

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Análisis mineralógico y multielemental de la ceniza volcánica, colectada en una hacienda en el sector de Machachi, por difracción de rayos X (XRD) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), y sus posibles aplicaciones e impactos.

Disertación previa a la obtención del título de Licenciado en Ciencias Químicas con Mención en Química Analítica

ESTEBAN PATRICIO SÁNCHEZ CARRILLO

Quito, 2017

CERTIFICACIÓN

Certifico que la Disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas del Sr. Esteban Patricio Sánchez Carrillo ha sido concluida en conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

MSc. Isabel Cipriani Avila

Directora de la Disertación

Quito, 11 de abril de 2017

DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado a mi familia que me apoyó dándome el sustento para poder estudiar, a mis amigos por la grata compañía y su apoyo incondicional, a mis compañeros y profesores que me apoyaron a lo largo de mi carrera universitaria.

AGREDECIMIENTOS

A mi directora de tesis Isabel Cipriani Avila por su atenta y oportuna dirección a lo largo de este trabajo.

Al laboratorio de la empresa Proinstra y al laboratorio Gruentec, por facilitar sus instalaciones y equipos para la realización de los análisis en los que se basa este trabajo.

Al Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional (EPN), por proporcionar información bibliográfica que fue de gran importancia para el desarrollo de este trabajo.

A mis padres por el apoyo y su paciencia a lo largo de mi carrera universitaria.

TABLA DE CONTENIDOS

Contenido

1. Resumen.....	1
2. Abstract.....	2
3. Introducción	3
3.1. Características generales	3
3.2. El volcán Cotopaxi.....	3
3.2.1. Historial eruptivo volcán Cotopaxi.....	3
3.2.2. Caídas de ceniza asociadas a las erupciones del Cotopaxi.....	4
3.3. La ceniza volcánica	6
3.3.1. Proceso de formación de la ceniza volcánica	6
3.3.2. Composición de la ceniza volcánica	7
3.4. Técnicas instrumentales para el análisis de ceniza volcánica.....	9
3.4.1. Principio de las técnicas.....	9
3.4.1.1. ICP - MS	9
3.4.1.2. Difracción de rayos X.....	11
3.5. Estudios previos	12
3.6. Objetivos	13
3.6.1. Objetivo general	13
3.6.2. Objetivos específicos	13
4. Metodología	15
4.1. Toma de la muestra	15
4.2. Análisis multielemental.....	17
4.2.1. Digestión de la muestra	17
4.2.2. Análisis instrumental de las muestras	17

4.3. Análisis mineralógico	18
4.3.1. Preparación de la muestra	18
4.3.2. Análisis cualitativo.....	18
4.3.3. Análisis cuantitativo	18
4.4. Análisis complementarios	19
4.4.1. Análisis potencio métrico.....	19
4.4.2. Análisis contenido óxido de silicio	19
5. Resultados.....	21
5.1 análisis multielemental	21
5.2. Análisis mineralógico	24
5.3. Análisis complemetarios	26
5.3.1. Análisis potenciométrico.....	27
5.3.2. Contenido de óxido de silicio.....	27
6. Discusión de resultados	28
6.1. Efectos del pH	28
6.2. Análisis multielemental.....	28
6.3. Análisis mineralógico	31
6.4. Descripción general y aplicaciones de los minerales contenido en las muestras.....	32
6.4.1. Óxidos de hierro (hematita, magnetita, maghemita)	32
6.4.2. Feldespato de plagioclasas (albita, andesita, bytownita, anortita). 32	
6.4.3. Ortoclasa	33
6.4.4. Cristobalina.....	33
6.4.5. Yeso	33
6.4.6. Dolomita.....	34

6.4.7. Mayenita	34
7. Conclusiones	35
8. Referencias bibliográficas	37
9. Anexos.....	41

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Eventos eruptivos del Cotopaxi.
- Figura 2. Clasificación de los magmas según su contenido de silicio producto de la temperatura de formación.
- Figura 3. Esquema del equipo ICP-MS.
- Figura 4. Esquema del equipo XRD.
- Figura 5. Ubicación geográfica del punto de muestreo.
- Figura 6. Plano de la propiedad donde fue realizado el muestreo.

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1. Resultados del análisis general elemental de las muestras.
- Tabla 2. Resultados del análisis de metales especiales de las muestras.
- Tabla 3. Resultados del análisis de metales preciosos de las muestras.
- Tabla 4. Resultados de la composición mineralógica de las muestras.
- Tabla 5. Información de los minerales encontrados en las muestras.
- Tabla 6. Resultados del análisis potenciométrico de las muestras.
- Tabla 7. Resultados del análisis de contenido de óxido de silicio de las muestras.
- Tabla 8. Criterios de calidad general de los suelos

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Promedio y desviación estándar de las concentraciones elementales de las muestras, junto al límite de detención del método utilizado.

Anexo 2. Promedio y desviación estándar de las concentraciones elementales de las muestras, junto al límite de detención del método utilizado (metales preciosos).

Anexo 3. Promedio y desviación estándar de las concentraciones elementales de las muestras, junto al límite de detención del método utilizado (metales especiales).

1. RESUMEN

Este estudio tuvo como objetivo principal el análisis mineralógico y multielemental de la ceniza volcánica producto de la erupción del volcán Cotopaxi en agosto de 2015; con el fin de determinar posibles aplicaciones e impactos, en la química del suelo, de la misma. Se analizaron un total de cuatro muestras colectadas en una hacienda ubicada en el sector de Machachi aledaño al volcán. Las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) fueron usadas para el análisis de las muestras. El trabajo inicia con una revisión bibliográfica de las características generales del volcán Cotopaxi y una síntesis de la historia de su actividad eruptiva, junto a las propiedades de la ceniza volcánica en general; se exponen además los principios de las técnicas instrumentales empleadas. El análisis por ICP-MS demostró concentraciones importantes de aluminio, azufre, hierro, calcio, magnesio, titanio, metales alcalinos y alcalinotérreos, elementos característicos de una composición andesítica. Se determinó que los minerales mayoritarios presentes en la fase cristalina son plagioclasas, ortoclasas y óxidos de silicio (cristobalina), y entre los minoritarios fueron encontrados: óxidos de hierro (magnetita, hematita y maghemita), yeso, dolomita y mayenita. El estudio bibliográfico de las diferentes aplicaciones tanto de los elementos y minerales encontrados en la ceniza, permite recomendar el uso de este material como agregado en materiales y construcción gracias a su composición mineralógica, y evitar su uso como fertilizante sin un análisis previo del pH del suelo ya que podría ser potencialmente tóxico. Se encontraron elementos y minerales de alto interés comercial debido a sus aplicaciones industriales, como la mayenita, pero se recomienda futuros estudios para evaluar la factibilidad de extracción.

Palabras clave: aplicaciones, ceniza volcánica, efectos, ICP-MS, volcán Cotopaxi, XRD.

2. ABSTRACT

This study had as main objective the mineralogical and multielemental analysis of the volcanic ash product of the eruption of the Cotopaxi volcano in August of 2015; In order to determine possible applications and impacts in the soil chemistry. A total of four samples were analyzed they were collected in the Machachi sector adjacent to the volcano. The X-ray diffraction (XRD) technique and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique were used for the sample analysis. The work begins with a bibliographical review of the general characteristics of the Cotopaxi volcano and a synthesis of its eruptive activity history, together with the properties of the volcanic ash in general. The principles of the instrumental techniques used for the determination of the multielemental and mineralogical composition, as well as the methodology used for these tests are also presented. ICP-MS analysis showed important concentrations of aluminum, sulfur, iron, calcium, magnesium, titanium, alkali metals and alkaline-earth elements according of an andesitic composition. It was determined that the major minerals present in the crystalline phase are plagioclases, orthoclases and silicon oxides (cristobalin); and iron oxide (magnetite, hematite and maghemite), gypsum, dolomite and mayenite were found among the minorities compounds. The bibliographic study of the different applications of the elements and minerals found in the ash allows recommending the use of this material as an aggregate in materials and construction thanks to its mineralogical composition, and to avoid its use as a fertilizer without a previous analysis of the pH of the soil as it could be potentially toxic. Elements and minerals of high commercial interest were found due to their industrial applications, such as mayenite, but future studies are recommended to evaluate the feasibility of its extraction.

Keywords: applications, Cotopaxi volcano, effects, ICP-MS, volcanic ash, XRD.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

El Volcán Cotopaxi se encuentra ubicado sobre la Cordillera Oriental (Real) de los Andes Ecuatorianos, a una distancia de 35 km al Noreste de Latacunga y 45 km al Sureste de Quito (Latitud 0.38° Sur; Longitud 78°26' Oeste). El Cotopaxi es considerado uno de los volcanes más peligrosos del mundo debido a la frecuencia de sus erupciones, su estilo eruptivo, su relieve, su cobertura glaciaria y por la cantidad de poblaciones potencialmente expuestas a sus amenazas; cuenta con una altura de 5897 msnm y un diámetro de 20 km, es un volcán de tipo estratovolcán compuesto y se encuentra en estado activo desde el año 2015 (Aguilera, Toulkeridis y Dueñas, 2006; Instituto Geofísico Escuela Politécnica Nacional, 2012).

3.2. EL VOLCÁN COTOPAXI

3.2.1. HISTORIAL ERUPTIVO VOLCÁN COTOPAXI

Los indicios más antiguos del volcán Cotopaxi se remontan a más de 500000 años de antigüedad, mediante registros de sedimento se sabe que el Cotopaxi tuvo un período de reposo de unos 350000 años, luego se reactivó formando un edificio volcánico similar al actual el cual colapsó en una gran erupción hace 4500 años, después de esta erupción la actividad del volcán se ha mantenido persistente; hasta la actualidad todas las diferentes erupciones a lo largo de este periodo han contribuido a la formación del edificio volcánico que se observa en el presente (Instituto Geofísico EPN, 2005).

