



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES
ESCUELA DEL DOCTORADO EN CIENCIAS GEOLÓGICAS



“La geoquímica del Fe en sedimentos eólicos y cenizas volcánicas del sur de Sudamérica como contribución al estudio del ciclo del C en el océano”

Lic. Lucio E. Simonella

Director: Dr. Diego M. Gaiero

Co-Director: Dra. Miriam E. Palomeque

**Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra
(CICTERRA) CONICET - UNC**

Córdoba, Argentina

2013

A mis padres ...

Agradecimientos	I
Resumen	II
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1: INTRODUCCIÓN GENERAL	2
1.1 Introducción	2
1.2 Características biogeoquímicas del Fe presente en las aguas oceánicas.	9
1.3 Fuentes continentales de Fe.	13
1.4 Remediación del aumento de CO ₂ en la atmósfera vía fertilización oceánica con Fe.	15
Métodos de análisis de la solubilidad de Fe	16
1.5 Objetivos de la tesis	20
Capítulo 2: LAS FUENTES DE POLVO ATMOSFÉRICO EN EL SUR DE SUDAMÉRICA: CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS Y GEOMORFOLÓGICAS DE LA DIAGONAL ÁRIDA ENTRE LOS 20°S Y 53°S.	21
2.1 Patagonia.	24
2.2 Centro-Oeste de Argentina (CWA)	26
2.3 Puna-Altiplano	28
MATERIALES Y MÉTODOS	32
Capítulo 3: MATERIALES Y MÉTODOS	33
3.1 Muestreo de polvo atmosférico, sedimentos superficiales y cenizas volcánicas en la “diagonal árida” Sudamericana.	33
3.1.1 Muestreo de polvo atmosférico.	33
3.1.2 Muestreo de sedimentos superficiales.	37
3.1.3 Muestreo de cenizas volcánicas.	40
3.2 Caracterización Físico-Química de las muestras.	43
3.2.1 Procesamiento de las muestras.	44

3.2.2 Tamizado.	44
3.2.3 Distribución del tamaño de grano.	45
3.2.4 Caracterización magnética.	46
3.2.5 Análisis Microscópico.	49
3.2.6 Espectroscopía Mössbauer.	50
3.2.7 Difracción de Rayos X (DRX).	51
3.2.8 Caracterización química de las muestras.	54
3.2.9 Composición elemental total	55
3.2.10 Determinación de volátiles mediante la técnica de pérdida por ignición (LOI).	55
3.2.11 Mediciones de pH y conductividad en soluciones en contacto con Cenizas volcánicas.	58
3.3 Desarrollo e implementación de un sistemas en flujo continuo para el estudio de la solubilidad de Fe en materiales atmosféricos.	59
3.3.1 Selección de las muestras a utilizar para el experimento.	59
3.3.2 Determinación de Fe disponible. Aplicación del método estándar.	59
3.3.3 Determinación de Fe disponible. Método en flujo continuo.	60
3.3.3.1 Optimización de las variables utilizadas en el sistema de flujo continuo.	60
3.3.3.2 Procedimiento del método en flujo continuo.	63
3.3.4 Solubilidad del Fe en agua de mar.	64
3.4 Herramientas estadísticas.	64
3.4.1 Mínimos cuadrados parciales (PLS)	66

RESULTADOS 67

Capítulo 4: CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LAS MUESTRAS 68

4.1 Análisis del tamaño de partículas.	68
4.2 Composición mineralógica	72
4.3 Composición química total de sedimentos superficiales, polvo atmosférico y cenizas volcánicas.	78
4.4 Pérdida por Ignición	82
4.5 Características del magnetismo en muestras de cenizas volcánicas.	84
4.6 Especiación sólida de Fe en muestras de sedimentos superficiales y cenizas volcánicas (Espectroscopia Mössbauer, EM)	87

4.7 Extracción secuencial de Fe mediante flujo continuo (FC)	94
4.7.1 Importancia del uso de un sistema de flujo continuo (FC).	94
4.7.2 Variables a considerar en el desarrollo del método.	96
4.7.3 Reproducibilidad y robustez del método en Flujo Continuo	99
4.7.4 Validación del método en flujo continuo.	99
4.7.5 Comparación entre los resultados obtenidos en los diferentes pasos de extracción en ambas técnicas.	107
4.7.6 Cinética de disolución de Fe en flujo continuo.	108
4.7.7 Cinética de disolución de Fe en agua de mar.	115
4.8 Aplicación del análisis por componentes principales (PC) a las variables que caracterizan los sedimentos superficiales y las cenizas volcánicas.	118
4.8.1 Cenizas volcánicas (<63µm)	118
4.8.2 Sedimentos superficiales (fracción <63µm)	123
4.8.3 Determinación de Fe liberable en cenizas volcánicas usando un modelo PLS (mediante el uso de la química de elementos mayoritarios)	127

DISCUSIONES 130

Capítulo 5: INFLUENCIA QUE EJERCEN LAS VARIABLES FÍSICAS/QUÍMICAS/MINERALÓGICAS SOBRE LA SOLUBILIDAD DEL Fe EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES, CENIZAS VOLCÁNICAS Y POLVO ATMOSFÉRICO DEL SUR DE SUDAMÉRICA. 131

5.1 Caracterización de la liberación de Fe en sedimentos y cenizas volcánicas.	131
5.2 Características del control de la disolución de Fe en cenizas volcánicas.	134
5.2.1 Disolución de Fe usando agua dionizada.	135
5.2.2 Disolución de Fe usando HNO ₃ 1%	139
5.2.3 Disolución de Fe utilizando agua de mar.	142
5.3 Control de la disolución de Fe en sedimentos superficiales patagónicos.	145
5.3.1 El contenido total de Fe en sedimentos superficiales y su influencia sobre el índice de solubilidad del mismo.	145
5.3.1.1 Fe liberado en agua dionizada respecto al Fe total de la muestra.	146
5.3.1.2 Fe liberado en HNO ₃ 1% respecto al Fe total de las muestras	146
5.3.1.3 Fe liberado en HNO ₃ 10% respecto al Fe total	148

de las muestras	
5.3.2 El tamaño de grano de los sedimentos y su control sobre la liberación de Fe disponible.	150
5.3.3 La composición mineralógica de los sedimentos superficiales y su influencia sobre la liberación de Fe.	156
5.3.4 La composición mineralógica de los sedimentos superficiales y su influencia sobre la cinética de la liberación de Fe	167
5.4 Liberación del Fe en el polvo Atmosférico (PA)	169
CONCLUSIONES	175
Capítulo 6: CONCLUSIONES	176
BIBLIOGRAFIA	181
ANEXOS	210
Anexo I	211
Anexo II	214
Anexo III	229
Anexo IV	231
Anexo V	232
Anexo VI	235
Anexo VII	242

AGRADECIMIENTOS

Al recordar el tiempo transcurrido durante el cual realicé este trabajo no puedo dejar de pensar que sin lugar a duda, no podría haberlo realizado sin el apoyo de muchísimas personas quienes, de una manera u otra, hicieron que este camino sea más fácil de transitar.

Quisiera agradecer profundamente en primer lugar a mis padres Mónica y Lucio, porque sin el esfuerzo de ellos de toda la vida no podría haber llegado hasta aquí. A mis hermanas Amalia, Vanessa y Rosana quienes me apoyaron en todo momento. A mis sobrinos Bruno y Kimey cuya compañía me hacen la vida más linda.

A mis Directores, Miriam y Diego. Quienes armados de paciencia me guiaron y ordenaron mi enrevesada manera de ser. A Diego por darme la oportunidad de pasarme a un campo totalmente ajeno a lo que venía haciendo e introducirme al mundo de la ciencia de la tierra y además, por sus charlas siempre constructivas. A Miriam, a quien llegue a considerar una amiga, un agradecimiento especial puesto que aparte de todo lo académico siempre me enseñó el lado humano de la vida en el ámbito científico, con una generosidad y constante apoyo inigualables. Fue un privilegio trabajar con ustedes!!!

A todas mis amistades que me alentaron en las malas y festejaron mis conquistas, a aquellas personas que lo han hecho en algún momento y las que siguen haciendolo como Jorge Duckwen, Lucas Perero, Fausto Comba, Andrés Colombo, Nadia Gonzalo. A mis compañeros de la carrera de Química, Lucas, Tomas, Luciano, Esteban, Ana, Coti, Vani, Nati, Ruth y Jor; y a toda mis compañeros de Futbol, de Anticresis FC y el equipo de Geo. quienes me permitieron tener esos cables a tierra hermosos como una buena juntada para diversión o el poder jugar el deporte que amo.

A todos los miembros del CIGeS por todos los momentos compartidos, Pedro, Jorge, Pancho por los consejos, Lucia, Tefi y Vere siempre apoyándome y siempre dispuesta a ayudarme. Por hacerme sentir de mi estadía entre los geólogos como uno más de ustedes y siempre mantener un excelente ámbito de trabajo.

A los integrantes de Panashop quienes me ayudaron esta última etapa a poder terminar mi tesis.

A todos los que colaboraron directamente con esta tesis,

A la Dra. Estibaliz de la universidad de Bilbao quien me ayudó en mis primeros pasos en el uso de la técnica Mossbauer. Al Grupo del Centro de Investigaciones en ciencias de la tierra CICTERRA y el Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer y Magnetismo (LAEMM), pertenecientes al Instituto de Física de La Plata (IFLP) en especial a la Dra. Luciana Monte, Dra. Judith Desimoni, quien lamentablemente ya no está entre nosotros, y al Dr. Mercader quienes me asistieron con los estudios de Mossbauer y magnetismo.

Al Dr. Colombo, por su apoyo incondicional y por haberme ayudado en las determinaciones por DRX.

Al Dr. Peter Croot por las mediciones de Fe en agua de mar.

Quiero agradecer a las instituciones participantes de este trabajo, apoyo sin el cual no podría haberse realizado mi labor:

A FONCyT por el financiamiento mediante Beca tipo I (período 2007-2010). A CONICET, por el financiamiento mediante Beca tipo II (período 2010-2012).

Además, agradezco a los siguientes subsidios, sin los cuales no podría haberse realizado este trabajo:

2008-2010 "": El polvo atmosférico generado en el sur de Sudamérica y su efecto sobre la productividad del Océano Austral: implicancias actuales y pasadas en el ciclo regional del carbono." PICT-RAICES 2006 Nº 625. Director: Diego M. Gaiero.

2010-2011 SECyT/UN de Córdoba. Generación y transporte del material eólico producido en la región árida Sudamericana; trazabilidad de las fuentes y evaluación de su potencial de fertilización en el Océano Austral.

2009-2011.PIP 112-200801-00808. Paleocirculación atmosférica y variabilidad hidroclimática desde el Último Máximo Glacial en la región Centro-Sur de Argentina (Programa PALEO-PAMPAS).

Finalmente a la población argentina que a través de mis becas FONCyT y CONICET me permitieron realizar este Doctorado.

Resumen

El crecimiento del fitoplancton marino depende en gran medida de la presencia del Fe para fijar el carbono fotosintético, lo que hace que este metal traza se constituya en un nutriente esencial y limitante de la proliferación planctónica en la superficie del océano. De esta manera se estima que el Fe juega un rol importante controlando el ciclo del carbono a través del fitoplancton y por lo tanto podría haber modulado el clima global en el pasado y podría modificar la actual productividad oceánica (Boyd et al., 2000; Coale et al., 1996; Martin and Fitzwater, 1988).

Experimentos de fertilización con Fe han demostrado que las comunidades de fitoplancton responden rápidamente a los impulsos de Fe introducido y se ha planteado la hipótesis de que el clima del planeta puede estar influenciada por los cambios en la entrada de Fe al océano.

El transporte atmosférico de polvo mineral y la posterior deposición en la superficie del océano es una importante vía de entrada de Fe. El polvo mineral se compone de ~3,5% de Fe y por lo tanto las regiones oceánicas que están a favor del viento de las regiones de origen del polvo mineral puede potencialmente recibir grandes cantidades de Fe biodisponible, dependiendo de la fracción que se solubilice en agua de mar. Comprender el papel del Fe proveniente del polvo atmosférico en el ciclo Fe marino plantea la pregunta, ¿cuál es el porcentaje de solubilidad de aerosol Fe?

Para contestar esta pregunta se plantearon los siguientes objetivos:

- a) Caracterizar físico/química/mineralógicamente muestras de sedimentos superficiales, cenizas volcánicas y polvo atmosférico representantes de las regiones áridas del sur de Sudamérica.
- b) Desarrollar y validar un método analítico que permita estudiar la cinética de disolución de Fe no residual y fácilmente extraíble a partir de los materiales arriba descritos, para contribuir a la validación de modelos atmosféricos que caracterizan el aporte de nutrientes hacia los ambientes oceánicos.
- c) Entender la influencia que ejercen las variables físico/química/mineralógicas sobre la especiación y la concentración de Fe en sedimentos superficiales, cenizas volcánicas y polvo atmosférico del sur de Sudamérica.

De los cuales se concluyó que el método de flujo continuo desarrollado en esta tesis se puede utilizar para la normalización de los estudios de solubilidad de Fe en polvo atmosférico. El método fue probado con éxito utilizando ~ 5 mg de muestras de suelos superficiales de distintos sectores geográficos y se validó para ser utilizado con

confianza en muestras de polvo atmosférico y cenizas volcánicas reales. Este método intenta imitar el mecanismo de disolución de Fe mediante el procesamiento atmosférico que ocurre durante el transporte en la atmósfera entre sedimentos eólicos y cenizas volcánicas previo al contacto de las partículas con aguas oceánicas. Las principales ventajas de este método son la capacidad de realizar los estudios de disolución de metales con una pequeña cantidad de muestras (e.g., muestras reales de polvo atmosférico y cenizas volcánicas), la alta reproducibilidad de las medidas, la ausencia de propagación de errores gracias a la automatización del sistema, la eliminación de los problemas de re-adsorción de los analitos y la obtención de datos de cinética de disolución en tiempo casi real. Todo esto consumiendo menos reactivos y tiempo comparado a otros métodos.

Los rangos de solubilidad de Fe establecidos en esta Tesis para las muestras del Sur de Sudamérica se muestran en la Tabla.

Tabla: Rango de disolución de Fe en los diferentes medios de extracción.

	Fe _{ad} % (<63 μm)	Fe _{an1} % (<63 μm)	Fe _{ad} % (<11 μm)	Fe _{an1} % (<11 μm)	Fe ^{**} % _{am}
Sedimentos Superficiales	0,01-0,20	0,72-7,56*	0,02-0,31	1,11-8,65*	na
Cenizas Volcánicas	0,01-0,22	0,30-7,96	0,05-0,30	2,29-17,16	0,01-0,25
Polvo atmosférico (total)	0,03-0,07	3,95-8,59	na	na	0,01-0,03

* Excluyendo la muestra SAB1 que libera en este medio 21 y 19% (fracciones <63 μm y <11 μm respectivamente).

**Porcentaje calculado usando el promedio de contenido de Fe total para cada estación de muestreo.

Se observó que las altas solubilidades de Fe en sedimentos superficiales en medio ácido se encontraría asociadas a la presencia de minerales secundarios como halita, yeso y principalmente carbonatos. Encontrando también que velocidades lentas de disolución de Fe se deben a altos contenidos de carbonatos en las muestras.

Por otro lado, se pudo establecer que tanto los contenidos de arcillas como el tamaño de partícula en las muestras de sedimentos superficiales serían las variables que en conjunto explicaría el comportamiento de la liberación de Fe en las muestras de la Patagonia y del centro-oeste Argentino. Se concluye que este comportamiento estaría asociado a la liberación de Fe presente en fases de Fe amorfo generado en el procesos de meteorización química y depositado en la superficie de las arcillas más que a una liberación de Fe presente en la estructura cristalina de estos minerales.

A diferencia de los sedimentos superficiales, las cenizas volcánicas mostraron una dependencia clara entre su composición química y la liberación del Fe. Así, cenizas volcánicas con composición del tipo traqui-andesíticas (e.g., Hudson) liberan mayor cantidad de Fe usando agua desionizada debido al alto contenido de ácidos adsorbidos sobre la superficie de sus partículas (e.g., HF). Asimismo, se constató que este tipo de material volcánico libera relativamente menos Fe disponible en contacto con el agua de mar, como consecuencia del carácter amortiguador de este medio impidiendo el ataque ácido sobre los minerales (e.g. plagioclasas) y el vidrio volcánico. En el otro

extremo las muestras de tipo riolíticas (e.g., Chaitén) presentaron una granulometría relativamente más fina propia típica de erupciones ácidas. Estas partículas finas al tener mayor área superficial permiten la presencia de sales de Fe mayoritariamente alojado en su superficie que son fácilmente solubles en agua de mar. Asimismo, se pudo demostrar que existe una marcada relación entre la cantidad de Fe liberado con un aumento de la proporción de Fe (II) total, ratificando lo expuesto por otros autores que indican que la solubilidad de este catión es mayor, facilitando una mayor disponibilidad en ambientes acuáticos. También se observó que el contenido de vidrios volcánicos y su tamaño tienen una correlación inversa con la liberación de Fe en medio ácido.

En relación al polvo atmosférico, estudios previos mostraron que el pH de la fase acuosa en la que se podría transportar el polvo atmosférico gobernaría la disolución del Fe. Los resultados obtenidos en este trabajo ratifican esto y concluyen que sumado a esta característica existe una relación entre la liberación del Fe con el tamaño de grano y la cantidad de mineral arcillas del polvo atmosférico, similar a lo observado en el estudio de los sedimentos superficiales. Además, el poco tiempo de transporte atmosférico genera que la cantidad de Fe liberado no sea notablemente superior a lo encontrado para los sedimentos superficiales.

INTRODUCCIÓN

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Introducción

Los registros marinos y glaciales indican que durante los últimos 800.000 años el clima de la Tierra estuvo fuertemente regulado por una ciclicidad de 100.000 años, que dio lugar a los períodos glaciales/interglaciales. Estos ciclos involucran a todo el sistema Tierra, no sólo en la reorganización de los casquetes de hielo, sino también del sistema océano-atmósfera, el océano profundo y su interface sedimentaria, la química de los océanos, el ciclo del carbono, los ecosistemas terrestres y marinos, entre otros. Estas fluctuaciones, claramente registradas en los testigos de hielo (Thompson et al., 2000; EPICA Community Membres, 2006), indican una gran variabilidad en el flujo pasado del polvo atmosférico, remarcando su relevante participación como forzante del sistema climático.

El polvo atmosférico generado en los continentes y su importancia como mecanismo de retroalimentación del clima, es una variable bastante desconocida y en gran parte ignorada debido a la falta de datos sobre el mismo (Andreae, 1996). Se estima que los aerosoles atmosféricos pueden tener un impacto significativo en el sistema climático global debido a cambios en el balance energético solar y en la radiación térmica que ellos producen (IPCC, 2001). Sin embargo, la idea sobre una importante disminución del CO₂ atmosférico durante los últimos ciclos glaciales (Kumar et al., 1995; Ridgwell y Watson, 2002) por incremento de la productividad de los océanos asociada a una mayor deposición de Fe aportado por material eólico (“hipótesis del Fe”; Martin, (1990) ha recibido especial atención en las últimas décadas (Martin y Fitzwater, 1988; Watson et al., 2000; Latimer y Filippelli, 2001; Maher y Dennis, 2001; Röthlisberger et al., 2004; Gaspari et al., 2006; Maher et al., 2010).

Un pre-requisito para evaluar los efectos y la interacción del polvo atmosférico (PA) con el clima es la cuantificación de los flujos atmosféricos globales y, aunque esta cuantificación puede ser inferida a través de mediciones satelitales, las mismas son sólo cualitativas (King et al., 1999). Si bien los índices de deposición de PA durante el pasado pueden ser inferidos a partir de registros sedimentológicos, la cobertura

espacial de éstos no es suficiente para documentar todos los aspectos del ciclo global. Es por eso que la importancia del ciclo global suele ser estimada sobre la base de modelos que predicen la emisión de PA, su transporte en la atmósfera y su deposición, por lo cual es importante que los mismos sean validados con información obtenida *in situ* (Tegen, 2003).

La mayoría de los estudios acerca del transporte atmosférico de polvo han sido dedicados al Sahara y su transporte de largo alcance hacia América Central y del Norte (e.g., Toon, 2003). Es por ello que el conocimiento que se tiene acerca de la actividad de PA en el Océano Austral (OA) está basado en modelos desarrollados para el Hemisferio Norte debido a la ausencia de estudios en áreas desérticas del Hemisferio Sur (HS). Esto se debe básicamente a que las estimaciones satelitales de numerosos estudios (Ginoux et al., 2001; Luo et al., 2003; Tegen et al., 2004) indican para el Hemisferio Sur una baja producción de PA originado a partir de pequeñas fuentes en Argentina, Australia y Sudáfrica (Prospero et al., 2002; Li et al., 2010). Esta escasa producción es también indicada por estudios que utilizan Al disuelto en el océano como proxy de la concentración de polvo (Measures y Vink, 2000) y coinciden con estudios realizados en testigos extraídos del fondo oceánico (Rea, 1994). Sin embargo, la escasez de mediciones *in situ* y el desconocimiento de sus características texturales, ópticas y químicas han llevado a concluir que las simulaciones de estos modelos son imprecisas para el HS (Maher y Dennis, 2001; Ridgwell y Watson, 2002). Es por esto que el impacto de la introducción de Fe proveniente de los desiertos del hemisferio sur sobre la producción primaria del OA no está bien definido dentro del contexto global.

En consecuencia, en las últimas décadas ha crecido el interés por conocer el ciclo biogeoquímico del hierro. Este es el elemento más abundante en el planeta Tierra, y el cuarto más abundante en la corteza terrestre (3,5 %)(Taylor, S. R. y McLennan, 1985). El Fe posee un amplio número de estados de oxidación que van desde -2 a +6, siendo los más comunes el Fe(II) -ferroso y el Fe(III) -férico; la transformaciones de un estado de oxidación a otro involucra energías que son ampliamente utilizadas por los sistemas biológicos interviniendo, por ejemplo, como co-factor en muchos sistemas enzimáticos de organismos fotosintéticos marinos jugando un papel fundamental en los procesos de fotosíntesis (Sunda y Huntsman,

1995) y en la respiración y la fijación de nitrógeno (Falkowski et al., 1998; Morel y Price, 2003).

El crecimiento del fitoplancton marino (e.g., bacterias, algas) depende en gran medida de la presencia del Fe para fijar el carbono fotosintético en una relación de 1×10^5 C/Fe, lo que hace que este metal traza se constituya en un nutriente esencial y limitante de la proliferación planctónica en la superficie del océano. Así, se estima que el Fe juega un rol importante controlando el ciclo del carbono a través del fitoplancton y por lo tanto podría haber modulado el clima global en el pasado y podría modificar la actual productividad oceánica (Martin y Fitzwater, 1988; Coale et al., 1996; Boyd et al., 2000).

Hace más de cien años, Arrhenius (1896) proponía la idea de que el océano podría jugar un papel importante en la captura de CO₂ derivado de la quema de combustibles fósiles. En la actualidad sabemos que existen dos procesos importantes capaces de inmovilizar el CO₂ atmosférico en el sistema tierra: el transporte de CO₂ disuelto desde aguas superficiales hacia el fondo del mar y la asimilación de carbono inorgánico a través del plancton vegetal. En el caso del plancton vegetal, un aspecto importante a considerar es que aunque estos organismos constituyen menos del uno por ciento de la biomasa global son responsables, en ambientes acuáticos (principalmente en el océano), de casi la mitad de la fotosíntesis en la tierra (Chisholm, 2000). La productividad primaria (i.e., actividad fotosintética de algas microscópicas) está limitada por la disponibilidad de macro nutrientes tales como nitratos y fosfatos. Así, en regiones de aguas superficiales donde las concentraciones de nutrientes son elevadas, la concentración de clorofila también será elevada. Sin embargo, existen regiones con características diferentes donde la relación entre nutrientes disponibles y clorofila no es directa. Estas regiones son sistemas oceánicos con abundante concentración de nitratos y escasa clorofila (en adelante, HNLC, del inglés *High Nitrate Low Chlorophyll*) representando ~30% de la superficie terrestre ocupada por mares del océano global siendo las áreas oceánicas mejor estudiadas debido a la intrigante paradoja que las define (Figura 1.1). Por lo anterior es inevitable preguntarnos ¿qué está limitando la productividad primaria de estas regiones oceánicas?

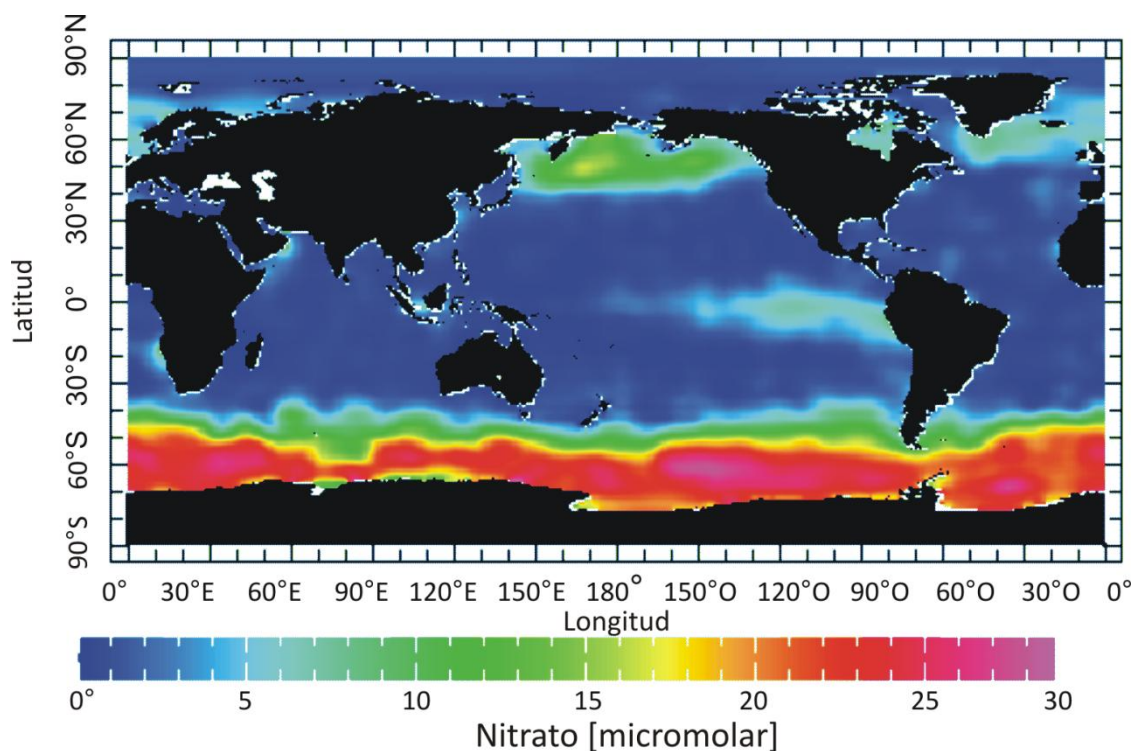


Figura 1.1: Concentración oceánica de NO_3^- en el océano global. Se representan las regiones HNLC en colores brillantes (datos de “the World Ocean Atlas” 1994).

Una de las explicaciones a este fenómeno es conocida como la “hipótesis del hierro”, enunciada por Martin (1990), quién propuso que *un incremento en las contribuciones de hierro asociado a un mayor flujo de polvo atmosférico hacia regiones oceánicas con características HNLC, podría ser el mecanismo por el cual se puede estimular la productividad primaria oceánica. Además, este fenómeno tendría la capacidad de consumir CO_2 atmosférico, reduciendo la temperatura atmosférica y promoviendo cambios climáticos globales de envergadura.* Martin sustentó su hipótesis vinculando hallazgos contemporáneos de la limitación en las tasas de crecimiento de fitoplancton por la falta de suministro de hierro (en 3 grandes regiones oceánicas) con variaciones en el suministro de polvo, anti-correlacionados con los cambios en el CO_2 atmosférico, encontrados en registros geológicos (i.e., testigos de hielo de Vostock y Domo C Antártida) correspondiente al último máximo glacial (Figura 1.2). Lamentablemente, este visionario hombre falleció antes de que se llevara a cabo la comprobación de su hipótesis en aguas del Pacífico ecuatorial (Martin et al., 1994). En este experimento se introdujo Fe disuelto a la superficie del océano y efectivamente se provocó un florecimiento masivo de grandes diatomeas,

desencadenando una disminución en la cantidad de CO₂ atmosférico (Martin et al., 1994).

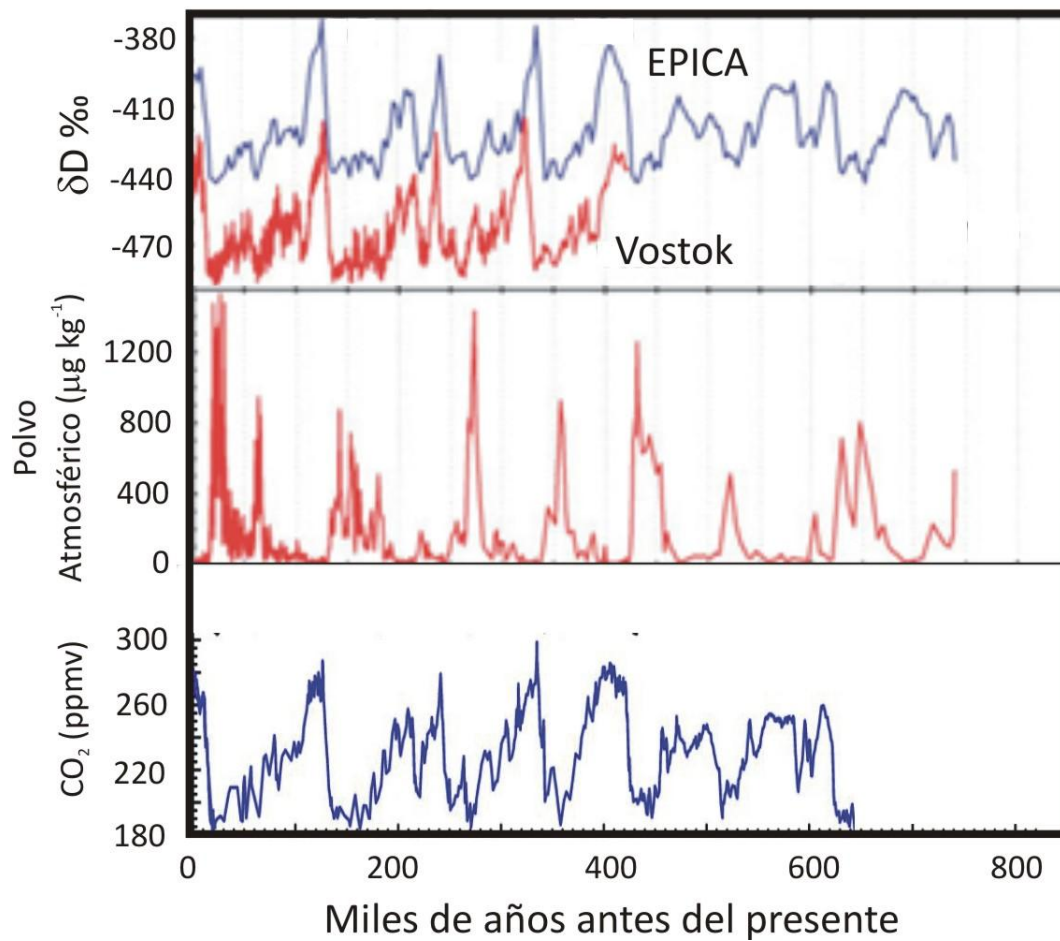


Figura 1.2: Variabilidad de δD (temperatura), concentración de CO₂ y de polvo atmosférico en testigos de hielo de las estaciones científicas Vostok y Dome C (EPICA) de la Antártida para los últimos 700.000 años. Los datos proceden del análisis de las sucesivas capas de hielo depositadas a lo largo de los últimos ciclos glaciares. Las épocas más frías se corresponden con un aumento de la concentración de polvo atmosférico y una disminución en la concentración de CO₂ atmosférico.

Actualmente un hallazgo que fortalece esta hipótesis (Ziegler et al., 2013) se sustenta en la relación encontrada entre las oscilaciones a escala de milenios en el gradiente del isótopo $\delta^{13}C$ encontrado en foraminíferos bentónicos y planctónicos. Con el uso de estos foraminíferos se reconstruyó el gradiente de este isótopo entre la superficie y las profundidades de las aguas oceánicas encontrándose una correspondencia con los cambios en el flujo de PA y de concentraciones de CO₂ atmosféricos reportados de los testigos de hielo Antárticos.

Otras experiencias a escala mesoscópicas (orden de 10 a 1000 Km²) (Martin et al., 1994; Boyd et al., 2000; Bowie et al., 2004; Tsumune et al., 2005; Baker, French, et al., 2006; Blain et al., 2007), ratificaron la dependencia con Fe que tienen estos sistemas HNLC. En estos experimentos se observó que cualquier proceso que pueda alterar el aporte promedio de Fe a estas regiones puede jugar un papel crucial en la captura de C pudiendo inclusive afectar el balance del C mundial. La producción primaria promedio en las regiones HNLC se encuentra cerca de 140 g C m⁻²año⁻¹ (McDonald et al., 1999; Wong et al., 2002) cubriendo un área promedio de 35x10¹² m² (Watson, 2001). Por lo tanto con el actual aporte de Fe atmosférico mundial estas aguas contribuyen aproximadamente con el 10% de la fotosíntesis global (Fung et al., 2000; Moore et al., 2002). Sin embargo, experimentos realizados en mediana escala demostraron que con un incremento del abastecimiento de Fe, el promedio de la productividad primaria de las aguas HNLC podría incrementarse al menos a 420 g C m²año⁻¹ (Boyd et al., 2000) secuestrando 16 Gt C año⁻¹, lo que equivaldría a un aumento de más del 25% del aporte de estas regiones a la productividad primaria global del océano (Fung et al., 2000; Moore et al., 2002). Aunque estas estimaciones son quizás especulativas (ya que el incremento en el aporte de Fe a las regiones HNLC genera un rápido crecimiento del fitoplancton pudiendo eliminar el exceso de nutrientes), esto sirve como ejemplo ilustrativo que resalta la importancia del Fe en la captura indirecta del C atmosférico.

Específicamente las regiones oceánicas del tipo HNLC mas importantes identificadas son el Océano Austral, el noreste del océano Pacífico y el Pacífico Ecuatorial (Coale et al., 1996; Boyd et al., 2000, 2007). En particular, el Océano Austral ocupa el 20% de los océanos del mundo y es por lo tanto la región HNLC de mayor extensión pudiendo cumplir un papel primordial en la redistribución del CO₂ entre el reservorio atmósfera y el reservorio océano. (Watson, 2001).

Cabe destacar que además del efecto sobre el clima global que podría provocar el ingreso de PA al océano *vía* fertilización con Fe, se ha demostrado que la presencia de polvo atmosférico en la atmósfera tiene influencias directas e indirectas sobre el clima global a partir de la existencia de diferentes mecanismos químicos y físicos (Arimoto, 2001). Por ejemplo, la capacidad de las partículas eólicas para reflejar y

absorber la radiación ultravioleta, visible e infrarroja, modifican las propiedades ópticas y radiativas de la atmósfera. La medida con la cual un agente determinado altera el balance de energía del sistema Tierra-atmósfera es conocida como forzante radiativo (*radiative forcing*)(Houghton et al., 2001). Actualmente, se sabe que en función de las propiedades ópticas que tienen las partículas (dependiendo de su mineralogía, tamaño, etc.) su influencia puede ser positiva o negativa en relación a producir calentamiento o enfriamiento de la atmosfera (Idso et al., 1981; Claquin et al., 1999; Hamonou et al., 1999; Harrison et al., 2001; Knorr et al., 2001; Robertson et al., 2001; Sokolik et al., 2001). Brooks (2000), observó que el incremento de polvo sobre el Norte de África provoca simultáneamente un calentamiento de la troposfera y un enfriamiento de la superficie. La disminución resultante en el gradiente de temperatura reduce la convección y las precipitaciones. Asimismo, debilita el contraste térmico y de presión atmosférica entre continente y océano, lo cual refuerza la disminución de las precipitaciones. Ambos mecanismos inducen a una mayor aridez continental y el consiguiente aumento de polvo en la atmósfera, cerrando así un ciclo que se retroalimenta fácilmente (Martin et al., 1994; Edwards y Sedwick, 2001; Kim y Church, 2001).

Existen incertezas acerca del rol que juega el Fe presente en el polvo atmosférico en términos de su interacción con la energía radiante (Sokolik et al., 2001; Kaufman, 2005). Si bien son reconocidos los efectos físicos del polvo atmosférico sobre el clima global, en este trabajo se adoptó un enfoque dirigido a caracterizar el Fe presente en el polvo atmosférico del sur de Sudamérica (SSA) para que en futuros trabajos se pueda usar esta información para establecer las posibles consecuencias biogeoquímicas que pueden tener adiciones episódicas de hierro atmosférico continental en las aguas del océano Atlántico Sur y Océano Austral. A los fines de esta tesis una observación importante es que las partículas eólicas también influyen indirectamente en el cambio climático a través de reacciones químicas con oxidantes y compuestos de nitrógeno y de azufre presentes en la atmósfera. El polvo mineral puede reaccionar tanto con compuestos de nitrógeno (NO_2 y HNO_3), como de azufre (SO_2), modificando el ciclo de estos elementos (Harrison et al., 2001), la acidez de la atmósfera y el pH de las precipitaciones (Loye-Pilot et al., 1986; Guerzoni et al., 1997;

Avila y Rodà, 2002). Estos aspectos deben ser tenidos en cuenta al momento de evaluar la disolución del Fe asociados a polvo atmosférico en la atmósfera.

1.2 Características biogeoquímicas del Fe presente en las aguas oceánicas.

La solubilidad del Fe transportado en PA es aún un tema sin resolver en el estudio del ciclo marino del Fe. Dado el importante número de relaciones que se establecen entre las concentraciones de Fe disponibles y el crecimiento del fitoplancton y por ende del ciclo global del carbono, es de capital importancia el estudio exhaustivo de las fases portadoras de Fe biodisponible en los aerosoles atmosféricos (e.g., Shi et al., 2012).

Es por esto que los primeros estudios se han focalizado en entender las diferentes maneras en las que se puede encontrar el Fe en la columna de agua marina. Las dos formas más comúnmente descritas son, como Fe particulado (Fe_p) (de origen biogénico y litogénico), definido operacionalmente como Fe retenido por un filtro de $0,4 \mu m$ y como Fe disuelto (Fe_d), la parte del Fe que pasa a través del filtro (Measures et al., 2008). Trabajos recientes han llegado a reconocer la importancia del Fe "soluble" (Fe_s) y del Fe coloidal (Fe_c) (Bergquist et al., 2007). Estas fracciones se describen como la porción de Fe que pasa a través de un filtro de $0,022 \mu m$ y aquel Fe que es retenido entre la porción Fe_d y la porción Fe_s (tamaño $>0,02 \mu m$ y $<0,4 \mu m$) respectivamente.

Numerosas investigaciones se han llevado a cabo para caracterizar el conjunto de especies de Fe disueltas en el océano y cuantificar las fuentes y sumideros de Fe en el sistema marino. Así, se determinó que la mayor parte del Fe entra en el océano a través de cinco procesos; (1) deposición de polvo atmosférico, (2) transporte a través de los ríos, (3) removilización de la plataforma continental más somera, (4) emisiones hidrotermales y, (5) aporte glacial. En contraposición, los sumideros de Fe son principalmente biológicos como se evidencia en los perfiles en profundidad en aguas del océano cuando se comparan algunos nutrientes y la concentración de Fe disuelto. El Fe es rápidamente reciclado por la biota en la superficie oceánica y a esto se lo denomina "Ferrous Wheel" (Boyd y Ellwood, 2010).

Las fuentes más importantes son aquellas que proveen mayor cantidad de Fe en forma disuelta. Este tipo de Fe es provisto solo a través de las emisiones hidrotermales y en forma de solutos desde las aguas de los ríos. Estas fuentes son significativamente menos importantes en comparación con las formas particuladas de Fe. Por ejemplo en ríos, la descarga global de Fe disuelto es aproximadamente tres órdenes de magnitud menor que la cantidad de hierro transportada por los sedimentos suspendidos, glaciares o el polvo atmosférico (Poulton, 2002). Además una porción del Fe disuelto transportado por los ríos es perdido por intercambio con los sedimentos y por lo tanto el aporte a los océanos es aún menor (Boyle et al., 1977).

La escasez de Fe biodisponible en el agua de mar es el resultado de una serie de factores que trabajan en forma opuesta. Por un lado existen procesos que mantienen el Fe en la solución frente a otros procesos que mediante la aglutinación de las partículas, causan su precipitación e incorporación en los sedimentos oceánicos removiéndolos de la solución.

El Fe existe en el medio marino en uno de los dos estados de oxidación, Fe (II) o Fe (III) (Waite y Morel, 1984). El Fe (II) se disuelve fácilmente en agua de mar y probablemente es biodisponible al fitoplancton marino. A su vez, el Fe (II) forma complejos más débiles que el Fe (III) y al ser termodinámicamente inestable se oxida a Fe (III) en cuestión de segundos a minutos. Así, en ambientes oxigenados inorgánicos (e.g., ambientes marinos, pH = 8), la especiación del Fe está dominada por la termodinámica donde es más estable el Fe (III) formando la especie Fe (OH)₃ insoluble.

Mientras que el Fe soluble es el más biodisponible, se ha sugerido que el Fe particulado o en fase coloidal no tiene una buena biodisponibilidad (Rich y Morel, 1990). Trabajos recientes han demostrado que la fracción de Fe_c representa en gran medida el conjunto de Fe_d en solución (Jickells y Spokes, 2001; Wu et al., 2001; Bergquist et al., 2007), limitando aún más la fracción de Fe biodisponible. Esto ha sido demostrado en estudios que encuentran menores tasas de crecimiento de plancton con altas concentraciones de Fe_c respecto a los casos en que el Fe se encuentra mayoritariamente en forma disuelta (Barbeau et al., 1996; Nodwell y Price, 2001; Chen y Siefert, 2003).

El ingreso de PA al océano provee Fe asociado a sedimentos continentales que se encuentra fundamentalmente en minerales de arcillas y como oxi-hidróxidos de hierro. La solubilidad de estos minerales depende fuertemente del pH; para los óxidos de Fe (III) es menor a $\text{pH} \sim 8$, que es similar al pH de las aguas oceánicas (Stumm y Morgan, 1981). Además de tener una baja solubilidad en el agua de mar, la velocidad de disolución de los minerales de Fe (III) es extremadamente baja (Jickells y Spokes, 2001). Esto promueve la pregunta acerca de como los organismos que usan el hierro en su metabolismo acceden al hierro disuelto en el océano.

Mientras que los complejos de hidróxido de Fe dominan la especiación inorgánica de Fe (III), la formación de complejos con ligandos orgánicos también es importante (Byrne y Kester, 1976a, 1976b, 1978; Gledhill y Van Den Berg, 1994; Millero et al., 1995; Van Den Berg, 1995; Wu y Luther, 1995; Kuma et al., 1996; Johnson et al., 1997; Witter et al., 2000). El Fe (III) disuelto es eliminado de la columna de agua por adsorción a partículas, pero se estima que hasta un 99% del Fe (III) disuelto ($< 0.4 \mu\text{m}$) puede estar unido a ligandos que forman fuertes complejos y mantienen el Fe en solución (Gledhill y Van Den Berg, 1994; Rue y Bruland, 1995; Wu y Luther, 1995). Parte del Fe es complejado por compuestos orgánicos microbianos llamados sideróforos, los cuales preferentemente unen átomos de Fe y lo mantienen en solución, previniendo que este precipite como fase mineral. Los mecanismos por los cuales el fitoplancton adquiere Fe a través de ligandos orgánicos es actualmente un área de investigación activa.

También se ha sugerido que los procesos atmosféricos pueden transformar Fe derivado de suelos que contienen especies oxi-hidróxidos en compuestos más solubles (Shi et al., 2009). Por lo tanto una idea común en la comunidad científica es que el Fe asociado al polvo mineral no es fácilmente biodisponible en el océano sino que debe ser previamente movilizado en la atmosfera durante su transporte (Fung et al., 2000; Jickells y Spokes, 2001; Moore et al., 2002; Gao, 2003; Mahowald et al., 2005).

Los cálculos basados en estimaciones del ingreso total de Fe atmosférico asociado a partículas continentales en comparación con el inventario total de Fe oceánico, indican que en promedio la solubilidad de este elemento es de alrededor de

1 a 2% (Jickells y Spokes, 2001). Sin embargo, las estimaciones de solubilidad de Fe asociado a PA basadas en trabajos experimentales de pequeña escala, muestran un rango de solubilidad amplio entre 0,001 y 80% (Jickells y Spokes, 2001; Mahowald et al., 2005). Además, se observó que la solubilidad del Fe es mayor en materiales atmosféricos colectados en zonas marinas remotas en comparación con los colectados cerca de las aéreas fuente (Hand et al., 2004; Baker et al., 2006) o en las propias fuentes (G. Zhuang et al., 1992). Nuevamente, esto sugiere que el procesamiento atmosférico puede aumentar la solubilidad de Fe durante el transporte del polvo atmosférico (Mahowald et al., 2005; Baker y Croot, 2010).

La solubilidad del Fe atmosférico en agua de mar es controlada por una serie de interacciones complejas tanto en la atmósfera como en el océano. Los factores que participan para que esto ocurra son: fuente/mineralogía del PA (Spokes et al., 1994; Baker et al., 2006; Sedwick et al., 2007; Cwiertny et al., 2008; Journet et al., 2008; Trapp et al., 2010), química atmosférica/procesamiento fotoquímico (ej. Pehkonen et al., 1993; Zhu et al., 1993; Spokes et al., 1994, 1996; Desboeufs et al., 1999; Mackie, 2005), el tamaño de las partículas del PA (Siefert et al., 1999; Johansen et al., 2000; Chen y Siefert, 2004; Baker et al., 2006), las concentraciones de Fe disuelta en el agua de mar (Liu y Millero, 2002), características de los ligando que se unen al Fe en el agua de mar (Gledhill y Van Den Berg, 1994; Rue y Bruland, 1995; Croot y Johansson, 2000), la concentración de polvo en la fase acuosa (G.S. Zhuang et al., 1992; Spokes y Jickells, 1995; Spokes et al., 1996; Bonnet y Guieu, 2004; Mackie, 2005) y las influencias biológicas de las bacterias y los efectos del crecimiento del fitoplancton (Barbeau et al., 1996; Kustka et al., 2005; Marshall et al., 2005; Rose et al., 2005).

Las variaciones encontradas en la solubilidad pueden atribuirse a que el flujo de Fe biodisponible aportado por el PA a la superficie del océano es controlado no sólo por procesos atmosféricos que pueden cambiar su naturaleza química y física, sino también por la naturaleza del PA en las fuentes de emisión (Shi et al., 2009). El PA suele contener una mezcla de varios minerales de Fe como ferrihidrita y Fe pobremente cristalino, hematita (α -Fe₂O₃), goetita (α -FeOOH) (Arimoto et al., 2002; Lafon et al., 2004, 2006; Shen et al., 2006; Formenti et al., 2008; Shi et al., 2009), magnetita (Lázaro et al., 2008) y minerales de arcilla como illita, caolinita, capas mixtas

illita-esmectita y esmectita, (Avila et al., 1997; Shi et al., 2005). En condiciones de pH atmosféricos normales, la solubilidad aparente de Fe en sedimentos que contienen minerales como hematita, goetita y arcillas (e.g., illita y esmectita), muestran que estas últimas tienen mayor solubilidad. Como resultado de esto, se considera que son fundamentalmente los minerales de arcilla los que controlan la liberación de Fe en el polvo atmosférico (Journet et al., 2008).

1.3 Fuentes continentales de Fe.

En la actualidad la contribución relativa de las diversas fuentes continentales de Fe ha sido difícil de cuantificar. Mientras el Fe derivado de ríos es quizás la fuente que más significativamente aporta este elemento a las aguas costeras, los aportes a través de la atmósfera a partir de la deflación de partículas de suelo o la movilización de cenizas volcánicas son la principal vía de entrada de Fe en zonas oceánicas alejadas de los continentes (Jickells et al., 2005; Moore y Braucher, 2008; Duggen et al., 2010). A estas fuentes deben sumarse nanopartículas de oxi-hidróxido de hierro derivadas de glaciares (Raiswell et al., 2006), las unidas a iceberg, el ingreso de Fe por procesos de difusión a partir de sedimentos anóxicos y el ingreso de Fe vinculado a la actividad hidrotermal en las profundidades del océano (ver Tabla 1.1).

Tabla 1.1: Principales fuentes de Fe hacia el Océano Mundial

Partículas ricas en Fe provenientes de deposiciones de polvo	Duce y Tindale 1991
Aporte oceánico lateral	Nishioka et al. 2007; Lam y Bishop 2008
Resuspensión de la plataforma continental	Elrod et al. 2004
Plumas ricas en Fe provenientes de olas desde las islas	Pollard et al. 2008
Surgencia: Océano profundo	de Baar et al. 1995; Chavez et al. 1999
Surgencia: Océano costero	Bruland et al. 2001; Hutchins et al. 2001
Partículas ricas en Fe provenientes de volcanes	Watson 1997; Duggen et al. 2007
Transporte fuera de la plataforma por giros	Johnson et al. 2005
Partículas ricas en Fe provenientes de quema de biomasa	Luo et al. 2008
Partículas ricas en Fe provenientes de polución urbana	Sedwick et al. 2007
Ingreso desde Ríos	Mackenzie et al. 1979; Wetz et al. 2006
Aporte desde ventanas hidrotermales	de Baar y de Jong 2001
Aporte extraterrestre	Johnson 2001
Fe del derretimiento de témpanos de hielo, nieve, hielo	Smith et al. 2007; Edwards y Sedwick 2001

En cuanto al suministro atmosférico, la producción, transporte y deposición de polvo hacia el océano son procesos altamente episódicos y están asociados con la propagación de tormentas de polvo. A su vez, dependen de factores climáticos. Entre

estos factores climáticos el más importante es la estructura de la atmósfera, que regula el levantamiento de partículas y la velocidad del viento y las precipitaciones, que a su vez influyen en la remoción desde la atmósfera (Jickells et al., 2005).

A nivel mundial, las condiciones favorables para la producción de polvo atmosférico están asociadas a los suelos de las regiones áridas y semiáridas del planeta que constituyen las principales fuentes de polvo atmosférico mineral (Jickells et al., 2005) siendo asimismo, las principales fuentes de hierro biodisponible hacia los ambientes oceánicos distales (Kumar et al., 1995). Las áreas desérticas y semidesérticas abarcan entre 0,9 y 5,2 billones de hectáreas respectivamente e involucran un tercio de las tierras emergidas (Jickells et al., 2005). El polvo procedente de regiones áridas y semi-áridas representa el 50% ($\sim 1.500 \times 10^6 \text{ Tn año}^{-1}$) de la carga total de partículas eólicas que son inyectadas en la atmósfera en la actualidad (Bergametti et al., 1989; Engelbrecht y Derbyshire, 2010). En el hemisferio norte las mayores áreas desérticas están ubicadas en latitudes medias: el norte de África es la región con mayor extensión y máxima proveedora de polvo atmosférico de la Tierra suministrando el 58% del total emitido, seguido por la península Arábiga (12%), el este de China (8%) y el centro de Asia (7%). Notablemente las regiones del hemisferio sur que contribuyen a la carga total de polvo atmosférico mundial son Australia (6%), el sur de Africa (3%) y el sur de América (SSA) (2%) (Tanaka y Chiba, 2006). Estas regiones son consideradas como de menor envergadura (Jickells y Spokes, 2001; Prospero et al., 2002), mostrando que en la actualidad el SSA es la región que menos contribuye al aporte global de PA mundial. Se debe destacar que Patagonia constituye una importante fuente de sedimentos hacia los océanos Atlántico Sur y Austral, ya que es la única porción de tierra emergida al sur de los 39° S. Por otro lado, existen pruebas de que hubo en el pasado mayor actividad de PA en el hemisferio sur. Testigos de hielo de la Antártida muestran que las concentraciones de polvo fueron, durante el último máximo glacial (UMG, hace 20 mil años atrás), varios órdenes de magnitud mayores (~ 30 veces) (De Angelis et al., 1992; Gaudichet et al., 1995; Mayewski et al., 1996). Este incremento en términos generales es atribuible al transporte de fuentes continentales más extensas que las actuales cuando las plataformas continentales de Australia, América del Sur, y África estuvieron expuestas debido a la disminución del nivel del

mar durante períodos glaciares (Harrison et al., 2001). Las muy bajas concentraciones de PA para el Holoceno son consistentes con la actual escasez de fuentes en el hemisferio sur. Aunque no es posible identificar las fuentes que pudieron estar activas durante el UMG, probablemente estas coinciden con los sitios identificados como fuente actuales (Prospero et al., 2002). En particular, hay evidencias de que la Patagonia, con su plataforma continental expuesta, era dos veces más grande de lo que es actualmente y probablemente la actividad del PA durante los últimos ciclos glaciares fue más persistente e intensa (Iriondo, 2000). Numerosos trabajos científicos destacan que durante el UMG la Patagonia jugó un rol preponderante como importante fuente de material eólico hacia la región Pampeana (Zárate, 2003; Gaiero et al., 2004, 2007; Gaiero, 2007), el Océano Austral (Kumar et al., 1995; Gaiero, 2007) y la región Antártica (Grousset et al., 1992; Basile et al., 1997; Petit et al., 1999; Gaiero, 2007; Delmonte et al., 2010). Es por lo anteriormente expuesto, que en los últimos años se evidenció un creciente interés científico por caracterizar las potenciales áreas fuente y el material terrígeno exportado desde el SSA a los diferentes ambientes que lo rodean (e.g., Océano Austral, Antártida) para, entre otras cosas, poder mejorar los estudios paleoclimáticos existentes y mejorar los parámetros utilizados en los modelos de transporte atmosféricos.

1.4 Remediación del aumento de CO₂ en la atmósfera vía fertilización oceánica con Fe.

La huella de la actividad humana tanto en la superficie del océano como en la atmósfera baja aumentan de forma notable, como lo demuestran los cambios en la composición y en la concentración de gases (e.g., aumento de CO₂) y de aerosoles en la atmósfera, la desoxigenación del océano, los cambios en los flujos de nutrientes hacia las regiones costeras, etc. Por lo tanto y al mismo tiempo, hay numerosas propuestas para manipular la composición atmosférica y oceánica con el objeto de mitigar los cambios climáticos que se pronostican. La factibilidad y sabiduría de la geoingeniería a escala global es un tema controversial tanto para al público en general como para la comunidad científica (Royal Society of London 2009). Actualmente la fertilización inducida de los océanos del tipo HNLC con Fe es considerada como una de las posibles

líneas de investigación que permitan incrementar la captura de carbono atmosférico y mitigar su constante incremento.

Fuera de estas ideas dirigidas hacia una manipulación humana del sistema climático global, lo que está claro sin embargo, es la creciente necesidad social de un detallado y preciso entendimiento de los procesos reguladores oceánicos y atmosféricos y sus interacciones con el sistema climático.

Métodos de análisis de la solubilidad del Fe

Como ya se dijo, la mayor parte del Fe presente tanto en el polvo atmosférico como en cenizas volcánicas es altamente resistente a ser disuelto ya que está asociado a minerales de oxihidroxidos y/o a vidrio volcánico y sólo una pequeña proporción es soluble en aguas naturales (i.e., aguas de lluvia, aguas oceánicas o superficiales). La resistencia de este elemento a la disolución es dependiente del tiempo de residencia en la atmósfera (Hand et al., 2004) y de las condiciones a la que se encuentra expuesto el material (e.g., variaciones de pH, Eh, humedad, radiación lumínica, etc.)(Ver Figura 1.3).

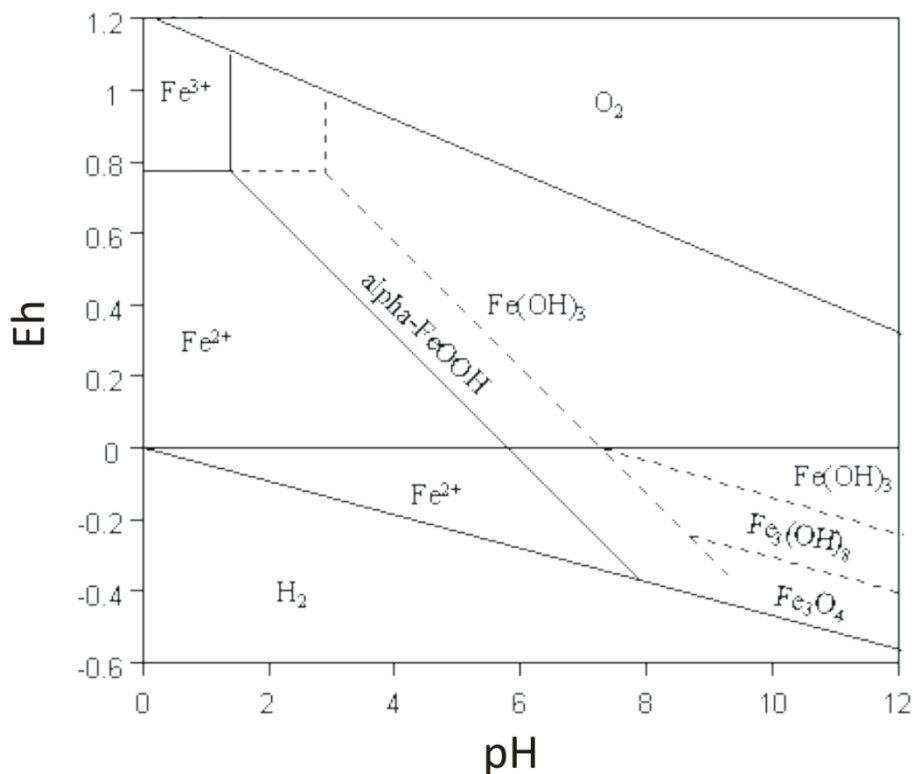


Figura 1.3: Diagrama de estabilidad del Fe en función de Eh-pH

Generalmente una de las cuestiones claves con respecto a la medición de la solubilidad del Fe en polvo atmosférico, es encontrar la mejor forma de simular los procesos físico-químicos que se podrían esperar durante el proceso de transporte y alrededor de las partículas después de su deposición. En la Tabla 1.2 puede verse diferentes métodos utilizados en la bibliografía, para la disolución parcial de Fe. Esta tabla sugiere que los experimentos de solubilidad pueden ser manipulados en dos formas; en función del tipo de solución de lixiviación utilizada y en función de la duración del contacto de las partículas con la solución de lixiviación.

Tabla 1.2: Datos bibliográficos de mediciones de solubilidad de Fe en polvo atmosférico, usando diferentes técnicas.

Referencia	Región	Solubilidad de Fe en el aerosol	Solución de lixiviado	Tiempo de exposición
Zhuang et al. 1990	Pacífico del Norte	~ 50%	100g, 200g, 500g, o 1000g de agua de mar superficial filtrada pH: 3-8	1 hora
Zhuang et al. 1992	Pacífico del Norte, costas de América del Norte	12-23%	0,34 M H ₂ SO ₄ , agua desionizada pH: 2-5,6	3 horas
Zhu et al. 1997	Barbados	3,5-13%	25mL de HCl 1M pH:1	5 minutos
Siefert et al. 1999	Mar Árabe	0,1-3,5%	20mL sol. reg. de Formiato pH:4,2	30 minutos
Johanson et al. 2000	Atlántico Norte	0,5% (Fe(II))	ver Siefert y col 1999	30 minutos
Edwards y Sedwick 2001	Antártica	10%-90%	Agua de deshielo acidificada a pH ~ 2	> 3 meses
Desboeufs et al. 2001	Atlántico Norte	<1-6%	20 mg de loess, 4L agua desionizada pH: 4,5	1,5 minutos
Chen y Siefert, 2003,2004	Atlántico Norte	<1-80%	50 mL de sol. Reg. de ph:4,5 de Acetato-Formiato	90 minutos
Visser et al. 2003	África del Norte	<1	1 y 5 mg de polvo atmosférico en 125mL de agua de mar	24 horas
Bonnet y Guieu 2004	Mediterraneo	<1-2,2%	Agua marina 40m	24horas y 7 días
Lafon et al. 2004	Sahel, Nigeria (fuente no local)	44±1%	500mg de muestra en 6ml de solución pH= 4,8 (Sol. reg. de citrato + Ditionita)	2 hs
	Sahel, Nigeria (fuente local)	65±4%		
	Zhenbaitai, China	48±3%		
Baker et al. 2006a	Atlántico	1-54%	25mL de sol. reg. de pH: 4,7 de acetato de amonio	1-2horas
Buck et al. 2006	Pacífico del Norte	9±8%(agua di.); 6±5% (agua de mar)	100mL agua desionizada (di.), 100mL agua de mar filtrada	<10 segundos
Sedwick et al. 2007	Mar Sargasso	0,44 -19%	250mL agua desionizada	no declarado presumiblemente <30 segundos
Wu et al. 2007	Atlántico Norte, Pacífico Norte	3,5±1,5%(A.N.) 5,7±2,0% (P.N.)	Agua de mar a través de un reactor en flujo semicontinuo	8-250 minutos
Lazaro et al. 2008	Sahara Sahel	35±7% 58±3%	Mehra and Jackson (1960)*	
Shi et al. 2009	Mediterraneo Este	36%	15mg de muestra en 10ml de solución pH=7,5 (sol. reg. de ascorbato) + pH= 4,8 (Sol. reg. de citrato + Ditionita)	24 y 2 hs
	Mediterraneo Oeste	38%		
Shi et al. 2011a	Beijing	24%	15mg de muestra en 10ml de solución pH=7,5 (sol. reg. de ascorbato) + pH= 4,8 (Sol. reg. de citrato + Ditionita)	24 y 2 hs

* Modificado por el Autor

Dado que el procesamiento atmosférico sería uno de los causantes del aumento en la disponibilidad de Fe en el polvo atmosférico, lo que se intenta reproducir son los procesos que tendrían lugar cuando el mismo es transportado en la atmósfera.

La cantidad de Fe soluble en una muestra de polvo o ceniza volcánica es una relación operacionalmente definida como la concentración de Fe disuelto en relación con el total de Fe contenido en la muestra (Shi et al., 2011). Las mayores fuentes de incertidumbre de los modelos que intentan estimar las tasas de disolución y depósito de Fe en la superficie del océano se encuentran en relación con la cantidad de Fe disponible que tienen los materiales transportados por la atmósfera (Baker, Jickells, Witt, et al., 2006; Johnson et al., 2010). Como ya se dijo, trabajos anteriores mostraron un rango considerable en las estimaciones de solubilidad de Fe (Jickells y Spokes, 2001; Bonnet y Guieu, 2004; Hand et al., 2004). Uno de los factores que contribuye a este amplio rango de solubilidades de Fe es la gran variedad de técnicas que se utilizan (Baker et al., 2006; Wu et al., 2007). Witham et al. (2005), hizo una revisión de 55 estudios de lixiviados sobre 27 cenizas volcánicas de diferentes erupciones volcánicas y concluyó que, debido al uso de una amplia gama de técnicas con diferentes variables (e.g., composición de la solución lixivante, tiempo de contacto y relación líquido/sólido), se hace difícil la comparación de los valores obtenidos en los diferentes estudios. Este trabajo concluyó que existe una gran necesidad de armonizar los métodos de lixiviado para caracterizar la solubilidad de metales en materiales geológicos.

Por otro lado, la manera más clara de determinar la solubilidad de Fe en polvo atmosférico para estudiar el impacto biogeoquímico en el océano, es la exposición directa de la muestra a una alícuota de agua de mar. En este sentido Baker y Croot (2010) apuntan que la mejor manera de evaluar la solubilidad en laboratorio sería mediante protocolos simples de lixiviados que no se encuentren sujetos a las limitaciones que conlleva el empleo de agua de mar, los cuales requieren de buenas estrategias para evitar potenciales contaminaciones y de la capacidad de medir con alta precisión pequeñas cantidades del Fe liberado. Estos autores proponen obtener valores parciales de solubilidad que finalmente construyan una idea de la solubilidad

total que pueda tener una muestra. Métodos de este tipo fueron implementados por diferentes autores obteniéndose resultados satisfactorios (Siefert et al., 1999; Johansen et al., 2000; Johansen y Hoffmann, 2003; Chen y Siefert, 2004; Hand et al., 2004; Baker, French, et al., 2006; Baker, Jickells, Witt, et al., 2006; Shi et al., 2009).

Por otra parte, una restricción importante al momento de evaluar la solubilidad de Fe en el polvo atmosférico mediante estas técnicas es la limitada cantidad de masa con la que se cuenta (aproximadamente microgramos a miligramos). Esto obliga a que la mayor parte de las investigaciones en este campo usen muestras de suelo o sedimento como un sustituto del polvo atmosférico (Lafon et al., 2004; Mackie et al., 2006). La ventaja principal de usar muestras de suelo o sedimento es que están normalmente disponibles en grandes cantidades (gramos a kilogramos), siendo este un requisito de la mayor parte de las técnicas de extracción de metales. Sin embargo, este enfoque descuida un importante mecanismo a tener en cuenta al momento de evaluar la liberación de Fe de los sedimentos, que es el proceso de generación de polvo en sí mismo (e.g., fraccionamiento granulométrico o cambios composicionales que ocurre durante los procesos de deflación (Eltayeb et al., 1993)). Además, para obtener una muestra de polvo atmosférico representativo a partir de suelos es necesario el empleo de técnicas de fraccionamiento de tamaño de partículas (e.g., tamizado), lo que hace muy lento el trabajo de laboratorio y además puede modificar la textura y la composición química de las muestras. Por otra parte, la ventaja de usar muestras reales de polvo atmosférico es que pueden representar la composición promedio de los sedimentos de zonas diferentes y remotas, que en última instancia caracterizaría mejor el verdadero ingreso de material atmosférico al océano (e.g., Gaiero et al., 2013).

1.5 Objetivos de la Tesis

Una gran parte de los océanos del mundo son menos productivos de lo que deberían en base a su concentración de nutrientes. Caracterizados como regiones con alto contenido de nutrientes y baja clorofila (HNLC), la productividad primaria en estas zonas puede ser limitada por una serie de factores como las altas tasas de pastoreo del zooplancton, así como la limitación de luz y de silicio, pero, en general el hierro (Fe) aparece con más frecuencia como el factor que limita la producción. Con aproximadamente el 30% de los océanos del mundo formado por aguas del tipo HNLC Fe-limitadas, es claro que la entrada de Fe a estas aguas, y su biodisponibilidad posterior, tiene un papel importante en la estimulación de la productividad primaria y por ende en la reducción de $p\text{CO}_2$, moderando posiblemente el aumento de la concentraciones de CO_2 atmosférico y por lo tanto podrían influir en el clima del planeta. Para avanzar en el conocimiento respecto a la influencia del Fe en el ciclo del carbono (C) como parte del proceso del cambio climático, se propusieron los siguientes objetivos:

- a) Caracterizar físico/química/mineralógicamente muestras de sedimentos superficiales, cenizas volcánicas y polvo atmosférico representantes de las regiones áridas del sur de Sudamérica.
- b) Desarrollar y validar un método analítico que permita estudiar la cinética de disolución de Fe no residual y fácilmente extraíble a partir de los materiales arriba descritos, para contribuir a la validación de modelos atmosféricos que caracterizan el aporte de nutrientes hacia los ambientes oceánicos.
- c) Entender la influencia que ejercen las variables físico/química/mineralógicas sobre la especiación y la concentración de Fe en sedimentos superficiales, cenizas volcánicas y polvo atmosférico del sur de Sudamérica.

Capítulo 2: LAS FUENTES DE POLVO ATMOSFÉRICO EN EL SUR DE SUDAMÉRICA: CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS Y GEOMORFOLÓGICAS DE LA DIAGONAL ÁRIDA ENTRE LOS 20°S Y 53°S.

La Cordillera de los Andes se extiende por aproximadamente 7000 km con picos

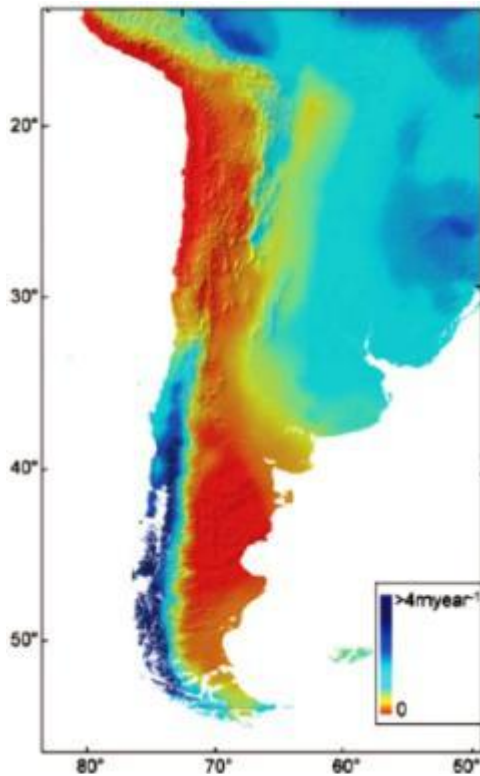


Figura 2.1: El mapa muestra, en escala de colores, el nivel de precipitaciones en el sur de Sudamérica (adaptado de Strecker et al., 2007).

montañosos por encima de los 6 km determinando marcados contrastes climáticos a lo largo y ancho de su extensión. Al encontrarse en una posición perpendicular en relación a la dirección de los vientos húmedos dominantes que chocan con los flancos orientales y occidentales del orógeno Andino, da como resultado pronunciados gradientes de humedad fundamentalmente en el sur de Sudamérica (Figura 2.1)(Strecker et al., 2007). Así, el sur de los Andes centrales, entre Bolivia y noroeste de Argentina, las Sierras Subandinas y la Cordillera Oriental bloquean el ingreso de vientos húmedos originados en la cuenca del Amazonas y en el Atlántico, determinando que el flanco oriental de los Andes sea más húmedo y generando extrema aridez dentro de la meseta

de la Puna-Altiplano y de la Cordillera Occidental (Figura 2.1). Una situación inversa se da más al sur desde aproximadamente los 27°S, donde los vientos del oeste promueven intensas lluvias en los flancos occidentales de la Cordillera principal y en los Andes Patagónicos, promoviendo condiciones muy secas al este de la Cordillera causando escasas precipitaciones (100-180 mm anuales)(Garreaud, 2009). Es por esto que las condiciones de sequedad de la Patagonia son el resultado de la combinación de bajas precipitaciones, altas temperaturas durante los meses de verano y vientos fuertes del oeste (westerlies) que promueven en conjunto una evapotranspiración media anual de 550 a 750 mm por año (Fernández y Busso, 1999).

Estas condiciones determinan que el SSA esté atravesado por una banda continua de norte a sur consistente en terrenos áridos o semi-áridos que se extienden

desde la costa del Perú hasta la costa Patagónica ("diagonal árida")(Figura 2.1) y que en función de las condiciones atmosféricas dominantes determinan áreas propensas a la erosión eólica. Si bien los procesos de erosión eólica sobre la diagonal árida han sido reconocidos por numerosos autores (Buschiazzo et al., 1999; Maher et al., 2010), no existen trabajos sistemáticos que detallen su dinámica temporal o delimiten su extensión espacial. El avance en las tecnologías satelitales ha permitido que recientemente se pueda tener una mejor idea acerca de este problema. Así, en base a índices de absorción de aerosoles derivados del espectrómetro "Total Ozone Mapping Spectrometer" (TOMS) montado sobre el satélite Nimbus, Prospero et al. (2002)

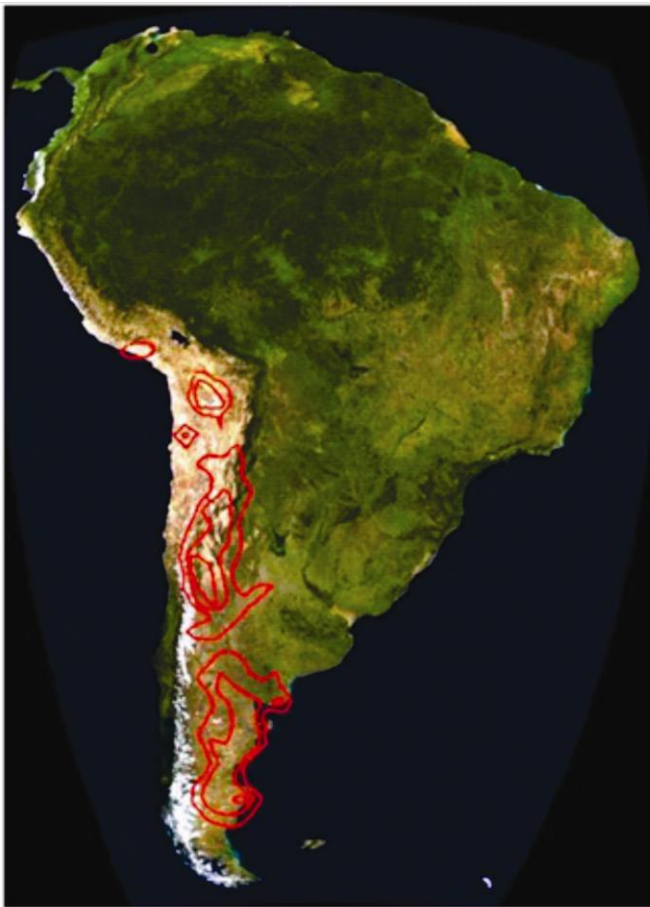


Figura 2.2. Imagen satelital de Sud América. Las líneas rojas indican los sectores con persistente actividad anual de polvo atmosférico. Adaptado de Prospero et al., 2002.

podieron identificar tres fuentes principales de polvo atmosférico en el SSA que se encuentran dentro de la diagonal árida sudamericana: la Puna (22-26°S) y el Altiplano (15-22°S), el centro-oeste de Argentina (27-35°S) y la Patagonia (39-52°S) (Figura 2.2). Estos autores también reconocen dos pequeñas áreas en la costa sur del Perú y en el desierto de Atacama, sin embargo la circulación atmosférica sobre estos sectores no favorece el transporte de material eólico hacia el este y por lo tanto

están fuera del interés de nuestro trabajo.

Estas áreas fuentes de polvo atmosférico son atravesadas por cinturones climáticos zonales que se ubican entre las regiones subtropicales y templadas-frías del hemisferio sur (HS). La región Patagónica es la única porción continental importante por debajo de los 39° S y está fuertemente influenciada por los vientos del oeste que

dominan el HS desde los 40°S hacia el sur (Garreaud, 2009). El polvo atmosférico emitido por esta región puede tener un impacto directo sobre la biogeoquímica del Océano Atlántico y Austral. Por otro lado, en las mesetas áridas y elevadas, presentes en los Andes centrales (Puna-Altiplano), el clima es mayormente regido por la corriente de chorro subtropical (jet stream)(Garreaud et al., 2009) y por lo tanto el polvo atmosférico emitido por esta zona podría ser directamente inyectado a los vientos troposféricos y transportado largas distancias hacia diferentes ambientes del HS (Gaiero, 2007; Gaiero et al., 2013). Ambos sistemas eólicos aseguran el transporte hacia el este de sedimentos deflacionados de la diagonal árida y su eventual deposición en sectores proximales como la región Pampeana, el océano adyacente o hacia ambientes distales como el Océano Austral o las mesetas congeladas de la Antártida Oriental (Walter et al., 2000; Delmonte et al., 2004; Gaiero, 2007; Gaiero et al., 2007).

La Figura 2.3 muestra ejemplos de tormentas de polvo observadas por el satélite MODIS (Terra y Aqua) en diferentes sectores de la "diagonal árida" sudamericana. Detalles en aspectos tales como factores que condicionan la emisión, el transporte y la deposición cuando ocurren eventos de este tipo pueden ser visto en Gaiero et al. (2013).

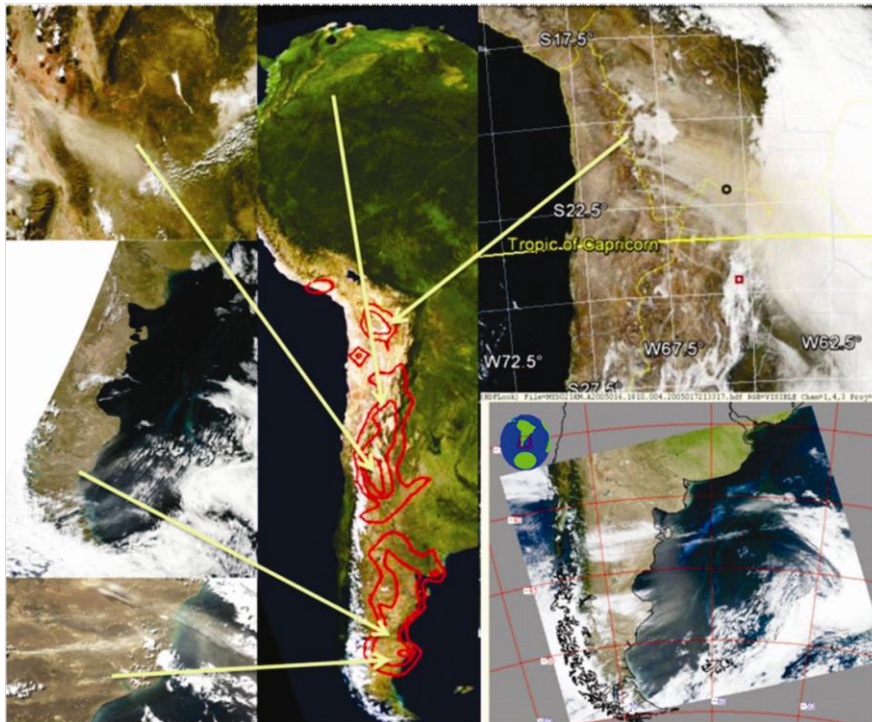


Figure 2.3. Imágenes satelitales de MODIS (<http://lance-modis.eosdis.nasa.gov>) mostrando tormentas de tierra en diferentes sectores de la "diagonal árida".

2.1 Patagonia.

La porción Patagónica Argentina tienen una superficie de $\sim 770.000 \text{ km}^2$. Estos terrenos áridos a semiáridos se extienden desde el río Colorado en el norte (39°S) hasta el Estrecho de Magallanes en el sur (52°S) y desde las laderas orientales de los Andes hacia el Atlántico. Uno de los aspectos importantes que distinguen a esta región del resto del SSA es su geomorfología particular. El paisaje de la meseta patagónica es bastante complejo. Está caracterizado por la presencia de una estepa arbustiva integrada por varias superficies geomorfológicas, cuya última expresión data probablemente del Terciario Tardío (Zárate, 2003). Rocas de tipo basálticas y andesitas del Terciario, están extendidas arealmente en la zona extra-andina formando mesetas disectadas por ocho canales fluvio-glaciares principales formados durante los periodos glaciales más recientes y que actualmente son ocupados por los ocho ríos Patagónicos que drenan los Andes hacia el Atlántico Sur. La composición isotópica y química de los sedimentos recientes que cubre la superficie de la región, indican un origen mixto a partir de material derivado del volcanismo explosivo Cuaternario (60%) y Jurásico (40%) (Gaiero et al., 2007). El sobrepastoreo llevado a cabo por más de 100 años, ha producido un proceso de desertificación amplia y notoria (Rostagno y del Valle, 1988). Actualmente se estima que la cría intensiva de ganado ovino ha provocado que aproximadamente un 35% de la superficie de la Patagonia esté bajo condiciones moderadas a graves de desertificación (Del Valle et al., 1998).

