

Geoquímica de cenizas volcánicas a lo largo de dos transectas en Sudamérica: implicaciones ambientales

Geochemistry of volcanic ash along two transects in South America: environmental implications

J. L. Fernandez Turiel¹, J. Saavedra², F. Ruggieri¹, D. Gimeno³, F. J. Perez-Torrado⁴, A. Rodriguez-Gonzalez⁴, L. D. Martinez⁵, R. Gil⁵, M. T. Garcia-Valles³, E. Polanco⁶ y G. Galindo⁷

1. Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, ICTJA-CSIC, Solé i Sabaris s/n, Barcelona. jlfernandez@ictja.csic.es
2. IRNASA-CSIC, Salamanca. julio.saavedra@irnas.csic.es
3. Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona. domingo.gimeno@ub.edu
4. Departamento de Física (GEOVOL), Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Las Palmas de Gran Canaria, Islas Canarias. fperez@dfis.ulpgc.es, arodriguez@proyinv.es
5. Instituto de Química de San Luis (CCT-San Luis) – Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis. San Luis, Argentina. ldm@unsl.edu.ar, ragil@unsl.edu.ar
6. Energía Andina S.A., Darío Urzúa 2165, Providencia, Santiago, Chile. epolanco@energiaandina.cl
7. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Resumen: La ceniza generada por el volcanismo explosivo aporta nutrientes pero también elementos traza potencialmente tóxicos a gran escala a los ciclos biogeoquímicos continentales y oceánicos. Se han desarrollado e innovado protocolos analíticos para la evaluación de estos aportes sobre cenizas de diferentes erupciones en el Cono Sur americano. La contribución geoquímica de una erupción volcánica es significativa por el gran volumen de ceniza implicado. Por ejemplo, las cenizas de la erupción de 2008 del volcán Chaitén pueden llegar a transferir 10.000 a 100.000 Tm de Ca, Na, S y Cl; entre 1,000 y 10,000 Tm de Si, K, F, Mg y Al; entre 100 y 1,000 de As, Pb y P; entre 10 y 100 de Fe, Sr, Zn, Mn, Br, Ba, Li, Ti, Ni, Nb, Cu, Rb, Zr y V; y menos de 10 de Mo, Sc, Cr, Sb, Ce, Ga, Cs, Co e Y. El mayor impacto geoquímico se produce tras el primer contacto de la ceniza con el agua y es muy rápido, horas a días, por lo que se recomienda que en las zonas de potencial impacto se disponga de reservas de agua para la población y el ganado para superar este evento.

Palabras clave: Ceniza volcánica, lixiviación batch, lixiviación en columna, elementos traza, Andes.

Abstract: The ash associated with explosive volcanism provides nutrients but also potentially toxic trace elements to the biogeochemical cycles on both continental and oceanic scale. We have developed and innovated several analytical protocols for assessment of these contributions on ashes from different eruptions in the American Southern Cone. The geochemical contribution of a volcanic eruption is significant for the large volume of ash involved. For example, the ash from the 2008 eruption of the Chaitén volcano could transfer 10,000 to 100,000 metric tons (Tm) of Ca, Na, S and Cl, between 1,000 and 10,000 Tm of Si, K, F, Mg and Al; between 100 and 1,000 Tm of As, Pb and P, between 10 and 100 of Fe, Sr, Zn, Mn, Br, Ba, Li, Ti, Ni, Nb, Cu, Rb, Zr and V, and less than 10 Tm of Mo, Sc, Cr, Sb, Ce, Ga, Cs, Co, and Y. The main geochemical impact occurs after the first ash-water interaction, being very fast, hours to days. It is recommended the construction of closed water reservoirs for people and livestock to overcome this event in areas of potential impact of ash falls.

Key words: Volcanic ash, batch leaching, column leaching, trace elements, Andes.

