalitas de ferrihidrita mediante la ecuación de Scherrer (Jenkins y Snyder, 1996):

$$s = \frac{\lambda}{fwhm \times \cos\theta} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

Donde s es el tamaño del cristallito (Å), λ es la longitud de onda de rayos-X calibrada (1,036 Å), $fwhm$ es el ancho total a la mitad del máximo (radianes), y θ es el ángulo de difracción (radianes).

Mediante la ecuación de Scherrer se estima que el tamaño de los cristalitas de ferrihidrita es de $13,72 \pm 0,75$ nm, valor mayor que aquellos reportados para ferrihidrita sintética (2-6 nm, Michel et al., 2007), pero dentro del rango de minerales nano-cristalinos.

La adsorción/co-precipitación de arsenato en HFO es considerada el mecanismo primario de incorporación de As en la fase sólida de diversos ambientes hidrotermales, incluyendo las aguas hidrotermales ácidas-sulfatadas-cloradas de YNP, EE.UU. (Inskeep et al., 2004; Langner et al., 2001), y las aguas hidrotermales de pH circumneutral de Masutomi, Japón (Tazaki et al., 2003) y El Tatio (Landrum et al., 2009).

La mineralización de HFO en las aguas hidrotermales ácidas (pH ~ 3) de YNP ha sido propuesta como el resultado de mediación microbiana, debido a la formación de capas nano-cristalinas de HFO alrededor de las superficies bacterianas, junto con la identificación de diversas bacterias relacionadas con las filas *Thiomonas* y *Acidimicrobium*, conocidas por su capacidad de oxidar Fe^{II} en ambientes ácidos (Inskeep et al., 2004). Adicionalmente, existe evidencia consistente sobre biomineralización de HFO en ambientes de pH circumneutral (Emerson y Moyer, 2002; Emerson y Revsbech, 1994),

incluyendo la observación de que los productos polisacáridos extra-celulares de biopelículas pueden servir de forma efectiva como moldes para la formación de hidróxidos de Fe (Chan et al., 2004; Kasama y Murakami, 2001). Por ende, la presencia de agregados coloidales nanométricos alrededor de la superficie de bacterias baciloformes de las descargas hidrotermales de Masutomi, Japón (Tazaki et al., 2003), soporta la hipótesis que la biomineralización de HFO es extensiva a los sistemas hidrotermales de pH circumneutral, incluyendo El Tatio.

5.4. Especiación de Arsénico y Hierro en la Fase Sólida

La Figura 5-7 presenta los espectros XANES en el borde-K del Fe para muestras de sinterita del canal hidrotermal. Estos espectros muestran atributos similares entre sí, indicado la presencia de una fase predominante de hierro a lo largo del canal hidrotermal. En consistencia con la resultados obtenidos de las mediciones de μ -XRD, los espectros XANES de las muestras de sinterita son similares al espectro XANES del compuesto modelo ferrihidrita.

Los atributos presentes en la región previa al borde de absorción del espectro XANES en el borde-K del Fe son particularmente útiles para determinar el estado de oxidación y química de coordinación local de la molécula de Fe (Waychunas et al., 1983). Para el caso de los espectros de sinterita, la presencia de un atributo en la región previa al borde centrado ~ 7.144 eV es consistente con la transición electrónica $1s \rightarrow 3d/4p$ de Fe^{III} coordinado con 6 átomos de oxígeno en una simetría octaédrica (Wilke et al., 2001).

Por ende, los espectros XANES en el borde-K del Fe indican que la fase que predominantemente contiene Fe en la sinterita son HFO nanocristalinos. Las diferencias en amplitud entre los espectros XANES de la sinterita y el espectro de la ferrihidrita son probablemente el resultado de una señal relativamente baja durante la adquisición de señal de Fe en modo fluorescencia, con la resultadnte distorsión en la amplitud durante la normalización de los espectros XANES.

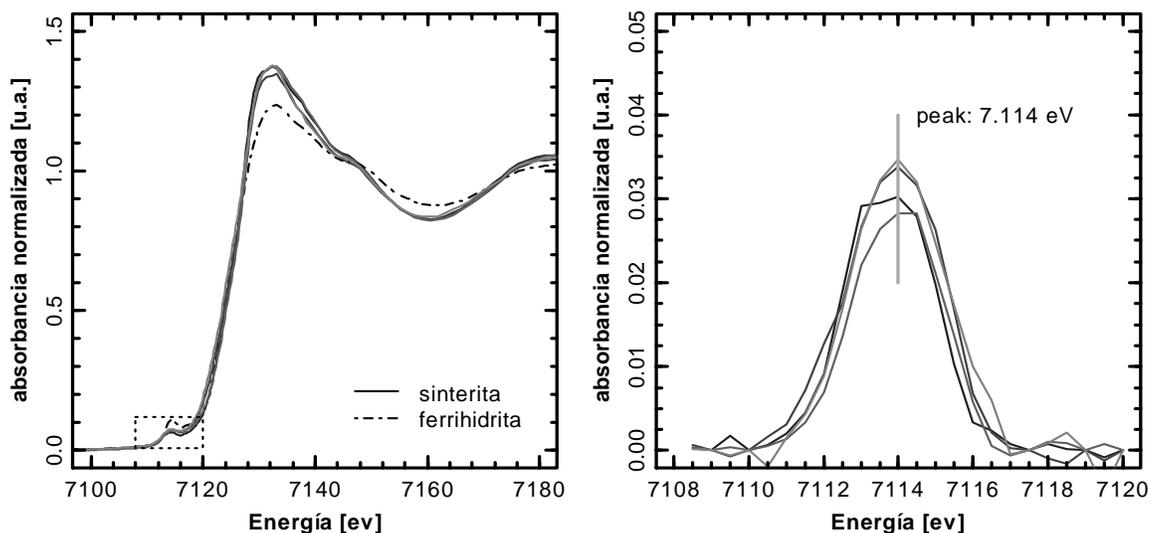


Figura 5-7: Espectros XANES en el borde-K del Fe para muestras de sinterita.

Adicionalmente a las mediciones XANES en el borde-K del Fe, la estructura y estado de oxidación local del As en los micro-nódulos previamente detectados mediante μ -XRF fue analizada mediante espectroscopía XANES en la micro-escala.

La Figura 5-8 presenta los espectros de μ -XANES en el borde-K de As para muestras de sinterita obtenidas del canal hidrotermal. Las mediciones μ -XANES fueron realizadas en las regiones enriquecidas de As (juzgadas mediante las mediciones de μ -XRF), para optimizar la razón señal ruido durante la adquisición de datos.

Para el caso del As, la energía de línea blanca (definida en el punto 3.5) provee información valiosa para determinar la identidad de las especies de As, dado que esta transición electrónica es suficientemente intensa, y ocurre en rangos de energía sumamente definidos de acuerdo a la especie de As presente: las especies de As^{V} poseen su línea blanca alrededor de los 11.875,3 eV (Smith et al., 2005), por lo que la distintiva línea blanca identificada a $11.875,2 \pm 0,2$ eV es indicativa de la presencia de As^{V} .

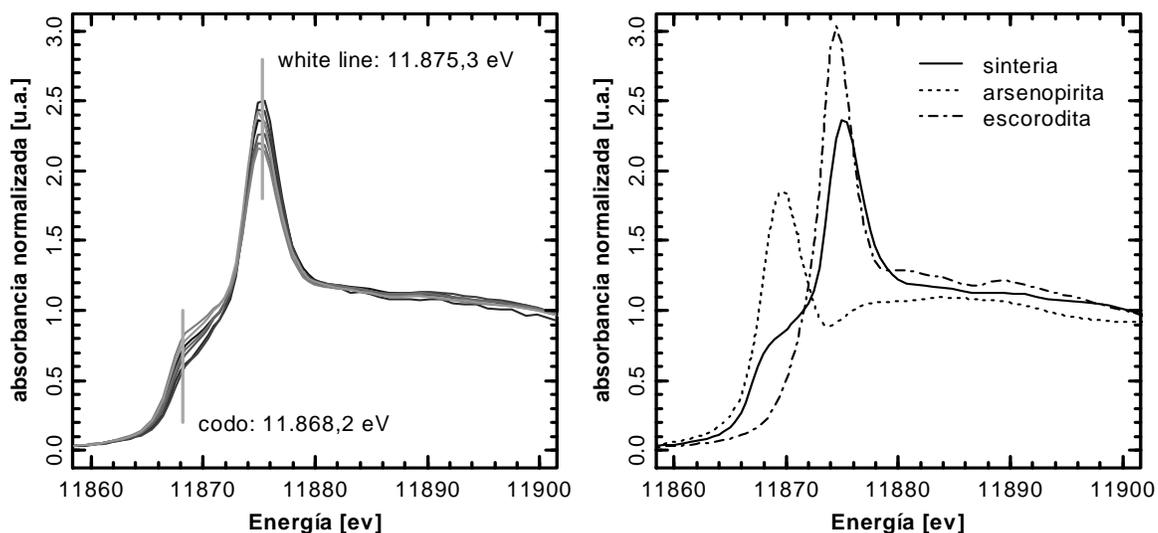


Figura 5-8: Espectros μ -XANES en el borde-K del As para muestras de sinterita.

Los atributos estructurales más allá de la energía de línea blanca en el espectro XANES del borde-K de As soportan la coordinación de As^{V} con HFO, a juzgar por la similitud espectral entre la señal de las muestras de sinterita, y la señal del compuesto modelo escorodita (FeAsO_4 , Figura 5-8), observación que asimismo se respalda debido a la identificación de ferrihidrita nano-cristalina mediante los análisis μ -XRD y XANES en el borde-K del Fe.