Climáticamente la región Patagónica se ubica entre dos celdas de presión dominantes: la celda de presión semipermanente del cinturón subtropical (alta presión), cuya influencia directa se extiende hasta los 40°S durante todo el año, y una celda de baja presión subpolar que está centrada aproximadamente en el Círculo Polar Antártico. Ambos centros de presión experimentan pocos cambios estacionales y/o espaciales y por lo tanto tienen poca variabilidad en su intensidad (Prohaska, 1976). En general, esto determina que fuertes vientos del oeste prevalezcan durante todo el año y ofrecen un criterio adicional para delimitar la Patagonia dentro de una región con clima uniforme. Durante el invierno, el viento muestra una dirección uniforme desde el oeste, mientras que en verano las direcciones dominantes son del oeste-sud-oeste (OSO) y desde el sud-oeste (SW). Con cierta regularidad, los vientos en invierno y primavera tienen direcciones desde el norte (N) y del este (E), permitiendo la

penetración de masas de aire Atlánticas que promueven intensas precipitaciones en el interior de la Patagonia (Prohaska, 1976). Los registros disponibles de 1951 a 1960 de las estaciones meteorológicas ubicadas en la zona costera (9 estaciones) y el interior (5 estaciones), indican una velocidad media del viento de 22 y 21 km h⁻¹, respectivamente (<http://www.mineria.gov.ar/estudios/irn/snluis/i-2.asp>). En la mayoría de estas estaciones se indica que la velocidad media del viento desde octubre a febrero es superior a la media anual. La variación diaria de la velocidad del viento se manifiesta principalmente durante el verano. Debido al predominio de los vientos del oeste, los vientos locales asociados a brisas desde tierra y desde el mar se ven opacados. Esto determina que los vientos del oeste sean más frecuentes durante el invierno y que la velocidad máxima del viento se observe durante el verano. Las precipitaciones son causadas fundamentalmente por tormentas generadas en las latitudes medias sobre el Pacífico.

Los modelos de simulación de transporte y medidas de deposición de polvo atmosférico en la Antártida (Lunt y Valdes, 2001; Delmonte et al., 2004), sugieren que en general, durante los períodos glaciares-interglaciares hubo pequeños cambios asociados al transporte de aerosoles desde el SSA hacia el continente Antártico en comparación con cambios producidos en las fuentes de PA como lo indican las evidencias de una mayor concentración de PA en el hielo Antártico durante el Último Máximo Glacial (UMG). Los cambios en las fuentes de PA en la Patagonia aparecen principalmente asociados a la persistencia y la fuerza de los vientos del oeste. Durante los períodos glaciares, hubo una intensificación de los vientos del oeste generando un aumento de las precipitaciones que a su vez condujo a una expansión del Campo de Hielo Patagónico promoviendo mayor erosión fluvial de los Andes (e.g., Petit et al., 1999). Esto habría provocado un fuerte efecto "sombra de lluvia" en el este de la meseta (Mcculloch y Davies, 2001) y por lo tanto se vio aumentada la capacidad de erosión eólica favorecida por fuertes vientos catabáticos (Clapperton, 1993).

2.2 Centro-Oeste de Argentina (CWA)

Al norte del río Colorado y al este de los Andes, existen dos áreas geomorfológicamente y climáticamente diferentes: el centro-oeste de Argentina (CWA), que es el área ubicada entre 37°S y 27°S y 70°W y 67°W, extendiéndose entre

el flanco oriental de los Andes, la vertiente occidental de las Sierras Pampeanas y la región Chaco-Pampeana, cubriendo una importante superficie al este de las Sierras Pampeanas.

El CWA conforma una fuente de polvo más o menos persistente en el sector comprendido entre los 27°S y 34°S, y 67°W y 70°W a lo largo del flanco oriental de los Andes. La actividad se centra en un área intermontana entre la pendiente este de los Andes y las Sierras de San Luis, Comechingones y Córdoba al este. La mayoría de las áreas activas se encuentran en la parte occidental de esta región (Prospero et al., 2002). Esta área consiste principalmente de valles longitudinales largos y anchos y de valles transversales cortos y estrechos que cortan sectores Andinos y extra-Andinos. La zona está atravesada por varios ríos y arroyos temporarios que al llegar al piedemonte Andino forman extensos depósitos de arena, marismas salinas y lagos salinos (i.e., Salinas Grandes y Salinas de Ambargasta). El área está drenada por el sistema hidrográfico del Bermejo-Desaguadero-Salado que cubre una superficie de ~248,000 Km². En la actualidad, debido al clima desértico dominante en el área, esta red hidrográfica está desintegrada y es básicamente inactiva (Iriondo y Kröhling, 1995). Según Iriondo (1997), los sedimentos del “Cinturón Loésico Periférico” se habrían formado durante el UMG en la Cordillera de los Andes, transportándose primero hacia el sur por el sistema fluvial Bermejo-Desaguadero-Salado hasta los 37°S-38°S, y luego hacia el nor-noreste por vientos provenientes del suroeste. Las condiciones áridas y semi-áridas en esta área promovieron la formación de grandes campos de dunas durante el Mioceno (Tripaldi y Limarino, 2005).

Zarate (1993), sugiere que el sur de la Provincia de Buenos Aires podría representar un área deposicional de sedimentos eólicos. Las áreas fuentes podrían encontrarse en el sector norte de los Andes patagónicos y en la zona de la Patagonia norte extra andina. En concordancia con las características mineralógicas de los materiales, el volcanismo explosivo es considerado el proceso predominante en la formación de las partículas, particularmente como el generador de los depósitos piroclásticos los cuales son retrabajados por diferentes procesos erosivos (glaciales, fluviales, eólicos)(Zárate, 2003). Durante el último Máximo Glaciar y el Holoceno, se generaron depósitos aluviales a partir principalmente de la erosión fluvial de unidades sedimentarias volcanoclásticas. Estos materiales fueron depositados a lo largo de las

planicies de inundación de los ríos Negro y Colorado, incluyendo aquellos segmentos lejanos encontrados en la salida de la plataforma emergida. Las planicies de inundación fueron deflacionadas por vientos del sudoeste, transportando el material a través del sur de la provincia de Buenos Aires quedando campos de dunas remanentes en la provincia de La Pampa.

Debido a su extensión meridional y su cercanía a los Andes, existe un marcado gradiente de temperatura tanto N-S como W-E. Como fue mencionado, los Andes representan una formidable barrera para el flujo de vientos troposféricos determinando que el ingreso de humedad a este sector provenga del Atlántico (Labraga y Villalba, 2009). El ingreso de humedad hacia este sector se produce frecuentemente a partir del ingreso de masas de aire desde el norte con características monsonicas (Zhou y Lau, 1998), y este mecanismo se ve reforzado por el transporte de humedad hacia el sur asociado a la corriente de chorro del Chaco de baja altura que se desarrolla al este de los Andes. Ambos mecanismos contribuyen con el régimen de lluvia subtropical del área, produciendo en los meses de primavera y verano entre el 70-75% de las precipitaciones al norte de los 35°S. Existen lluvias durante los meses de invierno en el sector sur del área que están asociadas a la intensificación entre los 25°S y los 30°S de la corrientes de chorro de altura (jet stream). En este sector las lluvias fluctúan entre 100 y 350 mm y la relación entre precipitación y evaporación potencial es entre 0,05 y 0,5 indicando un marcado déficit durante todo el año (Rundel et al., 2007). El mínimo de precipitación se encuentra entre el sur de la Rioja y el norte de Mendoza y en los valles de Uspallata, Calingasta e Iglesia debido al efecto "sombra de lluvia" de la Precordillera.

Los vientos dominantes en la superficie son del NE en verano y del NW en el invierno. Entre mayo y noviembre y más frecuentemente entre mayo y agosto (otoño-invierno) y entre los 38°S y el sur de Bolivia, se observa la irrupción del viento Zonda que tiene un sentido dominante W-E. Este tipo de circulación atmosférica pertenece al grupo de vientos que descienden desde la cresta de la montaña al valle o el llano. El viento Zonda se produce por el ascenso de aire húmedo desde el Océano Pacífico a barlovento de la Cordillera de los Andes y por el posterior descenso orográfico de una masa de aire prefrontal que en la cúspide de la Cordillera se presenta como un viento frío que se va calentando al descender. Cuando alcanza el llano, este viento arrastra

gran cantidad de polvo, especialmente en agosto al finalizar la estación seca. Estos vientos tienen una importante variabilidad espacial y temporal y un comportamiento complejo asociados a las características meteorológicas necesarias para que los mismos se produzcan (Norte et al., 2008).

La presencia de extensos campos de dunas indican que en el área hubo una importante movilización de material eólico durante el Cuaternario tardío asociado a períodos de mayor sequedad (Tripaldi y Forman, 2007). Estos campos de dunas revelan que la paleo circulación de vientos tenía componentes meridionales (Tripaldi y Forman, 2007), semejante a las que se reconoce en la actualidad.

2.3 Puna-Altiplano

La meseta Puna-Altiplano (PAP) es una cuenca elevada de altura (~4000 m), ubicada en la parte central de los Andes y es, después de la meseta Tibetana, la segunda más grande del mundo con más de 1000 km de largo y 200 km de ancho. El área consiste de extensos depocentros con drenaje interno (cuencas cerradas), flanqueados por cadenas montañosas orientadas N-S que tienen elevaciones entre 5000 y 6000 m de altitud (Strecker et al., 2007). Los sectores más bajos de estos depocentros contienen evaporitas continentales y depósitos volcánicos y clásticos (Jordan y Alonso, 1987). La región contiene numerosos y extensos salares, incluyendo el Salar de Uyuni (~10.000 km²) en Bolivia y las Salinas Grandes (~200 km²) en la Argentina.

Una de las áreas más intensamente deflacionadas es la que circunda al Salar de Uyuni (ver Figura 2.3). Aquí el sistema monsonico sudamericano (South American Summer Monsoon, SASM)(Zhou y Lau, 1998) promueve intensas tormentas convectivas que suministran aproximadamente el 80% de la precipitación durante el verano austral (noviembre a marzo). En este sector, los vientos del oeste que prevalecen en la troposfera media y alta provocan condiciones de extremas sequía entre los meses de mayo y octubre (e.g., Garreaud et al., 2009). El principal control sobre la mayor o menor disponibilidad de humedad en el área la determina la intensificación del SASM, pero la explicación a este fenómeno no está todavía completamente entendida (véase el análisis detallado en Strecker et al., 2007). La fuente principal de la precipitación se asocia con la humedad del Atlántico procedente

del Amazona y la humedad relativa a la zona de convergencia del Atlántico Sur durante el verano (Garreaud et al., 2003). Además, el área está dominada por un centro de alta presión subtropical (Alta de Bolivia) determinando intensa subsidencia atmosférica. Esto promueve condiciones extremadamente áridas entre aproximadamente 15°S y 27°S, comparables a los desiertos en las mismas latitudes del oeste de África y Australia (e.g., Strecker et al., 2007). Durante el verano, en la vertiente oriental de los Andes, se desarrolla un sistema de baja presión en la atmósfera baja (sistema de baja presión del NW argentino) y se relaciona con el Alta de Bolivia, llevando humedad desde las tierras bajas del Amazonas hacia el Altiplano (e.g., Vera et al., 2006). Esto es posible en parte debido a que durante los meses de verano el chorro subtropical del oeste se debilita pudiendo llegar a su posición de mayor latitud sur. Durante el invierno, los cambios estacionales promueven un aumento en el gradiente de temperatura entre las latitudes bajas y medias generando una mayor intensificación del chorro subtropical del oeste, permitiéndole llegar a su posición más septentrional en torno a los 27°S. Esto evita que la humedad del Amazona llegue a la región del flanco oriental de los Andes promoviendo así el clima seco de invierno sobre la PAP (Prohaska, 1976). Este patrón de circulación atmosférica puede ser modulado en forma significativa por los fenómenos de El Niño y La Niña, que son las principales fuentes de variabilidad interanual del clima en gran parte de América del Sur. El gradiente térmico meridional entre trópicos y subtrópicos se vuelve más pronunciado durante los años de El Niño. Esto promueve la presencia de fuertes vientos del oeste en la troposfera media y alta sobre los Andes Centrales. El fortalecimiento de estos vientos reduce la posibilidad de la entrada de masas húmedas desde el este provocando veranos más húmedos (El Niño) en el sur de Bolivia, noroeste de Argentina y la región Pampeana, y condiciones más áridas en el área de la Puna-Altiplano. Lo opuesto ocurre durante episodios de La Niña (Vuille et al., 2000; Garreaud y Aceituno, 2001; Garreaud, 2009).

El área de estudio fue sometido a importantes variaciones climáticas durante el Cuaternario tardío. Grandes áreas del Altiplano se cubrieron con paleo lagos indicando alternancia de ciclos secos y húmedos (Sylvestre et al., 1999; Placzek et al., 2011). Sin embargo, hay debates entre los científicos sobre los principales factores que determinaron estos cambios. Algunos autores (Baker et al., 2001; Fritz et al., 2004) han encontrado una buena correlación entre los períodos de insolación máxima y una

mayor disponibilidad de humedad, señalando el control orbital de la intensidad del monzón sudamericano. Sin embargo, este patrón no es coherente cuando se consideran diferentes escalas temporales y espaciales (Markgraf y G.O. Seltzer, 2001) sugiriéndose mecanismos más complejos (Cook y Vizzy, 2006).

Al igual que en la mayor parte de América del Sur, durante las últimas décadas (2000-2009) la zona de la Puna-Altiplano ha experimentado una continua sequía como lo testimonian observaciones sobre una reducción neta de la vegetación (Zhao y Running, 2010). Por otra parte, períodos de continuas y fuertes sequías afectaron al área durante al menos los últimos 2000 años (Risacher y Fritz, 1991). Actualmente, es posible observar en diferentes salares, secuencias de unidades de sal pura (blanco), contaminadas con polvo atmosférico (marrón) que registran respectivamente ciclos húmedos y periodos secos y proporcionan evidencias de largo plazo sobre la actividad de polvo atmosférico en la región. Mediciones recientes del albedo del Salar de Uyuni muestran que en mayo de 2005, la radiación UV (ultravioleta) tenía un promedio del 69%. Para el mismo mes del 2008, este valor se redujo a 59% y en mayo de 2010 al 43%. Esta reducción se asoció con el aumento de la deposición de polvo atmosférico en la zona (Zaratti et al., 2010).

En particular, para los años 2009 y 2010, el fenómeno de El Niño trajo a la zona condiciones de más sequedad que contribuyeron a la actividad de polvo que se observó en los inviernos de dichos años (Gaiero et al., 2013) Los sedimentos finos arrastrados en estos eventos fueron depositados al final del Pleistoceno, cuando esta región se formó un lago que cubría un área más grande que incluye las cuencas de Poopó y Coipasa (Servant y J. Fontes, 1978). Los sedimentos del antiguo lago, ahora situado en el borde del Salar de Uyuni, sirven como fuente de polvo atmosférico actual (Prospero et al., 2002).

En la Puna, existen evidencias que indican que las grandes cuencas de origen eólico son de probable edad Plioceno y de principios del Cuaternario. Entre los 18°S y los 28°S, existen dunas de arena y paleo líneas de viento a lo largo de crestas de ignimbritas que muestran una dirección consistente NW-SE de probable edad Plioceno tardío o probablemente Pleistoceno (Goudie y Wells, 1995). En el sur de la Puna, existen evidencias de intensa deflación eólica indicadas por la presencia de ondas de

viento excepcionalmente grandes que poseen tamaño de partículas de grano grueso (alcanzando 43 m en longitud de onda y 2,3 m de amplitud) (Milana, 2009).

En base a la circulación atmosférica sobre este sector, se sugirió que el polvo emitido desde la meseta Puna-Altiplano podría representar un importante proveedor de material eólico tanto actual como pasado en el Hemisferio Sur. Esto podría explicar en parte, la acumulación de loess en la región Pampeana y la composición isotópica de los sedimentos del Océano Antártico y la meseta Antártica (Gaiero, 2007).

MATERIALES Y MÉTODOS

Capítulo 3: MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Muestreo de polvo atmosférico, sedimentos superficiales y cenizas volcánicas en la "diagonal árida" Sudamericana.

Teniendo en cuenta los objetivos de esta tesis doctoral, a continuación se detallan aspectos que hacen a la obtención de los materiales con que se trabajó, como así también a la metodología de muestreo y a los procesos de acondicionamiento que se llevaron a cabo para cada tipo de muestra utilizada.

3.1.1 Muestreo de polvo atmosférico.

Actualmente hay muchos programas de monitoreo de polvo atmosférico a nivel global que tratan de caracterizar los flujos y también la composición textural, química e isotópica de la carga atmosférica que representa este material (Skonieczny et al., 2011; Schulz et al., 2012; Gaiero et al., 2013)

Inspirados en el trabajo pionero de Prospero et al. (2002), desde mayo del año 2004 nuestro grupo de investigación comenzó con un programa de muestreo de polvo atmosférico en diferentes sectores de la costa sur Argentina (e.g., Bahía Blanca, Trelew, Puerto San Julián y Río Grande) y en el sector central de la Argentina (INTA, Marcos Juárez) y posteriormente en el año 2008 en el noroeste Argentino (Salta), cubriendo un frente de norte a sur de ~3400 km (Figura 3.1).

El objetivo de este programa de monitoreo es medir índices de deposición y flujos de partículas en su paso hacia diferentes centros de deposición (Llanura Pampeana, Océano Austral, Antártida, etc.) y obtener muestras a lo largo de la diagonal árida para realizar diferentes estudios mineralógicos, texturales y geoquímicos.

Cada sitio fue equipado con diferentes captosres pasivos de polvo atmosférico que cumplen diferentes propósitos y tienen diferentes eficiencias. El captor piramidal (CP), consiste en un dispositivo piramidal invertido de fibra de vidrio de 40 cm de profundidad y una abertura de 0,25 m² (Orange et al., 1990; Gaiero et al., 2003; Goossens y Rajot, 2008; Skonieczny et al., 2011)(Figura 3.1). Este tipo de captor de polvo atmosférico es adecuado para medir flujos verticales por deposición

gravitacional y obtener suficiente masa dada su gran superficie de captación. Un segundo muestreador llamado BSNE (Bufalo Spring Number Eight) (Fryrear, 1986), se utilizó para medir flujos horizontales, ya que este tipo de captores tienen un dispositivo que les permite orientarse con el sentido del viento (Figura 3.1). También, este tipo de captor tienen muy buena eficiencia (~95%) cuando se trata de material limo-arenoso (Fryrear, 1986), pero su eficiencia baja a sólo ~40% cuando se trata de material más fino, del tipo arcilloso. En el año 2008 agregamos otro captor de las mismas características del BSNE pero más eficiente con la porción fina de los sedimentos (~95%)(Goossens y Offer, 2000). Este tercer muestreador es el denominado MWAC o Modified Wilson & Cooke (Wilson y Cooke, 1980).

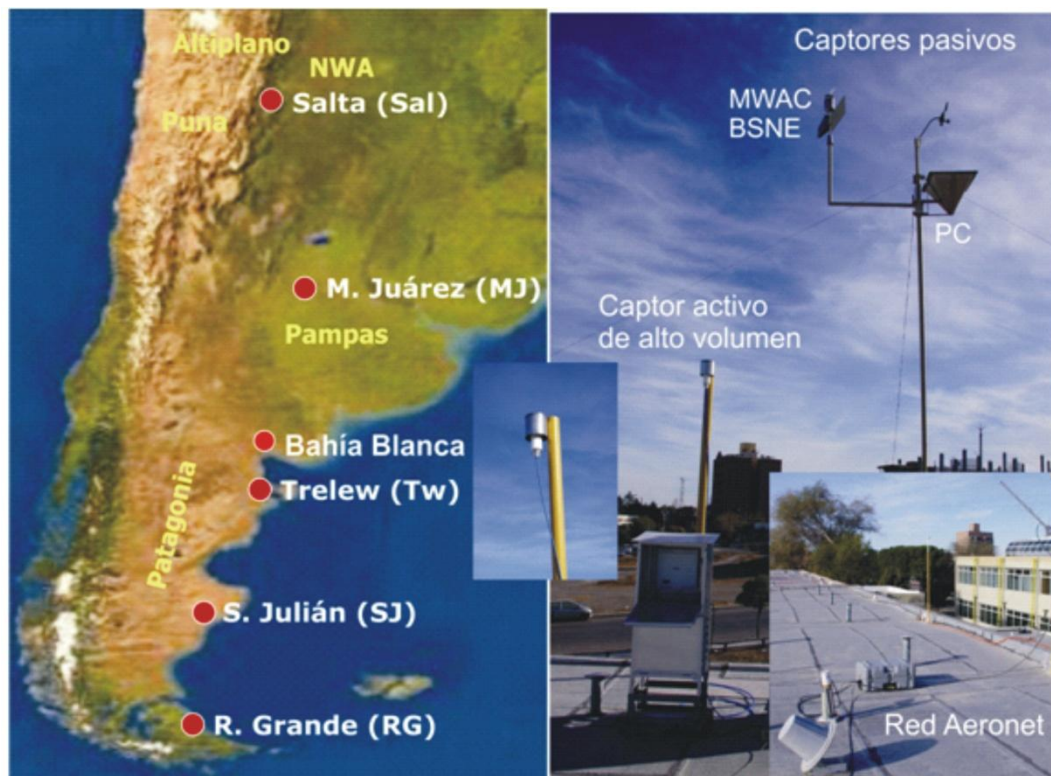


Figura 3.1: Localización de los sitios de monitoreo de polvo atmosférico en diferentes sectores de la “diagonal árida” Sudamericana (izq.). A la derecha se pueden ver ejemplos de los captore de material eólico utilizados en este trabajo. En este caso se muestran las instalaciones en el techo de la Universidad Nacional de la Patagonia, San Juan Bosco (Trelew). Aquí también se puede apreciar el equipo de la red Aeronet (der.).

Estos dispositivos fueron colocados a una altura fija de 5 metros sobre la superficie del terreno para evitar el ingreso de material sedimentario deflacionado de los entornos de la estación de monitoreo. Las muestras son recogidas cada 7 o 15 días por personal local entrenado. Para tal fin, se distribuyeron equipos apropiados para la

recuperación del polvo depositado en las trampas (i.e., bombas de vacío, portafiltros para filtrado en seco y húmedo, filtros pre-pesados de 0,45 μm , pinzas, botellas de polietileno, planillas de muestreo, etc.). En cada estación de monitoreo contamos con estaciones inalámbricas (VantagePro, Davis Co.) que están colocadas a la misma altura de los colectores de polvo atmosférico. En intervalos de entre 15 y 20 minutos la estación toma el promedio de diferentes variables meteorológicas (velocidad y dirección del viento, ráfagas, humedad relativa, temperatura, etc.). Cada tres meses las muestras son enviadas a nuestro laboratorio donde son secadas en estufa y pesadas nuevamente para obtener así la tasa de deposición en función del tiempo de recolección de cada muestra. Estas muestras son almacenadas con el filtro utilizado para su recolección en cápsulas Depetri hasta su requerimiento para diferentes tipos de ensayos físicos, químicos y mineralógicos.

A continuación se presentan algunos detalles útiles acerca de los sectores de monitoreo:

- **La Calderilla, Salta (24° 64'S; 65° 55'W)** ubicada a 1200 m.s.n.m y a 10 km al norte de la ciudad de Salta. Se encuentra localizada al pie de la ladera este de los Andes, a sotavento del área desértica de gran altura denominada Puna-Altiplano. La estación está situada a ~450 km del Salar de Uyuni y a unos 130 km de las Salinas Grandes (dos centros importantes de emisión de polvo atmosférico). El objetivo principal de establecer esta estación es el de monitorear la actividad de polvo atmosférico proveniente de estos sectores de la Puna-Altiplano (Gaiero et al., 2013).
- **Marcos Juárez (32° 75'S; 62° 13'W)**, esta estación de monitoreo se encuentra emplazada a 110 m.s.n.m. y a 5 km al sur de Marcos Juárez, en el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) ubicado en esa localidad. Esta estación de monitoreo se encuentra a una distancia en línea recta de 935 km de la estación la Calderilla y a 640 km de Bahía Blanca. Tiene como objetivo monitorear la actividad de polvo atmosférico en este sector de la llanura Pampeana que es atravesada por los principales patrones de circulación atmosféricos del sur de Sudamérica (Gaiero et al., 2013). A su vez, esta estación se encuentra en un área deposicional de sedimentos

transportados por el viento como lo atestiguan los potentes depósitos de loess presentes en el área.

- **Bahía Blanca (38° 42'S; 62° 16'W)**, esta estación se encuentra emplazada a 90 m.s.n.m en la base Aeronaval Comandante Espora a ~20 km al N de la ciudad de Bahía Blanca, al sur de la provincia de Buenos Aires, en la transición entre la región Pampeana y Patagónica. El objetivo de esta estación es el de monitorear el material eólico exportado de ambas regiones asociados a los intensos y frecuentes vientos del SW y también de esporádicos eventos de vientos Zonda originados en los Andes al sur de San Juan y norte de Mendoza (Norte et al., 2008)(ver sección 2.2).
- **Trelew (43° 15'S; 65° 18'W)**, esta estación fue instalada a 21 m.s.n.m. en la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de la Patagonia, San Juan Bosco y se encuentra a unos 590 km de la estación de monitoreo Bahía Blanca. El objetivo de esta estación es el de monitorear la actividad de polvo atmosférico proveniente del sector centro norte de la Patagonia donde se encuentran un sinnúmero de depresiones o bajos sin salidas, alimentados temporalmente por agua de escorrentía que al secarse son importantes productores de polvo atmosférico.
- **San Julián (49° 18'S; 67° 43'W)**, aquí la estación se emplazó a 28 m.s.n.m., aproximadamente 700 km al sur de la estación Trelew, en el campus de la Universidad Nacional de la Patagonia Austral. También el objetivo de esta estación es monitorear la actividad de polvo atmosférico proveniente de la región central y sur de la Patagonia continental, cubriendo una gran área que es intensamente afectada por los vientos del oeste más severos (e.g., Kilian y Lamy, 2012).
- **Río Grande, Tierra del Fuego (53° 47'S; 67° 48'W)** instalada a 10 m.s.n.m., esta estación se encuentra en la Estación Astronómica de Río Grande (CONICET), en las proximidades del Aeropuerto de Río Grande. El objetivo de esta estación es monitorear la actividad de polvo atmosférico generado en el sector norte de la isla de Tierra del Fuego asociada a numerosos lagos temporarios (Gassó et al., 2010).

La Tabla 3.1 especifica el código y el origen las muestras de sedimentos eólicos (polvo atmosférico y cenizas volcánicas) empleadas en el estudio de la liberación del Fe.

Tabla 3.1: Denominación, fecha y ubicación geográfica de las muestras de material eólico utilizadas en nuestros experimentos.

Código	Fecha de recolección	Tipo de muestra	Lugar geográfico	Posición geográfica	
				Latitud	Longitud
Temperley	18 de julio 2010	Total	Colectada en la ciudad de Buenos Aires	34° 46' S	58° 22' W
MJ205 (MJ-CP205)	22/10 al 02/11/10	Total	Colector Marcos Juárez	32° 75' S	62° 13' W
TW7 (TW-BSNE7)	25/08 al 15/09/04	Total	Colector Trelew	43° 15' S	65° 18' W
TW10 (TW-CP10)	20/10 al 5/11/04	Total	Colector Trelew	43° 15' S	65° 18' W
TW14 (TW-BSNE14)	29/01 al 12/02/10	Total	Colector Trelew	43° 15' S	65° 18' W
CP50 (TW-CP50)	2/06 al 5/06/11	total ceniza	Colector Trelew	43° 15' S	65° 18' W
CP51 (TW-CP51)	5/06 al 8/06/11	total ceniza	Colector Trelew	43° 15' S	65° 18' W
CP52 (TW-CP52)	8/06 al 13/06/11	total ceniza	Colector Trelew	43° 15' S	65° 18' W
TW-BSNE52	8/06 al 13/06/11	total ceniza	Colector Trelew	43° 15' S	65° 18' W
SJ17 (SJ-BSNE17)	17/01 al 05/03/05	Total	Colector San Julián	49° 18' S	67° 43' W
SJ16 (SJ-CP16)	6/01 al 17/01/05	Total	Colector San Julián	49° 18' S	67° 43' W
SJ7 (SJ-BSNE7)	14/08 al 29/08/04	Total	Colector San Julián	49° 18' S	67° 43' W
RG13 (RG-CP13)	16/02 al 15/03/05	Total	Colector R. Grande/T. del Fuego	53° 47' S	67° 48' W
RG29 (RG-CP29)	4/10/07 al 5/2/08	Total	Colector R. Grande/T. del Fuego	53° 47' S	67° 48' W
RG18 (RG-BSNE18)	13/10 al 20/10/09	Total	Colector R. Grande/T. del Fuego	53° 47' S	67° 48' W
RG22 (RG-CP22)	13/12 al 30/12/09	Total	Colector R. Grande/T. del Fuego	53° 47' S	67° 48' W
Sahara	2/04 al 3/05/10	Total	Colectado en el barco oceanográfico Polarstern	10°-15° N	

3.1.2 Muestreo de sedimentos superficiales.

Existe un importante desconocimiento sobre la cantidad total de Fe biodisponible en polvo atmosférico (Shi et al., 2011). La mayor parte de la información sobre este tema proviene de estudios realizados sobre muestras de suelos superficiales como sustituto de material eólico, dada la dificultad de obtener este material y de obtenerlo en cantidades adecuadas para su posterior estudio. En esta tesis doctoral también se utilizaron sedimentos superficiales de la "diagonal árida" (ver Capítulo 2) como representativos de material eólico que eventualmente puede ser transportado en la atmósfera del sur de Sudamérica. Como se verá en capítulos posteriores, el uso de este material fue determinante para poder desarrollar y validar una técnica que nos permitiese trabajar con escasa cantidad de material sedimentario pero que representase lo mejor posible el polvo atmosférico del área de estudio. Como ya fue mencionado, esto se debe a que los colectores de polvo atmosférico arriba descritos pueden acumular sólo unos pocos miligramos de material eólico después de varios días de toma de muestras o incluso después de severas tormentas de tierra. Esta realidad hace que la cantidad de muestra para diferentes propósitos analíticos sea insuficiente. Es decir, una restricción importante al momento de evaluar la solubilidad Fe en el polvo atmosférico es la cantidad de masa obtenida en este tipo de muestras.

Esto obliga a que la mayor parte de las investigaciones en este campo se hagan sobre muestras de sedimentos superficiales y así lograr un sustituto para el polvo atmosférico (e.g., Lafon et al., 2004; Mackie et al., 2006). La principal ventaja de la utilización de muestras de sedimentos es que está generalmente disponible en grandes cantidades (gramos a kilogramos), lo cual está en concordancia con la mayoría de las técnicas de extracción de metales (Tessier et al., 1979; Dean, 2007) que requieren de aproximadamente 1 g de sedimento.

En función de lo anterior y en base al trabajo de Prospero et al. (2002)(ver Figura 2.2), las observaciones de imágenes satelitales (ver Figura 2.3) y las evidencias de campo (Figura 3.2), desde el año 1995, (integrantes del CICTERRA) venimos realizando un muestreo sistemático de sedimentos superficiales de los terrenos áridos y semi-áridos ubicados dentro de la diagonal árida Sudamericana (Capítulo 2). El área muestreada cubrió una distancia de ~4000 km desde el sur de Bolivia (~21°S) hasta Tierra del Fuego (~53°S).



Figura 3.2: Fotografía mostrando deflación de sedimentos superficiales en diferentes sectores de la "diagonal árida" Sudamericana. Estas evidencias de campo conjuntamente con imágenes satelitales (ver Figura 3.1), sirvieron para individualización de terrenos deflacionables y el posterior muestreo de sedimentos superficiales.

Generalmente se muestrearon sectores con evidencia de acumulación de



Figura 3.3: Ubicación de las muestras de sedimentos superficiales utilizadas en este trabajo. Las líneas rojas indican las áreas con intensa actividad eólica a lo largo de un año (adaptado de Prospero et al., 2002).

materiales finos como por ejemplo, bajos sin salidas que contienen lagos efimeros, bordes de salares, dunas activas. El material recolectado corresponde a los primeros 5 cm de los suelos. La muestra fue tomada con cuchara plástica y almacenada en bolsas de polietileno. De la totalidad de muestras recolectadas desde el año 1995 (~50 muestras) se seleccionaron 21 muestras para el desarrollo de este trabajo (Tabla 3.2 y Figura 3.3).

Tabla 3.2: Denominación y ubicación de los puntos de muestreo de las muestras de sedimentos superficiales en orden creciente de latitud sur (para más detalle ver Figura 3.3).

Código	Lugar geográfico	Sector geográfico	Posición geográfica	
			Latitud	Longitud
SAB1	Cerro Coipasa Salar de Uyuni (Bolivia)	Altiplano Boliviano	19° 19' S	68° 20' O
SAB2	UYUNI 1 (Bolivia)	Altiplano Boliviano	20° 31' S	66° 49' O
SAB3	UYUNI 2 (Bolivia)	Altiplano Boliviano	20° 40' S	66° 40' O
SAB4	Concepción Salar de Uyuni (Bolivia)	Altiplano Boliviano	20° 41' S	66° 00' O
SPU5	Lag. Guayatayoc (Jujuy)	Puna	23° 12' S	65° 52' O
SPU6	Salar de Arizaro (Catamarca)	Puna	24° 39' S	67° 47' O
SPU7	Campo Arenal N (Catamarca)	Puna	27° 02' S	66° 31' O
SCOA8	Nonogasta (La Rioja)	Centro-Oeste A	29° 17' S	67° 14' O
SCOA9	Barrales (San Juan)	Centro-Oeste A	29° 20' S	67° 00' O
SCOA10	Cruce Rio Bermejo (San Juan)	Centro-Oeste A	31° 52' S	67° 22' O
SCOA11	R146 a San Rafael (Mendoza)	Centro-Oeste A	34° 24' S	67° 30' O
SPA12	Rio Colorado (Río Negro)	Patagonia	38° 39' S	63° 28' O
SPA13	Laguna pasando General Conesa (Río Negro)	Patagonia	39° 53' S	64° 26' O
SPA14	Lago seco entre Pto. Madryn-Trelew (Chubut)	Patagonia	42° 49' S	65° 08' O
SPA15	Gran Laguna salada Garayalde (Chubut)	Patagonia	44° 04' S	66° 40' O
SPA16	Fitz Roy (Sta. Cruz)	Patagonia	47° 01' S	67° 15' O
SPA17	Laguna con actividad de Polvo, pasando Fitz Roy (Sta. Cruz)	Patagonia	47° 28' S	67° 16' O
SPA18	Mina Caolín Gran Lago (entre San Julian y Gregores) (Sta. Cruz)	Patagonia	48° 40' S	69° 08' O
SPA19	RN3-143Km Norte de Rio Gallegos (Sta. Cruz)	Patagonia	50° 20' S	69° 12' O
SPA20	Rio Gallegos (Sta. Cruz)	Patagonia	51° 14' S	69° 57' O
SPA21	Aeropuerto (Rio Grande) (Tierra del Fuego)	Patagonia	54° 48' S	68° 16' O

3.1.3 Muestreo de cenizas volcánicas

Si bien la mayor parte de los estudios de solubilidad de Fe se han hecho sobre material sedimentario, en los últimos años algunos estudios científicos han documentado distintos aspectos relacionados con la liberación de Fe a partir de cenizas volcánicas en agua dulce y agua de mar (Frogner, 2001; Duggen et al., 2007; Jones y Gislason, 2008; Olgun et al., 2011; Ruggieri et al., 2012). Las nuevas tecnologías (e.g., imágenes satelitales, modelos de transporte, etc.), hacen posible la observación de la evolución temporal y espacial de las erupciones volcánicas en todo el mundo y el impacto ambiental de las cenizas volcánicas en las aguas superficiales del océano. Por ejemplo, la fertilización con Fe en aguas superficiales del océano después de la erupción Pinatubo en 1991, dio lugar a un crecimiento masivo de fitoplancton, promoviendo así un aumento transitorio de la fijación de CO₂ atmosférico (Sarmiento et al., 1993). Aunque el impacto en la disminución local de las concentraciones de CO₂ atmosférico no fue significativa, la erupción del Kasatochi en el 2008 mostró evidencias de que sus cenizas volcánicas estimularon la floraciones de algas en el sector subártico del Pacífico (Hamme et al., 2010). Como anteriormente resaltamos, debido a su posición geográfica y al predominio de vientos del oeste, la región patagónica (sección 2.1) es vista como un área clave para el suministro de Fe al océano a través del polvo atmosférico (e.g., Gaiero et al., 2003; Gassó y Stein, 2007; Gassó et al., 2010), pero también por la exportación periódica de las cenizas volcánicas a esta región oceánica de tipo HNLC. A pesar de que el volcanismo explosivo es importante en los Andes Patagónicos, el efecto de las cenizas volcánicas que son depositadas directamente sobre la superficie del agua del océano nunca se ha estudiado como un posible factor de Fe biodisponible y su implicancia en el balance de carbono del Océano Antártico.

Teniendo en cuenta esto, al conjunto de muestras de polvo atmosférico y sedimentos superficiales, hemos agregado a nuestro estudio cenizas volcánicas de las últimas erupciones de los volcanes Hudson (1991, 45°S 72°W), Chaitén (2008, 42°S 72°W) y Puyehue (2011, 40°S 72°W)(Figura 3.4, Tabla 3.2).

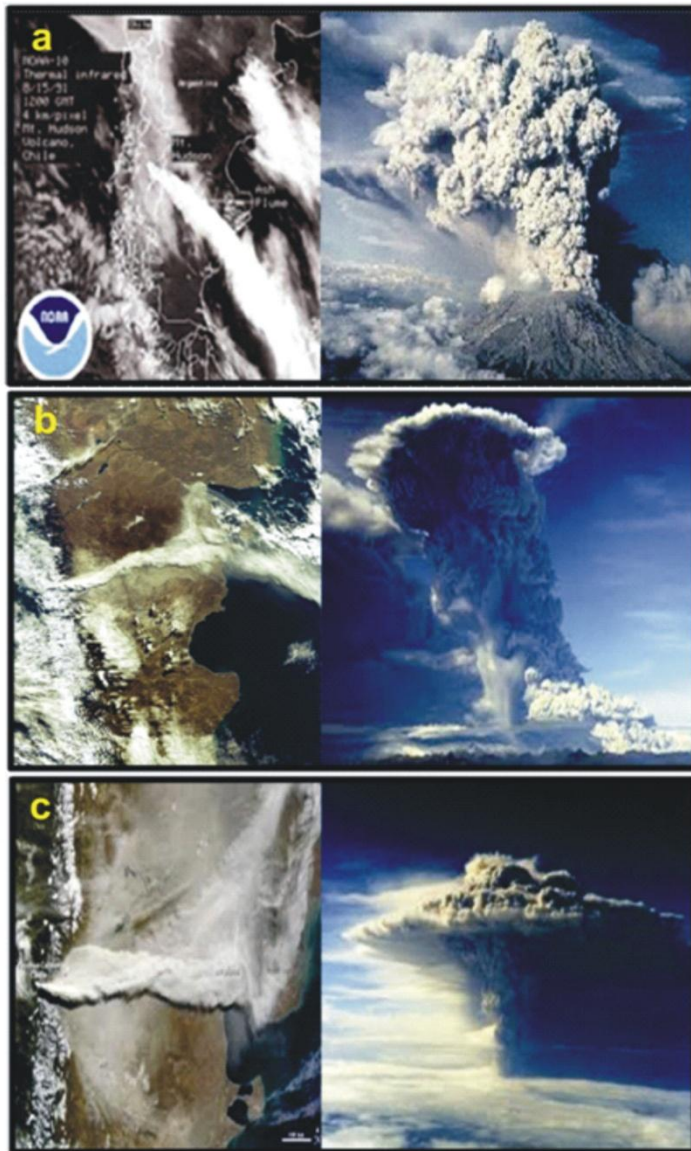


Figura 3.4: Imágenes satelitales y fotografías de erupciones volcánicas en los Andes Patagónicos: a) Hudson, Agosto de 1991. b) Chaitén, Mayo 2008 y c) Puyehue, Junio 2011.

de Trelew. También pudimos coleccionar una pequeña muestra en nuestra estación de monitoreo de Trelew ubicada a 600 km al este del Cerro Chaitén. Sin embargo, la baja masa obtenida para este evento permitió sólo su caracterización en términos de distribución de tamaño de grano (ver Figura 4.2). Recientemente algunos trabajos científicos dieron a conocer resultados acerca de las características químicas, mineralógicas y texturales de las cenizas eyectadas por este volcán (Watt et al., 2009; Durant et al., 2012).

Las cenizas del volcán Puyehue fueron recogidas de diferentes maneras. La mayoría de estas muestras fueron recolectadas por habitantes de la zona o por

Las cenizas del volcán Hudson fueron recolectadas del techo de una casa en la localidad de San Julián inmediatamente después de ocurrida la erupción durante agosto del año 1991 (Gaiero et al., 2003). Estas cenizas fueron caracterizadas geoquímicamente y texturalmente en varios trabajos de investigación (e.g., Naranjo y Stern, 1998; Gaiero et al., 2003). Las muestras de la erupción del Chaitén fueron recolectadas en cercanías de la localidad de El Bolsón por el Dr. G. Villarosa (INIBIOMA Universidad Nacional del Comahue CONICET) a pocas horas después de su deposición y en la localidad

investigadores del CICTERRA (e.g., Dra. Lecomte, Dr. Verdecchia). En muchos casos

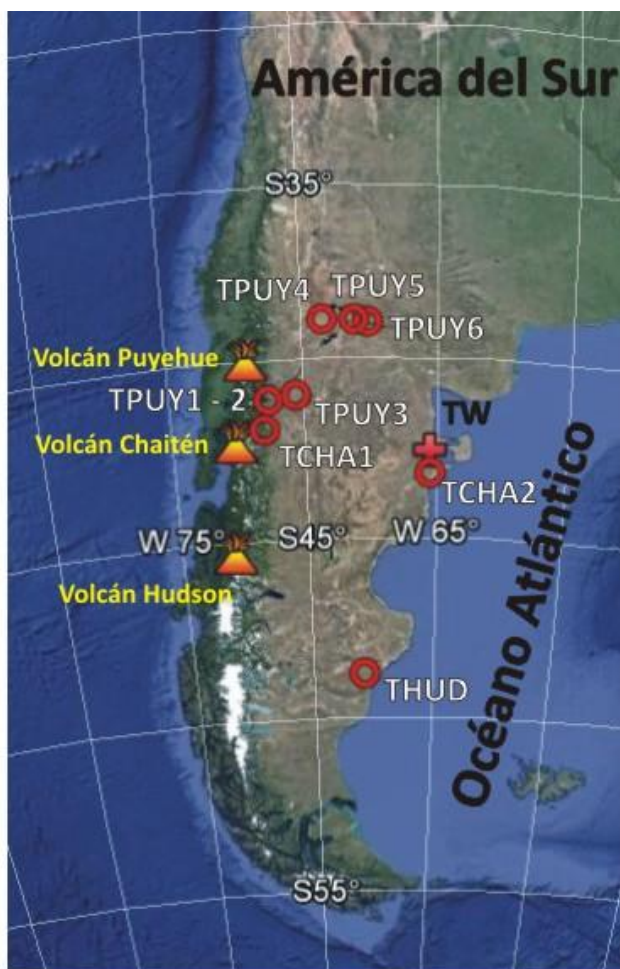


Figura 3.5: Ubicación de los puntos de muestreo de las muestras de cenizas volcánicas (círculos rojos) utilizadas en este trabajo. También se muestra la ubicación geográfica de los centros de emisión de cada volcán y la estación de Trelew donde se capturaron muestras de cenizas de los volcanes Chaitén y Puyehue.

fueron recolectadas del piso luego de la erupción y en otros casos se colocaron bolsas de polietileno abiertas para permitir el ingreso directo del material volcánico antes que se contaminase con material del piso. Las muestras TPUY1 y TPUY2* (Tabla 3.3) fueron tomadas en Bariloche en fechas diferentes: TPUY1 entre el 4 y 5 y TPUY2* entre el 17 y 18 de Junio de 2011 respectivamente.

Todas las muestras de cenizas volcánicas se recogieron a pocas horas de ocurridas las diferentes erupciones. Sin embargo, existen evidencias (ver sección 4.6) que indican que las muestras de General Roca (TPUY5) y Cutral-Co (TPUY4) (Tabla 3.3) fueron contaminadas con material

eólico local. La existencia de fuertes vientos durante esos días promovieron la

Tabla 3.3: Denominación y ubicación de los puntos de muestreo de las muestras de cenizas volcánicas (para más detalle ver Figura 3.5).

Código	Lugar geográfico	Distancia al Volcán [Km]	Dirección	Sector geográfico	Posición geográfica	
					Latitud	Longitud
THUD*	Tefra Hudson (San Julian)	500	SE	Patagonia	49° 18' S	67° 44' O
TCHA1*	Tefra Chaiten (El Bolson)	130	NE	Patagonia	41° 58' S	71° 30' O
TCHA2	Tefra Chaiten (Trelew)	600	E	Patagonia	43° 14' S	65° 17' O
TPUY1*	Tefra Puyehue (Bariloche)	95	SE	Patagonia	41° 09' S	71° 18' O
TPUY2	Tefra Puyehue (Bariloche)	95	SE	Patagonia	41° 09' S	71° 18' O
TPUY3	Tefra Puyehue (Comallo)	165	SE	Patagonia	41° 01' S	70° 16' O
TPUY4	Tefra Puyehue (Cutralco)	300	NE	Patagonia	38° 55' S	69° 14' O
TPUY5	Tefra Puyehue (General Roca)	425	NE	Patagonia	39° 01' S	67° 34' O
TPUY6	Tefra Puyehue (Neuquen)	390	NE	Patagonia	38° 56' S	68° 40' O

* Muestras empleadas en la caracterización del Fe liberado en agua de mar mediante la técnica de "Stripping" Voltamétrico Catódico.(ver sección 3.3)

resuspensión y removilización de cenizas pocas horas después o incluso durante la erupción (Collini et al., 2013). Aunque, estas muestras no son representativas de las condiciones prístinas, las mismas son útiles para investigar un efecto generalizado después de las erupciones volcánicas que es el transporte atmosférico de cenizas mezcladas con material eólico patagónico. Las muestras CP50 Y CP51 (Tabla 3.1) fueron obtenidas en la estación de monitoreo ubicada en Trelew (sección 3.1.1). Esta estación de monitoreo capturó todo el evento de la erupción del volcán Puyehue desde el día 3 al 16 de junio de 2011, permitiendo recoger muestras de ceniza a cinco metros sobre la superficie del terreno y sin contaminación con material local.

3.2 Características Físicas y Químicas de las muestras.

La fracción de Fe que se encuentra presente en el material particulado atmosférico y que puede llegar a disolverse en agua de mar, quedando disponible para ser usado por el fitoplancton, es un factor determinante de la productividad primaria en muchas regiones oceánicas (Jickells et al., 2005). Es por ello que este parámetro desempeña un papel importante en el control de ciclo global del Fe y el C. Sin embargo, los factores que controlan los procesos de disolución del Fe a partir de material eólico son poco conocidos y son fuentes de amplia discrepancia entre los diferentes modelos utilizados para este propósito (Hand et al., 2004; Mahowald et al., 2005).

Para poder profundizar en el entendimiento de la respuesta biogeoquímica del océano a la deposición de polvo atmosférico (PA), es necesario conocer los factores que controlan la solubilidad del Fe. Entre estos factores se destacan como los más relevantes, el tipo de material eólico (e.g., polvo atmosférico, cenizas volcánicas, polución atmosférica, etc.), su composición química, mineralogía, tamaño de partícula y las alteraciones foto-químicas y físicas que pueda sufrir durante su transporte en la atmosfera. Teniendo en cuenta los objetivos del trabajo (i.e., caracterización geoquímica del Fe en material eólico) y en función de lo arriba expresado, se llevaron a cabo caracterizaciones físicas, químicas y mineralógicas del material eólico aplicando diferentes técnicas.

3.2.1 Procesamiento de las muestras

La Figura 3.5 esquematiza las técnicas de caracterización físico-química aplicadas a los diferentes tipos de muestras (e.g., sedimentos superficiales, polvo atmosférico y cenizas volcánicas). Las marcas con una cruz roja, indican aquellas técnicas que no pudieron ser utilizadas por no contar con la cantidad de masa sedimentaria mínima necesaria.

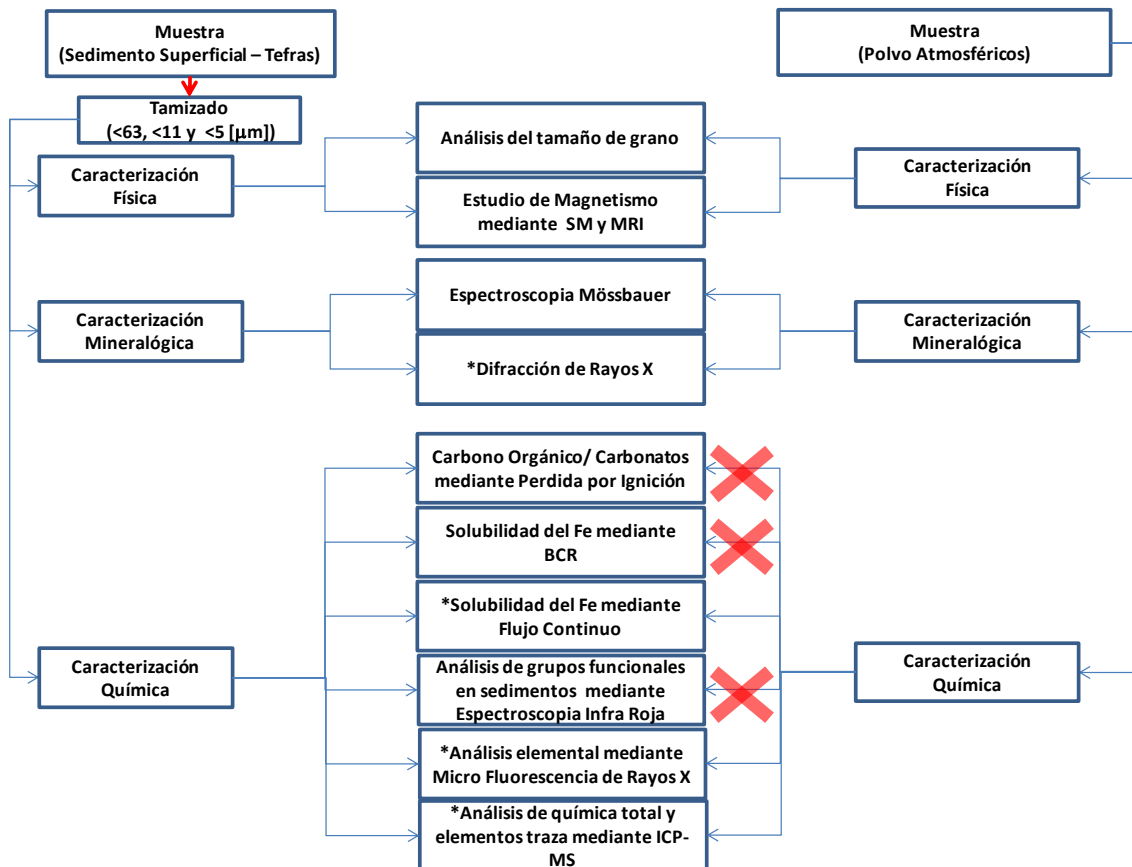


Figura 3.6: Técnicas aplicadas sobre las muestras estudiadas en este trabajo de Tesis. *Técnicas que se pudieron aplicar a las fracciones <11 μm .

A continuación se detalla las diferentes técnicas utilizadas:

3.2.2 Tamizado

Antes de ser pesadas, las muestras se secaron en estufa a 40 ± 2 °C para posteriormente ser tamizadas. El fraccionamiento granulométrico (tamizado) de suelos superficiales y cenizas tiene como objetivo analizar la porción de las muestras que representen lo mejor posible el material que puede ser levantado y transportado largas distancias por el viento y así evitar el efecto de tamaño de grano que puede alterar la composición

química y mineralógica de las muestras y juega un papel importante en estudios de solubilidad de metales (Mahowald et al., 2005; Baker et al., 2006; Mackie et al., 2006; Journet et al., 2008; Ooki et al., 2009).

Las muestras de suelo superficial y cenizas volcánicas fueron separadas según el tamaño de grano en 3 fracciones; $<63 \mu\text{m}$, $<11 \mu\text{m}$ y $<5 \mu\text{m}$. La fracción $<63 \mu\text{m}$ se obtuvo por tamizado con malla plástica. Este tamaño de partícula fue fijado en función a observaciones que muestran que partículas de polvo atmosférico de hasta $70 \mu\text{m}$ pueden ser transportadas durante largos períodos de tiempo y alcanzar largas distancias ($> 2000 \text{ km}$) (Gaiero et al., 2013). La segunda fracción ($<11 \mu\text{m}$) se obtuvo también utilizando un tamiz plástico y es la fracción más fina que se puede obtener mediante tamizado en seco. La fracción más fina ($<5 \mu\text{m}$), se obtuvo por vía húmeda utilizando el método Stokes, pudiendo generarse pérdida de Fe. Al ser capturadas aéreamente, las muestras de polvo atmosférico estudiadas en este trabajo no fueron fraccionadas en función de su granulometría.

3.2.3 Distribución del tamaño de grano.

En la literatura existen un gran número de técnicas para llevar a cabo el análisis del tamaño de grano, pero la más eficiente en tiempo y robustez es la difracción LASER (Horwell, 2007).

Las muestras de suelo superficial y cenizas volcánicas, previamente tamizadas con tamiz de tamaño $<63 \mu\text{m}$, fueron analizadas utilizando un analizador Horiba® LA-950. La medición se basa en la dispersión de luz de bajo ángulo producida cuando un rayo de luz monocromática colimado atraviesa una celda con líquido en el que se mantienen suspendidas las partículas del material sólido. La luz laser dispersada es recogida por un sistema óptico que luego analiza la señal por transformadas de Fourier. Teniendo en cuenta que los ángulos de dispersión son inversamente proporcionales al tamaño de las partículas, el detector relaciona los ángulos medidos con ángulos predeterminados. La exactitud del analizador fue testeada usando una mezcla de perlas (NIST Traceable polydisperse particle standard PS202/3-30 μm y PS215/10-100 μm , Whitehouse Scientific®). Para ambas medidas, PS202 (n=6) y PS215 (n=5), la mediana (D50) se encontró dentro del 3% del valor nominal certificado y los percentiles D10 y D90 se encontraron dentro del 5% del valor nominal del estándar.

Con el objeto de conservar las condiciones naturales en que se encontraron las muestras sedimentarias obtenidas de la superficie de sectores áridos, no se realizaron tratamientos previos tendientes a la dispersión de las mismas debido a la presencia de sustancias aglutinantes (e.g., materia orgánica, carbonatos, etc.). De la misma manera se procedió con las muestras de cenizas volcánicas y de polvo atmosférico. Las muestras fueron medidas por triplicado, utilizando agitación y sonicado moderado provisto por el mismo equipo durante el proceso de medición.

3.2.4 Caracterización magnética.

El estudio de parámetros magnéticos de matrices ambientales se ha vuelto un tema de interés debido a que el Fe es un elemento muy común en la corteza terrestre y porque es experimentalmente fácil detectar señales magnéticas, aun cuando el componente magnético esté en una concentración menor de la milésima parte de toda la muestra (Evans y Heller, 2003). Los principales parámetros magnéticos se usan para deducir los minerales de óxidos de Fe en los sedimentos, sus concentraciones y tamaño de partícula.

Las características magnéticas de las muestras, sumadas a la Espectroscopia Mössbauer y la Difracción de Rayos X, contribuyen a la identificación final de los minerales portadores de Fe.

Para este trabajo de tesis se realizaron estudios de histéresis magnética, IRM (IRM o “Isothermal Remanent Magnetization”) y backfield y susceptibilidad magnética AC en 10 muestras de cenizas volcánicas; THUD, TCHA1, TPUY 1-6, CP50 y CP51 (ver Tabla 4.8) en el Laboratorio de Aplicaciones del Efecto Mössbauer y Magnetismo (LAEMM) - Facultad de Ciencias Exactas UNLP.

Existen dos métodos muy comunes para caracterizar los minerales magnéticos de sedimentos y para estimar la contribución para y ferromagnética a la susceptibilidad total. Uno de estos métodos consiste en obtener los ciclos de histéresis para lo que se mide M (magnetización) en función de H (campo)(M vs H). Además, se utilizan curvas de adquisición de magnetización remanente isotérmica y de campo magnético reverso (“backfield”) para caracterizar a los minerales ferromagnéticos presentes en las muestras. El equipo utilizado es un magnetómetro de muestra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) marca LakeShore, modelo 7404. Para

estas mediciones se ha utilizado un campo máximo de 1,2 T, y en término medio, entre 300 y 400 mg de material. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente (entre 23 °C y 25 °C).

Los **ciclos de histéresis** aportan información sobre importantes parámetros que describen el comportamiento magnético de la muestra. Uno de ellos es la magnetización de saturación (M_s), que corresponde al momento en el que la muestra ya no puede magnetizarse más (e.g., para un grano multidominio, grano de magnetita $>0,1 \mu\text{m}$, se produce cuando todos los momentos son paralelos al campo aplicado); la magnetización remanente de saturación (M_{rs}), que es la magnetización que permanece en la muestra en ausencia del campo magnético y, por último, la coercitividad (H_c), que es una medida de la intensidad del campo magnético requerido para reducir la magnetización del material a cero después de que la muestra fue llevada a la saturación magnética, estableciendo la resistencia que opone un material ferromagnético a desmagnetizarse. Debe tenerse en cuenta que en los ciclos de histéresis de una muestra se mide la respuesta superpuesta de la suma de millones de pequeños ciclos de histéresis individuales que corresponden a la suma de los materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos que componen el sedimento.

La curva de **Magnetización Remanente Isotérmica o IRM**, se adquiere al aplicar un campo magnético (partiendo desde un campo cercano a cero), luego se retira el campo y se determina la magnetización de la muestra en un magnetómetro (Spinner Schönstedt Modelo SSM-2D). A continuación se aumenta el campo y se vuelve a repetir el procedimiento. En cierto punto, mayores incrementos del campo aplicado no producen aumento alguno de la magnetización y se produce la saturación de la remanencia (se alcanza la M_s , el mismo parámetro que se describió en el ciclo de histéresis). Esta curva permite analizar si la muestra está dominada magnéticamente por minerales ferrimagnéticos (magnetita y/o maghemita) o si aparecen también otros minerales, como la hematita. El valor que se obtiene de magnetización en la saturación es la “Saturación de la Magnetización Remanente Isotérmica” (*SIRM Saturation Isothermal Remanent Magnetization*).

Otra de las medidas M vs H es la que se realiza a campos inversos, comúnmente llamada “**backfield**”. Esto se realiza a continuación de la curva de IRM; se

aplica un campo en sentido inverso, luego se retira el campo y se determina la magnetización. Se vuelve a aplicar un campo inverso mayor, se retira y se mide nuevamente la magnetización, y así hasta aplicar campos lo suficientemente altos que en algún punto de la medida haya alcanzado el valor cero de magnetización de remanencia. A este campo se le denomina “coercitividad de la remanencia” (H_{CR}). Dado que la muestra viene desde la saturación, este campo es el necesario para “voltear” la mitad de los momentos magnéticos. Siempre es mayor que el campo coercitivo y es independiente de la concentración, con lo que se lo puede considerar como un indicador de variación del tamaño de grano. Cuanto mayor es H_{CR} , más magnéticamente dura es la muestra. Luego, se continúa con campos mayores (-0,1 mT y -0,3 mT) para la obtención del coeficiente S. De estos ciclos se obtienen los parámetros magnéticos no direccionales tales como: magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente de saturación (M_{rs}), fuerza coercitiva (H_c), fuerza coercitiva de la remanencia (H_{cr}) y susceptibilidad paramagnética (X_{pa}).

A partir de las relaciones entre M_{rs}/M_s y H_{cr}/H_c , se estima la distribución de tamaños de las partículas magnéticas (Day et al., 1977; Dunlop, 2002a, 2002b), con granos de magnetita de tamaño más pequeños ($<0,1\mu m$), presentes en el dominio simple (“single-domain”, SD) del diagrama de Day. En cambio, los granos de magnetita cuyo tamaño está por encima de los 70-100 nm (Williams y Wright, 1998), usualmente se los llama de dominio pseudo-simple (“pseudo-single domain”, PSD). Por último, los de mayores tamaños se ubican en la zona denominada de dominio múltiple o multidominio (“multi-domain”, MD).

A partir de las curvas IRM y backfield es posible determinar el valor llamado cociente S, definido como:

$$SIRM/M (-0.1mT) = S_{-100}$$

$$SIRM/M (-0.3mT) = S_{-300}$$

Si estos parámetros presentan valores en el rango 0,4 a 1,0 y 0,8 a 1,0 respectivamente, permiten confirmar la presencia de estructuras ferrimagnéticas (Lourenco et al., 2011). Si el valor es cercano a la unidad, indica que la remanencia está dominada por minerales ferrimagnéticos suaves (magnetita y/o maghemita) (Evans y Heller, 2003).

Por otro lado se tomaron las medidas de **susceptibilidad magnética AC**, que es la variación de la magnetización con respecto a un campo aplicado variable en el tiempo. Estas medidas se hicieron en función de la temperatura, variando de 15 K a 325 K, utilizando un susceptómetro LakeShore 7130, aplicando un campo alterno de 0,1 mT y frecuencia de 825 Hz.

Dos temperaturas caracterizan a la magnetita, el punto de Curie y la transición Verwey. La primera ocurre a 580°C (853 K), punto donde el ferrimagnetismo se pierde, y la segunda a -150°C (120 K), donde un cambio de distribución de los cationes de Fe en la cristalinidad transforma el arreglo cubico previo en una simetría monoclinica. Este cambio es sutil pero modifica la anisotropía cristalina y cambian las propiedades magnéticas (Evans y Heller, 2003). Por lo tanto, la presencia de una transición marcada del tipo antiferromagnética a 120 K indicaría la presencia de magnetita.

3.2.5 Análisis Microscópico

Con el objeto de estimar la cantidad de vidrio presente en las cenizas volcánicas, se prepararon 11 muestras para llevar a cabo un análisis por grano suelto. Esta cuantificación se realizó utilizando el método de conteo modal por medio de un microscopio de polarización (petrográfico) marca LEICA, modelo DM-EP. Se utilizó la fracción granulométrica <63 μm de cada muestra. Esta metodología consiste en colocar el material sobre un portaobjeto y tratar de lograr una distribución uniforme de los granos del material. Para generar un contraste visual y lograr un soporte para los granos, estos fueron dispuestos sobre un líquido de inmersión y posteriormente fijados mediante un cubre objeto. La cantidad de material utilizada es la suficiente para que sea representativo de la muestra pero a su vez no demasiado abundante para evitar que se formen grumos o se superpongan granos.

Las partículas vítreas carecen de una estructura cristalina ordenada, motivo por el cual aparecen completamente oscuras cuando se utiliza el Nicol en el microscopio polarizador. Esto resulta un rasgo distintivo de los granos de vidrio, lo que permite hacer un conteo preciso de su presencia y diferenciarlas de las partículas cristalinas que son ópticamente anisótropas y por lo tanto son coloreadas ante la presencia del Nicol. Por otro lado, si bien la presencia de fases minerales opacas complica la separación de vidrio en presencia de Nicol (tanto a luz transmitida como polarizada),

su diferenciación es posible bajo luz transmitida sin polarizar dado que el vidrio es transparente.

El conteo modal es una técnica sistemática de conteo de granos de diferentes minerales o compuestos. Este método consiste de dividir el área de conteo a través de una serie de líneas rectas equidistantes entre sí (0,5 mm). Sobre cada una de estas líneas se realizó un desplazamiento a paso fijo (0,1 mm), haciendo un conteo del número de granos atravesados y diferenciando entre minerales anisótropos, opacos y vidrio. En cada muestra se tomaron dos grillas de 500 puntos cada una, con un total de mil puntos por muestra. En general, más del 80% de los puntos analizados se ubica sobre una partícula que fue asignada a una de las tres categorías indicadas previamente, el restante 20% fueron espacios vacíos. Utilizando el número de puntos correspondientes a cada categoría, se realizó una normalización de los datos al 100 %, permitiendo estimar el porcentaje modal de cada categoría.

3.2.6 Espectroscopía Mössbauer

La Espectroscopia Mössbauer (EM), es una técnica versátil que da información muy precisa de las propiedades químicas, estructurales y magnéticas de un material en función del tiempo. En el presente trabajo la EM fue el estudio más detallado y preciso en cuanto a la especiación del Fe en los sedimentos. La técnica no permite identificar fehacientemente cual/es son los minerales de arcilla presentes en las muestras debido a que presentan parámetros hiperfinos similares entre sí (Murad, 2010), pero da información sumamente útil acerca del entorno en el que se encuentra el Fe en las muestras. También da información del estado de oxidación del mismo y las fracciones relativas de cada uno de los entornos identificados correspondiente a un sitio en el retículo cristalino de un mineral particular y permite la identificación de óxidos de Fe como hematita y magnetita.

En este trabajo se analizaron los parámetros hiperfinos de 10 muestras de cenizas volcánicas y 6 sedimentos superficiales, en el Laboratorio de Aplicaciones del Efecto Mössbauer y Magnetismo (LAEMM) - Facultad de Ciencias Exactas UNLP. Se utilizó la transición resonante nuclear $\lambda_{14,1}$ keV del isótopo natural de ^{57}Fe , la que permite detectar y medir en forma selectiva, la presencia de sesquióxidos y otros

minerales que tienen Fe tales como óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos y los minerales de arcilla que se encuentran presentes en el suelo (Cerón Loayza, 2001).

Las muestras se colocan en un contenedor plástico, utilizando una masa de alrededor de 300 mg. Las medidas se realizan con un espectrómetro convencional con 512 canales y aceleración constante. Este posee una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ con una actividad nominal de aproximadamente 10 mCi. La calibración en velocidad fue realizada con una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de 12 μm de espesor. Para mayores detalles ver Greenwood y Gibb, (1971).

Dado que las muestras estudiadas no son homogéneas, el ajuste de los espectros fue realizado con líneas Voiteanas y fueron analizados numéricamente usando un programa que admite distribuciones tanto de los campos magnéticos hiperfinos como de los desdoblamientos cuadrupolares (Lagarec y Rancourt, 1998).

Tres parámetros son extraídos del Espectro Mössbauer; corrimiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (ϵ), ambos expresados en [mm/s] y, campo magnético hiperfino (H) expresado en Tesla. Estos parámetros son obtenidos por la técnica de distribución y pueden ser usados para identificar un compuesto en particular, comparándolos con una base de datos que contiene la mayor parte de los parámetros publicados de Mössbauer disponibles. La misma se encuentra en Mössbauer Effect Data Center <http://www.mossbauer.org/> o (McCammon, 1995).

Además de la identificación, la intensidad relativa de los picos refleja la concentración relativa de los compuestos en la muestra y puede ser usada para llevar a cabo un análisis semicuantitativo. El estado de oxidación del Fe fue determinado analizando la magnitud de los corrimientos isoméricos obtenidos.

3.2.7 Difracción de Rayos X (DRX)

Las tres fracciones granulométricas obtenidas (e.g., <63, <11, <5 μm) de sedimentos superficiales, cenizas volcánicas y muestra total de polvo atmosférico fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro marca Philips modelo X'Pert PRO (CICTERRA). Para tal fin se utilizaron condiciones estándares de medición (e.g., radiación: $\text{CuK}\alpha$, 1,54060 Å, 40 kV, 40 mA, geometría de Bragg-Brentano).

La resolución de los difractogramas fue modificada de acuerdo a la muestra a ser analizada. Por este motivo, la preparación y análisis de las muestras de sedimentos se realizó siguiendo la metodología propuesta por Klug y Alexander (1974). Sobre los sedimentos superficiales las condiciones fueron:

Escaneo continuo: la medición se realiza por pasos (e.g., tamaño del paso: $0,02^\circ 2\theta$; tiempo, 1 s). Los patrones de difracción se realizaron en el rango entre $5-72^\circ 2\theta$. La duración aproximada de la medición fue de 1 hora.

Escaneo por pasos: la medición se realiza por pasos (tamaño del paso: $0,02^\circ 2\theta$; tiempo: 0.5 s) los patrones de difracción se realizaron en el rango entre $5-72^\circ 2\theta$. La duración aproximada de la medición fue de 3 horas.

Sobre las muestras de cenizas volcánicas, considerando la alta abundancia de material amorfo que dificulta la determinación de las fases cristalinas (ver sección 3.2.5), se empleó una variación en el escaneo por pasos para lograr una mayor resolución. La variable que se modificó fue el tiempo de permanencia en cada paso de $0,02^\circ 2\theta$, tiempo; 13 s.

En todos los casos se tomó la precaución de que las muestras no presenten orientación preferencial para evitar amplificación en la intensidad de la señal para los minerales laminados existentes. Obtenido el difractograma, se analizó cualitativa y semicuantitativamente la mineralogía de la muestra. Utilizando el programa X'Pert HighScore, primero se ajustaron los parámetros de base, se identificaron los picos y luego, basado en restricciones a la base de datos, el programa buscó las estructuras cristalinas que describan mejor el difractograma.

Además de la identificación de los minerales presentes en cada muestra, en este trabajo se desarrolló una metodología para alcanzar una semicuantificación lo más precisa posible. Con el objetivo de evitar la introducción de variables no deseadas, al momento de comparar la semicuantificación de diferentes muestras, se tomaron todos los difractogramas y se procesaron con el mismo tratamiento al momento de la obtención de la señal de fondo y búsqueda de picos con el programa. Los parámetros de procesamiento fueron: para ajustar la señal de base se ajustó mediante corrección automática, se fijó el factor de unión en 9 y la granularidad en 20. Para la búsqueda de los picos se asignó una significancia mínima de 0,5 usando el método de mínimos en la segunda derivada. Por último, para identificar los minerales se limitó la búsqueda a

minerales en un esquema multi-fase, no considerando los difractogramas denominados como “eliminados” y tomadas en condiciones no naturales (i.e., alta temperatura y/o alta presión).

Como segunda instancia el usuario identifica, de una batería de minerales posibles, los minerales presentes a través de determinados picos diagnóstico y luego se ingresa al programa una ficha específica de dicho mineral. Se utiliza una única ficha para cada mineral, habiendo sido seleccionadas por el usuario dentro de una extensa cantidad de fichas propuestas por el programa. Se considera optima aquella que tiene un alto nivel de coincidencia (posición e intensidades de los picos) con la mayoría de las muestras (las fichas seleccionadas se detallan en el Anexo II). Esta extensa selección se realiza con el fin de no generar en los diferentes difractogramas variabilidad por el uso de distintas fichas de un mismo mineral.

Luego de haber identificado los minerales presentes y con el objetivo de lograr una estimación semicuantitativa, se multiplican las intensidades de las reflexiones específicas para cada mineral presente por un factor de semicuantificación propio (Tabla 3.4)(Cook et al., 1975; Boski et al., 1998). Luego, se suman estos productos y se calcula el porcentaje relativo (%r) de cada mineral presente en la muestra. Al ubicar los picos diagnóstico, primero se los identifica individualmente y luego para evitar errores, se observan de manera colectiva para valorar posibles reflexiones solapadas que puedan terminar en sobre estimaciones de intensidad o en identificaciones inadecuadas.

Como medida adicional, se usaron aquellos minerales que presentaban una coincidencia mayor al 20% en la puntuación entre la ficha y los picos establecidos por el programa.

Tabla 3.4: Lista de los minerales encontrados en las muestras mediante DRX.

Minerales	Intensidad medida sobre la reflexión d(Å)	Factor de Semicuantificación
Minerales comunes		
Cuarzo	3,31-3,37	x 1
Feldespato K	3,21-3,23	x 2
Plagioclasas	3,18-3,19	x 2,8
Calcita	3,01-3,04	x 1,65
Arcillas (excepto clorita)	4,4	x 20
Minerales Frecuentes		
Anfibol	8,27-8,59	x 2,5
Pirofilita	9,04	x 2,56
Clorita	14	x 1
Halita	1,99-2,00	x 2
Yeso	7,50-7,83	x 2
Hematita	2,68-2,71	x 3,33

Las estimaciones semicuantitativas del total de minerales son derivadas de un análisis de difracción de rayos X llevado a cabo en una muestra de material fino no orientada. Los picos diagnósticos y sus correlativos factores de intensidad son indicados para cada mineral. Excepto para las arcillas, el factor de corrección fue determinado en una relación 1:1 de mezcla con cuarzo, comparando las relaciones en la intensidades de los picos diagnóstico de cada mineral con la intensidad del pico diagnóstico del cuarzo, al cual se le asignó el valor de 1 (Cook et al., 1975). La abundancia de los minerales de arcillas globales está dada por la intensidad de la reflexión común 4,4 Å (020) multiplicada por 20 (Boski et al., 1998).

El resultado obtenido se presenta en porcentaje relativo de cada mineral identificado respecto al total de minerales identificados en cada muestra.

3.2.8 Caracterización química de las muestras.

Todos los productos químicos utilizados en este trabajo fueron de grado analítico y se utilizó agua desionizada (Milli-Q, $18 \text{ m}\Omega\text{cm}^{-1}$). El material de vidrio y recipientes eran limpiados durante la noche con HNO_3 (4 M) y luego enjuagados varias veces con agua ultrapura. Las extracciones en “batch” se llevaron a cabo mediante el uso de tubos de centrífuga de poli-propileno de 50 mL. Las alícuotas de solución de las extracciones realizadas en los experimentos de flujo continuo se colectaron en celdas de acrílico de 400 μL .

Las soluciones utilizadas en las experiencias fueron; solución A: 25 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH). Se colocó en un recipiente y se llevó a volumen final de 1 L con agua desionizada. Un volumen apropiado de esta solución fue diluido para obtener una concentración final de 0,11 M ($\text{pH}\sim 3$). Solución B: 0,5 M de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{H}_2\text{NOH}\cdot\text{HCl}$). Se preparó pesando 34,75 g de clorhidrato de hidroxilamina y se disolvió con agua desionizada. Con el fin de obtener un pH de 2,0 se añadió ácido nítrico (2M) y por último se llevó a volumen de 1 L con agua desionizada. Esta solución fue preparada a diario. Soluciones de ácido nítrico: 1% 10% y 30% V / V se prepararon a partir de la dilución de ácido nítrico ultrapuro.

3.2.9 Composición elemental total

Los contenidos de elementos mayoritarios totales en las muestras se determinaron en un laboratorio internacional certificado (Actlabs, Canadá). Las muestras se llevaron a solución utilizando fusión alcalina (digestión con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, a 1050 °C, luego puesto en solución con HNO_3) y fueron analizadas por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)(límite de detección = $0,01 \mu\text{gL}^{-1}$ y $\text{SD}=2\%$). La validez de los resultados se comprobó con el estándar NCS DC70014 (Brammer estándar) que se analiza en forma conjunta con la muestra.

3.2.10 Determinación de volátiles mediante la técnica de pérdida por ignición (LOI)

Una de las metodologías para determinar contenido de agua, materia orgánica (expresado como la cantidad de materia orgánica o TOC en inglés) y carbonatos (expresado como la cantidad total de carbono inorgánico o TIC: en inglés) en sedimentos es conocida como LOI (*Loss on ignition*) (Dean, 1974; Bengtsson y Enell, 1986). Esta se basa en la pérdida de peso por ignición cuando la muestra es sometida a calentamiento por etapas a diferentes temperaturas. Este método resulta muy preciso comparado con otros métodos más sofisticados. Para estas determinaciones se trabajó con una mufla Indef modelo 330.

El procedimiento completo es como se detalla a continuación. Se pesó una cantidad apropiada de muestra en balanza analítica y se llevó a cabo las siguientes etapas de calentamiento:

- a) La muestra se sometió durante 12 horas a una temperatura de 105 ± 2 °C. Se dejó enfriar a temperatura ambiente en desecador al vacío y se pesó. Se repitió el procedimiento hasta peso constante. La diferencia de peso permite obtener el contenido de humedad y además obtener el peso seco de la muestra.
- b) Se inicia la siguiente etapa de calentamiento en mufla a 500-550 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantiene por 4 horas. Se retira de la mufla y se lleva a desecador al vacío. Cuando se encuentra a temperatura ambiente, se pesa y se repite el proceso hasta peso constante. En esta etapa la materia orgánica es oxidada con desprendimiento de CO_2 . La pérdida de peso es proporcional a la cantidad de carbono orgánico presente en la muestra y se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$LOI_{550} = ((PMS_{105} - PMS_{550}) / PMS_{105}) \times 100 \quad (1)$$

La sigla LOI_{550} representa el peso perdido a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ en porcentaje. La expresión PMS_{105} representa el peso de la muestra en seco antes de la combustión y PMS_{550} el peso de la muestra en seco después de la combustión a $550 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ambos expresados en gramos).

c) Se lleva la muestra a la mufla, se calienta a $950 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantiene durante 2 horas. Una vez finalizado este proceso se lleva a desecador y se deja enfriar antes de pesar. Se realiza este procedimiento hasta peso constante. En esta etapa se produce la destrucción de los carbonatos a $900\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ con emisión de CO_2 y formación de óxidos.

La pérdida de peso es proporcional a la cantidad de carbonato presente en la muestra y se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$LOI_{950} = ((PMS_{550} - PMS_{950}) / PMS_{105}) \times 100 \quad (2)$$

La expresión LOI_{950} es la pérdida de peso en porcentaje, PMS_{550} es el peso de la muestra en seco después de la combustión de materia orgánica a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, en tanto PMS_{950} representa el peso de la muestra en seco después de la ignición a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ y PMS_{105} es el peso de la muestra en seco inicial, antes de la combustión de materia orgánica (expresados en gramos).

Suponiendo un peso de 44 g/mol para el dióxido de carbono y 60 g/mol para el carbonato, la pérdida de peso por ignición a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, multiplicado por $1,36$ es teóricamente igual al peso del carbonato en la muestra original (Bengtsson y Enell, 1986). Aunque éste método es generalmente considerado simple para estimar el contenido en materia orgánica y carbonatos en sedimentos, existe un conjunto de factores asociados a la propia metodología de trabajo que pueden condicionar los resultados finales. Estos factores son: a) el tiempo de exposición, b) el tamaño de la muestra y c) la posición de los recipientes en el horno. El control de estos factores es de especial importancia cuando se intenta reproducir mediciones y comparar los resultados con otros laboratorios (Heiri et al., 2001). Es por eso que se evaluó la confiabilidad en los resultados en términos de precisión y exactitud. La definición de

estos parámetros es de especial importancia cuando se intenta reproducir mediciones y comparar los resultados con otros laboratorios (Heiri et al., 2001).

Considerando que la técnica estándar utiliza 1 g de muestra para hacer la determinación, con el objeto de minimizar esta cantidad se aplicó el mismo tratamiento a distintas cantidades de la muestra SAB3 (ver Tabla 3.2). Se pesaron aproximadamente 1,00, 0,50 y 0,25 g de esta muestra y se compararon los valores obtenidos de LOI₁₀₅, LOI₅₅₀ y LOI₉₅₀ (n=6).

En la tabla 3.5 se ve claramente que utilizando 0,25 g de muestra los resultados no son concordantes con la metodología estándar. Se llevó a cabo un estudio de comparación estadística aplicando un test t entre los datos obtenidos para 1 g y 0,5 g de muestra y para las 3 etapas (LOI 105, 550 y 950) según lo recomiendan Massart et al. (1997). Mediante la aplicación de la ecuación-(A2) (Anexo III) se obtuvieron los valores calculados $t_{\text{calculado}} = 1,73, 2,05$ y $2,16$ respectivamente y se compararon con el valor tabulado $t_{(6, 0,05)} = 2,23$. La prueba indica que siendo $t_{\text{calculado}}$ menor que el valor de tablas, la hipótesis nula ($H_0: \mu_0 = 0$) no puede ser rechazada con un nivel de significancia de 0,05.

Tabla 3.5: Porcentaje de masa perdida en cada etapa, aplicando la técnica de LOI, utilizando tres masas diferentes por triplicado, en dos experimentos diferentes sobre la misma muestra (SAB3).