INTRODUCCIÓN

El proyecto ASH del Plan Nacional de I+D (CGL2008-00099) fue desarrollado para evaluar el impacto geoquímico de la caída de ceniza en un medio continental. Se seleccionó trabajar en el medio geográfico más adecuado del planeta: el Cono Sur americano. Las erupciones volcánicas de la Cordillera de los Andes han aportado el volumen más notable de ceniza volcánica a un medio continental en los últimos veinte millones de años. El Cono Sur americano es un

paradigma de la interacción entre la ceniza volcánica y la superficie de la Tierra, que puede ser evaluada gracias a los excelentes afloramientos existentes en los que muchos depósitos de ceniza han quedado registrados desde hace millones de años hasta la actualidad. Estos depósitos de ceniza permiten evaluar el impacto medioambiental asociado a este volcanismo explosivo, proporcionando criterios para la gestión preventiva de nuevas erupciones volcánicas.

MUESTREO

A través de la colaboración con diferentes organismos públicos de Chile (SERNAGEOMIN), Argentina (Universidad de Buenos Aires, Universidad de Santiago del Estero, Universidad de San Luis, Universidad de La Pampa) y Uruguay (Universidad de la República), se han obtenido muestras de las principales erupciones históricas que han afectado la región en los últimos 80 años: Quizapú (1932), Lonquimay (1988), Hudson (1991), Copahue (2000), Llaima (2008) y Chaitén (2008). A fin de extender el rango de tiempo considerado y ampliar el abanico de posibles escenarios eruptivos, se han muestreado depósitos de ceniza cuaternarios, preferentemente del Pleistoceno Superior-Holoceno, siguiendo dos transectas o perfiles longitudinales W-E en el Cono Sur. La Transecta Norte (Salta-Buenos Aires) refleja las cenizas de los volcanes de la zona volcánica central andina del Altiplano y La Puna. La Transecta Sur (Neuquén - Bahía Blanca) muestra el impacto de la zona volcánica andina sur. Las dos transectas se complementan ya que el contexto geotectónico y, consecuentemente, el volcanismo es diferente. Además, las condiciones climáticas son muy distintas. Aunque los vientos dominantes se dirigen en ambos casos del Pacífico al Atlántico (y esto ha sido así durante millones de años), los grandes rasgos de las condiciones climáticas son contrapuestos. Tenemos un ambiente árido en el origen de la erupción (Altiplano - La Puna) y húmedo en la zona de deposición (Pampa septentrional) para la transecta norte. En cambio, en la transecta meridional existe un ambiente húmedo en los Andes y semiárido en la deposición en la región patagónica. En dos expediciones, en 2009 y 2010, se realizaron los trabajos de campo en las dos transectas. Como resultado se dispone de información y muestras de cerca de un centenar de depósitos de cenizas volcánicas. Muchos de estos depósitos son inéditos y su localización representa un importante hito para las investigaciones de cenizas en la región.

MÉTODOS ANALÍTICOS

La normalización de protocolos analíticos para la ceniza volcánica es un debate en plena ebullición, como se recoge en distintos foros especializados, por ejemplo, de la IAVCEI (International Association of Volcanology and Chemistry of the Earth's Interior), la AGU (American Geophysical Union) o la IVHHN (The International Volcanic Health Hazard Network), desde los que se está realizando una gran labor divulgadora e incentivando la investigación en cuestiones aún no normalizadas.

El proyecto ASH ha contribuido a la propuesta de protocolos analíticos para cenizas, tanto antiguas o "fósiles" como actuales (prístinas o no), siendo los siguientes aspectos los más relevantes para los grupos de interés implicados (laboratorios analíticos,

investigadores en volcanología y medio ambiente y gestores ambientales):

- Análisis de la distribución granulométrica: se han evaluado métodos de tratamiento de imágenes digitales de microscopía electrónica (SEM) y de análisis por difracción laser. Estos últimos son preferibles por robustez y grado de información obtenida, ya que permiten determinar con precisión la fracción respirable ($<4 \mu\text{m}$) y las ambientales de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$.
- Morfología de partículas: se ha diseñado una clasificación que integra de forma simple la gran dispersión de términos morfológicos aplicados en la literatura a las partículas de ceniza. Se basa en el análisis de imágenes microscópicas SEM seriadas según aumentos estandarizados (Fig. 1).