Desde el inicio de la conquista española el Cotopaxi ha presentado cinco grandes periodos eruptivos: 1532-1534, 1742-1744, 1766-1768, 1853-1854 y 1877-1880. Siendo una de las más grandes y mejor documentadas la última erupción de 1877 (Aguilera et al., 2006). Desde agosto de 2015 el volcán Cotopaxi, ha empezado

un nuevo proceso eruptivo, aunque hasta el momento no se ha producido una erupción a gran escala. En la actualidad la actividad superficial observada en el volcán Cotopaxi ha mantenido bajos niveles, y se ha caracterizado principalmente por la presencia de emisiones de gases. No se han observado emisiones de ceniza desde fines de enero de 2016 (Instituto Geofísico EPN, 2016). En la figura 1 se muestra una línea de tiempo describiendo los eventos eruptivos del Cotopaxi documentados desde la conquista española.

3.2.1. CAÍDAS DE CENIZA ASOCIADAS A LAS ERUPCIONES DEL COTOPAXI

Relatos históricos dicen que las caídas de ceniza asociadas a las erupciones del Cotopaxi pueden llegar a ser muy importantes. Datos históricos dicen que, en la última gran erupción del Cotopaxi en 1877, se depositó en Quito una capa de ceniza de 6 mm de espesor el doble de lo que cayó en las últimas erupciones del volcán Guagua Pichincha en 1998-1999, además de esto se encuentran informes de caída de ceniza en las provincias de Manabí, Guayas y Esmeraldas (Instituto Geofísico EPN, 2005).

Las mayores caídas de ceniza en el Cotopaxi se han producido en las zonas occidentales del volcán por la dirección predominante de los vientos desde el este, afectando principalmente las poblaciones de Machachi, El Chaupi, Pastocalle, Saquisilí y Mulaló. Estas zonas podrían ser cubiertas por una capa de varios centímetros de ceniza lo cual tendría efectos importantes (Instituto Geofísico EPN, 2005).

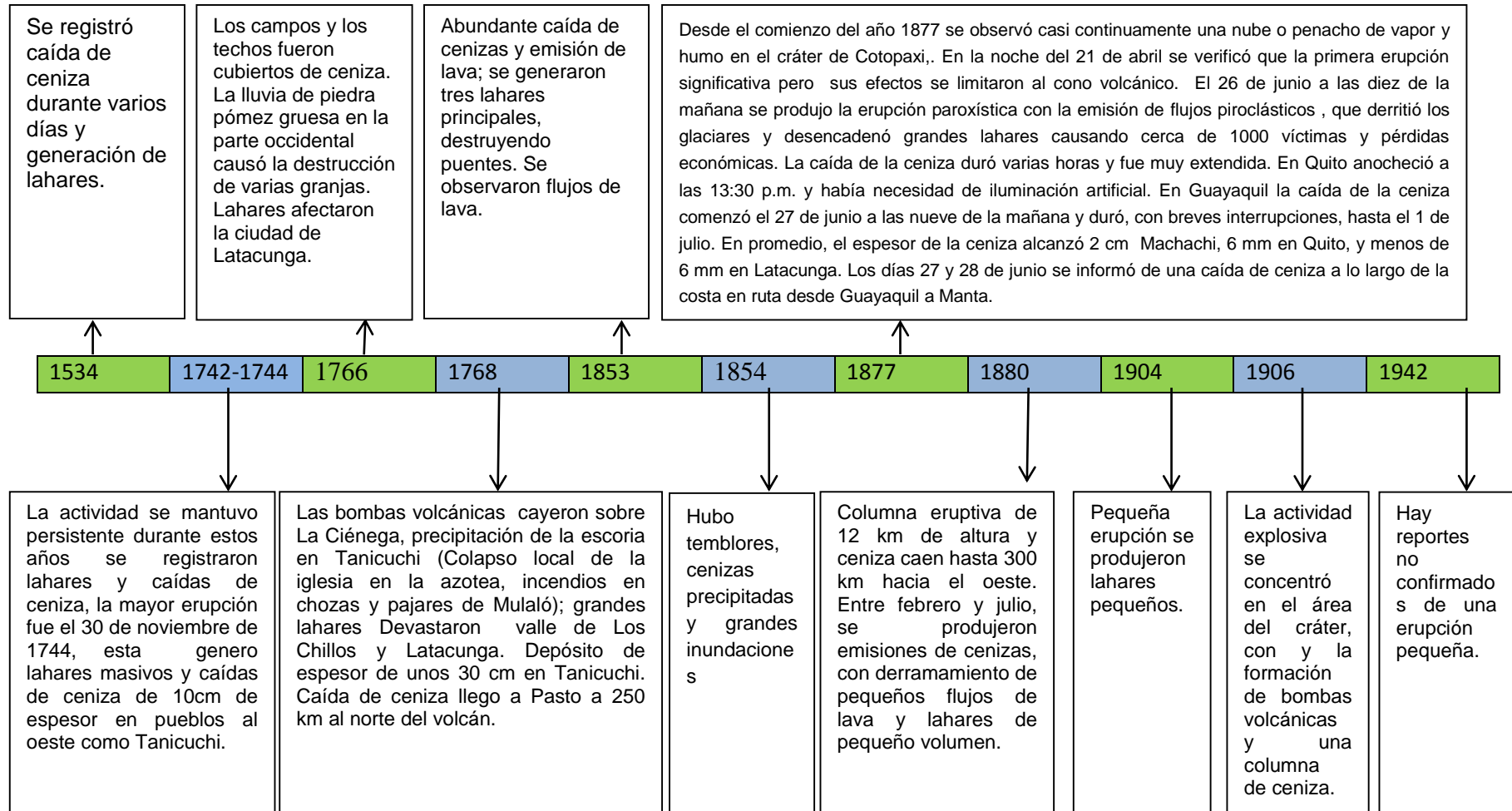


Figura 1. Resumen de la actividad eruptiva del volcán Cotopaxi desde la conquista española.

3.3. LA CENIZA VOLCÁNICA

Las erupciones volcánicas pueden producir una amplia gama de peligros. Tales como flujos piroclásticos (flujos de material volcánico denso), avalanchas de escombros, lahares (lodo producto del derretimiento de glaciares) y rocas incandescentes (rocas fundidas) son los más destructivos y peligrosos; la ceniza volcánica es sin dudar el producto de erupción que afecta una mayor área por lo tanto a mayor población. Después de una erupción, el público, las autoridades civiles y los productores agrícolas a menudo tienen una gran preocupación por los efectos de la ceniza volcánica en la salud tanto de humanos como de animales, en el abastecimiento de agua potable, los cultivos y en los suelos. La ceniza volcánica contiene una gama de elementos solubles potencialmente tóxicos tales como azufre, aluminio, y en ocasiones elementos radiactivos, que pueden ser puestos en libertad, ya sea rápida o más lentamente con el contacto con agua o fluidos corporales (Casadevall, 1991; Stewart, 2013).

3.3.1. PROCESO DE FORMACIÓN DE LA CENIZA VOLCÁNICA

La ceniza volcánica está conformada de pequeños fragmentos de roca, minerales y vidrio volcánico (Oxidó de silicio amorfo), a diferencia de la ceniza suave creada por la quema de madera, la ceniza volcánica es dura, abrasiva, e insoluble en agua. En general, las partículas de ceniza volcánica tienen un diámetro aproximado de 2 milímetros o menor. Las partículas gruesas de ceniza volcánica tienen una apariencia similar a granos de arena, mientras que las partículas muy finas son polvo (Casadevall, 1991).

La ceniza es un producto de erupciones volcánicas explosivas, se produce cuando los gases dentro de la cámara de magma (roca fundida) de un volcán se

expanden con violencia empujando el magma hacia arriba y fuera del volcán. La fuerza de estas explosiones rompe y propulsa la roca líquida en el aire, el magma se enfría y solidifica en fragmentos de roca y vidrio volcánico. Las erupciones también pueden romper la roca sólida de la cámara de magma y de las laderas del volcán. Estos fragmentos de roca se pueden mezclar con los fragmentos de lava solidificados en el aire y creando una nube de ceniza. El viento puede transportar las pequeñas partículas de cenizas volcánicas a grandes distancias. Se ha encontrado ceniza a miles de kilómetros de distancia de un sitio de la erupción. Cuanto menor sea el tamaño de la partícula, más viajara por acción del viento (Stewart y Johnston, 2006).

3.3.2. COMPOSICIÓN DE LA CENIZA VOLCÁNICA

Análisis previos de la ceniza volcánica en erupciones de otros volcanes indican que la ceniza está compuesta principalmente de óxidos de silicio, aluminio, hierro y en menor porcentaje de óxidos de metales alcalinos y alcalinos térreos tales como CaO, MgO, Na₂O, K₂O, además de esto contiene sales solubles consecuencia de la condensación de ácidos minerales fuertes durante su formación, esta composición varía dependiendo de cada erupción, la ceniza al entrar en contacto con fuentes de agua aumenta la concentración de metales como el hierro, manganeso y aluminio. Además de esto la alta acidez de la ceniza puede causar reacciones de corrosión de componentes metálicos (Taylor y Lichte, 1980; Papale, 2014).

La composición química de la ceniza está directamente relacionada con la química del magma que la originó. En la figura 2 se ilustra la clasificación de los magmas, según su contenido de óxido de silicio el cual influye en su movilidad, esta característica está dada por la temperatura del magma, y define el tipo de erupción que se produce y por lo tanto los diferentes tipos de ceniza volcánica (Guevara, 2015).