Réplicas	% LOI 105			% LOI 550			% LOI950		
	0,25g	0,5g	1g	0,25g	0,5g	1g	0,25g	0,5g	1g
1	4,29	5,08	5,27	6,75	5,82	5,96	3,54	3,30	3,40
2	3,85	5,20	5,24	7,36	6,42	5,90	3,35	3,25	3,20
3	3,99	5,05	5,11	7,19	6,20	6,02	3,40	3,35	3,17
4	5,66	5,36	6,16	6,50	6,27	5,88	3,36	3,55	2,98
5	5,09	5,48	5,85	6,94	6,43	6,12	3,30	3,28	2,81
6	5,37	5,48	6,19	7,06	6,13	6,10	2,98	3,13	2,90

Se concluye entonces, que no hay diferencia significativa en las determinaciones del LOI entre los pesos 0,50 g y 1,00 g, por lo que se decide usar 0,50g de muestra en las experiencias posteriores.

Para determinar la reproducibilidad del método, se utilizó la muestra SPA14, que se utilizó como patrón interno. Se realizaron 2 experiencias en diferentes días, haciendo 30 réplicas en cada caso. La metodología se aplicó a 0,5 g de muestra, por triplicado. Una vez seca, la muestra se coloca en la mufla para obtener el LOI₅₅₀ y el LOI₉₅₀. Los resultados obtenidos, expresados como contenido de TOC y TIC se

muestran en la Tabla Anexo I. La Figura 3.7, muestra que la reproducibilidad de este experimento como desviación estándar relativa porcentual (RSD%), mostrando que este es de aproximadamente 5% (n=60).

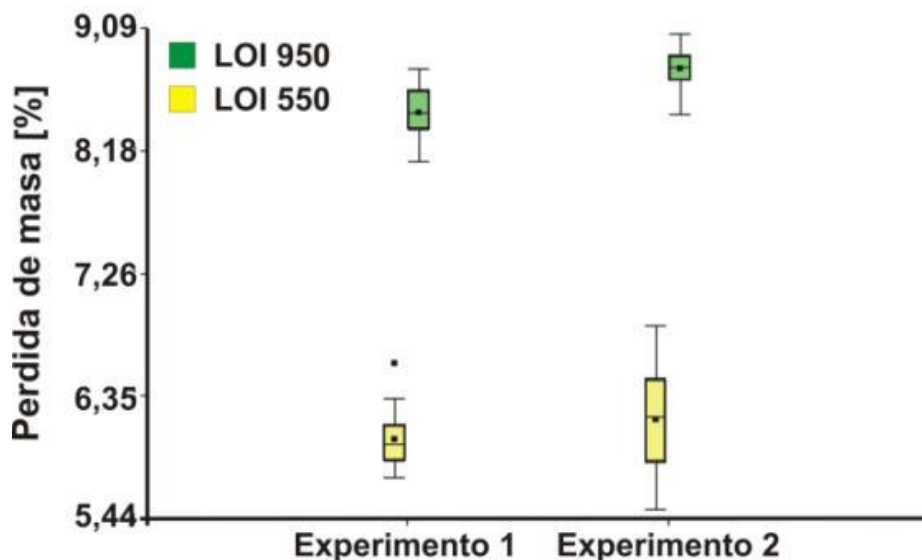


Figura 3.7: Dispersión de los datos de 2 experimentos de LOI₅₅₀ y LOI₉₅₀. Mostrando la reproducibilidad de los mismos. La desviación estándar relativa porcentual es de 5% (n=60) utilizando la muestra SPA14.

Por otro lado en los laboratorios de Actlabs en Canada, se determinó también el LOI mediante calentamiento de las muestras por 2 horas a 1000 °C, previo secado de las mismas. La masa utilizada fue siempre menor a 0,1 g. En este caso los resultados son expresados como LOI total y pueden verse en la Tabla Anexo I.

3.2.11 Mediciones de pH y conductividad en soluciones en contacto con Cenizas volcánicas

Aproximadamente 0,1 g de muestra de cenizas volcánicas (<63 µm) fueron puestas en contacto con 40 mL de de agua desionizada en tubos de centrifuga de 50 mL de poli-propileno y en agitación por 16 horas (en forma similar al método B.C.R., ver sección siguiente). El objetivo fue determinar valores de pH y de conductividad luego de ese tiempo de contacto. El pH y la conductividad se midieron utilizando un pH-metro marca YSI, modelo PRO PLUS.

3.3 Desarrollo e implementación de un sistema en flujo continuo para el estudio de solubilidad de Fe en materiales atmosféricos.

3.3.1 Selección de las muestras a utilizar para el experimento.

Para llevar adelante estos estudios se seleccionaron 11 muestras de suelos superficiales (ver sección 4.7) que representan áreas consideradas como importantes fuentes de polvo atmosférico en el sur de Sudamérica. También se seleccionaron 7 muestras de cenizas volcánicas de recientes erupciones volcánicas Andinas (Figura 3.4 y 3.5 y Tablas 4.15 y 4.18). La selección de las mismas se hizo de manera que representen diversos entornos ambientales y características geológicas, garantizando una variada composición química y mineralógica. Una vez validado el método en flujo continuo el mismo fue aplicado al resto de las muestras consideradas en este estudio (ver Tabla 3.1).

3.3.2 Determinación de Fe disponible. Aplicación del método estándar.

Con el objeto de determinar la cantidad de Fe disponible (e.g., fácilmente removible de sedimentos/cenizas volcánicas), se aplicó un esquema de extracción secuencial de metales que se basa en un procedimiento estándar de tres pasos (Rauret et al., 2000). Nuestro interés es conocer la disponibilidad de Fe en materiales eólicos en las condiciones ambientales encontradas en la atmósfera. Por tal motivo, el esquema original propuesto por Tessier et al. (1979) solo se usó en las primeras 2 etapas. Detalles del esquema de extracción B.C.R. (del inglés "Community Bureau of Reference" a partir del año 2002, "Standard Measurement y Testing Program, SM&TP) puede ser encontrado en Rauret et al., 1999, 2000; Sutherland y Tolosa, 2000; Mossop y Davidson, 2003 y Sutherland et al., 2003. En la primera etapa, la fracción intercambiable de metales es liberada de los sedimentos y representa, según los autores, la porción más fácilmente liberable. En la segunda etapa se libera la fracción reducible de metales (e.g., la unida a óxidos de hierro y/o manganeso). Los metales de esta fracción pueden ser liberados en la naturaleza a través de pequeños cambios en el potencial redox (Eh). Teniendo en cuenta que la extracción de las fracciones oxidables (etapa 3) y residuales (etapa 4) son consideradas difícilmente biodisponible y no disponible respectivamente, en este trabajo se utiliza el esquema de extracción

simplificado B.C.R.s (Jimoh et al., 2005) mediante el uso de los pasos 1 y 2, que son los que proporcionarían información de la fracción biodisponible de Fe.

En la primera etapa de extracción se pesó 1 g de muestra seca en tubos de centrífuga de PTFE y se añadió 40 ml de solución "A" (ver sección 3.2.8). Esta mezcla se agitó a 30 rpm durante 16 horas, manteniendo la temperatura a 22 ± 5 °C. Después de este tiempo, la mezcla se centrifugó a 3000 ms^{-2} durante 20 min, se extrajo el sobrenadante y se almacenó en botellas de polietileno a 4 °C hasta su análisis. El residuo sólido se lavó dos veces agitando la muestra durante 15 min con 20 ml de agua desionizada. En el segundo paso, se añadió la solución "B" al residuo y se repitió el procedimiento descrito anteriormente. Con el fin de eliminar las fuentes de variabilidad, cada lote de extracciones se realizó sobre al menos tres replicas y un blanco. Los datos obtenidos en ambas etapas pueden verse en la Tabla 4.15.

Las concentraciones de Fe disueltas, obtenidas de los diferentes experimentos, se determinaron utilizando un espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS) Buck Scientific 210, con lámpara de Deuterio para corrección de fondo.

Con el fin de evaluar la trazabilidad del método de extracción estándar y la medición en el GFAAS, el procedimiento se aplicó a un material de referencia, el BCR-701, certificado por la Community Bureau of Reference. Los resultados variaron $\pm 6\%$ en relación con los valores certificados para las distintas etapas de extracciones.

3.3.3 Determinación de Fe disponible. Método en flujo continuo

3.3.3.1 Optimización de las variables utilizadas en el sistema de flujo continuo.

El esquema B.C.R. simplificado requiere de una cantidad de masa de aproximadamente 1 g, por lo que resulta imposible ser aplicado a muestras de las que se cuenta con poca masa. Tal es el caso de las muestras de polvo atmosférico recolectadas en los captos arriba descritos (Figura 3.1). Normalmente durante un período de muestreo de 10 a 15 días los colectores mencionados (sección 3.1.1) pueden recolectar una masa de aproximadamente 50 mg. Es decir que para poder obtener datos de solubilidad de Fe con tan poco material, fue necesario implementar una metodología en flujo continuo. Estas metodologías tienen varias ventajas, entre las que se destacan: menor consumo de muestra y reactivo, disminución de los tiempos de análisis, extracción y medición con separación en línea, posibilidad de

obtener información sobre la cinética de disolución del metal a estudiar durante la extracción, distinguiendo diferentes especies y minimizando la posibilidad de contaminación. Así, un esquema de extracción en continuo en 3 etapas resulta una poderosa herramienta para este tipo de estudios (Jimoh et al., 2005).

El método en flujo continuo (FC) que utilizamos se desarrolló en base al propuesto por Jimoh et. al (2004). Estos autores desarrollaron un método con un esquema de extracción en cuatro etapas, empleando un sistema de inyección en flujo (*FIA-flow injection analysis*), usando como agentes lixiviantes agua desionizada y ácido nítrico al 1, 10 y, 30% v/v en forma sucesiva (esquema ácido). Además, los autores utilizaron el mismo sistema FIA reemplazando los agentes lixiviantes (ácidos) por los mismos reactivos utilizados en las dos primeras etapas del método B.C.R. (ácido acético y clorhidrato de hidroxilamina). Los datos obtenidos con estos dos sistemas para seis metales (no estaba incluido el Fe) extraídos a partir de dos materiales de referencia, fueron comparados con los obtenidos en las dos primeras etapas del B.C.R. estándar. Estos autores llegaron a la conclusión de que cualquiera de los 3 procesos que utilicen brindan aproximadamente la misma información sobre la disponibilidad de estos metales. Asimismo, utilizaron soluciones de ácido nítrico, puesto que este ácido se encuentra comúnmente en agua de lluvia (Li y Aneja, 1992), y además posee un bajo efecto matriz. Estos autores también destacan que este proceso de extracción debe ser validado para cada elemento y tipo de material a estudiar.

El sistema FC propuesto se optimizó mediante el método univariante, esto es, modificando una variable a la vez mientras el resto se mantiene constante. Se consideraron óptimos aquellos valores de cada variable que presentaron la máxima intensidad de la señal y alta reproducibilidad analítica. Dado que no existen patrones para poder realizar este tipo de estudios, se realizaron todas las experiencias de optimización usando siempre el mismo material, una muestra de suelo superficial de un lago efímero patagónico (muestra SPA14, Tabla 3.2). La Figura 3.8 muestra un esquema del sistema en flujo continuo desarrollado y optimizado.

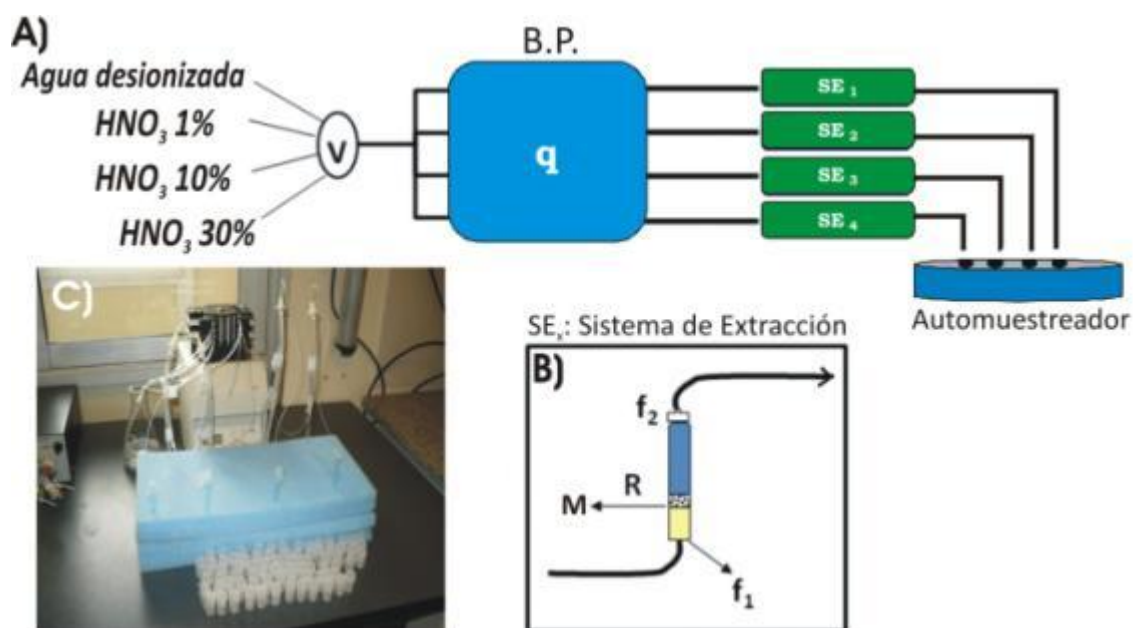


Figura 3.8: A) Esquema del sistema en flujo continuo (FC) utilizado para medir solubilidad de Fe en muestras de polvo y cenizas volcánicas. B.P.: bomba peristáltica; q: caudal ($0,98 \text{ mL min}^{-1}$); V: válvula de selección; SE_x: sistema de extracción (SE₁, SE₂, SE₃: replicas de la muestra; SE₄: blanco); B) R: columna o reactor de extracción (d.i.= 5 mm; Largo: 14cm); M: muestra ($\approx 5\text{mg}$); f₁: filtro de cigarrillo; f₂: filtro de membrana ($0,45 \mu\text{m}$); C) fotografía del equipo real.

El tamaño de la columna de extracción (reactor, R, Figura 3.8B) fue probada usando tubos de Tygon de diferente longitud (5 a 16 cm) y diferentes diámetros interiores (3, 5, y 8 mm). Después de varios ensayos, se observó que el diámetro interior (d.i.) y la longitud apropiadas para R fueron de 5 mm y 14 cm respectivamente. Para reactores de mayor longitud (e.g., 16 cm) se comprobó que se produce un incremento en la presión interna del sistema, lo que provoca la pérdida de material en las juntas de la tubería.

Para evitar la pérdida de sedimento y lograr que llegue una solución límpida al atomizador electrotérmico del GFAAS, se colocaron filtros en los extremos del reactor (f1 y f2, Figura 3.8B). Se probaron diferentes materiales para utilizar como filtro. Para la sección de entrada (f1), se probaron filtros de cigarrillo, algodón y lana de vidrio. El filtro de cigarrillo resultó ser el material más adecuado pues no genera aumento de presión y es lo suficientemente resistente y duradero en los medios utilizados para la extracción. Con el fin de minimizar la señal de base, los filtros se lavan previamente con HNO₃ 5% y se enjuagan varias veces con agua desionizada. Para la sección de salida (f2) se emplearon filtros de membrana de $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore) descartables.

Las soluciones de extracción son impulsadas por una bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3) y pasan por el sistema de extracción (SE_x) a un caudal constante (Figura 3.8). Considerando que la cantidad de agente lixiviante en contacto con el material en un sistema en flujo continuo depende de la velocidad con que es bombeada la solución de extracción, se probaron diferentes velocidades de flujo entre 0,5 y 1,8 $ml\ min^{-1}$. Resultó óptimo un flujo de 1,0 $ml\ min^{-1}$ ya que se comprobó que velocidades mayores generaban aumentos de presión importantes, lo que lleva a obtener resultados poco reproducibles y pérdidas en el sistema.

La cantidad de masa a colocar en el sistema de extracción también fue variada, fundamentalmente para fijar la máxima cantidad de masa que puede usarse sin provocar aumentos importantes de presión en el sistema. Si bien se probó que es posible utilizar más de 10 mg sin que se presenten inconvenientes, se decidió fijar esa cantidad en 5 mg para realizar las experiencias, teniendo en cuenta que hay muestras de polvo atmosférico que cuentan con muy poco material.

La selección de cada una de las soluciones de extracción se realizó mediante una válvula de selección (V)(véase la Figura 3.8A). Para realizar las mediciones se recogieron alícuotas de 200 μL de la solución emergente del sistema en recipientes de PTF, insertos en un muestreador automático. La Figura 3.8C muestra una foto del sistema con los recipientes usados.

Todo el sistema de extracción desde f1 a f2 fue descartado completamente luego de su uso utilizándose siempre “SE” nuevos en cada muestra (i.e., replicas y blanco).

3.3.3.2 Procedimiento del método en flujo continuo

El proceso de extracción en continuo realiza una extracción secuencial en la que se modifica, en cada etapa, el pH del medio lixiviante. El proceso se inicia haciendo pasar una corriente de agua desionizada ($pH \sim 5$) a través de los cuatro reactores (tres replicas y un blanco) durante 20 min. Este tiempo es suficiente para lograr liberar el Fe fácilmente soluble de las muestras. Durante este tiempo, a la salida del sistema se toman ocho alícuotas de 200 μL cada una. El uso de agua desionizada tiene el propósito de determinar la concentración de componentes solubles en forma precisa, reproducible y rápida (Ruggieri et al., 2012). Esta solución permite la movilización de

Fe fácilmente liberable adherido a la superficie de las partículas del material en estudio. Varios trabajos han utilizado agua desionizada teniendo en cuenta que tiene un pH similar al de las nubes no acidificadas, y que no son afectados por procesos antrópicos (Buck et al., 2006, 2010; Sedwick et al., 2007; Aguilar-Islas et al., 2010). Sin embargo, dependiendo de la composición mineralógica del material en estudio, la extracción con este medio tiene una capacidad de amortiguación reducida y es posible que se produzcan importantes cambios en el pH durante el tiempo de reacción utilizado.

Posteriormente, la válvula de selección (V) se gira (Figura 3.8) para seleccionar la siguiente posición correspondiente a la solución de HNO₃, 1% (pH ~ 2,0) que pasa a través del sistema de extracción durante 120 min. Este tiempo fue establecido sabiendo que la vida media de permanencia del polvo en la atmósfera frente a una deposición húmeda es de horas para partículas de aproximadamente 10 μm y de semanas para partículas <1 μm (Mahowald et al., 2005). Por lo tanto al utilizar muestras tamizadas en las fracciones <63 μm y <11 μm, decidimos emplear intervalos de mediciones de solo horas. En este caso, se recogen doce alícuotas de la solución al final del sistema. Se vuelve a girar la válvula de selección y se repiten los pasos para el HNO₃ al 10% v/v. El uso de HNO₃ 30% v/v se descartó, ya que representa un medio muy agresivo y no representa información útil para los objetivos propuestos. El procedimiento se realizó por triplicado para cada muestra y un blanco, en forma paralela.

3.3.4 Solubilidad del Fe en agua de mar.

Para la determinación de Fe en matriz de agua de mar se enviaron las muestras (Tablas 3.1 y 3.3) a los laboratorios de la Universidad Nacional de Irlanda, Galway. Se utilizó la técnica "Stripping" Voltamétrico Catódico (SVC) con goteo de Mercurio (Croot y Johansson, 2000). El agua de mar utilizada fue recolectada de la costa Atlántica Patagónica (42° 38' S; 64° 19' W), la cual fue filtrada usando un filtro de 0,45 μm y almacenada en un bidón opaco a 4°C. Para estas mediciones se tomaron tiempos de entre 60 y 230 minutos para alcanzar una velocidad de liberación cercana a cero.

3.4 Herramienta estadística

Como una primera herramienta para evaluar los resultados, el conjunto de datos obtenidos fue procesado mediante el método estadístico multivariado. Para este análisis estadístico multivariado se utilizó el software MATLAB, subrutina PLS del PLS toolbox (Eigenvector Research, Inc. 2003). También se utilizó este software para calcular la elipse de confianza de la pendiente y la ordenada al origen en la comparación del método estándar B.C.R. con el método en flujo continuo desarrollado en este trabajo. Para ello se utilizó la subrutina proporcionada por Jordi Riu (Grup de Quimiometria, Universitat Rovira i Virgili, 1995). Además se utilizó el programa Infostat para los test “t” de a pares realizados.

Análisis de Componentes Principales (PCA)

En este trabajo de Tesis se hizo un gran número de determinaciones sobre varias muestras. En estos casos es interesante poder analizar la información conjunta considerando la variación en su totalidad. Cuando se han medido m variables para cada muestra, sobre un gran número de muestras, se obtiene una gran cantidad de datos que hace difícil interpretar la información que contienen. Estas variables representan un espacio m dimensional que hace imposible su visualización. Existen herramientas que permiten reducir ese espacio m dimensional en uno de tres o menos dimensiones manteniendo un gran porcentaje de la información del conjunto de datos, lo que clarifica la información contenida.

Una de estas herramientas es el Análisis de Componentes Principales (Massart et al., 1997). Básicamente consiste en trazar una línea a lo largo del eje de mayor variación en los datos. Esta línea se llama primer componente principal (PC1) y se puede decir que explica la mayor variación posible en los datos. La proyección de los puntos desde el espacio original, se llama “scores” (de los objetos) sobre la PC1. Los objetos están dispersos alrededor de la línea de PC1 y los residuos expresan la variación restante o sin explicación. Podemos expresar esta variación en un segundo eje, por definición, ortogonal al primero, en la que también se proyecta los datos del espacio original. Este es el segundo componente principal (PC2) y las proyecciones son los “scores” (de los objetos) en PC2.

PC1 y PC2 pueden ser considerados como los nuevos ejes en el mismo espacio de dos dimensiones.

Esta proyección nos dice casi lo mismo acerca de la estructura original de los datos. Las PC1 pueden ser descritas como nuevas variables y tal vez fundamentales (llamadas variables “latentes”) respecto a las m variables originales por separado.

En general, cuando se analiza una matriz de datos que consta de n objetos para los que se han determinado m variables, pueden extraerse m componentes principales. PC1 representa la dirección en los datos, que contiene la mayor variación. PC2 es ortogonal a la PC1 y representa la dirección de la mayor variación residual alrededor de PC1. PC3 es ortogonal a las dos primeras y representa la dirección de la más alta variación residual alrededor del plano formado por las PC1 y PC2 y así sucesivamente hasta obtener los m componentes principales.

Cuando trabajamos con 3 componentes principales, las proyecciones de los datos sobre el plano de las PC1 y PC2 se pueden calcular (también en el plano PC1-PC3 o el plano-PC2 PC3) y se muestran en un gráfico al que se denomina “score plot” o representación de los autovalores en el espacio de las componentes principales.

De la misma forma es posible representar las variables sobre el espacio de las componentes principales, a los que se llama “loading plot” o representación de las variables o de los autovectores en las componentes. Su interpretación depende de la dirección que toma cada variable en la componente.

Mínimos cuadrados parciales (PLS)

El uso de variables latentes no está restringido al PCA, en ciertos casos estas variables se pueden construir con criterios diferentes a los que utiliza PCA. Una de estas técnicas es llamada “partial least squares” (PLS ó mínimos cuadrados parciales) y es una alternativa para la calibración multivariante. Las variables latentes PLS son combinaciones lineales de variables manifiestas, pero el criterio para seleccionar los pesos es que la variable latente que describe los datos “ x ” debe tener covarianza máxima con los datos “ y ”. Se determina un modelo “ y ” como una función de “ x ” (Massart et al., 1997). Este modelo se aplicó sobre las variables de las cenizas volcánicas.

RESULTADOS

Capítulo 4: CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LAS MUESTRAS

4.1 Análisis del tamaño de partículas.

Las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 muestran las curvas de distribución de partículas para las muestras de sedimentos superficiales, cenizas volcánicas y polvo atmosférico. Los análisis realizados en muestras de sedimentos superficiales y cenizas volcánicas se hicieron sobre la fracción < 63 μm , en tanto se utilizó muestra total para las muestras colectadas en los

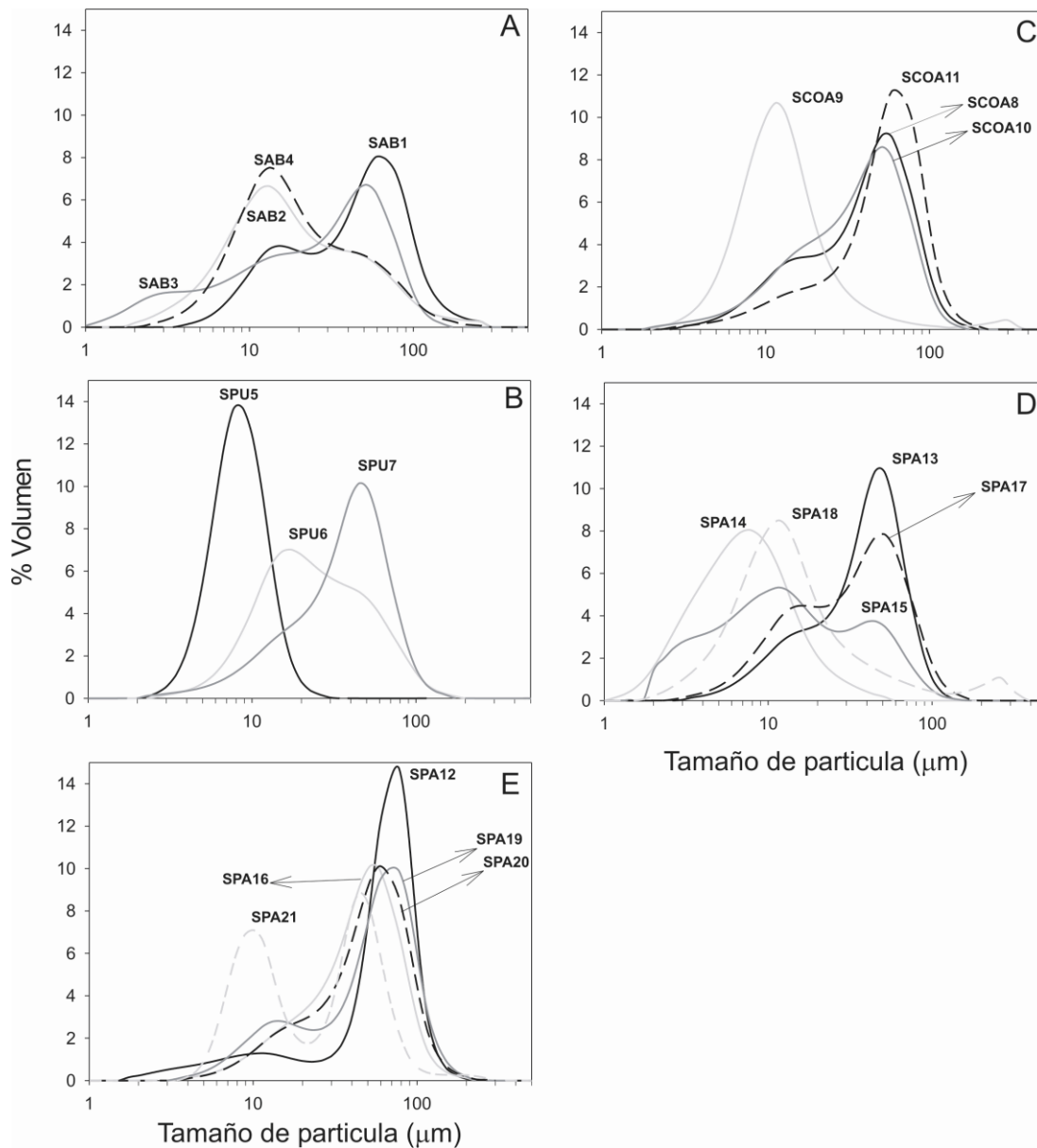


Figura 4.1: Distribución de tamaño de grano de muestras de sedimentos superficiales; A) Altiplano boliviano, B) Puna, C) Centro Oeste de Argentina, D) y E) Patagonia.

sitios de monitoreo de polvo atmosférico. Los resultados fueron obtenidos como porcentajes en volumen de las fracciones de tamaño de grano y luego fueron convertidos en volumen acumulativo (%) para evaluar la cantidad de material en cada fracción. El conjunto de las muestras de sedimentos y cenizas volcánicas muestran distribuciones de tamaño de partículas del tipo uni-modales y bi-modales. En la Tabla Anexo I se muestran los valores de la Moda más importante encontrada en cada muestra. Asimismo, la Tabla 4.1 muestra la cantidad de material acumulado en 4 subfracciones (<2, <5, <11 y <63 μm), expresados en por ciento en volumen.

Tabla 4.1: Cantidad de material acumulado en 5 subfracciones de sedimentos superficiales (% en volumen).

	%<2mm	%<5mm	%<12mm	%<63mm
SAB1	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,1	11,4 ± 0,7	71,9 ± 1,0
SAB2	0,2 ± 0,1	8,0 ± 0,7	36,5 ± 2,3	90,7 ± 0,1
SAB3	3,1 ± 0,9	14,3 ± 2,9	29,1 ± 5,8	87,7 ± 6,3
SAB4	0,0 ± 0,0	4,2 ± 0,1	32,1 ± 2,6	91,0 ± 1,0
SPU5	0,0 ± 0,0	13,5 ± 0,8	83,5 ± 2,0	96,7 ± 1,2
SPU6	0,0 ± 0,0	2,1 ± 0,3	20,1 ± 0,7	91,4 ± 0,7
SPU7	0,0 ± 0,0	2,1 ± 0,1	10,5 ± 0,2	87,8 ± 0,1
SCOA8	0,0 ± 0,0	1,5 ± 0,3	11,8 ± 0,9	80,4 ± 0,6
SCOA9	0,0 ± 0,0	7,1 ± 0,3	53,3 ± 0,6	97,2 ± 0,1
SCOA10	0,1 ± 0,1	2,8 ± 0,4	13,0 ± 0,7	85,0 ± 0,9
SCOA11	0,0 ± 0,0	1,3 ± 0,2	7,1 ± 0,3	67,6 ± 0,3
SPA12	0,4 ± 0,0	4,4 ± 0,4	11,3 ± 0,9	54,9 ± 0,7
SPA13	0,0 ± 0,0	1,2 ± 0,2	10,8 ± 1,2	89,0 ± 1,0
SPA14	3,4 ± 0,0	36,0 ± 1,2	80,8 ± 1,6	100,0 ± 0,0
SPA15	1,4 ± 1,9	21,2 ± 22,4	49,4 ± 29,8	95,8 ± 4,2
SPA16	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,2	6,6 ± 1,0	78,3 ± 0,9
SPA17	0,0 ± 0,0	2,0 ± 0,9	16,0 ± 3,6	86,6 ± 0,3
SPA18	0,3 ± 0,1	10,8 ± 0,5	50,2 ± 4,2	92,8 ± 0,9
SPA19	0,0 ± 0,0	1,0 ± 0,2	10,6 ± 1,4	64,7 ± 2,5
SPA20	0,0 ± 0,0	0,5 ± 0,1	6,5 ± 0,8	70,8 ± 1,8
SPA21	0,0 ± -	1,6 -	33,9 -	92,2 -

Las muestras de sedimentos superficiales de La Puna (Figura 4.1b) muestran una distribución uni-modal en comparación con las muestras del Altiplano boliviano que tienen una distribución típicamente bi-modal bien diferenciada (Moda entre 11 y 15 μm y entre 50 y 70 μm). Los sedimentos representativos del centro-

oeste Argentino (CWA) tienen los valores de Moda más alto (entre 48 y 55 μm), con excepción de la muestra SCOA9 que se diferencia claramente con una Moda de 10 μm . Los sedimentos superficiales de la Patagonia tienen generalmente una moda gruesa entre 40 y 70 μm , siendo las muestras con contenido de material sedimentario más grueso. También se observa entre estas muestras una moda fina entre 7 y 19 μm . En función de los valores de la Moda, entre las muestras de la Patagonia se pueden diferenciar sedimentos pertenecientes a lagos secos o efímeros (Moda promedio de $\sim 20 \mu\text{m}$) de aquellos muestreados de sectores de la planicie Patagónica (no lacustres, Moda promedio de $\sim 45 \mu\text{m}$). El conjunto de las muestras de cenizas volcánicas tienen valores de Moda entre 14 y 48 μm (Tabla Anexo I). En comparación con las muestras de sedimentos superficiales, estas muestras presentan menor dispersión granulométrica.

De los datos de la Tabla 4.1, se puede resaltar que los sedimentos de lagos efímeros (e.g., SAB3, SPA14 y SPA15) presentan mayor proporción de fracción arcilla (>1%). Por el contrario, algunos sedimentos superficiales (e.g., SAB1, SPA16 y SPA20), no contienen partículas con tamaño de grano arcilla y tienen una baja proporción de granos entre 2 y 5 μm .

En la Figura 4.2 se puede observar que en la mayoría de las muestras existe una alta proporción de partículas entre las fracciones 11 y 63 μm y que las muestras que contienen mayor proporción (> 40%) de partículas menores de 11 μm son muestras de lagos secos de La Puna (e.g., SPU5) y de la Patagonia (e.g., SPA14, SPA15, SPA18 y SPA21) y depósitos aluviales del centro oeste de Argentina (e.g., SCOA8 y SCOA9). La abundancia relativa de partículas en la fracción <11 μm hacen de estos sitios fuentes preferenciales para la emisión de polvo atmosférico. Los lagos efímeros están distribuidos uniformemente en la superficie de la Patagonia (Iriondo, 2000), siendo sectores de mucha deflación y por lo tanto de suma importancia en la contribución de carga particulada en la atmósfera de esta región.

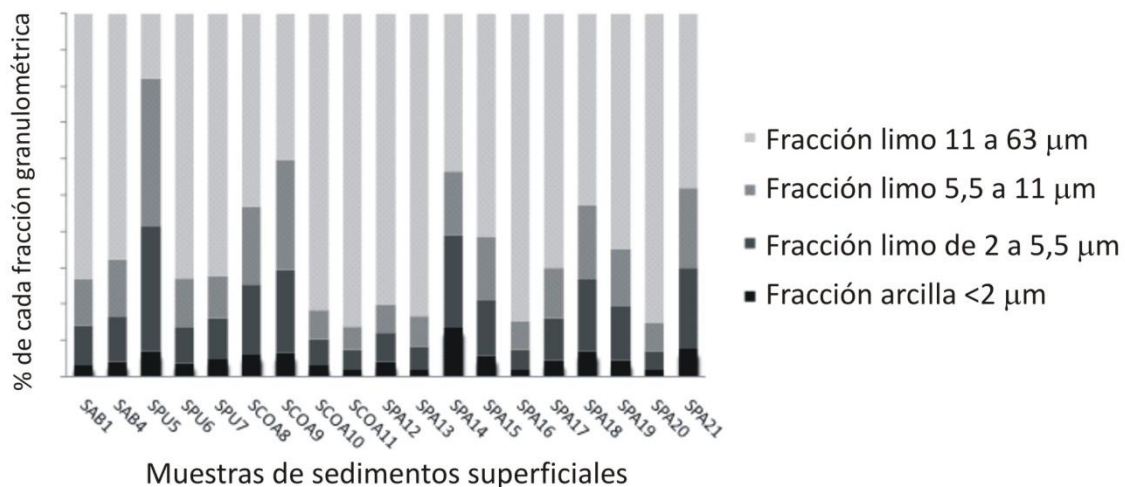


Figura 4.2: Porcentaje de material acumulado en 4 subfracciones en muestras de sedimentos superficiales.

Los análisis de tamaño de grano en cenizas volcánicas indican que para el Hudson (THUD) la distribución es uni-modal con una moda bien desarrollada en el tamaño limo medio ($\sim 48 \mu\text{m}$) y una distribución bi-modal para las muestras Chaitén (una Moda fina dominante en $\sim 14 \mu\text{m}$ y una Moda más gruesa subordinada en $\sim 46 \mu\text{m}$) (Figura 4.3, Tabla Anexo I). En el caso de las cenizas del Puyehue, recogidas en inmediaciones del centro volcánico, las muestras tienen una distribución de tamaño de partícula bi-modal y tres de estas muestras presentan una Moda dominante en el limo medio ($42\text{-}48 \mu\text{m}$), en tanto

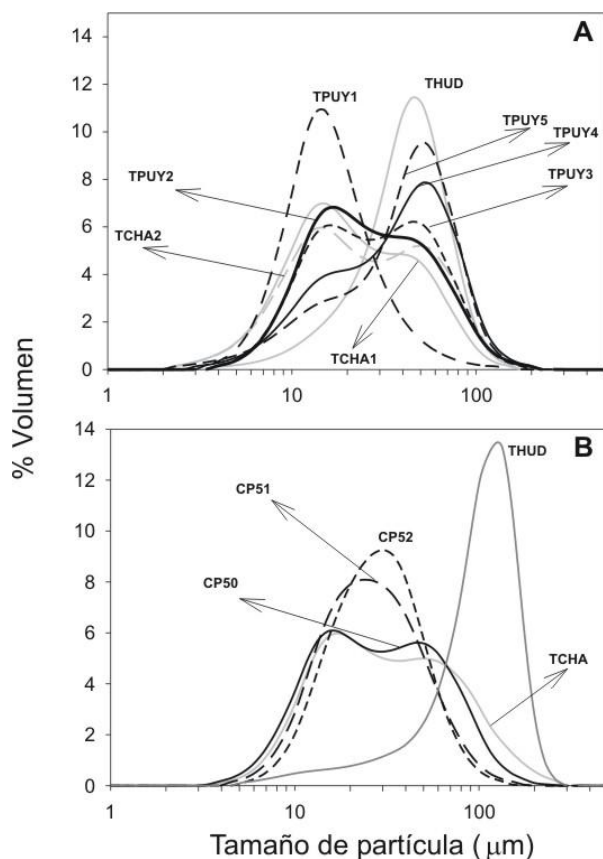


Figura 4.3: Distribución de tamaño de grano de A) muestras de cenizas volcánicas de tres erupciones diferentes (THUD, TCHA y TPUY) fracción <63µm. B) Muestras de cenizas sin tamizar, THUD colectada en San Julian, CP50, CP51 y CP52 (evento Puyehue) y TCHA (evento Chaitén) colectadas en captore de Trelew.

dos muestras tienen una Moda fina dominante (14-21 µm). En general, estos resultados concuerdan con el estudio de Mastin (2009), indicando que la fracción total de cenizas finas emitidas durante la actividad volcánica explosiva puede variar entre 2% para las erupciones de tipo basálticas (e.g., Hudson) y 60% para las erupciones explosivas de tipo ácidas (e.g., Chaitén).

Durante los primeros días de la erupción del Puyehue (del 3 al 6 junio 2011), nuestros muestreadores de polvo atmosférico localizados en Trelew captaron cenizas volcánicas, siendo representativas del material que llegó a la costa de la Patagónica previo a su ingreso al océano. Estas

muestras tienen distribución granulométrica del tipo bi-modal similares a las muestras tomadas cercana a la Cordillera, mostrando en todos los casos una Moda fina dominante

Tabla 4.2: Cantidad de material acumulado en 5 subfracciones de cenizas volcánicas, expresados en por ciento en volumen.

	%<2mm	%<5mm	%<12mm	%<63mm
THUD	0,0	0,4	-	4,1
TCHA1	0,0	1,6 ± 0,0	16,4 ± 0,5	66,7 ± 1,7
TCHA2	0,0	3,6 ± 0,1	31,4 ± 7,4	94,0 ± 5,4
TPUY1	0,0	2,0 ± 0,0	32,8 ± 0,1	98,6 ± 0,0
TPUY2	0,0	0,8 ± 0,0	16,2 ± 0,2	89,1 ± 0,2
TPUY3	0,0	0,9 ± 0,0	15,9 ± 0,3	87,8 ± 0,3
TPUY4	0,0	1,3 ± 0,3	12,9 ± 0,5	81,4 ± 0,3
TPUY5	0,0	2,1 ± 0,4	12,0 ± 0,6	82,4 ± 1,6
TPUY6	0,0	0,0 ± 0,0	17,8 ± 0,3	98,4 ± 0,0

de ~14 µm (Figura 4.3). Durante los días posteriores a la erupción (del 6 al 9 y del 9 al 14 de junio), las cenizas del Puyehue cambiaron levemente su distribución granulométrica haciéndose

más fina y uni-modal (21-28 µm)(Figura 4.3).

La distribución de partículas de muestra total perteneciente a material eólico obtenido durante tormentas de tierra (e.g., Temperley, TW10, RG13 y SJ16, Figura 4.4), muestran patrones diferentes entre sí. La muestra recogida en Temperley (Ciudad de

Buenos Aires) luego de una tormenta de tierra producida en La Puna-Altiplano, muestra

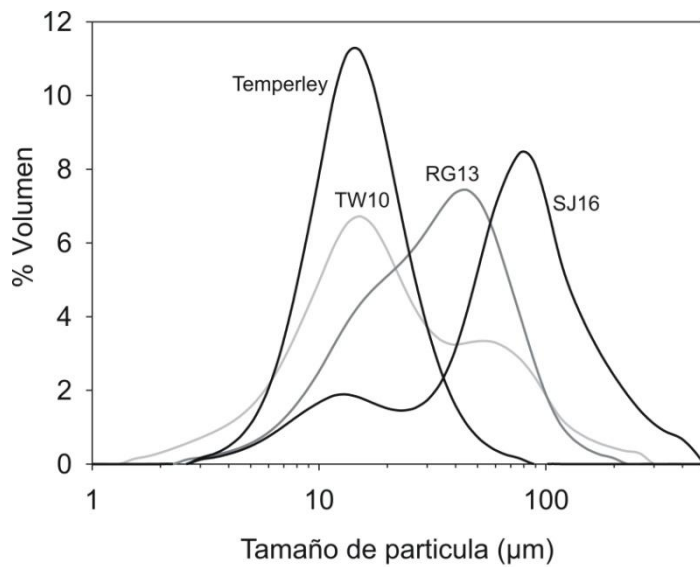


Figura 4.4: Distribución de tamaño de grano en muestras relacionadas a tormentas de tierra recolectadas en Temperley (Bs. As.), Trelew (TW10), San Julián (SJ16) y Río Grande (RG13).

una distribución uni-modal con una moda fina en 14 μm (Gaiero et al., 2013). Este tipo de distribución de partículas es propio de material eólico que ha sido transportado largas distancias desde su origen (>2000 km). Por su parte las muestras de la Patagonia muestran distribuciones bi-modales con diferentes modas dominantes. A diferencia de la

muestra Temperley, este tipo de distribución estaría indicando una población de sedimentos eólicos originados en sectores cercanos a las estaciones de monitoreo (moda gruesa alcanzando valores de hasta 100 μm) y otra población de sedimentos eólicos originados en sectores distales (moda fina).

4.2 Composición mineralógica

Durante las últimas décadas se incrementó el interés científico por conocer los minerales que contienen Fe en su estructura y su relación con fenómenos biogeoquímicos desarrollados en el océano (Journet et al., 2008). Determinar las fases portadoras de Fe es uno de los mayores desafíos en los estudios y el modelado del transporte atmosférico, dado que para modelar fenómenos a gran escala es necesario disponer de datos precisos sobre la solubilidad de Fe presente en el polvo transportado por el viento (e.g., Law et al., 2013).

Las muestras empleadas en este trabajo mostraron tener una amplia variabilidad en su composición mineralógica. El poder determinar la composición mineralógica que dominan en las muestras, permitió aumentar el conocimiento acerca de las variables que promueven o no la liberación del Fe durante los experimentos de solubilidad desarrollados. El conjunto de los difractogramas obtenidos para caracterizar mineralógicamente las muestras pueden verse en el Anexo II "Difractogramas".

A modo de ejemplo, la Figura 4.5 muestra la comparación de 3 muestras; una ceniza volcánica (TPUY3) y dos sedimentos superficiales (SCOA9 y SPA17). Como puede observarse la muestra de ceniza volcánica está compuesta principalmente de material amorfo (97%, caracterizado por ausencia de picos en el DRX)(Tabla 4.6) con escasa presencia de cuarzo y plagioclasas. Este ejemplo es una constante observada en las muestras de cenizas volcánicas (ver Anexo II). Por otro lado, las muestras de sedimentos superficiales, a diferencia de las cenizas volcánicas, exhiben picos bien desarrollados (fases cristalinas), mostrando en algunos casos una alta proporción de sales y minerales carbonáticos (e.g., SCOA9) y en otros casos abundancia en cuarzo y plagioclasas (e.g., SPA17).

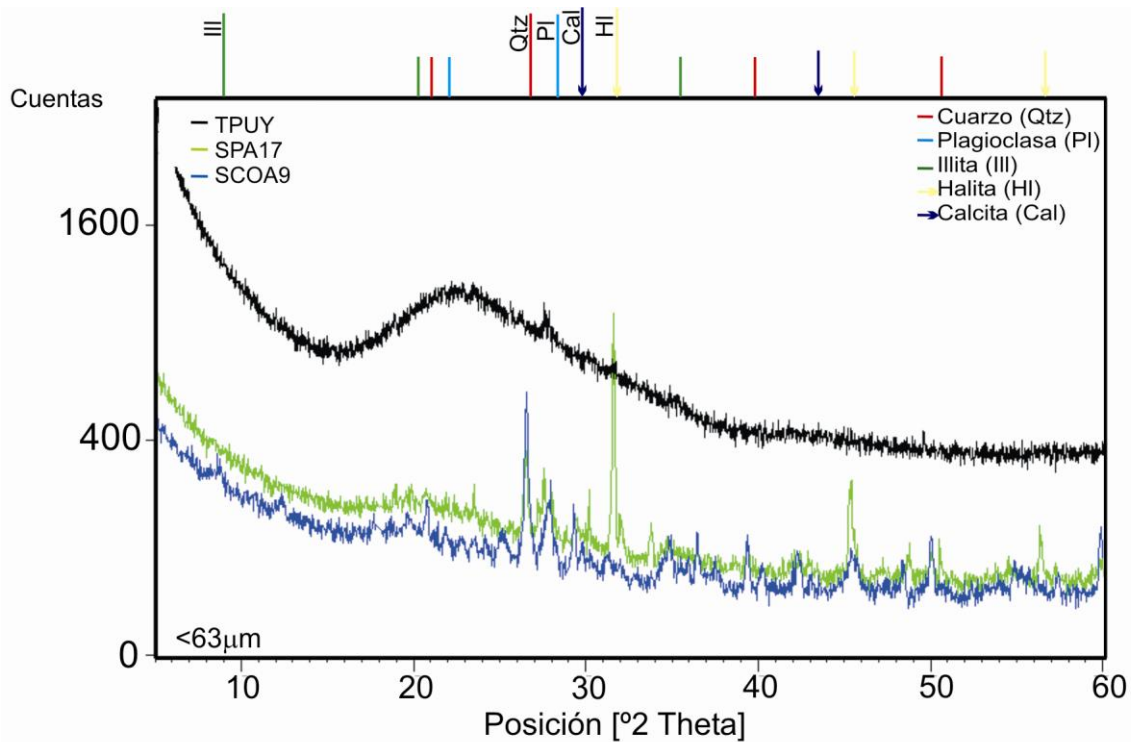


Figura 4.5: Ejemplo de un difractograma de rayos-X (DRX) obtenido de una ceniza volcánica y dos suelos superficiales. Se puede observar la gran diferencia en su composición mineral. Picos bien definidos en la muestra de sedimentos superficiales SCOA9 (azul) y SPA17 (verde) indican la presencia de minerales con alto orden cristalino. Por el contrario la muestra de ceniza volcánica TPUY3 (negro), exhibe una baja proporción de fases cristalinas.

Las Tablas 4.3, 4.4 y 4.5 muestran el porcentaje relativo de cada mineral identificado en sedimentos superficiales y en tres fracciones granulométricas diferentes (e.g., <63 µm, <11 µm y <5 µm). Para la fracción <63 µm, la mayoría de las muestras de sedimentos superficiales contienen minerales de arcilla como fases más importantes. En menor proporción y dependiendo del tipo de muestra puede contener cuarzo,

plagioclasas y feldespatos potásico. Se destaca la presencia de calcita en la mayoría de las

Tabla 4.3: Análisis mineralógico semicuantitativo (%) mediante DRX en la fracción <63 μm de sedimento superficiales. Qz (cuarzo), Kfs (feldespato potásico), Pl (plagioclasas), Cal (calcita), Am (anfíbol), Hem (hematita), Gp (yeso), Prl (pirofilita), Hl (halita) y Chl (clorita).

Muestras <63 μm	Arcillas	Qz	Kfs	Pl	Cal	Am	Hem	Gp	Prl	Hl	Chl
SAB1	37	7	5	36	7	0	4	0	0	4	0
SAB2	32	32	0	26	9	0	1	0	0	0	0
SAB3	33	26	5	9	7	0	4	2	0	14	0
SAB4	27	6	12	22	30	0	3	0	0	0	0
SPU5	47	38	0	10	0	0	0	0	0	0	5
SPU6	34	10	13	32	1	7	3	0	0	2	0
SPU7	32	23	10	21	2	5	3	0	0	4	0
SCOA8	28	30	10	29	1	0	2	0	0	0	0
SCOA9	35	26	0	22	10	0	2	0	0	6	0
SCOA10	17	35	10	31	6	0	2	0	0	0	0
SCOA11	7	23	5	55	0	6	2	1	0	0	1
SPA12	17	22	14	39	2	0	1	0	0	4	0
SPA13	38	8	7	15	9	0	0	14	0	9	0
SPA14	53	12	7	21	7	0	0	0	0	0	0
SPA15	27	13	0	55	0	0	0	0	5	0	0
SPA16	17	10	4	23	41	6	0	0	0	0	0
SPA17	41	10	6	23	4	0	0	0	0	16	0
SPA18	34	26	9	20	0	0	1	0	11	0	0
SPA19	18	28	2	18	5	5	1	0	0	22	0
SPA20	34	17	0	24	20	0	0	0	0	5	0
SPA21	45	24	0	22	7	0	0	0	0	2	0

muestras y en porcentajes mucho menor y variable otros minerales como anfíbolita, hematita, yeso, etc. (Tabla 4.3).

Como se puede observar en la Figura 4.6, el porcentaje de cada fase mineral de las muestras es muy variado. Así, muestras que provienen de una misma región geográfica difieren considerablemente en el contenido de determinadas fases minerales. En general,

los minerales nombrados (arcillas, cuarzo, feldespato, plagioclasas y calcita) representan

Tabla 4.4: Análisis mineralógico semicuantitativo (%) mediante DRX en la fracción <11 μm de sedimento superficiales. Qz (cuarzo), Kfs (feldespato potásico), Pl (plagioclasas), Cal (calcita), Am (anfíbol), Hem (hematita), Gp (yeso), Prl (pirofilita), Hl (halita) y Chl (clorita).

Muestras <11 μm	Arcillas	Qz	Kfs	Pl	Cal	Am	Hem	Gp	Prl	Hl	Chl
SAB1	42	6	9	20	8	0	5	0	0	9	1
SAB2	43	21	5	18	11	0	2	0	0	0	0
SAB3	32	20	3	10	9	0	5	7	1	13	0
SAB4	39	2	6	4	39	0	0	0	0	9	0
SPU5	35	41	3	12	0	0	0	0	0	7	1
SPU6	43	20	11	15	2	2	7	0	0	1	0
SPU7	35	19	8	17	6	5	3	0	0	4	3
SCOA8	30	32	7	21	1	0	2	0	5	2	1
SCOA9	49	24	0	21	6	0	0	0	0	0	0
SCOA10	14	43	12	22	10	0	1	0	0	0	0
SCOA11	22	25	6	35	3	0	4	0	0	0	5
SPA12	35	18	6	31	4	0	3	0	0	1	1
SPA13	23	5	12	12	18	0	0	22	0	7	1
SPA14	49	14	9	20	7	0	0	0	0	0	1
SPA15	27	19	11	33	0	0	2	0	5	0	3
SPA16	22	10	4	12	48	0	4	0	0	0	0
SPA17	45	10	6	12	7	0	0	3	0	18	0
SPA18	35	33	5	14	0	0	3	0	10	0	0
SPA19	36	30	4	14	11	2	1	0	0	3	0
SPA20	37	17	4	16	25	0	0	0	0	2	0
SPA21	36	34	3	17	6	0	2	0	0	3	0

en promedio, más del 90% del contenido mineral en las muestras de sedimentos superficiales analizados. En algunos casos particulares, e.g., SPA13 y SPA19 (fracción <63 μm) y SAB3, SPA13 y SPA17 (fracción <11 μm) el contenido en halita o yeso puede representar hasta el 30% en volumen.

La Figura 4.6 muestra también la relación existente entre el porcentaje de un

Tabla 4.5: Análisis mineralógico semicuantitativo (%) mediante DRX en la fracción <5 μm de sedimento superficiales. Qz (cuarzo), Kfs (feldespato potásico), Pl (plagioclasas), Cal (calcita), Am (anfíbol), Hem (hematita), Gp (yeso), Prl (pirofilita), Hl (halita) y Chl (clorita).

Muestras <5 μm	Arcillas	Qz	Kfs	Pl	Cal	Am	Hem	Gp	Prl	Hl	Chl
SAB1	20	2	10	4	9	0	0	0	0	55	0
SAB4	22	9	8	11	24	0	0	0	0	27	0
SPU5	42	36	2	9	0	0	0	0	0	11	1
SPU6	37	13	12	29	2	2	4	0	0	2	0
SPU7	49	18	4	11	9	4	2	0	0	3	0
SCOA8	45	11	0	10	23	0	5	0	0	1	4
SCOA9	41	23	5	15	12	0	0	0	0	5	0
SCOA10	44	30	4	10	9	0	2	0	0	0	1
SCOA11	49	19	9	16	4	0	1	0	2	0	3
SPA12	64	12	6	14	1	0	2	0	0	1	0
SPA13	36	8	2	17	18	0	0	8	0	10	0
SPA14	63	11	5	15	7	0	0	0	0	0	0
SPA15	21	26	0	43	0	0	2	0	7	0	0
SPA16	22	5	2	3	56	0	0	0	0	11	0
SPA17	50	6	10	8	3	0	0	0	0	23	0
SPA18	57	13	12	8	0	0	0	0	3	6	0
SPA19	31	19	0	7	38	0	0	0	0	4	0
SPA20	33	4	4	6	23	0	0	0	0	30	0
SPA21	28	19	5	6	9	0	0	0	0	34	0

mineral presente en las fracciones <11 μm y <63 μm de los sedimentos. Las muestras que coinciden sobre la línea 1:1 en estas figuras, indican que la presencia de un mineral en una fracción granulométrica es equivalente a la presencia de ese mineral en la otra fracción granulométrica. Se puede ver que el cuarzo se encuentra en proporciones

parecidas en ambas fracciones, en tanto las plagioclasas se encuentran en mayor proporción en la fracción más gruesa de los sedimentos (<63 μm). En el caso de la calcita,

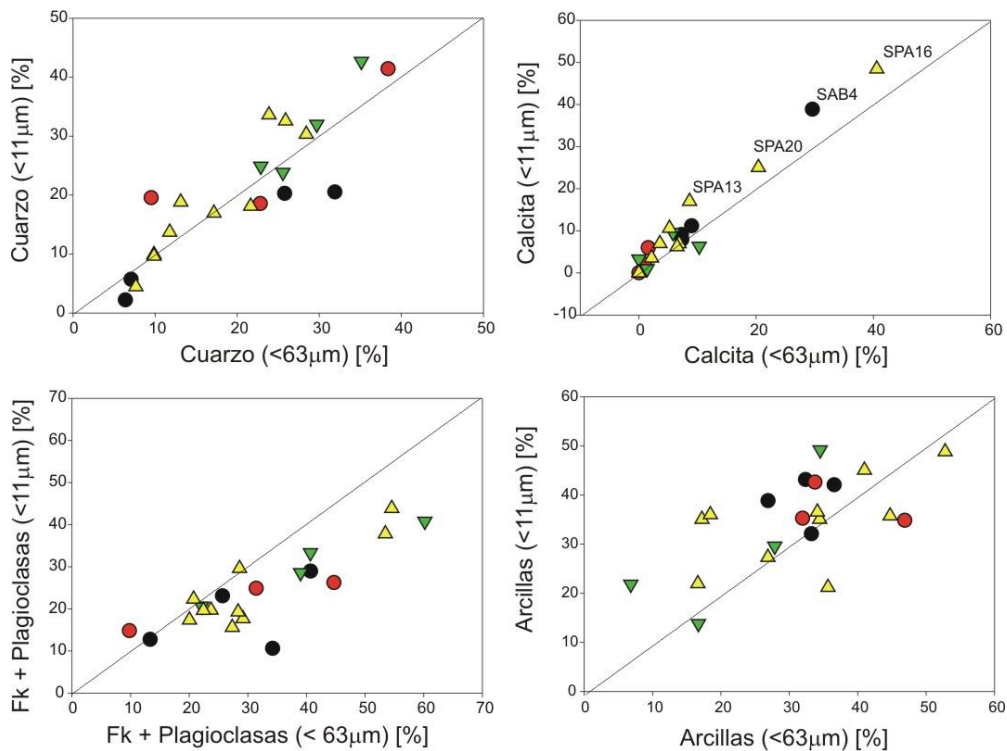


Figura 4.6: Comparación del porcentaje de minerales presentes en las fracciones <63 μm y <11 μm . Las muestras están diferenciadas por zona geográfica. La línea recta representa la relación 1:1 en la cantidad de cada mineral entre ambas fracciones.

● Altiplano Boliviano ● Puna ▼ Centro-oeste Argentino ▲ Patagonia

el grupo de datos muestran que este mineral está levemente enriquecido en la fracción más fina (e.g., <11 μm). Los minerales de arcillas no muestran una tendencia bien definida, exhibiendo muestras con mayores porcentajes de estos minerales en la fracción <11 μm y viceversa.

Además, los datos de la Tabla 4.5 indican que hay una mayor proporción de calcita en la fracción más fina (<5 μm), contrariamente a lo observado para los feldespatos, donde existe una tendencia a disminuir su cantidad en las fracciones menores (<5 μm).

Se observan también diferencias mineralógicas (principalmente en relación a cuarzo y arcillas) entre muestras pertenecientes a diferentes zonas geográficas. Se puede ver que el cuarzo se encuentra en promedio en mayor proporción en muestras de sedimento del centro-oeste Argentino (~28%) en comparación con el promedio esperado en muestras de la Patagonia (~17%). Nuestros datos concuerdan con lo observado por Gaiero et al. (2004), quienes determinaron que los sedimentos superficiales (<63 μm) de la Patagonia tienen una composición mineralógica con un predominio de arcilla (~40%), seguidos de proporciones variables de cuarzo y plagioclasas. A la vez, estos autores caracterizaron la mineralogía de las arcillas encontrando una predominancia de esmectita (~75%) y de manera subordinada, caolinita, illita y clorita (en proporciones variables entre 7 y 12% del total de la fracción arcilla).

Las fracciones <63 y <11 μm en muestras representativas del Altiplano y La Puna tienen un contenido homogéneo (~35%) de minerales de arcilla (Figura 4.6). En la mayoría de las muestras de sedimentos superficiales se detectó la presencia de hematita (fracciones <63 y <11 μm y en menor medida <5 μm).

La composición mineralógica de las cenizas volcánicas seleccionadas fue analizada en la fracción <63 μm . Los principales componentes identificados son vidrios volcánicos (76 a 98%), con menor presencia de minerales cristalinos (2 a 24%)(Tabla 4.6). Asimismo, la tabla muestra que las partículas vítreas (~88 %) dominan la composición de las cenizas del Hudson, en concordancia con los resultados encontrados en el Global Volcanism Programm (GVP) (http://www.volcano.si.edu/world/volcano.cfm?vnum=1508-057&volpage=var # bgvn_1607).

Tabla 4.6: Porcentaje de partículas vítreas, vítreas opacas, birrefringentes y opacas determinadas sobre la fracción <63 μm en muestras de cenizas volcánicas (sección 3.1.3) y composición mineralógica semicuantitativo; (%) Qz (cuarzo), Pl (plagioclasas), Cal (calcita), Gp (yeso), Crs (cristobalita), Hl (halita) y Chl (clorita) en las fracciones. Estos últimos porcentajes minerales representan solo las fases cristalinas tomando el porcentaje de birrefringentes + opacas como el 100% de la mineralogía.

Muestras	Vidrio	Vidrio opaco	Birrefringente	Opaco	Arcillas	Qz	Pl	Cal	Gp	Crs	Hl	Chl
<63 μm												
THUD	78,0	6,8	12,3	2,9	0	0	100	0	0	0	0	0
TCHA1	74,0	2,1	21,4	2,4	0	7	21	0	0	72	0	0
TCHA2	86,5	0,1	12,3	1,0	0	8	19	0	0	73	0	0
TPUY1	89,4	3,6	6,2	0,8	0	12	88	0	0	0	0	0
TPUY2	88,8	0,9	9,3	1,0	0	15	85	0	0	0	0	0
TPUY3	95,7	2,5	1,2	0,6	0	0	100	0	0	0	0	0
TPUY4	85,6	1,4	12,4	0,7	0	40	45	15	0	0	0	0
TPUY5	73,2	3,5	21,0	2,3	30	33	15	7	7	0	3	5
TPUY6	92,8	1,6	5,1	0,6	0	10	72	0	0	0	18	0
<11 μm												
THUD	na	na	na	na	0	0	100	0	0	0	0	0
TCHA1	na	na	na	na	0	7	19	0	0	74	0	0
TCHA2	na	na	na	na	0	8	19	0	0	73	0	0
<5 μm												
TCHA1	na	na	na	na	0	7	18	0	0	76	0	0
TCHA2	na	na	na	na	0	2	16	0	0	33	59	0

Alrededor del 15% de la muestra del volcán Hudson está representada por minerales cristalinos, principalmente plagioclasa. Para esta misma muestra, el GVP también observó menor presencia de olivino, orto y clinopiroxeno y magnetita. Para las cenizas del volcán Chaitén, es posible identificar una mayor cantidad relativa de fases cristalinas (13-24%), representado principalmente por plagioclasas, con escasa presencia de cuarzo y cristobalita. Otros estudios también indican la presencia en cenizas del Chaitén de ilmenita, magnetita y ortopiroxenos (Castro y Dingwell, 2009). En las cenizas del Puyehue los principales componentes son fragmentos vítreos (87-98%). La cantidad de fases cristalinas oscilan entre 1 y 12% y están representados principalmente por plagioclasas y escasa presencia de cuarzo. La CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica, 2011 / <http://cab.cnea.gov.ar/noticiasanteriores/erupcionCaulle2011/informeGeneralFinal.pdf>) también observó la presencia de piroxenos y muy escasa cantidad de ilmenita en estas muestras. Para las muestras TPUY4 y TPUY5, se observó un aumento en la cantidad de minerales de cuarzo, la presencia de calcita en bajas proporciones y la frecuente presencia de yeso y minerales de arcilla (esto último sólo para

la muestra TPUY5), lo cual estaría indicando una posible contaminación con suelos locales.

La Tabla 4.7 muestra la caracterización mineralógica de las muestras de polvo atmosférico y cenizas volcánicas colectadas en los captosres de Río Grande y Trelew y una muestra colectada en la ciudad de Buenos Aires luego de una tormenta de tierra ocurrida en La Puna-Altiplano en julio del 2010 (Gaiero et al., 2013)(ver sección 3.1.1).

Tabla 4.7: Composición mineralógica de polvo atmosférico (PA) (muestra total) y cenizas volcánicas (<63 µm y <11 µm) colectadas en las estaciones de monitoreo (sección 3.1.1). Porcentaje de partículas vítreas, vítreas opacas, birrefringentes y opacas determinadas sobre las muestras de cenizas volcánicas (<63 µm). También se presenta la composición mineralógica semicuantitativa (%) Qz (cuarzo), Kfs (feldespato potásico), Pl (plagioclasas), Cal (calcita), Am (anfíbol), Hem (hematita), Gp (yeso), Prl (pirofilita), Hl (halita) y Chl (clorita), obtenida por DRX. Estos últimos porcentajes minerales representan solo las fases cristalinas, en el caso de las cenizas se toma el porcentaje de birrefringentes + opacas como el 100% de la mineralogía.

Muestras	Tipo de muestra	Vidrio opaco	Birrefringente	Opaco	Arcillas	Qz	Kfs	Pl	Cal	Gp	Am	Hem	Prl	Hl	Chl	
RG29	Polvo atmosférico	na	na	na	na	22	39	15	19	0	0	0	2	0	4	0
TW14	Polvo atmosférico	na	na	na	na	20	22	36	14	6	0	0	0	0	1	0
Temperley (Bs. As.)	Polvo atmosférico	na	na	na	na	29	37	0	32	1	0	0	0	0	0	1
CP50 (<63µm)	Ceniza volcánica	87,5	2,6	9,3	0,6	75	0	0	12	2	0	0	0	0	4	7
CP51 (<63µm)	Ceniza volcánica	89,0	0,7	9,3	1,0	62	7	0	25	0	0	0	0	0	0	6
CP51 (<11µm)	Ceniza volcánica	na	na	na	na	77	3	0	18	0	0	0	0	0	0	2

Se observa que el polvo atmosférico de las muestras de Patagonia contiene menor porcentaje de minerales de arcillas (21%) comparado con el promedio encontrado en las muestras de suelo superficial de la región (~32%). En relación a esto último, también se observa que el polvo atmosférico Patagónico se encuentra enriquecido en cuarzo y feldespato potásico. Al comparar con las muestras de polvo atmosférico de la Patagonia, se observa que la muestra recolectada en Temperley no contiene feldespato potásico. Esta muestra contiene iguales cantidades de minerales de arcilla, cuarzo y plagioclasas.

Por otro lado, las cenizas volcánicas colectadas en la costa Patagónica muestran un alto porcentaje de fases amorfas (~90%) comparable con las muestras recolectadas cerca de los centros de emisión volcánica (ver Tabla 4.6). A diferencia de estas últimas, las cenizas transportadas hasta la costa Patagónica contienen hasta un 10 % de arcillas lo que estaría indicando que durante el transporte las cenizas del Puyehue pudieron contaminarse con material sedimentario deflacionado de la superficie Patagónica.

4.3 Composición química total de sedimentos superficiales, polvo atmosférico y cenizas volcánicas.

En la Tabla Anexo I, se muestra el contenido de elementos mayoritarios expresados en forma de óxidos (%) para los sedimentos superficiales, cenizas volcánicas

(fracciones <63 μm , <11 μm y <5 μm) y polvo atmosférico (muestra total). Las muestras SAB1, SAB2 y SAB3 y SPA19 (fracción <11 μm) y SAB1 y SAB2 (fracción <5 μm) no fueron analizadas debido a falta de material.

La Figura 4.7, muestra que existe una correlación positiva y significativa ($R^2=0.725$; $p<0.05$) entre el porcentaje de Ca expresado como CaO (Tabla Anexo I) y el porcentaje de calcita en la fracción <63 μm de sedimentos superficiales. Esto estaría sugiriendo que el método de estimación utilizado para calcular la proporción de minerales por medio de DRX es confiable (ver sección 3.2.7). Por otro lado, también estaría sugiriendo que una proporción importante del Ca total analizado en las muestras de sedimentos superficiales es de origen secundario. La concentración promedio del Ca (como CaO) en las muestras de sedimentos superficiales es $\sim 6\%$, muy superior al valor promedio de $3,6\%$

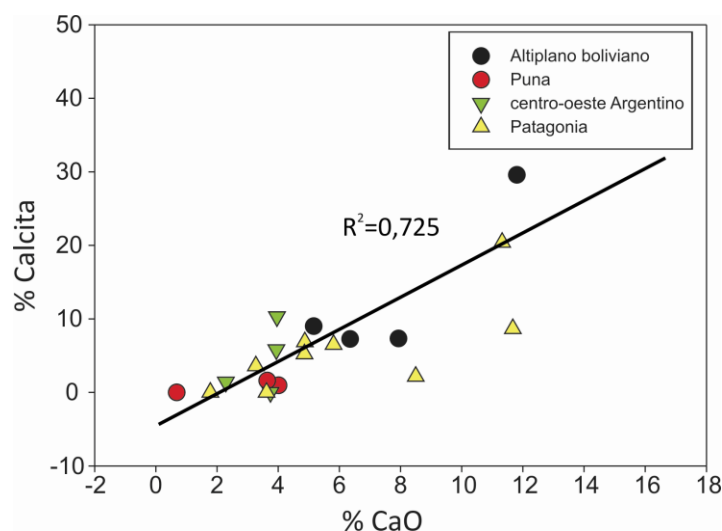


Figura 4.7: Correlación entre el Ca expresado como % CaO (obtenido por ICP-MS) y % de Calcita (obtenido mediante DRX) en la fracción <63 μm de sedimentos superficiales.

encontrado en la corteza continental superior (UCC)(Taylor, S. R. y McLennan, 1985). Estos mismos autores estiman que la composición de la UCC calculada sin tener en cuenta el aporte de carbonatos y evaporitas, es del $\sim 1,3\%$ en CaO.

Ocho de los diez elementos principales (exceptuando Ti y P, Tabla

Anexo I) expresados como proporción molar de óxidos, nos permiten calcular el índice de alteración química (CIA), que es una medida del grado de meteorización al que han sido sometidos los sedimentos (Nesbitt y Young, 1982). Debido a la dependencia que tiene la meteorización química con numerosos factores que ejercen un control significativo sobre la composición de los sedimentos (e.g., la temperatura y la disponibilidad de humedad), las fluctuaciones de los valores de CIA pueden interpretarse como un índice de la alteración de material de origen (Dingle y Lavelle, 1998) mostrando un aumento en la abundancia de minerales de arcilla en los productos meteorizados y un agotamiento de

los elementos que tienen mayor movilidad geoquímica. El índice CIA se calcula según la siguiente expresión:

$$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O) * 100]$$

donde CaO* es la cantidad de Ca sólo en los minerales de silicato (es decir sin tener en cuenta los aportes de carbonatos, evaporitas y apatita) y es igual a 1,3% de acuerdo a Taylor y McLennan (1985). Dado que el proceso dominante durante la erosión química de la corteza superior es la alteración de los feldespatos a minerales de arcilla, el índice CIA cuantifica la relación entre minerales primarios originales y productos secundarios, donde la proporción de alúmina típicamente aumenta sobre la proporción de álcalis. Este tipo de cálculo también se hizo en muestras de material volcánico pero se utilizó la concentración en CaO original ya que se supone que el Ca de estas muestras está asociado principalmente a minerales primarios.

La Figura 4.8 muestra diagramas ternarios donde puede verse fácilmente las características químicas de los sedimentos superficiales y el polvo atmosférico y compararlos con el de las cenizas volcánicas. De este análisis fueron descartadas aquellas muestras cuyo contenido de halita superó el 5% ya que no existe un procedimiento para poder corregir el aporte de Na a partir de estos minerales. Así mismo, la Tabla Anexo I muestra los valores de CIA para cada una de estas muestras, calculados según la metodología de Gallet et al., (1998). Como es de esperar, los valores de CIA de las cenizas volcánicas fluctuaron entre 45 y 52, similar a los valores encontrados para basaltos y andesitas (Marino et al., 2008). Para el caso de los sedimentos superficiales, los valores de CIA se encuentran entre 42 y 68, en tanto que para las muestras de polvo atmosférico los valores se encuentran entre 61 y 64. Comparando con valores de CIA de sedimentos superficiales Australianos (e.g., 85 y 95 indicando fuerte meteorización)(Marino et al., 2008), podemos decir que todas las muestras utilizadas en esta tesis tienen un grado bajo de meteorización química. También en función de la composición química, los diagramas ternarios nos dan una idea de las fases minerales dominantes en las muestras (Figura 4.8). Así, se puede decir que en todas las fracciones (<63 µm, <11 µm y <5 µm) de los sedimentos superficiales y en las muestras de polvo atmosférico habría un dominio de esmectitas e illita. Esta figura sugiere que en función de la composición química total, las

muestras de sedimentos superficiales de La Puna y del centro oeste Argentino contienen más illita en comparación con las muestras de la Patagonia.

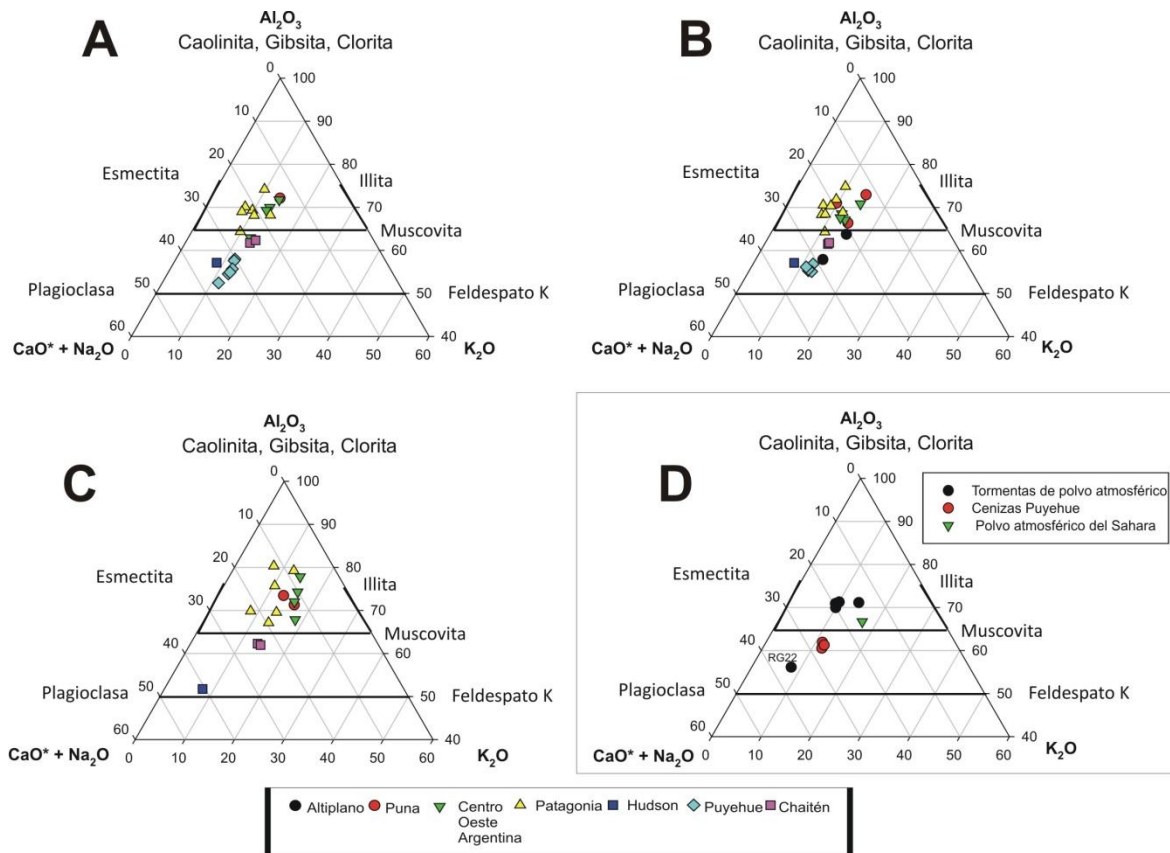


Figura 4.8: Diagrama ternario mostrando la composición de sedimentos superficiales y cenizas volcánicas; a) fracción <63 μm ; b) fracción <11 μm y c) fracción <5 μm , y para d) polvo atmosférico y cenizas volcánicas recolectadas durante tormentas.

La Figura 4.9 muestra el promedio del contenido de Fe total (Fe_t) por zona

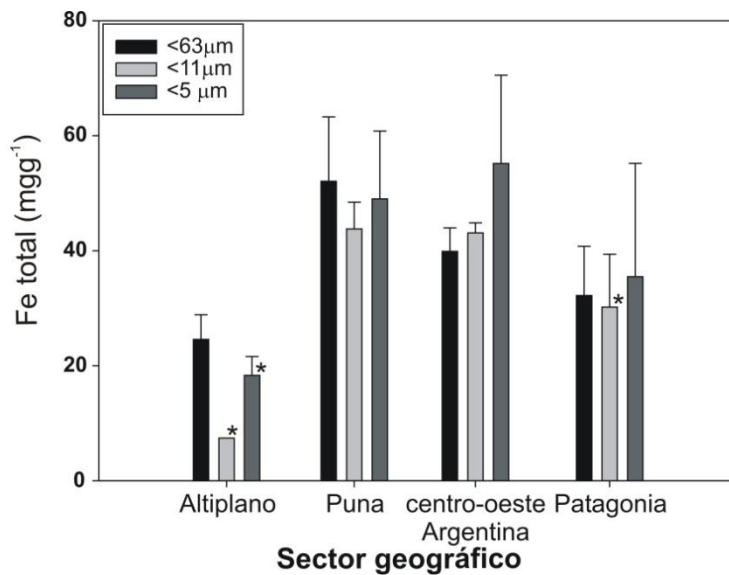


Figura 4.9: Contenido de Fe total (mg g^{-1}) agrupando las muestras de un mismo sector geográfico y discriminado por fracción granulométrica. n: número de muestras, SAB (n=4); SPU (n=3); SCO (n=4); SPA (n=10). *(SAB <11 μm n=1, 5 μm n=2 y SPA <11 μm n=9).

geográfica obtenido para cada fracción (expresado en mg g^{-1} y calculado a partir del % Fe_2O_3 de la Tabla Anexo I). Los datos indican que el sector con menor contenido de Fe total es el Altiplano Boliviano (promedio $24 \pm 4 \text{ mg g}^{-1}$), seguido por la Patagonia (promedio $32 \pm 9 \text{ mg g}^{-1}$), el centro-oeste

Argentino (promedio $40 \pm 4 \text{ mg g}^{-1}$) y La Puna (promedio $52 \pm 11 \text{ mg g}^{-1}$).

También se puede observar como varía el contenido de Fe_t en las fracciones $<11 \mu\text{m}$ y $<5 \mu\text{m}$ de acuerdo al sector geográfico. Es importante señalar que hay poca variabilidad en la concentración de Fe para un mismo sector geográfico, lo que estaría indicando que el tamaño de las partículas tiene poca incidencia sobre esta variable.

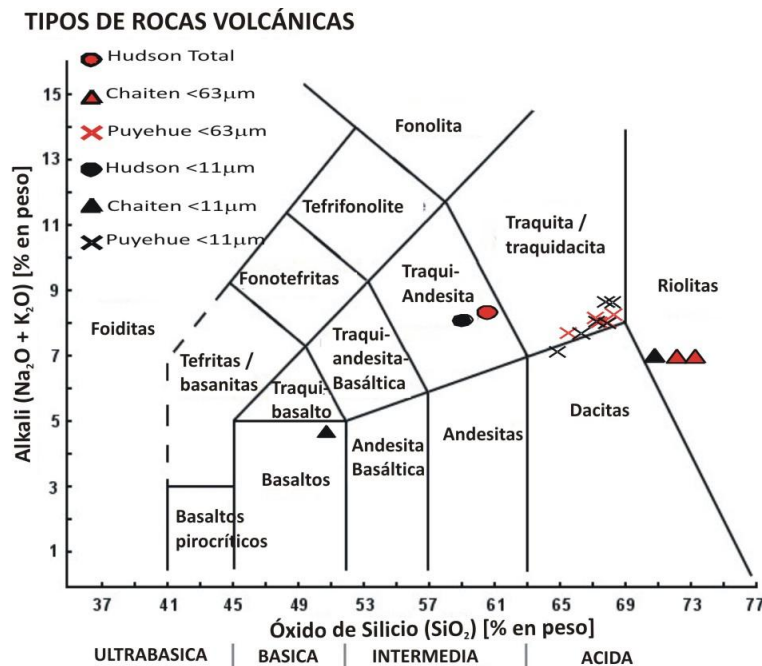


Figura 4.10: Clasificación química de las cenizas volcánicas utilizadas en este trabajo. Diagrama de TAS (($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) vs SiO_2) expresados en % en peso)(Le Maitre, 1989).