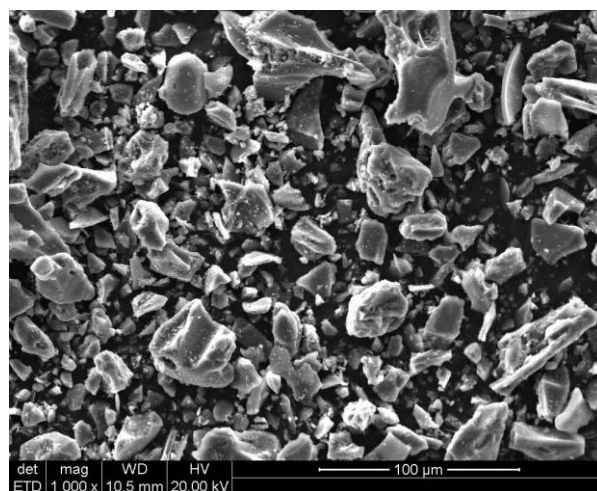


FIGURA 1. Imagen SEM BSE de ceniza de la erupción del volcán Chaitén (2008).

- Análisis total de ceniza: se ha innovado la preparación de la muestra para su análisis por ICP-MS aplicando bloques calefactores de grafito con bombas de digestión de PTFE. Maximiza el control sobre la digestión multiácida ($\text{HF}:\text{HClO}_4:\text{HNO}_3$) de la muestras.
- Lixiviación *batch*, directa o de una etapa: permite determinar la fracción elemental ambientalmente movilizable de elementos mayoritarios y elementos traza, así como pH y salinidad del agua cuando interacciona con la ceniza. Hay una gran diversidad de condiciones de relación sólido/líquido (S/L) y tiempo de contacto en los antecedentes de esta metodología que hacen difícil la comparación de resultados. Atendiendo a los métodos más usados en base a revisiones bibliográficas algunos autores (p. ej., Witham et al., 2005) han propuesto utilizar relaciones S/L 1:25 (1 g ceniza en 25 mL de agua desionizada) lixiviando durante 90 minutos. En el Proyecto ASH se han aplicado de forma pionera e innovadora técnicas de diseño experimental para optimizar un ensayo *batch* para ceniza volcánica. Los mejores resultados se han obtenido lixiviando 1 g de

ceniza en 10 mL de agua desionizada durante 4 h (Ruggieri et al., 2012b).

- Lixiviación en columna para evaluar los procesos de interacción agua-ceniza a lo largo del tiempo.

EFFECTO DE LA DISTANCIA AL FOCO VOLCÁNICO EN EL APORTE GEOQUÍMICO DE LA CENIZA AL MEDIO

La caída de ceniza en el medio continental puede llegar a más de 1500 km en el Cono Sur americano, desde los Andes hasta la costa atlántica, como se ha observado en las erupciones históricas y demuestran depósitos como los que hemos localizado en Uruguay. Por otra parte, la superficie afectada por una erupción puede alcanzar hasta decenas de miles de km², con espesores de los depósitos de hasta 4 m a 300 km de distancia del volcán. Se ha constatado que si bien el espesor del depósito de ceniza decrece con la distancia según un modelo de pluma dispersiva, las propiedades composicionales de la ceniza apenas experimentan fraccionamiento. Por tanto, para un mismo episodio eruptivo, la peligrosidad inherente a la caída de ceniza está directamente relacionada a la cantidad de ceniza caída, que a su vez es función sobre todo de la distancia al foco eruptivo.

EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA DE LA CENIZA VOLCÁNICA EN EL TIEMPO GEOLÓGICO

Los depósitos de ceniza son sumamente efímeros debido a su retrabajamiento inmediato por el agua y el viento. La preservación de un depósito de ceniza en el tiempo es un hecho sumamente excepcional y los depósitos que han conseguido llegar hasta nuestros días deben considerarse como un patrimonio geológico digno de señalarse. Como ejemplo, de la erupción del volcán Quizapú (1932), la más grande del siglo XX en el Cono Sur y que afectó a miles de km², ya sólo quedan escasos retazos como los que hemos localizado al norte de la Provincia de La Pampa (de 10-30 cm de potencia). Incluso a sólo unos kilómetros del cráter los depósitos están completamente removilizados (Fig. 2).