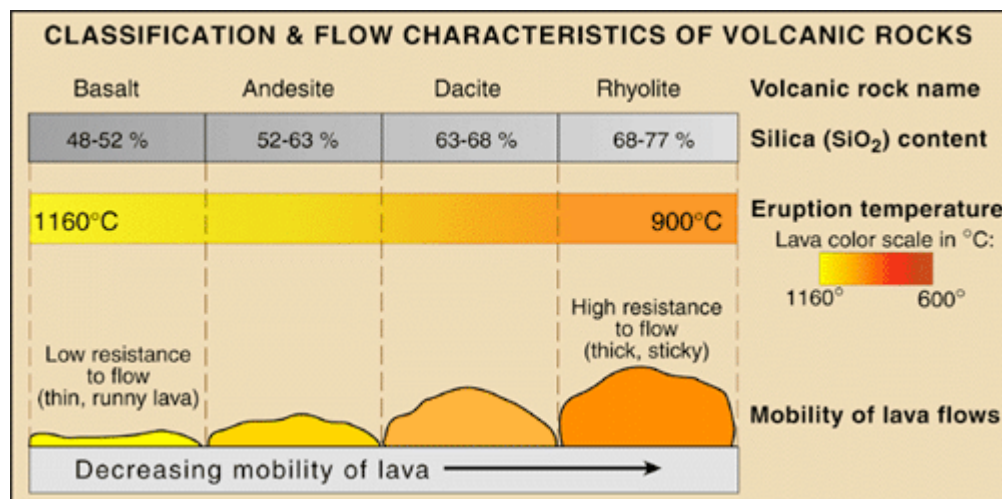


Figura 2. Clasificación de los magmas según su contenido de silicio producto de la temperatura de formación (Hamilton, 2008).

La composición del magma varía del basalto (bajo en sílice) hasta riolítica (alto en sílice), como reflejo de la variación química típica de los magmas. Los elementos mayores que se analizan para caracterizarlas son silicio, aluminio, titanio, hierro, magnesio, calcio, sodio, potasio, cromo, manganeso, fósforo. Los elementos menores son níquel, cobalto, rubidio, uranio en trazas, torio y tierras raras (Guevara, 2015).

La composición mineralógica de la ceniza volcánica se ve caracterizada por la presencia de silicatos. Estos silicatos pueden dividirse en minerales coloreados e incoloros. Los minerales coloreados contienen considerables cantidades de iones metálicos de transición como el hierro mientras los incoloros no. Además de los silicatos se tienen minerales como óxidos de hierro y titanio en casi todos los magmas. Las fases cristalinas que componen este material son principalmente cuarzo (óxido de silicio), feldspatos (silicoaluminatos de calcio y magnesio), óxidos de hierro y de hierro/titanio también pueden estar presentes en varias proporciones, dependiendo de las condiciones de la fuente del magma (Guevara, 2015).

3.4. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA EL ANÁLISIS DE CENIZA VOLCÁNICA

La caracterización de la ceniza volcánica es realizada mediante técnicas instrumentales avanzadas que nos proporcionan gran información sobre su composición, las más usadas son: la espectrometría de masas con inducción de plasma acoplado (ICP-MS) y la difracción de rayos X (XRD), la técnica ICP-MS está reconocida como un método rápido y preciso para la determinación de los elementos en general, además, de tierras raras (REEs), metales preciosos y elementos traza en muestras geológicas. Esta técnica permite de una manera rápida y certera establecer si la ceniza cuenta con elementos de utilidad o elementos potencialmente tóxicos, muchos de estos elementos se comportan de manera diferente dependiendo de factores tales como el pH por lo que es necesario realizar un análisis complementario del pH. Por otro lado, la difracción de rayos X (XRD), es la principal técnica usada para identificar y cuantificar los minerales presentes en la ceniza volcánica. Cada mineral o compuesto tiene un patrón de difracción de rayos X característico cuya "huella digital" puede ser comparada con una base de datos, el análisis de los datos de difracción de rayos X ahora es reconocido como el método más potente disponible para el análisis de fase cristalina cuantitativo (Thomas, 2013).

3.4.1. PRINCIPIO DE LAS TÉCNICAS

3.4.1.1. ICP - MS

Este método mide iones producidos por una radiofrecuencia de plasma acoplado inductivamente, especies de analito en el líquido se nebulizan y el aerosol resultante es transportado por el gas argón al plasma en la antorcha. Los iones producidos por las altas temperaturas son arrastrados por el gas de plasma y se introducen por medio de una interface a una celda de colisión que tiene la función de

eliminar interferencias espectrales utilizando el modo de colisión el cual tiene varios sistemas de operación dependiendo de cada elemento tales como helio, helio de alta energía y no gas; estos eliminan interferencias poliatómicas sin reaccionar con el analito proporcionando resultados fiables. Luego se procede al análisis en un espectrómetro de masas. Los iones producidos en el plasma son filtrados en función de su masa-carga (m/z) y cuantificados con un multiplicador de electrones de canal. Las interferencias se deben evaluar y se deben realizar las correcciones válidas aplicadas a los datos. La corrección de interferencias debe incluir una compensación por iones de antecedentes aportados por el gas de plasma, reactivos y componentes de la muestra matriz (Thomas, 2013). En la figura 3 se muestran los componentes de un equipo de ICP-MS modelo Agilent 7700x.

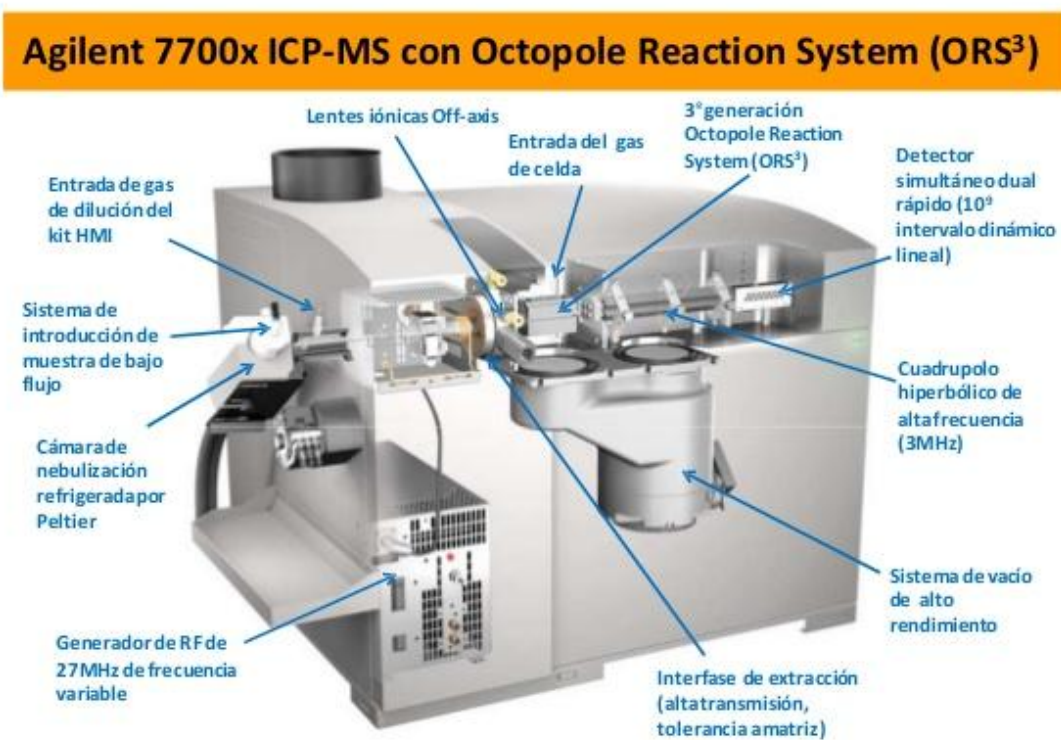


Figura 3. Esquema del equipo ICP-MS (Agilent Technologies, 2009).

3.4.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica se utiliza para determinar el arreglo de átomos en compuestos sólidos cristalinos, además para medir las longitudes y los ángulos de enlace. El principio en el que se basa esta técnica es el fenómeno de interferencia que se produce cuando dos o más ondas pasan por una misma región. Esta interferencia puede ser constructiva cuando la onda se amplifica ya que los picos de las ondas coinciden, o destructiva cuando las crestas de las ondas coinciden con los valles de otra onda. En un experimento de difracción las capas regulares de un sólido cristalino actúan como ranuras tridimensionales que interactúan con ondas electromagnéticas creando este tipo de interferencias. Variando el ángulo de incidencia de estas ondas se obtiene un patrón de difracción único de cada compuesto por lo que es posible determinar la identidad del compuesto cristalino. La difracción de rayos X de cristales se describe por la ley de Bragg, $n \lambda (\textit{lambda}) = 2d \textit{sen } \theta (\textit{theta})$ enunciada por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913, sin embargo, la mayoría de los materiales no están conformados por cristales individuales, pero se componen de muchos cristales diminutos en todas las orientaciones posibles llamados un agregado policristalino o en polvo. Cuando un polvo contiene cristales orientados al azar se coloca en un haz de rayos X, el haz realizara un barrido en todos los posibles planos interatómicos. Si se cambia de forma sistemática el ángulo del haz, se detectarán todos los posibles picos de difracción del polvo analizado (Atkins y Jones 2006; U. S. Geological Survey, 2016). En el pasado la determinación mineralógica se podía realizar sólo de la parte cristalina, en la actualidad el aumento de las herramientas computacionales ha permitido el desarrollo de esta técnica y que se pueda realizar el análisis de la composición mineralógica tanto del material cristalino como del amorfo. En la figura 4 se observa el esquema de un equipo de XRD, donde se muestran sus diferentes componentes.