Por último la Figura 4.10 muestra la composición química de las cenizas volcánicas en términos de su concentración de álcalis y el contenido de sílice. La fuente magmática es probablemente uno de los principales factores de control sobre la liberación de metales de una ceniza volcánica (Armienta et al., 2002). La clasificación de las cenizas patagónicas (figura 4.10) indican diferentes

composiciones geoquímicas reflejando el tipo de magma del que derivan (e.g., Rogers y Hawkesworth, 2000). Así, las cenizas del Chaitén se caracterizan por un bajo contenido de Fe total ($<2\%$) y un alto porcentaje de Si total ($> 72\%$), mientras que las cenizas del Hudson presentan un alto contenido de Fe total ($> 6\%$) y un bajo porcentaje de Si total ($<61\%$). Valores intermedios se observan para las cenizas del Puyehue ($\sim 4\%$ de Fe y 66 a 70% de Si) (Tabla Anexo I).

4.4 Pérdida por Ignición

La Tabla en el Anexo I muestra los resultados obtenidos a partir del análisis de LOI (Loss of Ignition) para la fracción $<63 \mu\text{m}$ en muestras de sedimentos superficiales y cenizas volcánicas. El promedio de pérdida por ignición a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (materia orgánica) para

los sedimentos superficiales es de 2,5 %, fluctuando entre 1 y 9 %. Para las cenizas volcánicas, el promedio es de 0,6 % con un rango entre 0,2 y 1,4 %.

Por otro lado, el promedio de pérdida por ignición a 950 °C (carbono inorgánico) para los sedimentos superficiales es de 10,4 % fluctuando entre 1 y 40 %. Para las cenizas volcánicas, el promedio es de 2,2 % en un rango entre 0,4 y 6 %. Un valor de LOI₉₅₀ de 40% fue observado en una muestra del área del Salar de Uyuni (Altiplano, SAB4) y podría estar asociado a una importante cantidad de minerales evaporíticos presentes en la misma (ver mineralogía sección 4.2). Esto también explicaría el bajo contenido porcentual de Fe total presente en muestras de este sector (ver Figura 4.9). En el caso de las cenizas volcánicas, los valores de LOI₅₅₀ son bajos. Teniendo en cuenta el origen de estos materiales, los valores obtenidos podrían indicar pérdida de sales volátiles y no por presencia de fases orgánicas. Una excepción a esto último se observa en las muestras TPUY4 Y 5 (% de LOI de 1,0 y 1,4 respectivamente), que de acuerdo a otras evidencias (ver punto 4.2) pudieron ser contaminadas con material eólico local.

La Figura 4.11 muestra que para la fracción <63 μm de sedimentos superficiales existe una correlación positiva y significativa ($R^2=0,511$; $p<0,05$) entre la concentración de Ca (como CaO %, obtenida por ICP-MS, ver Tabla Anexo I) y la cantidad de carbonatos (%) calculados a partir de LOI₉₅₀ (Tabla Anexo I). Teniendo en cuenta que una proporción

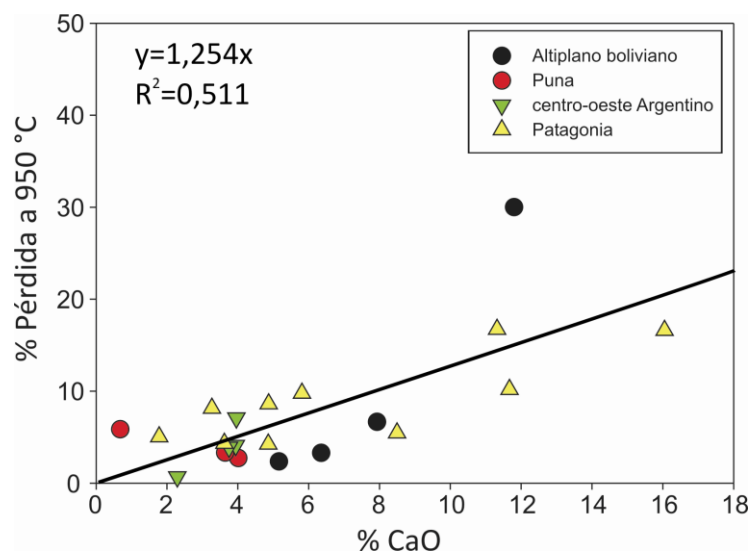


Figura 4.11: Asociación entre el % CaO obtenido en muestra total por ICP-MS y la pérdida por ignición a 950 °C (Carbonatos) en la fracción <63 μm, en sedimentos superficiales.

importante del Ca deriva de silicatos y que el 100% de la masa perdida en LOI₉₅₀ corresponde tanto a carbonatos como a la suma de pérdidas de diferentes minerales (e.g., sales volátiles) y agua, intersticiales (Heiri et al., 2001), la Figura 4.11 podría indicar que el método de estimación utilizado para calcular la proporción de carbonatos

mediante la técnica de pérdida por ignición es buena (ver sección 3.2.10).

4.5 Características del magnetismo en muestras de cenizas volcánicas.

La interpretación de los parámetros de magnetismo en cenizas volcánicas provee información sobre la concentración, tamaño de grano y definición de la composición del mineral magnético. En este sentido, se llevó a cabo la caracterización magnética de cenizas provenientes de las erupciones volcánicas del Hudson (1991), el Chaitén (2008) y el Puyehue (2011).

En la tabla 4.8 se muestran los coeficientes S de las muestras de cenizas. Como se dijo previamente (ver sección 3.2.4), estos parámetros permiten confirmar la presencia de estructuras ferrimagnéticas (Lourenco et al., 2011), ya que al obtener un valor cercano a la unidad nos indica que la remanencia está dominada por minerales ferrimagnéticos suaves (magnetita y/o maghemita)(Evans y Heller, 2003).

En todas las muestras el cociente S_{-300} es muy próximo a 1, con valores entre 0,94 y 0,97. El rango del cociente S_{-100} de las muestras de cenizas volcánicas varían entre 0,49 y 0,74 lo que confirma la presencia de estructuras ferrimagnéticas (magnetita y/o maghemita).

Tabla 4.8: Parámetros magnéticos medidos en cenizas volcánicas de los Andes Patagónicos. Susceptibilidad magnética de alto campo (χ_{hi}), Saturación de la Magnetización Remanente Isotérmica (SIRM) y valores de magnetización de remanencia (IRM) a -100mT y -300mT usados para calcular los coeficientes S (ver sección 3.2.4)

	χ_{hi} [10 ⁻⁸ m ³ /Kg]	SIRM [Am ² /Kg]	IRM(-100 mT) [Am ² /Kg]	IRM(-300 mT) [Am ² /Kg]	S_{-100}	S_{-300}
TPUY1	7,49±0,04	0,01010±0,00040	0,0052±0,0001	0,0096±0,0001	0,51±0,02	0,95±0,04
TPUY2	7,15±0,05	0,01051±0,00007	0,0072±0,0001	0,0102±0,0001	0,68±0,01	0,97±0,01
TPUY3	5,14±0,03	0,00552±0,00004	0,0041±0,0001	0,0054±0,0001	0,74±0,02	0,97±0,01
TPUY4	7,55±0,08	0,01594±0,00009	0,0082±0,0003	0,0149±0,0001	0,51±0,02	0,94±0,01
TPUY5	7,30±0,06	0,01780±0,00010	0,0102±0,0002	0,0167±0,0002	0,57±0,01	0,94±0,01
TPUY6	6,85±0,04	0,00667±0,00004	0,0045±0,0001	0,0065±0,0001	0,64±0,01	0,97±0,01
THUD	11,70±0,10	0,02350±0,00010	0,0114±0,0001	0,0227±0,0002	0,49±0,01	0,97±0,01
TCHA1	3,02±0,06	0,01682±0,00009	0,0112±0,0001	0,0163±0,0001	0,66±0,01	0,97±0,01
CP50	7,89±0,05	0,01441±0,0006	0,0084±0,0001	0,0139±0,0001	0,59±0,03	0,96±0,04
CP51	7,01±0,03	0,00850±0,00005	0,0053±0,0001	0,0082±0,0001	0,62±0,01	0,96±0,01

La Figura 4.12 muestra los ciclos de histéresis obtenidos para las muestras de cenizas volcánicas, indicando que presentan distintas características de acuerdo a las curvas de IRM realizadas hasta 20000 Oersted. A estas características se las puede dividir en 2 grupos:

1) Cenizas volcánicas que saturan a 4000 Oersted, propias de los minerales de baja coercitividad como magnetitas y titanomagnetitas (e.g., muestra TCHA1, Figura 4.12).

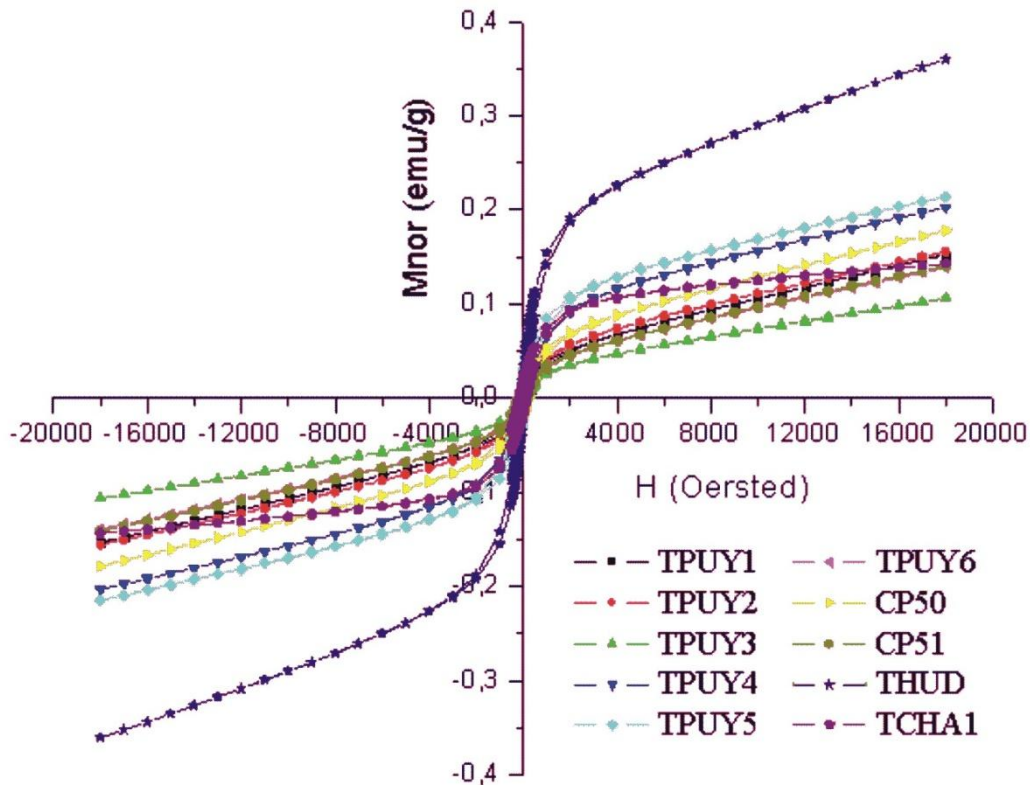


Figura 4.12: Diagrama histéresis (M (Magnetización [emu/g]) vs H (campo [Oersted])) para las cenizas volcánicas.

2) Cenizas volcánicas que saturan por arriba de 150.000 Oersted, características de muestras portadores de minerales de alta coercitividad como por ejemplo hematita y gohetita (e.g., THUD, TPUY1-6, CP50 y CP51).

La Figura 4.13 nos indica que en las muestras TCHA1, TCHA2, TPUY4, TPUY5, la transición de Verwey está aproximadamente a 120 K indicando la presencia de magnetita (Figura 4.13 a). En el caso de la muestra del Hudson (THUD, Figura 4.13b), se evidencia una transición marcada del tipo antiferromagnética a 120 K y una componente ferrimagnética. Esta transición indica un cambio en la distribución cristalográfica de los cationes de hierro. Así la distribución cúbica previa se ve levemente distorsionada a una simetría monoclinica. Esto produce un efecto mínimo pero altera la anisotropía cristalina que, en muchos casos, puede resultar en un abrupto cambio magnético y de otras propiedades (Evans y Heller, 2003). Por lo tanto, la susceptibilidad magnética medida en función de la temperatura, indica la presencia de pequeñas concentraciones de magnetita y de material paramagnético.

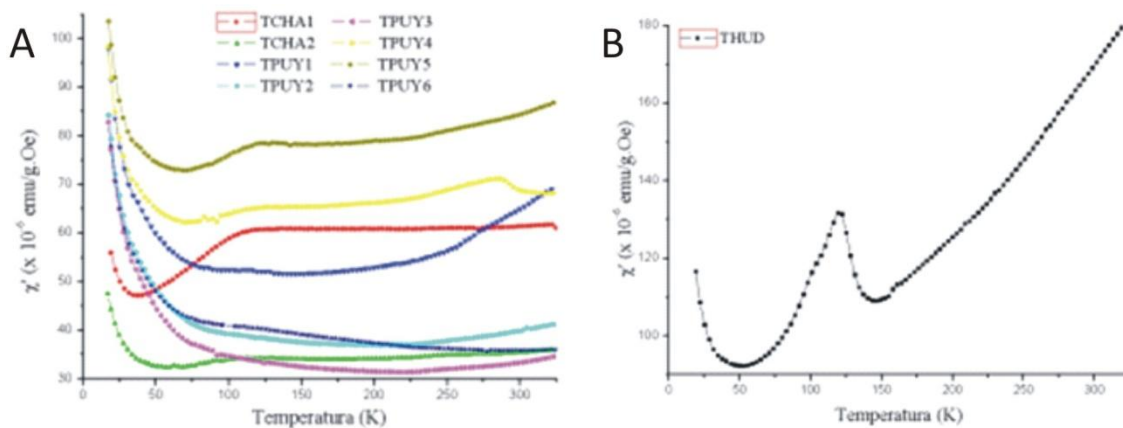


Figura 4.13: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura: A) cenizas del Chaitén y Puyehue, B) ceniza del Hudson.

Por otra parte, las medidas de magnetización remanente isotérmica y los ciclos de histéresis corroboran la presencia de una mezcla de un material magnético blando (magnetita) y otro paramagnético. En algunos casos se aprecia una segunda contribución de material con mayor coercitividad.

Los cocientes entre las magnitudes que están en los ejes del digrama de Day (M_R/M_S vs. H_{CR}/H_C , ver sección 3.2.4 y Figura 4.14)(Day et al., 1977; Dunlop, 2002)

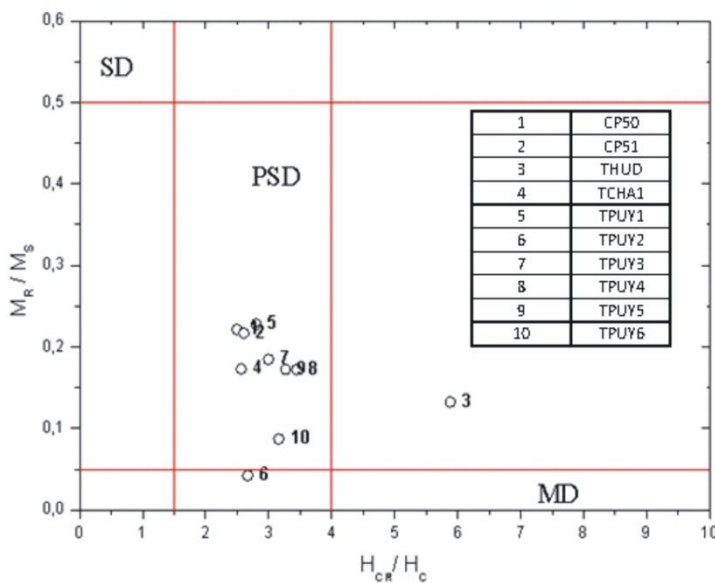


Figura 4.14: Diagrama de Dunlop (2002) modificado de Day et al. (1977). Se observa que con excepción de la muestra del volcán Hudson (THUD) (donde se ve un predominio de magnetita MD, multidominio con tamaño de grano superior a 100 nm), el resto de las cenizas volcánicas (Chaitén y Puyehue) contienen magnetita con dominio PSD (pseudo multidominio con tamaño de grano superior a 70-100 nm).

permiten obtener información sobre el estado de remanencia y las fuentes de anisotropía magnética, por lo tanto, dan información sobre el tamaño y forma de grano. Se puede observar que los valores para las muestras estudiadas se encuentran en dos de las 3 posibles zonas definidas en el diagrama (e.g., SD: *single domain* PSD: *Pseudosingledomain* MD: *multidomain*).

La mayoría de las muestras presentan un comportamiento tipo PSD (*Pseudosingledomain*) para la magnetita lo que indicaría una predominancia de tamaño

de grano para este mineral mayor a 70-100 nm. Las características particulares de la muestra del Hudson (la única muestra con predominio de partículas del tipo MD), indican la posible presencia de titanomagnetita ($\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ ó TM60), de acuerdo con la señal ferrimagnética en susceptibilidad.

4.6 Especiación sólida de Fe en muestras de sedimentos superficiales y cenizas volcánicas (Espectroscopia Mössbauer, EM).

En la Figura 4.15 se muestra los espectros Mössbauer obtenidos en muestras de cenizas volcánicas y en sedimentos superficiales seleccionados para este estudio. La línea azul en cada espectro representa el resultado final del modelo de ajuste. El mismo correlaciona con los puntos de las medidas Mössbauer obteniendo valores de $\chi^2 > 0,7$ para la totalidad de los espectros analizados.

Los modelos se ajustaron considerando la contribución de distintas interacciones (líneas rojas). Cada interacción representa una fase en la que se encuentra el Fe la cual tiene una característica de entorno y estado de oxidación particular (designadas con los parámetros de corrimiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (ϵ) y campo magnético hiperfino (H) (ver sección 3.2.6). Se puede decir que una muestra puede estar compuesta por varias contribuciones. Un ejemplo puede ser el Fe en el mineral hematita, uno de los óxidos de Fe más comunes encontrados en suelos (Murad, 1998; Evans y Heller, 2003). Dicho mineral presenta una estructura cristalina hexagonal en la cual los planos alternados contienen iones Fe (III) magnetizados en direcciones opuestas (Evans y Heller, 2003). Ya que los momentos magnéticos no son perfectamente antiparalelos, es un mineral del tipo ferromagnético débil. Esta fase de Fe (con átomos de Fe ubicados en la misma posición dentro del retículo cristalino) tendrá un entorno el cual define los parámetros hiperfinos (δ , ϵ y H) de esta fase en particular (línea roja que en el caso de este mineral es un sexteto). Luego, la suma de todas las fases de los diferentes minerales que componen la muestra determina el modelo final (línea azul). Finalmente cada fase (sitio en el retículo cristalino de un mineral particular) puede ser cuantificada en cuanto a la proporción de Fe que aporta al modelo final.

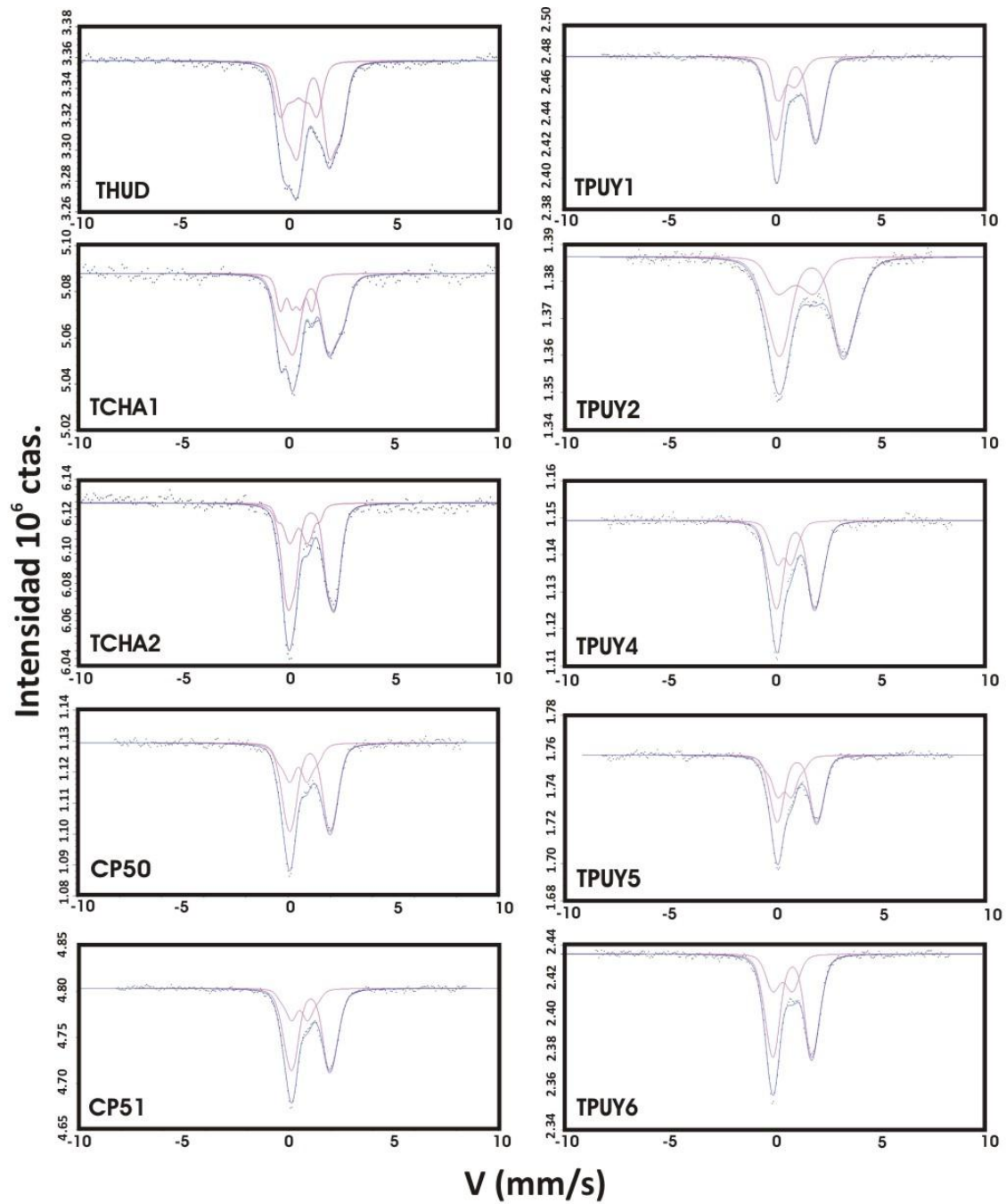


Figura 4.15: Espectros Mössbauer en sedimentos superficiales y cenizas volcánicas del sur de Sudamérica. Se identifican las diferentes fases de Fe (contorno rojo) y la sumatoria de las distribuciones (azul). THUD-Hudson, TCHA-Chaitén y TPUY-Puyehue.

Continuación Figura 4.15

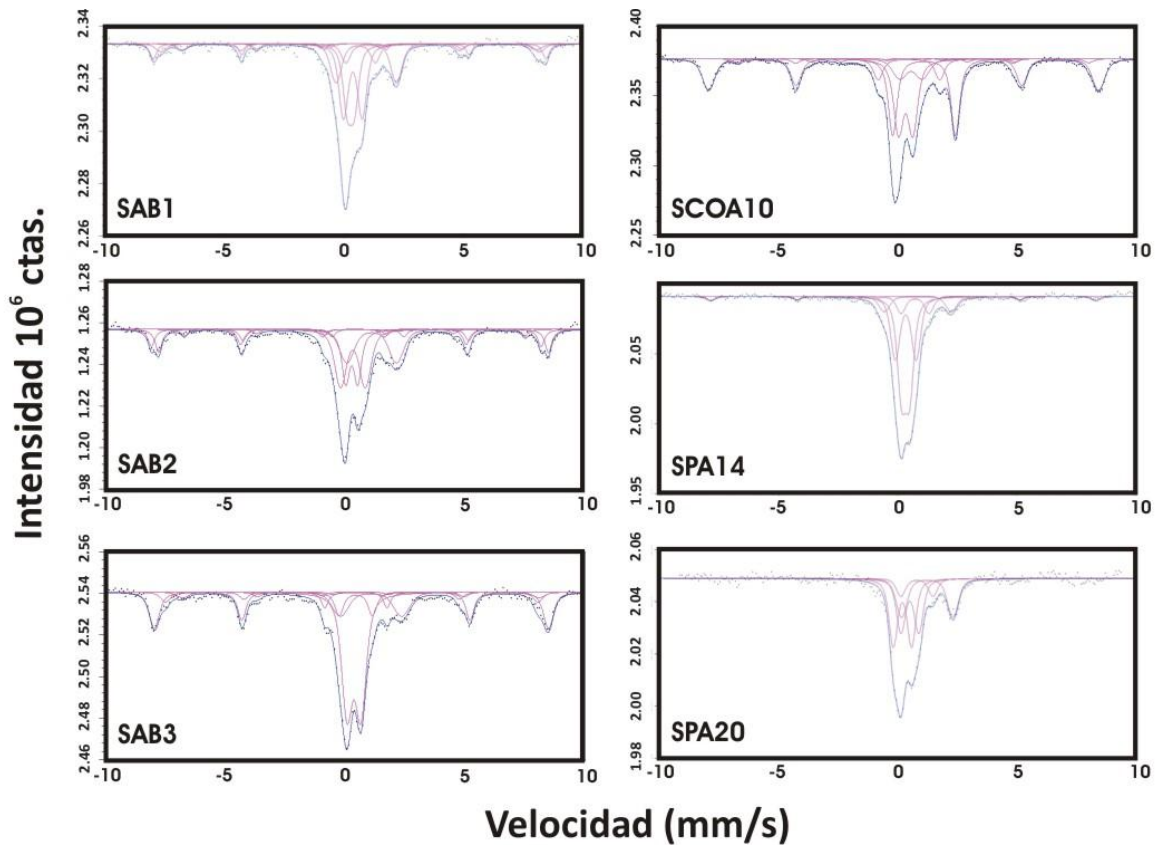


Figura 4.15: Espectros Mössbauer en sedimentos superficiales y cenizas volcánicas del sur de Sudamérica. Se identifican las diferentes fases de Fe (contorno rojo) y la sumatoria de las distribuciones (azul). THUD-Hudson, TCHA-Chaitén y TPUY-Puyehue.

La asignación del estado de oxidación se realizó acorde a los valores determinados de corrimiento isomérico (Murad et al., 2010). En las Tablas 4.12, 4.13 y 4.14 se observan los datos obtenidos. Los números seguidos de asterisco (*) indican que el parámetro fue fijado durante el ajuste y los subíndices indican el ancho de línea Gaussiano utilizado para la distribución de cada parámetro. El ancho de línea Voiteano utilizado en todos los casos fue de 0,13.

Tabla 4.12: Parámetros paramagnéticos obtenidos en muestras de cenizas volcánicas. δ : Corrimiento isomérico; ϵ desdoblamiento cuadrupolar; FR: fracción relativa.

	Fe^{+3}				Fe^{+2}			
	δ [mm/s]	ϵ_1 [mm/s]	ϵ_2 [mm/s]	FR (%)	δ [mm/s]	ϵ_1 [mm/s]	ϵ_2 [mm/s]	FR (%)
TPUY1	0,57	1,07 (p=0,54)	0,53	27±2	1,01	1,80 (p=0,78)	2,59	73±2
TPUY2	0,58	1,15 (p=0,65)	0,47	26±4	1,03	1,72 (P=0,71)	2,48	74±4
TPUY4	0,45	1,18 (p=0,35)	0,53	28±2	1	1,75 (p=0,80)	2,65	72±2
TPUY5	0,44	1,84 (P=0,80)	0,66	37±2	1,03	1,79 (P=0,51)	2,5	63±2
TPUY6	0,57	0,99 (p=0,62)	0,75	25±3	1,03	1,80 (p=0,85)	2,7	75±3
CP50	0,49	1,84 (p=0,30)	0,79	30±2	1,05	1,67 (p=0,49)	2,24	70±2
CP51	0,52	1,75 (p=0,20)	0,76	26±3	1,03	1,61 (p=0,47)	2,18	74±3
THUD	0,46	1,37 (p=0,54)	0,26	20±2	1,02	1,50 (P=0,61)	2,77	80±2
TCHA1	0,39	1,50 (p=0,69)	0,40	25±3	1,1	1,65 (p=0,62)	2,96	75±3
TCHA2	0,5	2,20 (P=0,17)	0,85	26±3	1,09	1,41 (P=0,19)	2,2	74±3

Tabla 4.13: Parámetros paramagnéticos obtenidos en muestras de sedimentos superficiales. δ : Corrimiento isomérico; ϵ = desdoblamiento cuadrupolar; FR: fracción relativa.

	Fe^{+3}						Fe^{+2}					
	δ [mm/s]	ϵ [mm/s]	FR (%)	δ [mm/s]	ϵ [mm/s]	FR (%)	δ [mm/s]	ϵ [mm/s]	FR (%)	δ [mm/s]	ϵ [mm/s]	FR (%)
SAB1	0,30 _{0,10}	0,30 _{0,10}	23±4	0,39 _{0,10}	0,79 _{0,15}	29±3	0,72 _{0,10}	1,23 _{0,15}	8±2	0,95 _{0,15}	2,53 _{0,15}	18±2
SAB2	0,39 _{0,10}	0,49 _{0,10}	31±2	0,47 _{0,10}	1,16 _{0,15}	17±2				1,04 _{0,10}	2,52 _{0,15}	18±1
SAB3	0,37 _{0,10}	0,49 _{0,10}	38±2	0,42 _{0,10}	1,19 _{0,15}	15±1				1,07 _{0,10}	2,64 _{0,15}	11±1
SCOA10	0,36 _{0,10}	0,51 _{0,10}	27±1	0,42 _{0,10}	1,21 _{0,15}	11±1				1,12 _{0,10}	2,61 _{0,15}	27±1
SPA14	0,33 _{0,10}	0,34 _{0,10}	46±4	0,34 _{0,10}	0,88 _{0,15}	32±3	0,73 _{0,10}	1,18 _{0,15}	9±1	0,84 _{0,15}	2,81 _{0,15}	9±1
SPA20	0,19 _{0,10}	0,77 _{0,10}	35±4	0,50 _{0,10}	0,75 _{0,15}	30±4	0,80 _{0,10}	1,34 _{0,15}	10±2	1,23 _{0,15}	2,16 _{0,15}	25±2

Tabla 4.14: Parámetros magnéticos obtenidos en muestras de sedimentos superficiales. δ : corrimiento isomérico; ϵ : desdoblamiento cuadrupolar; H: campo magnético hiperfino FR: fracción relativa.

	Fe_2O_3				Fe_3O_4							
	δ [mm/s]	ϵ [mm/s]	H[T]	FR (%)	δ [mm/s]	ϵ [mm/s]	H[T]	FR (%)	δ [mm/s]	ϵ [mm/s]	H[T]	FR (%)
SAB1	0,38±0,04	-0,12±0,04	51,0 _{0,4}	10±3	0,28*	0	49 ₁	7±3	0,66	0	46 ₁	6±2
SAB2	0,39±0,02	-0,09±0,02	50,9 _{0,8}	22±2	0,28*	0	49 ₁	7±3	0,66	0	46 ₁	4±2
SAB3	0,39±0,02	-0,10±0,02	50,9 _{0,8}	27±2	0,28*	0	49 ₁	6±2	0,66	0	46 ₁	3±2
SCOA10	0,38±0,01	-0,12±0,01	51,0 _{0,5}	25±3	0,28*	0	49 ₁	7±2	0,66	0	46 ₁	3±1
SPA14	0,34±0,07	-0,11±0,07	50,3 _{0,8}	4±2								
SPA20	Sin Señal magnética											

El análisis de los espectros Mössbauer en muestras de cenizas volcánicas muestra dos dobletes (evidencia de la presencia de Fe paramagnético). Ambos dobletes (línea roja) integran dos fases distintas de Fe en el mismo estado de oxidación (Figura 4.15). En todas las muestras de cenizas volcánicas, estos dos dobletes indican la presencia de cuatro fases paramagnéticas, dos de Fe (II) y dos de Fe (III), siendo las fases dominantes las de Fe (II). La Tabla 4.12 muestra el porcentaje total de Fe en cada estado de oxidación (suma de los porcentajes individuales de cada estado de oxidación en cada doblete). Lo que se destaca en todas las muestras de cenizas volcánicas es la presencia de cuatro fases de Fe distribuidas en dos estados de oxidación, siendo en todas ellas el Fe (II) la especie más abundante. La identificación y posterior cuantificación mineralógica no se puede definir en este caso únicamente con la técnica de espectroscopía Mössbauer debido a la superposición de parámetros hiperfinos de las distintas fases reportadas en la literatura. Para lograr una mejor resolución de los espectros, poder identificar las fases paramagnéticas y lograr una cuantificación fehaciente, se necesita complementar el análisis con información de difracción de rayos X (DRX) y caracterización de los minerales de arcilla (no realizado en el presente trabajo).

Dentro de los límites Mössbauer, para las muestras de cenizas volcánicas no se observa la presencia de hematita y magnetita ya que no se ve en los espectros contribuciones magnéticas (sextetos). Por el contrario, el análisis de las muestras de

sedimentos superficiales (principalmente los representativos del Altiplano y el centro-oeste Argentino) el ajuste del modelo de distribuciones muestra la presencia de tres fases magnéticas pertenecientes a Fe en minerales de hematita y magnetita. Estas contribuciones magnéticas representan entre el 23% (SAB1) y el 36% (SAB3) del Fe total en estas muestras (Tabla 4.14). Adicionalmente a estas contribuciones magnéticas (sextetos), las muestras mencionadas contienen fases paramagnéticas (dobletes) que dominan la especiación del Fe. En este caso y de manera inversa a lo observado en las cenizas volcánicas, hay una menor proporción de Fe (II) que varía entre 11% (SAB3) y 27% (SCOA10).

Por otro lado, algunas de las muestras de sedimentos de la Patagonia (e.g., SPA14 y SPA20) difieren considerablemente del resto, observándose que contienen escasa a nula proporción de Fe en fases magnéticas. Esto es fácilmente visible al observar en el ajuste final, que solo contiene una fracción relativa del 4% atribuido a Fe en hematita (SPA14) y ausencia de señal magnética en la muestra más austral (SPA20). Similar a lo observado para las muestras de cenizas volcánicas, las muestras de sedimentos superficiales SPA14 y SPA20 poseen casi la totalidad del contenido de Fe en fases paramagnéticas (>96%) y la cantidad de Fe (II) disminuye (e.g., 35 %, muestra SPA20) en comparación con el promedio de 73% encontrado en las cenizas volcánicas analizadas. Por lo tanto, las diferencias en las características que presentan las muestras del Altiplano y centro oeste Argentino con respecto a las de la Patagonia, pueden estar relacionadas a la gran contribución de material volcánico distribuido sobre la superficie Patagónica (Gaiero et al., 2004) que una vez expuesto a las condiciones atmosféricas es oxidado así aumentando la proporción de fracción más oxidada.

Resumiendo, la proporción de Fe (II) en muestras de sedimentos superficiales varía entre 14% y 35% (i.e., SAB3 y SPA20, respectivamente). Esto se ve influenciado básicamente por el aporte de Fe (III) de las fases magnéticas que en particular provienen de hematita. En cuanto a la fase paramagnética, los parámetros de Fe (III) de alto spin, sumado al análisis de difracción de rayos X (ver sección 4.2) indicarían la presencia de Fe en filosilicatos. Sin embargo, estos parámetros hiperfinos también podrían deberse a oxihidroxidos de Fe como la ferrhidrita (McCammon, 1995) que es comúnmente encontrada en la superficie de las arcillas (Shi, et al. 2011).

Un análisis más detallado de las características de las muestras se extrae de los espectros Mössbauer relacionando de manera individual y colectiva las interacciones hiperfinas, corrimiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (ϵ) y campo magnético hiperfino (H). En la tabla 4.12 se muestran los parámetros Mössbauer de las fases paramagnéticas en las muestras de cenizas volcánicas. En el caso de las muestras del volcán Puyehue, las fases de Fe (III) muestran un rango de δ entre 0,44 y 0,58 con un rango ϵ_1 de 1,84 a 0,99 y ϵ_2 de 0,47 a 0,79. Las fases de Fe (II) muestran un rango δ entre 1,00 y 1,05 donde ϵ_1 varía de 1,61 a 1,80 y ϵ_2 de 2,18 a 2,7. Al observar los valores de desdoblamiento cuadrupolar, las muestras de cenizas volcánicas colectadas en los captosres de polvo atmosférico (ver sección 3.1.1) se diferencian de las cenizas volcánicas colectadas en las vecindades del volcán. Por un lado ambas fases de Fe (III) tienen un ϵ mayor al de las cenizas prístinas y por otro, las fases de Fe (II) muestran que ϵ_1 no se diferencia significativamente mientras que ϵ_2 es inferior (considerando como diferencia significativa un valor de $\epsilon_{(1,2)} > 0,15$ mm/s, que es el error promedio de este parámetro) lo que muestra que ambos tipos de muestras (cenizas recolectadas cerca de la fuente y recolectada a gran distancia) difieren entre sí. Para las cenizas volcánicas del Hudson y el Chaitén los corrimientos isoméricos se encuentran en el rango de los descriptos para los materiales del volcán Puyehue, mientras que los desdoblamientos cuadrupolares son equivalentes para cada muestra de ceniza volcánica.

Los corrimientos isoméricos de las muestras de cenizas volcánicas se asemejan a los valores de los minerales de la familia de los filosilicatos trioctaédricos, pero las fases que contienen Fe (III) y Fe (II) estarían desplazadas a valores superiores e inferiores de δ respectivamente, en relación a los encontrados en bibliografía (Vandenberghe, 1991). Un aumento o disminución en los valores de corrimiento isomérico se debe a una disminución o un incremento de la densidad de electrones tipo S en el núcleo, lo cual puede ocurrir al presentarse una distorsión de la red cristalina (Xu et al., 2005). Este hecho nos conduce a pensar en un posible mecanismo para esas modificaciones en los corrimientos isoméricos, probablemente asociados a la presencia de un cierto grado de amorfización en el sistema. Esta amorfización se presentaría como distorsiones de los octaedros y tetraedros provocando un alejamiento de los cationes de Fe (III) lo que disminuiría la densidad de electrones en el núcleo y acercaría los cationes de Fe (II).

También los cationes de Fe (III) se pueden acercar y así aumentar dicha densidad y los cationes de Fe (II) alejarse, con lo cual el resultado que finalmente se tiene es un promedio de δ con una tendencia hacia valores mayores. La presencia de este mecanismo está apoyada en la forma de los espectros Mössbauer con líneas anchas y asimétricas, al igual que en difracción de rayos X donde se observan picos anchos debido a estructuras amorfas.

Los espectros Mössbauer correspondientes a las muestras SAB2, SAB3 y SCOA10 (Figuras 4.15), presentan tres fases paramagnéticas (Tabla 4.13) ajustadas con tres dobletes donde los parámetros hiperfinos se corresponden a 2 fases Fe (III) y una fase de Fe (II). En general, las formas de las distribuciones para los dobletes (Figuras 4.15) y en función de los valores de las interacciones hiperfinas (Vandenberghe, 1991), representarían minerales de filosilicatos con arreglo dioctaédrico como la illita. Esto encontraría sustento en la presencia visible del pico representativo de este mineral en los análisis de DRX (Anexo II). Por su lado los parámetros hiperfinos de los espectros de las muestras SAB1, SPA14 y SPA20 contienen 2 fases para cada estado de oxidación. En el intento de identificar los minerales a los cuales pertenecen estas fases nos encontramos con el impedimento de una identificación certera de los tipos de arcillas presentes en las muestras. Sin embargo, al intentar acotar los posibles minerales a los cuales estos parámetros puedan pertenecer, podemos considerar que las fases de Fe (III) en SAB1 y SPA14 podrían pertenecer a algunas de las siguientes especies entre los numerosos minerales que han sido identificados por Mossbauer (aproximadamente 96 minerales) (McCammon, 1995): para los parámetros $\delta \sim 0,35$ y $\epsilon \sim 0,80$, podría ser esmectita ($\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) (una de sus 2 fases), ferrihidrita ($(\text{Fe}^{3+})_4\text{O}_5(\text{OH},\text{O})_{12}$) (comúnmente llamada Fe amorfo), cianita (Al_2SiO_5) y/o piroxeno sódico. Finalmente los parámetros $\delta \sim 0,30$ y $\epsilon \sim 0,30$, podrían deberse a la presencia de aegirita ($\text{NaFe}^{+3}\text{Si}_2\text{O}_6$), esmectita (una de sus 2 fases), mascasita (FeS_2), perovskita ($(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$) y piritita (FeS_2).

En base a lo arriba expuesto podemos decir que las cenizas del volcán Puyehue contarían con la presencia de filosilicatos trioctaédricos amorfos con predominancia de Fe (II). Para el caso de la ceniza volcánica TPUY5, esta muestra se aleja en relación a las otras cenizas del mismo volcán, mostrando porcentajes anómalos de Fe (II). En el caso de las cenizas del Hudson, estas podrían contener filosilicatos trioctaédricos amorfos con

predominio de Fe (II). Por último, las cenizas volcánicas del Chaiten, podrían contener filosilicatos trioctaédricos amorfos con predominio de Fe (II).

En el caso de las muestras de sedimentos superficiales, los datos indican una predominancia de Fe (III), la presencia de hematita y magnetita para las muestras representativas del Altiplano y el centro-oeste Argentino y escasa a nula cantidad en las muestras patagónicas. En concordancia con los DRX, existiría en los sedimentos presencia de filosilicatos tipo esmectita, así como también Fe amorfo. Para validar esto se debería realizar espectroscopía de Mössbauer a diferentes temperaturas complementando con DRX de la fracción arcilla.

4.7 Extracción secuencial de Fe mediante flujo continuo (FC)

Como se enfatizó en la introducción de esta tesis, una de las limitaciones más importantes al momento de evaluar la solubilidad del Fe en el polvo atmosférico es la limitada masa de muestra de la que se dispone. Es por esto que en esta sección se presenta la validación del método de flujo continuo (FC) que se puede aplicar con baja cantidad de masa de sedimentos (<10 mg). Este método fue comparado frente al método estándar que requiere alrededor de 1 g de sedimento (B.C.R.). Ambos métodos fueron aplicados sobre sedimentos superficiales del sur de Sudamérica y ceniza volcánica depositada sobre la Patagonia, materiales propensos a ser levantados por el viento y representativos potenciales de polvo atmosférico/ceniza exportada de esta región.

4.7.1 Importancia del uso de un sistema de flujo continuo (FC).

El objetivo de esta parte de la tesis fue proponer una metodología de lixiviado de metales (principalmente Fe) sencilla, que utilizara reactivos de uso común en cualquier laboratorio (e.g., agua desionizada y HNO₃)(Duggen et al., 2010 y trabajos allí citados; Shi et al., 2012 y trabajos allí citados) y que permitiera obtener información, en un corto período de tiempo, sobre el comportamiento de la disolución de Fe en muestras de polvo atmosférico y/o cenizas volcánicas.

El empleo de agua desionizada (pH 5,6) durante cortos periodos de tiempo reproduce las condiciones que una partícula de aerosol podría experimentar durante el transporte y durante la deposición húmeda, un proceso que se cree comprende entre el 50-90% de la deposición mundial de Fe asociado a polvo atmosférica sobre la superficie

de los océanos (Chin et al., 2000; Gao et al., 2001; Sarthou et al., 2003). El agua de lluvia en contacto con polvo atmosférico suele tener un pH final entre 4 y 7, ya que al caer las gotas de lluvia (previamente más ácidas) se neutralizan a través de la incorporación de agua, amoníaco y los componentes alcalinos de la corteza. Normalmente la solubilidad de Fe en polvo atmosférico es mayor en contacto con agua de lluvia (~14%) que la solubilidad en agua de mar (0,1-1,0%)(Jickells y Spokes, 2001). El uso de agua desionizada para determinar la solubilidad de Fe también permite una fácil inter-comparación de los datos obtenidos por diferentes grupos de investigación y de esta manera permite relacionar resultados obtenidos en diferentes áreas de estudio. Sin embargo, el agua desionizada tiene una reducida capacidad tampón con la desventaja de sufrir importantes cambios de pH cuando se estudian las muestras de polvo atmosférico o cenizas volcánicas con diferentes características química/mineralógicas. Por otra parte, las metodologías existentes promueven el empleo de gran cantidad de agua durante los experimentos de disolución (Shi et al., 2012) debido a la necesidad de una relación masa/volumen de solución que evite problemas de readsorción o reabsorción.

En particular, la metodología de flujo continuo propuesta no se ve afectada por los problemas mencionados, ya que las soluciones se renuevan continuamente durante todo el proceso. Experiencias previas han demostrado que el agua desionizada libera Fe que se encuentra mayormente en el estado de oxidación (III). Este proceso es muy rápido, liberándose Fe mayoritariamente en los primeros cinco minutos. Por otro lado, el ácido nítrico 1% libera hasta 2 órdenes de magnitud más Fe comparado con agua desionizada, en gran parte debido a la diferencia de solubilidad de Fe(III) a pH = 4,7 (0,12 mmol/L) respecto a pH = 2 (> 1 mmol/L)(Liu y Millero, 1999). Además, los valores de pH ácidos desencadenan disoluciones rápidas y de mayor concentración de Fe total disuelto (Vicente Perez, 1979; Cornell y U. Schwertmann, 2003; Desboeufs et al., 2005).

En estudios de disolución de Fe a partir de polvo atmosférico, la solución de extracción más ampliamente utilizada es el agua de mar (Frogner, 2001; Bonnet y Guieu, 2004; Wu et al., 2007). En comparación con el agua desionizada, el agua de mar (pH~8,2) tiene una mayor capacidad tampón y la disolución del Fe es muy baja, generalmente en el orden del nM o menos (Shi et al., 2012). Los experimentos de disolución con agua de mar intentan simular la liberación de metales desde el polvo atmosférico cuando se producen deposiciones secas sobre la superficie del océano. Sin embargo, esta solución de

extracción no es relevante para estudiar los procesos atmosféricos que ocurren cuando el polvo mineral es depositado por medio de lluvia en la superficie del océano. Esta es la razón por la que en varios estudios se ha determinado la solubilidad de Fe a partir de sedimentos utilizando soluciones ácidas (Journet et al., 2008; Shi, Bonneville, et al., 2011). Se supone que las partículas de aerosol se desplazan a través de nubes y que de acuerdo a modelados termodinámicos el agua de hidratación del polvo atmosférico/aerosoles generalmente tiene un pH de 2 o inferior. Durante este proceso las partículas de polvo incorporan de manera cíclica una combinación de sales de mar y gases ácidos en sus matrices (Meskhidze et al., 2003; Nenes et al., 2011; He et al., 2012). Es por esto que el uso de una solución de HNO₃ 1% es útil para examinar el potencial de solubilidad de Fe durante el procesamiento atmosférico en la nube. Por otra parte, es de esperar condiciones parecidas en las plumas donde son transportadas las cenizas volcánicas (Ayrís y Delmelle, 2012).

4.7.2 Variables a considerar en el desarrollo del método

Como conclusión a lo arriba expuesto se puede decir que es imperioso el uso de protocolos estandarizados y con empleo de muestras de polvo atmosférico reales que ayudarían a la posibilidad de comparar los datos obtenidos por diferentes laboratorios utilizando diferentes materiales atmosféricos. En esta sección se propone un método para medir Fe disponible en materiales atmosféricos que logre al mismo tiempo acortar los plazos de experimentación, el uso de soluciones de lixiviado de fácil acceso para diferentes laboratorios y permita al mismo tiempo obtener información sobre la cinética de disolución de Fe.

El desarrollo de la nueva metodología de disolución de Fe en polvo atmosférico/cenizas volcánicas debe minimizar el error humano y determinar la capacidad de liberación de Fe en muestras reales con características físico-químicas disimiles, con la mayor precisión y exactitud posible. Además, debe simular condiciones naturales de ambientes diferentes, para poder contribuir a definir los parámetros de solubilidad de Fe en modelos biogeoquímicos oceánicos.

Tratándose de un proceso de lixiviado, deben considerarse los principales procesos que influyen en los mecanismo de liberación de metales, los que han sido representados en la Figura 4.16. La disolución de los componentes del material en

estudio, la formación de complejos con los metales, los procesos de absorción, adsorción, precipitación y reacciones redox son factores a considerar en el diseño de un método adecuado para estudios de solubilidad (Ruggieri et al., 2011).

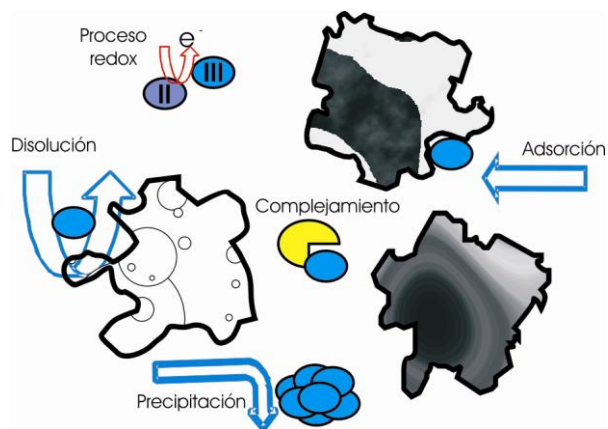


Figura 4.16: Procesos presentes durante la solubilidad de un sólido: disolución de componentes del material, formación de complejos con los metales, adsorciones, precipitaciones.

Los factores primarios se encuentran divididos en factores químicos (e.g., composición mineral) y factores físicos (e.g., tamaño de partícula), que fueron investigados en las secciones previas. De los factores propios del medio lixivante, el pH es el parámetro más importante a considerar por su incidencia en los procesos que motivan este estudio.

Uno de los principales propósitos buscados en los estudios de solubilidad es la detección rápida y reproducible de los analitos solubles en condiciones similares a las naturales. Las condiciones de lixiviación se van variando a través del cambio de pH del medio. El agua es el medio de extracción más débil y los diferentes medios ácidos utilizados representan escenarios probables de las condiciones ambientales extremas (Cornell y U. Schwertmann, 2003). Otros factores que controlan la solubilidad son la relación entre la cantidad de muestra y la cantidad de líquido y el tiempo de contacto entre ambos.

El sistema en flujo continuo desarrollado en esta tesis (ver sección 3.3) fue aplicado a muestras seleccionadas (Tabla 4.15). Como ejemplo, se presentan los datos expresados en $\mu\text{g/g}$ de Fe extraídos de la muestra SPA14 en función del tiempo en el que se desarrolló el experimento (Figura 4.17). En el Anexo V se presentan las curvas de cinética de extracción promedio y el desvío estándar de cada muestra estudiada en este trabajo.

Con el fin de obtener la cantidad total de Fe liberado durante cada experiencia completa mediante FC, cada una de las curvas de disolución (e.g., Figura 4.17) se integra para cada etapa de extracción y se normaliza a la masa de muestra pesada en cada reactor.

Tabla 4.15: Disponibilidad de Fe en muestras de sedimentos superficiales del sur de América del Sur (<63 μm) usando dos métodos de extracción.

Muestra <63 μm	$\text{Fe}_{\text{BCR1}} [\mu\text{g g}^{-1}]$	$\text{Fe}_{\text{BCR2}} [\mu\text{g g}^{-1}]$	$\text{Fe}_d [\mu\text{g g}^{-1}]$	$\text{Fe}_{\text{ad}} [\mu\text{g g}^{-1}]$	$\text{Fe}_{\text{an1}} [\mu\text{g g}^{-1}]$	$\text{Fe}_{\text{ps}} [\mu\text{g g}^{-1}]$	% $\text{Fe}_{\text{libre}}/\text{Fe}_t$ B.C.R.s	% $\text{Fe}_{\text{libre}}/\text{Fe}_t$ FC
SAB3	2.0 ± 0.3	463 ± 47	465 ± 47	21.5 ± 2.0	648 ± 17	670 ± 17	1.6	2.3
SPU5	4.0 ± 0.4	841 ± 51	845 ± 51	8.0 ± 1.0	696 ± 70	704 ± 70	2.1	1.7
SPU6	1.1 ± 0.3	499 ± 32	500 ± 32	31.0 ± 8.0	453 ± 34	484 ± 35	0.8	0.8
SCOA8	2.9 ± 0.1	524 ± 26	527 ± 26	10.8 ± 0.3	481 ± 56	492 ± 56	1.3	1.2
SCOA9	1.7 ± 1.0	851 ± 135	852 ± 135	10.0 ± 3.0	1019 ± 41	1029 ± 41	2.0	2.4
SCOA11	2.9 ± 0.8	432 ± 127	435 ± 127	3.7 ± 1.7	408 ± 70	412 ± 70	1.5	1.0
SPA14	2.1 ± 1.1	1237 ± 238	1239 ± 238	36.9 ± 22.4	1140 ± 252	1176 ± 253	4.5	4.2
SPA15	0.4 ± 0.2	297 ± 66	298 ± 66	4.1 ± 0.3	291 ± 7	295 ± 7	1.3	1.3
SPA16	3.6 ± 1.9	566 ± 25	569 ± 25	3.5 ± 2.0	441 ± 36	445 ± 36	1.5	1.2
SPA17	25.9 ± 1.1	1305 ± 274	1331 ± 274	12.9 ± 3.0	1454 ± 288	1467 ± 288	4.2	4.6
SPA18	2.1 ± 1.0	545 ± 8	547 ± 8	2.3 ± 1.6	451 ± 121	453 ± 121	2.8	2.3
THUD	4.4 ± 0.0	624 ± 13	628 ± 13	93.2 ± 84.7	484 ± 40	577 ± 94	1.5	1.3
TCHA1	245 ± 13	719 ± 8	964 ± 15	18.9 ± 12.7	1008 ± 190	1027 ± 190	7.6	8.1
TPUY1	66 ± 8	936 ± 52	1002 ± 52	36.0 ± 10.0	705 ± 81	741 ± 82	2.9	2.2
TPUY2	66 ± 2	451 ± 68	516 ± 68	66.0 ± 4.0	566 ± 125	632 ± 125	1.7	2.1
TPUY3	16 ± 12	89 ± 47	105 ± 48	23.0 ± 5.0	95 ± 37	118 ± 38	0.3	0.4
TPUY4	11.5 ± 0.1	523 ± 47	534 ± 47	27.0 ± 5.0	396 ± 67	423 ± 67	1.6	1.3
TPUY5	23 ± 9	531 ± 28	554 ± 29	25.0 ± 12.0	606 ± 131	631 ± 131	1.8	2.1

Todas las desviaciones estándar para n=3 réplicas excepto la muestra SPA14 donde se usaron n=7 réplicas. Fe (BCR1 y BCR2) son las cantidades de Fe extraído en cada una de las etapas del B.C.R.s, y Fe_d es la suma de ambas etapas. Fe (ad y an1) son las cantidades de Fe extraído en agua desionizada y HNO₃ 1% mediante flujo continuo respectivamente y Fe_{ps} la suma de ambas etapas. Las últimas dos columnas son el Fe extraído total por cada método normalizado a la cantidad de Fe total de la muestra expresado en porcentaje.

Los resultados de las extracciones de Fe pueden verse en la Tabla 4.15. Esta tabla presenta los resultados obtenidos aplicando el método de extracción propuesto (FC) y el método estándar (B.C.R.) a las mismas muestras. Los datos indican que en los primeros 140 minutos de extracción en flujo continuo (etapas de extracción con agua desionizada y HNO₃ 1%) la cantidad total de Fe liberado coincide con la cantidad de Fe obtenida por el método B.C.R.s, que es la fracción considerada biodisponible.

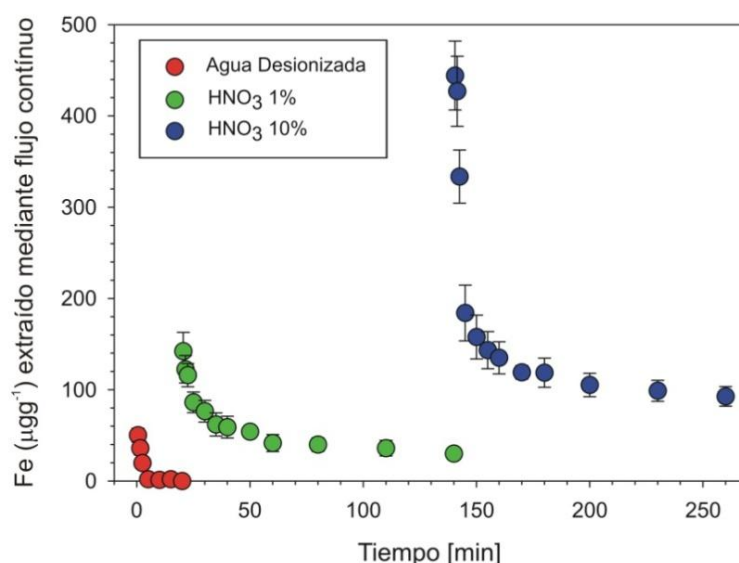


Figura 4.17: Ejemplo de disolución de Fe de una muestra de sedimento superficial de la Patagonia (SPA14) por medio de flujo continuo (ver Figura 3.7). Las barras de errores representan la desviación estándar de 7 réplicas hechas sobre esta muestra.

La Tabla 4.15 muestra además, que el total de Fe liberado en los materiales estudiados varía entre 0,3 y 8,1%, coincidiendo con valores encontrados para materiales atmosféricos obtenidos en otras regiones del mundo (Hand et al., 2004; Mahowald et al., 2005). Esto pone de manifiesto que, aún utilizando una pequeña porción de muestra, no se pierde representatividad de los materiales utilizados en los experimentos. Además, los datos estarían indicando que no existe en el grupo de muestras evaluadas una correlación entre la cantidad de Fe liberado y la cantidad de Fe total, lo que indicaría que el contenido total de Fe no controla la cantidad final liberada aplicando métodos de extracción secuencial. En ambos métodos, el porcentaje de Fe extraído respecto al total osciló entre 0,3 y 8,0% para las muestras de cenizas volcánicas y entre el 0,8 y 4,5% para las muestras de suelo superficial.

Baker et al. (2006), usando como solución de extracción acetato de amonio (pH = 4,7) sobre muestras de aerosoles recogidas en el Océano Atlántico Sur, obtuvieron valores similares a los mostrados en la Tabla 4.15.

4.7.3 Reproducibilidad y robustez del método en Flujo Continuo

La desviación estándar relativa del método propuesto (RSD%) se estimó a partir de siete experimentos individuales realizados sobre la muestra SPA14 (Figura 4.17). Las réplicas se llevaron a cabo durante siete días diferentes en el lapso de dos años. Lo mismo se hizo aplicando el método estándar (B.C.R.), con el fin de comparar reproducibilidad. Para todas las medidas, los resultados muestran que el método estándar tienen un RSD que varía entre 6 y 19%, mientras que para el método de flujo continuo varía entre 8 y 22%. Esto indica que el método propuesto tiene una reproducibilidad comparable a la del método estándar. Es importante destacar que la reproducibilidad se calculó considerando cambios de temperatura, cambios de reactivos para la preparación de los estándares, cambios de lámparas y hornos de grafito en el GFAAS, etc., lo cual resalta el grado de robustez del método propuesto para ser aplicado en muestras naturales.

4.7.4 Validación del método en flujo continuo.

Las muestras fueron analizadas por el método B.C.R.s y el método en flujo continuo (FC). Los datos presentados en la Tabla 4.15 indican la existencia de una significativa correlación entre la cantidad total de Fe extraído en cada método ($R^2 = 0,85$,

$p < 0,05$), independientemente de los resultados parciales de cada uno de los pasos. Una mejor correlación se logra cuando la cantidad extraída de Fe se normaliza a la concentración de Fe total de cada muestra ($R^2 = 0,96$, $p < 0,05$).

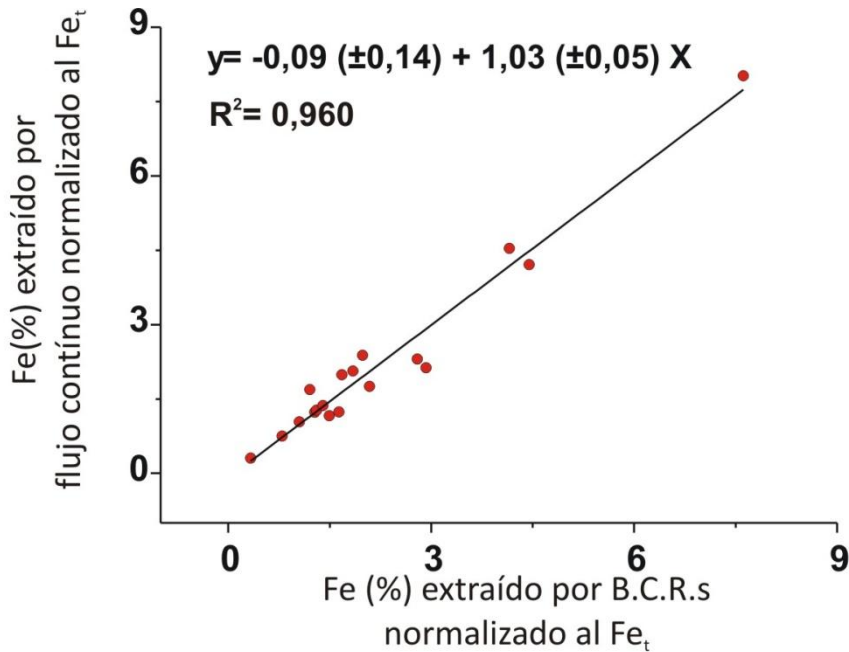


Figura 4.18: Comparación estadística del método en flujo continuo con el método estándar (B.C.R.s.)

Para validar el sistema propuesto, los datos de Fe obtenidos por ambos métodos fueron comparados usando la prueba “t de a pares” (Massart et al., 1997) (Anexo III A) y una “prueba de hipótesis conjunta para la pendiente y la ordenada al origen” (Anexo III B) de la curva construida a partir de la representación de los datos obtenidos por FC versus los obtenidos por el método estándar (Figura 4.18). En esta figura se representa el porcentaje de Fe extraído de la concentración total de Fe de cada muestra, para el método en FC en ordenadas y para el método estándar B.C.R.s, en abscisas.

Los datos de la tabla 4.15 fueron tratados según lo recomiendan Massart et al., (1997). Mediante la aplicación de la ecuación-(A2) (Anexo III) se obtuvo un valor calculado $t_{\text{calculado}} = 0,78$ y se comparó con el valor tabulado $t_{(17, 0,05)} = 2,11$. La prueba indican que como $t_{\text{calculado}}$ es mucho menor que el valor tabulado, la hipótesis nula ($H_0: \delta_0 = 0$) no puede ser rechazada con un nivel de significancia de 0,05. Se concluye entonces, que no hay diferencia significativa entre ambos métodos para la cuantificación de hierro disponible en las muestras de sedimentos y cenizas.

Para corroborar este resultado se hizo un estudio más completo que consiste en realizar una prueba de hipótesis conjunta para la pendiente y la intersección de la curva obtenida (Figura 4.19A) (Anexo III). Una vez obtenida la ecuación que ajuste mejor a los datos representados, se debe analizar si se trata de un buen ajuste, lo que permite luego hacer test de hipótesis confiables. En la Figura 4.19 B, están representados los residuos de la variable de ordenadas (Y) respecto a las abscisas (X). Los residuos claramente se dispersan al azar dentro de una banda horizontal con número similar de valores positivos y negativos. La secuencia aleatoria de desviaciones positivas y negativas señala la bondad del modelo lineal propuesto para el ajuste.

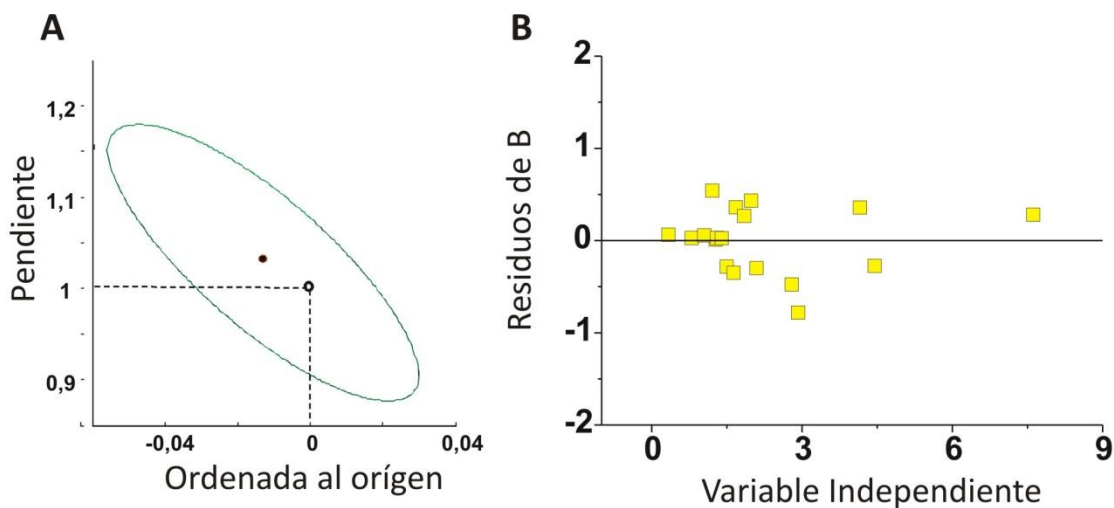


Figura 4.19: A) Representación β_0 y β_1 para un intervalo de confianza del 95%. B) Representación de los residuos de Y respecto de la variable independiente (X).

La aplicación del test de hipótesis nula conjunta de la ordenada y la pendiente de esta recta ($H_0: \beta_0 = 0$ y $\beta_1 = 1$), se lleva a cabo calculando un valor de “F” utilizando la ecuación (B1) (Anexo III). Este valor de $F_{\text{calculado}}$ resultó igual a 0,83 y se lo compara con el valor de tablas correspondiente, $F_{(0,05, 2, 16)} = 3,60$. Dado que el valor de $F_{\text{calculado}}$ resulta menor que el valor tabulado, la hipótesis nula ($H_0: \beta_0 = 0$ y $\beta_1 = 1$) no puede ser rechazada. En la Figura 4.19.B se representa gráficamente lo realizado en este último estudio, en la que aparece el conjunto de valores dentro de la región de confianza del 95% obtenida para β_0 y β_1 . El punto (0,1) se encuentra dentro de esta región y por lo tanto se puede considerar que la pendiente es 1 y la intersección es 0. Estos resultados están indicando que el método en FC es comparable al método estándar y por lo tanto se

puede utilizar de manera confiable (95%) para llevar a cabo estudios de disolución de Fe con el tipo muestras analizadas.

Los resultados al aplicarse el método en flujo continuo para diferentes tipos de muestras se muestran en las Tablas 4.16 a 4.19 y para el caso de sedimentos superficiales en la Figura 4.20.

En el caso de muestras del SSA y en particular las que representan el material precursor del polvo atmosférico en la diagonal árida Sudamericana, el valor promedio de Fe total de los sedimentos en la fracción <63 μm es de $\sim 3,7$ wt% con una rango de variabilidad entre 2,4 wt% (Altiplano Boliviano) y 5,2 wt% (Puna) (Tabla 4.16). Este valor es del mismo orden de magnitud al valor supuesto en los modelos para el polvo atmosférico (Taylor, S. R. y McLennan, 1985).

Tabla 4.16: Resultados en contenido de Fe obtenidos sobre sedimentos superficiales <63 μm

Muestra <63 μm	Fe total [$\mu\text{g/g}$]	Fe _d [μgg^{-1}]	Fe _{ad} [μgg^{-1}]	Fe _{an1} [μgg^{-1}]	Fe _{an2} [μgg^{-1}]	Fe _{ps} [μgg^{-1}]	% Fe _{libre} /Fe _t B.C.R.s	% Fe _{libre} /Fe _t FC	%wt
SAB1 @	19793	na	31,6 *	4131*	4365 \pm 319	4163 *	na	21,0	0,42
SAB2	26717	837 \pm 7	52,9 \pm 4,7	1236 \pm 335	1116 \pm 319	1288 \pm 335	3,1	4,8	0,13
SAB3	29375	465 \pm 47	21,5 \pm 2,0	648 \pm 17	665 \pm 57	670 \pm 17	1,6	2,3	0,07
SAB4 **	22451	na	na	na	na	na	na	na	na
SPU5	40425	845 \pm 51	8,0 \pm 1,0	696 \pm 70	854 \pm 88	704 \pm 70	2,1	1,7	0,07
SPU6	62736	500 \pm 32	31,0 \pm 8,0	453 \pm 34	806 \pm 189	484 \pm 35	0,8	0,8	0,05
SPU7	53084	448 \pm 16	na	na	na	na	0,8	na	na
SCOA8	41265	527 \pm 26	10,8 \pm 0,3	481 \pm 56	912 \pm 61	492 \pm 56	1,3	1,2	0,05
SCOA9	42943	852 \pm 135	10,0 \pm 3,0	1019 \pm 41	872 \pm 26	1029 \pm 41	2,0	2,4	0,10
SCOA10	33851	512 \pm 89	na	na	na	na	1,5	na	na
SCOA11	41474	435 \pm 127	3,7 \pm 1,7	408 \pm 70	994 \pm 245	412 \pm 70	1,0	1,0	0,04
SPA12	49308	1128 \pm 320	6,0 \pm 5,0	525 \pm 85	1009 \pm 174	531 \pm 85	2,3	1,1	0,05
SPA13	27836	944 \pm 42	39,7 \pm 17,1	1374 \pm 166	1230 \pm 314	1414 \pm 166	3,4	5,1	0,14
SPA14	27836	1239 \pm 238	36,9 \pm 22,4	1140 \pm 252	3104 \pm 1695	1176 \pm 253	4,5	4,2	0,12
SPA15	22870	298 \pm 66	4,1 \pm 0,3	291 \pm 7	1032 \pm 425	295 \pm 7	1,3	1,3	0,03
SPA16	38117	569 \pm 25	3,5 \pm 2,0	441 \pm 36	1720 \pm 131	445 \pm 36	1,5	1,2	0,04
SPA17	32033	1331 \pm 274	12,9 \pm 3,0	1454 \pm 288	1266 \pm 13	1467 \pm 288	4,2	4,6	0,15
SPA18	19583	547 \pm 8	2,3 \pm 1,6	451 \pm 121	866 \pm 373	453 \pm 121	2,8	2,3	0,05
SPA19 @	33222	na	21,9 \pm 4,0	1708 \pm 86	1825 \pm 156	1730 \pm 86	na	5,2	0,17
SPA20 @	32172	1341 \pm 42	18,1 \pm 4,0	1784 \pm 100	1505 \pm 412	1803 \pm 100	4,2	5,6	0,18
SPA21 @	39098	na	16,5 \pm 0,2	2955 \pm 587	2698 \pm 232	2972 \pm 587	na	7,6	0,30

Fed: cantidad total de Fe liberado utilizando B.C.R.s.; Fead,Fean1,Fean2: total de Fe liberado en cada etapa de lixiviación en FC ; Feps: suma de cantidad de Fe liberado en las dos primeras etapas; %Felibre/Fet : porcentaje de Fe libre respecto al contenido de Fe total; %wt: porcentaje de Fe potencialmente soluble por gramo de muestra. ** No se pudo medir. @No había masa para llevar a cabo B.C.R.s.

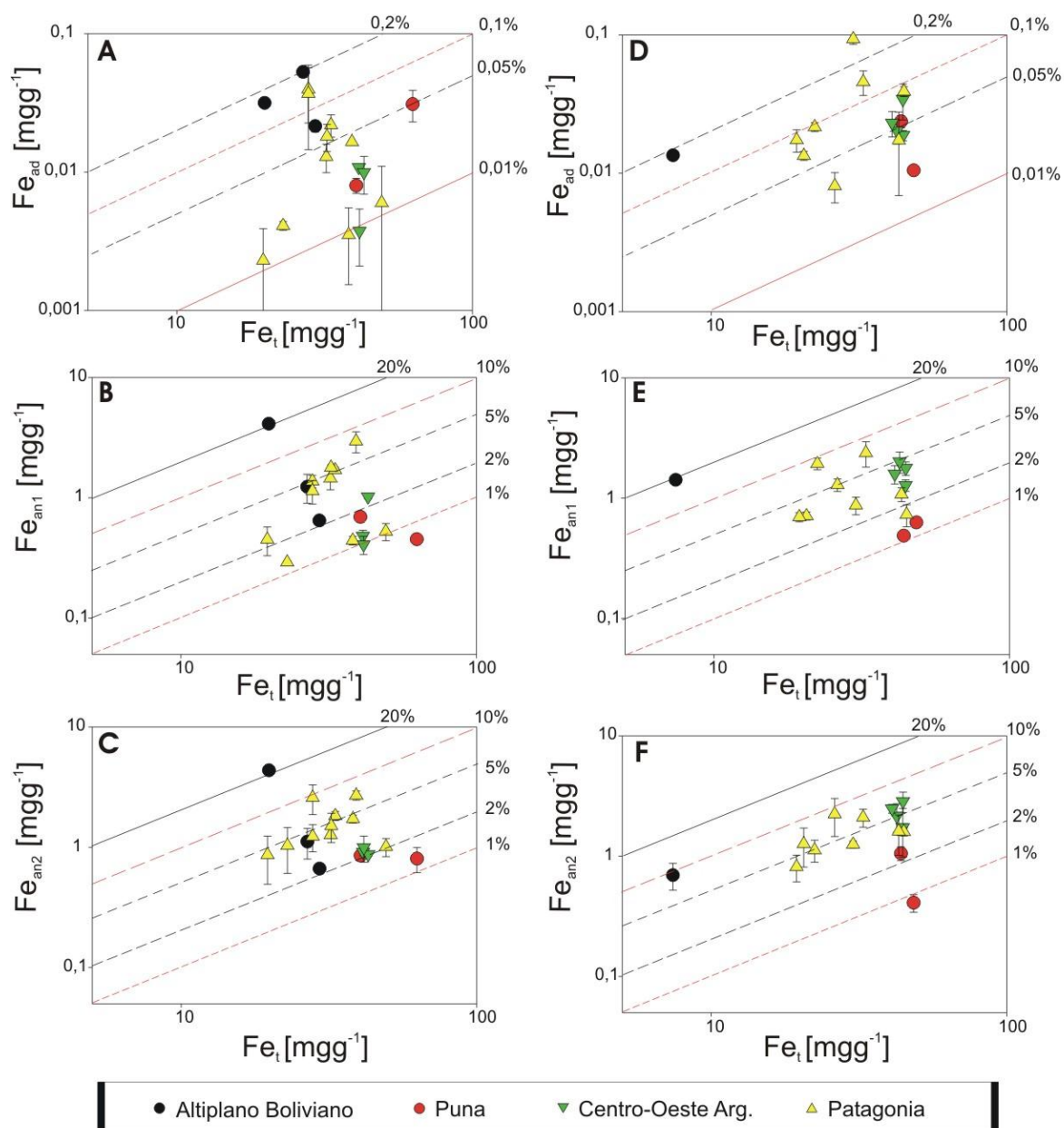


Figura 4.20: Relación entre el contenido de Fe total (Fe_t) [mgg^{-1}] y el Fe liberado [mgg^{-1}] usando diferentes tipos de reactivos en muestras de sedimentos superficiales, fracciones $<63\mu m$ (izq.) y $<11\mu m$ (der.). Agua desionizada (A, D), HNO_3 1% (B, E) y HNO_3 10% (C, F).

Como se puede ver en la Tabla 4.16 y la Figura 4.20, el Fe_{ad} extraído en las muestras de sedimentos superficiales varía entre 2,3 (e.g., SPA18) y $52,9 \mu g g^{-1}$ (e.g., SAB2). Con respecto a la relación entre Fe_{ad} y el contenido total de Fe en las muestras, tres sedimentos superficiales de la Patagonia (SPA18, SPA16 y SPA12) y uno del centro-oeste Argentino (SCOA11) se encuentran en valores muy bajos ($\sim 0,01\%$). Por el otro lado dos de las tres muestras del Altiplano Boliviano (SAB1 y SAB2) contienen valores altos de

esta relación ($\sim 0,2\%$). En la Figura 4.20A, también se observa que dentro del rango de relaciones Fe_{ad}/Fe_t antes mencionado ($\sim 0,01$ a $0,2\%$), un grupo de muestras (representado por la muestra SPU5 y por las muestras del centro-oeste Argentino, SCOA8, y SCOA9) muestran valores $\sim 0,03\%$. Esto indica que, La Puna y el centro oeste libera menor proporción de Fe que los sedimentos de la Patagonia, siendo estos últimos los que muestran una amplia variabilidad de relaciones Fe_{ad}/Fe_t . Por lo tanto, las muestras del Altiplano (SAB) si bien contienen bajo contenido de Fe_t , las mismas liberan una mayor proporción en comparación con las muestras de del centro-oeste Argentino y de La Puna, que poseen altos contenidos de Fe_t pero este es escasamente liberado.

El Fe_{an1} en las muestras de sedimentos superficiales varía entre ~ 290 (SPA15) y $\sim 4100 \mu g g^{-1}$ (SAB1). Como ya fue observado para a.d., aquí la muestra SAB1 también muestra los más altos valores de la relación Fe_{an1}/Fe_t ($\sim 21\%$). Por otro lado la muestra SPU6 muestra los valores más bajos de relación Fe_{an1}/Fe_t ($\sim 0,7\%$). Entre estos dos valores extremos, el resto de las muestras oscila entre 1 y 10% en la relación Fe_{an1}/Fe_t .

Tabla 4.17: Resultados en contenido de Fe obtenidos sobre sedimentos superficiales $<11\mu m$

Muestra $<11\mu m$	Fe total [$\mu g g^{-1}$]	Fe_{ad} [$\mu g g^{-1}$]	Fe_{an1} [$\mu g g^{-1}$]	Fe_{an2} [$\mu g g^{-1}$]	Fe_{ps} [$\mu g g^{-1}$]	% Fe_{libre}/Fe_t FC	%wt
SAB1 **	na	5.2 ± 0.6	5388 ± 1373	3352 ± 1056	5393 ± 1373	na	0.54
SAB2 **	na	11.8 ± 3.0	2207 ± 343	3206 ± 72	2219 ± 343	na	0.22
SAB3 **	na	5.2 ± 2.1	1253 ± 194	1507 ± 257	1258 ± 194	na	0.13
SAB4	7414	13.5 ± 1.1	1419 ± 110	695 ± 175	1432 ± 110	19.3	0.14
SPU5	43852	23.7 ± 2.4	487 ± 41	1054 ± 137	511 ± 41	1.2	0.05
SPU6	48398	10.5 ± 0.4	628 ± 41	410 ± 68	639 ± 41	1.3	0.06
SPU7*	39096	na	na	na	na	na	na
SCOA8	44552	18.8 ± 1.6	1773 ± 225	2851 ± 548	1792 ± 225	4.0	0.18
SCOA9	42454	20.3 ± 4.0	2011 ± 402	2154 ± 575	2031 ± 402	4.8	0.20
SCOA10	44482	34.2 ± 9.9	1277 ± 140	1735 ± 751	1311 ± 140	2.9	0.13
SCOA11	40915	23.1 ± 4.8	1587 ± 276	2484 ± 210	1610 ± 276	3.9	0.16
SPA12	44832	39.0 ± 3.2	729 ± 152	1595 ± 121	768 ± 152	1.7	0.08
SPA13	22381	21.6 ± 1.6	1935 ± 217	1123 ± 235	1957 ± 217	8.7	0.20
SPA14	43083	17.3 ± 10.4	1077 ± 141	1607 ± 592	1094 ± 141	2.5	0.11
SPA15	20562	13.4 ± 1.0	711 ± 55	1263 ± 451	724 ± 55	3.5	0.07
SPA16	30214	93.3 ± 7.8	871 ± 145	1251 ± 84	965 ± 145	3.2	0.10
SPA17	32662	45.7 ± 9.2	2375 ± 567	2100 ± 357	2421 ± 567	7.4	0.24
SPA18	19443	17.4 ± 3.2	697 ± 62	815 ± 204	714 ± 62	3.7	0.07
SPA19**	na	24.2 ± 4.7	2431 ± 537	2024 ± 420	2455 ± 537	na	0.25
SPA20	26158	8.1 ± 2.0	1288 ± 152	2236 ± 781	1296 ± 152	5.0	0.13
SPA21*	32382	na	na	na	na	na	na

Fed : cantidad total de Fe liberado utilizando B.C.R.s.; Fe_{ad}, Fe_{an1}, Fe_{an2}: total de Fe liberado en cada etapa de lixiviación en FC ; Fe_{ps}: suma de cantidad de Fe liberado en las dos primeras etapas; %Fe_{libre}/Fe_t : porcentaje de Fe libre respecto al contenido de Fe total; %wt: porcentaje de Fe potencialmente soluble por gramo de muestra.* No se pudo obtener masa de esta fracción en el tamizado.** No se pudo obtener la química total.