Debido a que el espectro XAS de las especies de As no posee transiciones previas al borde, la presencia de un codo de absorción a $11.869,2 \pm 0,2$ eV se interpreta como la contribución de una energía de línea blanca adicional, relacionada a la presencia de una especie adicional de As. El codo de absorción fue observado en todos los espectros μ -XANES del borde-K de As adquiridos, indicando una asociación entre el enriquecimiento de As y la presencia de una especie adicional de As en la superficie de la sinterita.

La energía del primer umbral de absorción (calculado como el máximo en la primera derivada de la señal μ -XANES la región de interés) fue estimada en $11.867,2 \pm 0,2$ eV, valor consistente con la contribución de una especie de arseniuro con estado de oxidación formal en -1. El arsénico elemental (As^0) fue descartado como la especie adicional de As, debido a que su energía de línea blanca ocurre aproximadamente a 11.870 eV, un valor mayor que aquel estimado para la energía del primer umbral de absorción. Adicionalmente,

no se identificaron bandas de difracción asociadas a As^0 durante el análisis de los patrones de μ -XRD. Dentro de las especies de arseniuro previamente asociadas a sistemas hidrotermales se incluye la arsenopirita y la lollingita (Pokrovski et al., 2002; Tazaki et al., 2003).

Considerando que el espectro XANES puede ser interpretado como la contribución proporcional de distintas especies de As presente, los espectros μ -XANES en el borde-K del As de las muestras de sinterita fueron ajustados mediante combinación lineal de compuestos modelos, considerando los espectros XANES de escorodita (modelo de arsenato asociado a HFO) y arsenopirita (modelo de la especie de arseniuro). El resultado del ajuste de la combinación lineal mediante mínimos cuadrados aproxima la presencia de las especies de arsenato y arseniuro en $63 \pm 0,1$ % y $37 \pm 0,1$ % molar, respectivamente, indicando una consistente presencia y proporción relativa de ambas especies en las regiones con alto contenido superficial de As.

Especies sulfuradas de As -incluyendo arsenopirita- fueron descartadas en última instancia como la especie adicional de As, debido a que no se detectaron trazas de azufre en los análisis EDS sobre las muestras de sinterita (ver punto 5.1). Adicionalmente, las bandas de difracción observadas a $\sim 2,61$ Å y $2,54$ Å en los patrones de μ -XRD (Figura 5-6) son consistentes con las reflexiones $[420]$ y $[301]$ de lollingita pobremente cristalina (FeAs_2), un arseniuro ferroso previamente identificado en micro-esférulas alrededor de bacterias de las descargas hidrotermales de Masutomi mediante difracción de electrones (Tazaki et al., 2003). Por ende, este estudio propone que el borde de absorción ubicado a $11.868,2$ eV en el espectro μ -XANES del borde-K de As es producido por la presencia de lollingita, una identificación que permite interpretar las razones molares $\text{As/Fe} \sim 2$ estimadas para las mineralizaciones micro-nodulares de As observadas en los mapas de μ -XRF.

Suponiendo que las principales fases que contienen As en la matriz de sinterita son (i) arsenato adsorbido en HFO, y (ii) lollingita, la razón molar As/Fe esperada en la matriz sólida puede ser estimada mediante la siguiente relación:

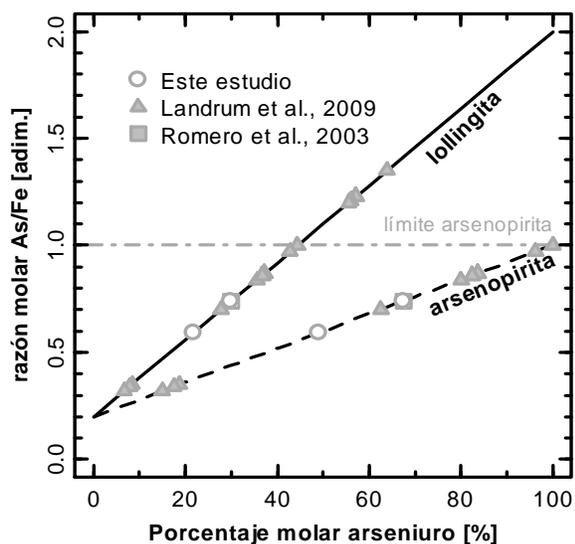


Figura 5-9: Porcentaje molar estimado de arseniuros en muestras de sinterita.

$$As/Fe_{mol} = (1 - x) \cdot As/Fe_{mol:As-HFO} + x \cdot As/Fe_{mol:FeAs_2} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

Donde x es el porcentaje molar de la presencia de lollingita en la sinterita, $As/Fe_{mol:As-HFO}$ es la razón molar As/Fe para arsenato adsorbido en HFO (0,2), y $As/Fe_{mol:FeAs_2}$ es la razón molar As/Fe para la lollingita (2.0).

La Figura 5-9 muestra el porcentaje molar esperado para la especie de arseniuro basado en las razones molares calculadas en base a distintos análisis químicos realizados sobre muestras de sinterita de El Tatio. Como se muestra en la Figura, los análisis de extracción secuencial sobre muestras de sinteritas de la Cuenca Media de El Tatio (Landrum et al., 2009) explican de mejor forma la presencia de lollingita en vez de arsenopirita: razones molares As/Fe mayores a 1 fueron observadas particularmente durante el paso de extracción enfocada en la fracción de As fuertemente asociada a óxidos de Mn/Fe de carácter amorfo (triángulos grises). Sin embargo, la presencia de arsenopirita en la sinterita solo puede explicar una razón molar As/Fe de hasta 1, incluso considerando que la arsenopirita es la única fase que contiene As en la matriz sólida (i.e., $x=1$).

Por otro lado, la presencia de lollingita en igual proporción molar que la fase de As^{V} adsorbida en HFO ($x=0,5$) puede explicar razones molares As/Fe de 1,1, e incluso mayores razones molares (hasta 2) pueden explicarse a medida que la proporción de lollingita aumenta en la matriz de sinterita.

Adicionalmente, el porcentaje molar de $37 \pm 0,1$ % para la presencia de lollingita en la sinterita, calculado mediante ajuste mediante combinación lineal sobre el espectro μ -XANES en el borde-K del As, se traduce en una razón molar As/Fe esperada de 0,84, valor consistente con las razones molares As/Fe observadas durante los análisis químicos de muestras de sinterita de El Tatio (ver Figura 5-9).

La falla en la detección de lollingita durante las mediciones previas de XAS en el borde-K de As para muestras generales de sinterita de El Tatio (Landrum et al., 2009) es probablemente el resultado de una dilución en la señal de la fase de arseniuro, debido a la mayor y ubicua presencia de arsenato adsorbido en HFO, aspecto que contrasta con la presencia probablemente heterogénea de lollingita dentro de la sinterita. Es importante destacar que las mediciones μ -XANES en el borde-K de As fueron realizadas en regiones sobre las muestras de sinterita específicamente escogidas por su mayor contenido de As (juzgado a partir de los análisis μ -XRF), una condición mayormente probable en regiones con presencia de minerales de arseniuro que en presencia de fases adsorbidas.

Como resultado de lo anterior, los análisis XANES en el borde-K de As sobre muestras generales de sinterita mostraron la predominancia de arsenato adsorbido en HFO, pero sólo las mediciones μ -XANES permitieron la identificación y examinación de las mineralizaciones de lollingita. Esta última observación no contradice los resultados previos de análisis XAS sobre sinterita de El Tatio, pues este estudio efectivamente confirma que el arsenato adsorbido en HFO es la fase predominante de As presente en la sinterita.

6. MODELACIÓN GEOQUÍMICA

Este capítulo presenta la interpretación geoquímica de los resultados obtenidos mediante los análisis de la fase acuosa y sólida del canal hidrotermal estudiado (Capítulos 4 y 5), con el objeto de desarrollar un modelo conceptual sobre los procesos que regulan la incorporación de As a la fase sólida de los canales hidrotermales de El Tatio.

6.1. Cálculos Geoquímicos

Para explorar las condiciones geoquímicas que favorecen la incorporación de As en las fases sólidas del canal hidrotermal de El Tatio, ya sea mediante precipitación o por formación de complejos superficiales, se realizaron cálculos geoquímicos para producir un diagrama de estabilidad mineral para las especies de As, en función del pH y la fugacidad del $O_{2(g)}$.

Debido a que la mayoría de las bases termodinámicas disponibles no incluyen arseniuros de hierro, las reacciones y constantes de equilibrio para estos minerales fueron estimadas en base a la literatura disponible (ver sección 3.7). La Tabla 6-1 presenta las reacciones de formación propuestas para los minerales arsenopirita y lollingita, junto con la energía libre de Gibbs estándar de formación (ΔG_f^0) para las especies químicas consideradas para el cálculo de las constantes de equilibrio termodinámico para estas reacciones.

Tabla 6-1: Constantes termodinámicas consideradas para la arsenopirita y lollingita.

Substancia	Tipo	ΔG_f^0 [kJ/mol]	Referencia
As(OH) ₃	especie acuosa	-639,8	Pokrovsky et al. (1996)
Fe ³⁺	especie acuosa	-17,2	Shock and Helgeson (1988)
Fe ²⁺	especie acuosa	-91,5	Shock and Helgeson (1988)
HS ⁻	especie acuosa	12,0	Shock et al. (1997)
Arsenopirita (FeAsS)	especie mineral	-136,45	Perfetti et al. (2008)
Lollingita (FeAs ₂)	especie mineral	-80,23	Perfetti et al. (2008)
Reacción		ΔG_r^0 [kJ/mol]	log K
As(OH) ₃ + 2H ⁺ + 4e ⁻ + Fe ³⁺ + HS ⁻ ↔ FeAsS + 3H ₂ O		-202,8	35.52
2As(OH) ₃ + 6H ⁺ + 8e ⁻ + Fe ²⁺ ↔ FeAs ₂ + 6H ₂ O		-131,7	23.08

Es importante destacar que los cálculos geoquímicos asumen de forma implícita el equilibrio termodinámico de las reacciones, incluyendo precipitación-disolución de minerales, y procesos de oxidación-reducción de especies reactivas. Aunque lo anterior no siempre es válido en sistemas hidrotermales (debido notablemente a la actividad microbiana y a consideraciones cinéticas), el equilibrio termodinámico constituye una aproximación razonable y práctica para evaluar la formación de minerales de arseniuro en los canales hidrotermales de El Tatio.