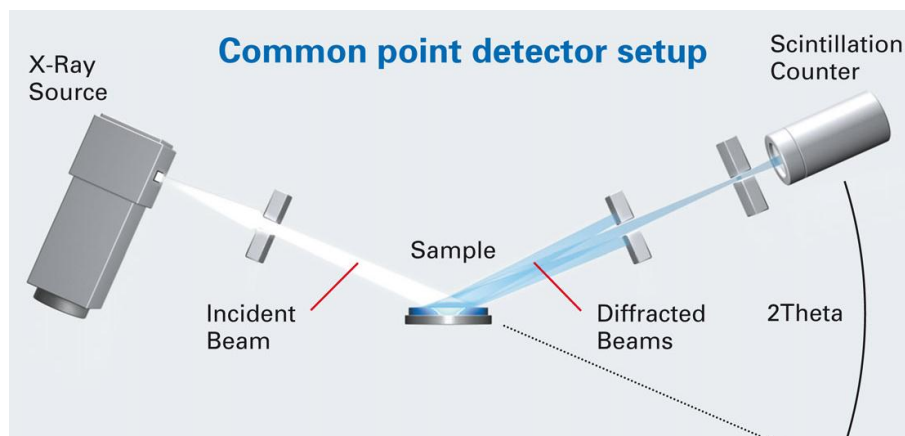


Figura 4. Esquema del equipo XRD. (Bruker Corporation, 2016).

3.5. ESTUDIOS PREVIOS

Los estudios realizados previos a la reactivación del volcán Cotopaxi en el 2015 se han basado en el estudio de los depósitos de ceniza de erupciones anteriores, se ha determinado composición química de muestras de estos depósitos esto con el objetivo de determinar el historial eruptivo de este volcán y proyectar un modelo para futuras erupciones. Después de la reactivación del volcán en Agosto de 2015 se han realizado algunos estudios de la ceniza volcánica, estos estudios se centran principalmente en el análisis de la granulometría de la misma ya que esta característica es importante para conocer el alcance que tendría el material volcánico, también se han analizado los principales grupos mineralógicos mediante XRD con el fin de determinar el origen del magma y la presencia de fuentes hidrotermales, estos estudios fueron realizados por el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional en 2016. Adicionalmente; la Escuela Politécnica del Ejército en 2016 realizó un estudio básico de la composición mineralógica y química de la ceniza mediante Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), y XRD, en este estudio solo se reportan los elementos y minerales mayoritarios que componen este material.

Los estudios citados se enfocan en determinar sistemas de distribución y composición general de la ceniza, en ninguno de ellos se ha realizado discusión

profunda acerca de los posibles efectos o aplicaciones de este material, información que es importante para identificar los posibles impactos en el área, ya que los sectores aledaños al volcán Cotopaxi están conformados por zonas agrícolas y residenciales, el conocimiento de las propiedades químicas de la ceniza es de vital importancia para poder establecer posibles efectos en la actividad agrícola de esta zona. Por esta razón el objetivo de este estudio es determinar la composición mineral de la ceniza volcánica, para con esta información determinar consecuencias y posibles aplicaciones que se le podría dar a este material.

Las aplicaciones que se le podrían dar a este material no han sido estudiadas a profundidad, se han planteado hipótesis sobre su posible uso como fertilizantes de bajo costo ya que en zonas afectadas por la caída de ceniza volcánica han tenido mejor rendimiento en la producción agrícola pero para esto habría que hacer una caracterización química para asegurar que la ceniza no contenga elementos tóxicos en cantidades significativas, otras aplicaciones que se han descrito son las aplicaciones en el área de la construcción como constituyente del asfalto y cementos esto basándose en la composición mineralógica del material.

3.6. OBJETIVOS

3.6.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar la composición mineralógica y multielemental de la ceniza volcánica colectada en el valle de Machachi producto de la erupción del volcán Cotopaxi en agosto de 2015 con el fin de analizar sus posibles aplicaciones e impactos, mediante el análisis por difracción de rayos X (XRD) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

3.6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar potenciométricamente la muestra de ceniza para determinar su pH.

- Analizar por XRD la ceniza para determinar su composición mineralógica.
- Determinar contenido de óxido de silicio mediante gravimetría en la ceniza volcánica con el fin de clasificar el tipo de magma que dio origen a la ceniza.
- Digestar y analizar por ICP-MS la ceniza para determinar su composición elemental.
- Evaluar los resultados obtenidos y establecer posibles efectos de la ceniza en áreas afectadas.
- Usar la información obtenida para establecer opciones de posibles aplicaciones industriales.

4. METODOLOGÍA

4.1. TOMA DE LA MUESTRA

Es difícil diseñar un plan de muestreo para la recolección de ceniza volcánica debido a que las erupciones y lugar donde será arrojada la ceniza dependen de muchos factores tales como fuerza de la erupción, dirección y velocidad del viento, que son impredecibles. Para el presente estudio la ceniza fue colectada en el sector de Machachi en una hacienda afectada por la caída de ceniza (Coordenadas 0°32'43.7" Sur, 78°35'54.4" Oeste) ubicada a 24 Km del cráter del Cotopaxi, en la figura 5 se aprecia un mapa de la ubicación geográfica del punto de muestreo en relación al volcán. Siguiendo los procedimientos establecidos por el Observatorio Volcánico de Alaska (AVO) y el protocolo para el análisis de ceniza volcánica establecido por la Comisión de volcanes y ciudades, La Red de Salud Riesgo Volcánico Internacional, entre otras organizaciones; el protocolo establece que las muestras deben ser colectadas de una superficie plana y limpia, utilizando una escoba o pala plástica, y almacenadas correctamente; para este estudio se tomaron cuatro muestras de ceniza recolectadas de los techos de varias estructuras dentro de la propiedad las cuales contaban con recubrimientos plásticos, en los cuáles se acumuló la ceniza producto de la erupción del volcán Cotopaxi del 14 de agosto del 2015; las muestras fueron recolectadas en fundas plásticas Ziploc® y almacenadas en un lugar protegido del sol y a temperatura ambiente. Todas las muestras fueron colectadas el mismo día de la erupción, para evitar de esta manera que partículas ajenas como polvo contaminaran a la muestra. La figura 6 muestra un diagrama con la ubicación de los lugares en donde fueron colectadas las muestras en la hacienda Ugshapamba.

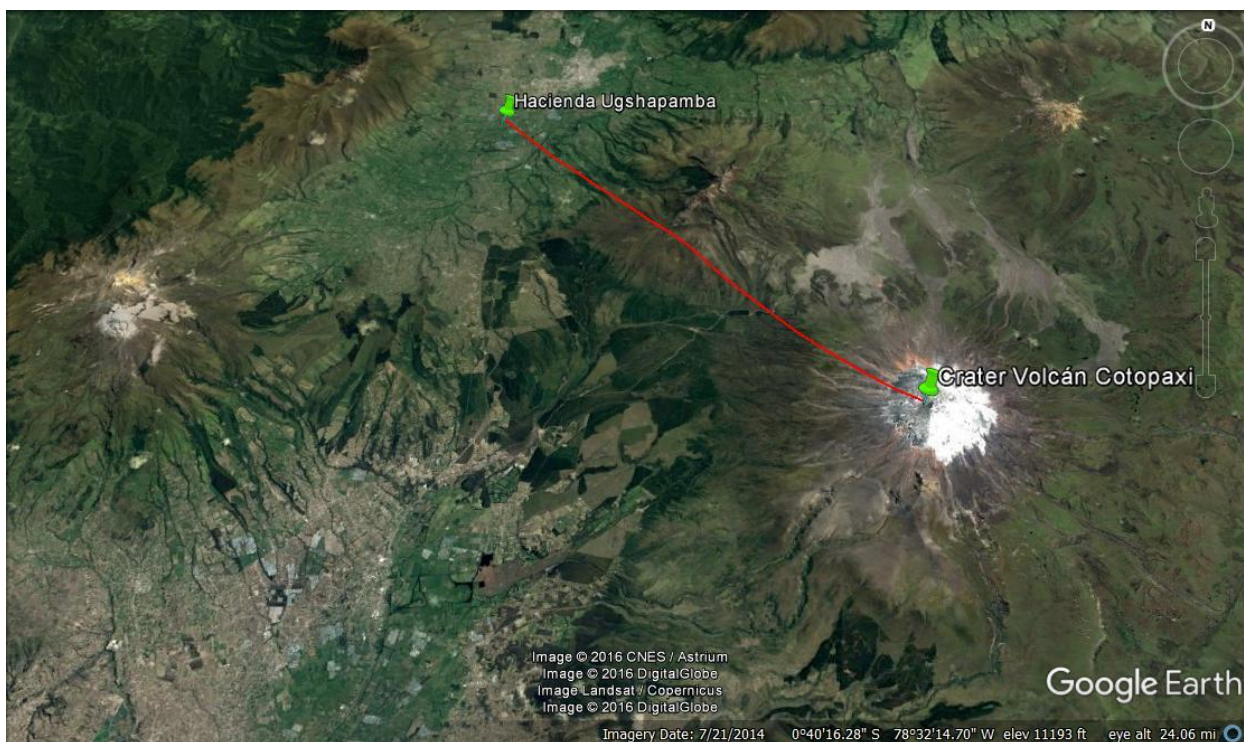


Figura 5. Ubicación de la propiedad donde fue realizado el muestreo con respecto al volcán Cotopaxi.