Al evaluar la fracción <11 μm , el Fe_{ad} varía desde $\sim 5,0$ (SAB1 Y SAB3) hasta $\sim 93\mu\text{g g}^{-1}$ (SPA16). En el caso de Fe_{an1} en la fracción <11 μm este varía desde ~ 480 (SPU5) a $\sim 5400 \mu\text{g g}^{-1}$ (SAB1) en las muestras de sedimentos superficiales. La muestra SAB4 en forma aislada muestra el valor más alto de la relación $\text{Fe}_{\text{an1}}/\text{Fe}_{\text{t}}$ con 19%. El conjunto de las muestras oscila entre 1 y 10%. El Fe_{an2} en las muestras de sedimentos superficiales varía desde ~ 410 (SPU6) a $\sim 3300 \mu\text{g g}^{-1}$ (SAB1). Nuevamente, la muestra SAB4 con 12,5% tiene el valor más alto de la relación $\text{Fe}_{\text{an2}}/\text{Fe}_{\text{t}}$ en tanto la muestra SPU6 con 0,9% muestra el valor más bajo. El resto de las muestras se encuentra entre valores de 2 y 10% observándose que mantienen similar índices de disolución en relación a las extracciones hechas con HNO_3 1%. En todas las muestras del centro-oeste Argentino y en la fracción <63 μm el Fe_{an2} tienen un marcado incremento en la relación $\text{Fe}_{\text{an2}}/\text{Fe}_{\text{t}}$.

Tabla 4.18: Resultados en contenido de Fe obtenidos sobre Cenizas volcánicas

Muestra <63 μm	Fe total [$\mu\text{g/g}$]	Fe_{d} [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Fe_{ad} [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Fe_{an1} [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Fe_{a2} [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Fe_{ps} [$\mu\text{g g}^{-1}$]
TPUY1	34271	1002 \pm 52	36.0 \pm 10.0	705 \pm 81	647 \pm 307	741 \pm 82
TPUY2	30774	516 \pm 68	66.0 \pm 4.0	566 \pm 125	419 \pm 114	632 \pm 125
TPUY3	31753	105 \pm 48	23.0 \pm 5.0	95 \pm 37	127 \pm 95	118 \pm 38
TPUY4	32662	534 \pm 47	27.0 \pm 5.0	396 \pm 67	414 \pm 171	423 \pm 67
TPUY5	30074	554 \pm 29	25.0 \pm 12.0	606 \pm 131	314 \pm 47	631 \pm 131
TCHA1	12659	964 \pm 15	18.9 \pm 12.7	1008 \pm 190	1881 \pm 110	1027 \pm 190
TCHA2	11610	270 \pm 135	22.4 \pm 12.1	924 \pm 95	607 \pm 122	946 \pm 96
THUD	43153	628 \pm 13	93.2 \pm 84.7	484 \pm 40	661 \pm 77	577 \pm 94
CP50	30564	na	4,2 \pm 0,2	818 \pm 232	1053 \pm 314	822 \pm 232
CP51	28675	na	24,0 \pm 1,9	331 \pm 100	502 \pm 82	355 \pm 100
<11 μm						
TPUY1	31473	na	71.2 \pm 0.2	1460 \pm 85	1036	1531 \pm 85
TCHA1	13988	na	27.1 \pm 4.9	2172 \pm 563	1035 \pm 328	2199 \pm 563
TCHA2	9582	na	35.2 \pm 3.2	1028 \pm 264	1199 \pm 312	1063 \pm 264
THUD	44272	na	23.1 \pm 2.1	990 \pm 282	992 \pm 408	1013 \pm 282

Fe_{d} : cantidad total de Fe liberado utilizando B.C.R.s.; Fe_{ad} , Fe_{an1} , Fe_{an2} : total de Fe liberado en cada etapa de lixiviación en FC ; Fe_{ps} : suma de cantidad de Fe liberado en las dos primeras etapas.

Tabla 4.18 continuación: Resultados en contenido de Fe obtenidos sobre Cenizas volcánicas

Muestra <63µm	% Fe _{libre} /Fe _t B.C.R.s	% Fe _{libre} /Fe _t FC	%wt	Especiación del Fe		Conductividad µS/cm	pH**	Fe total Agua de Mar µg g ⁻¹	Tamaño de partícula Moda µm
				Fe ⁺² %	Fe ⁺³ %				
TPUY1	2.9	2.2	0.07	73	27	8.7	6.44	19.5	14.11
TPUY2	1.7	2.1	0.06	74	26	13.4	6.90	na	16.21
TPUY3	0.3	0.4	0.01	na	na	6.9	5.84	na	42.03
TPUY4	1.6	1.3	0.04	72	28	37.1	7.14	na	48.13
TPUY5	1.8	2.1	0.06	63	37	86.6	7.19	na	47.98
TCHA1	7.6	8.1	0.10	71	29	12.6	6.76	32.0	14.16
TCHA2	3.7	8.1	0.09	74	26	8.0	6.24	na	13.56
THUD	1.5	1.3	0.06	80	20	19.8	6.68	3.6	47.74
CP50	na	2,7	0,08	70	30	15.0	6.84	6.2	14.24
CP51	na	1,2	0,04	74	26	8.7	6.36	18.3	21.12
<11 µm									
TPUY1	na	4.9	0.15	na	na	na	na	na	na
TCHA1	na	15.7	0.22	na	na	na	na	na	na
TCHA2	na	11.1	0.11	na	na	na	na	na	na
THUD	na	2.3	0.10	na	na	na	na	na	na

%Felibre/Fet: porcentaje de Fe libre respecto al contenido de Fe total; %wt: porcentaje de Fe potencialmente soluble por gramo de muestra. ** pH medido en el primer minuto de contacto de las cenizas con agua desionizada.

Para el caso de las muestras de cenizas volcánicas la Fe_{ad} y Fe_{an1} se encuentran en los mismos órdenes de magnitud que los observados para los sedimentos superficiales. En el caso de las cenizas volcánicas tanto en las extracciones mediante flujo continuo como en “bach” con agua de mar, muestran características diferentes de liberación entre ellas.

Tabla 4.19: Resultados en contenido de Fe obtenidos sobre sedimentos eólicos.

Muestra	Fe total [µg g ⁻¹]	Fe _{ad} [µg g ⁻¹]	Fe _{an1} [µg g ⁻¹]	Fe _{an2} [µg g ⁻¹]	Fe _{ps} [µg g ⁻¹]	% Fe _{libre} /Fe FC	Fe total Agua de Mar ^t [µg g ⁻¹]	%wt
Diagonal árida								
Temperley	40146	25,0 ± 9,9	3449± 621	3529± 768	3474± 621	8,7	na	0,35
RG22	71228	27,3 ± 4,6	3484± 292	2385± 1220	3511± 292	4,9	na	0,35
SJ16	42454	31,2 ± 4,1	1676± 349	2861± 1226	1707± 349	4,0	na	0,17
RG13	42104	11,5 ± 4,0	2885± 243	3179± 202	2896± 243	6,9	na	0,29
TW10	40500	11,9 ± 6,1	2684± 686	5425± 293	2696± 686	6,7	na	0,27
RG18	na	na	na	na	na	na	19,1	2 x 10 ⁻³
SJ7	na	na	na	na	na	na	5,3	5 x 10 ⁻⁴
MJ205	na	na	na	na	na	na	21,8	2 x 10 ⁻³
TW7	na	na	na	na	na	na	3,9	4 x 10 ⁻⁴
Desierto africano								
Sahara	31473	33,3 ± 12,1	2002± 164	1652± 120	2035± 164	6,5		0,20

Fed: cantidad total de Fe liberado utilizando B.C.R.s.; Fe_{ad}, Fe_{an1}, Fe_{an2}: total de Fe liberado en cada etapa de lixiviación en FC ; Fe_{ps}: suma de cantidad de Fe liberado en las dos primeras etapas; %Felibre/Fet : porcentaje de Fe libre respecto al contenido de Fe total; %wt: porcentaje de Fe potencialmente soluble por gramo de muestra; * cantidad total de Fe liberado en agua de mar, medido con “stripping” voltamétrico catódico.

Para el caso de las muestras de polvo atmosférico, el Fe_{ad} se encuentra en el mismo rango descrito para las muestras de sedimentos superficiales y cenizas volcánicas. Para el caso de Fe_{an1} la muestra que menor cantidad de Fe libera (e.g., SJ16) supera el promedio de liberación mostrado por los otros dos tipos de muestras (i.e., sedimentos superficiales y cenizas volcánicas).

4.7.5 Comparación entre los resultados obtenidos en los diferentes pasos de extracción en ambas técnicas

Entre los resultados obtenidos con estos métodos se observó que el promedio de Fe liberado en el primer paso de cada método representa el 4% (B.C.R.s) y 3,4% (FC) de la cantidad total extraída. Sin embargo, el análisis individual de los datos indican que las muestras de sedimento superficial representativas de La Puna, Altiplano y del centro-oeste Argentino (Tabla 4.15) muestran valores de Fe liberado sistemáticamente mayores luego del tratamiento con agua desionizada, en comparación con la cantidad liberada en ácido acético. En general, una situación opuesta se observa para las muestras de sedimento/cenizas recogidas de la Patagonia. Esto puede estar asociado al hecho que los sedimentos superficiales de esta región están muy contaminados con cenizas volcánicas recientes (Gaiero et al., 2004) y por lo tanto su comportamiento en términos de liberación de Fe es similar.

Resultados comparables se encontraron en experiencias similares (e.g., Shiwatana et al., 2001; Jimoh et al., 2005; Fedotov et al., 2007). Por ejemplo, a partir del uso de materiales de referencia, Shiwatana et al. (2001), desarrollaron un sistema de flujo con una cámara de premezcla antes de la detección y utilizaron los mismos reactivos que en el método estándar (B.C.R. simplificado). En las mismas muestras, también aplican el BCR clásico (es decir, el método en “batch”). Para la primera etapa se observó que las cantidades de metal liberado (incluido Fe) con el sistema de flujo fueron mayores que las obtenidas mediante el sistema en “batch”. Por otro lado, Jimoh et al., (2004) utilizando dos materiales de referencia certificados (CRM) BCR701 y SRM 1648, mostraron datos de extracción de Cu con un comportamiento diferente. El CMR BCR 701 liberó más Cu en agua desionizada que en ácido acético. Por el contrario, el CMR SRM 1648 liberó más Cu en ácido acético que en agua desionizada. Las posibles explicaciones para esto podrían estar asociadas a los problemas de readsorción utilizando experimentos en “batch”

(Shiowatana et al., 2001) y/o diferencias en la composición de los materiales investigados (Jimoh et al., 2005). Las conclusiones de estos trabajos también pueden ser relevantes para nuestros resultados. Sin embargo, como se mencionó anteriormente no existen estos problemas cuando se aplica FC, porque el tiempo de extracción se reduce y las posibilidades de readsorción son mínimas (e.g., Shiowatana et al., 2001). Por otra parte, en el paso 1 de ambos métodos se observan diferentes resultados con un control geográfico claro, lo que sugiere que la característica de la composición de las muestras prevalece sobre el aspecto metodológico. Las discusiones en capítulos posteriores relacionados a las características física/química y mineralógicas de las muestras investigadas ayudarán a restringir mejor estas observaciones.

4.7.6 Cinética de disolución de Fe en flujo continuo.

Las Figuras 4.21 a 4.25, muestran la concentración de Fe acumulado durante diferentes tiempos de extracción mediante flujo continuo aplicado a muestras de sedimentos superficiales y cenizas volcánicas (fracciones granulométricas $<63 \mu\text{m}$ y $<11 \mu\text{m}$), y en muestra de polvo atmosférico total.

En primer lugar se observa que las muestras analizadas difieren tanto en la cantidad total de Fe liberado como en la velocidad en la que lo hacen. La Figura 4.21 muestra las variaciones en la liberación de Fe entre las muestras de sedimentos superficiales de la fracción $<63 \mu\text{m}$. Se destaca durante la reacción con agua desionizada (ad) que las muestras pertenecientes al Altiplano son las que liberan mayor cantidad de Fe_{ad} y en particular, la muestra SAB2 es la que alcanza $\sim 90\%$ de Fe liberado en menos de 2 min.

En algunos casos (e.g., muestras SAB1, SAB2, SPU6, SCOA9, SPA12 y SPA14) la máxima liberación de Fe se produce dentro de los primeros 5 min de reacción con agua desionizada. Esto indicaría que la velocidad de liberación de Fe_{ad} no depende de un sector geográfico en particular sino de las características físico/químicas/mineralógicas de cada muestra. El resto de las muestras estudiadas muestran liberación del Fe_{ad} más gradual. En algunos casos se observa que la tendencia de la curva indicaría que se podría liberar más Fe inclusive luego de pasado los 20 min de reacción con agua desionizada (e.g., SAB3 y SPA13). Como ya fue indicado (ver sección 4.2), estas dos muestras son las únicas que

contienen yeso y probablemente sea este mineral el responsable de la baja velocidad de disolución de Fe (Shi et al., 2011c).

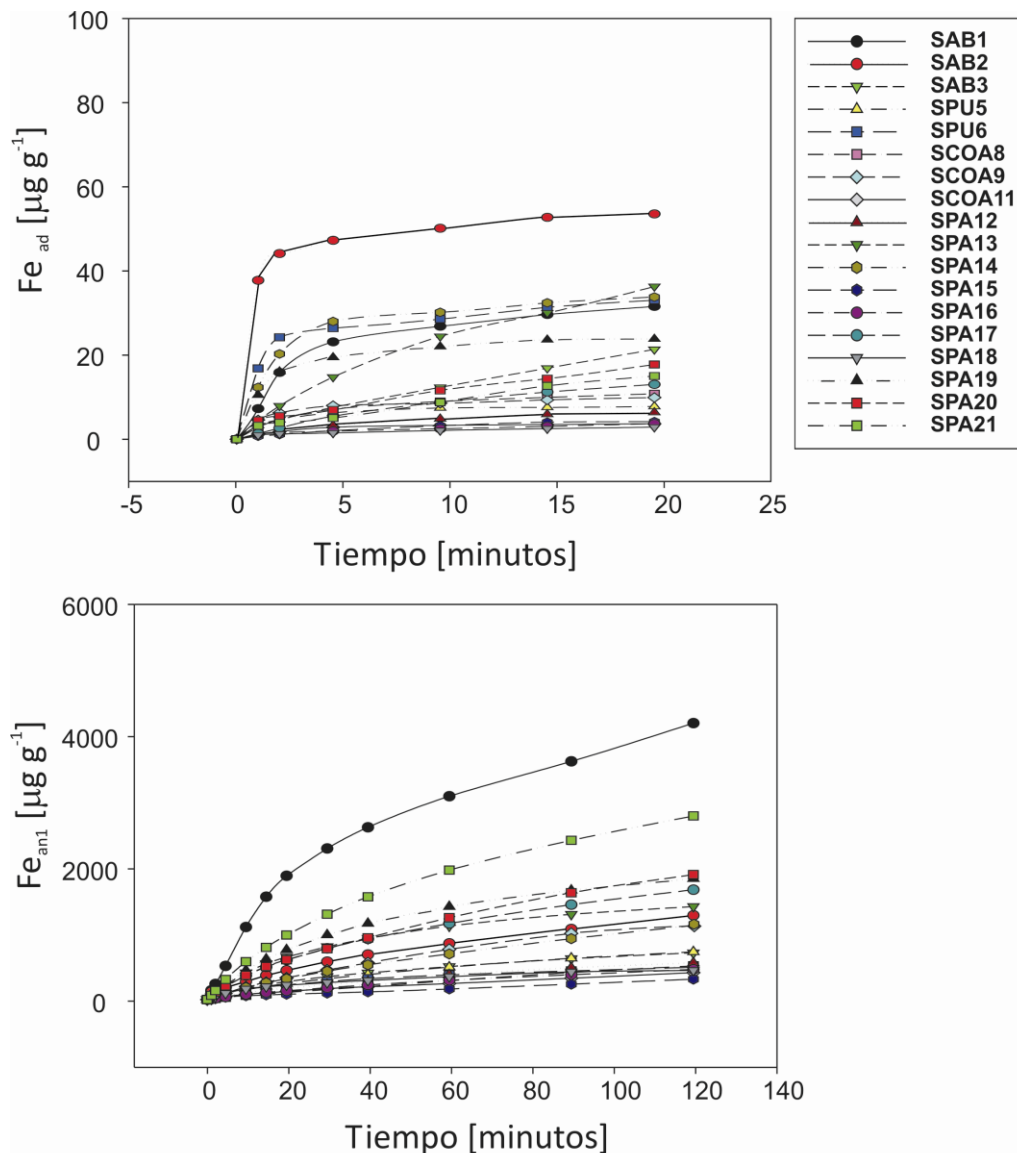


Figura 4.21: Concentración de Fe liberado durante diferentes tiempos de reacción con agua desionizada y ácido nítrico 1% desde sedimentos superficiales (<63 µm). Cada punto de la curva representa la concentración acumulada en el tiempo indicado.

El Fe_{ad} liberado a partir de la fracción <11 µm de los sedimentos superficiales, muestra en promedio un aumento del 30% de concentración en relación a los valores obtenidos en la fracción < 63 µm.

A diferencia de lo que se observa en agua desionizada, en HNO₃ 1% solo pocas muestras alcanzaron liberaciones de Fe constante al cabo de los 120 minutos. El mismo comportamiento se observa para la fracción <11 µm (Figura 4.22). La muestra SAB1 se comporta de forma notablemente diferente al resto. Como puede verse, en ambas

fracciones (<11 μm y <63 μm) esta muestra se aleja del rango típico de liberación que caracterizan al resto de los sedimentos superficiales, pudiendo explicarse este comportamiento a partir de la especiación de las fases de Fe (ver sección 4.6).

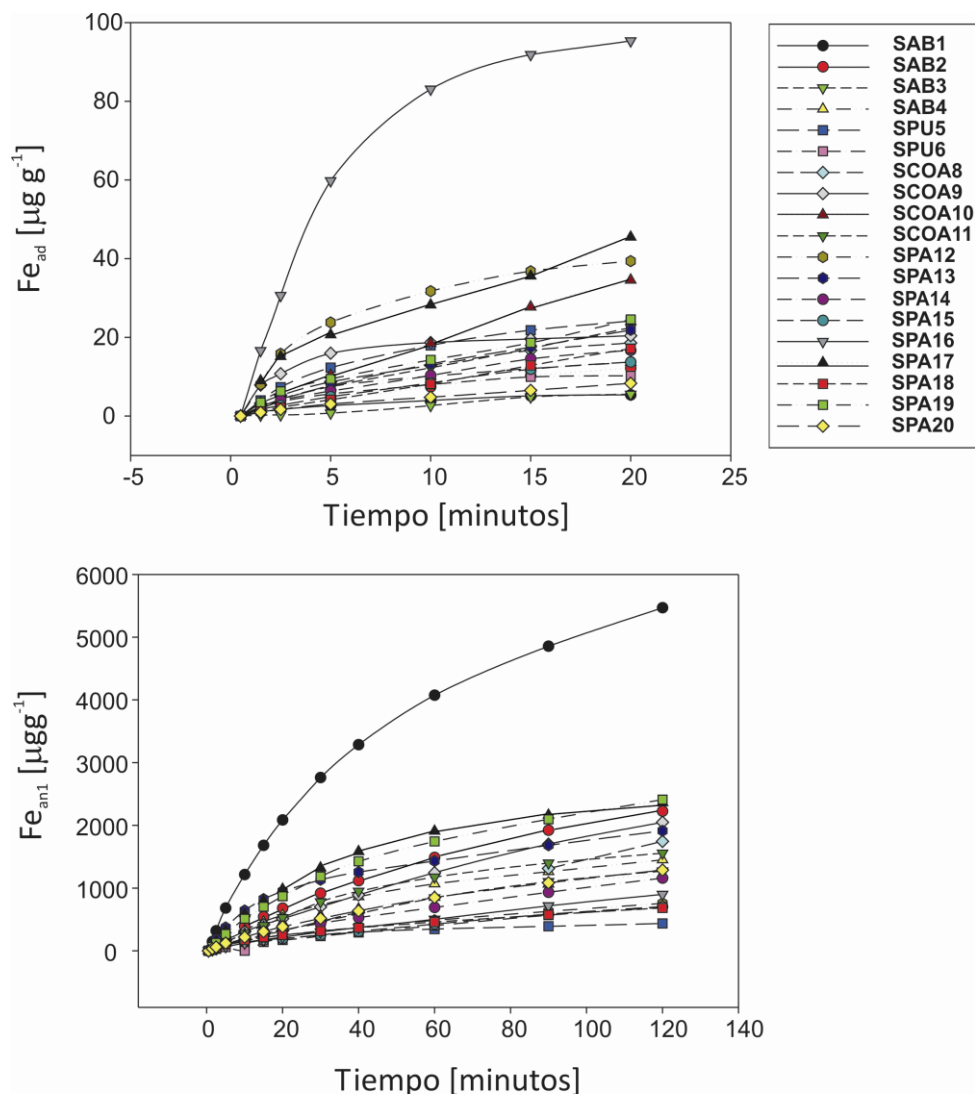


Figura 4.22: Concentración de Fe liberado durante diferentes tiempos de reacción con agua desionizada y ácido nítrico 1% desde sedimentos superficiales (<11 μm). Cada punto de la curva representa la concentración acumulada en el tiempo indicado.

La Figura 4.23, muestra que las cenizas volcánicas (facción <63 μm) y las muestras de polvo atmosférico liberan Fe_{ad} en un rango que va entre 4 y 93 μgg^{-1} . Los datos de cinética muestra que para las cenizas THUD y TPUY5, la velocidad de disolución de Fe_{ad} es rápida, alcanzando $\sim 80\%$ de lo liberado en ~ 5 min. Por el contrario, las muestras PUY3, CP50-51 y TCHA1, muestran que alcanzan iguales niveles de liberación de Fe_{ad} luego de 15 min de reacción. Por otro lado, las muestras de polvo atmosférico representativas de eventos de tormenta de tierra, muestran cinéticas similares a las de cenizas volcánicas,

alcanzando ~80% de Fe liberado en ~15 y ~70 min para agua desionizada y ácido nítrico 1% respectivamente.

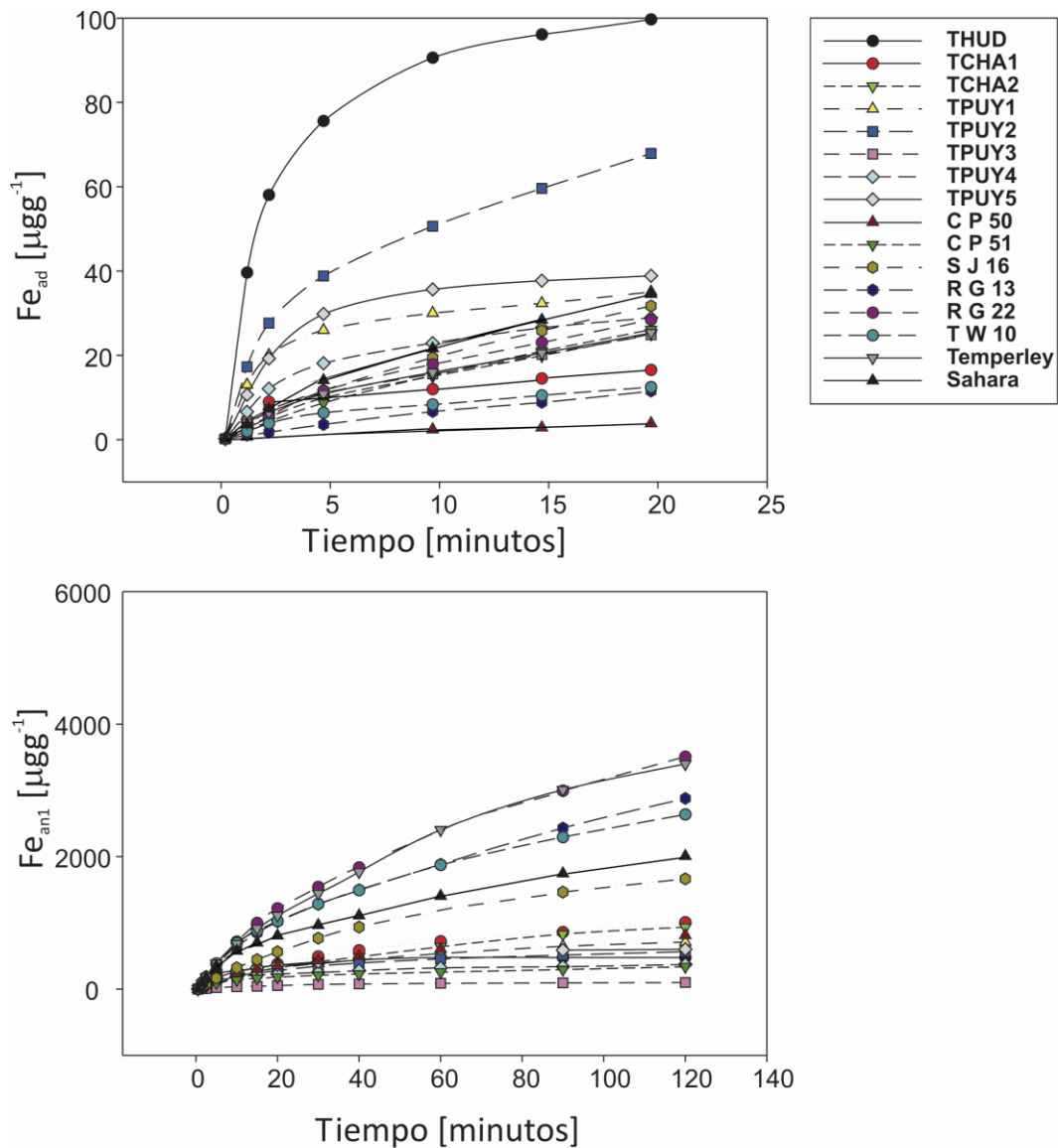


Figura 4.23: Concentración de Fe liberado durante diferentes tiempos de reacción con agua desionizada y ácido nítrico 1% desde cenizas volcánicas (<63 µm) y eventos de tierra (total). Cada punto de la curva representa la concentración acumulada en el tiempo indicado.

Surgen importantes observaciones al evaluar el Fe_{ad} liberado de la fracción <11 µm de las cenizas volcánicas (Figura 4.24). Aquí las muestras del volcán Puyehue (TPUY1 y CP51) liberan más de 70 µgg⁻¹ de Fe_{ad} mientras que las muestras representativas del Hudson, Chaitén y los sedimentos colectados en la primera etapa de erupción del volcán Puyehue liberan ~20 µgg⁻¹ de Fe_{ad}. Estas modificaciones en la cantidad de Fe_{ad} liberado concuerdan con cambios en las velocidades de disolución. Así, en esta fracción son las cenizas del Puyehue (CP50 y 51 y TPUY1) las que alcanzan ~80% de Fe_{ad} liberado en el

menor tiempo (~7 min), mientras que las cenizas del Hudson y el Chaitén necesitan 15 min para alcanzar el mismo porcentaje de Fe_{ad} liberado.

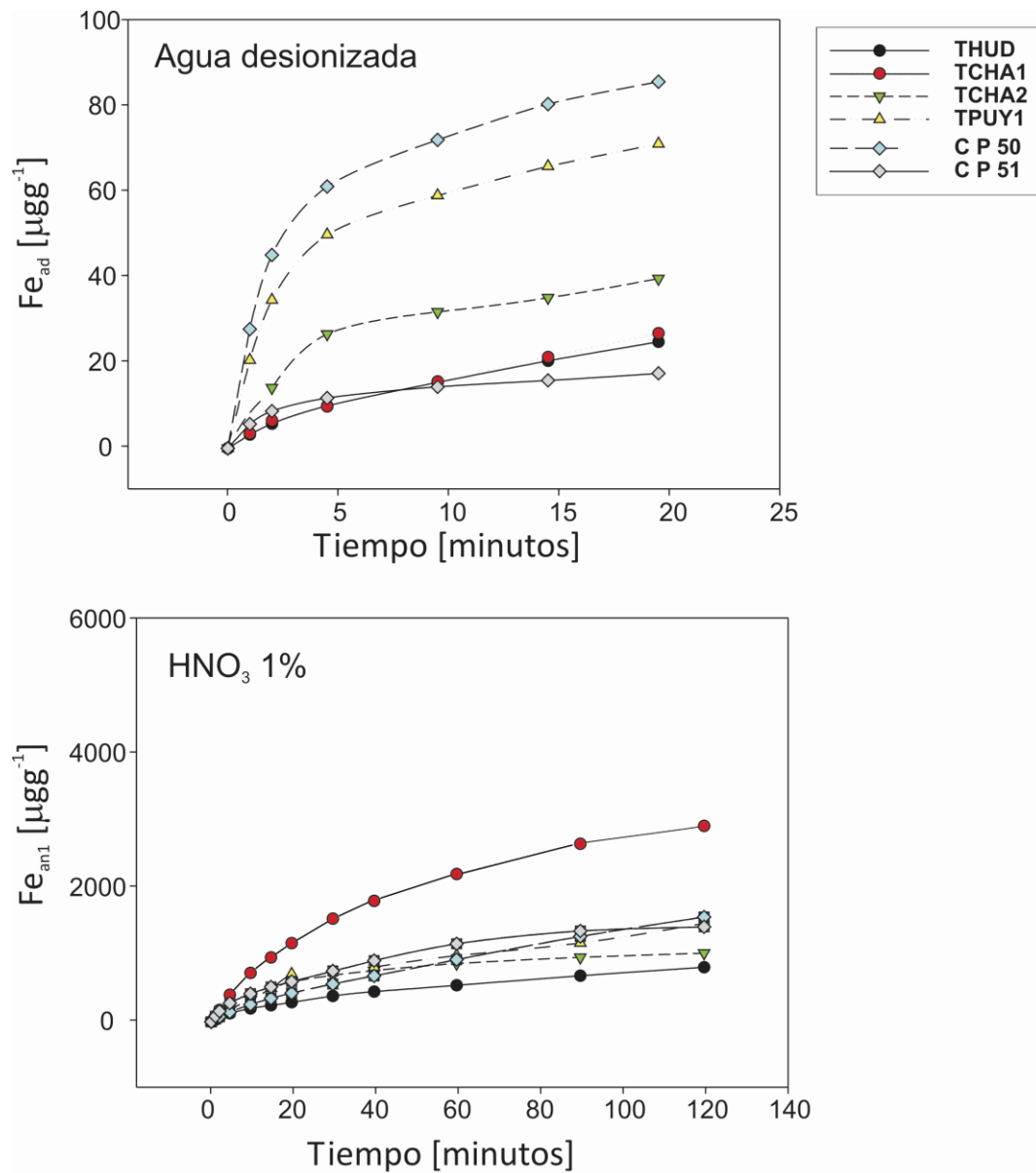


Figura 4.24: Concentración de Fe liberado durante diferentes tiempos de reacción con agua desionizada y ácido nítrico 1% desde cenizas volcánicas (<11 µm). Cada punto de la curva representa la concentración acumulada en el tiempo indicado.

Al observar el comportamiento de las muestras de cenizas volcánicas en contacto con HNO₃ 1%, se nota una clara división entre las diferentes muestras. La muestra TPUY3 es la que menos Fe_{an1} libera, mientras que las otras dos, representativas del volcán Chaitén y la de ceniza obtenida en Trelew (CP50) son las que más Fe_{an1} liberan (~900 µgg⁻¹). Los datos indican que la velocidad de liberación de Fe_{an1} en cenizas volcánicas es inversamente proporcional a los valores de concentración de este metal.

En general se observa que la mayor velocidad de liberación de Fe_{an1} se obtiene en la muestra del Hudson (~80% de Fe liberado en ~25 min), seguido por las muestras de cenizas volcánicas del Puyehue. La liberación de Fe_{an1} más lenta se obtuvo en los experimentos con las cenizas del Chaitén (~80% de Fe liberado después de 80 min).

Para el caso de las muestras de polvo atmosférico, la obtenida en San Julián (SJ16) contienen la concentración más baja de Fe_{an1} (~1600 $\mu g g^{-1}$), mientras la más alta (~3500 $\mu g g^{-1}$) fue medida en la de Tierra del Fuego (RG22). Como se dijo previamente, estas muestras tienen velocidades de liberación de Fe parecidas (Figura 4.22). Es interesante resaltar que las muestras de polvo atmosférico tienen una cinética de liberación de Fe parecida al promedio obtenido para todos los sedimentos superficiales. Esta evidencia indicaría que en términos de Fe disponible las muestras de polvo atmosférico son representativas de los sedimentos superficiales de la diagonal árida Sudamericana. Otro aspecto interesante para resaltar es que la mayoría de las muestras de polvo atmosférico tiene cinética de disolución de Fe similar a la observada en las del Chaitén.

La obtención de un índice cinético (IC) permite obtener un número que represente en forma resumida los datos de cinética de disolución de Fe. Este índice es calculado a partir de promediar la suma del tiempo en el cual cada muestra alcanza el 25%, 50% y 75% del total de Fe extraído al finalizar cada etapa:

$$IC = (t_{Fe25\%} + t_{Fe50\%} + t_{Fe75\%}) / 3$$

Este índice tomará valores bajos cuando libere rápidamente el analito y tomará valores altos cuando la liberación del mismo sea lenta. La Tabla 4.20 muestra los valores de los índices en cada muestra para cada etapa de lixiviación y para cada fracción granulométrica.

De manera general se puede ver que por un lado los IC de Fe_{ad} (IC promedio de 5) son un orden de magnitud menor que en Fe_{an1} (IC promedio de 35) y Fe_{an2} (IC promedio de 47), lo que sugiere que las fases que liberan Fe en agua desionizada posiblemente sean

Tabla 4.20: Índice cinético calculado en las muestras de sedimento superficial y cenizas volcánicas en las fracciones <63 μ m y <11 μ m.

Fracción	Agua desionizada			Agua desionizada		
	HNO ₃ 1%	HNO ₃ 10%	IC <63 μ m	HNO ₃ 1%	HNO ₃ 10%	IC <11 μ m
SAB1	7.2	26.3	39.0	7.6	33.5	43.8
SAB2	1.3	41.2	51.3	9.8	42.2	51.0
SAB3	8.8	28.7	34.7	13.5	44.7	47.7
SAB4				5.5	33.8	27.7
SPU5	2.3	40.2	47.0	5.7	26.7	44.8
SPU6	4.5	29.3	51.2	6.0	49.8	49.0
SCOA8	3.8	54.3	48.0	9.0	58.7	53.0
SCOA9	2.3	45.0	38.2	2.7	48.3	53.0
SCOA10				9.7	37.5	52.0
SCOA11	2.3	47.8	49.5	9.2	34.0	48.3
SPA12	5.3	41.7	54.3	8.3	42.7	45.3
SPA13	6.7	36.7	51.0	10.0	28.8	52.7
SPA14	2.5	47.0	50.0	7.5	48.0	43.0
SPA15	7.2	55.2	51.7	10.2	47.2	50.8
SPA16	6.0	45.0	53.2	4.3	51.8	44.7
SPA17	7.8	38.7	44.7	8.0	28.7	49.0
SPA18	5.5	26.7	42.0	11.7	39.3	40.0
SPA19	2.3	30.7	48.7	10.0	36.0	46.0
SPA20	5.8	42.3	55.5	9.7	43.0	36.3
SPA21	7.8	38.2	46.3			
THUD	1.6	9.0	37.2	7.5	38.5	43.3
TCHA1	4.8	36.8	48.5	4.0	32.3	44.7
TCHA2	8.1	40.3	53.7	8.2	21.0	51.3
TPUY1	2.8	30.8	46.0	3.3	27.7	42.7
TPUY2	5.0	25.3	42.5			
TPUY3	7.2	19.5	58.2			
TPUY4	4.4	18.0	38.2			
TPUY5	2.9	19.2	41.3			
CP50	8.5	32.0	53.3	3.0	48.3	46.7
CP51	8.3	27.2	45.0	3.5	28.5	42.7

diferentes a las fases que contribuyen con Fe en medio ácido. Cabría esperar que al aumentar la agresividad del medio (e.g., tratamiento con ácido nítrico 10%, disminución del pH) y teniendo en cuenta que la solubilidad del Fe es dependiente del pH, la velocidad de liberación debería ser mayor que al usar ácido nítrico 1% (Desboeufs et al., 1999; Pérez, 1979). Esto podría deberse a que el Fe que se disuelve en

ácido nítrico 10% provendría de fases que fueron parcialmente atacadas en condiciones menos ácidas (ácido nítrico 1%). Un ejemplo de esto podría ser aplicado a la hematita. Este óxido de Fe cristalino es poco soluble a pH 2 pero su solubilidad aumenta en condiciones más ácidas. (Shi, et al., 2011).

De manera particular y promediando los IC por sector geográfico, se puede observar que en agua desionizada las muestras de sedimentos superficiales del centro-oeste Argentino y las de La Puna (IC de 2,8 y 3,4 respectivamente), son las muestras con velocidades de liberación de Fe_{ad} más rápidas. Entre las cenizas volcánicas, el valor máximo de IC para Fe_{ad} corresponde a la muestra del Hudson (THUD, IC=1,6). Excepto las muestras del centro-oeste Argentino que tiene la cinética de liberación de Fe más lenta

(i.e, 49,1), los IC para Fe_{an1} promedio obtenidos para la mayoría de las regiones muestran similitud entre sí.

En comparación con el resto de las cenizas volcánicas, el Fe_{an1} de la muestra del Hudson es la que tiene la velocidad más rápida (IC=9.0). Para la fracción <63 μm en contacto con agua desionizada, la muestra SAB2 y la del volcán Hudson (THUD) resultaron ser las que liberan Fe más rápidamente. Por el contrario, las muestras SAB3, TCHA2 y ambas muestras de cenizas del Puyehue obtenidas de la estación de monitoreo de Trelew (CP50 y CP51), son las que liberan de manera más lenta, con índices IC superiores a 8. Por otro lado, la muestra (SAB1) del Altiplano y (THUD) del volcán Hudson son las que con mayor velocidad liberan Fe_{an1} . Las muestras que liberan Fe_{an1} de manera más lenta son, al igual que en agua desionizada, las muestras del volcán Chaitén, CP50 y CP51.

Los valores encontrados para Fe_{an2} son bastante homogéneos, indicando que aquí las cinéticas de disolución podrían estar gobernadas principalmente por la agresividad del medio más que por alguna característica físico-química de la muestra.

Al comparar los IC obtenidos para la fracción más fina en relación a los IC obtenidos para la fracción <63 μm , se observan (Tabla 4.20) comportamientos dispares. Por ejemplo, la muestra del volcán Hudson o los sedimentos superficiales del Altiplano que previamente mostraron mayores velocidades de liberación de Fe en la fracción <63 μm , resultan ser los que liberan de forma más lenta en la fracción de menor tamaño. Para el caso de las muestras del Altiplano se observaron diferencias mineralógicas (sección 4.2 y 4.6), indicando una disminución en el contenido de plagioclasas y un aumento relativo de arcillas en la fracción más fina.

4.7.7 Cinética de disolución de Fe en agua de mar.

En algunas muestras seleccionadas (representativas de diferentes tipos de materiales)(ver sección 3.1.1 y 3.1.3), se determinaron las concentraciones y la cinética de disolución de Fe utilizando agua de mar (Fe_{am}). Este parámetro es de utilidad para hacer una valoración más acabada del impacto que puede producir el material eólico en contacto con las aguas superficiales del océano.

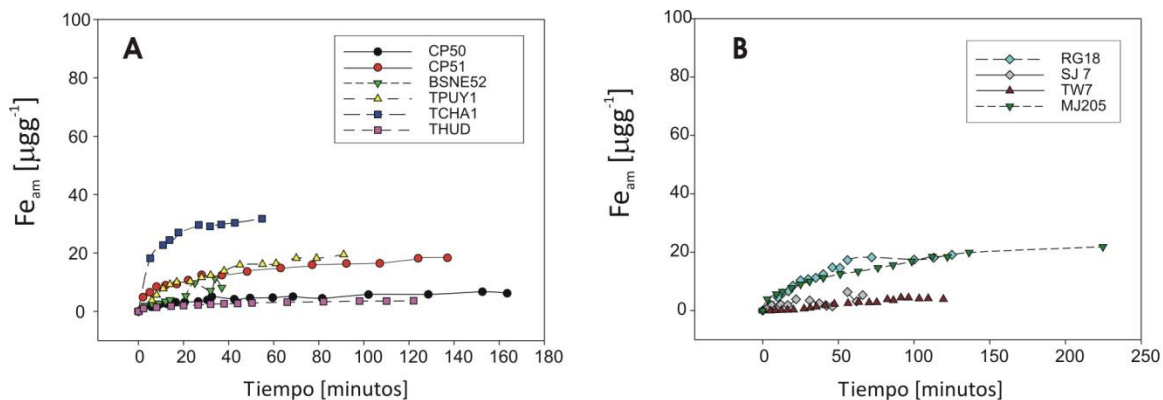


Figura 4.25: Concentración de Fe liberado durante diferentes tiempos de reacción con agua de mar desde cenizas volcánicas (<63 μm)(A) y polvo atmosférico (total)(B). Cada punto de la curva representa la concentración acumulada en el tiempo indicado.

En la Figura 4.25A, se puede observar que la muestra representativa del volcán Chaitén es la que libera mayor cantidad de Fe_{am} en menor tiempo, alcanzando el 80% de concentración en ~20min. De manera intermedia, varias muestras de cenizas del Puyehue y polvo atmosférico depositados en los captore de Río Grande (muestra RG18) y Marcos Juárez (muestra MJ205) liberan aproximadamente 20 μgg⁻¹ de Fe_{am} (Figura 4.25B), alcanzando 80% de liberación en ~60min. Estos valores muestran cinéticas similares a las encontradas en lixiviaciones ácidas (Figura 4.22, Tabla 4.19). Esto podría estar vinculado a la dependencia de la liberación del Fe con el pH del medio. Por ejemplo, Zhu et al. (1992), sugirieron que las concentraciones de los iones férricos solubilizados de hematita variaron en un factor de 10¹³ cuando el pH fluctuó entre valores de 1 a 8, aumentando la solubilidad a pH ácido. Este comportamiento también se observó para minerales más propensos a solubilizarse como la ferrihidrita (Raiswell, 2011), así como la liberación de Fe desde arcillas y las plagioclasas (Journet et al., 2008).

Debe considerarse que la técnica que se emplea para determinar el Fe_{am} se realiza a través de complejos (ver sección 3.3.4). Esto podría generar competencia con ligandos propios del agua de mar y por lo tanto disminuiría la cantidad de Fe detectado. Sumado a esto, se destaca la imposibilidad de medir el Fe coloidal mediante este método, en tanto que si puede ser determinado utilizando el método en flujo continuo.

Las muestras de cenizas volcánicas del Puyehue muestran un amplio rango de concentraciones y de cinéticas de liberación de Fe_{am}. La ceniza del Puyehue (CP50), al igual que lo observado en la liberación de Fe_{ad} (fracción <11 μm), libera menor proporción que el resto de las muestras del volcán Puyehue. En agua de mar la liberación de Fe_{am} en la muestra CP50 es de ~6 μgg⁻¹ y se encuentra en los mismos niveles liberados por las

cenizas del Hudson y las muestras de polvo atmosférico recolectados en las trampas de San Julián (SJ7) y Trelew (TW7). Se destaca que la muestra TW7 posee la menor velocidad de liberación, necesitando 80 min de experimento para alcanzar el 80% del Fe liberado.

De acuerdo con valores encontrados en la bibliografía nuestros datos también muestran una liberación de Fe_{am} de <1% del Fe total (e.g., Visser et al., 2003; Schroth et al., 2009). Esto estaría principalmente regulado por las condiciones de pH de este medio (Stumm y Morgan, 1981). Schroth et al. (2009), mostraron que estos valores (e.g., <1%) pueden explicarse por la presencia de minerales de oxi-hidróxido de Fe como especie soluble dominante en muestras proveniente de regiones áridas. Estos autores también indicaron que existen otras fuentes que tienen un mayor potencial de liberación de Fe en agua de mar: e.g., silicatos ferrosos, primarios y secundarios provenientes de suelos glaciares (e.g., con valores de liberación de Fe entre 3 y 2%) y sales de sulfato férrico provenientes de cenizas de quema de combustibles fósiles (e.g., liberando entre 77-80% del Fe).

Probablemente, esto indicaría que teniendo en cuenta las características físico/química/mineralógicas de nuestras muestras, de los tres tipos de muestras arriba mencionados, las nuestras estarían caracterizadas por la presencia de oxi-hidróxido de Fe. Visser et al. (2003), determinaron de manera indirecta la cantidad de Fe liberado a partir de las especies minerales mencionadas utilizando el crecimiento de fitoplancton *in vitro*. De esta manera, estos autores observaron una buena correlación positiva entre el Fe amorfo liberado de las muestras utilizadas en las incubaciones con la tasa de crecimiento del fitoplancton. También mostraron que la muestra con mayor fase limo-arcilla, era la que tenía la mayor superficie específica asociadas a alto contenido de Fe amorfo. Estas características de las muestras fueron las que mostraron mayor reactividad.

Finalmente, Bonnet y Guieu (2004), también encontraron valores similares de Fe_{am}/Fe_t (e.g., entre 0,001 a 1,6%) para sedimentos superficiales del Sahara. Los valores obtenidos por encima del 1% se explican en el hecho de que estos autores utilizaron 24 hs de contacto entre las muestras y el agua de mar (e.g., es decir que emplearon 20 hs más que en nuestros experimentos). Es probable que este tiempo extra sea suficiente para que se siga solubilizado Fe_{am} de las muestras de sedimentos. En sus experimentos, estos autores también analizaron muestras estándar de material antropogénico (material de

referencia estándar del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología llamado “partículas urbanas”), obteniendo aún mayores liberaciones de Fe_{am} (hasta 2,2%).

Los valores de Fe_{am} en muestras del sur de Sudamérica estarían indicando que las mismas podrían estar libres de contaminación antropogénica.

4.8 Aplicación del análisis por componentes principales (PC) a las variables que caracterizan los sedimentos superficiales y las cenizas volcánicas.

Debido a la complejidad del análisis directo entre una variable físico-química cualquiera y la cantidad de Fe liberado por las muestras, se aplicó un análisis estadístico de componentes principales. Esto podría permitir evaluar cuales son las posibles relaciones que agrupan a las muestras y ver si se puede determinar cuál o cuáles de las características analizadas sobre las mismas tiene relevancia en el control de la disolución del Fe. En estadística, el **análisis de componentes principales (ACP)** es una técnica utilizada para reducir las dimensiones de un conjunto de datos. Intuitivamente la técnica sirve para hallar las causas de la variabilidad de un conjunto de datos y ordenarlas por importancia. Prácticamente, el ACP busca la proyección según la cual los datos queden mejor representados en términos de cuadrados mínimos (ver descripción sección 3.4).

Se procesaron los datos obtenidos para sedimentos y para cenizas volcánicas (ambos por separado, véase Anexo VI). Mediante este análisis estadístico se obtuvo que el porcentaje de la varianza total explicada por las primeras 3 componentes principales (PC) alcanza un 57% para ambas fracciones (<63 y <11 μm) del conjunto de los sedimentos superficiales y un 71% para el conjunto de las cenizas volcánicas (Tabla Anexo VI). De forma preliminar se puede decir que esta diferencia en los porcentajes de las varianzas obtenidos para cada tipo de material geológico, podría estar asociado a una mayor complejidad del material sedimentario (expuesto a procesos de meteorización) en comparación con material volcánico prístino que cuentan con escaso tiempo de contacto con la atmósfera.

4.8.1 Cenizas Volcánicas (<63 μm)

En el Anexo VI se muestra el aporte de cada variable y la relación existente entre ellas, de acuerdo a cada componente principal.

Si representamos gráficamente PC1 vs. PC2 (Figura 4.26), se observa una separación clara de los tres tipos de cenizas. Las muestras del Puyehue (TPUY) aparecen dispersas sobre el eje de PC2. Esta separación se podría atribuir a que las muestras TPUY4 y TPUY5 presentan alto contenido de carbonatos, lo que lleva a considerar la posibilidad que estarían contaminadas con material sedimentario (véase sección 4.2).

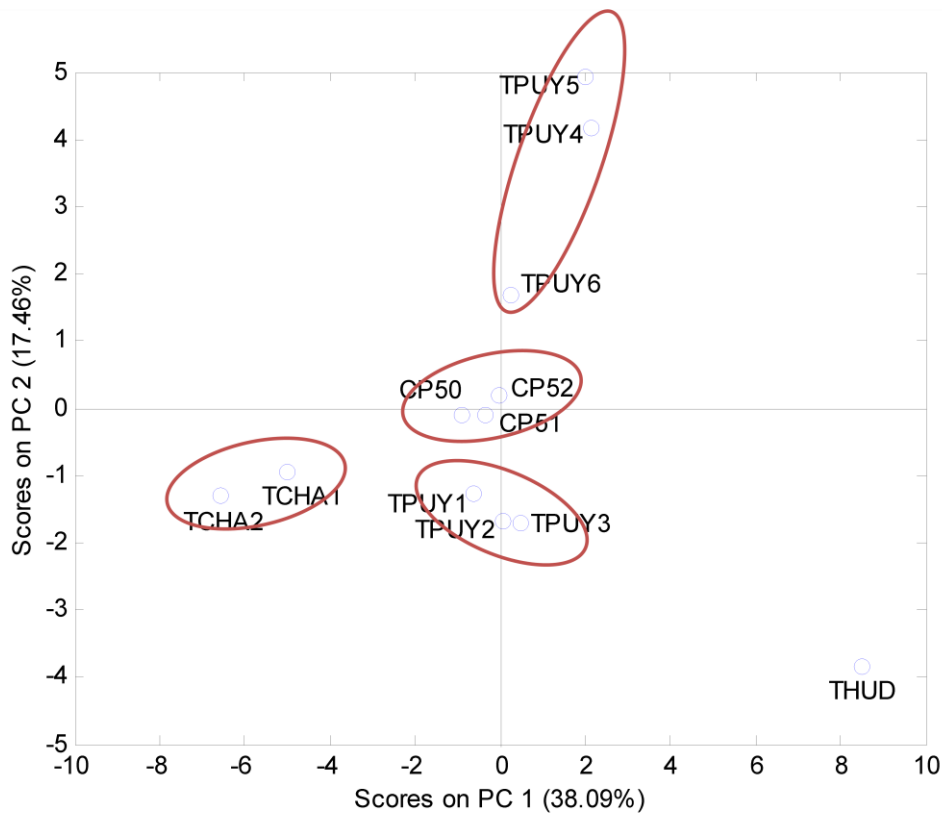


Figura 4.26: Ubicación de las muestras de cenizas volcánicas en el espacio de las dos primeras componentes (PC1 y PC2). Las elipses en rojo muestran los agrupamientos de las muestras.

En este punto del análisis, habiendo detectado una incoherencia en la interpretación de la PC3 (ver Anexo VI) donde existe una correlación positiva entre la granulometría gruesa y el contenido de material fino, es que decidimos realizar el análisis de componentes principales sin las muestras TPUY4 y TPUY5 las que, como se mencionó, podrían estar contaminadas con sedimentos locales. Este hecho podría estar modificando el real aporte de las variables y por ende, la correcta distribución de las muestras en el plano de las componentes principales.

El estudio al porcentaje de la varianza total explicada por las tres primeras PC aumenta a un 77% cuando sacamos las muestras sospechadas de contaminación. Además, se corrige la incoherencia detectada en PC3.

La primera PC podría explicar la dependencia de la liberación de Fe fácilmente extraíble de las cenizas en medio ácido (HNO_3 1%) con el tamaño de grano de las mismas y también, podría estar asociado a la cantidad de SiO_2 . Esta última observación concuerda con observaciones que indican que las tasas de disolución de vidrio aumentan dramáticamente con la disminución de pH en condiciones ácidas (Gislason y Oelkers 2003) pudiendo liberar elementos adsorbido/absorbidos en él. Esto se observa al hallar en esta PC que la liberación de Fe_{an1} (HNO_3 1%) y las velocidades más bajas de su liberación se encontrarían asociadas a cenizas con alto contenido de sílice, presencia de cristobalita y dominancia de material fino (% fracción $<5 \mu\text{m}$). A su vez estas variables correlacionan de manera inversa con valores altos de Moda granulométrica y con la mayoría de los elementos mayoritarios incluyendo el Fe. Así, esta componente claramente pone de manifiesto la relación inversa en la dependencia de la liberación de Fe de las cenizas con contenido de Fe total y la alta dependencia con el tamaño de partícula.

La segunda PC estaría indicando que los contenidos de plagioclasas podrían estar controlando la liberación de Fe_{an1} , mientras que la presencia de otros tipos de minerales (e.g., calcita, halita, etc.) no son de relevancia para explicar la variabilidad del Fe extraíble. El aporte de estas fases minerales (i.e., plagioclasas) como fuente de Fe en diferentes muestras fue observado por otros autores. Por ejemplo, Journet et al., (2008) determinaron directamente la liberación de Fe en diferentes minerales encontrando que las plagioclasas serían uno de los minerales que mayor proporción de Fe aportan. Por otro lado Ruggieri et al. (2011), realizaron experimentos directamente sobre cenizas volcánicas y encontraron que en medio ácido los aluminosilicatos (e.g., plagioclasas) se disuelven permitiendo la liberación de iones (e.g., Fe) en su matriz. Esto se observa al hallar en esta PC que el Fe liberado en agua desionizada así como en an1 (ácido nítrico 1%) correlacionan con los elementos Al, Mg y con los minerales cristobalita y plagioclasas. Además esta PC ratifica la dependencia de la liberación de Fe con una alta proporción de material fino (e.g., % fracción $<5 \mu\text{m}$). En contraposición, el aporte de halita así como altos valores de LOI, disminuirían la cantidad de Fe extraíble en estos medios.

Por último la tercera PC, refuerza la idea de la dependencia del Fe extraíble en an1 con la presencia de Al (contribución de $\sim 40\%$). Además, los minerales halita y cristobalita sumados a la media granulométrica, también correlacionan con la liberación de Fe en

este medio. Por otro lado, se observa que altas cantidades de fracción $<11\ \mu\text{m}$, el contenido de óxidos de Fe, Na y K y las plagioclasas presentan un aporte inverso a las variables antes mencionadas.

Podemos ver que si graficamos el plano PC1 vs PC2 (Figura 4.27), se observa una separación clara entre los tres tipos de cenizas. Las dos muestras del Chaitén se encuentran agrupadas. El cuadrante que muestra los valores de la PC1, indica que la muestra del Hudson (THUD) se aleja del resto de las muestras y se ubica en oposición a las del Chaitén (TCHA1 y 2). Esto podría estar asociado a alto contenidos Fe y Moda gruesa, contrastando claramente con las características de las cenizas del volcán Chaitén (bajo contenido de Fe asociado a una Moda fina), lo que se traduce en diferencias en la liberación de Fe en HNO_3 1%. Además, tanto la muestra THUD como TCHA1 y 2, se encuentran en valores negativos de PC2 debido a las diferentes velocidades de liberación de Fe, que es máxima en agua desionizada para THUD y máxima en HNO_3 1% para las cenizas del Chaitén. Las muestras del Puyehue, incluyendo las muestras colectadas en el captor piramidal de Trelew (CP), no parecen estar influenciadas significativamente por las variables que definen los PC1 y PC2 a excepción de TPUY6. Esta muestra se ubica de manera aislada en valores positivos de PC2 debido al contenido de halita. No se puede asociar a la mayor pérdida de masa mediante LOI (la otra variable a valores positivos de PC2) debido a que no se realizó este análisis en la muestra TPUY6.

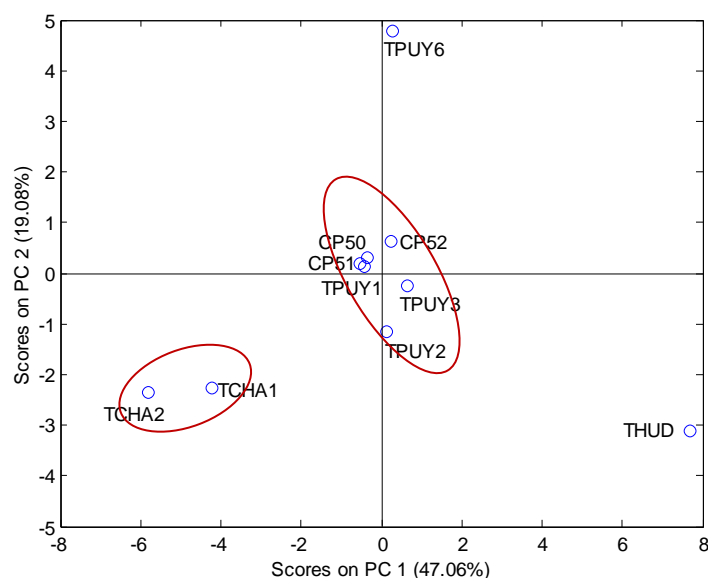


Figura 4.27: Ubicación de las muestras de cenizas volcánicas (sin TPUY4 y TPUY5) en el espacio de las dos primeras componentes (PC1 y PC2). Las elipses en rojo muestran los agrupamientos de las muestras.

Al representar el plano de las componentes PC2 y PC3 (Figura 4.28), se observa que las muestras del Chaitén (TCHA1 y TCHA2), aparecen en el mismo cuadrante que las muestras del Hudson (THUD) lo que podría asociarse al hecho que esta última posee alto contenido de Al sumado a una Mediana granulométrica alta. Además, el contenido de plagioclasas y la alta liberación de Fe en agua desionizada serían las variables que lo ubican a valores negativos de PC2. Las muestras del Chaitén están en el mismo cuadrante. Esto es debido al total de Fe liberado en HNO₃ 1%, sumado al contenido de cristobalita sobre PC3 y al tamaño de partícula fino en PC2. Las muestras de cenizas obtenidas en Trelew (CP 50 y 51) se ubican en el sector central, pudiendo indicar que las variables representadas en estas componentes no generan diferencia entre estas muestras.

Las muestras de cenizas del Puyehue (TPUY1, 2 y 3) se encuentran agrupadas. La excepción es la muestra TPUY6 que aparece en el cuadrante positivo para PC3, probablemente debido a su alto contenido de halita (al igual que para PC2).

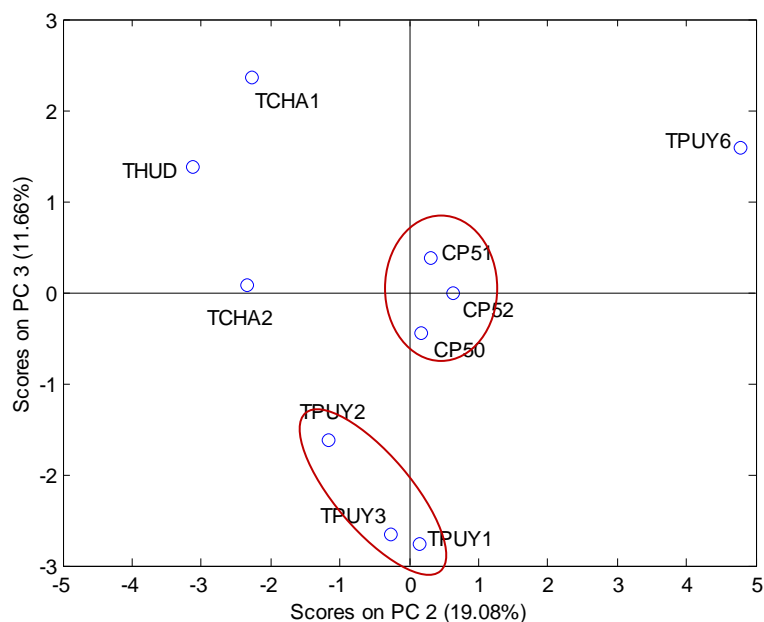


Figura 4.28: Ubicación de las muestras de cenizas volcánicas (sin TPUY4 y TPUY5) en el espacio de las dos primeras componentes (PC1 y PC2). Las elipses en rojo muestran los agrupamientos de las muestras.

Finalmente en el plano PC1 vs PC3 (Figura 4.29), las muestras del Chaitén (TCHA) siguen agrupadas. Se puede ver que la muestra del Hudson (THUD) aparece en valores positivos de PC1 y PC3, probablemente debido al tamaño de partícula grueso. Las muestras del volcán Puyehue aparecen sin diferenciarse según PC1, pero se observa una división de estas muestras según PC3 ubicando en la zona central a las muestras de

cenizas obtenidas en los captore (CP) y a valores positivos de PC3, a TPUY6 (debido al alto contenido de halita) y a valores negativos TPUY1, 2 y 3 debido a su alto contenido de plagioclasas y de porcentaje de la fracción <11 μm .

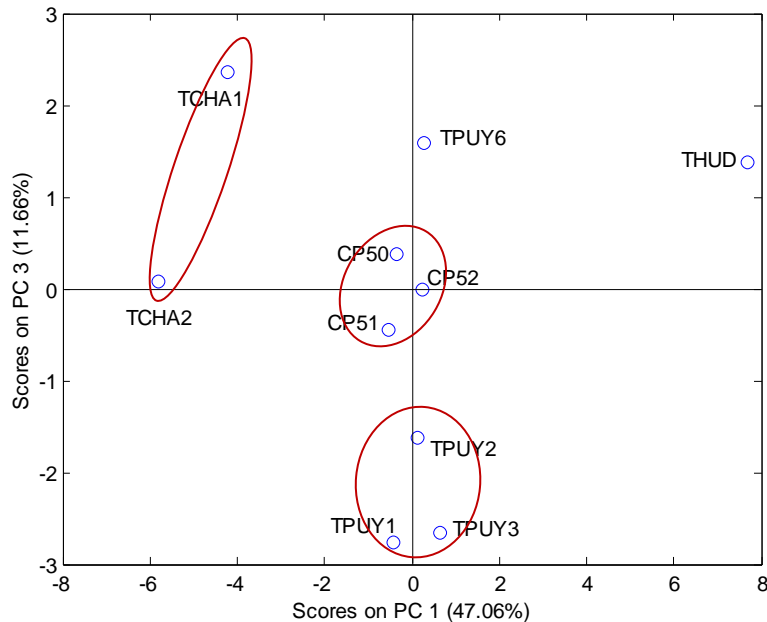


Figura 4.29: Ubicación de las muestras de cenizas volcánicas (sin TPUY4 y TPUY5) en el espacio de las dos primeras componentes (PC1 y PC2). Las elipses en rojo muestran los agrupamientos de las muestras.

4.8.2 Sedimentos superficiales (fracción <63 μm)

La primer PC podría explicar que las altas concentraciones de Fe extraíble en medio ácido se correlacionan con la presencia de minerales secundarios (e.g., carbonatos) y con la fracción más gruesa de los sedimentos. A su vez, estas variables se correlacionan inversamente con una alta proporción de cuarzo, indicando el carácter inerte de esta fase mineral en la contribución de Fe disponible. La buena correlación entre los parámetros LOI, % CaO y calcita y por otro lado entre SiO_2 y cuarzo corroboran los resultados analizados en las secciones 4.3 y 4.4, donde se observó que el método de estimación utilizado para calcular la proporción de minerales por medio de DRX es confiable y que también la técnica de pérdida por ignición (LOI_{950}) es un buen método de estimación utilizado para calcular la proporción de carbonatos. También, estas correlaciones indicarían que el contenido de Ca total analizado en las muestras de sedimentos superficiales es en gran parte de origen secundario.

La segunda PC diferencia a las muestras acorde al tamaño de partícula, colocando a la moda y el porcentaje de la fracción fina (e.g., <11 μm) en posiciones opuestas.

Además esta PC muestra una buena correlación entre altos porcentajes de arcilla y altos contenidos de material fino (Figura VI 2, Anexo VI).

La PC3, refuerza la idea de la dependencia de la liberación de Fe (e.g., en a.d. y an1) con la presencia de minerales secundarios, en este caso no carbonáticos (e.g., hematita, yeso, halita). Además, se observa que las bajas velocidades de liberación de Fe en medio ácido (an1) se encuentran en contraposición a esta mineralogía y correlaciona con altos contenidos de carbonatos.

Si representamos gráficamente las PC1 y PC2 (Figura 4.30), se observa que no existe un agrupamiento de las muestras por zonas geográficas. Las muestras SAB1 (1), SPA16 (16) y SPA20 (20) aparecen agrupadas para valores positivos de ambos PCs lo que estaría indicando mayor liberación de Fe en HNO₃ 1% en muestras con granulometría gruesa y altos valores de LOI (e.g., carbonatos). Las muestras SPA13 (13) y SPA14 (14) aparecen con valores positivos de PC1 y negativos de PC2. Esto se podría atribuirse a una gran liberación de Fe con HNO₃ 1%, pero esta vez asociado a altos porcentajes de fracción fina y minerales de arcilla en estas muestras. Se observa una agrupación importante para muestras que tienen valores positivos de PC2 y valores cercanos a cero para PC1. Por otro lado, otro grupo importante de muestras se encuentran representadas por valores negativos de ambas PCs. Es posible que estos dos grupos estén separados por diferencias en su tamaño de grano. Esto surge de observar que se separan con valores positivos a las muestras con tamaño de partículas gruesas y alto contenido de Fe total de las que presentan mayor proporción de fracción más fina y predominio de minerales de arcilla. Finalmente, se destaca la muestra SPA14 (14) que se ubica aislada en un extremo del grupo de muestras arriba mencionado, donde existe un evidente dominio de los dos parámetros; alta proporción de fracción fina y alto contenido de arcilla.

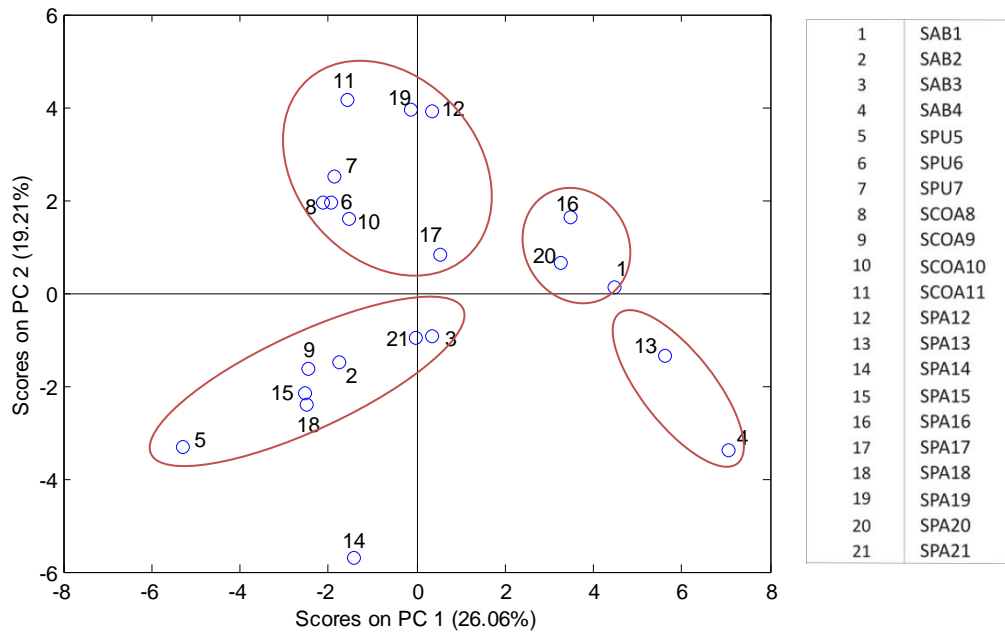


Figura 4.30: Ubicación de las muestras de sedimentos superficiales en el espacio de las dos primeras componentes (PC1 y PC2). Las elipses en rojo muestran los agrupamientos de las muestras.

En el plano PC1 vs PC3 (Figura 4.31), también se ve una gran agrupación de las muestras, exceptuando las muestras SAB4 (4), SPA16 (16) y SPA20 (20) (a valores positivos de ambos PCs). La ubicación en este cuadrante se podría correlacionar con el hecho particular que estas muestras son las que tienen los mayores valores de LOI, puesto que para ambas PC esta variable aporta positivamente. La muestra SAB1 (1), SPA13 (13), SPA17 (17), y SAB3 (3), se agrupan en valores positivos de PC1 y negativos de PC3. El primer par (SAB1 y SPA13) posiblemente se ubica en ese cuadrante por la gran liberación de Fe en los distintos medios en flujo continuo, correlacionada con una alta cantidad de halita, yeso y hematita diferenciándose del segundo par (SPA17 y SAB3) por los valores de LOI (i.e., contenido de carbonatos).

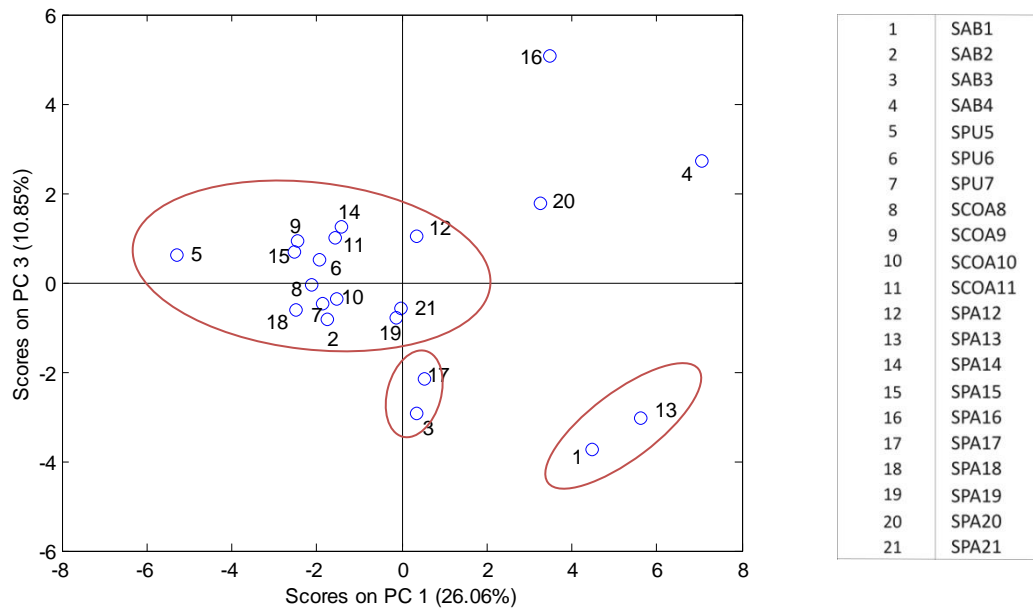


Figura 4.31: Ubicación de las muestras de sedimentos superficiales en el espacio de las componentes principales (PC1 y PC3). En rojo aparecen los agrupamientos.

Para la PC2 vs PC3 (Figura 4.32), podemos observar una gran agrupación para valores positivos de PC2 asociada a tamaño de partículas gruesa con alto contenido de Fe total. La muestra SPA16 (16) se ubica en valores positivos de ambas componentes principales debido al alto valor de LOI que contiene. Otra agrupación aparece en valores negativos de PC2, donde predomina la fracción fina y la presencia de minerales de arcilla. Aquí nuevamente la muestra 14 (SPA14), acorde a sus características únicas con respecto a estos parámetros, se separa del grupo principal. Hay una agrupación pequeña para valores negativos de PC3 posiblemente atribuido a un mayor contenido de halita, yeso y hematita.

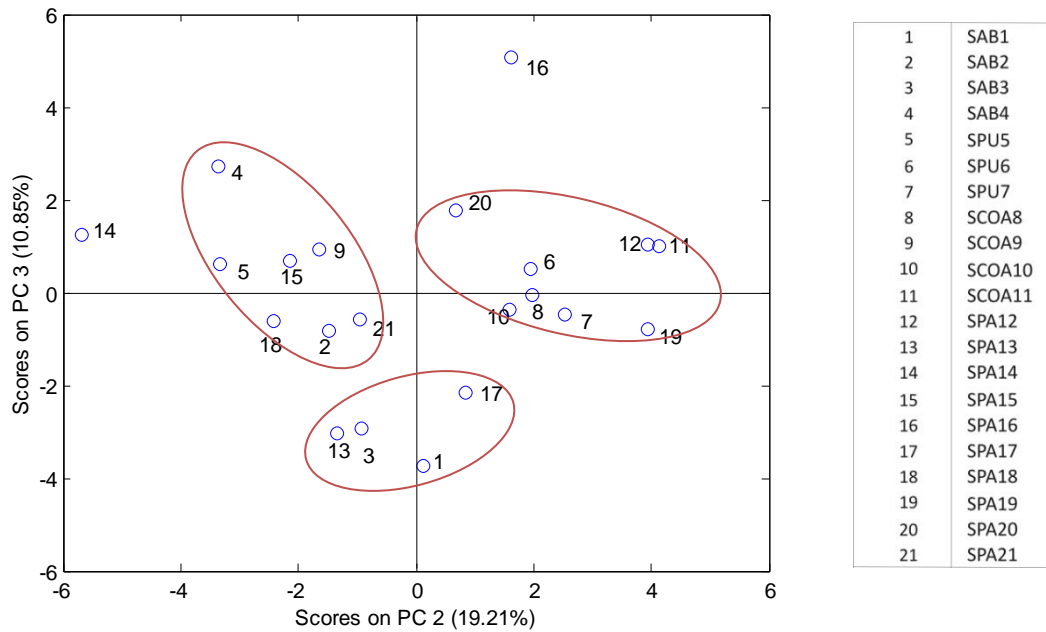


Figura 4.32: Ubicación de las muestras de sedimentos superficiales en el espacio de las componentes principales (PC2 y PC3). Las elipses en rojo muestran los agrupamientos de las muestras.

En el caso de las muestras de sedimentos superficiales no se observa una agrupación de las mismas por zona geográfica sino que se evidencia un reordenamiento; por un lado aquellas que contienen un alto contenido de carbonatos (e.g., SPA16, SPA20 y SAB4) y por otro lado, las que tienen importante presencia de minerales evaporíticos (e.g., halita, yeso)(SAB1, SAB3, SPA13, SPA17).

La cantidad de arcilla en concordancia con el tamaño de grano son variables que dividen en grandes grupos a las muestras de sedimentos superficiales. De manera aislada la muestra SPA14 (14), es siempre separada por el alto porcentaje de material fino y la alta proporción de minerales de arcillas. Desde el punto de vista de las características que pueden correlacionar con la cantidad de Fe liberado (a.d. y an1) y con la velocidad de liberación, la primera y la tercera PC indican que las muestras con minerales evaporíticos son las que más Fe liberan con una cinética de disolución lenta. Esta determinación podría estar polarizada debido a la gran cantidad de Fe liberado por la muestra SAB1.

4.8.3 Determinación de Fe liberable en cenizas volcánicas usando un modelo PLS (mediante el uso de la química de elementos mayoritarios).

Luego de relacionar todas las variables determinadas para las muestras se intentó encontrar un modelo que relacione las variables físicas y químicas de las muestras con

respecto a la liberación de Fe en cualquiera de los medio de lixiviación utilizados. Utilizando la técnica PLS ó mínimos cuadrados parciales, se buscó un modelo que describa las variables experimentales, denominadas latentes, “x” (Fe liberado en distintos medios y suma de estos valores parciales o total) en función de las variables físico químicas (concentración de elementos mayoritarios) para predecir el Fe liberado “y” (valores predichos por el modelo).

En el caso de los sedimentos superficiales, las correlaciones entre las variables y la liberación de Fe no superaron el 40%, mostrando que no se encuentra una relación directa entre ellas en este tipo de muestras.

Por el contrario, se observó que para las muestras de cenizas volcánicas la mayoría de las variables correlacionaban hasta en un 60% con el Fe liberado en distintos medios y el Fe total liberado (suma de ad+an1). En particular, cuando se utilizaron los óxidos de elementos mayoritarios como variables para la construcción del modelo de calibración, se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,9 entre los valores reales de “% de Fe liberado/ Fe total” vs. los valores predichos por el modelo. El error global de predicción fue del 10,1 %. Se llevó a cabo un test conjunto de la ordenada y la pendiente de la recta de regresión obtenida (Figura 4.32A) ecuación (B1) (Anexo III). Como resultado de este estudio se muestra la elipse de confianza (Figura 4.32B) donde se observa que el punto (0,1) está dentro de la misma, lo cual indica la ausencia de sesgo entre los datos reales y aquellos predichos por el modelo PLS.

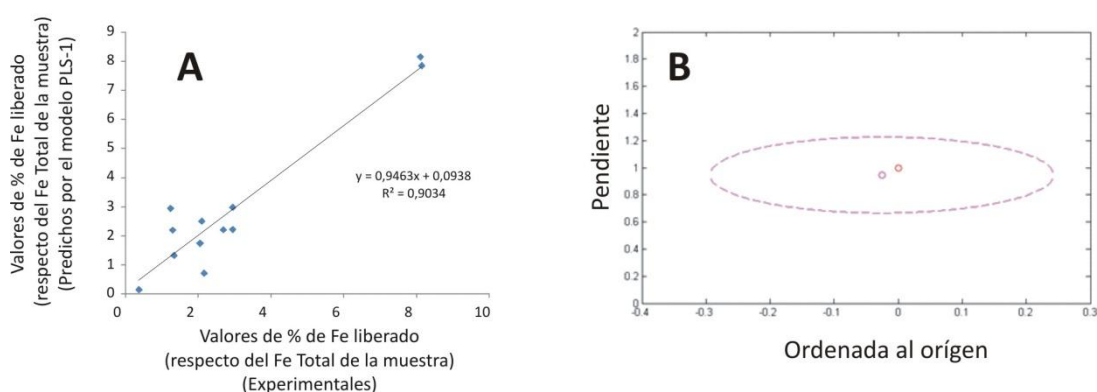


Figura 4.32: A) Correlación entre los valores predicho por el modelo PLS-1 (utilizando las variables elementos mayoritarios) con respecto a los valores experimentales para la determinación del % de Fe liberado/ Fe total. B) Representación β_0 y β_1 para

Lo anteriormente expuesto demuestra que los resultados predichos por el modelo son estadísticamente iguales a los obtenidos experimentalmente.

El modelo de regresión puede expresarse de la siguiente manera, en notación matricial:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{R}\mathbf{B} + \mathbf{E}$$

Donde **Y** es la matriz correspondiente a la propiedad que se quiere determinar (en este caso sería la variable “% de Fe liberado (respecto del FeTotal de la muestra)”), **R** es la matriz de respuestas, en este caso la matriz correspondiente a los valores de todos los óxidos mayoritarios para cada muestra), la matriz **B** (en este caso un vector) contiene los coeficientes de regresión del modelo y **E** es la matriz de residuales.

El vector de coeficientes de regresión o regresores, en este caso es:

$$\begin{bmatrix} 0.5345 \\ -0.1104 \\ -0.5195 \\ -0.0255 \\ 1.3752 \end{bmatrix}$$

DISCUSIONES

Capítulo 5: INFLUENCIA QUE EJERCEN LAS VARIABLES FÍSICAS/QUÍMICAS/MINERALÓGICAS SOBRE LA SOLUBILIDAD DEL Fe EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES, CENIZAS VOLCÁNICAS Y POLVO ATMOSFÉRICO DEL SUR DE SUDAMÉRICA.