FIGURA 2. Ceniza de la erupción del volcán Quizapú (1932), la más grande del siglo XX en los Andes del Sur, removilizada por el viento en un área a 15 km al este del cráter.

Las simulaciones de los ensayos de lixiviación en columna muestran dos etapas con independencia de la composición de la ceniza, desde basáltica hasta riolítica:

- Primera etapa: se produce inmediatamente tras el contacto ceniza-agua. Domina la disolución de sales y aerosoles adheridos a la superficie de las partículas. El resultado es un brusco y drástico incremento de pH y salinidad, que suele ir acompañado por la liberación de elementos mayoritarios y traza. Estos elementos proceden de productos que se formaron en la pluma eruptiva a través de la interacción gas-partícula o la disolución parcial de la ceniza con gases y aerosoles.
- Segunda etapa: corresponde a una meteorización temprana y afecta ya a las propias partículas, liberando de forma paulatina Si, Al, P, V, Fe y As. Estas tendencias se relacionan con el inicio de la disolución incongruente del vidrio volcánico.

Hay dos comportamientos muy diferentes de las cenizas según el escenario climático:

- En ambientes desérticos (ej., La Puna) y semidesérticos (ej., oeste de la Provincia de La Pampa), la precipitación es muy baja y esporádica y los depósitos de ceniza se destruyen principalmente por el viento. En caso de preservarse, la ceniza puede mantenerse prácticamente intacta como reservorio geoquímico durante miles de años ya que su alteración resulta muy dilatada en el tiempo.
- En ambientes húmedos, como ocurre al norte de la zona volcánica sur en Argentina y Chile, las precipitaciones son importantes y favorecen el desarrollo de la vegetación. Aquí, aunque la mayor parte de ceniza es arrastrada por el agua, acumulándose en muchos casos en lagos, otra parte se queda in situ, rápidamente es colonizada por la vegetación y acaba siendo edafizada formando andosoles.

CONTRIBUCIÓN DE LAS CENIZAS VOLCÁNICAS AL BALANCE GEOQUÍMICO REGIONAL

Los puntos clave identificados a la hora de evaluar el impacto geoquímico de las cenizas volcánicas, con independencia de la erupción considerada, son:

- Escala de afectación. El impacto es regional en medio continental (centenares a miles de km²), pudiendo afectar también a extensiones de miles km² de áreas oceánicas en el Atlántico Sur. Estas aguas tienen un contenido de nutrientes muy bajo y las cenizas contribuyen a incrementarlo, favoreciendo el desarrollo masivo de muchos microorganismos tras una caída de ceniza.

- Elementos implicados: las mayores concentraciones removidas corresponden a SO₄ y Cl entre los componentes mayoritarios y F, Fe, B, P, Zn, As, Mn, Sr, Ba, Ti, Cu, Ni, Li, Rb, Co, Cr, Cd y Sb entre las trazas (Ruggieri et al., 2010). Se ha comprobado que existen variaciones notables en cuanto a las concentraciones de los elementos implicados de volcán a volcán e incluso entre erupciones de un mismo volcán.
- Movilidad elemental relativamente baja: la fracción movilizable en agua raramente supera el 5 % del contenido total. Entre los elementos con fracciones movilizables más altas siempre se encuentran Mg, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd y Pb. Este hecho indica que, a pesar de las diferencias en la composición del magma, se produjeron reacciones similares en la interacción volátiles-partículas en la columna eruptiva (Ruggieri et al., 2011).

En función de sus implicaciones medioambientales tenemos:

- Elementos potencialmente beneficiosos como nutrientes, por ejemplo, Ca y Fe en sistemas pobres de nutrientes como los océanos meridionales.
- Elementos traza potencialmente tóxicos. Algunos están incluidos en las normativas de calidad del agua potable (As, Cu, F, Mo, Ni, Pb y Zn) por lo que su control es una prioridad tras una caída de ceniza.