El diagrama de estabilidad mineral para el sistema As-Fe-S se presenta en la Figura 6-1, y considera condiciones estándar (25 °C, 1 atm) y la siguiente concentración de constituyentes: $\Sigma\text{As} = 0.45 \mu\text{M}$, $\Sigma\text{Fe} = 5 \text{ mM}$, $\Sigma\text{S} = 0.22 \text{ uM}$, $\Sigma\text{Na} = 130 \text{ mM}$, $\Sigma\text{Cl} = 160 \text{ mM}$. Las concentraciones escogidas fueron adaptadas a partir de los análisis químicos del agua del canal hidrotermal (ver Tabla 1-2), a excepción de la concentración de S, la cual fue escogida de forma arbitraria. La formación de minerales comunes de Fe -tales como hematita (Fe_2O_3), magnetita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}_4$), y goetita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$)- fue excluida de los cálculos, a objeto de evaluar la estabilidad y predominancia de complejos superficiales de As sobre HFO.

El diagrama de estabilidad mineral muestra que la adsorción de arsenato sobre HFO predomina bajo condiciones óxicas ($\log f \text{O}_{2(\text{g})} > -2.5$), y pH circumneutrales, una predicción concordante con los resultados de análisis espectroscópicos previos sobre sinterita del canal hidrotermal de El Tatio (Landrum et al., 2009).

Adicionalmente, el diagrama muestra que la lollingita es la fase sólida predominante para especies de As bajo condiciones anóxicas significativas ($\log f \text{O}_{2(\text{g})} < -70$), y bajo valores de pH de básico a ligeramente ácido en el sistema hidrotermal, lo que soporta la identificación de este arseniuro mediante el análisis espectroscópico en la micro-escala. Es interesante notar el amplio rango de pH en el cual predomina la lollingita en el diagrama, lo que sugiere una amplia estabilidad de este mineral mientras las condiciones anóxicas predominan en el sistema hidrotermal.

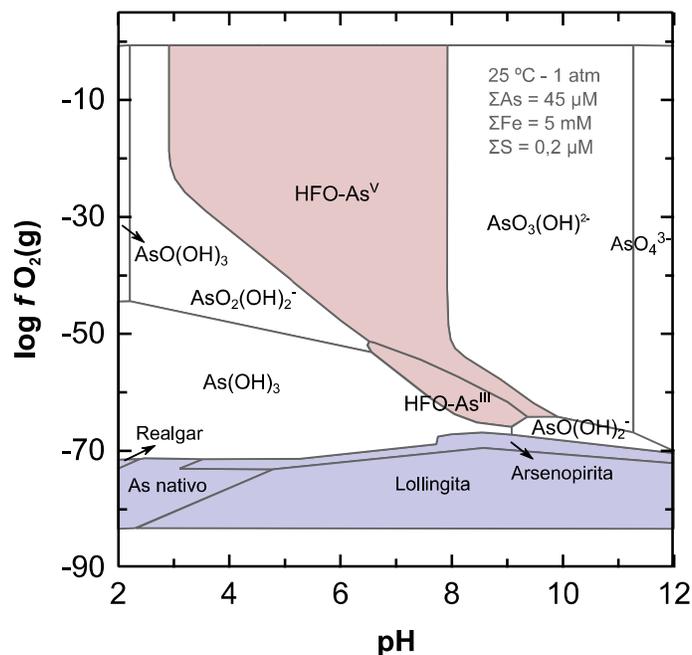


Figura 6-1: Diagrama de estabilidad mineral para sistema As-Fe-S.

6.2. Modelo Conceptual

En base a los resultados obtenidos se elaboró un modelo conceptual para la incorporación y mineralización de As en las fases sólidas del canal hidrotermal, el cual se presenta en la Figura 6-2. De esta figura se aprecia la oxidación microbiana de As^{III} a As^V, con la consecuente formación de complejos superficiales de arsenato sobre la superficie de HFO, seguida de la reducción en superficie y mineralización secundaria del arseniuro lollingita.

La lollingita es estructuralmente análoga a la marcasita (FeS₂), donde el dímero [As-As]²⁻ reemplaza al azufre en la estructura cristalina (Harmer y Nesbitt, 2004). En la estructura de la lollingita el Fe se coordina con 6 átomos de As en una simetría octaédrica, con una distancia promedio de 2,37 Å para el enlace Fe-As, y de 2,49 Å para el enlace As-As. Las asociaciones de As y Fe que dan paso a la mineralización de lollingita son mejor conocidas en los depósitos mesotermales, particularmente producto del envejecimiento de arsenopirita en las facies granolíticas y anfíbolitas de depósitos crustales (Tomkins y Mavrogenes, 2001).

CH₄ , y potencialmente H₂S, gases que son expulsados de la fuente hidrotermal (Tassi et al., 2005). No obstante, la ocurrencia de mineralizaciones de arseniuro en la superficie de la sinterita sugiere que las condiciones anóxicas son primariamente producidas por respiración aeróbica, posiblemente relacionada a bacterias fotótrofas de la familia *Chloroflexaceae* (Bachar et al., 2007), con el consecuente consumo y agotamiento de OD requerido para promover la reducción de arsenito.

Una vez que las condiciones anóxicas son alcanzadas, la reducción de As puede ser promovida por los dadores de electrones disponibles en la fuente hidrotermal, incluyendo compuestos orgánicos producidos por fitoplancton (Poulickova et al., 2008), o catalizada por metabolitos anaeróbicos producidos por comunidades microbianas o arqueas, incluyendo la producción enzimática de H₂ por parte de cianobacterias (Tamagnini et al., 2002), o la producción metabólica de CH₄ por parte de organismos metanógenos (Chapelle et al., 2002; Ward, 1978).

La compleja geoquímica del agua de los ambientes hidrotermales provee numerosas fuentes de energía sobre las cuales se desarrolló el metabolismo ancestral de estos sistemas, aspecto que augura una diversa ecología para el As, con microorganismos utilizando una amplia variedad de estrategias para prosperar en los sectores distales de los canales hidrotermales (Reysenbach y Shock, 2002). El reciente descubrimiento de una biopelícula microbiana capaz de oxidar de forma fotosintética As^{III} bajo condiciones anaeróbicas (Kulp et al., 2008), ilustra la aparición ancestral del metabolismo microbiano, probablemente desarrollado durante la formación de la atmósfera moderna en la Tierra. Por otro lado, ciertos procariontes anaeróbicos aislados de ambientes extremos han mostrado la habilidad de usar la molécula de As^V como aceptor de electrones, incluyendo bacterias gran-positiva *Bacillus*, bacterias termofílicas, y arqueas híper-termofílicas (Oremland et al., 2002b).

También se ha observado que una bacteria de la familia *Thermus* aislada de YNP puede utilizar el arsenato como aceptor de electrones bajo condiciones anaeróbicas, pero también oxidar el arsenito bajo condiciones aeróbicas (Gihring y Banfield, 2001). El descubrimiento de un alga eucariótica capaz de oxidar arsenito, reducir arsenato, y metilar arsenito (Qin et al., 2009), adicionalmente muestra la diversidad de los controles microbianos ejercidos sobre la especiación de As en sistemas naturales.

La literatura revisada no contiene investigaciones que reporten la mediación de microorganismos en la reducción de As^{III} bajo condiciones anaeróbicas. Por ende, es interesante especular sobre la habilidad de ciertos microorganismos o algas para catalizar, o incluso obtener energía utilizando el As^{III} como dador de electrones, con la consecuente formación ya sea de As^0 o arseniuros, con la consecuente biomineralización de lollingita, y posiblemente arsenopirita bajo la presencia de azufre.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Este capítulo resume los principales resultados obtenidos en este estudio, considerando en particular los objetivos e hipótesis de trabajo considerados (ver Capítulo 2). Asimismo, se presentan recomendaciones para trabajo investigativo futuro, en vista a las implicancias de los resultados tanto en la geoquímica del As en canales hidrotermales como en su aplicación en eventuales tecnologías de tratamiento.

El primer objetivo específico de este estudio consistió en *evaluar la aplicabilidad de XAS como herramienta para identificar las especies de As en matrices sólidas hidratadas*. Al respecto, las mediciones XAS en el borde-K del As sobre muestras de sinterita y alfombras microbianas de El Tatio mostraron una considerable reproducibilidad y estabilidad de los espectros producidos, aspecto que permitió no sólo analizar la estructura cercana al borde de absorción (XANES) sino que también obtener la estructura fina extendida (EXAFS), aspecto que permitió realizar una modelación de la estructura de coordinación local del átomo de As (Alsina et al., 2008; Landrum et al., 2009). Por tales motivos, la técnica XAS -aplicada tanto en mediciones generales como para análisis de micro-escala- demostró una excelente aplicabilidad para estudiar la presencia, distribución y química de coordinación local del As en las fases sólidas del canal hidrotermal.