5.1 Caracterización de la liberación de Fe en sedimentos y cenizas volcánicas

En esta sección se discute sobre los posibles factores que controlan la solubilidad del Fe en diferentes tipos de muestras: cenizas volcánicas de las erupciones de los volcanes Hudson, Chaitén y Puyehue, sedimentos superficiales de zonas fuente de material eólico provenientes de la diagonal árida sudamericana (Prospero et al., 2002; Gaiero et al., 2003) y polvo atmosférico capturado en su trayectoria hacia el océano Atlántico y océano Austral.

Como ya fue descrito, las muestras fueron sometidas a tres tipos de extracciones de Fe de la fracción no residual de los materiales considerados. Por un lado se utilizó un método en flujo continuo simulando condiciones atmosféricas (principalmente variación en el pH del medio extractante) frente a la idea de un transporte atmosférico que implique un tratamiento previo a la deposición húmeda. Por otro lado y en un grupo reducido de las mismas muestras, se usó un método en “batch” donde se determinó la liberación de Fe en agua de mar simulando una deposición seca de las partículas de sedimentos o cenizas volcánicas.

En cuanto al cambio en la capacidad de liberación del Fe que produce el tratamiento atmosférico sobre las muestras, diversos estudios reportaron que la solubilidad del Fe sería mayor en polvo atmosférico recogido en zonas marinas remotas con respecto a material recogido cerca de las áreas fuente (Hand et al., 2004; Baker et al., 2006). Esto sugiere que el procesamiento atmosférico podría incrementar la solubilidad del Fe durante el transporte de material eólico (Mahowald et al., 2005; Baker y Croot, 2010).

El hecho que la solubilidad del polvo atmosférico se incremente durante tiempos de transporte prolongados, comúnmente llamado procesamiento atmosférico, ha sido ampliamente discutido. Se cree que este proceso incluye la reducción de Fe (III) a Fe (II), mediado por la presencia de ácidos inorgánicos y especies orgánicas (particularmente antropogénicas e.g., SO₂, NO_x, y sus productos de

oxidación) y/o la luz solar, durante ciclos de condensación y evaporación de agua meteórica (Baker y Croot, 2010; Breitbarth et al., 2010; Bligh y Waite, 2011; Raiswell y Canfield, 2012; Paris y Desboeufs, 2013). Otra alternativa son las variaciones en el pH del entorno de las partículas. Esto es provocado por gases ácidos que pueden ser adsorbidos sobre las partículas del polvo atmosférico o puede ser incorporado por las gotas de nubes que contiene el polvo atmosférico, donde el pH es usualmente superior a 3 disminuyendo así el pH final de la gota (Hegg et al., 2002; Straub et al., 2007). Como la mayor parte del agua se pierde por evaporación, se produce un incremento en la concentración de estos ácidos disueltos provocando bajas del pH que pueden alcanzar valores de ~ 1 o menores (Zhu et al., 1992; Meskhidze et al., 2003). Las partículas de polvo atmosférico ricas en Fe suelen ser muy pequeñas (Cwiertny et al 2008) y externamente se pueden encontrar mezcladas con carbonatos (Sullivan et al 2007, Ito y Feng 2010). En estas condiciones particulares y luego de un largo transporte, es probable que estas partículas de Fe experimenten condiciones de pH bajos. Además, dado que las nubes se forman y se evaporan, esto causa una fluctuación sistemática en el pH del agua en contacto con el polvo atmosférico. Se estima que las partículas de polvo atmosférico pueden ser transportadas en la atmósfera por más de dos semanas, pudiendo atravesar varios ciclos de humedad y evaporación durante su tiempo de vida (Pruppacher y Jaenicke, 1995; Uno et al., 2009). Mayor detalle acerca del procesamiento que sufren las partículas de sedimentos transportadas en la atmósfera y el control sobre la solubilidad del Fe fue ilustrado por Mackie et al. (2005). Por otro lado, se sabe que el flujo de Fe biodisponible que llega a la superficie del océano no solo es controlado por alguno de estos procesos que ocurren en la atmósfera (Shi et al., 2009), sino que también depende del origen del material eólico derivado de las área fuente.

Como ya fue indicado, los trabajos previos han mostrado un amplio rango (entre 0,001 y 80% del Fe total) en las estimaciones de la solubilidad del Fe a partir de material atmosférico (Jickells y Spokes, 2001; Bonnet y Guieu, 2004; Hand et al., 2004). Para explicar este amplio rango en los valores de solubilidad de Fe, varias hipótesis han sido propuestas: e.g., influencia del tamaño de partícula, mineralogía, contaminación antropogénica, entre otras (Baker y Jickells, 2006; Sedwick et al., 2007; Sholkovitz et al., 2009).

En nuestro estudio exploramos dos aspectos importantes para abordar esta cuestión de manera muy diferente. El primer aspecto se centra en las características físicas de los sedimentos (Baker y Jickells, 2006; Buck et al., 2010a 2010b) y el segundo, se centra en las propiedades químicas de los aerosoles/polvo atmosférico (Sedwick et al., 2007; Sholkovitz et al., 2009).

La interpretación física supone que la solubilidad del Fe depende en gran medida de la presencia de Fe en o cerca de la superficie de las partículas de aerosol. Así, las muestras de material eólico en las que domina una Moda con valores pequeños, tendrá mayor superficie específica y por lo tanto, podrían tener una mayor cantidad de Fe liberable con respecto a muestras dominadas por Modas con valores más grandes (Baker y Jickells, 2006). Sin embargo esta suposición no ha sido corroborada en estudios recientes de solubilidad realizados *in situ* (Buck et al., 2006; Buck et al., 2010; Shi et al., 2011). Se ha podido observar que la solubilidad del Fe en aerosoles puede variar en función de la diferencias en el tamaño de partículas de la fuente. Por ejemplo, se han observado casos de elevados valores de Fe liberado asociados a pequeñas partículas derivadas de la combustión (e.g., quema de residuos agrícolas, combustión de biocombustibles y combustibles fósiles)(Srinivas et al., 2012). Por otro lado, si solo se consideran las características químicas y la mineralogía de los materiales eólicos, la principal variable que controla la solubilidad del Fe es la composición inicial de estos materiales, independientemente de las diferencias que puedan tener en su distribución de tamaño de partícula. El control químico sobre la solubilidad del Fe en partículas atmosféricas, es apoyado por estudios que encuentran una mayor solubilidad relativa de Fe en aerosoles producidos por la combustión de combustibles fósiles e incendios de biomasa respecto de los valores obtenidos para aerosoles litogénicos (e.g., Sedwick et al., 2007; Luo et al., 2008; Mahowald et al., 2009; Sholkovitz et al., 2009; Srinivas et al., 2012). Por lo tanto, las diferencias observadas en las solubilidades de Fe en diferentes muestras de polvo atmosférico podrían estar asociadas a la cantidad de Fe derivado de materiales cuya fuente principal es la actividad antropogénica (Spokes y Jickells, 1995; Veranth et al., 2000; Bonnet y Guieu, 2004; Chuang et al., 2005; Desboeufs et al., 2005; Guieu et al., 2005; Hsu et al., 2005; Baker y Jickells, 2006; Baker, et al., 2006; Chen et al., 2006; Luo et al., 2008; Sholkovitz

et al., 2009; Buck et al., 2009; Aguilar-Islas et al., 2010; Theodosi et al., 2010; Trapp et al., 2010).

5.2 Características del control de la disolución de Fe en cenizas volcánicas

La Tabla 4.18 (Capítulo 4), muestra los resultados de los experimentos de disolución de Fe en flujo continuo efectuados sobre cenizas volcánicas patagónicas. Valores similares de liberación de Fe disponible se obtuvieron utilizando el método estándar B.C.R.s (véase sección 4.7).

Se observa que el Fe_{ps} (i.e., Fe potencialmente soluble, definido como la sumatoria del Fe extraído en agua desionizada y en HNO_3 al 1%) en cenizas volcánicas oscila entre ~ 100 y $1000 \mu g g^{-1}$ para la fracción $<63 \mu m$, en tanto estos valores en la fracción más fina ($<11\mu m$) se incrementa en promedio un 30% (~ 1000 y $2200 \mu g g^{-1}$). Los datos indican que existe un claro control del tamaño de grano sobre el porcentaje de Fe total extraído mediante flujo continuo.

El análisis por componentes principales (ACP) permitió (sección 4.8.1) resaltar la dependencia de la disolución de Fe con el tamaño de partículas dominante en las cenizas volcánicas. En función de esto, la Figura 5.1 muestra que efectivamente cuanto más finas son las cenizas volcánicas (Moda más pequeña) mayor es la concentración de Fe_{ps} . Se observa también, y como se discute más adelante, que existen excepciones a esta regla general, donde las muestras de ceniza del Puyehue (TPUY4 y TPUY5) y del

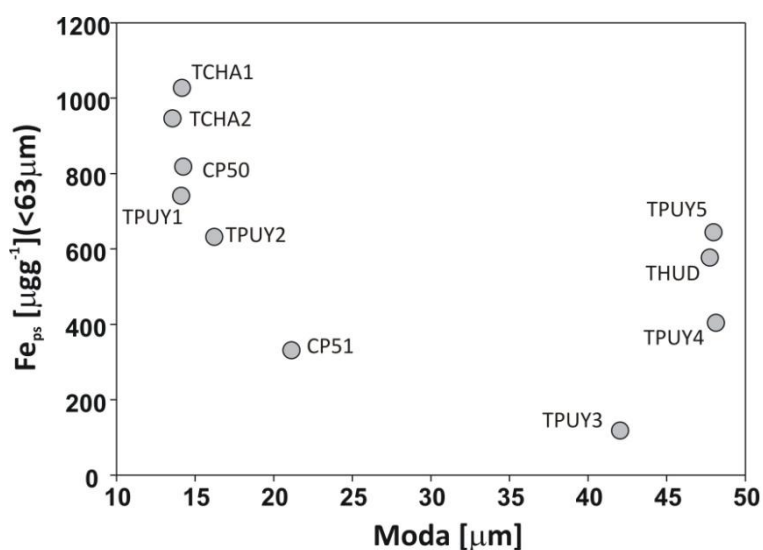


Figura 5.1: Relación entre la cantidad de Fe total (suma de lo disuelto en a.d. + HNO_3 1%) obtenido por FC y la Moda, en las muestras de ceniza volcánica.

Hudson, muestran que si bien tienen Modas granulométricas gruesas, contienen valores de Fe_{ps} relativamente más altos de lo esperado.

En relación a lo observado, es bien sabido que partículas con diámetro más pequeño tienen mayor área superficial en relación a su masa en comparación con partículas más grandes. Para el caso particular de la evolución de una nube de cenizas volcánicas, esto se relaciona a una mayor eficiencia por parte de las partículas más finas para adsorber elementos volátiles (Witham et al., 2005). Además, las partículas finas pueden ser re-movilizadas por el viento desde los depósitos de cenizas y debido a su mayor tiempo de duración en la atmósfera, puede ser transportado lejos de sus fuentes de origen.

Las velocidades de disolución de Fe más rápida en la fracción $<63 \mu m$ se encontraron en las cenizas del volcán Hudson (Tabla 4.20). Los experimentos cinéticos indicaron, en forma general, que las velocidades de disolución de Fe en las muestras de Chaitén y Puyehue son similares para ambas fracciones de tamaño de grano. Esto sugiere la contribución de Fe a partir de fases similares independientemente del tamaño de grano. Por otro lado, para las cenizas del Hudson, la disolución de Fe es más rápida en la fracción de tamaño de grano grueso en comparación con la fracción fina, sugiriendo que diferentes fases contribuyen al Fe soluble a partir de esta muestra (véase Figura 4.19, 4.20 y Tabla 4.16).

5.2.1 Disolución del Fe usando agua desionizada

Es conocido que el agua desionizada (ad) tiene una limitada capacidad amortiguadora y puede lixiviar en una primera instancia las sales fácilmente solubles adorbidas en la superficie de las cenizas (e.g., Witham et al., 2005; Ruggieri et al., 2012). La Figura 5.2, indica que la interacción entre las cenizas volcánicas y el agua desionizada causa un aumento en el pH desde una solución levemente ácida ($pH \sim 5$ en ad) hacia un pH neutral o levemente alcalino, que correlaciona significativamente con el incremento en la conductividad (e.g., representa aproximadamente la cantidad de sólidos disueltos totales). La porción lineal de esta correlación es probablemente la consecuencia de una rápida disolución de compuestos alcalinos, con la consiguiente liberación en solución de iones hidroxilos presentes en la superficie de las partículas de cenizas volcánicas (e.g., Oelkers y Gislason, 2001). Probablemente en las muestras

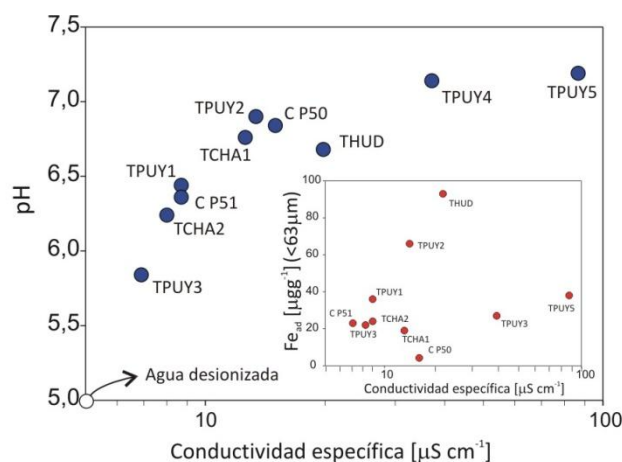


Figura 5.2: Relación entre el pH de soluciones obtenidas luego de 16 horas de contacto con las cenizas volcánicas y conductividad. En el inserto se observa la misma relación pero en el eje y con valores de disolución de Fe a partir del contacto con agua desionizada.

TPUY4 y TPUY5 y en menor medida en la muestra CP50, la presencia de calcita y yeso (Tabla 4.6), promueven valores altos de pH y de conductividades, haciendo menos soluble el Fe en agua desionizada (ver inserto en la Figura 5.2). La muestra del volcán Hudson cae fuera de la línea de la tendencia observada en la Figura 5.2, mostrando que la solución tiene menor pH del esperado para la alta concentración de sólidos disueltos totales observada. Esta muestra de ceniza volcánica tiene el valor más alto de concentración de Fe_{ad} y uno de los valores que indican mayor rapidez en la liberación del Fe_{ad} (e.g., libera casi el 90% en de los primeros 10 minutos)(Figura 4.19). En cenizas de composición básica como las del Hudson, este comportamiento puede asociarse a la generación de condiciones ácidas luego del contacto con agua desionizada, debido a la presencia de gases ácidos unidos a las partículas de cenizas en la pluma de erupción (Oelkers y Gislason, 2001). Dentro de la pluma de erupción, la presencia de sales que contienen especies férricas y ferrosas pueden recubrir la superficie de las cenizas con productos de la interacción entre gases y aerosoles. Los datos de la espectroscopia Mössbauer indican que en la mayoría de las muestras de cenizas existe una clara dominancia de la especie Fe (II)(70-81%) sobre la especie Fe (III) (Tabla 4.12). La muestra TPUY5, tiene la mayor proporción de Fe (III) corroborando de esta forma observaciones previas relacionadas a contaminación de esta muestra con sedimentos locales (sección 4.8). Las sales ferrosas son más solubles que las sales formadas con especies de Fe (III)(Delmelle et al., 2007; Ayris y Delmelle, 2012). Esto ayuda a explicar el aumento de la liberación de Fe_{ad} en las cenizas patagónicas (Figura 5.3).

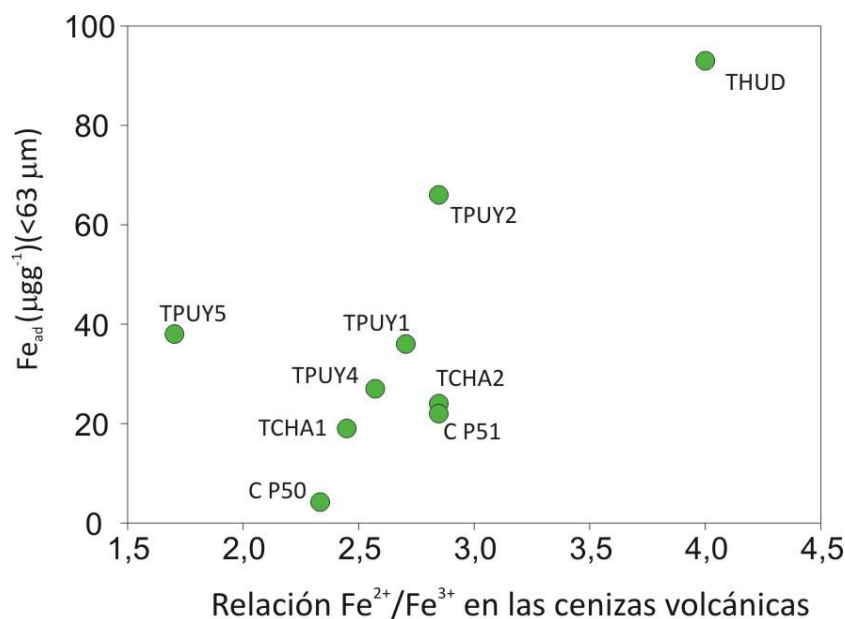


Figura 5.3: Relación entre Fe_{ad} (liberación de Fe en agua desionizada obtenida mediante FC) y las especies de Fe (Fe^{2+}/Fe^{3+}) en las muestras de ceniza volcánica.

La condensación de H_2SO_4 , HCl (y probablemente HF) sobre las partículas de cenizas en una pluma eruptiva que se va enfriando, promueven la generación de surcos en la superficie de los silicatos, modificando y aumentando la reactividad del área superficial del mineral (Ayris y Delmelle, 2012 y trabajos allí citados). Esto probablemente puede ayudar a entender el comportamiento de cenizas básicas en términos de disolución del Fe disponible, como lo demuestran por ejemplo los niveles de liberación de Fe_{ad} en las cenizas del volcán Hudson, que son comparables con la cantidad encontrada en las cenizas del volcán Helka en Islandia (Jones y Gislason, 2008). Similar a las cenizas del volcán Helka, la alta liberación Fe_{ad} de las cenizas del volcán Hudson pueden encontrarse asociadas a la combinación de ácidos fuertes y altas concentraciones de ácido fluorhídrico, en la pluma de erupción lo que permite que la presencia de Fe unido a estas fases sea fácilmente soluble (Jones y Gislason, 2008). Al igual que las cenizas del volcán Hekla, la ceniza del Hudson tiene una moda de tamaño de grano gruesa señalando que las altas liberaciones de Fe_{ad} de este material no están asociadas a un efecto del tamaño de partícula. Probablemente estas altas liberaciones de Fe_{ad} estén asociadas al aumento de superficie específica debido a la presencia de surcos que las condiciones ácidas generan. Ruggieri et al.(2010), llevando a cabo experimentos en “batch” encontró que la liberación de flúor en las

ceniza del Hudson es ~ 20 veces mayor que en las cenizas del Chaitén. Durant et al. (2012), también encontraron que muy poca cantidad de Fe es liberada de las cenizas de Chaitén después del tratamiento con agua desionizada. También observaron que una cantidad mínima de ácido fue adsorbido sobre la superficie de las partículas de este volcán. En comparación con las cenizas del Hudson, esto sugiere que las cenizas del Chaitén son menos afectadas durante el proceso de lixiviación ácida en la nube de ceniza y explicaría la baja concentración y la lenta velocidad de disolución de Fe producida mediante agua desionizada. (Tabla 4.18, Figura 4.19). La Figura 5.4 indica que durante un primer contacto de las cenizas del Hudson con condiciones ácidas (e.g., ácido acético, Tabla 4.15) se observa menor liberación de Fe y que por lo tanto, el Fe eliminado es más eficientemente removido con el uso de agua desionizada. La situación opuesta se observa para las muestras del Chaitén. En el caso de las muestras de Puyehue, la Figura 5.4 muestra una posición intermedia a las dos situaciones anteriores, indicando que aquellas muestras contaminadas contienen menor cantidad de Fe extraíble probablemente asociado al tipo de mineralogía que presentan (e.g., TPUY4 y TPUY5).

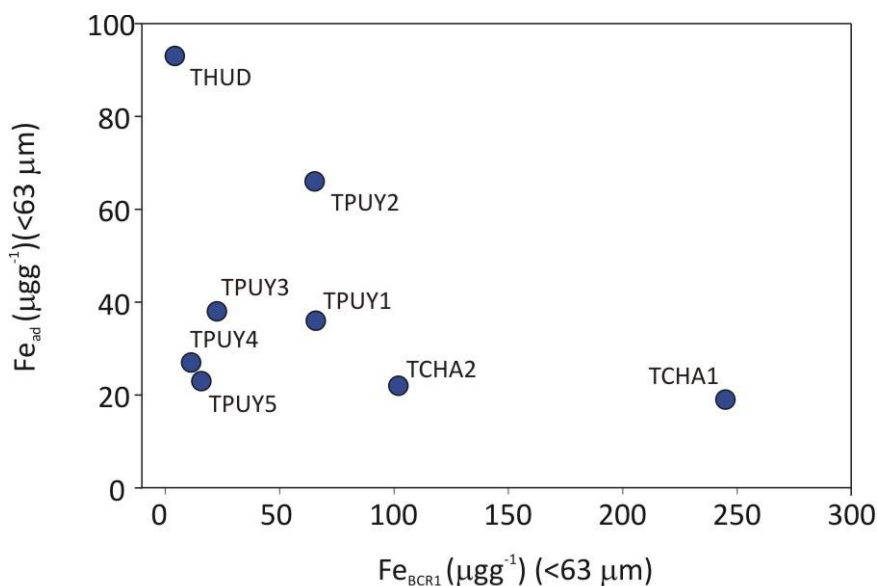


Figura 5.4: Relación de la concentración de Fe liberado usando agua desionizada (Fe_{ad}) y ácido acético (Fe_{BCR1}) en muestras de ceniza volcánica.

5.2.2 Disolución de Fe usando HNO₃ 1%

El análisis de componentes principales (ACP)(sección 4.8.1) permitió resaltar la dependencia de la disolución de Fe en ácido nítrico 1% con el tamaño de partículas dominante en las cenizas volcánicas, así como con el contenido total de los elementos mayoritarios (e.g., Si, Al y, Fe principalmente). Esto último permitió establecer un modelo (PLS) en el que solamente utilizando los elementos mayoritarios se puede predecir el porcentaje de Fe potencialmente soluble (Fe_{ps}/Fe_t). Además, el ACP estableció que los minerales cuarzo, cristobalita y plagioclasas serían los que más influyen la liberación del Fe para este tipo de muestras. En función a lo encontrado en el ACP, en esta sección se analiza en detalle la relación entre las variables físico químicas y la liberación de Fe en este medio.

En estudios recientes sobre muestras de cenizas volcánicas del Chaitén, se indicó que en términos del contenido de Fe éste se encuentra fundamentalmente en la superficie de las partículas (Ayris y Delmelle, 2012; Durant et al., 2012). Olgun et al. (2011), encontró que a pesar del bajo contenido total de Fe, las cenizas del Chaitén muestran una alta solubilidad del Fe luego del contacto con agua de mar. En concordancia con estos autores, nuestros datos indican que las cenizas del Chaitén tienen la mayor cantidad de Fe extraído relacionado al Fe total de las mismas, donde la mayoría de este Fe liberado se extrajo luego del contacto con ácido nítrico 1% (Tabla 4.18).

Es interesante observar que las partículas de vidrio son las fracciones dominantes en las cenizas patagónicas y que la concentración de Fe liberado en las lixiviaciones con ácido nítrico 1% es mayor en las muestras que tienen un bajo contenido de este material. La Figura 5.5 muestra que la cantidad de Fe_{an1} de las cenizas patagónicas es mejor explicado cuando el porcentaje de vidrio o fases cristalinas son normalizadas a la Moda del tamaño de grano dominante de cada muestra. Esta figura indica que la máxima extracción de Fe_{an1} se encuentra en las cenizas del Chaitén, las cuales tienen una alta proporción relativa de fases cristalinas y una Moda granulométrica fina. Por otro lado, la muestra TPUY3 indica que cuando las cenizas se encuentran compuestas casi exclusivamente de vidrio (~98%) y tienen una moda granulométrica gruesa (42 μ m) liberan pequeñas cantidades de Fe.

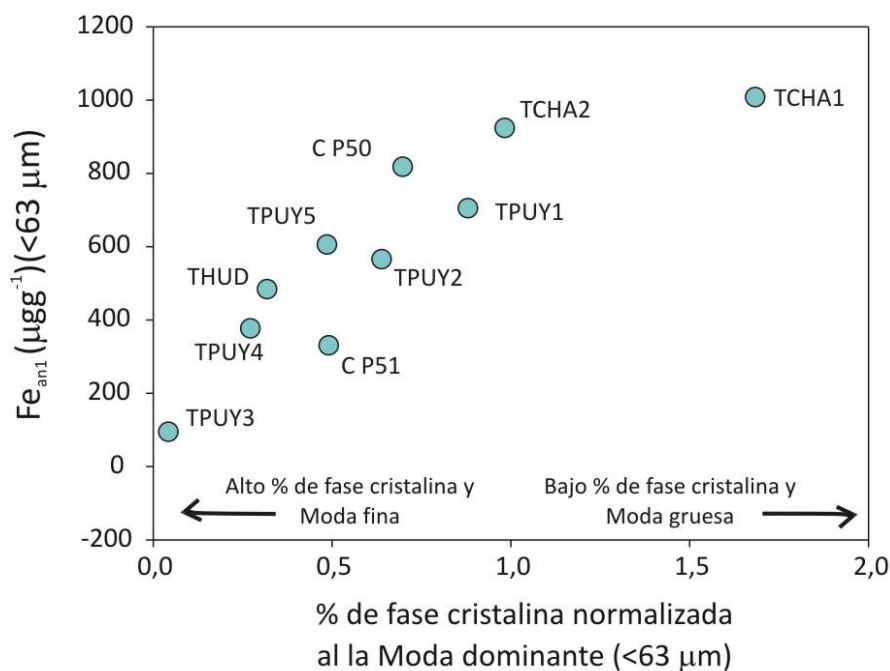


Figura 5.5: Relación entre la liberación de Fe en ácido nítrico 1% (Fe_{an1}) y el porcentaje de fase cristalina normalizada a la Moda principal de cada muestras de ceniza volcánica.

Los datos sugieren que las fases cristalinas más finas en las cenizas volcánicas son los componentes principales que contienen el potencial de liberar la mayor proporción de Fe bajo condiciones ácidas.

De acuerdo con la Tabla 4.6, se observó que las plagioclasas y en menor proporción el cuarzo son las fases cristalinas dominantes en las cenizas volcánicas. El Fe en las plagioclasas se encuentra reemplazando elementos alcalinos en las capas iónicas internas y se demostró que a pH 2, la solubilidad de este elemento en estos minerales es mayor comparado a otros (Journet et al., 2008). Además, se observa que los incrementos de la concentración de Fe_{an1} se correlacionan con los incrementos de la cantidad total de Al_2O_3 pero no con los incrementos de la cantidad total de SiO_2 (no mostrado)(Tabla Anexo I, Figura 5.6).

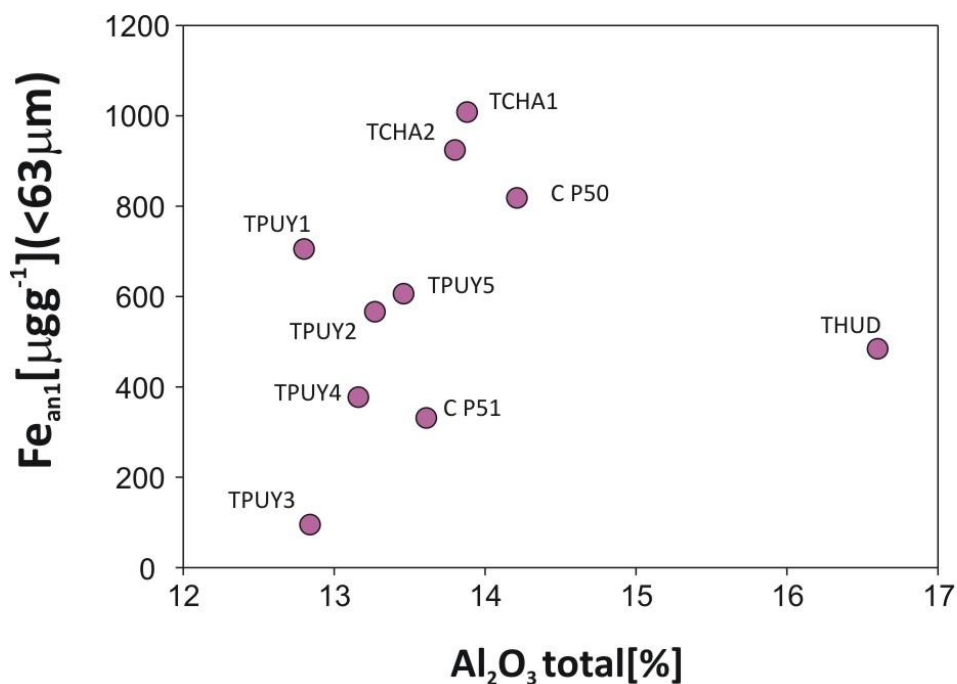


Figura 5.6: Liberación de Fe en ácido nítrico 1% (Fe_{an1}) respecto al porcentaje de óxido de aluminio de cada muestras de ceniza volcánica.

Esto sugiere que las plagioclasas son las fases minerales más importantes contribuyendo al Fe disponible bajo condiciones ácidas. La velocidad de disolución y el contenido total de Fe liberado bajo condiciones ácidas podría estar controlado principalmente por la diferencia en la superficie específica y el contenido de plagioclasas de cada muestra (Figura 5.7). El mayor contenido de Fe_{an1} y la menor velocidad de disolución de Fe corresponden a las cenizas del Chaitén, que como se observó serían las cenizas menos afectadas por condiciones ácidas en la nube de la erupción volcánica. Por otro lado, las muestras que contienen altos contenidos de vidrio y Modas granulométricas gruesas (baja área superficial) tienen una baja liberación de Fe_{an1} mostrando rápida velocidad de liberación (e.g., muestra TPUY3). Para la cenizas del Hudson, las plagioclasas parecen no tener una contribución importante bajo un tratamiento con ácido débil (Figuras 5.4 y 5.7). Como se indicó, las condiciones ácidas durante el transporte de las partículas en la nube de cenizas pueden incrementar el área superficial de las plagioclasas y los silicatos debido a la formación de surcos y así provocar una alta liberación de Fe_{an1} (fracción <63 μm). Esto podría deberse a que estos surcos podrían alojar sales fácilmente solubles que inclusive se disolverían después del tratamiento con agua desionizada (Ayrís y Delmelle, 2012). Para la fracción <11 μm, todas las muestras de cenizas muestran una

velocidad similar de liberación de Fe_{an1} (Figure 4.23) y un incremento en la concentración probablemente relacionado a un aumento del área superficial (Tabla 4.18). Estas observaciones también apoyan la idea que, aparte de la mineralogía, los grandes valores de área superficial serían un importante factor para explicar el incremento en la solubilidad del Fe en las cenizas volcánicas.

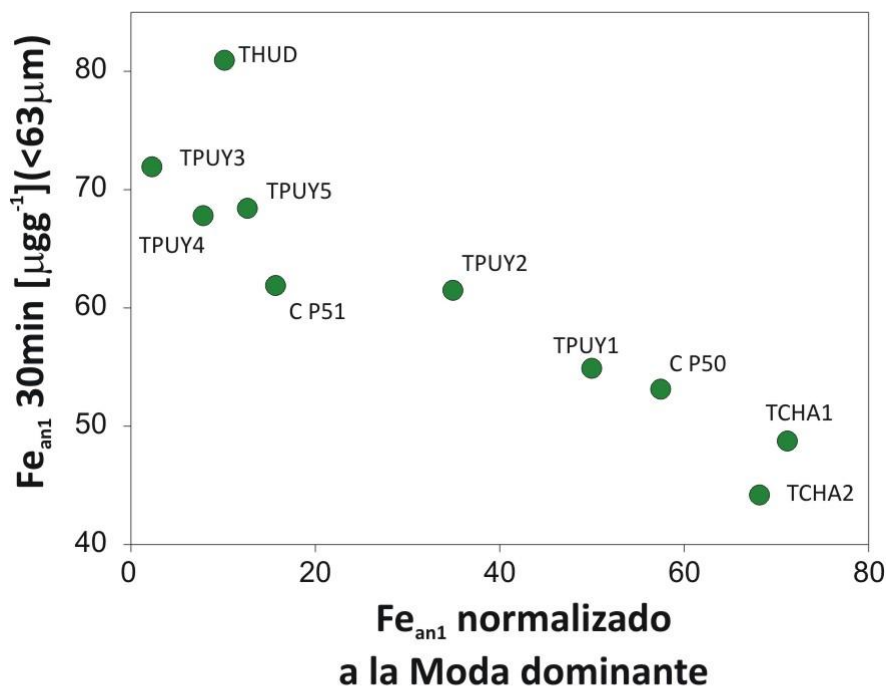


Figura 5.7: Relación entre la velocidad de liberación expresado como % de Fe liberado a los 30 minutos y el Fe liberado normalizado a la Moda dominante. Ambos en HNO_3 1% (FC).

5.2.3 Disolución de Fe utilizando agua de mar

Como se mencionó previamente (ver Capítulo 1), los cambios en la solubilidad del Fe en agua de mar (Fe_{am}) son controlados por una serie de interacciones complejas que se dan tanto en la atmósfera baja como en la superficie del océano. Una de las características más importantes que tiene el agua de mar es la capacidad por parte de ciertos organismos que viven en ella de generar compuestos orgánicos que complejan el Fe y lo mantienen en solución (Gledhill y Van Den Berg, 1994; Rue y Bruland, 1995; Croot y Johansson, 2000). El Fe (III) disuelto es eliminado de la columna de agua por adsorción a partículas, pero se estima que hasta un 99% del mismo (e.g., <0.4 μm) puede estar unido a ligandos formando fuertes complejos y manteniéndolo en solución (Gledhill y Van Den Berg, 1994; Rue y Bruland, 1995; Wu y Luther, 1995). Esta

capacidad particular del agua de mar de evitar la precipitación del Fe mediante complejos en solución podría ser la causa por la cual se encuentran generalmente valores bajos de solubilidad de Fe en solución. De acuerdo a esto, los experimentos llevados a cabo en nuestras muestras indican valores de Fe_{am} entre 3,6 y 32 μg de Fe por gramo de muestra (Tabla 4.18). Estos valores son del mismo orden de magnitud que lo encontrados en agua desionizada.

Las cenizas volcánicas al entrar en contacto con agua de mar tienen dos mecanismos principales para movilizar Fe en forma soluble. Por un lado, a partir de la disolución de sales que contienen Fe y que se encuentran recubriendo la superficie de las partículas de cenizas. Por otro lado y en forma parcial, a partir de la disolución de vidrios de silicatos y los componentes minerales de silicatos y no-silicatos de la cenizas volcánicas (e.g., fragmentos de vidrios, minerales ígneos y no ígneos, minerales cristalinos secundarios formados a través procesos hidrotermales antes de la erupción)(Duggen et al., 2010).

En particular en la Figura 5.8 se observa que la muestra del Hudson en agua de mar libera una cantidad de Fe considerablemente menor en relación a lo liberado cuando es puesta en contacto con agua desionizada.

La capacidad de ataque del HF fue resaltada por varios autores quienes indicaron que la velocidad de disolución de vidrio de silicato en fase acuosa se puede describir razonablemente en términos de pH y del contenido de aluminio y que la presencia de fluoruro en el sistema (altos en el Hudson) puede aumentar dramáticamente las tasas de disolución de vidrio (Wolff Boenisch et al., 2004; Flaathen et al., 2008).

Por otro lado, varios autores observaron que en agua de mar la disolución de vidrio es un proceso relativamente lento y que la rápida liberación de Fe observada en experimentos geoquímicos se puede explicar mejor considerando la disolución de las sales que contienen Fe y que se encuentran en la superficie de las cenizas volcánicas (Duggen et al., 2007; Jones y Gislason, 2008; Olgun et al., 2011). Es probable que el pH básico y la capacidad amortiguadora del agua de mar disminuyan el poder de ataque de los ácidos condensados en la superficie de las partículas (e.g., HF). Esto podría explicar por qué, en agua de mar, la superficie de los vidrios y minerales no es atacada como para liberar el Fe que contiene. Basándonos en lo dicho anteriormente, se podría

considerar el hecho que la baja cantidad de Fe liberado en las cenizas del volcán Hudson estaría asociada al alto contenido de fase vítrea que posee y que el Fe liberado provendría de sales presentes en la superficie de las cenizas.

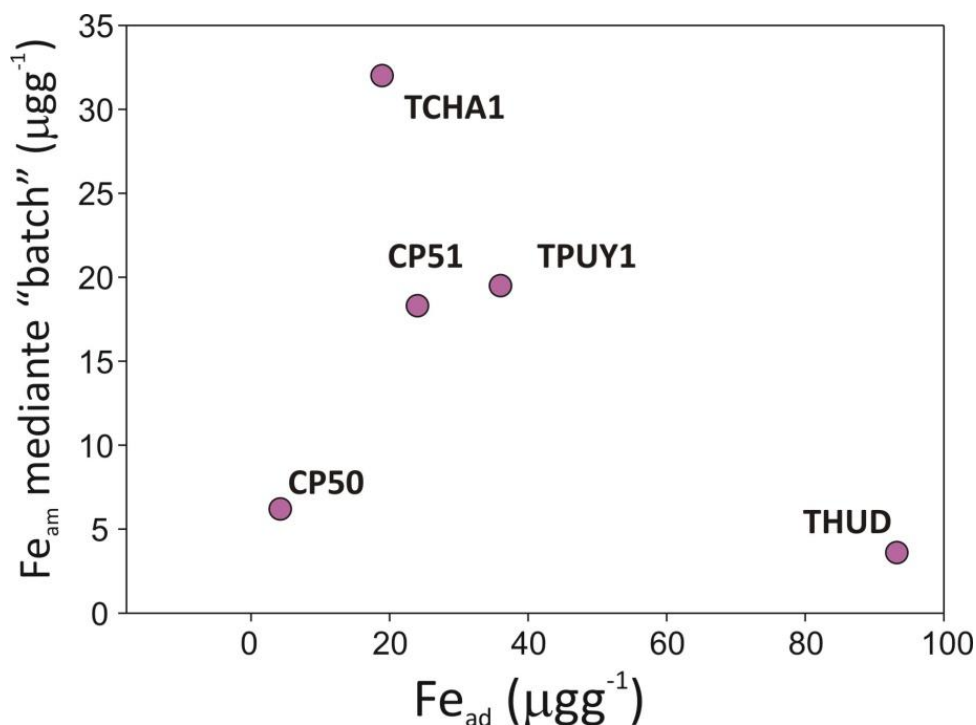


Figura 5.8: Relación entre el Fe liberado en agua de mar mediante "batch" con respecto al Fe liberado en agua desionizada mediante FC, para las muestras de cenizas volcánicas.

Por otro lado y al igual que lo encontrado por Olgun et al. (2011), las cenizas del Chaitén liberan una mayor cantidad relativa de Fe en agua de mar, indicando que el aumento de la superficie específica y la mineralogía de este tipo de cenizas propician este comportamiento. Además, esta alta tasa de liberación de Fe se encontraría asociada en gran medida al importante contenido de sales ricas en Fe (e.g., $FeCl_2$ y FeF_2) encontrado en la superficie de estas cenizas (Durant et al., 2012).

Al igual que lo observado en las experiencias en B.C.R.s y en flujo continuo (FC), las cenizas del volcán Puyehue se ubican a valores intermedios de liberación de Fe entre los dos tipos de cenizas volcánicas arriba mencionadas. Esto estaría en relación directa con la composición física-química y mineralógica intermedia que muestran las cenizas del Puyehue en relación a las del Hudson y Chaitén.

5.3 Control de la disolución de Fe en sedimentos superficiales patagónicos

5.3.1 El contenido total de Fe en sedimentos superficiales y su influencia sobre el índice de solubilidad del mismo

En esta sección se evalúa la posible relación entre el total de Fe liberado mediante FC y el contenido de Fe total (Fe_t) de las muestras.

El contenido de Fe total en diferentes tipos de rocas es variable hasta en un orden de magnitud (Kabata-Pendias y Pendias, 1984) y el contenido de Fe en el polvo atmosférico podría en algunos casos reflejar esta variabilidad. La mineralogía del suelo también varía significativamente en la fracción no cuarzítica de los sedimentos (Claquin et al., 1999), pudiendo afectar la cantidad de Fe contenida en suelos. Sin embargo, la variabilidad de la concentración de Fe en el polvo atmosférico es menos pronunciada de lo que se esperaba por las características arriba mencionadas (Mahowald et al., 2005) y por lo tanto los modelos geoquímicos de disponibilidad de Fe en general supone un contenido de Fe de 3,5 wt% (Duce y Tindale, 1991).

Como una primera aproximación para entender las variables que podrían controlar la liberación de Fe en sedimentos en distintas condiciones de lixiviación, en la Tabla 4.16 y 4.17 y en la Figura 4.20, se muestran los porcentajes de Fe liberado en cada etapa de lixiviado en flujo continuo (fracciones $<63 \mu\text{m}$ y $<11 \mu\text{m}$) en relación al contenido de Fe_t de las muestras.

Realizando un análisis global sobre el conjunto de las muestras de sedimentos superficiales, para cada fracción granulométrica se puede observar que no existe una relación directa entre el Fe_{ad} y el contenido de Fe_t (Figura 4.20 A y D). En el caso del Fe_{an1} (Figura 4.20 B y E) y HNO_3 10% (Fe_{an2}) (Figura 4.20 C y F) (ver sección 4.7), se observa que aunque la cantidad de Fe liberado en este medio aumenta 2 órdenes de magnitud en relación a la cantidad de Fe liberado en agua desionizada, la relación entre el Fe liberado en cada etapa y el Fe_t no presentan relación directa alguna. Sin embargo, se pueden distinguir agrupamientos de las muestras por zona independientemente de la fracción analizada y del medio lixivante utilizado, mostrando que la extracción de Fe responde a las características particulares de cada

muestra en función del tipo de mineralogía y/o grado de meteorización al que fue sometida.

Los datos obtenidos serán comparados con datos similares obtenidos en estudios que utilizaron muestras sedimentarias sin contaminación antropogénica (e.g., Spokes et al., 1994; Spokes y Jickells, 1995; Desboeufs et al., 1999, 2001; Mackie et al., 2006; Z. Shi et al., 2011).

5.3.1.1 Fe liberado en agua desionizada respecto al Fe total de las muestras

Los valores de la relación Fe_{ad}/Fe_t en los sedimentos superficiales oscilaron entre 0,01-0,2%, en concordancia con el valor de $\sim 0,06\%$ encontrado por Desboeufs et al. (2001) en sedimentos loésicos (e.g., tomado como material precursor de polvo atmosférico/aerosoles Saharianos). También son similares a los valores de Fe liberado de polvo atmosférico provenientes del Sahara (i.e., en el orden de $<0,1\%$) (e.g., donde se utilizaron condiciones con relaciones de masa/agua desionizada muy baja de $\sim 5 \text{ mg L}^{-1}$ durante 2 hs y pH relativamente alto entre 3,8 – 5,3) (Desboeufs et al., 1999). Cabe destacar que la mayoría de los autores que utilizaron este medio de lixiviación y obtuvieron valores superiores de esta relación atribuyeron estos resultados a contribuciones antropogénicas (e.g., Sedwick et al., 2007; Sholkovitz et al., 2012; Srinivas et al., 2012)

5.3.1.2 Fe liberado en HNO₃ 1% respecto al Fe total de las muestras

Los valores de la relación Fe_{an1}/Fe_t en las muestras de sedimentos superficiales oscilaron entre 0,8 y 21%, donde solo una muestra supera el 10% de esta relación (i.e., SAB1), de manera similar a lo sucedido para Fe_{ad} donde también se separa del resto de las muestras estudiadas (ver Tabla 4.16 y Figura 4.20). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Mackie et al. (2006) quienes encuentran en muestras de sedimentos superficiales de Australia un promedio de entre 20 a 25% del Fe disuelto respecto al Fe total luego de la extracción con soluciones de H₂SO₄ ajustadas a pH <3. Este alto porcentaje podría estar asociado a una prolongada duración (400 hs) de la extracciones realizadas por Mackie et al. (2006) ya que utilizando tiempos más cortos de reacción (~ 100 hs) determinaron una liberación de Fe entre un 2% y 5% para soluciones con pH entre 1,8 y 2,3 respectivamente. En nuestros experimentos no

usamos tiempos de reacción tan prolongados debido a que no es común encontrar polvo atmosférico que permanezca tanto tiempo suspendido en la atmósfera (ver sección 4).

Por su lado Shi et al. (2011), evaluaron 10 muestras de sedimento superficial de zonas fuentes de polvo atmosférico del Norte de África, simularon condiciones atmosféricas con ácido sulfúrico a pH 2 durante 3 días y observaron rangos de solubilidad de Fe entre 0,7 y 17,3%. Se debe tener en cuenta que los filtros utilizados en estas experiencias fueron de tamaño de poro de 0,2 μm , por lo que el porcentaje de Fe determinado de esta manera representa un corte en la fracción disuelta en la que se puede encontrar el Fe y subestimaría los valores definidos como Fe disponible (i.e., soluble y coloidal, véase sección 1.3). Adicionalmente, los resultados sobre polvo atmosférico provenientes del Sahara mostraron que en estos materiales se alcanzan altas solubilidades de hierro a pH entre 1 y 2 (típico del pH del agua en nubes) liberando ~5% del Fe total (Spokes et al., 1994; Spokes y Jickells, 1995).

Por lo tanto al comparar las relaciones $\text{Fe}_{\text{an1}}/\text{Fe}_t$ con $\text{Fe}_{\text{ad}}/\text{Fe}_t$ (Figura 4.20B) se evidencia un incremento en dos órdenes de magnitud (promedio de 3% para $\text{Fe}_{\text{an1}}/\text{Fe}_t$ y 0,06% para $\text{Fe}_{\text{ad}}/\text{Fe}_t$) de la liberación del Fe al disminuir el pH. Cabe destacar que este valor promedio se calculó separando la muestra del Altiplano Boliviano (e.g., SAB1, 20.9 % para $\text{Fe}_{\text{an1}}/\text{Fe}_t$) que libera aproximadamente un orden de magnitud más que el promedio obtenido para las otras muestras. Estos resultados concuerdan con experimentos previos que han utilizado un amplio rango de pH para el estudio de la solubilidad de Fe (e.i., Desboeufs et al., 2001; Mackie et al., 2006; Shi et al., 2011b). Estos experimentos mostraron una fuerte y clara relación en el potencial de solubilización del Fe proveniente de sedimentos con la disminución del pH (e.g., Spokes et al., 1994; Spokes y Jickells, 1995; Desboeufs et al., 1999; Mackie et al., 2006). Además, como es de esperar, varios estudios en los que se emplearon soluciones ácidas fuertes en “bach” (Zhuang et al., 1992; Zhu et al., 1997; Witt et al., 2006, 2010; Cwiertny et al., 2008), encontraron valores de Fe soluble significativamente más altos que los valores reportados por otros grupos que han utilizado soluciones de lixiviación menos ácidas.

Como fue mencionado, ambas etapas del método de flujo continuo (agua desionizada + HNO_3 1%) representarían el Fe potencialmente libre en condiciones

naturales. Al comparar nuestros datos con experimentos realizados sobre muestras similares que representan sectores fuentes de polvo atmosférico del Sahara, Lafon et al., (2006) empleando ditionita como reactivo para determinar el Fe liberable, obtuvieron mayores proporciones de Fe. Sin embargo, el empleo de este reactivo promueve la extracción de óxidos de Fe (e.g., hematita) a partir de condiciones no naturales de extrema reducción. En nuestro caso y por el tiempo de extracción fijado para nuestros experimentos (2 hs), podemos decir que las soluciones de ácido nítrico no son suficientemente fuertes para disolver totalmente óxidos como por ejemplo la hematita. Esto último se puede corroborar con los resultados obtenidos por Vázquez, (2007) por medio del tratamiento con ditionita de una muestra del volcán Hudson (THUD). Aquí, se puede ver que mediante esta técnica la cantidad de Fe extraído fue de 2% similar a lo encontrado para la misma muestra en este trabajo. Probablemente, esta coincidencia se deba a la ausencia de hematita en cenizas volcánicas (ver capítulo 4). Esto estaría de acuerdo con Journet et al. (2008) en relación a que la hematita es liberada débilmente en condiciones ácidas y que teniendo en cuenta su escasa presencia y baja disolución en muestras de sedimentos superficiales, este mineral podría aportar muy poco al total de Fe lixiviado (~0,5%).

5.3.1.3 Fe liberado en HNO₃ 10% respecto al Fe total de las muestras

Siguiendo con el análisis entre el Fe liberado y el Fe total de las muestras, en la Tabla 4.16 se observa que el Fe extraído con HNO₃ 10% (Fe_{an2}) en muestras de sedimentos superficiales varía entre ~660 (e.g., SAB3) y 4300 µgg⁻¹ (e.g., SAB1). No se encontró en la bibliografía autores que analizaran el Fe_{an2} luego de extracciones previas de este elemento en medios menos agresivos. Sin embargo, Desboeufs et al. (2001), realizaron experimentos simulando condiciones atmosféricas (e.g., usando una solución ácida a pH 0,5) sobre muestras de loess y obtuvieron liberaciones de Fe de ~28% en relación al total de Fe contenido en la muestra. La suma de los valores de Fe liberado en las tres etapas de flujo continuo de nuestros experimentos se aproximan a los valores obtenidos por los autores arriba mencionados. Esto se puede ver en la Figura 5.9 para la fracción <63 µm. Ahí se observa que las muestras del Altiplano liberan en la sumatoria de las tres etapas en flujo continuo (ad+ an1 + an2) en promedio ~ 20% y las muestras de La Puna contienen los valores mínimos con un

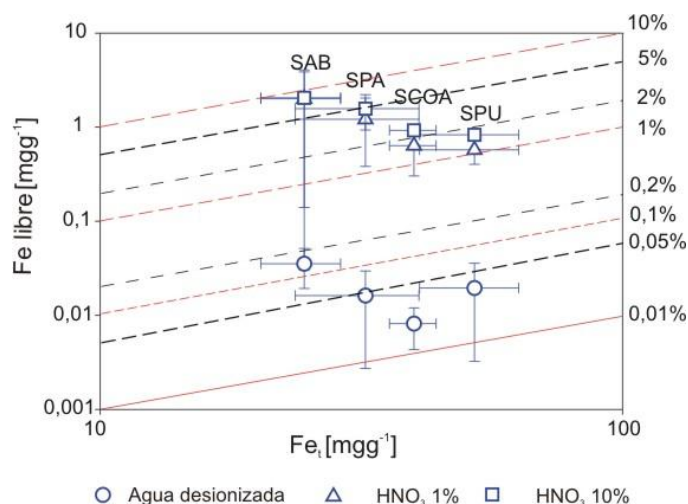


Figura 5.9: Comparación entre el Fe extraído en sedimentos superficiales para las fracciones $<63 \mu\text{m}$ en los diferentes medios de extracción (a.d., HNO_3 1 y 10%) y el promedio por zonas geográficas del contenido de Fe total. Las barras representan los desvíos estándares. Las muestras de cada zona (SAB, SPU, SGOA y SPA) se encuentran en línea con su sigla.

lixiviación de HCl , HNO_3 y H_2SO_4) aplicado a muestras de desierto y de suelos loessicos de África y Asia, reportaron valores inusualmente altos de Fe soluble (4-16%). Claramente, tales condiciones de lixiviación ácida promueven la solubilidad de

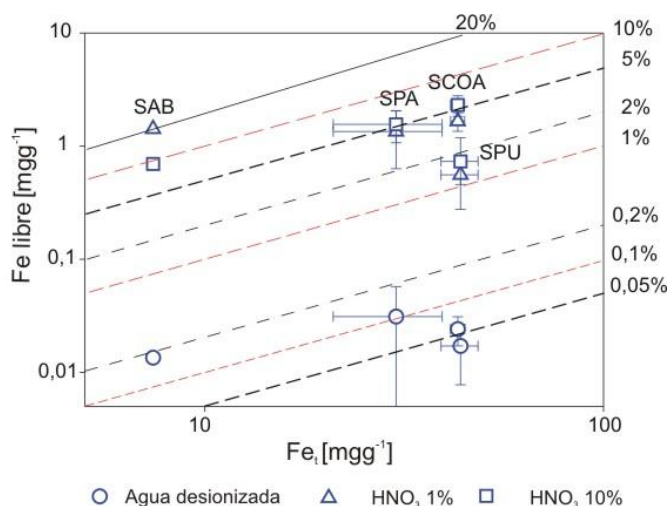


Figura 5.10: Comparación entre el Fe extraído en sedimentos superficiales para las fracciones $<11 \mu\text{m}$ en los diferentes medios de extracción (a.d., HNO_3 1 y 10%) y el promedio por zonas geográficas del contenido de Fe total. Las barras representan los desvíos estándares. Las muestras de cada zona (SAB, SPU, SGOA y SPA) se encuentran en línea con su sigla.

promedio de $\sim 3\%$. Para el caso de la fracción más fina ($<11 \mu\text{m}$), en la Figura 5.10 se observa que las muestras del Altiplano liberan en la sumatoria de las tres etapas en flujo continuo $\sim 30\%$. Las muestras de la Patagonia y el centro-oeste Argentino lo hacen en promedio de $\sim 10\%$ y las muestras de La Puna en un $\sim 3\%$ del Fe total. Por ejemplo, Cwiertny et al. (2008) a través de un método de lixiviación "batch" (a $\text{pH} \sim 1$ y usando soluciones de

apreciables cantidades de Fe ubicadas en los retículos cristalinos de minerales de arcilla (fase residual)(Ganor et al., 1995; Köhler et al., 2003; Amram y Ganor, 2005).

Cuando relacionamos los promedios de Fe liberado en las diferentes etapas de flujo continuo con los promedios zonales del contenido de Fe_t en las muestras (Figura 5.9) encontramos que hay una relación inversamente

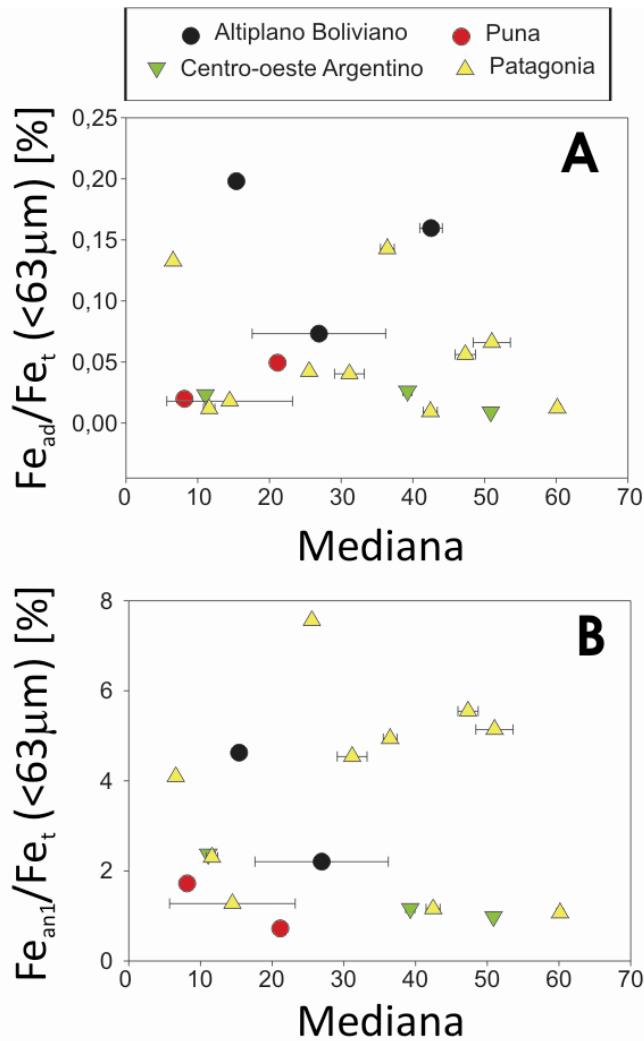
proporcional entre estas variables. Esto visiblemente estaría indicando que el contenido de Fe_t en las muestras de sedimentos superficiales no es un factor determinante que explique la porción de Fe_{an2} , como fué sugerido también por Cwiertny et al. (2008). Se supone de esta manera que dicho comportamiento es dominado por las características propias de las muestras de cada zona más que por una dependencia inversa del contenido de hierro. Un comportamiento similar se observa en la fracción $<11\mu m$ (Figura 5.10)

5.3.2 El tamaño de grano de los sedimentos y su control sobre la liberación de Fe disponible

Varios estudios previos han examinado la solubilidad de Fe en función del tamaño de partícula que caracteriza a los sedimentos (Siefert et al., 1999; Johansen et al., 2000; Johansen y Hoffmann, 2003; Chen y Siefert, 2004; Hand et al., 2004; Buck et al., 2009; Ooki et al., 2009). En general, en una masa de aire en movimiento que transporta polvo atmosférico se irá produciendo una selección de partículas a medida que avanza, enriqueciéndose en materiales finos y empobreciéndose de partículas más grandes que serán eliminadas preferentemente por gravedad (e.g., Baker y Jickells, 2006). Este proceso da como resultado un aumento en la superficie específica del polvo atmosférico que permanece en suspensión (menor tamaño de partícula) y por lo tanto la superficie de las partículas podrían enriquecerse en metales potencialmente susceptibles a ser movilizados. Por otro lado, los estudios realizados sobre polvo atmosférico generado artificialmente mediante abrasión eólica simulada (i.e., a partir de suelos de zonas fuente de polvo atmosférico en Australia), encontraron poca variabilidad en la cantidad total de Fe fácilmente liberado a partir de la muestra total (500-200 μm) y la cantidad liberada de la suma de las fracciones fina y gruesa (producidas en una cámara de abrasión). Se encontró una tendencia general a una mayor concentración de Fe liberado en las fracciones más finas de los sedimentos (Mackie et al., 2006). Esto sugiere que la cantidad de Fe fácilmente liberado de los sedimentos podría estar asociado a propiedades intrínsecas de los suelos y no al proceso de abrasión en sí mismo.

Recordemos que en este trabajo para proceder con los experimentos en flujo continuo, las muestras de sedimentos superficiales fueron tamizadas obteniéndose

dos fracciones (<63 μm y <11 μm). Debe tenerse en cuenta que en la fracción <63 μm obtenida mediante tamizado, también está contenida la fracción <11 μm . Esto de



alguna forma dificulta la capacidad de discernir posibles diferencias en las causas que gobiernan la liberación de Fe de ambas fracciones de los sedimentos.

En la Figura 5.11A y B, se observa una débil dependencia inversa entre la relación $\text{Fe}_{\text{ad}}/\text{Fe}_t$ y el tamaño de partículas (representado por la Mediana). Este tipo de tendencia es más evidente cuando se analizan las muestras de la Patagonia por separado. Esta relación podría indicar que Fe_{ad} sería solubilizado preferentemente de sales solubles asociadas a partículas finas (mayor superficie específica). Para el caso de la relación entre $\text{Fe}_{\text{an1}}/\text{Fe}_t$ y la Mediana, estas

dos variables no muestran ninguna interdependencia entre si.

Recientemente, Shi et al. (2011c) midieron la fracción de Fe soluble (FFS) y la compararon con la distribución del tamaño en el polvo atmosférico de dos muestras de suelo recogidas en el desierto del Sahara. Sus resultados mostraron que la FFS en las muestras generalmente se incrementa con una disminución del tamaño de grano. Estos investigadores observaron que incluso los máximos valores de FFS obtenidos en la fracción más fina de los sedimentos (e.g., 0,18-0,32 μm) eran de <1%, siendo aún

menor que la mayoría de los valores medidos en las muestras de aerosoles informadas por otros autores (i.e., Chen y Siefert, 2004; Baker y Jickells, 2006). En nuestras muestras de sedimentos superficiales, los valores de Fe_{ps} en la fracción más fina ($<11\mu m$) fueron en promedio de 3,8%, exceptuando la muestra SAB1. Este valor es

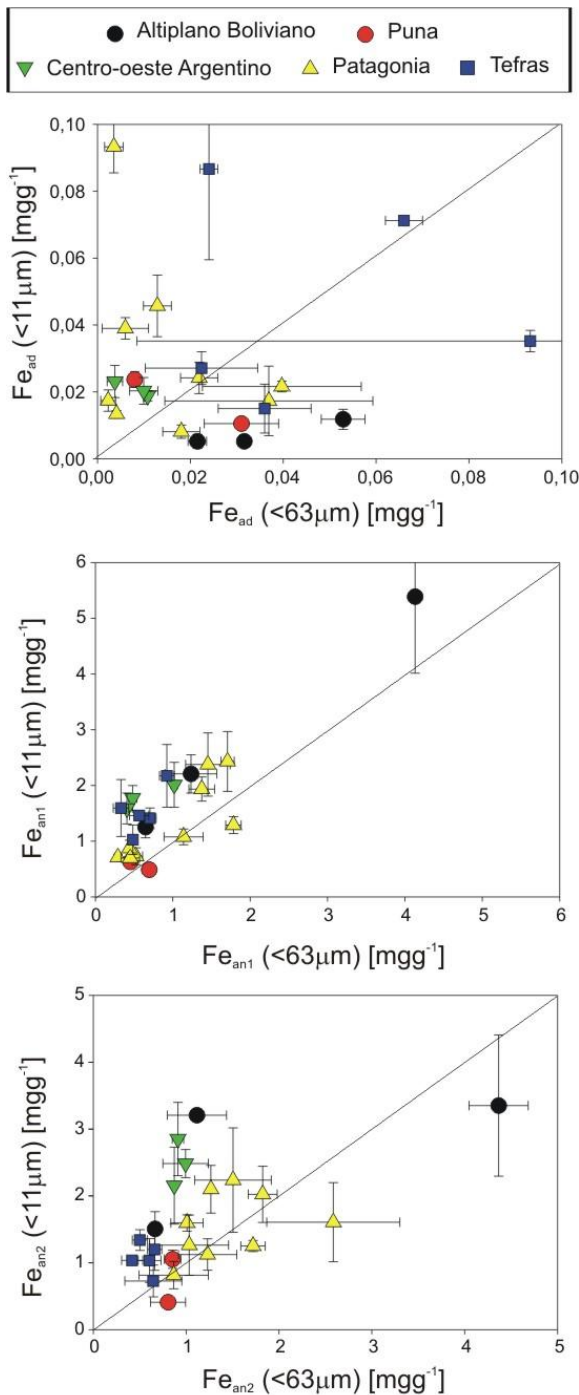


Figura 5.12: Relación entre el Fe liberado en las fracciones $<11\mu m$ y $<63\mu m$ en las distintas etapas de flujo continuo A) agua desionizada; B) HNO_3 1 y C) HNO_3 10%). Las barras indican la desviación estándar para un $n=3$.

comparable al 3% obtenido para la fracción $<63\mu m$. Estos resultados indicarían que la dependencia de la liberación de Fe con el tamaño de partícula de los sedimentos solo podría explicar una pequeña parte de la variabilidad.

Con la intención de poder visualizar mejor la influencia del tamaño de partícula, se realizaron los mismos análisis de extracción en flujo continuo en la fracción $<11\mu m$ de los sedimentos superficiales. Se puede observar que no existe una tendencia definida entre el Fe_{ad} liberado en la fracción $<63\mu m$ y el obtenido en la fracción $<11\mu m$ (Figura 5.12A). Esta figura muestra que aproximadamente la mitad de las muestras liberan mayor cantidad de Fe en la fracción $<11\mu m$ y la otra mitad lo hace en la fracción $<63\mu m$. Esto sugiere que posiblemente la disolución de Fe en agua desionizada no depende únicamente del tamaño de partícula de los sedimentos. Esto concuerda con Buck et al. (2010), quienes analizando la disolución de Fe

con agua desionizada en contacto con polvo atmosférico (a partir de la observación de 9 rangos de tamaño de partícula), no encontraron una clara tendencia de mayor liberación de Fe con disminución del tamaño de granos.

De acuerdo con un incremento en la superficie específica de los sedimentos, las Figuras 5.12B y C muestran que en la mayoría de los casos el Fe en contacto con soluciones más ácidas es liberado mayoritariamente de la fracción < 11 μ m. Un análisis más detallado de estas figuras muestra que existe una cierta relación zonal entre las variables analizadas. Como se observa en la Figura 5.12A, las muestras del Altiplano liberaron hasta 4 veces más Fe_{ad} en la fracción más gruesa. Esta tendencia se invierte cuando se observa la liberación de Fe en medio ácido (HNO₃ 1 y 10%), indicando que hay un aumento de entre 28 y 7% respectivamente en la fracción más fina. Por el contrario, las muestras de La Puna no muestran una clara diferencia en la liberación de Fe entre las dos fracciones.

A partir de los análisis de componentes principales (ACP), se observó que las muestras del centro-oeste Argentino se agrupan diferencialmente por su alto contenido de cuarzo en la fracción <63 μ m. Por otro lado, también se observó que las fracciones más finas de estos sedimentos tienen los más altos contenidos de arcillas (ver tabla 4.3 a 4.5). Esto podría explicar lo observado en las Figuras 5.12A, B y C, donde las muestras del centro-oeste Argentino muestran incrementos del Fe liberado (3 veces) a favor de la fracción más fina.

Asimismo, las muestras de la Patagonia liberaron también más Fe en la fracción < 11 μ m, mostrando el doble de extracción de Fe en agua desionizada y solo un 11% más en HNO₃ 1%. No se observan diferencias cuando la extracción se hace con HNO₃ 10%. Esto podría deberse a la ausencia de un enriquecimiento neto en el contenido de minerales de arcillas en la fracción más fina de estos sedimentos (ver sección 4.2).

Numerosas muestras contienen alta proporción de partículas por debajo de la fracción <11 μ m (e.g., SPU5, SCOA9 y SPA14, contienen más del 50%)(véase Figura 4.4). Esta situación complica el intento de diferenciar el potencial de liberación de ambas fracciones, ya que es probable que la cantidad de Fe liberado es sobreestimada en muestras con alto porcentaje de partículas <11 μ m. Por lo tanto, para evitar esto se recurrió a una corrección calculándose el porcentaje de Fe que lixiviaría solo la fracción entre 63 μ m y 11 μ m (e.g., >11 y <63 μ m)(ver Anexo VII).

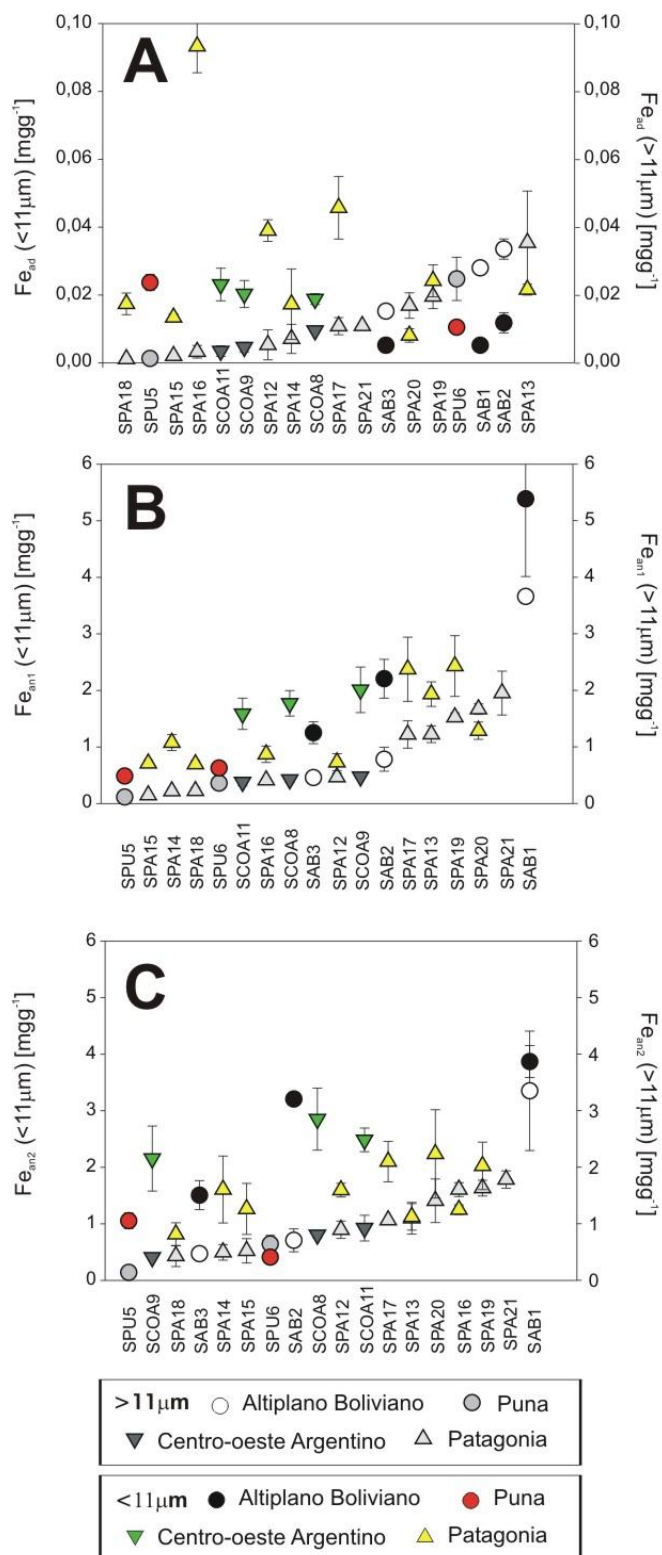


Figura 5.13: Muestras ordenadas según orden creciente en el valor de Fe liberado en la fracción $>11\mu m$ (puntos en escala de grises) y liberación de Fe en los distintos medios, en la fracción $<11\mu m$ (puntos en color).

La Figura 5.13 muestra en dos ejes de ordenadas la estimación de liberación de Fe en la fracción $>11\mu m$ (calculada) y la fracción $<11\mu m$ (medida). Así, se observa que en agua desionizada el 65% de las muestras liberan mayor proporción de Fe en la fracción $<11\mu m$. Además, se destaca que las muestras representativas del Altiplano son las que liberan Fe en mayor proporción en la fracción más gruesa ($> 11\mu m$). También se destaca que la fracción fina de la muestra SPA16 (lago seco) tiene la mayor diferencia en la liberación del Fe_{ad} con respecto a la fracción más gruesa. Esta muestra es justamente en la que se detectó la mayor cantidad de minerales de calcita (véase sección 4.2). Esto sugiere la existencia de fases de minerales secundarios que contienen Fe en la superficie que son fácilmente solubles (e.g., calcita u otros minerales carbonáticos de ambientes lacustres depositados).

En el caso de las lixiviaciones en HNO₃ 1 y 10%, el 94 y 88% de las muestras respectivamente, liberan mayor proporción de Fe en la fracción menor (<11 μm). Las

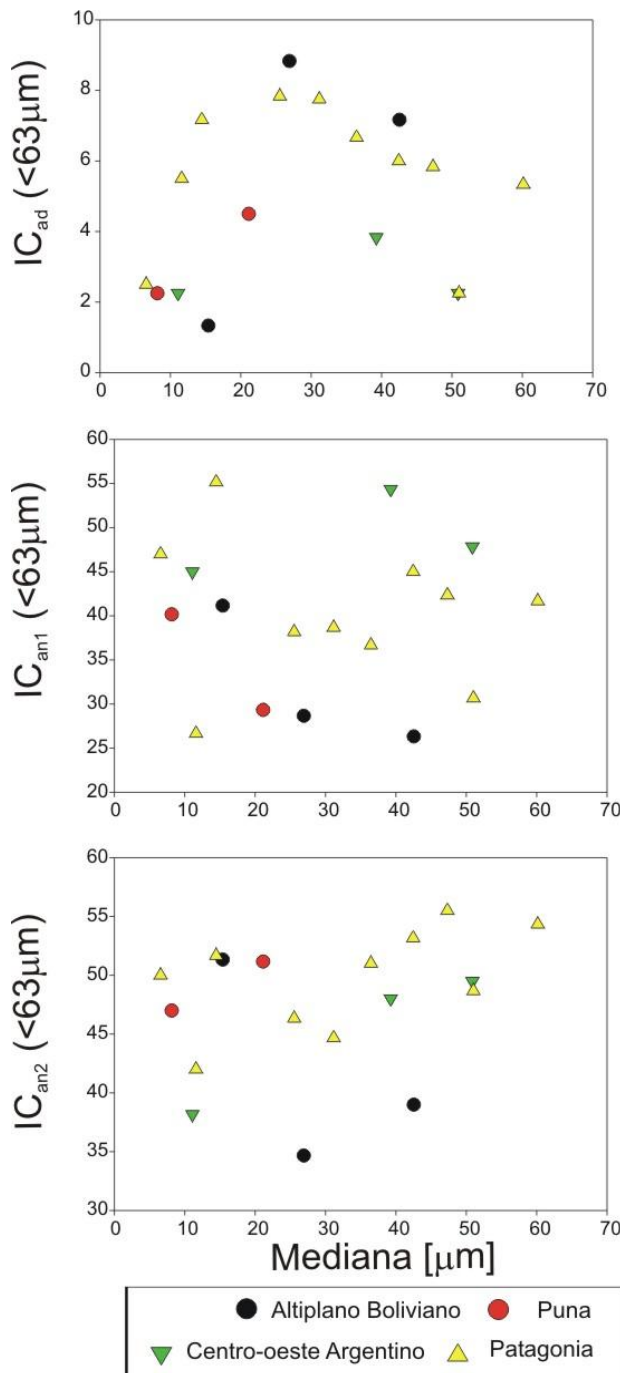


Figura 5.14: Índice de velocidad de liberación de Fe (IC) de la fracción <63μm en relación al tamaño granulométrico expresado en Mediana [μm]. Las muestras se dividen con respecto a la zona de proveniencia. A) Agua desionizada, B) HNO₃ 1%, C) HNO₃ 10%

muestras que liberan iguales cantidades de Fe_{an1} y Fe_{an2} en ambas fracciones, también son las que presentan altos porcentajes de Fe_{ps}/Fe_t y que contienen gran proporción de carbonatos (e.g., SPA20 y SPA16). Esto sugiere un posible control del pH por parte de carbonatos en la solución lixivante (Ito y Feng, 2010). Finalmente, se observa un incremento del 80% en la cantidad de Fe liberado en cada una de las primeras 2 etapas de FC en la fracción fina (<11 μm) respecto al Fe liberado entre 63 y 11 μm (ver Anexo VII).

La Figura 5.14, sugiere que de manera general, no existe una clara relación entre la Mediana de los sedimentos con la velocidad de liberación del Fe. Sin embargo, en la Figura 5.14C se puede observar que en muestras de la Patagonia y el centro-oeste Argentino, a medida que los valores de Mediana de los sedimentos son más pequeños tienden a liberar más rápidamente el Fe en solución en HNO₃ 10%. En

forma notable, el grupo de muestras que tienen menores velocidades de liberación de Fe en los tres pasos del flujo continuo, contienen los mayores porcentajes de

carbonatos. Esta característica particular podría tener un efecto significativo sobre la velocidad de liberación del Fe, posiblemente al modificar el pH del medio (Ito y Feng, 2010).

5.3.3 La composición mineralógica de los sedimentos superficiales y su influencia sobre la liberación de Fe.

Como se comentó previamente, un factor particularmente importante en el control de la cantidad de Fe disuelto durante el transporte atmosférico es la mineralogía original del polvo atmosférico. Schroth et al. (2009), mostraron que la fracción de Fe soluble en polvo atmosférico usando agua desionizada (e.g., predominio de Fe (III), principalmente asociados a minerales pedogénicos como ferrihidrita, goethita y hematita), es menor que en suelo glacial (e.g., predominio de Fe (II) principalmente en hornblenda y biotita con minerales secundarios como ferrihidrita y arcillas) y que en cenizas productos de la quema de combustible fósiles (e.g., predominio de Fe (III) derivado mayoritariamente de sales de sulfato férrico). Además, Cwiertny et al. (2008) encontraron una amplia diferencia en la fracción de Fe soluble en muestras precursoras de polvo atmosférico de varios desiertos del mundo. Estos resultados sugieren que la composición mineralógica (e.g., presencia o ausencia de óxidos férricos) en el polvo atmosférico tiene un impacto importante en la solubilidad del Fe (e.g., altos contenidos de óxido férrico promueven bajas disoluciones).

Como se observó previamente (sección 5.2.1), al aplicar análisis de componentes principales (ACP) en sedimentos superficiales se dedujo que del total de minerales detectados y semicuantificados mediante DRX, solo algunos podrían tener una relación directa con la liberación del Fe. Así, se pudo identificar que los minerales secundarios (e.g., carbonatos, hematita, yeso y halita), son los que más contribuyen para explicar las cantidades de Fe liberado en algunas de estas muestras. Sin embargo al analizar las distribuciones de las muestras en el ACP (Figura 4.30, 4.31 y 4.32), la mayoría de ellas permanecieron agrupadas, mostrando que en particular no existía una variable que definiera el potencial de liberación de Fe.

Similar a lo observado en las muestras de cenizas volcánicas, la especiación del Fe también juega un papel importante en la variabilidad de su solubilidad en sedimentos superficiales. Al igual que lo encontrado por otros autores (e.g., Cwiertny

et al., 2008; Trapp et al., 2010), nuestros resultados también muestran una relación directa entre la liberación de Fe_{an1} y un aumento en la proporción $Fe(II)/Fe(III)$. Estos mismos autores a su vez muestran que aumentando el pH de una solución, la relación $Fe(II)/Fe(III)$ también aumenta debido a que la especie férrica es menos soluble.

Específicamente, la Figura 5.15 muestra que existe una correlación entre el aumento del Fe extraído con HNO_3 1% (Fe_{an1}) y agua desionizada (Fe_{ad}) (inserto Figura 5.15) con el aumento de la proporción de especies de $Fe(II)$. Esta correlación es significativa $R^2=0,55$; $p<0,05$ y, si la muestra SAB1 es retirada del análisis la correlación mejora a $R^2=0,94$.

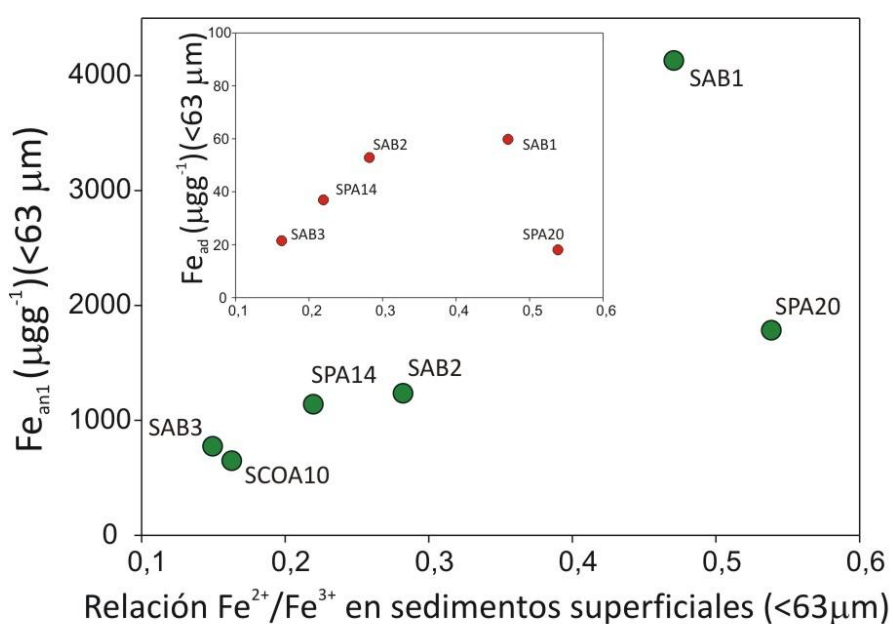


Figura 5.15: Relación entre la liberación de Fe en HNO_3 1% y agua desionizada (inserto) obtenido mediante flujo continuo y las especies de Fe (Fe^{2+}/Fe^{3+}) en muestras de sedimentos superficiales.