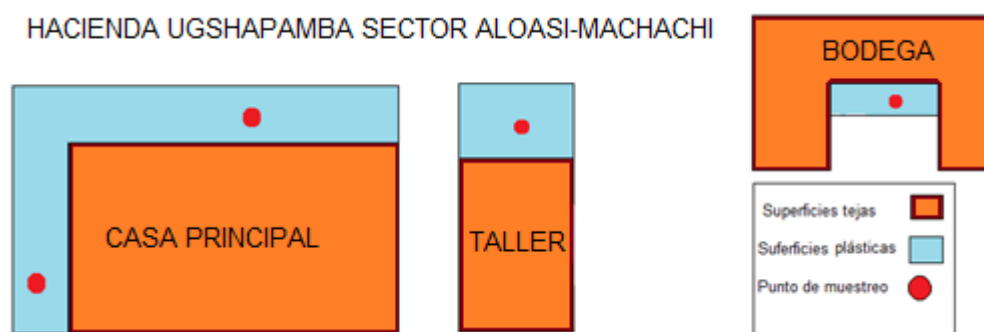


Figura 6. Plano de la propiedad donde fue realizado el muestreo.
 Se muestra en azul las superficies de techo plástico donde se colectó la ceniza los puntos de muestreo se muestran en rojo.

4.2. ANÁLISIS MULTIELEMENTAL

El equipo utilizado en este método fue un ICP-MS Agilent modelo 7700, para este análisis se siguió el método EPA 6020A.

4.2.1. DIGESTIÓN DE LA MUESTRA

- ✓ Pesar 0.5 gramos de muestra seca en el tubo de ensayo de tapa rosca.
- ✓ Añadir 2.3 ml de HNO₃ concentrado y 0.7 ml de agua grado HPLC.
- ✓ Calentar la muestra a $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ y reflujar durante 1 hora. Permitir que la muestra se enfríe. La presencia de vapores de color café indica la oxidación de la muestra debido a la presencia de HNO₃.
- ✓ Una vez que la muestra se ha enfriado añadir 1 ml de agua y 0.5 ml de H₂O₂ 30% y volver a calentar para iniciar la reacción del peróxido. Se debe tener cuidado para que no existan pérdidas debido a la efervescencia producida, calentar durante 25 minutos o hasta que desaparezca la efervescencia y dejar enfriar.
- ✓ Permitir que la solución se enfríe y añadir 2.0 ml de ácido clorhídrico concentrado, luego calentar durante 25 minutos. Dejar que la solución se enfríe y posteriormente aforar a un volumen de 50 ml. Centrifugar y filtrar las muestras.
- ✓ Realizar la dilución 5x para todas las muestras.

4.2.2. ANÁLISIS INSTRUMENTAL DE LAS MUESTRAS

- ✓ Preparar un listado de las muestras a correr. Incluir en cada lote un blanco, un duplicado y un CCV (curve calibration verification) para control de calidad del método.
- ✓ Rotular el vial con el nombre de la muestra y la dilución aplicada.
- ✓ Colocar 10 ml de la dilución en un vial de 14 ml.
- ✓ Colocar cada vial en la bandeja del equipo.

- ✓ Elegir el método a correr y programa la secuencia.

4.3. ANÁLISIS MINERALÓGICO

El equipo utilizado en este estudio fue un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D2 PHASER.

4.3.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

- ✓ Moler en un mortero de ágata un gramo de la muestra.
- ✓ Pasar la muestra por un tamiz malla 100 micras.
- ✓ Colocar cuidadosamente la muestra en el porta muestras aplanando el polvo con una placa de vidrio, después de esto se retira el exceso de polvo.
- ✓ Introducir el portamuestra en el equipo y proceder a su análisis.

4.3.2. ANÁLISIS CUALITATIVO

Para el análisis cualitativo se utiliza el software EVA, el cual identifica los minerales presentes basándose en la posición de cada pico, muchas veces los picos de varios minerales tienen características similares por lo que es importante que el operador tenga un conocimiento de mineralogía para tener una idea de los componentes de la muestra.

4.3.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO

Para el análisis cuantitativo se utiliza el software TOPAS en el cual posterior al análisis cualitativo, se cuantifican los minerales presentes en la muestra derivando los picos, este software ayuda a detectar si se ha identificado mal un espectro de

algún mineral ya que mediante cálculos del software se correlaciona los diferentes picos.

4.4. ANÁLISIS COMPLEMENTARIOS

4.4.1. ANÁLISIS POTENCIO MÉTRICO

Para este análisis se utilizó un potenciómetro marca Metler-Toledo modelo Seven Compact.

Preparación de muestras y medición del pH:

- ✓ Pesar 20 g de suelo en un vaso de precipitados de 50 ml, añadir 20 ml de agua desionizada, y agitar continuamente la suspensión durante 5 min.
- ✓ Dejar en reposo la suspensión del suelo durante aproximadamente 1 hora para permitir que la mayor parte de la arcilla suspendida precipite, centrifugar y decantar la fase acuosa para la medición de pH.

4.4.2. ANÁLISIS CONTENIDO ÓXIDO DE SILICIO

- ✓ Pesar 0.25g de muestra sobre un vaso de 300 ml. Se adiciona 15 ml de ácido clorhídrico concentrado, 5 ml de ácido nítrico concentrado y 15 ml de ácido sulfúrico diluido (1:1). Se calienta lentamente durante 10 minutos para disolver la muestra agitando periódicamente.
- ✓ Calentar hasta semisequedad y eliminación de humos blancos, se deja durante 15 minutos más, después de la aparición de los humos blancos. Se deja enfriar a temperatura ambiente.
- ✓ Adicionar 50 ml de agua desionizada, se calienta nuevamente hasta disolver la muestra y se filtra sobre papel filtro lavando el residuo 5 o 6 veces con agua desionizada caliente.

- ✓ Colocar el papel de filtro dentro de un crisol de platino y se lleva a la estufa a 105°C hasta sequedad.
- ✓ Colocar el crisol en la mufla (temperatura de 450°C), se quema el papel de filtro a la entrada de la mufla y se calcina completamente a 1000°C durante una hora.
- ✓ Dejar enfriar un poco y se lleva al desecador. Se pesa el crisol cuando esté completamente frío.

5. RESULTADOS

5.1. ANÁLISIS MULTIELEMENTAL

Se analizaron un total de cuatro muestras, se corrió un análisis para un total de 69 elementos y fueron clasificados en 3 grupos, para el análisis se utilizaron diferentes modos de CRC (célula de colisión/reacción) para el análisis de cada elemento tales como modo Helio, Helio de alta energía o no gas, esto dependiendo de si existen interferencias que son específicas para cada elemento. En la tabla 1 se muestran los resultados generales obtenidos para cada una de las muestras analizadas. Las tablas 2 y 3 contienen los resultados para los metales especiales y preciosos respectivamente, los elementos no detectables (N/D) se encuentran en concentraciones menores al límite de cuantificación especificado por el método (Anexo 1,2 y 3) por lo que no pueden ser reportados como datos certeros.

Tabla 1. Resultados del análisis multielemental general

Elemento	Unidad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Aluminio	mg/Kg	7190.76	6917.49	6969.33	7189.62
Antimonio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Arsénico	mg/Kg	0.96	1.20	1.03	0.99
Azufre	mg/Kg	8087.01	7659.02	8271.58	8495.81
Bario	mg/Kg	22.80	23.60	22.89	23.43
Berilio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Boro	mg/kg	0.44	0.63	0.22	0.23
Cadmio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Calcio	mg/Kg	7990.94	8294.10	7669.92	7959.87
Cerio	mg/Kg	8.02	8.31	7.86	8.13
Cesio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Cromo	mg/Kg	5.91	6.07	5.93	6.05

**Tabla 1. Resultados del análisis multielemental general
(continuación...)**

Elemento	Unidad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Circonio	mg/kg	3.21	3.15	3.25	3.54
Cobalto	mg/Kg	5.27	5.39	5.21	5.45
Cobre	mg/Kg	13.24	14.4	14.87	15.23
Disprosió	mg/Kg	0.53	0.56	0.53	0.55
Estaño	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Erbio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Estroció	mg/Kg	62.58	59.33	60.98	62.37
Europio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Galodineo	mg/Kg	0.77	0.8	0.73	0.77
Galio	mg/Kg	2.15	2.17	2.03	2.13
Germanio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Hafnio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Hierro	%	1.35	1.35	1.33	1.38
Iterbio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Lantano	mg/Kg	3.61	3.70	3.50	3.54
Litio	mg/Kg	0.97	1.06	0.91	0.91
Lutencio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Magnesio	mg/Kg	115	116	108	112
Manganeso	mg/Kg	64.48	68.01	63.64	66.23
Mercurio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Molibdeno	mg/Kg	0.55	0.44	0.75	0.77
Neodimo	mg/Kg	4.46	4.57	4.32	4.47
Niquel	mg/Kg	3.32	3.52	3.17	3.10
Niobio	mg/Kg	0.94	0.42	0.7	0.65
Fósforo	%	0.035	0.037	0.036	0.036
Potasio	%	0.035	0.040	0.034	0.036
Praseodimio	mg/Kg	1.05	1.10	1.06	1.05
Rubidio	mg/Kg	0.78	0.77	0.78	0.77
Samarío	mg/Kg	0.93	0.96	0.87	0.91
Selenio	mg/Kg	0.72	0.68	0.62	0.64
Sodio	%	0.125	0.132	0.119	0.124

Tabla 1. Resultados del análisis multielemental general (continuación...)

Elemento	Unidad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Plata	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Plomo	mg/Kg	1.03	1.09	1.12	1.11
Tantalio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Teluro	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Talio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Torio	mg/Kg	0.65	0.65	0.55	0.55
Tulio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Titanio	mg/Kg	811.76	767.94	807.47	839.95
Wolframio	mg/Kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Uranio	mg/Kg	0.18	0.19	0.18	0.17
Vanadio	mg/Kg	67.27	66.20	67.27	69.10
Zinc	mg/Kg	15.68	15.43	15.25	16.00

Tabla 2. Resultados del análisis de metales especiales

Metal	Unidad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Escandio	mg/kg	1.31	1.58	2.68	2.40
Itrio	mg/kg	2.86	2.56	2.76	2.72
Indio	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Terbio	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Bismuto	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D

Tabla 3. Resultados del análisis de metales preciosos

Metal	Unidad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Oro	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Iridio	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Osmio	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Paladio	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Platino	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Renio	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Rodio	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D
Rutenio	mg/kg	N/D	N/D	N/D	N/D

5.2. ANÁLISIS MINERALÓGICO

Se analizaron un total de cuatro muestras, se compararon los difractogramas en bibliotecas especializadas para determinar los minerales presentes en las muestras, el equipo tiene un límite de detección del 1% por lo que los minerales por debajo de esta concentración no fueron tomados en cuenta, los resultados se muestran en porcentaje de material cristalino el cual fue en promedio 84% en todas las muestras.