El segundo objetivo específico de este estudio consistió en *determinar el entorno de coordinación local del As tanto en los precipitados de opalina (sílica amorfa) como en las alfombras microbianas de El Tatio*. Este objetivo fue logrado mediante el análisis del espectro EXAFS del As presente en la sinterita y en las alfombras microbianas, consistente con un modelo estructural para el As consistente en una capa de coordinación inicial de 4 átomos de oxígeno a distancia de 1,69 Å, junto con una segunda capa de 2 átomos de Fe a una distancia de 3,23 Å (Landrum et al., 2009). La presencia de una primera capa de coordinación de 4 átomos de oxígeno es consistente con la identificación del estado de oxidación As^V mediante análisis del espectro XANES, particularmente la presencia de la molécula tetraédrica de AsO₄³⁻ coordinada con 2 moléculas octaédricas de FeO₆³⁻.

Por otro lado, este modelo estructural fue válido tanto para el As presente en los precipitados de sinterita como en las alfombras microbianas, indicando la presencia de un mecanismo principal en la incorporación de As en las fases sólidas del canal hidrotermal.

El tercer objetivo específico consideró *determinar la influencia del gradiente térmico en la especiación sólida del As en ambas fases*. Al respecto, los análisis realizados sobre las muestras sólidas permiten concluir que el gradiente térmico no genera influencia significativa sobre la especiación sólida del As, ni sobre la concentración del mismo en la fase sólida. Se observó una mayor concentración de As en las alfombras microbianas que en los precipitados de sinterita (0,35 y 0,06 mol/kg, respectivamente), pero esta concentración se asoció de forma directa a la mayor presencia de Fe (y por ende HFO) en las alfombras microbianas. Al ser analizadas de forma independiente, ninguna de las fases sólidas presentó diferencias significativas en la concentración de As en función de la temperatura.

No obstante, si logró identificarse un efecto de la temperatura sobre la concentración total de As en las alfombras microbianas, debido a la extensión en superficie de esta fase en función de la distancia desde la fuente hidrotermal. La Figura 7-1 presenta una imagen satelital del canal hidrotermal para el año 2004 (Digital Globe), en donde se aprecia el aumento en la superficie de las alfombras microbianas (identificados mediante línea punteada) a medida que el agua hidrotermal se enfría. Por lo anterior es posible concluir que el gradiente de temperatura influye sobre la presencia de las alfombras microbianas en el sistema hidrotermal, y por ende la concentración másica de As en la fase sólida, pero no influye significativamente en la especiación de As a lo largo del canal hidrotermal.

Por tales motivos se rechaza la segunda hipótesis de trabajo, referida a que *el gradiente térmico del canal hidrotermal influye en la concentración de As en la fase sólida*, pues el gradiente térmico influye en la presencia de las alfombras microbianas, pero no influye significativamente en la concentración de As en las fases sólidas.

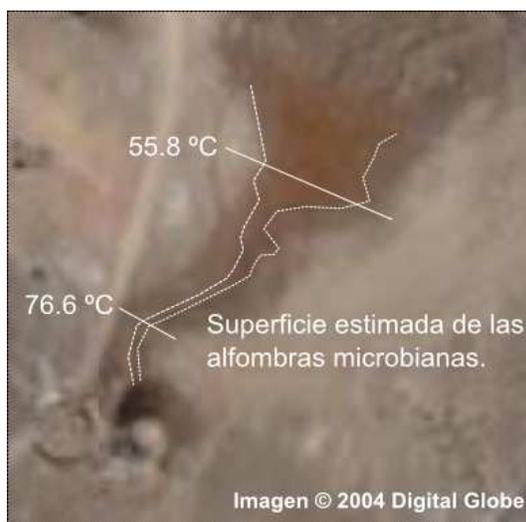


Figura 7-1: Superficie estimada de alfombras microbianas en el canal hidrotermal.

El último objetivo específico consideró *identificar las asociaciones espaciales entre los precipitados de As y las bacterias del canal hidrotermal*. Al respecto, los análisis microscópicos permitieron identificar la presencia de una densa matriz de exopolisacáridos en las alfombras microbianas, donde la superficie de bacterias y los productos extracelulares actúan como molde para la precipitación y agregación de la sílice coloidal. Asimismo, los estudios de distribución espacial muestran la presencia generalizada de As en la superficie de las fases sólidas de El Tatio, aunque se lograron identificar asociaciones entre el As y el Fe vinculadas a la formación de mineralizaciones micro-nodulares. No obstante, no se detectó evidencia de que estas mineralizaciones se asocien directamente a la presencia de bacterias, aunque no es posible descartar que efectivamente estén ocurriendo mineralizaciones directamente sobre las superficies bacterianas. Por tales motivos, no fue posible corroborar la tercera hipótesis de trabajo referida a que *la asociación espacial entre precipitados de As y bacterias ocurre mediante gránulos epicelulares ricos en As*.

Los objetivos específicos de este estudio fueron trazados en consideración del objetivo principal, consistente en *determinar la especiación de As en las fases sólidas de los canales hidrotermales de El Tatio*.

Al respecto, los resultados obtenidos indican que en el canal hidrotermal de El Tatio *el As disuelto se incorpora a la fase sólida principalmente mediante reacciones de adsorción de arsenato en HFO*, observación que permite aceptar la primera hipótesis de trabajo de este estudio. A pesar de la alta afinidad entre la sílice y el hierro, la formación de HFO bajo aguas saturadas con ácido silícico no parece prevenir la formación de complejos superficiales de arsenato, como se evidencia por la predominante energía de línea blanca observada en los espectros μ -XANES sobre la superficie de una muestra de sinterita. También se identificaron mineralizaciones micro-nodulares de lollingita (FeAs_2) en la matriz silíceas, aunque su presencia parece ser el resultado de diagénesis mineral bajo condiciones anóxicas, la cual se especula es producida por respiración aeróbica microbiana.

7.1. Perspectivas y Recomendaciones

La aplicación de herramientas espectroscópicas avanzadas requiere de acceso a fuentes de radiación sincrotrónica de alto brillo (tales como el APS), los cuales constituyen centros de investigación que se destacan por generar los actuales avances en la frontera de la ciencia. Los resultados de este estudio resaltan la aplicabilidad de técnicas de análisis de microsonda de rayos-X para caracterizar los mecanismos que controlan el destino del As en sistemas hidrotermales, los cuales no son directamente observables mediante técnicas espectroscópicas convencionales. Lo anterior demuestra la aplicabilidad de técnicas espectroscópicas avanzadas para abordar problemas relevantes para el país, particularmente considerando el interés del Estado en evaluar y caracterizar los efectos del As en las aguas, junto con el deseo de aprovechar el potencial geotérmico en Chile.

La identificación de mineralizaciones de arseniuro en la sinterita de El Tatio evidencia la ocurrencia de mecanismos adicionales para la incorporación de As en la fase sólida, a pesar de la predominancia de los complejos superficiales de arsenato en HFO. De hecho, minerales de arseniuro como la lollingita son más efectivos secuestrando As que los procesos de adsorción sobre HFO, debido a que la concentración de As por mol de Fe es un orden de magnitud mayor en la fase sólida del primer mineral. Adicionalmente, los cálculos de estabilidad mineral muestran la predominancia de las mineralizaciones de lollingita en un amplio rango de pH (4-12), bajo condiciones anóxicas significativas.

Tales observaciones son particularmente interesantes para potenciales tecnologías de remoción de As, donde la eficiencia y estabilidad en el secuestro de As, junto con la minimización de lodos producidos son importantes figuras de mérito para evaluar la calidad de la tecnología de tratamiento. Por ende, se requiere de investigación adicional para elucidar las condiciones geoquímicas precisas que llevan a la mineralización de lollingita en la superficie de la sinterita, pues el conocimiento sobre estas condiciones es fundamental para extender y mejorar las actuales estrategias de remediación de As en sistemas de agua potable.

Uno de los aspectos no abordados en este estudio es la caracterización de la comunidad microbiana y de diatomeas presente, la que ciertamente puede ejercer un rol relevante en la

distribución y destino de los metales y metaloides presentes en el canal hidrotermal. Como se indicó previamente, las rápidas tasas de oxidación de As^{III} a As^{V} observadas a lo largo del canal ha llevado a proponer mediación por microorganismos (Landrum et al., 2009). Por otro lado, la presencia de diatomeas epipélicas en el canal hidrotermal implica la biomineralización de sílice, junto con la producción *in-situ* de sustratos orgánicos y OD. Lo anterior refleja la presencia de una comunidad madura y potencialmente diversa de bacterias, algas, y probablemente arqueas, sobre las que se desconoce mayormente las estrategias empleadas para prosperar a lo largo del canal hidrotermal.

Es probable que en el canal hidrotermal estén ocurriendo procesos de reducción de Fe^{III} y As^{III} mediados por microorganismos, junto con la biomineralización de HFO y posiblemente otras fases sólidas. Tales procesos son sumamente interesantes desde la óptica de control y gestión de la calidad del agua, por lo que se requieren de análisis microbiológicos y mediciones sistemáticas adicionales en el canal hidrotermal para dar respuestas a estas interrogantes.

Los resultados de este estudio muestran que el campo hidrotermal de El Tatio es un excelente laboratorio natural para el estudio de los mecanismos biogeoquímicos que regulan la presencia de As en el canal hidrotermal, por lo que podemos seguir esperando que este sistema amplíe nuestra comprensión sobre los procesos abióticos y ecológicos que regulan la presencia y distribución de metales y metaloides en sistemas acuáticos naturales.