Esto es coherente con las características particulares de la muestra SAB1 que, inferidos a partir de la detección de minerales de hematita y magnetita (posiblemente también altos contenidos de ferrihidrita), podría tener proporciones importantes de óxidos de Fe (ver sección 4.6). Esto se encontraría en concordancia con lo visto mediante el ACP (ver sección 4.8.2), donde esta muestra es una de las que se separa del resto en todas las representaciones espaciales de las componentes principales, debido principalmente a su contenido en minerales secundarios (hematita, calcita y halita) asociados con altas liberaciones de Fe_{ad} y Fe_{an1} .

A partir de los análisis Mössbauer, pudimos deducir que gran parte de las fases de Fe encontradas en las muestras de sedimentos superficiales estarían asociadas a

filosilicatos y óxidos de Fe (sección 4.6). Para comprender mejor cuál o cuáles son los minerales que contribuyen preferentemente a la liberación del Fe, la Figura 5.16 muestra la relación entre el porcentaje de minerales encontrado en la fracción <63 μm y el Fe liberado en ambos pasos del método de flujo continuo. Al igual que con las cenizas volcánicas, observamos que este tipo de análisis muestra mejores correlaciones cuando ambos parámetros (e.g., porcentaje de minerales y Fe liberado) son normalizados a un parámetro que define el tamaño de grano de los sedimentos (en este caso la Mediana). La Figura 5.16 indica que de los cuatro minerales mayoritarios encontrados en los sedimentos, los minerales de arcilla son las fases que mejor correlacionan con la cantidad de Fe liberado en cada etapa de lixiviado en flujo continuo. También, se observó que las extracciones de Fe hechas con HNO_3 10%, tienen buena correlación con la cantidad de minerales de arcillas que contienen las muestras.

Por ejemplo, es interesante resaltar que la lixiviación de Fe en HNO_3 10% (no mostrado) indica que la muestra de sedimento superficial obtenida de la parte más septentrional de la Patagonia (e.g., SPA12) presenta la menor relación $\text{Fe}_{\text{ps}}/\text{Fe}_{\text{t}}$ y la muestra SPA14 (lago seco próximo a Trelew), contiene la máxima relación en concordancia con la cantidad de arcillas que contienen (17 y 53% respectivamente).

Como se verá más adelante existen otras características mineralógicas en las muestras de los sectores geográficos eliminadas en estos últimos cálculos que hacen que los minerales de arcilla solos, no correlacionen con el Fe total liberado. Además, otra evidencia que sugieren que las arcillas podrían tener un papel relevante en la liberación del Fe, es que las muestras representativas del centro-oeste Argentino (con casi el doble de arcillas en la fracción fina)(véase sección 4.2) muestran altos valores de liberación de Fe respecto a los sedimentos de la Puna y Patagonia (véase Figura 5.18 sección 5.2.2).

En la Figura 5.16 (gráfico Fe_{an1} vs Arcillas) de las muestras patagónicas la muestra SPA21 libera mayor cantidad de Fe de lo que debería de acuerdo a su relación cantidad de arcilla/mediana. Luego se verá que esta muestra es una de las pocas muestras de la Patagonia que contiene hematita en su fracción fina, y sumado a su posición austral (i.e., mayor capacidad de mantener oxi-hidróxidos de Fe amorfo estables durante más tiempo)(Raiswell, 2011) esto podría provocar esta diferencia.

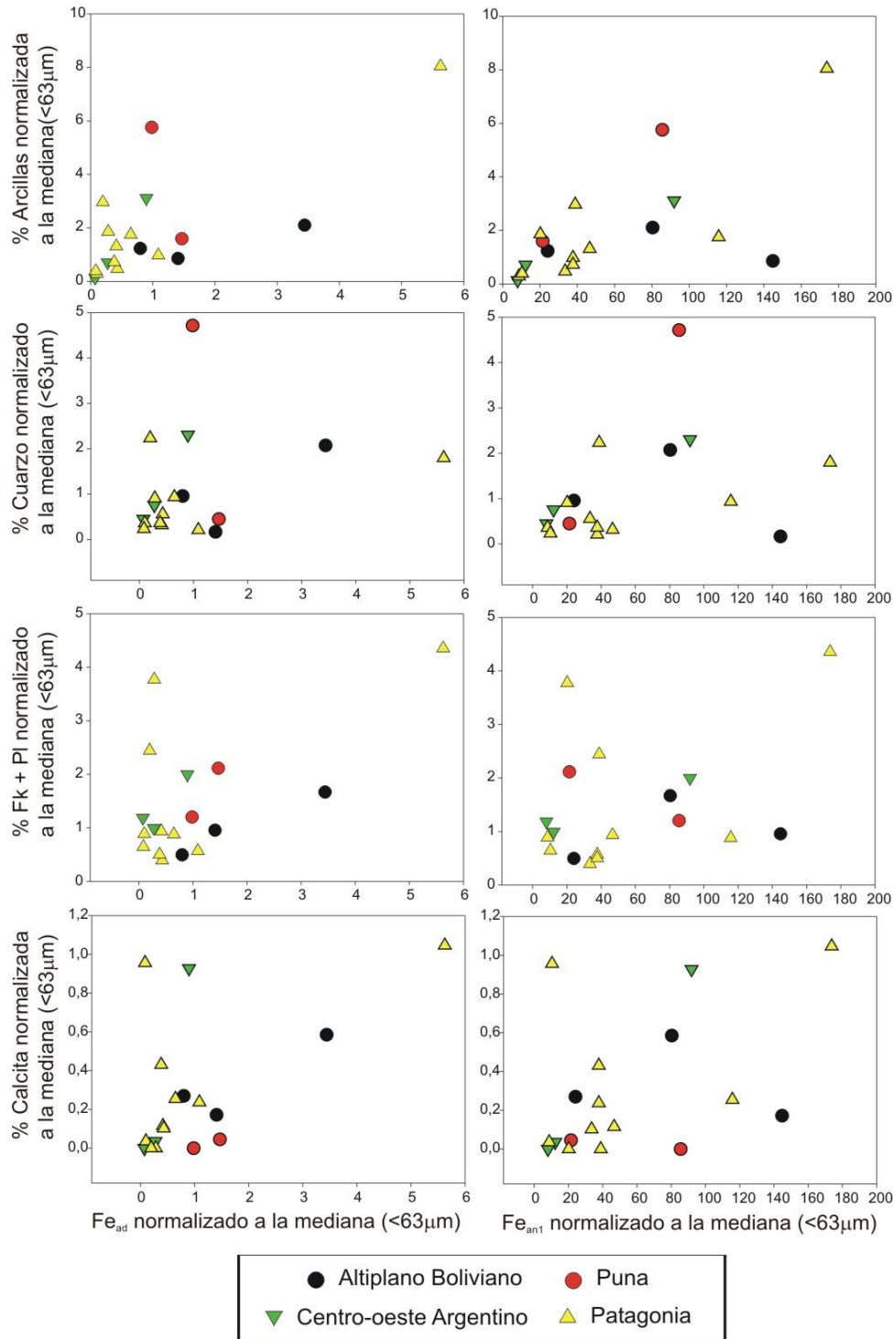


Figura 5.16: Relación entre el porcentaje de minerales y el Fe liberado en las dos primeras etapas del método de flujo continuo en sedimentos superficiales. Ambas variables fueron normalizadas a la mediana.

La Figura 5.17 presenta diagramas en 3 dimensiones que ayudan a mostrar de manera más ilustrativa la interrelación entre la cantidad de Fe liberado en cada etapa del flujo continuo, el tamaño de partícula (representado por la Mediana) y el

porcentaje de minerales de arcillas. En estas figuras se pueden destacar dos aspectos bien diferenciados. Por un lado la conjugación de una baja proporción de arcillas (sector de color azul) y una granulometría gruesa que determinan baja solubilidad de Fe. En comparación, al observar el extremo opuesto se encuentra que para obtener mayor liberación de Fe es necesaria una granulometría fina en concordancia con una alta proporción de arcillas (color anaranjado). Cabe destacar que esto se observa para esta fase mineral en particular y no para el resto de los minerales descriptos.

Como ya se mencionó, al eliminar del análisis las muestras del Altiplano Boliviano y las de La Puna, el comportamiento de las variables consideradas se hace más evidente (Figuras 5.17 A, B y C). Por ejemplo, la superficie de Fe_{ad} (desde el extremo con baja liberación (en azul) hasta el extremo con alta liberación (en

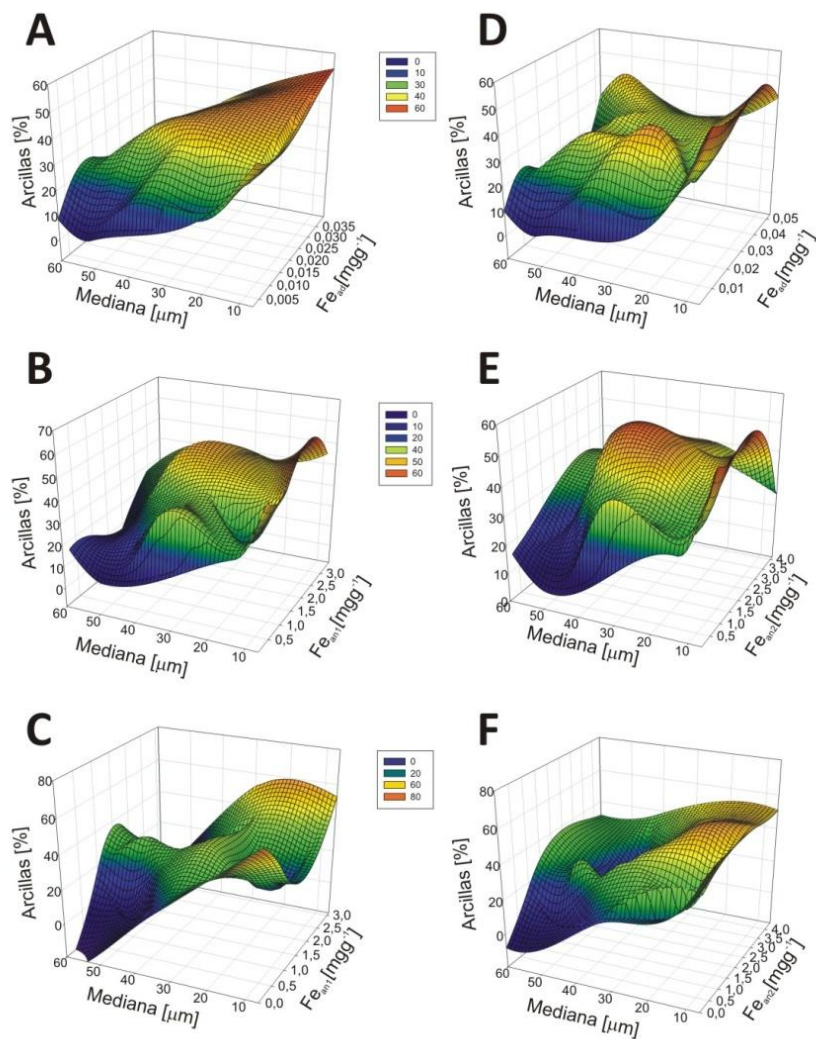


Figura 5.17: Representación 3D de dos variables que explican satisfactoriamente la liberación de Fe en muestras de sedimento superficial. (A, B y C) para todas las muestras y. (D, E y F) eliminando las muestras del Altiplano y la Puna.

anaranjado), muestra que ambas zonas de éstas variables no responden de la misma manera para las muestras del centro-oeste Argentino y la Patagonia. Por lo tanto al intentar identificar las principales fases portadoras del Fe disponible en las muestras de sedimentos superficiales del centro-oeste y la Patagonia observamos que existe una buena correlación entre la cantidad de Fe liberada en ambos medios con el contenido de minerales de arcillas normalizado al tamaño de grano (Figuras 5.16 y 5.17). Estas evidencias concuerdan con las observaciones hechas por Journet et al. (2008). Estos autores al comparar la liberación de Fe (usando soluciones con pH \sim 2) a partir de varios minerales comúnmente encontrado en sedimentos superficiales, observaron que la hematita (e.g., principal mineral empleado en los modelos biogeoquímicos)(e.g., Hand et al., 2004; Meskhidze, 2005; Fan et al., 2006; Luo et al., 2008; Solmon et al., 2009; Ito y Feng, 2010), aporta \sim 0,01 % de Fe liberado. También indicaron que comparativamente, los minerales de arcillas son los que mayor cantidad del Fe liberan en este tipo de experimentos; e.g., illita (1,39%), la mortmorilonita (2,6%), la caolinita (4,26%) o la oligoclasa (5,25%).

Una posibilidad por la cual las muestras del Altiplano y la Puna no tienen una buena correlación entre la liberación de Fe y el porcentaje de arcillas podría deberse al ambiente en el que se formaron estos minerales. Se ha visto que una vez formadas las arcillas, las características climáticas dominantes en una región pueden modificar el destino de las especies de Fe en su matriz. Esto promueve formación de óxidos con diferente grado de cristalización en la superficie de estos minerales (Shi et al., 2011). Además, es reconocido que el Fe puede ser solubilizado de los minerales de arcillas y formar óxidos de Fe en los suelos (McFadden y Hendricks, 1985). Por ejemplo, para algunas fuentes de sedimentos eólicos Africanas las mayores solubilidades de Fe (\sim 0,3%) fueron encontradas en polvo atmosférico del Sahara central, ricos en esmectita. Por otro lado, los valores más bajos de solubilidad de Fe (\sim 0,1%) se observaron en muestras de polvo atmosférico provenientes del Sahara occidental y el desierto de Sahel, donde la mineralogía dominante es illita/hematita/goethita (Journet et al., 2008). Esto resalta la importancia de una buena caracterización de los minerales de arcilla que componen los sedimentos de cada región.

En nuestro caso al intentar identificar las especies de arcillas en las muestras (en consecuencia caracterizar diferentes tipos de entornos del Fe), se observó que

~70% del Fe en las muestras del norte de la diagonal árida (e.g., SAB2, SAB3 y SCOA10) se encontrarían asociado a filosilicatos dioctahedrales en ambos estados de oxidación Fe(II) y Fe (III), probablemente representado por illita (McCammon, 1995)(véase sección 4.6). En cuanto a la muestra SAB1 (Altiplano), en la misma no se pudo identificar a qué tipo de mineral están asociadas las especies de Fe (II) y Fe (III), entre los posibles orígenes podría nombrarse a los filosilicatos (e.g., esmectitas) y fases de Fe amorfo. La gran liberación de Fe en esta muestra en particular, requiere un análisis más detallado para poder definir el o los minerales a los que pertenecen las especies de Fe que componen la muestra.

Por otro lado en sedimentos superficiales de la región patagónica, Gaiero et al. (2004) reportaron una composición mineral homogénea en la fracción <63 μm , consistente básicamente en altos contenidos de arcillas, cuarzo y plagioclasas. A la vez, los análisis específicos sobre los tipos de arcillas permitieron concluir que las esmectitas (>60% del total de arcillas) son las fases minerales dominantes. De la misma manera, en muestras de sedimentos superficiales patagónicas analizadas en nuestro trabajo se observó que predomina el Fe en fases paramagnéticas, donde de acuerdo a los parámetros hiperfinos obtenidos mediante Mössbauer no se descartaría la presencia de esméctica como el principal mineral de arcilla (véase sección 4.6). Sumado a esto, los diagramas ternarios de composición química (Figura 4.8) indicaron que las muestras de la Patagonia son las que se encuentran sobre el sector dominado por esmectitas.

Una fuente adicional de Fe disponible se podría encontrar asociada a carbonatos. Por ejemplo Shi et al. (2011), encontró que las muestras provenientes de paleo-lagos contienen un rango de entre 0,1 y 5% de Fe unido a carbonatos el cual es potencialmente soluble de manera completa a pH 2. También, consideran al yeso u ópalo de los paleo-lagos como potenciales fuentes de Fe disponible. Se pueden inferir composiciones mineralógicas similares a las encontradas en estos paleo-lagos en las muestras SPA13, SCOA11 y SAB3, en las cuales se encontraron minerales secundarios como yeso, halita, calcita y dolomita (ver tablas 4.3 a 4.5). Sin embargo, los análisis de la relación entre el Fe liberado y el contenido de calcita no mostraron evidencias concluyentes, indicando que su contribución en términos de Fe soluble sería menor (Figura 5.16).

Por otro lado, son tres los oxi-hidróxidos de Fe más estudiados en los trabajos relacionados con investigaciones sobre la hipótesis del Fe como micronutriente en el océano (e.g., Meskhidze, 2005; Johansen y Key, 2006; Z. Shi et al., 2011). Por un lado está la ferrihidrita, que generalmente se encuentra sólo en suelos de ambientes jóvenes, frescos y húmedos (Childs, 1992). En condiciones cálidas y secas este mineral se transforma en hematita (más estable) y en goethita a través de la deshidratación y la reorganización estructural (Jambor y Dutrizac, 1998; Yokoyama y Nakashima, 2005). La tasa de transformación de ferrihidrita a hematita o goethita (el producto exacto depende en gran medida de los niveles de temperatura y humedad), sigue una cinética de primer orden y se relaciona con la cantidad de ferrihidrita remanente (Cornell y Schwertmann, 2003).

En la Figura 5.18, se muestra el contenido de hematita en función de la relación Fe_{an1}/Fe_t y Fe_{an2}/Fe_t presente en la fracción $<63 \mu m$ y en la fracción $<11 \mu m$ de los sedimentos superficiales. Estas figuras muestran que para cada etapa de flujo continuo no existe una relación directa entre estas variables. La semicuantificación de hematita por DRX indica que las muestras representativas del Altiplano Boliviano contienen la mayor proporción de este mineral (~4%) seguido de la muestra SPU6 (Puna) y tres muestras del centro-oeste Argentino. Por otro lado en solo tres muestras de la Patagonia, se pudo detectar este mineral (~1%). El bajo porcentaje de hematita en las muestras patagónicas concuerda con la idea de una mayor presencia de este mineral en sectores con condiciones climáticas más secas y cálidas (e.g., centro-Oeste, Puna-Altiplano). Además, en comparación con la Patagonia, la Puna-Altiplano poseen amplitudes térmicas más amplias entre el día y la noche (e.g., hasta 30 °C en el día con veranos con altas temperaturas)(Aravena et al., 1989; Grootes, 1993), pudiendo promover condiciones de temperaturas propicias para la generación de hematita. Así mismo, la distribución del contenido de hematita observada a lo largo de la diagonal árida se encuentra en concordancia con los datos aportados por los espectros de Mössbauer que muestran que ~20% del Fe en las muestras, SAB1, SAB2, SAB3 y SCO10 pertenecen a Fe presente en la estructura de este mineral, mientras que las muestras representativas de la Patagonia (SAB14 y SPA20, ver Tablas 4.13 y 4.14) exhiben un bajo porcentaje o carecen de la señal magnética de este mineral.

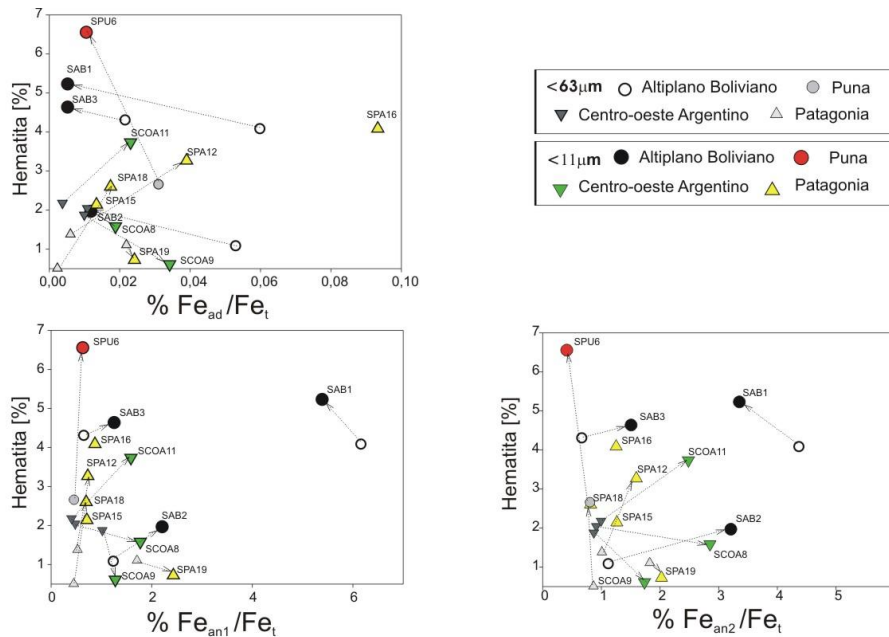


Figura 5.18: Contenido de hematita [%] con respecto al Fe liberado en cada etapa de flujo continuo (ad, HNO₃ 1 y 10%) normalizado al contenido de Fe total. En las Figuras se compara la variación entre las fracciones <63µm y <11 µm señalando con flechas la orientación de la proyección hacia donde se posicionó la liberación en la fracción menor.

Con respecto a este mineral y como ya se mencionó, las determinaciones por medio de DRX son semicuantitativos mientras que los datos de Mössbauer son absolutos. Teniendo en cuenta esto, se destaca que la proporción de este mineral en las muestras del Altiplano no es homogénea, encontrando (según la técnica Mössbauer) que la muestra SAB1 contiene la mitad de hematita respecto a las otras dos muestras de este sector geográfico pero contiene un 10% más de Fe (II) paramagnético. Este dato es relevante dado que explicaría lo que sucede en la Figura 5.18, donde se observa que esta muestra libera ~3 veces más Fe en medio ácido con respecto al Fe liberado por el resto de las muestras del área, reforzando la idea de que un aumento en la proporción de Fe (II) favorecería la liberación de este elemento.

Utilizando Mössbauer también se determinó que en las muestras más septentrionales, aproximadamente el 10% del Fe puede estar asociado a magnetita (mineral no detectado por DRX)(ver sección 4.6). En las muestras patagónicas no se detectó la presencia de este mineral. La escasa proporción de este mineral en las diferentes muestras de sedimentos superficiales, no permite identificar el papel que podría jugar en la cantidad de Fe liberado.

Por otro lado, 4 muestras patagónicas (e.g., SPA12, SPA15, SPA16 y SPA18, <63 μm) que tienen bajos valores de $\text{Fe}_{\text{an1}}/\text{Fe}_t$ (ver Tabla 4.16) contienen hematita (observadas por DRX). A su vez en estas mismas muestras este mineral es más abundante en la fracción <11 μm (Tabla 4.3 y 4.5). Coincidentemente, estas muestras liberan menos de la mitad de Fe disponible ($\sim 1\%$) en comparación con el resto de las muestras de la Patagonia ($\sim 5\%$). Adicionalmente, las muestras patagónicas medidas por Mössbauer, mostraron no contener hematita y magnetita pero contienen > 95% de Fe paramagnético y liberan 3 veces más este elemento que aquellas con contenido de hematita.

En la Figura 5.18 se observa que en la fracción <11 μm y entre las muestras con altos contenidos de hematita, existen un grupo en que este mineral disminuye su presencia y otras que se incrementa. Sin embargo, en general la relación Fe_{ad} , Fe_{an1} y Fe_{an2} con respecto al Fe_t no muestra una relación directa con los contenidos de hematita. Esto podría tener explicación en el tamaño de las partículas de hematita. Por ejemplo, la nano-hematita es una fase más propensa a liberar Fe respecto a la hematita de mayor tamaño. Así, Shi et al. (2011) en sus experimentos observó un aumento del $\sim 30\%$ en la liberación de Fe en nano-hematitas respecto a micro-hematitas.

Dos muestras de sedimento superficial de la Patagonia (SPA12 y SPA16) mostraron valores de $\text{Fe}_{\text{an1}}/\text{Fe}_t$ del 1% (Tabla 4.16). Las mismas muestras fueron analizadas por Vázquez (2007), quien determinó que $\sim 1\%$ del Fe presente corresponde a Fe amorfo (extraído con ácido ascórbico) y otro $\sim 20\%$ estaría asociado a óxidos cristalinos (extraído con ditionita)(e.g., Ferdelman, 1980). Por lo tanto y al igual que lo visto para la muestra de cenizas del volcán Hudson (sección 5.1, ver valores de Fe_{an1}), estos datos indicaría una posible relación entre el % Fe_{ps} (ad+an1) y la presencia de Fe amorfo. Es decir que bajo las condiciones ácidas usadas en flujo continuo solo se extraería Fe amorfo, siendo despreciable la liberación de Fe contenido en óxidos cristalinos. Esto se encontraría de acuerdo con lo expresado por Shi et al. (2011b), quienes determinaron en muestras precursoras de polvo atmosférico del norte de África que los minerales portadores de Fe se encuentra afectados por procesos propios de las zonas de origen como la meteorización y el envejecimiento (e.g., paso de oxihidróxido de Fe amorfo -e.g., ferrihidrita- a óxido cristalino más estables, e.g.,

hematita)(Raiswell, 2011) resultando en materiales con diferentes potencialidades en términos de solubilidad de Fe.

Asimismo, Shi et al (2011b) con el objetivo de identificar cómo la meteorización de cada tipo de región afectaba la liberación de Fe, encontraron la existencia de una relación sistemática entre la mineralogía portadora del Fe y la fracción de Fe soluble. De acuerdo a esto, inicialmente se forman en la superficie de los minerales oxihidróxidos de Fe poco cristalino (fases extraíble con oxalato en caso de óxidos de Fe o por ascorbato en caso de fases de Fe amorfo)(Reyes y Torrent, 1997). Estos compuestos son, en forma relativa, fácilmente solubles bajo condiciones ácidas. En una muestra natural y al envejecer estas fases de Fe reactivo, pueden cristalizar y convertirse en goethita y hematita mucho menos soluble (e.g., óxidos extraídos con ditionita). También observaron que el valor de la relación entre la suma de Fe amorfo más el cristalino, comparado con el Fe total de las muestras, aumenta durante los procesos de meteorización de los minerales primarios. Una correlación inversa de estos valores con la fracción de Fe soluble indicó que largos e intensos procesos de meteorización química en el área fuente tendería a disminuir el potencial del Fe a ser solubilizado al momento de ser transportado en forma de polvo en la atmósfera. De acuerdo a esto, una diferenciación del grado cristalino de los óxidos de Fe (o diferencias en los procesos de meteorización) podría ser la causa de la diferencia en el comportamiento de la liberación de Fe en las muestras del centro-oeste Argentino y Patagonia con respecto a las muestras del Altiplano Boliviano y La Puna.

Por otro lado, Shi et al. (2012), encontraron que algunos granos de hematita observados en muestras precursoras de polvo atmosférico muestran una estructura granular parecida a la obtenida sintéticamente a través de agregados de ferrihidrita. Esto sugiere que una situación similar podría darse en la formación de hematita en suelos y polvo atmosférico (Cornell y Schwertmann, 2003). Sin embargo, algunas veces las condiciones ambientales no son favorables para un crecimiento cristalino y por lo tanto, aunque no se desarrolla una morfología específica, las partículas siguen siendo ricas en Fe (Shi et al., 2012). Esto podría ser lo que sucede en la región sur de la diagonal árida (e.g., muestras patagónicas), explicando el porqué estas muestras poseen valores promedio de Fe_{ps} del 4%, superior al resto de los sectores geográficos analizados. Las condiciones climáticas de esta región favorecerían la presencia de fases

de Fe amorfos sobre la presencia de fases de Fe más cristalinas (e.g., bajos contenidos de hematita de acuerdo a DRX).

5.3.4 La composición mineralógica de los sedimentos superficiales y su influencia sobre la cinética de liberación de Fe.

Como lo resaltó el análisis de componentes principales (ACP), la solubilidad de Fe tiene una velocidad de liberación en medio ácido dependiente de la cantidad de carbonatos (i.e., LOI) que contienen los sedimentos superficiales. Esto también quedó en evidencia al observarse que algunas muestras (e.g., SPA16 y SPA20) con Moda de tamaño de grano gruesa y alta proporción de carbonatos fueron las que más lentamente liberaron Fe.

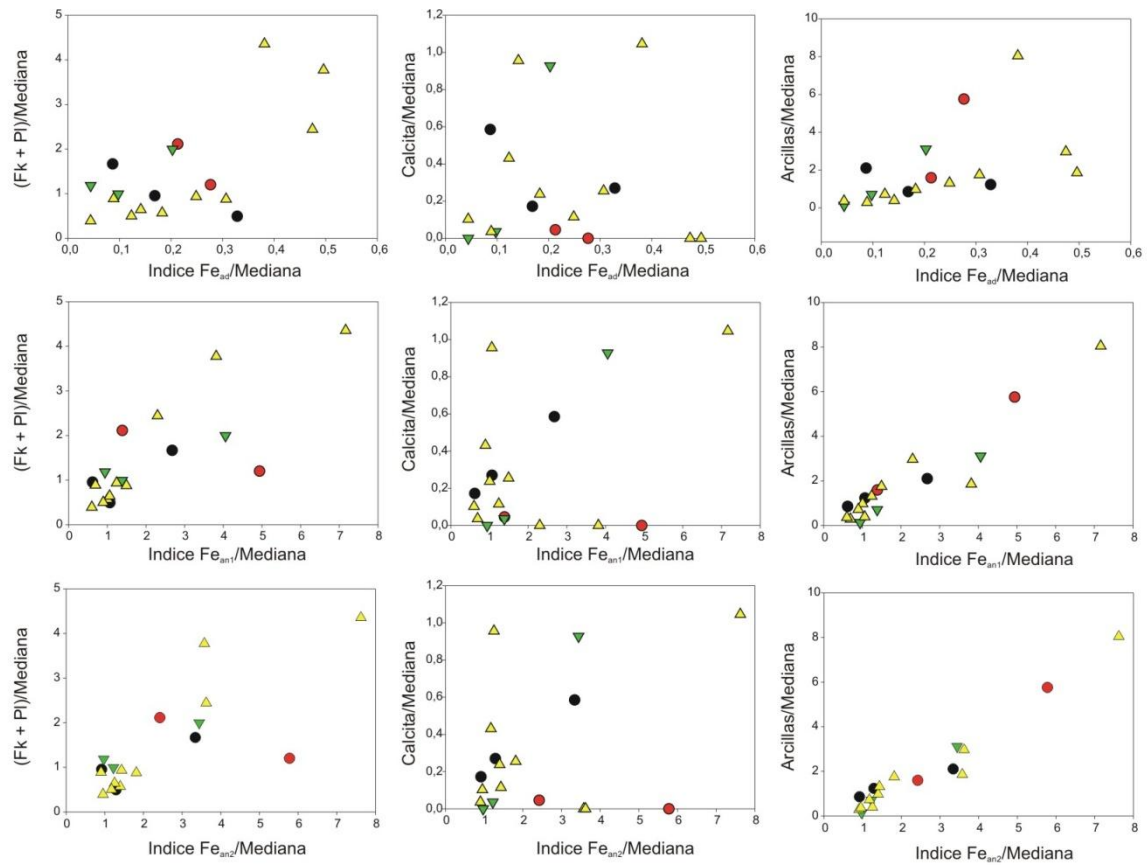


Figura 5.19: Relación entre el porcentaje de minerales mayoritarios y la velocidad de liberación del Fe (expresado como Índice cinético, IC) en muestras de sedimento superficial fracción <63 μm. Ambas variables fueron normalizadas a la mediana.

En forma complementaria a los análisis de componentes principales y con el objetivo de definir si existe alguna otra relación entre la mineralogía y la velocidad de disolución del Fe en las muestras de sedimentos superficiales, la Figura 5.19 compara el porcentaje de los principales minerales detectados mediante DRX (ver sección 4.2) con los índices cinéticos de disolución de Fe (IC, i.e., altos valores de IC indican

velocidades lentas de disolución y viceversa)(ver sección 4.7). Con el objetivo de eliminar la influencia del tamaño de partícula en el análisis, ambas variables fueron normalizadas a la Mediana. En general estas relaciones (Figura 5.19) estarían indicando que existe una correlación positiva entre el contenido porcentual de feldespatos y arcillas y valores decrecientes de velocidades de liberación de Fe en las diferentes etapas del flujo continuo. Este mismo análisis es menos claro cuando los valores de la extracción de Fe_{ad} son contrastados con los contenidos de calcita de los sedimentos.

La liberación de Fe a partir de minerales aluminosilicatos en contacto con agua produce de manera instantánea el intercambio de iones alcalinos (i.e., Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) por H^+ , generando un aumento inmediato en el pH (Wollast y Chou, 1992; Oelkers y Gislason, 2001; Oelkers et al., 2009). En relación a la calcita, sucede de manera similar un intercambio de cationes entre Ca^{2+} y H^+ aumentando instantáneamente el pH del medio. Ambos procesos reducen la velocidad de liberación del Fe debido a su dependencia directa con el pH (Desboeufs et al., 2001). En función de las buenas correlaciones observadas entre el porcentaje de arcillas y la velocidad de liberación de Fe en las tres etapas de flujo continuo (i.e., $r^2=0,29$, $r^2=0,89$ y $r^2=0,94$; $p<0,05$, para agua desionizada, HNO_3 1% y 10% respectivamente)(Figura 5.19), es posible que las arcillas sean las fases que mejor representen la dependencia y velocidad de liberación de Fe en sedimentos.

Varios autores analizaron el potencial de liberación de Fe de una amplia gama de aluminosilicatos contenidos en sedimentos de fuentes de polvo atmosférico (e.g., Visser et al., 2003) y en muestras de polvo atmosférico (Spokes et al., 1994; Desboeufs et al., 2005; Mackie, 2005; Baker, Jickells, et al., 2006). Los resultados arrojados por estos estudios demostraron que el Fe tiene baja solubilidad (<0,6%) y estos valores son variables en función de la fuente del sedimento (e.g., Baker, Jickells, et al., 2006; Journet et al., 2008). Journet et al. (2008), demostraron que las muestras comerciales de óxido de Fe (e.g., goetita, hematita y magnetita) tienen porcentajes de Fe soluble mucho menor en comparación con los minerales de arcilla, concluyendo que estos minerales son la principal fuente de Fe disuelto en aerosoles/polvo atmosférico. Sin embargo Shi et al. (2011b) y Raiswell y Canfield (2012), sugieren que la baja reactividad de la hematita encontrada por Journet et al. (2008) pueden explicarse, al menos en parte, por las características poco reactiva de los óxidos

comerciales (generalmente partículas de gran tamaño). También estos autores sugieren que estos altos valores de liberación de Fe por parte de las arcillas puede ser debido a la posible presencia de nanopartículas de Fe y óxido amorfos sobre las superficies de estos minerales, formado durante los procesos de meteorización química.

De acuerdo a lo arriba expresado, las evidencias encontradas en nuestro trabajo no descartarían la influencia de la hematita como fase suministradora de Fe en las muestras de sedimentos superficiales de la “diagonal árida” sudamericana. Sin embargo, la baja proporción de este mineral en estos sedimentos podrían hacer despreciable el suministro de Fe disponible en comparación con otras fases minerales más soluble (e.g., ferrihidrita).

5.4 Control de la disolución de Fe en polvo atmosférico (PA) mediante flujo continuo y agua de mar

En esta sección se discute el potencial de liberación de Fe por parte de los sedimentos eólicos (polvo atmosférico) exportados desde la diagonal árida. Como ya fue mencionado, las muestras elegidas para este análisis son en su mayoría muestras colectadas durante tormentas de tierra (Tabla 3.1). Este tipo de muestras tienen la particularidad de representar vastos sectores a partir de donde se produjo la deflación y por lo tanto representan de manera más fiel el material que es exportado hacia el océano. También se comparan estos resultados con los resultados obtenidos en el análisis de las cenizas del volcán Puyehue colectadas de la misma forma que el polvo atmosférico (analizadas en la sección 5.3.1) y con una muestra de polvo atmosférico proveniente del desierto del Sahara (ver Capítulo 3).

En la Tabla 4.19 y Figura 5.20, se muestra la variación en la liberación de Fe en las muestras de polvo atmosférico. En agua desionizada estas muestras tuvieron valores promedio de Fe liberado (expresado como Fe_{ad}/Fe_t) de $\sim 0,05\%$. Para el caso de la muestra del Sahara este valor fue el doble, alcanzando $\sim 0,1\%$. Esta solubilidad para sedimentos del Sahara concuerdan con valores similares (0,1% a 0,3%) obtenidos en muestras de polvo atmosférico colectadas cerca de las fuentes (Spokes y Jickells, 1995). Cabe destacar que ambas muestras del Sahara (e.g., la analizada en este trabajo y las de los autores citados) fueron colectadas sobre el océano, lo cual pudo contribuir

a las diferencias observadas con respecto al material eólico patagónico. Es probable que esto se deba a que las muestras colectadas en los sitios de monitoreo de polvo atmosférico nunca estuvieron en contacto con masas de aire oceánica y por lo tanto podrían tener un menor procesamiento atmosférico (Mahowald et al., 2005; Baker y Croot, 2010).

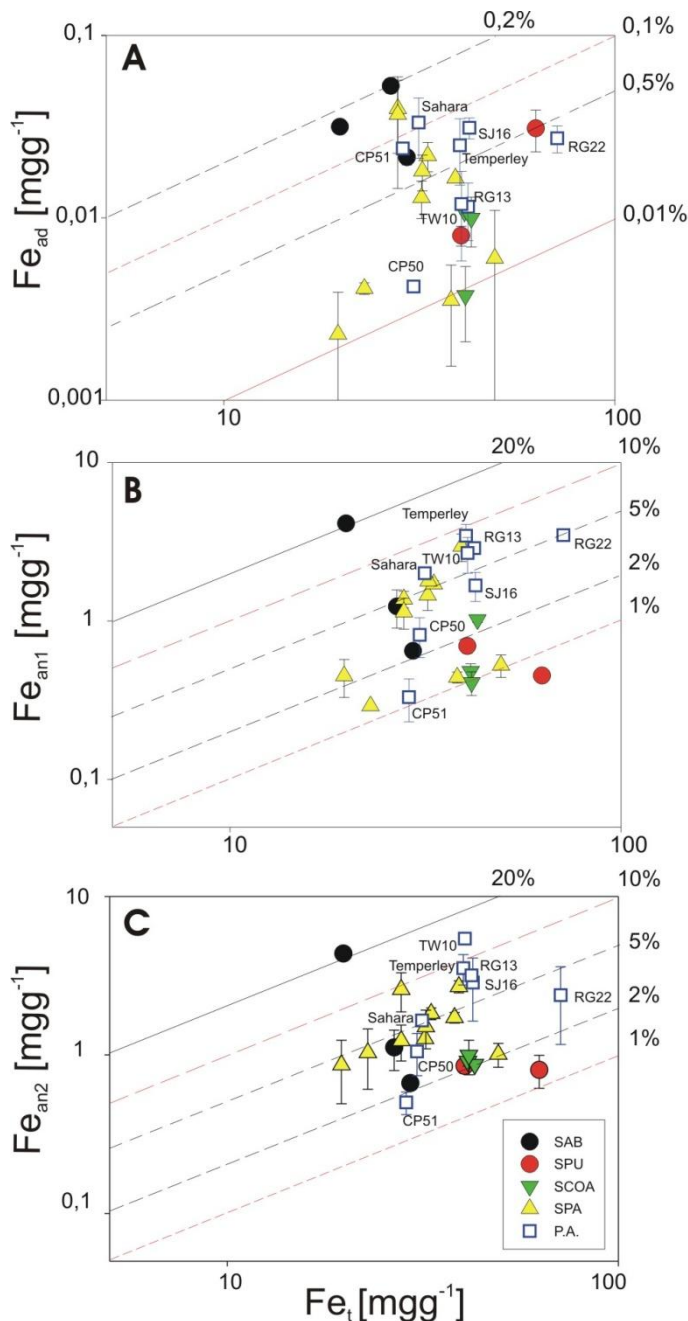


Figura 5.20: Comparación entre el Fe liberado en polvo atmosférico en las diferentes etapas del método de flujo continuo y el Fe total se puede comparar con los valores obtenidos para las muestras de sedimentos superficiales.

fracción < 11 μ m, 3,8%)(De este cálculo se excluyeron las muestras SAB1 y SAB4). La notable diferencia entre los valores de disolución de Fe encontrados en el PA y en los

Por otro lado, los experimentos de lixiviación con soluciones de pH \sim 2 en contacto con aerosoles del Sahara indicaron solubilidades de Fe del orden del 5% (Spokes et al., 1994; Spokes y Jickells, 1995).

Comparativamente, las muestras representativas del material eólico de la diagonal árida liberaron entre un 4% (SJ16) y un 8,4% (muestra del Altiplano colectada en Temperley) de Fe_{ps} ($Fe_{ad}+Fe_{an1}$), siendo el promedio del conjunto de las muestras analizadas de 6,2%. Notablemente, este valor representa el doble del Fe disponible obtenido en las muestras de sedimentos superficiales representativas de la diagonal árida (Fe_{ps} fracción < 63, 3,1% y Fe_{ps} fracción < 11 μ m, 3,8%)

sedimentos superficiales, estaría sugiriendo que el material eólico durante el proceso de transporte atmosférico se enriquece en Fe_{ps} en relación a su material de origen.

Por otro lado se observa que el valor del Fe_{ps} encontrado en el polvo atmosférico representa el doble comparado con el mismo valor obtenido para las cenizas volcánicas Patagónicas (promedio, 2,9%)(ver Tablas 4.16, 4.17 y 4.18).

En la Tabla 4.19, se puede observar que cuando se calcula el porcentaje de Fe potencialmente soluble en función de la masa del polvo atmosférico, el promedio es de 0,27%, del mismo orden de magnitud y levemente superior al obtenido para el material proveniente del Sahara (0,20%). Este mismo análisis hecho con las cenizas volcánicas muestra que el valor sería un orden de magnitud inferior (promedio, 0,06%).

Nuestros valores se encuentran en una posición intermedia de lo encontrado por Sedwick et al. (2007) quienes determinaron solubilidades de Fe superiores al 19% en polvo atmosférico proveniente de América del Norte (posible efecto antropogénico) y ~0,5% en muestras del Sahara (posible efecto litogénico). Estos autores concluyen que la solubilidad final de estos materiales se encuentra controlada por una proporción asociada tanto a un aporte litogénico como antropogénico. En relación a esto claramente podemos decir que en términos de Fe disponible las muestras del sur de Sudamérica se encontrarían influenciadas fundamentalmente por factores naturales (litología), más que por factores antropogénicos (presencia de ceniza proveniente de quema de combustibles fósiles o quema de biomasa, etc.).

Debe destacarse que la escasa masa de las muestras de polvo atmosférico limitó la posibilidad de caracterizar una misma muestra con diferentes parámetros, como sí pudo hacerse con las muestras de sedimentos superficiales y cenizas volcánicas (ver capítulo 4). Por lo tanto en los siguientes análisis se aclara que en algunos casos (muestra RG22 y SJ16) los diferentes parámetros analizados en las muestras de PA corresponde a muestras diferentes. Para esto se trató de usar muestras de polvo atmosférico obtenidas en períodos de muestro sucesivos para que representen características físico/químicas/mineralógicas similares.

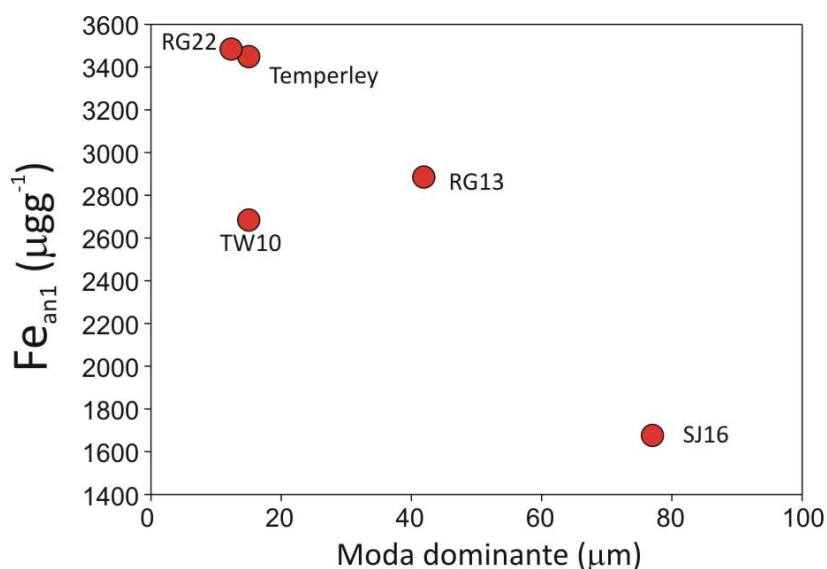


Figura 5.21: Relación entre el Fe_{an1} y la Moda dominante en muestras de Polvo atmosférico.

Similar a lo observado en el análisis de los sedimentos superficiales (sección 5.2.2), en la Figura 5.21 se muestra claramente que cuanto más gruesa es la Moda del polvo atmosférico menor es la cantidad de Fe_{an1} . Esta observación es importante ya que indica que durante períodos de calma (e.g., muestra RG22) las muestras contienen Modas más finas y mayor cantidad de Fe_{an1} . Por el contrario, en períodos con presencia de tormentas de tierra, la Moda granulométrica es más gruesa y el polvo contribuye con menos Fe_{an1} hacia el océano (e.g., RG13, TW10; SJ16). Si bien la muestra recolectada en Temperley es producto de una tormenta de tierra originada en la Puna-Altiplano, la misma tuvo un transporte prolongado (< 2000 km) mostrando una Moda fina (Gaiero et al., 2013) y por lo tanto mayor contenido de Fe_{an1} .

A diferencia de lo observado en sedimentos superficiales, el polvo atmosférico muestra una correlación directa más clara entre la cantidad de Fe_{an1} y el porcentaje de arcillas (Figura 5.22). De este modo la muestra proveniente del Altiplano (Temperley) es la que mas Fe_{an1} libera a diferencia de la muestra de San Julián (SJ16) donde la escasa presencia de arcillas promueve una relativamente baja liberación de Fe. Debe señalarse que el contenido de arcillas en la muestra de San Julián, no fue determinado en esta misma muestra SJ16 sino que pertenece a una muestra colectada en un período posterior (SJ17). El resto de los minerales determinados en las muestras de

polvo atmosférico no evidencian una relación definida con la liberación de Fe extraído en las diferentes etapas de flujo continuo.

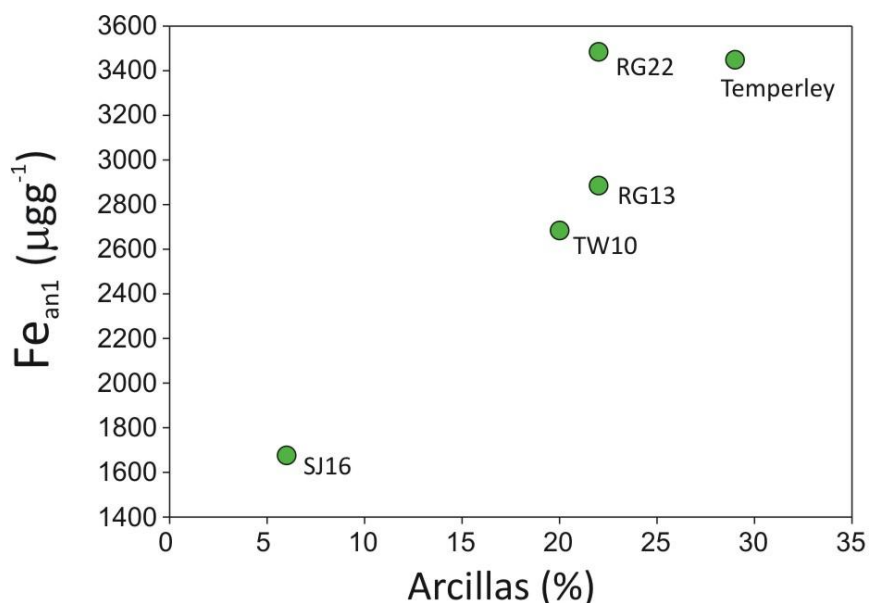


Figura 5.22: Relación entre el Fe_{an1} y la cantidad de minerales de arcilla en muestras de Polvo atmosférico.

La relación entre la presencia de arcillas y la Fe_{an1} puede apreciarse mejor cuando ambas variables son normalizadas al tamaño de partícula (e.g., Moda dominante). En la Figura 5.23, las muestras de polvo atmosférico colectadas en Río Grande (Tierra del Fuego, RG13 y RG22) muestran diferencias significativas en relación al porcentaje de arcillas que contienen y la liberación de Fe. La muestra RG13, fue recolectada luego de fuertes vientos registrados el 26 de Febrero del 2005, dónde se determinaron ráfagas por encima de los 90 km h⁻¹. El tamaño de las partículas transportadas durante un evento de estas características son mayores (Moda muestra RG13=41 μm). Las características de esta tormenta de tierra fueron ampliamente descripta por Gassó et al. (2010). Nuestro sitio de monitoreo detectó que durante el período en que ocurrió la tormenta, el flujo de material eólico diario fue de 38 g m⁻². Este valor es muy superior al valor registrado durante la obtención de la muestra RG22, donde el flujo resultó de 2,55 g m⁻² y una Moda más fina de 14 μm.

Es por esto que la Figura 5.22, muestra que la diferencia entre el comportamiento de las muestras obtenidas en Río Grande se hace más evidente cuando al análisis se le agrega el tamaño de grano de las mismas (e.g., se divide/normalizan ambas variables de la Figura 5.21 a la Moda de cada muestra).

Claramente, la muestra RG13 (representativa del material recolectado durante tormentas de tierra) contienen una Moda más grande explicando su menor liberación de Fe en comparación a la muestra RG22, cuya Moda es más fina y libera más Fe en contacto con HNO₃ 1%.

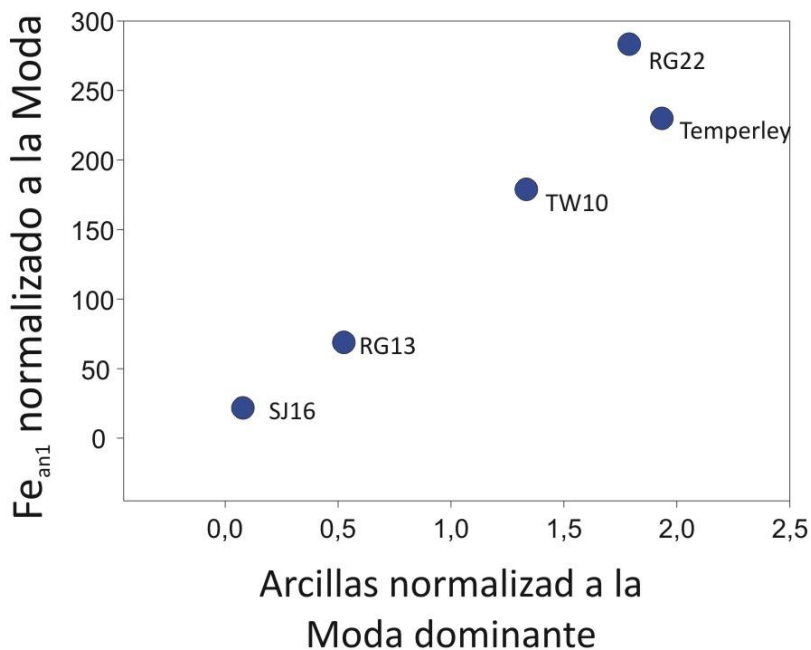


Figura 5.23: Relación entre el Fe_{an1} y la cantidad de minerales de arcilla en muestras de Polvo atmosférico. Ambas variables normalizadas a la Moda dominante.

Cuando se analiza la liberación de Fe en agua de mar se observa, al igual que en medio ácido, que las muestras de polvo atmosférico de San Julian (SJ7) y de Trelew (TW7) liberan ~5 veces menos Fe respecto a las muestras de Río Grande (RG18) y Marcos Juárez (MJ205). Esto podría asociarse a las diferencias físico químicas descritas previamente, que caracterizan al polvo colectado en estos captosres (ver Tabla 4.19 y Figura 4.24). De la misma manera a lo mostrado en la Figura 5.23, se observa que muestras que tienen granulometría gruesa y bajo contenido de arcilla liberan menos Fe_{an1}.

CONCLUSIONES

Los conocimientos sobre la solubilidad del Fe en polvo atmosférico y en cenizas volcánicas es un aspecto clave para mejorar el entendimiento del ciclo marino del Fe y, de forma indirecta a través de su influencia en el crecimiento del fitoplancton, en el ciclo del carbono. Una limitación importante que se destaca en los programas de monitoreo de polvo atmosférico y cenizas volcánicas es la restringida cantidad de material disponible para llevar a cabo las caracterizaciones química/física/isotópicas/mineralógicas de las partículas atmosféricas, que en algunos casos, representan importantes tormentas de tierra o erupciones volcánicas que favorecidas por el transporte atmosférico, pueden alcanzar y fertilizar extensas regiones oceánicas de tipo HNLC. Como consecuencia de la gran cantidad de sedimentos necesarios para el seguimiento de las técnicas publicadas por numerosos autores, la mayoría de los estudios en relación con este tema suelen emplear sedimentos superficiales como sustituto de polvo atmosférico. Además, los valores de solubilidad de Fe en polvo atmosférico publicada en la literatura varían en aproximadamente 3 a 4 órdenes de magnitud. Esta variación no sólo se puede explicar por el empleo de materiales poco representativos del material eólico, sino también debido a las diferentes técnicas utilizadas en las mediciones de solubilidad de Fe del polvo atmosférico (e.g., Wu et al., 2007).

El método de flujo continuo que se propone en esta Tesis se puede utilizar para la estandarización de estudios de solubilidad de Fe en polvo atmosférico. El método fue probado con éxito utilizando ~5 mg de muestras de suelos superficiales de distintos sectores geográficos y fue validado para ser utilizado con confianza en muestras de polvo atmosférico y cenizas volcánicas reales. Este método intenta simular el mecanismo de disolución de Fe durante el procesamiento atmosférico que se produce en las partículas mientras el material se transporta en la atmósfera antes de entrar en contacto con aguas oceánicas. Las ventajas de esta metodología se pueden resumir de la siguiente manera:

a) Los reactivos utilizados son reactivos comunes disponibles en muchos laboratorios y no promueven los efectos de matriz.

b) Permite llevar a cabo estudios de disolución de metales con pequeña cantidad de muestra, en muestras reales de polvo atmosférico y cenizas volcánicas y con alta reproducibilidad.

c) No se produce propagación de errores debido a la automatización casi completa del proceso, impidiendo la contaminación cruzada y el riesgo de errores personales de procedimiento. Debido a las características de los sistemas de flujo continuo no se producen problemas de re-adsorción de los analitos.

d) Resulta conveniente para realizar estudios cinéticos de disolución de metales ya que el proceso de disolución se puede seguir en tiempo casi real, lo cual no es posible a través de técnicas en "batch".

e) La metodología de flujo continuo consume menos reactivos y el tiempo de experimentación es más corto con respecto al método estándar, que requiere un mínimo de 2 días. El método de flujo continuo propuesto proporciona similar información en menos de 3 horas.

f) Si se dispone de un método de detección apropiado (e.g., método de quimioluminiscencia) la metodología en flujo continuo se puede utilizar con agua de mar como solución de extracción y por lo tanto puede servir para evaluar la disponibilidad de Fe simulando la deposición en seco de las partículas de polvo atmosférico sobre la superficie del océano.

Los rangos de solubilidad de Fe establecidos en esta Tesis para las muestras del sur de Sudamérica se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla: Rango de disolución de Fe en los diferentes medios de extracción respecto al contenido de Fe total en las muestras.

	Fe _{ad} % (<63 μm)	Fe _{an1} % (<63 μm)	Fe _{ad} % (<11 μm)	Fe _{an1} % (<11 μm)	Fe ^{**} _{am} %
Sedimentos Superficiales	0,01-0,20	0,72-7,56*	0,02-0,31	1,11-8,65*	na
Cenizas Volcánicas	0,01-0,22	0,30-7,96	0,05-0,30	2,29-17,16	0,01-0,25
Polvo atmosférico (total)	0,03-0,07	3,95-8,59	na	na	0,01-0,03

* Excluyendo la muestra SAB1 que libera en este medio 21 y 19% (fracciones <63 μm y <11 μm respectivamente).

**Porcentaje calculado usando el promedio de contenido de Fe total para cada estación de muestreo.

En términos generales los tres tipos de muestras (i.e., sedimentos superficiales, cenizas volcánicas y polvos atmosféricos) muestran rangos de liberación similares. Además, se concluye que la fracción de menor tamaño tiene la capacidad de liberar mayor

cantidad de Fe (~ 30%) respecto a la fracción de mayor tamaño. Por otro lado, la liberación en agua de mar en general muestra valores comparables a los obtenidos en agua desionizada, la cual tiene un pH menor, posiblemente debido a los complejos que pueden formarse en este medio.

Partiendo de estos datos y de las caracterizaciones físico químicas realizadas sobre las muestras se puede inferir cuáles serían las variables que controlan la solubilidad de este metal en los diferentes tipos de muestras.

Este trabajo demostró que los rangos de liberación de Fe en los materiales susceptibles a ser deflacionados se encuentran en concordancia con los valores reportados por otros trabajos dedicados al mismo objetivo. Se observó que las altas solubilidades de Fe en medio ácido se encontraría asociadas a la presencia de minerales secundarios como halita, yeso y principalmente carbonatos. Al analizar el conjunto de las muestras de sedimentos superficiales se observó que solo aquellas que contienen gran cantidad de minerales secundarios se diferencian notablemente del conjunto de muestras estudiadas. Entre estas muestras se evidenció que algunas del Altiplano liberan un orden de magnitud más de Fe en medio ácido débil, sin poder deducirse la verdadera causa de este comportamiento. Una probable causa, que deberá ser investigada en detalle, es el menor contenido de óxidos cristalinos (e.g., hematita) y mayor contenido de fases paramagnéticas con Fe (II) de este tipo de muestras en relación al resto de las muestras de este sector.

Con respecto a los experimentos de cinética de disolución de Fe, se observó que las muestras con altos contenidos de carbonatos presentaron las velocidades de liberación de Fe más lentas.

Por otro lado, se pudo establecer que tanto el contenido de arcillas como el tamaño de partícula en las muestras de sedimentos superficiales serían las variables que en conjunto, explicarían el comportamiento de liberación de Fe en las muestras de la Patagonia y del centro-oeste Argentino. Se concluye que este comportamiento estaría asociado mas a la liberación de Fe presente en fases de Fe amorfo generado en los procesos de meteorización química y depositadas en la superficie de las arcillas, que a la liberación de Fe presente en la estructura cristalina de estos minerales.

Finalmente, se debería estudiar en mayor detalle los minerales a los que pertenecen las fases caracterizadas por Mössbauer, tratando de cuantificar la presencia de óxidos amorfos y definir si estos se encuentran realmente como pátinas superficiales en minerales de arcillas (e.g., usando técnicas XPS -X-ray Photoelectron Spectroscopy-).

Para el caso de las cenizas volcánicas se concluye que la composición de elementos mayoritarios en estos materiales constituyen los parámetros esenciales para definir el comportamiento que tendrá el Fe disponible a partir del uso de diferentes medios de lixiviación (e.g., agua desionizada, ácido nítrico). A diferencia de los sedimentos superficiales, las cenizas volcánicas muestran una dependencia clara entre su composición química y la liberación del Fe. Las cenizas volcánicas con composición del tipo traqui-andesíticas (e.g., Hudson) liberan mayor cantidad de Fe en agua desionizada debido al alto contenido de ácidos adsorbidos sobre la superficie de sus partículas (e.g., HF). Asimismo, se constató que este tipo de material volcánico libera relativamente menos Fe disponible en contacto con el agua de mar, como consecuencia del carácter amortiguador de esta, impidiendo el ataque ácido sobre los minerales (e.g. plagioclasas) y los vidrios volcánicos. En el otro extremo, se encuentra las muestras de tipo riolíticas de la erupción del Chaitén. Estos materiales presentan granulometría relativamente más fina propia de erupciones ácidas. Estas partículas finas al tener mayor área superficial permiten la presencia de sales de Fe mayoritariamente alojadas en su superficie, que son fácilmente solubles en agua de mar. En términos de solubilidad de Fe, las cenizas volcánicas de tipo traquidácicas como las del Puyehue, presentan características intermedias entre las propiedades descritas para las cenizas volcánicas del Hudson y del Chaitén.

Se pudo demostrar que existe una marcada relación entre la cantidad de Fe liberado con un aumento de la proporción de Fe (II) total, ratificando lo expuesto por otros autores que indican que la solubilidad de este catión es mayor comparada con el Fe (III), facilitando así su mayor disponibilidad en ambientes acuáticos. También se observó que el contenido de vidrios volcánicos y su tamaño tienen una correlación inversa con la liberación de Fe en medio ácido.

En relación al polvo atmosférico, los estudios previos muestran que el pH de la fase acuosa en la que se podría transportar el polvo atmosférico gobernaría la disolución del Fe. Los resultados obtenidos en este trabajo ratifican esto y concluyen que sumado a esta característica existe una estrecha relación entre la liberación del Fe, el tamaño de grano y la cantidad de mineral arcilla del polvo atmosférico, similar a lo observado en el estudio de los sedimentos superficiales. Probablemente, el poco tiempo de transporte atmosférico del material eólico no permite que el Fe liberado sea superior a lo encontrado para los sedimentos superficiales.

Finalmente, se resalta que al no encontrarse diferencias significativas en el uso de sedimentos superficiales como sustituto de polvo atmosférico, se concluye que este tipo de material es sumamente útil para evaluar las características físicas, químicas y mineralógicas de los materiales que son exportados hacia los ambientes marinos.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar-Islas, A. M., J. Wu, R. Rember, A. M. Johansen, and L. M. Shank, 2010, Dissolution of aerosol-derived iron in seawater: Leach solution chemistry, aerosol type, and colloidal iron fraction: *Marine Chemistry*, v. 120, no. 1-4, p. 25–33, doi:10.1016/j.marchem.2009.01.011.
- Amram, K., and J. Ganor, 2005, The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, no. 10, p. 2535–2546, doi:10.1016/j.gca.2004.10.001.
- Andreae, M. O., 1996, Raising dust in the greenhouse: *Nature*, v. 380, p. 389–390.
- De Angelis, M., N. I. Barkov, and V. N. Petrov, 1992, Sources of continental dust over Antarctica during the last glacial cycle: *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 14, no. 1-4, p. 233–244.
- Aravena, R., H. Peña, A. Grilli, O. Suzuki, and M. Mordeckai, 1989, Evolución isotópica de las lluvias y origen de las masas de aire en el Altiplano chileno: *IAEA-TECDOC*, v. 502, p. 129–142.
- Arimoto, R., 2001, Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition: *Earth-Science Reviews*, v. 54, no. 1-3, p. 29–42, doi:10.1016/S0012-8252(01)00040-X.
- Arimoto, R., W. Balsam, and C. Schloesslin, 2002, Visible spectroscopy of aerosol particles collected on filters: iron-oxide minerals: *Atmospheric Environment*, v. 36, no. 1, p. 89–96, doi:10.1016/S1352-2310(01)00465-4.
- Armienta, M. A. Ñ., S. De Cruz-reyna, O. Morton, O. Cruz, and N. Cenicerros, 2002, Chemical variations of tephra-fall deposit leachates for three α petl volcano eruptions from Popocate: *October*, v. 113, no. 1-2, p. 61–80, doi:10.1016/S0377-0273(01)00251-7.
- Arrhenius, S., 1896, On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground: *Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 41, p. 237–276.
- Avila, A., I. Queralt-Mitjans, and M. Alarcon, 1997, Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain: *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 21,977–21,996.
- Avila, A., and F. Rodà, 2002, Assessing decadal changes in rainwater alkalinity at a rural Mediterranean site in the Montseny Mountains (NE Spain): *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 2881– 2890.
- Ayris, P., and P. Delmelle, 2012, Volcanic and atmospheric controls on ash iron solubility: A review: *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 45–46, p. 103–112.

- Baker, A. R., and P. L. Croot, 2010, Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater: *Marine Chemistry*, v. 120, no. 1-4, p. 4–13, doi:10.1016/j.marchem.2008.09.003.
- Baker, A., M. French, and K. L. Linge, 2006, Trends in aerosol nutrient solubility along a west–east transect of the Saharan dust plume: *Geophysical Research Letters*, v. 33, no. 7, p. 10–13, doi:10.1029/2005GL024764.
- Baker, A. R., and T. D. Jickells, 2006, Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility: *Geophysical Research Letters*, v. 33, no. 17, p. 1–4, doi:10.1029/2006GL026557.
- Baker, A., T. D. Jickells, K. F. Biswas, K. Weston, and M. French, 2006, Nutrients in atmospheric aerosol particles along the Atlantic Meridional Transect: *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 53, no. 14-16, p. 1706–1719, doi:10.1016/j.dsr2.2006.05.012.
- Baker, A., T. D. Jickells, M. Witt, and K. L. Linge, 2006, Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean: *Marine Chemistry*, v. 98, no. 1, p. 43–58, doi:10.1016/j.marchem.2005.06.004.
- Baker, P. A., C. A. Rigsby, G. O. Seltzer, S. C. Fritz, T. K. Lowenstein, N. P. Bacher, and C. Veliz, 2001, Tropical climate changes at millennial and orbital timescales on the Bolivian Altiplano: *Nature*, v. 409, no. 6821, p. 698–701.
- Barbeau, K., J. W. Moffett, D. A. Caron, P. L. Croot, and D. L. Erdner, 1996, Role of protozoan grazing in relieving iron limitation of phytoplankton: *Nature*, v. 380, no. 6569, p. 61–64, doi:10.1038/380061a0.
- Basile, I., F. Grousset, and M. Revel, 1997, Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6: *Earth and Planetary*, v. 146, p. 573–589.
- Bengtsson, L., and M. Enell, 1986, Chemical analysis. In Berglund, B. E. (ed.), *in Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeo- hydrology*: John Wiley & Sons Ltd., Chichester,, p. 423–451.
- Van Den Berg, C. M. G., 1995, Evidence for organic complexation of iron in seawater: *Marine Chemistry*, v. 50, no. 1-4, p. 139–157, doi:10.1016/0304-4203(95)00032-M.
- Bergametti, G., L. Gomes, G. Coude-Gaussen, P. Rognon, and M. Le Costumer, 1989, African dust over Canary Islands: source regions, identification and transport pattern for some summer situations: *J. Geophys. Res.*, v. 94, p. 14855–14864.

- Bergquist, B. A., J. Wu, and E. A. Boyle, 2007, Variability in oceanic dissolved iron is dominated by the colloidal fraction: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, no. 12, p. 2960–2974, doi:10.1016/j.gca.2007.03.013.
- Blain, S. et al., 2007, Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean: *Nature*, v. 446, no. 7139, p. 1070–1074.
- Bligh, M. W., and T. D. Waite, 2011, Formation, reactivity, and aging of ferric oxide particles formed from Fe (II) and Fe (III) sources: Implications for iron bioavailability in the marine environment: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 75, p. 7741–7758.
- Bonnet, S., and C. Guieu, 2004, Dissolution of atmospheric iron in seawater: *Geophysical Research Letters*, v. 31, no. 3, p. L03303, doi:10.1029/2003GL018423.
- Boski, T., J. Pessoa, P. Pedro, J. Thorez, J. M. A. Dias, and I. R. Hall, 1998, Factors governing abundance of hydrolyzable amino acids in the sediments from the N.W. European Continental Margin (47-50 degrees N): *Progress in Oceanography*, v. 42, no. 1-4, p. 145–164.
- Bowie, P. N. Sedwick, and P. J. Worsfold, 2004, Analytical intercomparison between flow injection-chemiluminescence and flow injection-spectrophotometry for the determination of picomolar concentrations of iron in seawater: *Limnology and Oceanography: Methods*, v. 2, p. 42–54, doi:10.4319/lom.2004.2.42.
- Boyd, P. W. et al., 2000, A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization: *Nature*, v. 407, no. 6805, p. 695–702.
- Boyd, P. W. et al., 2007, Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: synthesis and future directions: *Science*, v. 315, no. 5812, p. 612–7, doi:10.1126/science.1131669.
- Boyd, P. W., and M. J. Ellwood, 2010, The biogeochemical cycle of iron in the ocean: *Nature Geoscience*, v. 3, no. 10, p. 675–682, doi:10.1038/ngeo964.
- Boyle, E. A., J. M. Edmond, and E. R. Sholkovitz, 1977, The mechanism of iron removal in estuaries: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41, no. 9, p. 1313–1324, doi:10.1016/0016-7037(77)90075-8.
- Breitbarth, E. R., J. Bellerby, C. C. Neill, M. V. Ardelan, M. Meyerhofer, E. Zollner, P. L. Croot, and U. Riebesell, 2010, Iron biogeochemistry across marine systems – progress from the past decade: *Biogeosciences*, v. 7, p. 1075–1097.
- Brooks, N., and M. Legrand, 2000, Dust variability over northern Africa and rainfall in the Sahel, in *Linking Climate Change to Land Surface Change*., in S. McLaren, and D. Kniveton, eds.: New York, p. 1 – 25.

- Buck, C. S., W. M. Landing, and J. a. Resing, 2010, Particle size and aerosol iron solubility: A high-resolution analysis of Atlantic aerosols: *Marine Chemistry*, v. 120, no. 1-4, p. 14–24, doi:10.1016/j.marchem.2008.11.002.
- Buck, C. S., W. M. Landing, J. A. Resing, and G. T. Lebon, 2006, Aerosol iron and aluminum solubility in the northwest Pacific Ocean: Results from the 2002 IOC cruise: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 7, no. 4, p. 1–21, doi:10.1029/2005GC000977.
- Buck, C. S., W. M. Landing, J. a. Resing, and C. I. Measures, 2010, The solubility and deposition of aerosol Fe and other trace elements in the North Atlantic Ocean: Observations from the A16N CLIVAR/CO₂ repeat hydrography section: *Marine Chemistry*, v. 120, no. 1-4, p. 57–70, doi:10.1016/j.marchem.2008.08.003.
- Buck, C., W. Landing, J. Resing, and C. Measures, 2009, The solubility and deposition of aerosol Fe and other trace elements in the North Atlantic Ocean: Observations from the A16N CLIVAR/CO₂ repeat hydrography section: *Mar. Chem.*, v. b.
- Buschiazzo, D. E., T. M. Zobeck, and S. B. Aymar, 1999, Wind erosion in loess soils of the semiarid argentinian pampas: *Soil Science*, v. 164, no. 2, p. 133–138.
- Byrne, R. H., and D. R. Kester, 1976a, A potentiometric study of ferric ion complexes in synthetic media and seawater: *Mar. Chem.*, v. 4, no. a, p. 275–287.
- Byrne, R. H., and D. R. Kester, 1976b, Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in sea water: *Mar. Chem.*, v. 4, no. b, p. 255–274.
- Byrne, R. H., and D. R. Kester, 1978, Ultraviolet spectroscopic study of ferric hydroxide complexation: *J. Solution Chem.*, v. 7, p. 373–383.
- Castro, J. M., and D. B. Dingwell, 2009, Rapid ascent of rhyolitic magma at Chaitén volcano, Chile: *Nature*, v. 461, no. 7265, p. 780–3, doi:10.1038/nature08458.
- Cerón Loayza, M. L., 2001, Estudio Mineralógico de suelos Agrícolas por Espectroscopía Mossbauer: Universidad Mayor de San Marcos, p. 1–132.
- Chen, Y., and R. L. Siefert, 2003, Determination of various types of labile atmospheric iron over remote oceans: *Journal of Geophysical Research*, v. 108, no. D24, p. 1–8, doi:10.1029/2003JD003515.
- Chen, Y., and R. L. Siefert, 2004, Seasonal and spatial distributions and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean: *Journal of Geophysical Research*, v. 109, no. D9, p. D09305, doi:10.1029/2003JD003958.
- Chen, Y., J. Street, and A. Paytan, 2006, Comparison between pure-water and seawater-soluble nutrient concentrations of aerosols from the Gulf of Aqaba: *Mar. Chem.*, v. 101, p. 141–152.

- Childs, C. W., 1992, Ferrihydrite: A review of structure, properties and occurrence in relation to soils: *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, v. 155, no. 5, p. 441–448.
- Chin, M., R. B. Rood, S. J. Lin, J. F. Müller, and A. M. Thompson, 2000, Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model GOCART: Model description and global properties.: *Journal of Geophysical Research*, v. 105, no. D20, p. 24671–24.
- Chisholm, S. W., 2000, Stirring times in the Southern Ocean: *Nature*, v. 407, no. 6805, p. 685–687.
- Chuang, P. Y., R. M. Duvall, M. M. Shafer, and J. J. Schauer, 2005, The origin of water soluble particulate iron in the Asian atmospheric outflow: *Geophysical Research Letters*, v. 32, no. 7, p. 2–5, doi:10.1029/2004GL021946.
- Clapperton, C., 1993, *Quaternary geology and geomorphology of South America*: Elsevier, p. 779.
- Claquin, T., M. Schulz, and Y. J. Balkanski, 1999, Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources: *Journal of Geophysical Research*, v. 104, no. D18, p. 22243–22256, doi:10.1029/1999JD900416.
- Coale, K. H. et al., 1996, A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean: *Nature*, v. 383, p. 495–501.
- Collini, E., M. S. Osores, A. Folch, J. G. Viramonte, G. Villarosa, and G. Salmuni, 2013, Volcanic ash forecast during the June 2011 Cordón Caulle eruption: *Natural Hazards*, p. 1–24.
- Cook, H. E., P. D. Johnson, J. C. Matti, and I. Zemmels, 1975, *Methods of sample preparation and X-ray diffraction analysis in X-ray mineralogy laboratory*: Kaneps, A.G., et al. (Eds.), Init. Repts DSDP. Print. Office, Washington, DC,, p. 997–1007.
- Cook, K. H., and E. K. Vizy, 2006, Coupled Model Simulations of the West African Monsoon System: Twentieth- and Twenty-First-Century Simulations: *Journal of Climate*, v. 19, no. 15, p. 3681–3703, doi:10.1175/JCLI3814.1.
- Cornell, R. M., and U. Schwertmann, 2003, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*: Wiley-VCH, New York.
- Croot, P. L., and M. Johansson, 2000, Determination of Iron Speciation by Cathodic Stripping Voltammetry in Seawater Using the Competing Ligand 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol (TAC): *Electroanalysis*, v. 12, no. 8, p. 565–576.
- Croot, P., and M. Johansson, 2000, Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol (TAC): *Electroanalysis*, no. 12, p. 565–576.

- Cwiertny, D. M., J. Baltrusaitis, G. J. Hunter, A. Laskin, M. M. Scherer, and V. H. Grassian, 2008, Characterization and acid-mobilization study of iron-containing mineral dust source materials: *Journal of Geophysical Research*, v. 113, no. D5, p. D05202, doi:10.1029/2007JD009332.
- Day, R., M. Fuller, and V. A. Schmidt, 1977, Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 13, no. 4, p. 260–267, doi:10.1016/0031-9201(77)90108-X.
- Dean, J. R., 2007, *Bioavailability, Bioaccessibility and Mobility of Environmental Contaminants*: England. John Wiley and Sons Ltd.
- Dean, W. E., 1974, Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition; comparison with other methods: *Journal of Sedimentary Research*, v. 44, no. 1, p. 242–248, doi:10.1306/74D729D2-2B21-11D7-8648000102C1865D.
- Delmelle, P., M. Lambert, Y. Dufrene, P. Gerin, and N. Oskarsson, 2007, Gas/aerosol-ash interaction in volcanic plumes: New insights from surface analyses of fine ash particles: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 259, no. 1-2, p. 159–170.
- Delmonte, B., P. Andersson, H. Schoberg, M. Hansson, J. R. Petit, R. Delmas, D. Gaiero, V. Maggi, and M. Frezzotti, 2010, Geographic provenance of Aeolian dust in East Antarctica during Pleistocene glaciations: preliminary results from Talos Dome and comparison with East Antarctic and new Andean ice core data: *Quaternary Science Review*, v. 29, p. 256–264.
- Delmonte, B., J. R. Petit, K. K. Andersen, I. Basile-Doelsch, V. Maggi, and V. Ya Lipenkov, 2004, Dust size evidence for opposite regional atmospheric circulation changes over east Antarctica during the last climatic transition: *Climate Dynamics*, v. 23, no. 3-4, p. 427–438, doi:10.1007/s00382-004-0450-9.
- Desboeufs, K., R. Losno, and J. Colin, 2001, Factors influencing aerosol solubility during cloud processes: *Atmospheric environment*, v. 35, p. 3529–3537.
- Desboeufs, K. V., R. Losno, F. Vimeux, and S. Cholbi, 1999, The pH-dependent dissolution of wind-transported Saharan dust: *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, v. 104, no. D17, p. 21287–21299, doi:10.1029/1999jd900236.
- Desboeufs, K. V., A. Sofikitis, R. Losno, J. L. Colin, and P. Ausset, 2005, Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter: *Chemosphere*, v. 58, no. 2, p. 195–203.
- Dingle, R. V., and M. Lavelle, 1998, Late Cretaceous – Cenozoic climatic variations of the northern Antarctic Peninsula: New geochemical evidence and review: *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, v. 141, p. 215–232, doi:10.1016/S0031-0182(98)00056-X.

- Duce, R. A., and N. W. Tindale, 1991, Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean: *Limnology And Oceanography*, v. 36, no. 8, p. 1715–1726, doi:10.4319/lo.1991.36.8.1715.
- Duggen, S., P. Croot, U. Schacht, and L. Hoffmann, 2007, Subduction zone volcanic ash can fertilize the surface ocean and stimulate phytoplankton growth: Evidence from biogeochemical experiments and satellite data: *Geophysical Research Letters*, v. 34, no. 1, p. 1–5, doi:10.1029/2006GL027522.
- Duggen, S., N. Olgun, P. Croot, L. Hoffmann, H. Dietze, P. Delmelle, and C. Teschner, 2010, The role of airborne volcanic ash for the surface ocean biogeochemical iron-cycle: a review: *Biogeosciences*, v. 7, no. 3, p. 827–844, doi:10.5194/bg-7-827-2010.
- Dunlop, D., 2002a, Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data: *Journal of Geophysical Research*, v. 107, p. 1–22.
- Dunlop, D., 2002b, Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 107, p. 1–15.
- Durant, A. J., G. Villarosa, W. I. Rose, P. Delmelle, A. J. Prata, and J. G. Viramonte, 2012, Long-range volcanic ash transport and fallout during the 2008 eruption of Chaitén volcano, Chile: *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 45-46, p. 50–64, doi:10.1016/j.pce.2011.09.004.
- Edwards, R., and P. Sedwick, 2001, Iron in East Antarctic snow: Implications for atmospheric iron deposition and algal production in Antarctic waters: *Geophysical Research Letters*, v. 28, no. 20, p. 3907–3910.
- Eltayeb, M. A. H., R. E. Vangrieken, W. Maenhaut, and H. J. Annegarn, 1993, Aerosol-soil fractionation for Namib Desert samples: *Atmospheric Environment Part A General Topics*, v. 27, no. 5, p. 669–678, doi:10.1016/0960-1686(93)90185-2.
- Engelbrecht, J. P., and E. Derbyshire, 2010, Airborne Mineral Dust: *Elements*, v. 6, no. 4, p. 241–246, doi:10.2113/gselements.6.4.241.
- EPICA Community Membres, 2006, One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica: *Nature*, v. 444, p. 195–162.
- Evans, M. E., and F. Heller, 2003, *Environmental Magnetism: Principles and Applications of Enviromagnetics*: Academic Press, p. 295, doi:10.1016/j.marenvres.2009.04.003.
- Falkowski, R. T. Barber, and V. Smetacek, 1998, Biogeochemical Controls and Feedbacks on Ocean Primary Production: *Science*, v. 281, no. 5374, p. 200–206, doi:10.1126/science.281.5374.200.