La tabla 4 muestra los resultados de la composición mineralógica y del porcentaje de material amorfo y cristalino de cada muestra.

En la tabla 5 se muestran los resultados del análisis mineralógico para cada muestra, mostrando los porcentajes de la fase cristalina.

La tabla 6 contiene información de los minerales presentes en las muestras, su fórmula química y el grupo mineralógico al que pertenecen junto a los rangos porcentuales en las muestras.

Tabla 4. Porcentaje de material cristalino para cada muestra

Numero de muestra	% Material cristalino	% Material amorfo
1	86.80	13.20
2	82.11	17.89
3	85.03	14.97
4	84.01	15.99

Tabla 5. Resultados de la composición mineralógica.

Mineral	Unidad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Yeso	%	6.5	6.31	5.48	4.36
Hematita	%	0.04	1.18	0.02	0.04
Magnetita	%	1.65	0.01	2.37	2.00
Maghemita	%	6.04	4.1	5.16	7.85
Albita	%	5.39	8.38	7.00	4.74
Andesita	%	13.36	9.89	12.96	10.10
Bytownita	%	0.87	2.22	2.22	2.40
Anortina	%	11.31	14.75	11.47	13.35
Ortoclasa	%	9.24	15.34	18.63	11.62
Mayenita	%	0.87	2.22	2.22	2.40
Crisobalina	%	26.9	19.99	27.72	27.70
Dolomita	%	3.16	0.00	1.10	2.01

Tabla 6. Información de las minerales encontrados en las muestras

Mineral	Fórmula química	Grupo Mineralógico	% en muestras
Yeso	CaSO_4	Sulfato	4.36 - 6.50
Hematita	Fe_2O_3	Óxido de hierro	5.29-9.89
Magnetita	Fe_3O_4		
Maghemita	Fe_2O_3		
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Feldespato de Plagioclasa	52.66-60.94
Andesita	(Na, Ca)Al AlSi_3O_8 (70% to 50%) de Na en relacional Na/Ca		
Bytownita	(Na, Ca)Al AlSi_3O_8 (30% to 10%) de Na en relación Na/Ca		
Anortina	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8$		
Ortoclasa	KAlSi_3O_8	Feldespato de Potasio	11.31 - 14.75
Mayenita	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Óxido de Calcio y aluminio	0.87-2.40
Crisobalina	SiO_2	Óxido de silicio	11.31 - 14.75
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Carbonato	0.00-3.16

5.3. ANÁLISIS COMPLEMENTARIOS

Los análisis complementarios proporcionan información adicional para respaldar y poder discutir los resultados principales.

5.3.1. ANÁLISIS POTENCIOMÉTRICO

En la tabla 7 se muestran los resultados de las mediciones de pH de las muestras de ceniza realizadas por triplicado.

Tabla 7. Resultado del análisis potenciométrico.

Muestra	pH 1	pH 2	pH3	Media pH
1	4.29	4.32	4.30	4.30
2	4.43	4.46	4.48	4.46
3	4.55	4.56	4.58	4.56
4	4.57	4.57	4.58	4.57

5.3.2. CONTENIDO DE ÓXIDO DE SILICIO

En la tabla 7 se muestran los resultados de la determinación de contenido de SiO₂ de las muestras de ceniza, se realizó la determinación por duplicado.

Tabla 7. Resultados del análisis de contenido de óxido de silicio

Muestra	% SiO ₂ 1	% SiO ₂ 2	Media % SiO ₂
1	61.93	62.00	61.97
2	62.03	61.96	61.99
3	61.94	62.04	61.98
4	61.93	62.01	61.97

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. EFECTOS DEL PH

El pH de las muestras de ceniza analizadas se encuentra entre un 4.30 y 4.57, en otros estudios de ceniza volcánica tales como la del volcán Tungurahua presentan pH relativamente neutro de alrededor de 5.5 lo que no representa un pH perjudicial para suelos, aunque en este caso el uso directo de la ceniza como fertilizante no es recomendable ya que el pH de este material es muy bajo (~ 4.5) lo cual podría acarrear las siguientes consecuencias negativas para los cultivos: la mayoría de los procesos microbianos, incluyendo la descomposición de la materia orgánica y el ciclo de los nutrientes, se reducen en un suelo ácido, porque el crecimiento y la reproducción de los microbios del suelo, principalmente bacterias y hongos, se reducen. Los microorganismos descomponen la materia orgánica y el uso del carbono y nutrientes para su propio crecimiento (Gazey, 2016).

Otros efectos de un pH bajo son la deficiencia de los principales nutrientes de las plantas a menudo se producen en suelos ácidos porque los nutrientes están menos disponibles para las plantas algunos ejemplos de estos nutrientes son el nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio, magnesio (Gazey, 2016).

6.2. ANÁLISIS MULTIELEMENTAL

Elementos tales como hierro (1.33 - 1.38 %), calcio (8294 - 7670 mg/kg), aluminio (6917 - 7191 mg/kg), titanio (768 - 840 mg/kg), sodio (0.119 - 0.132 %), potasio (0.035 - 0.037 %) y magnesio (0.108 - 0.115 %) se encuentran en concentraciones importantes en las muestras de ceniza, lo cual es de esperarse ya que estos elementos son de gran abundancia en la corteza terrestre. A pesar de las concentraciones de estos elementos estos no son factibles de extraer de este material ya que no se encuentran en concentraciones rentables para su extracción (Emsley, 2011).

Debido al proceso de formación del magma que se da por procesos de subducción de las placas de la corteza terrestre, los elementos poco abundantes en la corteza terrestre tales como metales preciosos y tierras raras no se encuentran en el magma que da origen a la ceniza volcánica, esto explica; las concentraciones casi nulas de dichos elementos en este material.

El azufre se encuentra en gran concentración (7659 – 8496 mg/kg) superando así los límites de concentración establecidos por el Acuerdo Ministerial 097, documento que regula los criterios de calidad ambiental que deben cumplir los suelos; esto explicado por el origen volcánico del material. La alta concentración de este elemento supone un riesgo ya que puede ser tóxico directamente para los cultivos en grandes concentraciones. Además de generar compuestos que pueden alterar el pH del suelo (Emsley, 2011).

Las concentraciones de metales pesados encontrados en las muestras de ceniza, no sobrepasan los valores establecidos en el Acuerdo Ministerial 097; por lo que la caída de este material no causa contaminación. En la tabla 8 se comparan los límites de concentración para el criterio de calidad de suelos según el Acuerdo Ministerial 097 con los valores medios de concentración determinados en las muestras.

Tabla 8. Criterios de calidad general de los suelos

Elemento	Unidad	Concentración límite (mg/kg)	Rango de concentración en las muestras (mg/kg)
Arsénico	mg/kg	12	1
Azufre	mg/kg	250	7659 - 8496
Bario	mg/kg	200	23 - 24
Cadmio	mg/kg	0.5	<1
Cobalto	mg/kg	10	5 - 6
Cobre	mg/kg	25	13 - 15
Cromo	mg/kg	54	6
Estaño	mg/kg	5	<1
Mercurio	mg/kg	0.1	0
Molibdeno	mg/kg	5	<1
Niquel	mg/kg	19	3 - 4
Plomo	mg/kg	19	1
Selenio	mg/kg	1	<1
Vanadio	mg/kg	76	66 - 69
Zinc	mg/kg	60	15 - 16

La ceniza volcánica analizada tiene una elevada concentración de aluminio (6917 – 7191 mg/kg mg/kg) lo cual la convertiría en un agente tóxico para los cultivos, esto teniendo en cuenta que el pH del suelo bajara a menos de 5 upH. Los niveles tóxicos de aluminio en la solución del suelo afectan a la división celular de la raíz y la capacidad de la raíz de alargarse reduciendo el crecimiento de las raíces y su ramificación. Esto se traduce en una mala cosecha y crecimiento de los pastos. Los efectos de la toxicidad del aluminio son más notables en las temporadas secas. Las raíces son incapaces de crecer de manera efectiva a través del suelo sub superficial ácido, que forma una barrera y restringe el acceso al agua del subsuelo afectando el rendimiento de los cultivos (Gazey, 2016).

El análisis estadístico (Anexos 1, 2 y 3) de los valores para las concentraciones elementales, muestran que los elementos que se encuentran en concentraciones importantes no difieren en mayor medida esto tiene concordancia ya que todas las muestras provienen de la misma erupción, además de esto se aprecia

que en los elementos que se tiene un alto coeficiente de variación las concentraciones son bajas cercanas o inferiores al límite de cuantificación.

6.3. ANÁLISIS MINERALÓGICO

El resultado de la determinación del contenido de SiO_2 en las muestras se encuentra alrededor del 62% que comprende el rango de composición de las andesitas por lo que se puede clasificar el magma producto de esta erupción como magma andesítico que es un magma de consistencia espesa que forma flujos piroclásticos que da origen a estratovolcanes (conos volcánicos formados por estratos de material), esto es concordante con el típico evento eruptivo andesítico característico de estratovolcanes como el Cotopaxi.