BIBLIOGRAFÍA

- Alsina, M. A., Saratovsky, I., Gaillard, J.-F., y Pastén, P. A. (2008). Arsenic Speciation in Solid Phases of Geothermal Fields. In M. O. Barnett y D. B. Kent (Eds.), *Adsorption of Metals by Geomedia II: Variables, Mechanisms, and Model Applications* (Vol. 7, pp. 417-440). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- Angove, M. J., Johnson, B. B., y Wells, J. D. (1998). The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204(1), 93-103.
- Angove, M. J., Wells, J. D., y Johnson, B. B. (1999). The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211(2), 281-290.
- Antoine, C. (1888). Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 107, 681-684.
- Bachar, A., Omoregie, E., de Wit, R., y Jonkers, H. M. (2007). Diversity and Function of Chloroflexus-Like Bacteria in a Hypersaline Microbial Mat: Phylogenetic Characterization and Impact on Aerobic Respiration. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(12), 3975-3983.
- Ball, J. W., y Nordstrom, D. K. (1991). User's Manual for WATEQ4F, with Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Mayor, Trace, and Redox Elements in Natural Waters *Open File Report 91-183* (pp. 188): U.S. Geological Survey.
- Ballantyne, J. M., y Moore, J. N. (1988). Arsenic Geochemistry in Geothermal Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(2), 475-483.
- Bastias, E. I., Gonzalez-Moro, M. B., y Gonzalez-Murua, C. (2004). Zea mays L. amylacea from the Lluta Valley (Arica-Chile) tolerates salinity stress when high levels of boron are available. *Plant and Soil*, 267(1-2), 73-84.
- Beaulieu, B. T., y Savage, K. S. (2005). Arsenate adsorption structures on aluminum oxide and phyllosilicate mineral surfaces in smelter-impacted soils. *Environmental Science & Technology*, 39(10), 3571-3579.

- Bendz, D., Paxeus, N. A., Ginn, T. R., y Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122(3), 195-204.
- Benson, B. B., y Krause, D. J. (1980). The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater in equilibrium with the atmosphere. 1. Oxygen. *Limnology and Oceanography*, 25(4), 662-671.
- Benson, B. B., y Krause, D. J. (1984). The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnology and Oceanography*, 29(3), 620-632.
- Bentley, R., y Chasteen, T. G. (2002). Microbial Methylation of Metalloids: Arsenic, Antimony, and Bismuth. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66(2), 250-271.
- Bhattacharya, P., Chatterjee, D., y Jacks, G. (1997). Occurrence of Arsenic-contaminated Groundwater in Alluvial Aquifers from Delta Plains, Eastern India: Options for Safe Drinking Water Supply. *International Journal of Water Resources Development*, 13(1), 79-92.
- Bibak, A. (1994). Cobalt, copper, and manganese adsorption by aluminum and iron-oxides and humic-acid. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25(19-20), 3229-3239.
- Blanchard, M., Alfredsson, M., Brodholt, J., Wright, K., y Catlow, C. R. A. (2007). Arsenic incorporation into FeS₂ pyrite and its influence on dissolution: A DFT study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(3), 624-630.
- Brown, G. E., y Sturchio, N. C. (2002). An Overview of Synchrotron Radiation Applications to Low Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49(1), 1-115.
- Brown, G. E., Wang, Y., Gélabert, A., Ha, J., Cismasu, C., Ona-Nguema, G., et al. (2008). Synchrotron X-ray studies of heavy metal mineral-microbe interactions. *Mineralogical Magazine*, 72(1), 169-173.
- Brown, P. H., y Shelp, B. J. (1997). Boron mobility in plants. *Plant and Soil*, 193(1-2), 85-101.

Bryanskaya, A. V., Namsaraev, Z. B., Kalashnikova, O. M., Barkhutova, D. D., Namsaraev, B. B., y Gorlenko, V. M. (2006). Biogeochemical processes in algal-bacterial mats of the Urinskii alkaline hot spring. *Microbiology*, 75(5), 611-620.

Burnol, A., Garrido, F., Baranger, P., Joulain, C., Dictor, M.-C., Bodenan, F., et al. (2007). Decoupling of arsenic and iron release from ferrihydrite suspension under reducing conditions: a biogeochemical model. *Geochemical Transactions*, 8, 12-30.

Carlson, L., y Schwertmann, U. (1981). Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(3), 421-425.

Carlson, L., y Schwertmann, U. (1987). Iron and manganese oxides in Finnish ground water treatment plants. *Water Research*, 21(2), 165-170.

COESA. (1976). *U.S. Standard Atmosphere, 1976*. (NOAA Document S/T 76-1562). Washinton D.C.: U.S. Government Printing Office.

Connon, S. A., Koski, A. K., Neal, A. L., Wood, S. A., y Magnuson, T. S. (2008). Ecophysiology and geochemistry of microbial arsenic oxidation within a high arsenic, circumneutral hot spring system of the Alvord Desert. *FEMS Microbiology Ecology*, 64(1), 117-128.

Conrad, C. F., Icopini, G. A., Yasuhara, H., Bandstra, J. Z., Brantley, S. L., y Heaney, P. J. (2007). Modeling the kinetics of silica nanocolloid formation and precipitation in geologically relevant aqueous solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(3), 531-542.

Cusicanqui, H., Mahon, W. A. J., y Ellis, A. J. (1976). *The Geochemistry of the El Tatio geothermal field, northern Chile*. Paper presented at the 2nd United Nations Geothermal Symposium Proceedings, Lawrence Berkeley Laboratory, Univ. of California, Berkeley, California.

Chan, C. S., De Stasio, G., Welch, S. A., Girasole, M., Frazer, B. H., Nesterova, M. V., et al. (2004). Microbial Polysaccharides Template Assembly of Nanocrystal Fibers. *Science*, 303(5664), 1656-1658.

Chapelle, F. H., O'Neill, K., Bradley, P. M., Methe, B. A., Ciufo, S. A., Knobel, L. L., et al. (2002). A hydrogen-based subsurface microbial community dominated by methanogens. *Nature*, *415*(6869), 312-315.

Châtellier, X., West, M. M., Rose, J., Fortin, D., Leppard, G. G., y Ferris, F. G. (2004). Characterization of Iron-Oxides Formed by Oxidation of Ferrous Ions in the Presence of Various Bacterial Species and Inorganic Ligands. *Geomicrobiology Journal*, *21*(2), 99-112.

Christensen, O. D., Capuano, R. A., y Moore, J. N. (1983). Trace-element distribution in an active hydrothermal system, Roosevelt hot springs thermal area, Utah. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *16*(1-2), 99-129.

de Silva, S. L. (1989). Altiplano-Puna Volcanic Complex of the Central Andes. *Geology*, *17*(12), 1102-1106.

Demergasso, C. S., Guillermo, C. D., Lorena, E. G., Mur, J. J. P., y Pedrós-Alió, C. (2007). Microbial Precipitation of Arsenic Sulfides in Andean Salt Flats. *Geomicrobiology Journal*, *24*(2), 111-123.

Deschamps, E., Ciminelli, V. S. T., y Holl, W. H. (2005). Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample. *Water Research*, *39*(20), 5212-5220.

DeSimone, L. A., Howes, B. L., y Barlow, P. M. (1997). Mass-balance analysis of reactive transport and cation exchange in a plume of wastewater-contaminated groundwater. *Journal of Hydrology*, *203*(1-4), 228-249.

Dixit, S., y Hering, J. G. (2003). Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environmental Science & Technology*, *37*(18), 4182-4189.

Dong, D. M., Nelson, Y. M., Lion, L. W., Shuler, M. L., y Ghiorse, W. C. (2000). Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*, *34*(2), 427-436.

Dong, D. M., Zhao, X. M., Hua, X. Y., Zhang, J. J., y Wu, S. M. (2007). Lead and cadmium adsorption onto iron oxides and manganese oxides in the natural surface coatings collected on natural substances in the Songhua river of China. *Chemical Research in Chinese Universities*, 23(6), 659-664.

Drahota, P., y Filippi, M. (2009). Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International*, 35(8), 1243-1255.

Dzombak, D. A., y Morel, F. M. M. (1990). *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. New York: Wiley-Interscience.

Ellis, A. J., y Mahon, W. A. J. (1977). *Chemistry and Geothermal systems*. New York: Academic Press.

Emerson, D., y Moyer, C. L. (2002). Neutrophilic Fe-Oxidizing Bacteria Are Abundant at the Loihi Seamount Hydrothermal Vents and Play a Major Role in Fe Oxide Deposition. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(6), 3085-3093.

Emerson, D., y Revsbech, N. P. (1994). Investigation of an Iron-Oxidizing Microbial Mat Community Located near Aarhus, Denmark - Field Studies. *Applied and Environmental Microbiology*, 60(11), 4022-4031.

Farmer, V. C., McHardy, W. J., Elsass, F., y Robert, M. (1994). *hk*-Ordering in Aluminous Nontronite and Saponite Synthesized Near 90°C: Effects of Synthesis Conditions on Nontronite Composition and Ordering. *Clays and Clay Minerals*, 42(2), 180-186.

Fernandez-Turiel, J. L., Garcia-Valles, M., Gimeno-Torrente, D., Saavedra-Alonso, J., y Martinez-Manent, S. (2005). The hot spring and geyser sinters of El Tatio, northern Chile. *Sedimentary Geology*, 180(3-4), 125-147.

Flynn, H. C., McMahon, V., Diaz, G. C., Demergasso, C. S., Corbisier, P., Meharg, A. A., et al. (2002). Assessment of bioavailable arsenic and copper in soils and sediments from the Antofagasta region of northern Chile. *Science of the Total Environment*, 286(1-3), 51-59.