A pesar de la baja movilidad ambiental de los elementos presentes en la ceniza volcánica, la gran cantidad de ceniza generada en una erupción explosiva (Chaitén 2008, 0.5 km³; Hudson 1991, 4.3 km³; Quizapú 1932, 5.0 km³) hace que las magnitudes a considerar sean significativas.

La metodología desarrollada, basada en que la cantidad máxima transferible al medio es la inferida en los ensayos de lixiviación *batch* (Ruggieri et al., 2012a) permite modelar las cantidades elementales transferibles al medio por una erupción volcánica. A título de ejemplo, las cenizas de la erupción de 2008 del volcán Chaitén pueden llegar a transferir 10,000 a 100,000 Tm de Ca, Na, S y Cl; entre 1,000 y 10,000 Tm de Si, K, F, Mg y Al; entre 100 y 1,000 de As, Pb y P; entre 10 y 100 de Fe, Sr, Zn, Mn, Br, Ba, Li, Ti, Ni, Nb, Cu, Rb, Zr y V; y menos de 10 de Mo, Sc, Cr, Sb, Ce, Ga, Cs, Co e Y.

A igualdad de volumen emitido, las cenizas que liberan mayores concentraciones de elementos, es decir, que muestran un mayor potencial fertilizante y de peligrosidad toxicológica son las de las erupciones menos silíceas. En cambio, las cenizas de magmas muy silíceos sólo excepcionalmente y para elementos específicos liberan concentraciones elevadas, p. ej.,

arsénico en la erupción riolítica del volcán Chaitén de 2008.

CONCLUSIONES

El impacto geoquímico del volcanismo explosivo supone una importante entrada de nutrientes y elementos potencialmente tóxicos en los medios continentales y oceánicos a través de la ceniza, como muestran los resultados obtenidos en distintas erupciones históricas en el Cono Sur americano.

El mayor impacto geoquímico de una erupción volcánica se produce tras el primer contacto de la ceniza con el agua y es muy rápido, de horas a días. La medida de prevención más importante para contrarrestar este impacto consiste en la construcción de sistemas cerrados que permitan disponer de reservas de agua potable y para ganado suficientes para evitar aguas afectadas por la lixiviación inicial de la ceniza.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo técnico del labGEOTOP (infraestructura cofinanciada por FEDER, CSIC08-4E-001) del ICTJA-CSIC; de los Grupos PEGEFA (2009-SGR-972) y GEOVOL y fue financiado por el Proyecto ASH (CGL2008-00099) y la Beca FPU de F. Ruggieri (AP2006-04592).

REFERENCIAS

- Ruggieri, F., Saavedra, J., Fernandez-Turiel, J. L., Gimeno, D. y Garcia-Valles, M. (2010): Environmental geochemistry of ancient volcanic ashes. *J. Haz. Materials*, 183: 353-365.
- Ruggieri, F., Fernandez-Turiel, J. L., Saavedra, J., Gimeno, D., Polanco, E. y Naranjo, J.A. (2011): Environmental geochemistry of recent volcanic ashes from Southern Andes. *Environmental Chemistry*, 8: 236-247.
- Ruggieri, F., Fernandez-Turiel, J. L., Saavedra, J., Gimeno D., Polanco, E., Amigo, A., Galindo, G., Casselli, A. (2012a): Contribution of volcanic ashes to the regional geochemical balance: the 2008 eruption of Chaiten volcano, Southern Chile. *Sci. Total Environ*, 425, 75-884.
- Ruggieri, F., Gil, R. A., Fernandez-Turiel, J. L., Saavedra, J., Gimeno D., Lobo, A., Martinez, L. D. y Rodriguez-Gonzalez, A. (2012b): Multivariate factorial analysis to design a robust batch leaching test to assess the volcanic ash geochemical hazard. *J. Haz. Materials*, 213-214, 273-284.
- Witham, C. S., Oppenheimer, C. y Horwell, C. J. (2005). Volcanic ash-leachates: a review and recommendations for sampling methods. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 141: 299-326.