Desde el punto de vista mineralógico, los constituyentes principales de las 4 muestras de ceniza es decir el resultado del análisis por difracción de rayos X (sin considerar el material amorfo que constituye un 16% de las muestras) tenemos que las muestras de ceniza son relativamente homogéneas, con un conjunto de minerales compuestos principalmente por plagioclasas entre un (53 - 61%), seguido de ortoclasa entre un (11 - 15 %), óxidos de silicio (cristobalina) entre un (9-19%), óxidos de hierro (magnetita, hematita y maghemita) entre un (4 -10 %), yeso entre un (4 - 7%) , dolomita entre un (0 - 3 %) y mayenita (1 - 2 %).

Basándose en el grado de cristalinidad de 82% a 86% se puede decir que la erupción que origino la ceniza se trató de una explosión entre freática (expulsión de vapor de agua y gases) y freatomagmática (expulsión de vapor de agua, gases y magma), ya que en una erupción freática la roca madre del edificio volcánico es arrastrada y por esta razón se puede apreciar que la mayoría de minerales son de tipo no magmáticos como: plagioclasas, cristobalina, minerales de hierro entre otros (Tsukasa y Mitsuhiro, 2002).

6.4. DESCRIPCIÓN GENERAL Y APLICACIONES DE LOS MINERALES CONTENIDO EN LAS MUESTRAS.

6.4.1. ÓXIDOS DE HIERRO (HEMATITA, MAGNETITA, MAGHEMITA)

La magnetita es uno de los minerales de óxido de hierro más abundantes y se produce en una variedad de entornos geológicos. Los cristales de magnetita junto a otros minerales de hierro generalmente sólo ocurren cuando el magma se enfría lo suficientemente lento para que los cristales se formen y se asienten fuera del magma (University of Minnesota- Department of Geology, 2016).

Los dos minerales de hierro más importantes desde el punto de vista económico son la hematita y la magnetita. Aunque la hematita es más abundante que la magnetita, la magnetita tiene el mayor contenido de hierro, por lo que los depósitos de mineral de hierro de magnetita son muy buscados. Los depósitos de magnetita ocurren principalmente dentro de rocas ígneas en capas que se forman a partir del enfriamiento lento del magma (UM- Department of Geology, 2016).

6.4.2. FELDESPATO DE PLAGIOCLASAS (ALBITA, ANDESITA, BYTOWNITA, ANORTITA)

Más del 95% de la corteza terrestre está formada por rocas ígneas o rocas ígneas metamórficas y los minerales de feldespato componen la mayoría de estas rocas. Los feldespatos de plagioclasa son un componente importante, si no el dominante. Los cristales de plagioclasa se forman durante las últimas etapas húmedas de agua de un enfriamiento de magma (UM- Department of Geology, 2016).

El uso más significativo de las plagioclasas es que comprenden gran parte de la arena y grava utilizadas como agregado en hormigón y asfalto. Grandes volúmenes de plagioclasas también se extraen y procesan para crear una gran variedad de cerámica, que van desde cerámica a usos industriales. Molido en polvo, plagioclasas también se utilizan en la fabricación de pinturas, caucho, vidrio,

plásticos, e incluso se utilizan como un abrasivo de limpieza suave (UM- Department of Geology, 2016).

6.4.3. ORTOCLASA

Ortoclasa es un polimorfo de otros minerales que comparten la misma química, pero tienen diferentes estructuras cristalinas. Los otros minerales del k-spar (Feldespatos de Potasio) son sanidina, microclina y anortoclasa. La ortoclasa es el más común de los k-spars esta se forma a temperaturas intermedias entre los campos de estabilidad de sanidina y microclina. Entre aproximadamente 500 grados C y 900 grados C (Hudson Institute of Mineralogy, 2016). Sus aplicaciones son similares que, para los feldespatos de plagioclasas, como abrasivo y en la fabricación de cerámicas (Hudson Institute of Mineralogy, 2016).

6.4.4. CRISTOBALINA

La cristobalina es un polimorfo de sílice que es termodinámicamente estable sólo a temperaturas superiores a 1470°C, Suele persistir o incluso se forma metastáticamente a temperaturas mucho más bajas en ambientes volcánicos y sedimentarios ricos en sílice. Los especímenes de ambientes volcánicos son paramorfos de β -cristobalita cúbica o cristobalita alta (estables por encima de 1470°C) (Hudson Institute of Mineralogy, 2016). La cristobalina es un óxido de silicio relacionado con la obsidiana y el cuarzo, esta no tiene una aplicación práctica, también es cotizada como mineral decorativo (Hudson Institute of Mineralogy, 2016).

6.4.5. YESO

El yeso se produce casi exclusivamente en entornos donde el agua que contiene iones disueltos de las rocas evaporitas reforma estos iones como yeso. Como consecuencia, el yeso típicamente se produce como capas asociadas con piedra caliza, dolostona, pizarra y sal de roca. Generalmente se encuentra con otros minerales de evaporita y carbonato, como anhidrita, calcita, dolomita, bórax y halita, en rocas carbonatadas alteradas, el yeso también se puede encontrar con azufre y pirita (UM- Department of Geology, 2016).

En sistemas de agua subterránea, el yeso también puede formarse en manantiales calientes o como depósitos de cuevas, especialmente en áreas donde el agua subterránea ha pasado a través de rocas sedimentarias de evaporita. En menor medida, el yeso puede precipitarse alrededor de respiraderos volcánicos llamados "fumeroles", donde a menudo se asocia con azufre (UM- Department of Geology, 2016). El yeso ha sido ampliamente utilizado desde hace siglos como material de construcción, pigmento y en la agricultura con el fin de corregir la alcalinidad de los suelos (UM- Department of Geology, 2016).

6.4.6. DOLOMITA

La dolomita se forma en las venas hidrotérmicas o como un mineral de relleno de poros en las rocas carbonatadas, y más raramente como componente en rocas ígneas máficas alteradas (UM- Department of Geology, 2016).

La dolomita comparte una química muy similar con otros minerales carbonatados como la calcita y la aragonita, por lo tanto, se usa de la misma manera. Por volumen, los usos más importantes de la dolomita se encuentran en la producción de hormigón y como material agregado de construcción. También se utilizan cantidades significativas de dolomita como piedras dolomíticas de mármol, en la fabricación de esmaltes de vidrio y cerámica (UM- Department of Geology, 2016).

6.4.7. MAYENITA

La mayenita es un mineral muy raro en la naturaleza, se forma en cristales micrométricos en fases de feldspatos de potasio y rocas metasomáticas. Este mineral tiene aplicaciones potenciales como conductores transparentes, catalizadores para la combustión de compuestos, conductores de iones de oxígeno, emisores de iones y matrices luminiscentes (Galuskino, 2012).

7. CONCLUSIONES

La composición elemental de los depósitos de ceniza del volcán Cotopaxi de agosto de 2015 muestra concentraciones importantes de aluminio, azufre, hierro, calcio, magnesio y titanio.

Las muestras de ceniza del volcán Cotopaxi analizadas, presentan una composición mineralógica compuesta principalmente por plagioclasas entre un (53 - 61%), seguido de ortoclasa entre un (11- 15 %), óxidos de silicio (cristobalina) entre un (9-19%), óxidos de hierro (magnetita, hematita y maghemita) entre un (4 - 10 %), yeso entre un (4 - 7%), dolomita entre un (0 a 3 %) y mayenita (1 a 2 %).

Basándose en el grado de cristalinidad de 82% a 86% se puede decir que se trató de explosión entre freática y freatomagmática, esto explica la presencia de minerales de tipo no magmáticos.

Las muestras analizadas, muestran un contenido de SiO_2 entre 61- 62 % que comprende el rango de las andesitas, lo cual clasifica la erupción de agosto del 2015 del Cotopaxi como una erupción de tipo andésica.

La composición elemental muestra que este material no posee elementos tóxicos tales como metales pesados, aunque dependiendo del pH del suelo donde se deposite elementos que se encuentran en altas concentraciones como el aluminio y el azufre podrían ser tóxicos. Por su alta acidez (4.3 a 4.6 upH) no se recomienda utilizar este material como fertilizante sin un análisis de pH del suelo ya que podría ser potencialmente toxico para los cultivos.

La composición mineralógica de esta material muestra que contiene altos porcentajes de feldespatos, lo cual es de considerar para proyectar el uso de este material como agregado para la elaboración de hormigón y asfalto.

Un estudio más extenso de la viabilidad para extracción del mineral mayenita que se encuentra de 1 a 2 % en las muestras ya que es de alto interés comercial

debido a sus aplicaciones industriales, ya que la mayenita tiene una aplicación potencial como conductor transparente en células fotovoltaicas.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agilent Technologies, Inc. (2009). *Agilent 7700 Series ICP-MS – Design, Technology and Principles of Operation*, U.S.A

Agilent Technologies, Inc. (2009). *Agilent 7700 Series ICP-MS – Design, Technology and Principles of Operation* [Gráfico], U.S.A

Aguilera O., Toulkeridis T. y Dueñas W. (2006). *El volcán Cotopaxi, una amenaza que acecha: un enfoque a la gestión del riesgo volcánico en el Ecuador*. Proyecto PREVOLCO "Prevención de los Riesgos Asociados con la Erupción de Volcán Cotopaxi". Quito: Fundación FOES.

Alicia Guevara (2015), *Estudio de las propiedades de las cenizas del volcán Tungurahua, Ecuador, para identificar los factores que determinan su impacto en suelos y cultivos*, Universidad Católica de Lovaina, Lovaina, Bélgica.

Atkins P. & Jones L. (2006). *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. Madrid, España: Ed. Médica Panamericana.

Bruker Corporation (2016). D2 PHASER – dataquality, functionality and safety [Gráfico]. U.S.A

Casadevall, T. (1991). *Volcanic ash and aviation safety: Proceedings of the First International Symposium on volcanic ash and Aviation safety*. Seattle, USA.: U.S geological survey bulletin 2047.