- Foster, A. L., Brown, G. E., y Parks, G. A. (2003). X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(11), 1937-1953.
- Fournier, R. O., y Rowe, J. J. (1977). The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures. *American Mineralogist*, 62(9-10), 1052-1056.
- Garcia-Valles, M., Fernandez-Turiel, J. L., Gimeno-Torrente, D., Saavedra-Alonso, J., y Martinez-Manent, S. (2008). Mineralogical characterization of silica sinters from the El Tatio geothermal field, Chile. *American Mineralogist*, 93(8/9), 1373-1383.
- Giggenbach, W. F. (1978). The isotopic composition of waters from the El Tatio geothermal field, Northern Chile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(7), 979-988.
- Gihring, T. M., y Banfield, J. F. (2001). Arsenite oxidation and arsenate respiration by a new *Thermus* isolate. *FEMS Microbiology Letters*, 204(2), 335-340.
- Gihring, T. M., Druschel, G. K., McCleskey, R. B., Hamers, R. J., y Banfield, J. F. (2001). Rapid Arsenite Oxidation by *Thermus aquaticus* and *Thermus thermophilus*: Field and Laboratory Investigations. *Environmental Science & Technology*, 35(19), 3857-3862.
- Glennon, J. A., y Pfaff, R. M. (2003). The Extraordinary Thermal Activity of el Tatio Geyser Field, Antofagasta Region, Chile. *Geysir Observation and Study Association Transactions*, 8, 31-78.
- Goldberg, S. (1997). Reactions of boron with soils. *Plant and Soil*, 193(1-2), 35-48.
- Goldberg, S. (2002). Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 413-421.
- Guidry, S. A., y Chafetz, H. S. (2002). Factors governing subaqueous siliceous sinter precipitation in hot springs: examples from Yellowstone National Park, USA. *Sedimentology*, 49(6), 1253-1267.
- Hammersley, A. P., Svensson, S. O., Hanfland, M., Fitch, A. N., y Hausermann, D. (1996). Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, 14(4-6), 235-248.

- Hansel, C. M., Benner, S. G., Neiss, J., Dohnalkova, A., Kukkadapu, R. K., y Fendorf, S. (2003). Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(16), 2977-2992.
- Harmer, S. L., y Nesbitt, H. W. (2004). Stabilization of pyrite (FeS_2), marcasite (FeS_2), arsenopyrite (FeAsS) and loellingite (FeAs_2) surfaces by polymerization and auto-redox reactions. *Surface Science*, 564(1-3), 38-52.
- Hasselov, M., y von der Kammer, F. (2008). Iron Oxides as Geochemical Nanovectors for Metal Transport in Soil-River Systems. *Elements*, 4(6), 401-406.
- Healy, J., y Hochstein, M. P. (1973). Horizontal flow in hydrothermal systems. *Journal of Hydrology (New Zealand)*, 12(2), 71-82.
- Heinrich, C. A., y Eadington, P. J. (1986). Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic, and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite-arsenopyrite-base metal sulfide deposits. *Economic Geology*, 81(3), 511-529.
- Hinman, N. W., y Lindstrom, R. F. (1996). Seasonal changes in silica deposition in hot spring systems. *Chemical Geology*, 132(1-4), 237-246.
- Hobbs, W. O., Wolfe, A. P., Inskeep, W. P., Amskold, L., y Konhauser, K. O. (2009). Epipellic diatoms from an extreme acid environment: Beowulf Spring, Yellowstone National Park, USA. *Nova Hedwigia*, 135, 71-83.
- Hopenhayn-Rich, C., Browning, S. R., Hertz-Picciotto, I., Ferreccio, C., Peralta, C., y Gibb, H. (2000). Chronic arsenic exposure and risk of infant mortality in two areas of Chile. *Environmental Health Perspectives*, 108(7), 667-673.
- Huh, Y., Chan, L. H., y Chadwick, O. A. (2004). Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, 22.
- Icenhower, J. P., y Dove, P. M. (2000). The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64(24), 4193-4203.

- Inskeep, W. P., Macur, R. E., Harrison, G., Bostick, B. C., y Fendorf, S. (2004). Biomineralization of As(V)-hydrous ferric oxyhydroxide in microbial mats of an acid-sulfate-chloride geothermal spring, Yellowstone National Park. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(15), 3141-3155.
- Jambor, J. L., y Dutrizac, J. E. (1998). Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98(7), 2549-2586.
- Jansen, E., Kyek, A., Schäfer, W., y Schwertmann, U. (2002). The structure of six-line ferrihydrite. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74(0), s1004-s1006.
- Jenkins, R., y Snyder, R. L. (1996). *Introduction to X-ray powder diffractometry*. New York: Wiley.
- Jones, B., y Renaut, R. W. (1997). Formation of silica oncooids around geysers and hot springs at El Tatio, northern Chile. *Sedimentology*, 44(2), 287-304.
- Kasama, T., y Murakami, T. (2001). The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. *Chemical Geology*, 180(1-4), 117-128.
- Kinniburgh, D. G., y Cooper, D. M. (2004). Predominance and Mineral Stability Diagrams Revisited. *Environmental Science & Technology*, 38(13), 3641-3648.
- Kolker, A., y Nordstrom, D. K. (2001, February 21-22). *Occurrence and micro-distribution of arsenic in pyrite*. Paper presented at the USGS Workshop on Arsenic in the Environment, Denver, CO, USA.
- Kowalkowski, T., Zbytniewski, R., Szpejna, J., y Buszewski, B. (2006). Application of chemometrics in river water classification. *Water Research*, 40(4), 744-752.
- Kulp, T. R., Hoefft, S. E., Asao, M., Madigan, M. T., Hollibaugh, J. T., Fisher, J. C., et al. (2008). Arsenic(III) Fuels Anoxygenic Photosynthesis in Hot Spring Biofilms from Mono Lake, California. *Science*, 321(5891), 967-970.
- Kwon, K. D., Refson, K., y Sposito, G. (2010). Surface complexation of Pb(II) by hexagonal birnessite nanoparticles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(23), 6731-6740.

Lahsen, A., y Trujillo, P. (1976). *The Geothermal Field of El Tatio, Chile*. Paper presented at the Proceedings 2nd United Nations Symposium on Geothermal Fields, Lawrence Berkeley Laboratory, Univ. of California, Berkeley, California.

Landrum, J. T., Bennett, P. C., Engel, A. S., Alsina, M. A., Pasten, P. A., y Milliken, K. (2009). Partitioning geochemistry of arsenic and antimony, El Tatio Geysers Field, Chile. *Applied Geochemistry*, 24(4), 664-676.

Langner, H. W., Jackson, C. R., Mcdermott, T. R., y Inskeep, W. P. (2001). Rapid oxidation of arsenite in a hot spring ecosystem, Yellowstone National Park. *Environmental Science & Technology*, 35(16), 3302-3309.

Larsen, O., y Postma, D. (2001). Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(9), 1367-1379.

Laschi, S., Bagni, G., Palchetti, I., y Mascini, M. (2007). As(III) Voltammetric Detection by Means of Disposable Screen-Printed Gold Electrochemical Sensors. *Analytical Letters*, 40(16), 3002-3013.

Lynne, B. Y., y Campbell, K. A. (2004). Morphologic and mineralogic transitions from opal-A to opal-CT in low-temperature siliceous sinter diagenesis, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Sedimentary Research*, 74(4), 561-579.

Majone, M., Papini, M. P., y Rolle, E. (1996). Modeling lead adsorption on clays by models with and without electrostatic terms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(2), 412-425.

Majzlan, J., Navrotsky, A., y Schwertmann, U. (2004). Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(5), 1049-1059.

Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B., y Suarez, D. L. (2002). Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*, 36(5), 976-981.

- Marchand, P., y Rancourt, D. G. (2009). General model for the aqueous precipitation of rough-surface nanocrystals and application to ferrihydrite genesis. *American Mineralogist*, 94(10), 1428-1439.
- Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Liu, G., et al. (2007). The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science*, 316(5832), 1726-1729.
- Mishra, D., y Farrell, J. (2005). Evaluation of mixed valent iron oxides as reactive adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science & Technology*, 39(24), 9689-9694.
- Myers, D. M. (2011). Technical memorandum 2011.3 *Change to Solubility Equations for Oxygen in Water*. Office of Water Quality: USGS.
- Newville, M. (2001). IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8, 322-324.
- O'Day, P. A. (2006). Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements*, 2(2), 77-83.
- O'Day, P. A., Vlassopoulos, D., Root, R., y Rivera, N. (2004). The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(38), 13703-13708.
- Ona-Nguema, G., Morin, G., Juillot, F., Calas, G., y Brown, G. E. (2005). EXAFS Analysis of Arsenite Adsorption onto Two-Line Ferrihydrite, Hematite, Goethite, and Lepidocrocite. *Environmental Science & Technology*, 39(23), 9147-9155.
- Oremland, R. S., Hoefft, S. E., Santini, J. M., Bano, N., Hollibaugh, R. A., y Hollibaugh, J. T. (2002a). Anaerobic Oxidation of Arsenite in Mono Lake Water and by a Facultative, Arsenite-Oxidizing Chemoautotroph, Strain MLHE-1. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(10), 4795-4802.
- Oremland, R. S., Newman, D. K., Kail, B. W., y Stolz, J. F. (2002b). Bacterial Respiration of Arsenate and Its Significance in the Environment. In W. T. Frankenberger Jr (Ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic* (pp. 273-296). New York: Marcel Dekker Inc.
- Oremland, R. S., y Stolz, J. F. (2003). The Ecology of Arsenic. *Science*, 300(5621), 939-944.

Owen, R. B., Renaut, R. W., y Jones, B. (2008). Geothermal diatoms: a comparative study of floras in hot spring systems of Iceland, New Zealand, and Kenya. *Hydrobiologia*, 610, 175-192.

Parkhurst, D. L., y Appelo, C. A. J. (1999). Users's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Bath-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations *Water-Resources Investigation Report 99-4259* (pp. 310): U.S. Geological Survey.

Pastén, P. A., Segura, R., Alsina, M. A., y Marambio, C. (2006). Removal of aqueous arsenic(V) using amorphous biogenic and abiotic manganese oxides under different pH and ionic strengths: Equilibrium and Kinetic Studies. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 46(1), 812-816.

Perfetti, E., Pokrovski, G. S., Ballerat-Busserolles, K., Majer, V., y Gibert, F. (2008). Densities and heat capacities of aqueous arsenious and arsenic acid solutions to 350 °C and 300 bar, and revised thermodynamic properties of $\text{As}(\text{OH})_3^{\circ}(\text{aq})$, $\text{AsO}(\text{OH})_3^{\circ}(\text{aq})$ and iron sulfarsenide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3), 713-731.

Phoenix, V. R., Bennett, P. C., Engel, A. S., Tyler, S. W., y Ferris, F. G. (2006). Chilean high-altitude hot-spring sinters: a model system for UV screening mechanisms by early Precambrian cyanobacteria. *Geobiology*, 4(1), 15-28.

Pickering, R. J. (1981). Technical memorandum 81.11 *New tables of dissolved oxygen saturation values*. Quality of Water Branch: USGS.

Pokrovski, G., Gout, R., Schott, J., Zotov, A., y Harrichoury, J.-C. (1996). Thermodynamic properties and stoichiometry of As (III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(5), 737-749.

Pokrovski, G. S., Kara, S., y Roux, J. (2002). Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS , in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(13), 2361-2378.

Potapov, V., Smyvalov, S., Bliznyukov, M., Gorbach, V., y Kashpura, V. (2006). Modeling of nucleation of orthosilicic acid in geothermal brine. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 40(4), 416-422.

Poulickova, A., Hasler, P., Lysakova, M., y Spears, B. (2008). The ecology of freshwater epipelagic algae: an update. *Phycologia*, 47(5), 437-450.

PSAS. (2004). A quick derivation relating altitude to air pressure: Portland State Aerospace Society.

Qin, J., Lehr, C. R., Yuan, C., Le, X. C., McDermott, T. R., y Rosen, B. P. (2009). Biotransformation of arsenic by a Yellowstone thermoacidophilic eukaryotic alga. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(13), 5213-5217.

Queirolo, F., Stegen, S., Mondaca, J., Cortes, R., Rojas, R., Contreras, C., et al. (2000a). Total arsenic, lead, cadmium, copper, and zinc in some salt rivers in the northern Andes of Antofagasta, Chile. *Science of the Total Environment*, 255(1-3), 85-95.

Queirolo, F., Stegen, S., Restovic, M., Paz, M., Ostapczuk, P., Schwuger, M. J., et al. (2000b). Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. *Science of the Total Environment*, 255(1-3), 75-84.

Ramirez-Solis, A., Mukopadhyay, R., Rosen, B. P., y Stemmler, T. L. (2004). Experimental and theoretical characterization of arsenite in water: insights into the coordination environment of As-O. *Inorg Chem*, 43(9), 2954-2959.

Ramos, M. A. V., Yan, W., Li, X.-q., Koel, B. E., y Zhang, W.-x. (2009). Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core-Shell Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(33), 14591-14594.

Ravel, B., y Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, 537-541.

Reysenbach, A.-L., y Shock, E. (2002). Merging Genomes with Geochemistry in Hydrothermal Ecosystems. *Science*, 296(5570), 1077-1082.

Rodgers, K. A., Greatrex, R., Hyland, M., Simmons, S. F., y Browne, P. R. L. (2002). A modern, evaporitic occurrence of teruggite, $\text{Ca}_4\text{MgB}_{12}\text{As}_2\text{O}_{28}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, and nobleite, $\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, from the El Tatio geothermal field, Antofagasta Province, Chile. *Mineralogical Magazine*, 66(2), 253-259.

- Romero, L., Alonso, H., Campano, P., Fanfani, L., Cidu, R., Dadea, C., et al. (2003). Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied Geochemistry*, *18*(9), 1399-1416.
- Santini, J. M., Sly, L. I., Schnagl, R. D., y Macy, J. M. (2000). A New Chemolithoautotrophic Arsenite-Oxidizing Bacterium Isolated from a Gold Mine: Phylogenetic, Physiological, and Preliminary Biochemical Studies. *Applied and Environmental Microbiology*, *66*(1), 92-97.
- Saratovsky, I., Wightman, P. G., Pasten, P. A., Gaillard, J. F., y Poeppelmeier, K. R. (2006). Manganese oxides: Parallels between abiotic and biotic structures. *Journal of the American Chemical Society*, *128*(34), 11188-11198.
- Schadler, S., Burkhardt, C., y Kappler, A. (2008). Evaluation of electron microscopic sample preparation methods and imaging techniques for characterization of cell-mineral aggregates. *Geomicrobiology Journal*, *25*(5), 228-239.
- Schafer, U. (2012). Evaluation of beneficial and adverse effects on plants and animals following lithium deficiency and supplementation, and on humans following lithium treatment of mood disorders. *Trace Elements and Electrolytes*, *29*(2), 91-112.
- Schreiber, I. M., y Mitch, W. A. (2006). Occurrence and Fate of Nitrosamines and Nitrosamine Precursors in Wastewater-Impacted Surface Waters Using Boron As a Conservative Tracer. *Environmental Science & Technology*, *40*(10), 3203-3210.
- 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.
- Shock, E. L., y Helgeson, H. C. (1988). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *52*(8), 2009-2036.
- Shock, E. L., Sassani, D. C., Willis, M., y Sverjensky, D. A. (1997). Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(5), 907-950.

- Silver, S., y Phung, L. T. (2005). Genes and Enzymes Involved in Bacterial Oxidation and Reduction of Inorganic Arsenic. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(2), 599-608.
- Smedley, P. L., y Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Smith, A. H., Goycolea, M., Haque, R., y Biggs, M. L. (1998). Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of Northern Chile due to arsenic in drinking water. *American Journal of Epidemiology*, 147(7), 660-669.
- Smith, A. H., Hoppenhaynrich, C., Bates, M. N., Goeden, H. M., Hertzpicciotto, I., Duggan, H. M., et al. (1992). Cancer Risks from Arsenic in Drinking-Water. *Environmental Health Perspectives*, 97, 259-267.
- Smith, P. G., Koch, I., Gordon, R. A., Mandoli, D. F., Chapman, B. D., y Reimer, K. J. (2005). X-ray absorption near-edge structure analysis of arsenic species for application to biological environmental samples. *Environmental Science & Technology*, 39(1), 248-254.
- Swedlund, P. J., y Webster, J. G. (1999). Adsorption and polymerization of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Water Research*, 33(16), 3413-3422.
- Tamagnini, P., Axelsson, R., Lindberg, P., Oxelfelt, F., Wunschiers, R., y Lindblad, P. (2002). Hydrogenases and hydrogen metabolism of cyanobacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66(1), 1-20.
- Tamaki, S., y Frankenberger, W. T., Jr. (1992). Environmental biochemistry of arsenic. *Rev Environ Contam Toxicol*, 124, 79-110.
- Tassi, F., Martinez, C., Vaselli, O., Capaccioni, B., y Viramonte, J. (2005). Light hydrocarbons as redox and temperature indicators in the geothermal field of El Tatio (northern Chile). *Applied Geochemistry*, 20(11), 2049-2062.
- Tazaki, K., Rafiqul, I. A., Nagai, K., y Kurihara, T. (2003). FeAs₂ biomineralization on encrusted bacteria in hot springs: An ecological role of symbiotic bacteria. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 40(11), 1725-1738.

Tomkins, A. G., y Mavrogenes, J. A. (2001). Redistribution of Gold within Arsenopyrite and Lollingite during Pro- and Retrograde Metamorphism: Application to Timing of Mineralization. *Economic Geology*, 96(3), 525-534.

Trivedi, P., y Axe, L. (2001). Predicting divalent metal sorption to hydrous Al, Fe, and Mn oxides. *Environmental Science & Technology*, 35(9), 1779-1784.

vanden Hoven, R. N., y Santini, J. M. (2004). Arsenite oxidation by the heterotroph *Hydrogenophaga* sp. str. NT-14: the arsenite oxidase and its physiological electron acceptor. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1656(2-3), 148-155.

Vega, M., Pardo, R., Barrado, E., y Deban, L. (1998). Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Research*, 32(12), 3581-3592.

Ward, D. M. (1978). Thermophilic methanogenesis in a hot-spring algal-bacterial mat (71 to 30 degrees C). *Applied and Environmental Microbiology*, 35(6), 1019-1026.

Ward, J. H. (1963). Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function. *Journal of the American Statistical Association*, 58(301), 236-244.

Waychunas, G. A., Apte, M. J., y Brown, G. E. (1983). X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: Near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10(1), 1-9.

Waychunas, G. A., Davis, J. A., y Fuller, C. C. (1995). Geometry of Sorbed Arsenate on Ferrihydrite and Crystalline FeOOH - Reevaluation of EXAFS Results and Topological Factors in Predicting Sorbate Geometry, and Evidence for Monodentate Complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17), 3655-3661.

Webster, J. G., y Nordstrom, D. K. (2003). Geothermal Arsenic. In A. H. Welch y K. G. Stollenwerk (Eds.), *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence* (pp. 101-125). Boston: Kluwer Academic Publisher.

Welch, A. H., Westjohn, D. B., Helsel, D. R., y Wanty, R. B. (2000). Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and geochemistry. *Ground Water*, 38(4), 589-604.

Wigginton, N. S., Haus, K. L., y Hochella, M. F. (2007). Aquatic environmental nanoparticles. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(12), 1306-1316.

Wilke, M., Farges, F., Petit, P. E., Brown, G. E., y Martin, F. (2001). Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86(5-6), 714-730.

Wilkin, R., Wallschläger, D., y Ford, R. (2003). Speciation of arsenic in sulfidic waters. *Geochemical Transactions*, 4(1), 1467-4866.