Emsley J. (2002), *Natures Building Blocks*, First edition, Oxford, UK: Oxford university press.

Galuskin V., Kusz J., Armbruster T., Bailau R., Galuskina O., Ternes B. and Murashko M. (2012). A reinvestigation of mayenite from the type locality, the Ettringer Bellerberg volcano near Mayen, Eifel district, Germany, *Mineralogical Magazine*, Vol. 76(3), pp. 707–716.

Gazey C., (2016). Effects of soil acidity, Recuperado de: <https://www.agric.wa.gov.au/soil-acidity/effects-soil-acidity?page=0%2C2> (20 de diciembre de 2016)

Mulder D. (2012). *Soil disinfection*. Wageningen, Holanda: Elsevier.

Hamilton C. and Hamilton V. (2008). Types of Igneous Rocks [Grafico] . Recuperado de: <http://scienceviews.com/geology/igneoustypes.html> (4 de enero de 2017)

Hudson Institute of Mineralogy (2016). Cristobaline. Recuperado de: <http://www.mindat.org/min-1155.html> (17 de diciembre de 2016)

Hudson Institute of Mineralogy, (2016). Orthoclase. Recuperado de: <http://www.mindat.org/min-3026.html> (17 de diciembre de 2016)

Instituto Geofísico EPN. (2016). Actualización de la actividad eruptiva--volcán Cotopaxi n°16 y 17. Quito: Instituto Geofísico EPN.

Lichte, F., Meier, A., & Crock, J. (1987). Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry: Analytical Chemistry. USA: USGS.

Papale P. (2014). *Volcanic Hazards, Risks and Disasters*. Rome, Italy: Elsevier.

Stewart C. (2013). *Protocol for analysis of volcanic ash samples for assessment of hazards from leachable elements*. New Zealand: Massey University.

Stewart D. and Johnston B. (2006). *Contamination of water supplies by volcanic ash fall: A literature review and simple impact modelling Honorary Auckland*. New Zealand: School of Geography and Environmental Sciences, University of Auckland.

Taylor, H. and Lichte, F (1980). *Chemical composition of Mount St. Helens volcanic ash*. Denver, USA: Geophysical Research Letters, Volume 7, Issue 11.

Thomas R. (2013), *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, Third Edition. Florida, USA: CRC Press

Tsukasa O. and Mitsuhiro N. (2002). *Minerals in volcanic Ash: Non –magmatic minerals*. Japan: Department of mineralogy, Tohoku University.

U. S. Geological Survey Open-File Report 01-04 (2016). *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction: X-Ray Diffraction Primer*, USA: Geological survey.

University of Minnesota- Department of Geology (2016). Dolomite - Carbonate Minerals. Recuperado de: <https://www.esci.umn.edu/courses/1001/minerals/dolomite.shtml> (18 de Diciembre de 2016).

University of Minnesota- Department of Geology (2016). Gypsum Sulfates: Anhydrite – Gypsum Group. Recuperado de: <https://www.esci.umn.edu/courses/1001/minerals/gypsum.shtml> (18 de diciembre de 2016).

University of Minnesota- Department of Geology (2016). Magnetite - Ferric and Ferrous Oxides, Oxide Mineral Class, Recuperado de: <https://www.esci.umn.edu/courses/1001/minerals/magnetite.shtml> (18 de Diciembre de 2016).

University of Minnesota- Department of Geology (2016). Plagioclase - Feldspar Plagioclase- Series of the Feldspar Group of Silicate Minerals, Recuperado de: https://www.esci.umn.edu/courses/1001/minerals/plagioclase_feldspar.shtml (18 de Diciembre de 2016).

Vaca A. (2016). *Characterization of Fine-grained Material Ejected by the Cotopaxi Volcano Employing X-ray Diffraction and Electron Diffraction Scattering Techniques*, Quito: Escuela Politécnica del Ejército

Yépez H., Andrade D., Hall M., Troncoso L., Eissen J., Samaniego P., Egred J. y Rivero D. (2004). *Los peligros asociados al volcán Cotopaxi* Instituto Geofísico EPN, Quito: Corporación editorial nacional.

9. ANEXOS

Anexo 1. Promedio y desviación estándar de las concentraciones elementales de las muestras, junto al límite de detención del método utilizado

Elemento	Unidad	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)	Límite de cuantificación (Rango bajo)	Límite de cuantificación (Rango alto)
Aluminio	mg/Kg	7066.80	144.04	2.04	100	100000
Antimonio	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0,2	10000
Arsénico	mg/Kg	1.05	0.11	10.26	0,1	10000
Azufre	mg/Kg	8128.36	354.74	4.36	500	100000
Bario	mg/Kg	23.18	0.39	1.70	0,1	10000
Berilio	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0,1	10000
Boro	mg/kg	0.38	0.20	51.34	20	10000
Cadmio	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0,1	10000
Calcio	mg/Kg	7978.71	255.16	3.20	500	500000
Cerio	mg/Kg	8.08	0.19	2.34	0,5	10000
Cesio	mg/Kg	0.03	0.00	0.00	0,5	10000
Cromo	mg/Kg	5.99	0.08	1.36	0,2	10000
Circonio	mg/kg	3.29	0.17	5.27	0,5	10000
Cobalto	mg/Kg	5.33	0.11	2.06	0,1	10000
Cobre	mg/Kg	14.44	0.87	6.00	0,2	10000
Disproso	mg/Kg	0.54	0.02	2.76	0,5	10000
Estaño	mg/Kg	0.31	0.06	19.58	0,5	10000
Erbio	mg/Kg	0.24	0.01	5.89	0,5	10000

Anexo 1. Promedio y desviación estándar de las concentraciones elementales de las muestras, junto al límite de detención del método utilizado (continuación...)

Estrocio	mg/Kg	61.32	1.50	2.45	0,1	10000
Europio	mg/Kg	0.09	0.01	5.41	0,5	10000
Galodineo	mg/Kg	0.77	0.03	3.74	0,5	10000
Galio	mg/Kg	2.12	0.06	2.93	0,5	10000
Germanio	mg/Kg	0.10	0.03	28.28	0,5	10000
Hafnio	mg/Kg	0.15	0.02	16.33	0,5	10000
Hierro	mg/Kg	1352.50	20.61	1.52	500	500000
Iterbio	mg/Kg	0.14	0.00	3.51	0,5	10000
Lantano	mg/Kg	3.59	0.09	2.44	0,5	10000
Litio	mg/Kg	0.96	0.07	7.36	0,5	10000
Lutencio	mg/Kg	0.01	0.01	66.67	0,5	10000
Magnesio	mg/Kg	113	3.59	3.19	100	200000
Manganeso	mg/Kg	65.59	1.94	2.96	0,1	10000
Mercurio	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0,1	10000
Molibdeno	mg/Kg	0.63	0.16	25.44	0,2	10000
Neodimo	mg/Kg	4.46	0.10	2.31	0,5	200000
Níquel	mg/Kg	3.28	0.19	5.67	0,1	10000
Niobio	mg/Kg	0.68	0.21	31.48	0,5	10000
Fósforo	mg/Kg	36.00	0.82	2.27	10	10000
Potasio	mg/Kg	36.00	0.04	0.10	100	200000
Praseodimio	mg/Kg	1.07	23.80	2.24	0,5	10000
Rubidio	mg/Kg	0.78	0.01	0.74	0,5	10000
Samario	mg/Kg	0.92	0.04	4.11	0,5	10000
Selenio	mg/Kg	0.67	0.04	6.67	1,0	1000
Sodio	mg/Kg	125.00	5.35	4.28	100	200000
Plata	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0,2	10000

Anexo 1. Promedio y desviación estándar de las concentraciones elementales de las muestras, junto al límite de detención del método utilizado (continuación...)

Plomo	mg/Kg	1.09	0.04	3.71	0,1	10000
Tantalio	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0,5	10000
Teluro	mg/Kg	0.10	0.02	17.52	0,5	10000
Talio	mg/Kg	0.01	0.01	40.00	0,5	10000
Torio	mg/Kg	0.60	0.06	9.62	0,5	10000
Tulio	mg/Kg	0.03	0.01	18.18	0,5	10000
Titanio	mg/Kg	806.78	29.63	3.67	1	10000
Wolframio	mg/Kg	0.01	0.02	200.00	0,5	10000
Uranio	mg/Kg	0.18	0.01	4.54	0,1	10000
Vanadio	mg/Kg	67.46	1.20	1.78	0,1	10000
Zinc	mg/Kg	15.59	0.33	2.09	0,2	10000

Anexo 2. Promedio y desviación estándar de las concentraciones elementales de las muestras, junto al límite de detención del método utilizado (metales preciosos)

Elemento	Unidad	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)	Límite de cuantificación (Rango bajo)	Límite de cuantificación (Rango alto)
Oro	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0.5	10000
Iridio	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0.5	10000
Osmio	mg/Kg	0.01	0.01	115.47	0.5	10000
Paladio	mg/Kg	0.00	0.01	200.00	0.5	10000
Platino	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0.5	10000
Renio	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0.5	10000
Rodio	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0.5	10000
Rutenio	mg/Kg	0.00	0.00	0.00	0.5	10000

Anexo 3. Promedio y desviación estándar de las concentraciones elementales de las muestras, junto al límite de detención del método utilizado (metales especiales)

Elemento	Unidad	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)	Límite de cuantificación (Rango bajo)	Límite de cuantificación (Rango alto)
Escandio	mg/kg	1.99	0.65	32.71	0.5	10000
Itrio	mg/kg	2.73	0.12	4.58	0.5	10000
Indio	mg/kg	0.01	0.01	66.67	0.5	10000
Terbio	mg/kg	0.11	0.01	7.42	0.5	10000
Bismuto	mg/kg	0.19	0.11	60.01	0.5	10000