Wilshire, J., y Sawyer, D. T. (1979). Redox chemistry of dioxygen species. *Accounts of Chemical Research*, 12(3), 105-110.

Wrenn, B. A., Suidan, M. T., Strohmeier, K. L., Eberhart, B. L., Wilson, G. J., y Venosa, A. D. (1997). Nutrient transport during bioremediation of contaminated beaches: Evaluation with lithium as a conservative tracer. *Water Research*, 31(3), 515-524.

Yan, W., Vasic, R., Frenkel, A. I., y Koel, B. E. (2012). Intraparticle Reduction of Arsenite (As(III)) by Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI) Investigated with In Situ X-ray Absorption Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, *In print*.

You, C. F., Butterfield, D. A., Spivack, A. J., Gieskes, J. M., Gamo, T., y Campbell, A. J. (1994). Boron and halide systematics in submarine hydrothermal systems: Effects of phase separation and sedimentary contributions. *Earth and Planetary Science Letters*, 123(2-3), 227-238.

8. ANEXOS

8.1. Anexo I. Reacciones consideradas para la modelación geoquímica.

A continuación se presentan las reacciones estequiométricas consideradas para la modelación geoquímica realizada en este estudio, junto con las constantes de reacción. Los valores fueron obtenidos de la base de datos termodinámica WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991), y se presentan siguiendo la notación de esta base de datos.

Tabla 8-1. Constantes de las reacciones en la fase líquida.

Reacción	Log K
$\text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}^+$	-14,0
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-86,08
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	-3,15
$\text{Fe}^{+2} = \text{Fe}^{+3} + \text{e}^-$	-13,02
$\text{Fe}^{+2} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^+$	0,14
$\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	-9,5
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-20,57
$\text{Fe}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-31,0
$\text{Fe}^{+3} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{+2}$	1,48
$\text{Fe}^{+3} + 2\text{Cl}^- = \text{FeCl}^{2+}$	2,13
$\text{Fe}^{+3} + 3\text{Cl}^- = \text{FeCl}_3$	1,13
$\text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} = \text{FeSO}_4$	2,25
$\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{+2} + \text{H}^+$	-2,19
$\text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-5,67
$\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-12,56
$\text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-21,6
$\text{Fe}^{+3} + \text{HSO}_4^- = \text{FeHSO}_4^{+2}$	2,48
$\text{Fe}^{+3} + \text{SO}_4^{-2} = \text{FeSO}_4^+$	4,04
$\text{Fe}^{+3} + 2\text{SO}_4^{-2} = \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	5,38

Reacción	Log K
$2\text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4} + 2\text{H}^+$	-2,95
$3\text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{+5} + 4\text{H}^+$	-6,3
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{HS}^- = \text{Fe}(\text{HS})_2$	8,95
$\text{Fe}^{+2} + 3\text{HS}^- = \text{Fe}(\text{HS})_3^-$	10,987
$\text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+$	-9,15
$\text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{HAsO}_3^{-2} + 2\text{H}^+$	-23,85
$\text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{AsO}_3^{-3} + 3\text{H}^+$	-39,55
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}^+ = \text{H}_4\text{AsO}_3^+$	-0,305
$\text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	-2,3
$\text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{HAsO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$	-9,46
$\text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{AsO}_4^{-3} + 3\text{H}^+$	-21,11
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2 = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	22,5
$3\text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{HS}^- + 5\text{H}^+ = \text{As}_3\text{S}_4(\text{HS})_2^- + 9\text{H}_2\text{O}$	72,314
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{HS}^- + \text{H}^+ = \text{AsS}(\text{OH})(\text{HS})^- + 2\text{H}_2\text{O}$	18,038
$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	-9,83
$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_2\text{SiO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$	-23,0
$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{-2} = \text{NaSO}_4^-$	0,7
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2} = \text{HSO}_4^-$	1,988
$\text{SO}_4^{-2} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	40,644
$\text{H}_2\text{S} = \text{HS}^- + \text{H}^+$	-6,994
$\text{HS}^- = \text{S}^{-2} + \text{H}^+$	-12,918
$\text{HS}^- = \text{S}_2^{-2} + \text{H}^+$	-14,528
$\text{HS}^- = \text{S}_3^{-2} + \text{H}^+$	-13,282
$\text{HS}^- = \text{S}_4^{-2} + \text{H}^+$	-9,829
$\text{HS}^- = \text{S}_5^{-2} + \text{H}^+$	-9,595
$\text{HS}^- = \text{S}_6^{-2} + \text{H}^+$	-9,881
$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	-9,83
$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_2\text{SiO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$	-23,0

Tabla 8-2. Constantes de las reacciones de precipitación/disolución.

Mineral	Reacción	Log K
As nativo (As)	$\text{As} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	-12,352
Oropimente (As_2S_3)	$\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HS}^- + 3\text{H}^+$	-46,3
Realgar (AsS)	$\text{AsS} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HS}^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	-19,944
As_2S_3 (a)	$\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HS}^- + 3\text{H}^+$	-44,9
Arsenolita (As_2O_3)	$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$	-1,38
Claudetita (As_2O_3)	$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$	-1,34
As_2O_5 (s)	$\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4$	8,228
Pirita (FeS_2)	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe}^{+2} + 2\text{HS}^-$	-18,479
Mackinawita (FeS)	$\text{FeS} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{+2} + \text{HS}^-$	-4,648
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (a)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$	4,891
Escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{+3} + \text{AsO}_4^{-3} + 2\text{H}_2\text{O}$	-20,249
FeS (s)	$\text{FeS} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{+2} + \text{HS}^-$	-3,915
Azufre (S)	$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{-2}$	-15,026

Las reacciones de complejación superficial fueron implementadas mediante el modelo de la doble capa difusa (Dzombak y Morel, 1990), que considera que en la superficie de los HFO existen dos tipos de sitios de adsorción, los sitios fuertes (HFO_s) y los sitios débiles (HFO_w). Las reacciones estequiométricas y constantes de reacción asociadas se presentan en la Tabla 8-3.

Tabla 8-3. Constantes de las reacciones de complejación superficial.

Reacción	Log K
$\text{HFO_sOH} + \text{H}^+ = \text{HFO_sOH}^{2+}$	7,29
$\text{HFO_sOH} = \text{HFO_sO}^- + \text{H}^+$	-8,93
$\text{HFO_wOH} + \text{H}^+ = \text{HFO_wOH}^{2+}$	7,29
$\text{HFO_wOH} = \text{HFO_wO}^- + \text{H}^+$	-8,93
$\text{HFO_sOH} + \text{Fe}^{+2} = \text{HFO_sOFe}^+ + \text{H}^+$	-0,95
$\text{HFO_wOH} + \text{Fe}^{+2} = \text{HFO_wOFe}^+ + \text{H}^+$	-2,98
$\text{HFO_wOH} + \text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{HFO_wOFeOH} + 2\text{H}^+$	-11,55
$\text{HFO_wOH} + \text{AsO}_4^{-3} + 3\text{H}^+ = \text{HFO_wH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	29,31
$\text{HFO_wOH} + \text{AsO}_4^{-3} + 2\text{H}^+ = \text{HFO_wHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	23,51
$\text{HFO_wOH} + \text{AsO}_4^{-3} = \text{HFO_wOHAsO}_4^{-3}$	10,58
$\text{HFO_wOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{HFO_wH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5,41
$\text{HFO_wOH} + \text{SO}_4^{-2} + \text{H}^+ = \text{HFO_wSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	7,78

8.2. Anexo II. Archivo de entrada en Phreeplot para la generación de diagramas de predominancia.

```

SPECIATION
  calculationType          ht1
  calculationMethod        1
  mainSpecies              As
  xmin                     2.0          # range of pH
  xmax                     12.0
  ymin                     -90.0        # range of log fO2(g) to control redox
  ymax                     5.0
  resolution                500        # controls the resolution (big resolution
                                        means small step size)

PLOT
  plotTitle                "Fe-As-S-H<sub>2</sub>O (HFO DLM)"
  xtitle                   pH
  ytitle                   "log <i>f </i>O<sub>2</sub>(g)"
  extratext                 extratextTatio.dat

CHEMISTRY

PHASES                      # arsenides phases not included in wateq4f.dat
  Arsenopyrite
    AsFeS + 3H2O = H3AsO3 + Fe+3 + HS- + 2H+ + 4e-
    log_k -35.52
    delta_h 0.0 kJ
  Loellingite
    FeAs2 + 6H2O = 2H3AsO3 + Fe+2 + 6H+ + 8e-
    log_k -23.078
    delta_h 0.0 kJ

# simulation 1

include 'ht1.inc'           # standard predominance-calculating file

SOLUTION 1                 # initial solution calculation
  Temp      25
  pH        1.8
  units     mol/l
  Fe(3)     5.0e-3          # total concns
  As        4.5e-4
  S(6)      2.2e-4          # sulphide minerals can form but not adsorb
  Na        0.13e-1
  Cl        0.16e-1
END

include 'hfo.inc'

# simulation 2
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Fix_H+    -<x_axis> NaOH
            -force_equality true
  O2(g)     <y_axis>       0.1

  As_native      0 0          # most likely minerals given the database
  Orpiment       0 0          # hematite, magnetite, goethite removed
  Realgar        0 0
  As2S3(am)     0 0
  Arsenopyrite   0 0
  Loellingite    0 0
  Pyrite         0 0

```

Arsenolite	0 0
Claudetite	0 0
Mackinawite	0 0
Fe(OH) ₃ (a)	0 0
FeS(ppt)	0 0
Sulfur	0 0
Scorodite	0 0
As ₂ O ₅ (cr)	0 0

END