- Fan, S.-M., W. J. Moxim, and H. Levy, 2006, Aeolian input of bioavailable iron to the ocean: *Geophysical Research Letters*, v. 33, no. 7, p. 2–5, doi:10.1029/2005GL024852.
- Fedotov, P. S., E. Y. Savonina, R. Wennrich, and D. V. Ladonin, 2007, Studies on trace and major elements association in soils using continuous-flow leaching in rotating coiled columns: *Geoderma*, v. 142, no. 1-2, p. 58–68, doi:10.1016/j.geoderma.2007.07.014.
- Ferdelman, T. G., 1980, The thistribution of sulfur, iron, manganese, copper, and uranium in salt marsh sediment core as determinated by sequential extraction method: Delaware.
- Fernández, O. A., and C. . Busso, 1999, Arid and semi-arid rangelands : two thirds of Argentina: Case studies of Rangeland Desertification Agricultural Research Report N° 200, p. 41–60.
- Flaathen, T. K., E. H. Oelkers, and S. R. Gislason, 2008, The effect of aqueous sulphate on basaltic glass dissolution rates: *Mineralogical Magazine*, v. 72, p. 39–41.
- Formenti, P. et al., 2008, Regional variability of the composition of mineral dust from western Africa: Results from the AMMA SOP0/DABEX and DODO field campaigns: *Journal of Geophysical Research*, v. 113, no. D00C13, p. 1–12.
- Fritz, S. C., P. A. Baker, T. K. Lowenstein, and C. A. Rigsby, 2004, Hydrologic variation during the last 170 , 000 years in the southern hemisphere tropics of South America: *Quaternary Research*, v. 61, no. 1, p. 95–104.
- Frogner, P., 2001, Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water: *Geology*, v. 29, no. 6, p. 487–490, doi:10.1130/0091-7613(2001)029<0487:FPOVAI>2.0.CO;2.
- Fryrear, D. W., 1986, A field dust sampler: *Journal of Soil and Water Conservation*, v. 41, no. 2, p. 117–120.
- Fung, I. Y., S. K. Meyn, I. Tegen, S. C. Doney, J. G. John, and J. K. B. Bishop, 2000, Iron supply and demand in the upper ocean: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 14, no. 1, p. 281–295.
- Gaiero, D. M., 2007, Dust provenance in Antarctic ice during glacial periods: From where in southern South America?: *Geophysical Research Letters*, v. 34, no. 17, p. 1–6, doi:10.1029/2007GL030520.
- Gaiero, D. M., F. Brunet, J.-L. Probst, and P. J. Depetris, 2007, A uniform isotopic and chemical signature of dust exported from Patagonia: Rock sources and occurrence in southern environments: *Chemical Geology*, v. 238, no. 1-2, p. 107–120, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.11.003.

- Gaiero, D. M., P. J. Depetris, J.-L. Probst, S. M. Bidart, and L. Leleyter, 2004, The signature of river- and wind-borne materials exported from Patagonia to the southern latitudes: a view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 219, no. 3-4, p. 357–376, doi:10.1016/S0012-821X(03)00686-1.
- Gaiero, D. M., J.-L. Probst, P. J. Depetris, S. M. Bidart, and L. Leleyter, 2003, Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, no. 19, p. 3603–3623, doi:10.1016/S0016-7037(03)00211-4.
- Gaiero, D. M., L. Simonella, S. Gassó, S. Gili, a. F. Stein, P. Sosa, R. Becchio, J. Arce, and H. Marelli, 2013, Ground/satellite observations and atmospheric modeling of dust storms originating in the high Puna-Altiplano deserts (South America): Implications for the interpretation of paleo-climatic archives: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 118, p. n/a–n/a, doi:10.1002/jgrd.50036.
- Gallet, S., B. M. Jahn, B. van Vliet Lanoë, A. Dia, and E. Rossello, 1998, Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 156, p. 157–172.
- Ganor, J., J. L. Mogollón, and A. C. Lasaga, 1995, The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, no. 6, p. 1037–1052.
- Gao, Y., 2003, Aeolian iron input to the ocean through precipitation scavenging: A modeling perspective and its implication for natural iron fertilization in the ocean: *Journal of Geophysical Research*, v. 108, no. D7, p. 4221, doi:10.1029/2002JD002420.
- Gao, Y., Y. J. Kaufman, D. Tanre, D. Kolber, and P. G. Falkowski, 2001, Seasonal distributions of aeolian iron fluxes to the global ocean: *Geophys. Res. Lett.*, v. 1, p. 29 – 32.
- Garreaud, R. D., 2009, The Andes climate and weather: *Advances In Geosciences*, v. 22, no. 1, p. 1–9, doi:10.5194/adgeo-22-3-2009.
- Garreaud, R. D., and P. Aceituno, 2001, Interannual Rainfall Variability over the South American Altiplano: *Journal of Climate*, v. 14, no. 1987, p. 2779–2789, doi:10.1175/1520-0442(2001)014<2779:IRVOTS>2.0.CO;2.
- Garreaud, R., M. Vuille, and A. Clement, 2003, The climate of the Altiplano: observed current conditions and mechanisms of past changes: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 194, no. 1-3, p. 5–22, doi:10.1016/S0031-0182(03)00269-4.

- Garreaud, R. D., M. Vuille, R. Compagnucci, and J. Marengo, 2009, Present-day South American climate: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 281, no. 3-4, p. 180–195, doi:10.1016/j.palaeo.2007.10.032.
- Gaspari, V., C. Barbante, G. Cozzi, P. Cescon, C. F. Boutron, P. Gabrielli, G. Capodaglio, C. Ferrari, J. R. Petit, and B. Delmonte, 2006, Atmospheric iron fluxes over the last deglaciation: Climatic implications: Geophysical Research Letters, v. 33, no. 3, p. L03704, doi:10.1029/2005GL024352.
- Gassó, S., and A. F. Stein, 2007, Does dust from Patagonia reach the sub-Antarctic Atlantic Ocean?: Geophysical Research Letters, v. 34, no. 1, p. 1–5, doi:10.1029/2006GL027693.
- Gassó, S., A. Stein, F. Marino, E. Castellano, R. Udisti, and J. Ceratto, 2010, A Combined Observational and Modeling Approach to Study Modern Dust Transport from the Patagonia Desert to East Antarctica: Atmospheric Chemistry and Physics, v. 10, no. 17, p. 8287–8303.
- Gaudichet, A., F. Echalar, B. Chatenet, J. P. Quisefit, G. Malingre, H. Cachier, P. Buatmenard, P. Artaxo, and W. Maenhaut, 1995, Trace-elements in tropical african savanna biomass burning aerosols: Journal of Atmospheric Chemistry, v. 22, no. 1-2, p. 19–39, doi:10.1007/BF00708179.
- Ginoux, P., M. Chin, I. Tegen, J. M. Prospero, B. Holben, O. Dubovik, and S. J. Lin, 2001, Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model: J. Geophys. Res., v. 106, p. 20255–20273.
- Gislason, S. R., and E. H. Oelkers, 2003, Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 67, p. 3817–3832.
- Gledhill, M., and C. M. G. Van Den Berg, 1994, Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry: Marine Chemistry, v. 47, no. 1, p. 41–54, doi:10.1016/0304-4203(94)90012-4.
- Goossens, D., and Z. Y. Offer, 2000, Wind tunnel and field calibration of six aeolian dust samplers: Atmospheric Environment, v. 34, no. 7, p. 1043–1057.
- Goossens, D., and J. L. Rajot, 2008, Techniques to measure the dry aeolian deposition of dust in arid and semi-arid landscapes: A comparative study in Sahelian West Africa: Earth Surf. Processes Landforms, v. 33, p. 178 – 195, doi:10.1002/esp.1533.
- Goudie, A. S., and G. L. Wells, 1995, The nature, distribution and formation of pans in arid zones: Earth-Science Reviews, v. 38, no. 1, p. 1–69, doi:10.1016/0012-8252(94)00066-6.

- Greenwood, N. N., and T. C. Gibb, 1971, *Mössbauer Spectroscopy*: London.
- Groote, P. M., 1993, Interpreting continental oxygen isotope records., *in* P. K. Swart, K. C. Lohmann, J. McKenzie, and S. Savin, eds., *Climate Change in Continental Isotopic Records*: p. 37–46.
- Grousset, F. E., P. E. Biscaye, M. Revel, J. R. Petit, K. Pye, S. Joussaume, and J. Jouzel, 1992, Antarctic (Dome C) icecore dust at 18 k.y. B.P.: Isotopic constraints and origins: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 111, p. 175–182, doi:10.1016/0012-821X(92)90177-W.
- Guerzoni, S., E. Molinaroli, and R. Chester, 1997, Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications: *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 44, no. 3-4, p. 631–654, doi:10.1016/S0967-0645(96)00096-3.
- Guieu, C., S. Bonnet, T. Wagener, and M. D. Loye-Pilot, 2005, Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean?: *Geophysical Research Letters*, v. 32, p. 1–5.
- Hamme, R. C. et al., 2010, Volcanic ash fuels anomalous plankton bloom in subarctic Northeast Pacific: *Geophys. Res. Lett.*, v. 37, p. L19604, doi:10.1029/2010GL044629, 2010.
- Hamonou, E., P. Chazette, D. Balis, F. Dulac, X. Schneider, E. Galani, and A. Papayannis, 1999, Characterization of the vertical structure of Saharan dust export: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 104, no. D18, p. 22257–22270.
- Hand, J. L., N. M. Mahowald, Y. Chen, R. L. Siefert, L. C., S. A., and F. I., 2004, Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications: *Journal of Geophysical Research*, v. 109, no. D17, p. D17205, doi:10.1029/2004JD004574.
- Harrison, S. P., K. E. Kohfeld, C. Roelandt, and T. Claquin, 2001, The role of dust in climate changes today, at the last glacial maximum and in the future: *Earth-Science Reviews*, v. 54, no. 1-3, p. 43–80, doi:10.1016/S0012-8252(01)00041-1.
- He, K., Q. Zhao, Y. Ma, F. Duan, F. Yang, Z. Shi, and G. Chen, 2012, Spatial and seasonal variability of PM_{2.5} acidity at two Chinese megacities: insights into the formation of secondary inorganic aerosols.: *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 12, p. 1377–1395.
- Hegg, D. A., S. Gao, and H. Jonsson, 2002, Measurements of selected dicarboxylic acids in marine cloud water: *Atmospheric research*, v. 62, no. 1, p. 1–10.
- Heiri, O., A. Lotter, and G. Lemcke, 2001, Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results: *Journal of paleolimnology*, p. 101–110.

- Horwell, C. J., 2007, Grain size analysis of volcanic ash for the rapid assessment of respiratory health hazard: *Journal of environmental monitoring JEM*, v. 9, no. 10, p. 1107–15.
- Houghton, R. A., J. L. Lawrence, J. L. Hackler, and S. Brown, 2001, The Spatial Distribution of Forest Biomass in the Brazilian Amazon: A Comparison of Estimates: *Global Change Biology*, v. 7, no. 7, p. 731–746.
- Hsu, S.-C., F.-J. Lin, and W.-L. Jeng, 2005, Seawater solubility of natural and anthropogenic metals within ambient aerosols collected from Taiwan coastal sites: *Atmospheric Environment*, v. 39, no. 22, p. 3989–4001, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.03.033.
- Idso, S. B., R. D. Jackson, P. J. Pinter Jr., R. J. Reginato, and J. L. Hatfield, 1981, Normalizing the stress-degree-day parameter for environmental variability: *Agricultural Meteorology*, v. 24, no. 1, p. 45–55, doi:10.1016/0002-1571(81)90032-7.
- Iriondo, M. H., 1997, Models of Deposition of Loess and Loessoids in the Upper Quaternary of South America: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 10, no. 1, p. 71–79, doi:10.1016/S0895-9811(97)00006-0.
- Iriondo, M., 2000, Patagonian dust in Antarctica: *Quaternary International*, v. 68-71, no. 1, p. 83–86, doi:10.1016/S1040-6182(00)00035-5.
- Iriondo, M., and D. M. Kröhling, 1995, El sistema eólico pampeano: Museo Provincial de Ciencias Naturales“ Florentino Ameghino”., v. 5, no. 1, p. 1–68.
- Ito, A., and Y. Feng, 2010, Role of dust alkalinity in acid mobilization of iron: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, v. 10, no. 19, p. 9237–9250, doi:10.5194/acp-10-9237-2010.
- Jambor, J. L., and J. E. Dutrizac, 1998, Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide: *Chemical Reviews*, v. 98, no. 7, p. 2549–2586.
- Jickells, T. D. et al., 2005, Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate: *Science (New York, N.Y.)*, v. 308, no. 5718, p. 67–71, doi:10.1126/science.1105959.
- Jickells, and L. J. Spokes, 2001, Atmospheric iron inputs to the oceans., *in* *Biogeochemistry of Iron in Seawater*, IUPAC Book Series on analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems: John Wiley and Sons Ltd., Chichester, p. 85–122.
- Jimoh, M., W. Frenzel, and V. Müller, 2005, Microanalytical flow-through method for assessment of the bioavailability of toxic metals in environmental samples:

Analytical and bioanalytical chemistry, v. 381, no. 2, p. 438–44, doi:10.1007/s00216-004-2899-0.

Jimoh, M., W. Frenzel, V. Müller, H. Stephanowitz, and E. Hoffmann, 2004, Development of a hyphenated microanalytical system for the investigation of leaching kinetics of heavy metals in environmental samples: *Analytical chemistry*, v. 76, no. 4, p. 1197–203, doi:10.1021/ac034752y.

Johansen, A. M., and M. R. Hoffmann, 2003, Chemical characterization of ambient aerosol collected during the northeast monsoon season over the Arabian Sea: Labile-Fe(II) and other trace metals: *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, v. 108, no. D14, p. 1–11, doi:10.1029/2002JD003280.

Johansen, A. M., and J. M. Key, 2006, Photoreductive dissolution of ferrihydrite by methanesulfinic acid: Evidence of a direct link between dimethylsulfide and iron-bioavailability: *Geophys. Res. Lett.*, v. 33, p. L14818.

Johansen, A. M., R. L. Siefert, and M. R. Hoffmann, 2000, Chemical composition of aerosols collected over the tropical North Atlantic Ocean: *Journal of Geophysical Research*, v. 105, no. D12, p. 15277–15312, doi:10.1029/2000JD900024.

Johnson, K. S., R. M. Gordon, and K. H. Coale, 1997, What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?: *Marine Chemistry*, v. 57, no. 3-4, p. 137–161, doi:10.1016/S0304-4203(97)00043-1.

Johnson, M. S., N. Meskhidze, F. Solmon, S. Gassó, P. Y. Chuang, D. M. Gaiero, R. M. Yantosca, S. Wu, Y. Wang, and C. Carouge, 2010, Modeling dust and soluble iron deposition to the South Atlantic Ocean: *Journal of Geophysical Research*, v. 115, no. D15, p. D15202, doi:10.1029/2009JD013311.

Jones, M. T., and S. R. Gislason, 2008, Rapid releases of metal salts and nutrients following the deposition of volcanic ash into aqueous environments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 15, p. 3661–3680, doi:10.1016/j.gca.2008.05.030.

Jordan, T. E., and R. N. Alonso, 1987, Cenozoic stratigraphy and basin tectonics of the Andes Mountains, 20–28 South latitude: *AAPG Bulletin*, v. 71, no. 1, p. 49–64.

Journet, E., K. V. Desboeufs, S. Caquineau, and J.-L. Colin, 2008, Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility: *Geophysical Research Letters*, v. 35, no. 7, p. n/a–n/a, doi:10.1029/2007GL031589.

Kabata-Pendias, A., and H. Pendias, 1984, *Trace elements in plants and soils*: Boca Raton, Florida.

Kaufman, Y. J., 2005, Dust transport and deposition observed from the Terra-Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) spacecraft over the Atlantic

- Ocean: Journal of Geophysical Research, v. 110, no. D10, p. 1–16, doi:10.1029/2003JD004436.
- Kilian, R., and F. Lamy, 2012, A review of Glacial and Holocene paleoclimate records from southernmost Patagonia (49–55° S): Quaternary Science Reviews, v. 53, p. 1–23.
- Kim, G., and T. M. Church, 2001, Seasonal biogeochemical fluxes of Th-234 and Po-210 in the upper Sargasso Sea: Influence from atmospheric iron deposition: Global Biogeochemical Cycles, v. 15, no. 3, p. 651–661, doi:10.1029/2000GB001337.
- King, M., Y. Kaufman, D. Tanré, and T. Nakajima, 1999, Remote Sensing of Tropospheric Aerosols from Space: Past, Present, and Future: Bulletin of the American Meteorological Society, v. 80, no. 11, p. 2229–2259.
- Klug, H. P., and L. E. Alexander, 1974, X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, in L. E. A. Harold P. Klug, ed., X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials.: Wiley-VCH, p. 992.
- Knorr, W., K. Schnitzler, and Y. Govaerts, 2001, The role of bright desert regions in shaping North African climate: Geophysical Research Letters, v. 28, no. 18, p. 3489–3492, doi:10.1029/2001GL013283.
- Köhler, S. J., F. Dufaud, and E. H. Oelkers, 2003, An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 C: Geochimica et Cosmochimica Acta., v. 67, no. 19, p. 3583–3594.
- Kuma, K., J. Nishioka, and K. Matsunaga, 1996, Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators: Limnology And Oceanography, v. 41, no. 3, p. 396–407, doi:10.4319/lo.1996.41.3.0396.
- Kumar, N., R. F. Anderson, R. A. Mortlock, P. N. Froelich, P. Kubik, B. Dittrich-Hannen, and M. Suter, 1995, Increased biological productivity and export production in the glacial Southern Ocean: Nature, v. 378, no. 6558, p. 675–680, doi:10.1038/378675a0.
- Kustka, A. B., Y. Shaked, A. J. Milligan, D. W. King, and F. M. M. Morel, 2005, Extracellular production of superoxide by marine diatoms: Contrasting effects on iron redox chemistry and bioavailability: Limnology And Oceanography, v. 50, no. 4, p. 1172–1180, doi:10.4319/lo.2005.50.4.1172.
- Labraga, J. C., and R. Villalba, 2009, Climate in the Monte Desert: past trends, present conditions, and future projections: Journal of Arid Environments, v. 73, no. 2, p. 154–163.
- Lafon, S., J.-L. Rajot, S. C. Alfaro, and A. Gaudichet, 2004, Quantification of iron oxides in desert aerosol: Atmospheric Environment, v. 38, no. 8, p. 1211–1218, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.006.

- Lafon, S., I. N. Sokolik, J. L. Rajot, S. Caquineau, and A. Gaudichet, 2006, Characterization of iron oxides in mineral dust aerosols: Implications for light absorption: *Journal of Geophysical Research*, v. 111, no. D21, p. D21207, doi:10.1029/2005JD007016.
- Lagarec, K., and D. G. Rancourt, 1998, Mössbauer spectral analysis, software for Windows, Version 1.0: University of Ottawa- Department of Physics.
- Latimer, J. C., and G. M. Filippelli, 2001, Terrigenous input and paleoproductivity in the Southern Ocean: *Paleoceanography*, v. 16, p. 627–643.
- Law, C., E. Brévière, and G. de Leeuw, 2013, Evolving research directions in Surface Ocean–Lower Atmosphere (SOLAS) science: *Environmental*, no. October 2012, p. 1–16.
- Lázaro, F. J., L. Gutiérrez, V. Barrón, and M. D. Gelado, 2008, The speciation of iron in desert dust collected in Gran Canaria (Canary Islands): Combined chemical, magnetic and optical analysis: *Atmospheric Environment*, v. 42, no. 40, p. 8987–8996, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.035.
- Li, Z., and V. P. Aneja, 1992, Regional analysis of cloud chemistry at high elevations in the eastern United States: *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, v. 26, no. 11, p. 2001–2017, doi:10.1016/0960-1686(92)90085-Y.
- Li, F., P. Ginoux, and V. Ramaswamy, 2010, Transport of Patagonian dust to Antarctica: *J. Geophys. Res.*, v. 115, p. D18217, doi:10.1029/2009JD012356.
- Liu, X., and F. J. Millero, 1999, The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, no. 19-20, p. 3487–3497, doi:10.1016/S0016-7037(99)00270-7.
- Liu, X., and F. J. Millero, 2002, The solubility of iron in seawater: *Marine Chemistry*, v. 77, no. 1, p. 43–54, doi:10.1016/S0304-4203(01)00074-3.
- Lourenco, A. M., H. Sant’Ovaia, E. M. Sequeira, and C. R. Gomes, 2011, Magnetic, pedological and geochemical characterization of the soils in the periphery of Coimbra, central Portugal., *in VIII Iberian Geochemistry Conference*: p. 24–28.
- Loye-Pilot, M. D., J. M. Martin, and J. Morelli, 1986, Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean: *Nature*, v. 321, p. 427–428.
- Lunt, D. J., and P. J. Valdes, 2001, Dust transport to Dome C, Antarctica, at the Last Glacial Maximum and present day: *Geophysical Research Letters*, v. 28, no. 2, p. 295–298, doi:10.1029/2000GL012170.

- Luo, C., N. Mahowald, T. Bond, P. Y. Chuang, P. Artaxo, R. Siefert, Y. Chen, and J. Schauer, 2008, Combustion iron distribution and deposition: Global Biogeochemical Cycles, v. 22, no. 1, p. 1–17, doi:10.1029/2007GB002964.
- Luo, C., N. M. Mahowald, and J. d. Corral, 2003, Sensitivity study of meteorological parameters on mineral aerosol mobilization, transport, and distribution.: J. Geophys. Res., v. 108, p. 4447, doi:10.1029/2003JD003483.
- Mackie, D. S., 2005, Simulating the cloud processing of iron in Australian dust: pH and dust concentration: Geophysical Research Letters, v. 32, no. 6, p. L06809, doi:10.1029/2004GL022122.
- Mackie, D. S., J. M. Peat, G. H. McTainsh, P. W. Boyd, and K. a. Hunter, 2006, Soil abrasion and eolian dust production: Implications for iron partitioning and solubility: Geochemistry, Geophysics, Geosystems, v. 7, no. 12, p. n/a–n/a, doi:10.1029/2006GC001404.
- Maher, B. A., and P. F. Dennis, 2001, Evidence against dust-mediated control of glacial-interglacial changes in atmospheric CO₂: Nature, v. 411, no. 6834, p. 176–180.
- Maher, B. a., J. M. Prospero, D. Mackie, D. Gaiero, P. P. Hesse, and Y. Balkanski, 2010, Global connections between aeolian dust, climate and ocean biogeochemistry at the present day and at the last glacial maximum: Earth-Science Reviews, v. 99, no. 1-2, p. 61–97, doi:10.1016/j.earscirev.2009.12.001.
- Mahowald, N. M. et al., 2009, Atmospheric iron deposition: global distribution, variability, and human perturbations: Annual review of marine science, v. 1, no. 1, p. 245–278.
- Mahowald, N. ., A. R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, R. A. Duce, T. D. Jickells, N. Kubilay, J. M. Prospero, and I. Tegen, 2005, Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean: Global Biogeochemical Cycles, v. 19, no. 4, p. n/a–n/a, doi:10.1029/2004GB002402.
- Marino, F., E. Castellano, D. Ceccato, P. De Deckker, B. Delmonte, G. Ghermandi, V. Maggi, J. R. Petit, M. Revel-Rolland, and R. Udisti, 2008, Defining the geochemical composition of the EPICA Dome C ice core dust during the last glacial-interglacial cycle: Geochemistry, Geophysics, Geosystems, v. 9, no. 10, p. n/a–n/a, doi:10.1029/2008GC002023.
- Markgraf, V., and G.O. Seltzer, 2001, Pole-equator-pole paleoclimates of the Americas integration: Toward the big picture, in Interhemispheric Climate Linkages, *in* V. Markgraf, ed.: Academic, San Diego, Calif., p. 433–442.
- Marshall, J.-A., M. Salas, T. Oda, and G. Hallegraeff, 2005, Superoxide production by marine microalgae: Marine Biology, v. 147, no. 2, p. 533–540, doi:10.1007/s00227-005-1596-7.

- Martin, J. H., 1990, Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis: *Paleoceanography*, v. 5, no. 1, p. 1–13, doi:10.1029/PA005i001p00001.
- Martin, J. H. et al., 1994, Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean: *Nature*, v. 371, no. 6493, p. 123–129, doi:10.1038/371123a0.
- Martin, J. H., and S. E. Fitzwater, 1988, Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic: *Nature*, v. 331, no. 6154, p. 341–343, doi:10.1038/331341a0.
- Massart, D. L., B. G. Vandeginste, L. M. C. Buydens, S. De Jong, P. J. Lewi, and J. Smeyers-Verbeke, 1997, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A*. Amsterdam.
- Martin, L. G. et al., 2009, A multidisciplinary effort to assign realistic source parameters to models of volcanic ash-cloud transport and dispersion during eruptions: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 186, no. 1-2, p. 10–21, doi:10.1016/j.jvolgeores.2009.01.008.
- Mayewski, P. A. et al., 1996, Climate change during the last deglaciation in Antarctica: *Science*, v. 272, no. 5268, p. 1636–1638.
- McCammom, C., 1995, Mössbauer spectroscopy of minerals., *in* AGU Reference Shelf Vol.2: p. 332–347.
- Mcculloch, R., and S. Davies, 2001, Late-glacial and Holocene palaeoenvironmental change in the central Strait of Magellan, southern Patagonia: *PalaeogeographyPalaeoclimatologyPalaeoecology*, v. 173, no. 3-4, p. 143–173, doi:10.1016/S0031-0182(01)00316-9.
- McDonald, D., T. F. Pedersen, and J. Crusius, 1999, Multiple late Quaternary episodes of exceptional diatom production in the Gulf of Alaska.: *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 46, no. 11, p. 2993–3017.
- Measures, C. I., W. M. Landing, M. T. Brown, and C. S. Buck, 2008, A commercially available rosette system for trace metal-clean sampling: *Limnol. Oceanogr. Methods*, v. 6, p. 384–394.
- Measures, C. I., and S. Vink, 2000, On the use of dissolved aluminum in surface waters to estimate dust deposition to the ocean: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 14, no. 1, p. 317–327.
- Meskhidze, N., 2005, Dust and pollution: A recipe for enhanced ocean fertilization?: *Journal of Geophysical Research*, v. 110, no. D3, p. D03301, doi:10.1029/2004JD005082.

- Meskhidze, N., W. L. Chameides, and A. and C. G. Nenes, 2003, Iron mobilization in mineral dust: Can anthropogenic SO₂ emissions affect ocean productivity?: *Geophysical Research Letters*, v. 30, no. 21, p. 2085, doi:10.1029/2003GL018035.
- Milana, J. P., 2009, Largest wind ripples on Earth?: *Geology*, v. 37, no. 4, p. 343–346, doi:10.1130/G25382A.1.
- Millero, F. J., W. S. Yao, and J. Aicher, 1995, The Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Natural-Waters: *Marine Chemistry*, v. 50, no. 1-4, p. 21–39.
- Moore, J., and O. Braucher, 2008, Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean: *Biogeosciences*, no. 1994, p. 631–656.
- Moore, J. K., S. C. Doney, J. A. Kleypas, D. M. Glover, and I. Y. Fung, 2002, An intermediate complexity marine ecosystem model for the global domain: *DeepSea Research*, v. 49, no. 1-3, p. 403–462, doi:10.1016/S0967-0645(01)00108-4.
- Morel, and Price, 2003, The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans: *Science*, v. 300, no. 5621, p. 944–7, doi:10.1126/science.1083545.
- Mossop, K. F., and C. M. Davidson, 2003, Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments: *Analytica Chimica Acta*, v. 478, no. 1, p. 111–118.
- Murad, E., 1998, Clays and clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them?: *Hyperfine Interactions*, v. 117, no. 1-4, p. 39–70.
- Murad, E., 2010, Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents: *Clay Minerals*, v. 45, no. 4, p. 413–430.
- Murad, M. W., R. I. Molla, M. Bin Mokhtar, and M. A. Raquib, 2010, Climate change and agricultural growth: an examination of the link in Malaysia: *International Journal of Climate Change Strategies and Management*, v. 2, no. 4, p. 403–417, doi:10.1108/17568691011089927.
- Naranjo, J. A., and C. R. Stern, 1998, Holocene explosive activity of Hudson Volcano, southern Andes: *Bulletin of Volcanology*, v. 59, no. 4, p. 291–306, doi:10.1007/s004450050193.
- Nenes, A., M. D. Krom, N. Mihalopoulos, P. Van Cappellen, Z. Shi, A. Bougiatioti, P. Zarmas, and B. Herut, 2011, Atmospheric acidification of mineral aerosols: a source of bioavailable phosphorus for the oceans: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, v. 11, no. 2, p. 6163–6185, doi:10.5194/acpd-11-6163-2011.

- Nesbitt, H. W., and G. M. Young, 1982, Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major chemistry of lutites: *Nature*, v. 299, p. 715–717, doi:10.1038/299715a0.
- Nodwell, L. M., and N. M. Price, 2001, Direct use of inorganic colloidal iron by marine mixotrophic phytoplankton: *Limnology And Oceanography*, v. 46, no. 4, p. 765–777, doi:10.4319/lo.2001.46.4.0765.
- Norte, F. A., A. G. Ulke, S. C. Simonelli, and M. Viale, 2008, The severe zonda wind event of 11 July 2006 east of the Andes Cordillera (Argentina): a case study using the BRAMS model: *Meteorology and Atmospheric Physics*, v. 102, no. 1, p. 1–14, doi:10.1007/s00703-008-0011-6.
- Oelkers, E. H., and S. R. Gislason, 2001, The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25 C and pH= 3 and 11: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, no. 21, p. 3671–3681.
- Oelkers, E. H., S. V. Golubev, C. Chairat, O. S. Pokrovsky, and J. Schott, 2009, The surface chemistry of multi-oxide silicates: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 73, no. 16, p. 4617–4634.
- Olgun, N., S. Duggen, P. L. Croot, P. Delmelle, H. Dietze, U. Schacht, N. Óskarsson, C. Siebe, A. Auer, and D. Garbe-Schönberg, 2011, Surface ocean iron fertilization: The role of airborne volcanic ash from subduction zone and hot spot volcanoes and related iron fluxes into the Pacific Ocean: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 25, no. 4, p. 1–15, doi:10.1029/2009GB003761.
- Ooki, A., J. Nishioka, T. Ono, and S. Noriki, 2009, Size dependence of iron solubility of Asian mineral dust particles: *Journal of Geophysical Research*, v. 114, no. D3, p. 1–8, doi:10.1029/2008JD010804.
- Orange, D., J. Y. Gac, J. L. Probst, and D. Tanre, 1990, Mesure du dépôt au sol des aérosol désertiques. Une méthode simple de prélèvement: Le capteur pyramidal, *C. R.: Acad. Sci. Paris*, v. 311, no. 2, p. 167–172.
- Paris, R., and K. V. Desboeufs, 2013, Effect of atmospheric organic complexation on iron-bearing dust solubility: *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 13, no. 9, p. 4895–4905, doi:10.5194/acp-13-4895-2013.
- Pehkonen, S. O., R. Siefert, Y. Erel, S. Webb, and M. R. Hoffmann, 1993, Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds: *Environmental Science & Technology*, v. 27, no. 10, p. 2056–2062, doi:10.1021/es00047a010.
- Petit, J. R. et al., 1999, Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica: *Nature*, v. 399, p. 429–436.

- Placzek, C. J., J. Quade, and P. J. Patchett, 2011, Isotopic tracers of paleohydrologic change in large lakes of the Bolivian Altiplano: *Quaternary Research*, v. 75, no. 1, p. 231–244, doi:10.1016/j.yqres.2010.08.004.
- Poulton, S. W., 2002, The low-temperature geochemical cycle of iron: From continental fluxes to marine sediment deposition: *American Journal of Science*, v. 302, no. 9, p. 774–805, doi:10.2475/ajs.302.9.774.
- Prohaska, F. J., 1976, Climates of Central and South America, in *World Survey of Climatology*, in A. Schwerdtfeger, ed.: Elsevier, New York, NY,, p. 13–72.
- Prospero, J. M., P. Ginoux, O. Torres, S. E. Nicholson, and T. E. Gill, 2002, Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product: *Reviews of Geophysics*, v. 40, no. 1, p. 1002, doi:10.1029/2000RG000095.
- Pruppacher, H. R., and R. Jaenicke, 1995, Processing of water vapor: *Atmospheric Research*, v. 38, p. 283.
- Raiswell, R., 2011, Iron transport from the continents to the open ocean: The aging–rejuvenation cycle: *Elements*, v. 7, no. 2, p. 101–106.
- Raiswell, R., and D. E. Canfield, 2012, The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present: *Geochemical Perspectives*, v. 1, no. 1, p. 1–220, doi:10.7185/geochempersp.1.1.
- Raiswell, R., M. Tranter, L. G. Benning, M. Siebert, R. De’ath, P. Huybrechts, and T. Payne, 2006, Contributions from glacially derived sediment to the global iron (oxyhydr)oxide cycle: Implications for iron delivery to the oceans: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, no. 11, p. 2765–2780, doi:10.1016/j.gca.2005.12.027.
- Rauret, G. et al., 2000, Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid: *Journal of Environmental Monitoring*, v. 2, no. 3, p. 228–233, doi:10.1039/B001496F.
- Rauret, G., J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and P. Quevauviller, 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials: *Journal of environmental monitoring : JEM*, v. 1, no. 1, p. 57–61.
- Rea, D. K., 1994, The paleoclimatic record provided by eolian deposition in the deep sea: The geologic history of wind: *Reviews of Geophysics*, v. 32, no. 2, p. 159–195.
- Rich, H. W., and F. M. M. Morel, 1990, Availability of Well-Defined Iron Colloids to the Marine Diatom *Thalassiosira-Weissflogii*: *Limnology And Oceanography*, v. 35, no. 3, p. 652–662.

- Ridgwell, A. J., and A. J. Watson, 2002, Feedback between aeolian dust, climate, and atmospheric CO₂ in glacial time: *Paleoceanography*, v. 17, no. 4, p. 1059, doi:10.1029/2001PA000729.
- Risacher, F., and B. Fritz, 1991, Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, Central Altiplano, Bolivia: *Chemical Geology*, v. 90, no. 3-4, p. 211–231, doi:10.1016/0009-2541(91)90101-V.
- Robertson, A., J. Overpeck, D. Rind, E. Mosley-Thompson, G. Zielinski, J. Lean, D. Koch, J. Penner, I. Tegen, and R. Healy, 2001, Hypothesized climate forcing time series for the last 500 years: *Journal of Geophysical Research*, v. 106, no. D14, p. 14783–14803.
- Rogers, N., and C. Hawkesworth, 2000, Composition of magmas., *in* H. Sigurdsson, B. Houghton, S. McNutt, H. Rymer, and J. Stix, eds., *Encyclopedia of Volcanoes*: Academic Press, London, p. 115–131.
- Rose, A. L., T. P. Salmon, T. Lukondeh, B. A. Neilan, and T. D. Waite, 2005, Use of superoxide as an electron shuttle for iron acquisition by the marine cyanobacterium *Lyngbya majuscula*: *Environmental science technology*, v. 39, no. 10, p. 3708–3715.
- Rostagno, C. M., and H. F. del Valle, 1988, Mounds associated with shrubs in aridic soils of northeastern Patagonia: characteristics and probable genesis: *Catena*, v. 15, no. 3, p. 347–359.
- Röthlisberger, R., M. Bigler, E. W. Wolff, F. Joos, E. Monnin, and M.A. Hutterli, 2004, Ice core evidence for the extent of past atmospheric CO₂ change due to iron fertilization: *Geophys. Res. Lett.*, v. 31, p. L16207, doi:10.1029/2004GL020338.
- Rue, E. L., and K. W. Bruland, 1995, Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method: *Marine Chemistry*, v. 50, no. 1-4, p. 117–138, doi:10.1016/0304-4203(95)00031-L.
- Ruggieri, F., J. L. Fernandez-Turiel, J. Saavedra, D. Gimeno, E. Polanco, A. Amigo, G. Galindo, and A. Caselli, 2012, Contribution of volcanic ashes to the regional geochemical balance: the 2008 eruption of Chaitén volcano, Southern Chile.: *The Science of the total environment*, v. 425, p. 75–88, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.03.011.
- Ruggieri, F., J. Fernandez-Turiel, J. Saavedra, D. Gimeno, E. Polanco, and J.A. Naranjo, 2011, Environmental geochemistry of recent volcanic ashes from Southern Andes: *Environmental chemistry*, v. 8, p. 1–12, doi:10.1071/EN10097.
- Ruggieri, F., J. Saavedra, J. L. Fernandez-Turiel, D. Gimeno, and M. Garcia-Valles, 2010, Environmental geochemistry of ancient volcanic ashes: *Journal of Hazardous Materials*, v. 183, no. 1-3, p. 353–365.

- Rundel, P., P. E. Villagra, M. O. Dillon, S. A. Roig-Juñent, and G. Debandi, 2007, *Arid and Semi-Arid Ecosystems*: p. 158–183.
- Sarmiento, J. L., R. D. Slater, M. J. R. Fasham, H. W. Ducklow, J. R. Toggweiler, and G. T. Evans, 1993, A Seasonal 3-Dimensional Ecosystem Model of Nitrogen Cycling in the North-Atlantic Euphotic Zone: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 7, no. 2, p. 417–450.
- Sarthou, G. et al., 2003, Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean: *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 50, no. 10-11, p. 1339–1352, doi:10.1016/S0967-0637(03)00126-2.
- Schroth, A. W., J. Crusius, E. R. Sholkovitz, and B. C. Bostick, 2009, Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean: *Nature Geoscience*, v. 2, no. 5, p. 337–340, doi:10.1038/ngeo501.
- Schulz, M. et al., 2012, Atmospheric Transport and Deposition of Mineral Dust to the Ocean: Implications for Research Needs: *Environmental Science Technology*, v. 46, p. 10390–10404.
- Sedwick, P. N., E. R. Sholkovitz, and T. M. Church, 2007, Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 8, no. 10, p. Q10Q06, doi:10.1029/2007GC001586.
- Servant, M., and J. Fontes, 1978, Les lacs quaternaires des hauts plateaux des Andes boliviennes. Premières interprétations paléoclimatiques: *Cah. ORSTOM, Sér. Géol., IO(I)*, p. 9–23.
- Shen, Z. X., J. J. Cao, X. Y. Zhang, R. Arimoto, J. F. Ji, W. L. Balsam, Y. Q. Wang, R. J. Zhang, and X. X. Li, 2006, Spectroscopic analysis of iron-oxide minerals in aerosol particles from northern China: *Science of the Total Environment*, v. 367, no. 2-3, p. 899–907.
- Shi, Z., M. D. Krom, et al., 2011, Influence of chemical weathering and aging of iron oxides on the potential iron solubility of Saharan dust during simulated atmospheric processing: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 25, no. 2, p. n/a–n/a, doi:10.1029/2010GB003837.
- Shi, Z. B., M. T. Woodhouse, et al., 2011, Minor effect of physical size sorting on iron solubility of transported mineral dust: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, v. 11, no. 5, p. 14309–14338, doi:10.5194/acpd-11-14309-2011.
- Shi, Z., S. Bonneville, M. D. Krom, K. S. Carslaw, T. D. Jickells, a. R. Baker, and L. G. Benning, 2011, Iron dissolution kinetics of mineral dust at low pH during simulated atmospheric processing: *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 11, no. 3, p. 995–1007, doi:10.5194/acp-11-995-2011.

- Shi, Z., M. D. Krom, S. Bonneville, A. R. Baker, T. D. Jickells, and L. G. Benning, 2009, Formation of iron nanoparticles and increase in iron reactivity in mineral dust during simulated cloud processing: *Environmental science technology*, v. 43, no. 17, p. 6592–6596.
- Shi, Z., M. Krom, T. Jickells, and S. Bonneville, 2012, Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: A review: *Aeolian Research*.
- Shi, Z., L. Shao, T. P. Jones, and S. Lu, 2005, Microscopy and mineralogy of airborne particles collected during severe dust storm episodes in Beijing, China: *Journal of Geophysical Research*, v. 110, no. D1, p. 1–10.
- Shiowatana, J., N. Tantidanai, S. Nookabkaew, and D. Nacapricha, 2001, A flow system for the determination of metal speciation in soil by sequential extraction: *Environment international*, v. 26, no. 5-6, p. 381–7.
- Sholkovitz, E. R., P. N. Sedwick, and T. M. Church, 2009, Influence of anthropogenic combustion emissions on the deposition of soluble aerosol iron to the ocean: Empirical estimates for island sites in the North Atlantic: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, no. 14, p. 3981–4003, doi:10.1016/j.gca.2009.04.029.
- Sholkovitz, E. R., P. N. Sedwick, T. M. Church, A. R. Baker, and C. F. Powell, 2012, Fractional solubility of aerosol iron: Synthesis of a global-scale data set.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 89, p. 173–189.
- Siefert, R. L., A. M. Johansen, and M. R. Hoffmann, 1999, Chemical characterization of ambient aerosol collected during the southwest monsoon and intermonsoon seasons over the Arabian Sea: Labile-Fe(II) and other trace metals: *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, v. 104, no. D3, p. 3511–3526.
- Skonieczny, C. et al., 2011, The 7–13 March 2006 major Saharan outbreak: Multiproxy characterization of mineral dust deposited on the West African Margin: *Journal of Geophysical Research*, v. 116, p. D18210.
- Sokolik, I. N., D. M. Winker, G. Bergametti, D. A. Gillette, G. Carmichael, Y. J. Kaufman, L. Gomes, L. Schuetz, and J. E. Penner, 2001, Introduction to special section: Outstanding problems in quantifying the radiative impacts of mineral dust: *Journal of Geophysical Research*, v. 106, no. D16, p. 18015–18027, doi:10.1029/2000JD900498.
- Solmon, F., P. Y. Chuang, N. Meskhidze, and Y. Chen, 2009, Acidic processing of mineral dust iron by anthropogenic compounds over the north Pacific Ocean: *Journal of Geophysical Research*, v. 114, no. D2, p. D02305, doi:10.1029/2008JD010417.
- Spokes, L. J., and T. D. Jickells, 1995, Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater: *Aquatic Geochemistry*, v. 1, no. 4, p. 355–374.

- Spokes, L. J., T. D. Jickells, and B. Lim, 1994, Solubilization of Aerosol Trace-Metals by Cloud Processing - a Laboratory Study: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, no. 15, p. 3281–3287.
- Spokes, L. J., M. Lucia, A. M. Campos, and T. D. Jickells, 1996, The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation: *Atmospheric Environment*, v. 30, no. 23, p. 3959–3966, doi:10.1016/1352-2310(96)00125-2.
- Srinivas, B., M. M. Sarin, and A. Kumar, 2012, Impact of anthropogenic sources on aerosol iron solubility over the Bay of Bengal and the Arabian Sea: *Biogeochem*, doi:doi 10.1007/s10533-011-9680-1.
- Straub, D. J., T. J. Lee, and J. L. Collett, 2007, Chemical composition of marine stratocumulus clouds over the eastern Pacific Ocean: *J. Geophys. Res.*, v. 112, p. D04307.
- Strecker, M. R., R. N. Alonso, B. Bookhagen, B. Carrapa, G. E. Hilley, E. R. Sobel, and M. H. Trauth, 2007, Tectonics and Climate of the Southern Central Andes: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 35, no. 1, p. 747–787, doi:10.1146/annurev.earth.35.031306.140158.
- Stumm, W., and J. J. Morgan, 1981, *Aquatic Chemistry* Wiley: New York, p. 780.
- Sunda, W. G., and S. A. Huntsman, 1995, Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton: *Marine Chemistry*, v. 50, no. 1-4, p. 189–206, doi:10.1016/0304-4203(95)00035-P.
- Sutherland, R. A., J. P. Day, and J. O. Bussen, 2003, Lead concentrations, isotope ratios, and source apportionment in road deposited sediments, Honolulu, Oahu, Hawaii: *Geomorphology*, v. 142, no. 1965, p. 165–186, doi:10.1023/A:1022026612922.
- Sutherland, R. A., and C. A. Tolosa, 2000, Multi-element analysis of road-deposited sediment in an urban drainage basin, Honolulu, Hawaii: *Environmental Pollution*, v. 110, no. 3, p. 483–495.
- Sylvestre, F., M. Servant, and S. Servant-Vildary, 1999, Lake-level chronology on the Southern Bolivian Altiplano (18–23 S) during late-glacial time and the early Holocene: *Quaternary*, v. 51, p. 54–66.
- Tanaka, T. Y., and M. Chiba, 2006, A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget: *Global and Planetary Change*, v. 52, no. 1-4, p. 88–104, doi:10.1016/j.gloplacha.2006.02.002.
- Taylor, S. R., A., and S. M. McLennan, 1985, *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*: Oxford.
- Tegen, I., 2003, Modeling the mineral dust aerosol cycle in the climate system: *Quat. Sc Rev.*, v. 22, p. 1821–1834.

- Tegen, I., M. Werner, S. P. Harrison, and K. E. Kohfeld, 2004, Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission: *Geophysical Research Letters*, v. 31, p. L05105.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson, 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals: *Analytical chemistry*.
- Theodosi, C., Z. Markaki, and N. Mihalopoulos, 2010, Iron speciation, solubility and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean: *Marine Chemistry*, v. 120, no. 1-4, p. 100–107, doi:10.1016/j.marchem.2008.05.004.
- Thompson, L., E. Thompson, and K. Henderson, 2000, Ice-core paleoclimate records in tropical South America since the Last Glacial Maximum: *Journal of Quaternary Science*, v. 15, no. 4, p. 377–394.
- Toon, O. B., 2003, African dust in Florida clouds: *Nature*, v. 424, p. 623–624.
- Trapp, J. M., F. J. Millero, and J. M. Prospero, 2010, Trends in the solubility of iron in dust-dominated aerosols in the equatorial Atlantic trade winds: Importance of iron speciation and sources: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 11, no. 3, p. n/a–n/a, doi:10.1029/2009GC002651.
- Tripaldi, A., and S. L. Forman, 2007, Geomorphology and chronology of Late Quaternary dune fields of western Argentina.: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 251, no. 2, p. 300–320.
- Tripaldi, A., and C. O. Limarino, 2005, Vallecito Formation (Miocene): The evolution of an eolian system in an Andean foreland basin (northwestern Argentina): *Journal of South American Earth Sciences*, v. 19, no. 3, p. 343–357.
- Tsumune, D., J. Nishioka, A. Shimamoto, S. Takeda, and A. Tsuda, 2005, Physical behavior of the SEEDS iron-fertilized patch by sulphur hexafluoride tracer release: *Progress in Oceanography*, v. 64, no. (2-4) (ESPECIAL ISSUE), p. 111–127.
- Uno, I., K. Eguchi, K. Yumimoto, T. Takemura, A. Shimizu, M. Uematsu, Z. Liu, Z. Wang, Y. Hara, and N. Sugimoto, 2009, Asian dust transported one full circuit around the globe: *Nat. Geosci.*, v. 2, p. 557–560, doi:10.1038/ngeo583.
- Del Valle, H. F., N. O. Elissalde, D. A. Gagliardini, and J. Milovich, 1998, Status of desertification in the Patagonian region: Assessment and mapping from satellite imagery: *Arid Soil Research and Rehabilitation*, v. 12, no. 2, p. 95–121, doi:10.1080/15324989809381502.
- Vandenbergh, R. E., 1991, *Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology*: Ghent: International training center for post-graduate soil scientists.

- Vera, C. et al., 2006, Toward a Unified View of the American Monsoon Systems: *Journal of Climate*, v. 19, no. 20, p. 4977–5000, doi:10.1175/JCLI3896.1.
- Veranth, J. M., T. H. Fletcher, D. W. Pershing, and A. F. Sarofim, 2000, Measurement of soot and char in pulverized coal fly ash: *Fuel*, v. 79, no. 9, p. 1067–1075, doi:10.1016/S0016-2361(99)00250-1.
- Vicente Perez, S., 1979, *Químicas de las disoluciones, diagramas y cálculos gráficos*: Madrid, Alhambra S.A., p. 1–299.
- Visser, F., L. Gerringa, and K. Timmermans, 2003, The role of the reactivity and content of iron of aerosol dust on growth rates of two antarctic diatom species: *Journal of phycology*, v. 1094, p. 1085–1094.
- Vuille, M., R. S. Bradley, and F. Keimig, 2000, Climate Variability in the Andes of Ecuador and Its Relation to Tropical Pacific and Atlantic Sea Surface Temperature Anomalies: *Journal of Climate*, v. 13, no. 14, p. 2520–2535, doi:10.1175/1520-0442(2000)013<2520:CVITAO>2.0.CO;2.
- Waite, D. T., and F. M. M. Morel, 1984, Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: Effect of citrate: *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 102, no. 1, p. 121–137, doi:10.1016/0021-9797(84)90206-6.
- Walter, H. J., E. Hegner, B. Diekmann, G. Kuhn, and M. M. Rutgers Van Der Loeff, 2000, Provenance and transport of terrigenous sediment in the South Atlantic Ocean and their relations to glacial and interglacial cycles: Nd and Sr isotopic evidence: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 64, p. 3813–3827.
- Watson, A. J., 2001, Iron limitation in the oceans., *in* D. R. Tuner, and K. A. Hunter, eds., *The Biogeochemistry of Iron in seawater*: New York, p. 9–39.
- Watson, A. J., D. C. E. Bakker, A. J. Ridgwell, P. W. Boyd, and C. S. Law, 2000, Effect of iron supply on Southern Ocean CO₂ uptake and implications for glacial atmospheric CO₂: *Nature*, v. 407, no. 6805, p. 730–733.
- Watt, S. F. L., D. M. Pyle, T. A. Mather, R. S. Martin, and N. E. Matthews, 2009, Fallout and distribution of volcanic ash over Argentina following the May 2008 explosive eruption of Chaitén, Chile: *Journal of Geophysical Research*, v. 114, no. B4, p. 1–11.
- Williams, W., and T. M. Wright, 1998, Highresolution micromagnetic models of fine grains of magnetite: *Journal of Geophysical Research*, v. 103, p. 30537– 30550.
- Wilson, S. I., and R. V. Cooke, 1980, *Wind Erosion in Soil Erosion*, John.: New York, NY,, p. 217–251.
- Witham, C. S., C. Oppenheimer, and C. J. Horwell, 2005, Volcanic ash-leachates: a review and recommendations for sampling methods: *Journal of Volcanology and*

Geothermal Research, v. 141, no. 3-4, p. 299–326, doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.11.010.

- Witt, M., A. R. Baker, and T. D. Jickells, 2006, Atmospheric trace metals over the Atlantic and South Indian Ocean: investigation of metal concentrations and lead isotope ratios in coastal and remote marine aerosols: *Atmos. Environ.*, v. 40, p. 5435–5451.
- Witt, M. L. I., T. a. Mather, A. R. Baker, J. C. M. De Hoog, and D. M. Pyle, 2010, Atmospheric trace metals over the south-west Indian Ocean: Total gaseous mercury, aerosol trace metal concentrations and lead isotope ratios: *Marine Chemistry*, v. 121, no. 1-4, p. 2–16, doi:10.1016/j.marchem.2010.02.005.
- Witter, A. E., D. A. Hutchins, A. Butler, and G. W. L. III, 2000, Determination of conditional stability constants and kinetic constants for strong model Fe-binding ligands in seawater: *Marine Chemistry*, v. 69, no. 1-2, p. 1–17, doi:10.1016/S0304-4203(99)00087-0.
- Wolff Boenisch, D., S. R. Gislason, and E. H. Oelkers, 2004, The effect of fluoride on the dissolution rates of natural glasses at pH 4 and 25 C: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 68, p. 4571–4582.
- Wolff Boenisch, D., S. R. Gislason, E. H. Oelkers, and V. Putnis, 2004, The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74 C: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 68, p. 4843–4858.
- Wollast, R., and L. Chou, 1992, Surface-reactions during the early stages of weathering of Albite: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 56, no. 8, p. 3113–3121.
- Wong, C. S., N. A. D. Waser, Y. Nojiri, F. A. Whitney, J. S. Page, and J. Zeng, 2002, Seasonal cycles of nutrients and dissolved inorganic carbon at high and mid latitudes in the North Pacific Ocean during the Skaugran cruises: determination of new production and nutrient uptake ratios.: *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 49, no. 24, p. 5317–5338.
- Wu, J., E. Boyle, W. Sunda, and L. S. Wen, 2001, Soluble and colloidal iron in the oligotrophic North Atlantic and North Pacific: *Science*, v. 293, no. 5531, p. 847–849.
- Wu, J., and G. Luther, 1995, Complexation of Fe(III) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach: *Marine Chemistry*, v. 50, no. 1-4, p. 159–177, doi:10.1016/0304-4203(95)00033-N.
- Wu, J., R. Rember, and C. Cahill, 2007, Dissolution of aerosol iron in the surface waters of the North Pacific and North Atlantic oceans as determined by a semicontinuous flow-through reactor method: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 21, no. 4, p. n/a–n/a, doi:10.1029/2006GB002851.

- Xu, X. Q., H. Shen, J. R. Xu, J. Xu, X. J. Li, and X. M. Xiong, 2005, Core-shell structure and magnetic properties of magnetite magnetic fluids stabilized with dextran: *Applied Surface Science*, v. 252, no. 2, p. 494–500.
- Yokoyama, T., and S. Nakashima, 2005, Color development of iron oxides during rhyolite weathering over 52,000 years: *Chemical geology*, v. 219, no. 1, p. 309–320.
- Zárate, M., 2003, Loess of southern South America: *Quaternary Science Reviews*, v. 22, no. 18-19, p. 1987–2006, doi:10.1016/S0277-3791(03)00165-3.
- Zárate, M., and A. Blasi, 1993, Late Pleistocene-Holocene eolian deposits of the southern Buenos Aires Province, Argentina: a preliminary model: *Quaternary International*, v. 17, p. 15–20.
- Zaratti, F., R. Forno, and G. Guti, 2010, Medidas de albedo en uv-b en el salar de uyuni Albedo's measurements in uv-b at uyuni's salt lake (bolivia):... DE INVESTIGACIONES FÍSICAS CARRERA DE ..., p. 8–12.
- Zhao, M., and S. W. Running, 2010, Drought-Induced Reduction in Global Terrestrial Net Primary Production from 2000 Through 2009: *Science*, v. 329, no. 5994, p. 940–943, doi:10.1126/science.1192666.
- Zhou, J., and K.-M. Lau, 1998, Does a Monsoon Climate Exist over South America?: *Journal of Climate*, v. 11, no. 1971, p. 1020–1040, doi:10.1175/1520-0442(1998)011<1020:DAMCEO>2.0.CO;2.
- Zhu, X., J. Prospero, and F. Millero, 1997, Diel variability of soluble Fe (II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados: *Journal of Geophysical ...*
- Zhu, X., J. M. Prospero, F. J. Millero, D. L. Savoie, and G. W. Brass, 1992, The Solubility of Ferric Ion in Marine Mineral Aerosol Solutions at Ambient Relative Humidities: *Marine Chemistry*, v. 38, no. 1-2, p. 91–107, doi:10.1016/0304-4203(92)90069-M.
- Zhu, X., J. Prospero, D. Savoie, F. Millero, R. Zika, and E. Saltzman, 1993, Photoreduction of iron(III) in marine mineral aerosol solutions: *Journal of Geophysical Research atmospheres*, v. 98, no. D5, p. 9039–9046, doi:10.1029/93JD00202.
- Zhuang, G. S., Z. Yi, R. A. Duce, and P. R. Brown, 1992, Link between Iron and Sulfur Cycles Suggested by Detection of Fe(II) in Remote Marine Aerosols: *Nature*, v. 355, no. 6360, p. 537–539.
- Zhuang, G., Z. Yi, and R. A. Duce, 1992, Chemistry of iron in marine aerosols: *Global Biogeochem. Cy.*, v. 6, no. 2, p. 161– 173.

Ziegler, M., P. Diz, I. R. Hall, and R. Zahn, 2013, Millennial-scale changes in atmospheric CO₂ levels linked to the Southern Ocean carbon isotope gradient and dust flux: *Nature Geoscience*, v. 6, no. 6, p. 457–461, doi:10.1038/ngeo1782.

ANEXOS

ANEXO I

Química de elementos mayoritarios en sedimentos superficiales y en cenizas volcánicas. La Moda (Mo) [μm] más importante de cada muestra, el índice de meteorización CIA, pérdida de masa por Ignición [%] y cantidad de Carbono Orgánico y de Carbonatos expresados en [%] de las muestras.

<63 μm	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Carbono Orgánico	Carbonatos	Moda (Mo) μm	CIA
SAB1	44,26	9,36	2,83	0,066	5,06	7,93	4,64	2,04	0,415	0,18	23,24	2,50	9,07	55,4 ± 0,1	44,55
SAB2	67,49	13,35	3,82	0,102	2,03	5,16	3,07	3,21	0,711	0,3	na	2,45	3,21	11,9 ± 0,9	55,14
SAB3	63,56	11,84	4,2	0,077	2,58	6,35	3,93	3,03	0,745	0,21	na	3,22	4,48	48,2 ± 9,1	49,62
SAB4	43,6	6,63	3,21	0,057	8	11,8	1,97	1,55	0,36	0,38	20,38	8,69	40,81	26,7 ± 0,0	49,58
SPU5	59,87	18,4	5,78	0,053	1,73	0,68	1,81	3,71	0,753	0,12	7,14	2,08	7,97	8,3 ± 0,9	66,70
SPU6	58,39	15,35	8,97	0,121	2,72	4,01	2,86	2,1	1,299	0,34	3,09	1,08	3,72	16,2 ± 0,0	62,42
SPU7	63,12	15,44	7,59	0,129	1,83	3,64	3,18	3,33	1189,00	0,32	3,51	1,04	4,52	42,1 ± 0,0	57,99
SCOA8	66,24	13,91	5,9	0,123	1,51	2,29	2,74	2,78	0,813	0,19	na	1,24	0,92	48,4 ± 0,0	58,69
SCOA9	56,28	15,82	6,14	0,121	2,54	3,96	1,94	3,27	0,829	0,23	8,94	2,20	9,64	10,8 ± 0,0	64,05
SCOA10	64,49	13,89	4,84	0,085	1,6	3,94	2,64	2,44	0,807	0,19	4,94	1,16	5,57	48,1 ± 0,1	60,10
SCOA11	65,31	15,28	5,93	0,107	1,99	3,75	3,26	2,76	0,921	0,26	4,66	1,71	5,30	55,5 ± 0,0	58,82
SPA12	53,05	14,65	7,05	0,126	2,34	8,495	2,55	1,89	0,925	0,215	8,71	2,29	7,41	71,5 ± 0,0	63,58
SPA13	39,17	8,83	3,98	0,079	4,58	11,67	5,66	1,17	0,578	0,1	24,18	3,50	13,85	44,1 ± 3,1	41,66
SPA14	53,35	13,87	3,98	0,124	2,9	4,87	1,58	1,78	0,743	0,19	14,22	2,85	12,10	7,2 ± 0,0	67,93
SPA15	67,41	13,43	3,27	0,08	1,02	3,62	2,92	1,39	0,737	0,14	5,97	1,55	5,88	18,6 ± 19,9	61,17
SPA16	45,3	11	5,45	0,801	2,42	16,05	1,94	1,395	0,865	0,16	14,62	2,58	22,58	48,3 ± 0,0	62,09
SPA17	53,24	13,24	4,58	0,132	1,75	3,27	9,96	2,09	0,845	0,3	10,60	1,33	11,06	47,9 ± 0,1	55,06
SPA18	68,07	12,35	2,8	0,13	0,68	1,78	2,12	2,17	0,619	0,1	9,18	1,71	6,84	10,8 ± 0,0	60,75
SPA19	64,42	11,81	4,75	0,151	2	4,86	2,78	1,4	1,219	0,24	5,25	1,38	5,77	66,0 ± 4,8	58,74
SPA20	51,7	10,75	4,6	0,1135	3,11	11,32	2,285	1,38	0,835	0,285	13,62	6,03	22,73	55,2 ± 0,1	59,60
SPA21	65,00	13,78	5,59	0,11	2,46	5,81	4,05	2,30	0,70	0,19	12,58	3,45	13,29	42,1 ± 0,1	54,48
<11 μm															
SAB4	24,3	2,27	1,06	0,021	10,27	19,99	4,04	0,7	0,119	0,42	36,82	na	na	na	20,33
SPU5	61,43	17,93	6,27	0,051	1,69	0,5	2,18	3,45	0,762	0,14	5,60	na	na	na	65,24
SPU6	59,4	15,87	6,92	0,1	2,43	3,51	4,13	2,36	0,987	0,33	3,97	na	na	na	57,73
SPU7	55,36	14,17	5,59	0,117	2,04	4,04	3,93	3,19	0,78	0,26	10,52	na	na	na	54,08
SCOA8	59,02	14,57	6,37	0,118	1,82	2,37	2,26	2,69	1,023	0,21	9,54	na	na	na	62,43
SCOA9	52,98	15,53	6,07	0,142	2,64	4,13	1,8	3,02	0,872	0,21	12,61	na	na	na	65,18
SCOA10	60,79	14,11	6,36	0,123	1,92	4,43	2,39	2,56	1,03	0,29	6,00	na	na	na	61,26
SCOA11	59,37	14,22	5,85	0,117	1,86	3,65	4,25	2,83	0,8	0,31	6,74	na	na	na	53,70
SPA12	51,47	13,47	6,41	0,122	1,97	3,5	2,77	1,89	0,829	0,27	17,30	na	na	na	61,15
SPA13	29,63	6,25	3,2	0,085	4,58	13,55	8,38	0,89	0,464	0,11	32,87	na	na	na	27,67
SPA14	49,15	12,86	6,16	0,091	2,63	4,61	1,49	1,69	0,671	0,17	20,47	na	na	na	67,61
SPA15	70,42	12,58	2,94	0,061	0,8	3	2,65	1,42	0,718	0,12	5,28	na	na	na	60,73
SPA16	38,72	9,47	4,32	0,059	2,46	18,46	1,89	1,07	0,58	0,16	22,79	na	na	na	60,86
SPA17	48,13	12,25	4,67	0,104	1,89	3,4	10,69	2,02	0,831	0,23	15,79	na	na	na	36,02
SPA18	68,66	11,8	2,78	0,094	0,6	1,42	1,8	2,41	0,602	0,09	9,76	na	na	na	60,51
SPA20	43,57	8,53	3,74	0,1	3,41	13,89	2,13	1,3	0,577	0,32	22,43	na	na	na	55,85
SPA21	57,13	12,16	4,63	0,091	2,14	5,08	2,49	1,91	0,652	0,18	13,53	na	na	na	59,71

Tabla Anexo I Continuación.

	%											Carbono Orgánico	Mioda (Mo) µm	CIA		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI					
<5µm																
SAB1	31,31	4,61	2,29	0,037	6,64	5,91	14,51	2,13	0,206	0,31	32,04	na	na	na	na	na
SAB4	36,68	5,74	2,95	0,077	6,98	7,44	9,01	2,05	0,28	0,44	28,35	na	na	na	na	na
SPU5	49,85	25,01	8,95	0,09	2,47	1,92	5,60	4,95	0,92	0,25	18,08	na	na	na	na	na
SPU6	55,08	16,81	5,88	0,109	3,71	2,8	1,76	3,01	0,748	0,28	na	na	na	na	na	na
SPU7	50,4	15,54	6,19	0,158	2,84	4,38	1,38	3,57	0,722	0,24	14,59	na	na	na	na	na
SCOA8	43,06	15,8	7,12	0,19	2,48	1,55	0,85	3,32	0,634	0,24	24,74	na	na	na	na	na
SCOA9	47,81	17,34	9,43	0,144	3,33	3,87	1,57	3,87	0,772	0,28	na	na	na	na	na	na
SCOA10	55,68	21,00	9,87	0,20	4,42	3,18	0,82	3,87	0,74	0,23	na	na	na	na	na	na
SCOA11	45,06	12,81	5,14	0,218	2,52	4,6	1,31	3,46	0,565	0,51	na	na	na	na	na	na
SPA12	59,76	18,91	9,35	0,22	3,43	3,26	0,72	2,95	0,99	0,42	45,15	na	na	na	na	na
SPA13	18,31	3,61	1,79	0,054	3,06	18,91	8,73	1,04	0,211	0,2	44,09	na	na	na	na	na
SPA14	51,63	13,87	7,15	0,069	3,15	4,58	1,27	1,88	0,708	0,19	15,51	na	na	na	na	na
SPA15	68,25	11,64	2,52	0,06	0,67	2,47	2,34	1,39	0,624	0,16	9,86	na	na	na	na	na
SPA16	46,38	12,32	6,72	0,04	4,77	27,28	0,53	1,19	0,60	0,17	33,66	na	na	na	na	na
SPA17	28,32	7,72	3,27	0,053	2,06	1,52	16,04	1,32	0,353	0,08	39,26	na	na	na	na	na
SPA18	68,11	11,53	2,72	0,086	0,58	1,14	1,48	2,27	0,542	0,08	11,47	na	na	na	na	na
SPA19	31,39	7,26	3,35	0,162	1,99	5,89	12,84	2,13	0,329	0,73	33,94	na	na	na	na	na
SPA20	43,71	9,45	4,66	0,13	5,84	26,12	3,43	5,57	0,54	0,56	na	na	na	na	na	na
SPA21	52,48	15,96	9,21	0,16	4,31	10,32	3,35	3,16	0,75	0,30	20,08	na	na	na	na	na
<63µm																
THUD	60,85	16,6	6,17	0,172	1,77	4,17	5,92	2,37	1,274	0,54	na	0,15	0,36	47,7 ± 0,0	45,57	45,57
TCHA1	72,45	13,88	1,81	0,067	0,46	1,74	4,07	2,88	0,175	0,09	2,37	0,48	1,59	14,2 ± 0,0	51,83	51,83
TCHA2	73,37	13,8	1,66	0,073	0,36	1,59	4,07	2,88	0,16	0,08	1,96	0,44	1,34	13,6 ± 1,0	52,19	52,19
TPUY1	68,02	12,8	4,9	0,12	0,83	2,28	5,3	2,76	0,669	0,09	2,23	na	na	14,1 ± 0,0	44,83	44,83
TPUY2	68,62	13,27	4,4	0,111	0,65	2,05	5,2	2,82	0,599	0,09	2,20	0,24	1,68	16,2 ± 0,0	46,53	46,53
TPUY3	68,56	12,84	4,54	0,114	0,58	1,9	5,6	2,96	0,614	0,08	2,22	0,44	1,40	42,0 ± 0,0	44,85	44,85
TPUY4	67,29	13,16	4,67	0,118	0,8	2,76	4,95	2,79	0,644	0,13	2,68	1,05	3,50	48,1 ± 0,1	45,07	45,07
TPUY5	65,99	13,46	4,3	0,105	0,83	3,21	4,64	2,65	0,592	0,13	4,11	1,43	5,85	48,0 ± 0,2	45,55	45,55
<11µm																
THUD	59,32	15,59	6,33	0,163	1,65	3,65	5,69	2,36	1,223	0,48	3,55	na	na	na	na	52,34
TCHA1	71,3	13,96	2	0,068	0,54	1,69	4,02	2,95	0,196	0,08	3,18	na	na	na	na	53,58
TCHA2	50,92	9,87	1,37	0,049	0,31	1,13	2,64	2,2	0,132	0,04	31,34	na	na	na	na	54,18
TPUY1	68,14	13,84	4,5	0,11	0,76	1,99	5,2	2,84	0,594	0,11	na	na	na	na	na	49,81
TPUY2	68,61	13,78	4,3	0,11	0,69	2,1	5,19	2,85	0,583	0,1	na	na	na	na	na	49,70
TPUY3	68,92	12,72	4,53	0,114	0,58	1,9	5,36	2,86	0,614	0,05	na	na	na	na	na	47,22
TPUY4	67,94	12,73	4,63	0,117	0,7	2,48	5,27	2,87	0,623	0,05	na	na	na	na	na	47,49
TPUY5	66,55	12,74	4,91	0,119	1	3,77	5,02	2,76	0,675	0,11	na	na	na	na	na	48,45
TPUY6	68,83	12,91	4,51	0,113	0,62	2,07	5,61	2,92	0,601	0,08	na	na	na	na	na	46,74
<5µm																
THUD	52,01	13,89	5,91	0,144	1,85	5,37	5,51	2,07	1,084	0,41	11,74	na	na	na	na	na
TCHA1	69,37	14,74	2,37	0,078	0,76	1,67	4,06	3,2	0,197	0,09	3,47	na	na	na	na	na
TCHA2	69,82	14,01	2,15	0,07	0,63	1,55	3,83	3,23	0,174	0,09	4,44	na	na	na	na	na

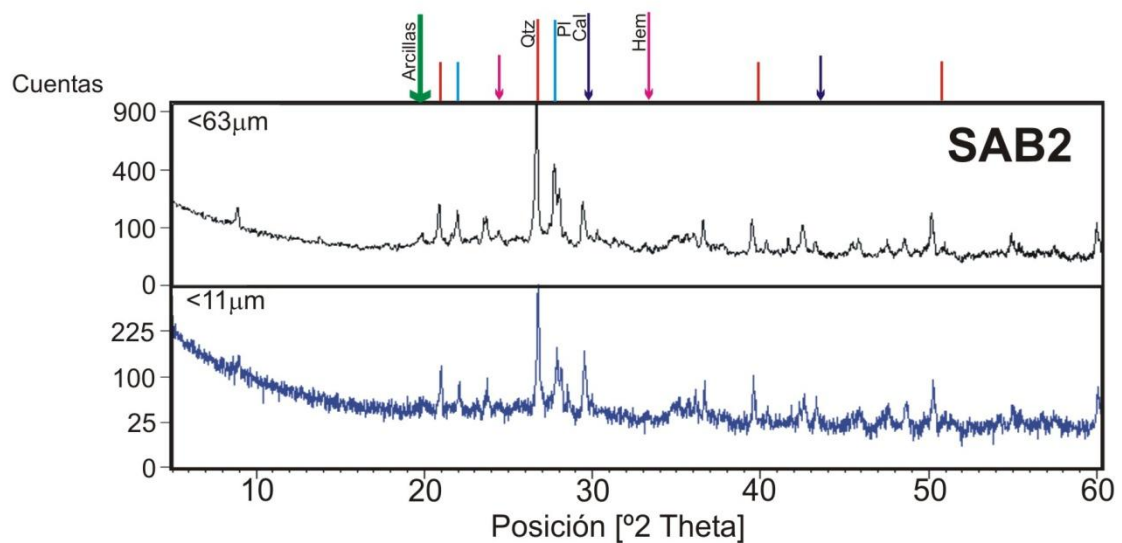
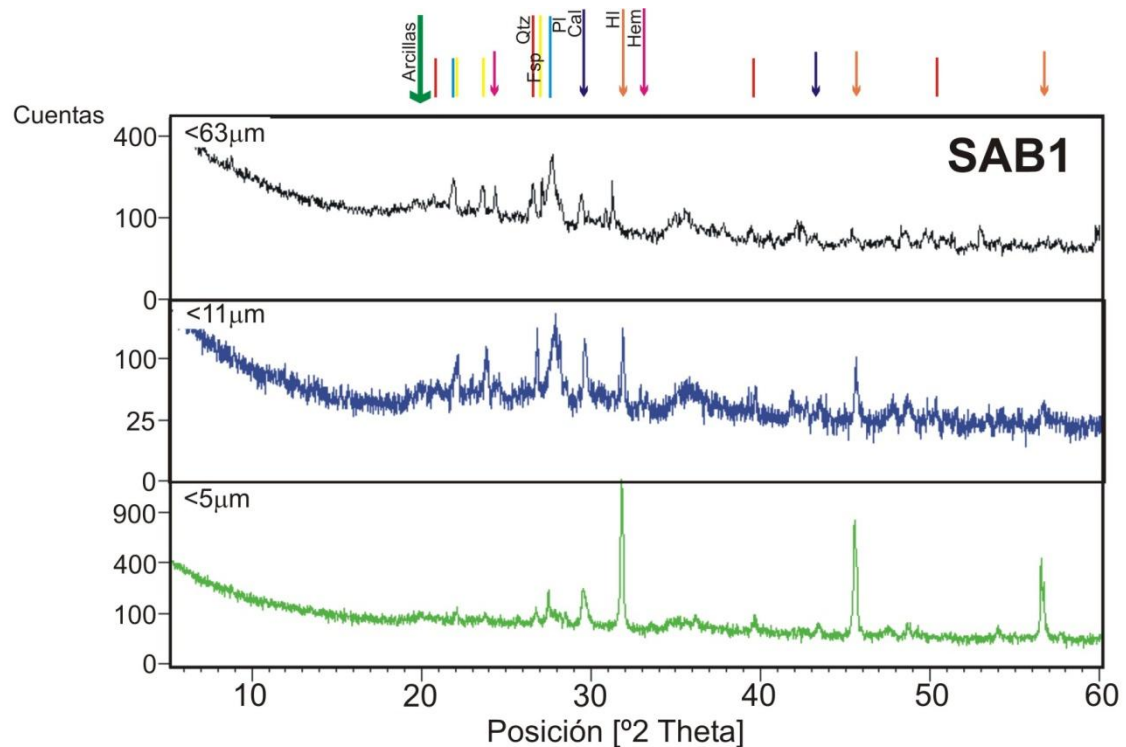
<63µm	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Carbono Orgánico	Carbonatos	Moda (Mo)	CIA
	%												µm		
SJ16	60,82	17,64	6,07	0,109	1,85	6,18	3,57	2,36	0,914	0,37	na	na	na	77,0	62,07
RG13	65,52	17,04	6,02	0,116	2,09	2,38	3,16	2,4	0,89	0,22	na	na	na	45,0	62,67
RG22 *(n=4)	56,56	15,60	10,18	0,15	2,79	2,61	8,67	2,21	1,21	0,47	na	na	na	13,2	na
TW10 *(n=5)	64,36	16,29	5,79	0,10	1,73	4,34	3,36	2,33	0,91	0,20	na	na	na	15,2	61,15
Temperlay	65,7	15,73	5,74	0,096	2,67	3,01	1,97	3,11	0,784	0,24	na	na	na	14,1	63,76
CP50**	67,35	14,21	4,37	0,109	0,71	2,35	4,83	2,61	0,611	0,16	na	na	na	14,3	48,78
CP51**	68,7	13,61	4,1	0,105	0,56	2,03	4,88	2,68	0,571	0,12	na	na	na	21,2	48,39
CP52**	66,34	13,4	4,27	0,103	0,68	2,41	4,53	2,63	0,588	0,13	na	na	na	28,0	48,10
SAHARA	60,95	11,02	4,5	0,09	0,76	2,31	1,39	2,81	0,82	0,2	na	na	na	na	na

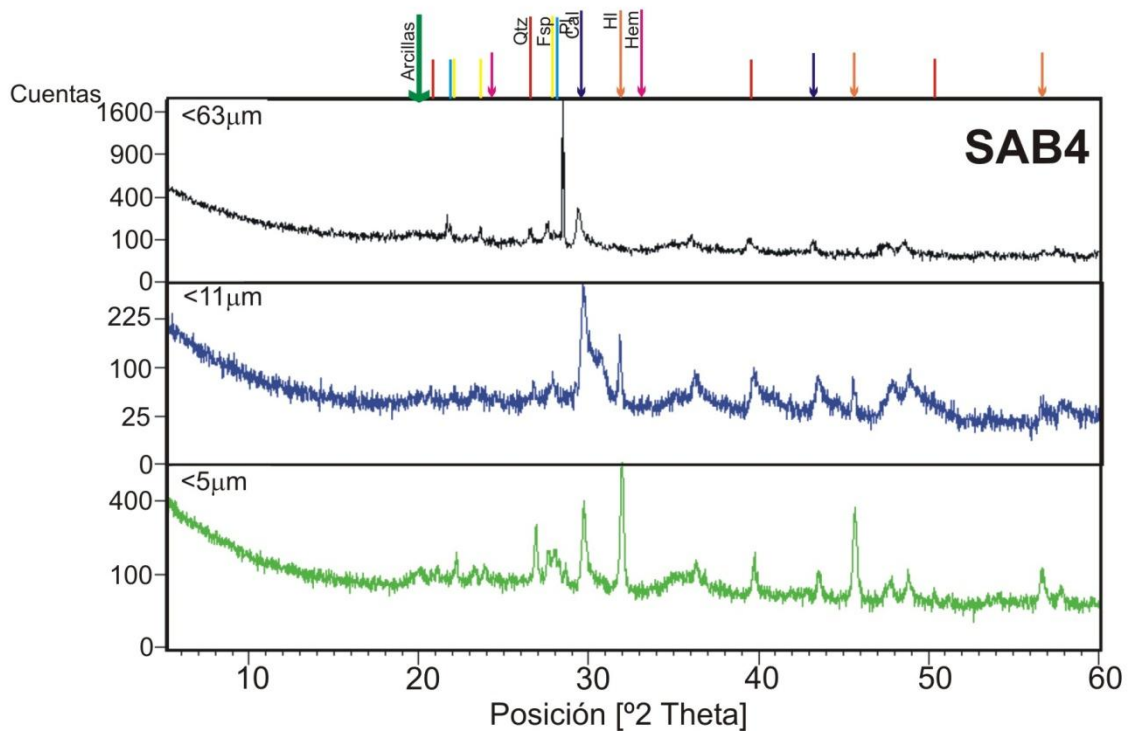
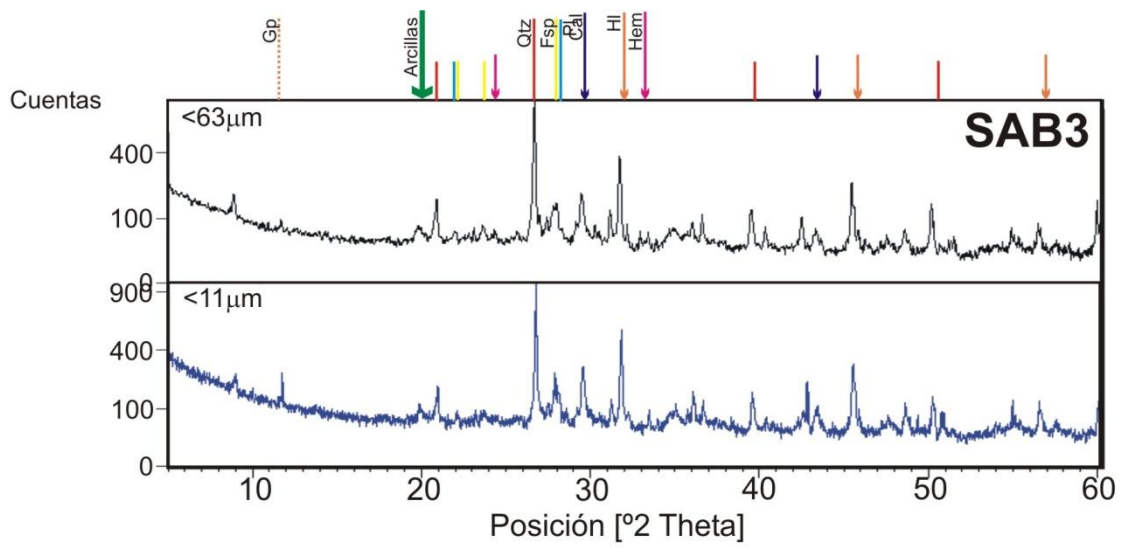
* Datos de muestra Sahara (Goudie y Middleton 2001)
 * Datos calculado del promedio de n muestras colectadas en ese captor.
 ** Muestras tamizadas fracción <63 µm.
 *Alto contenido de Na total. No se calcula CIA.

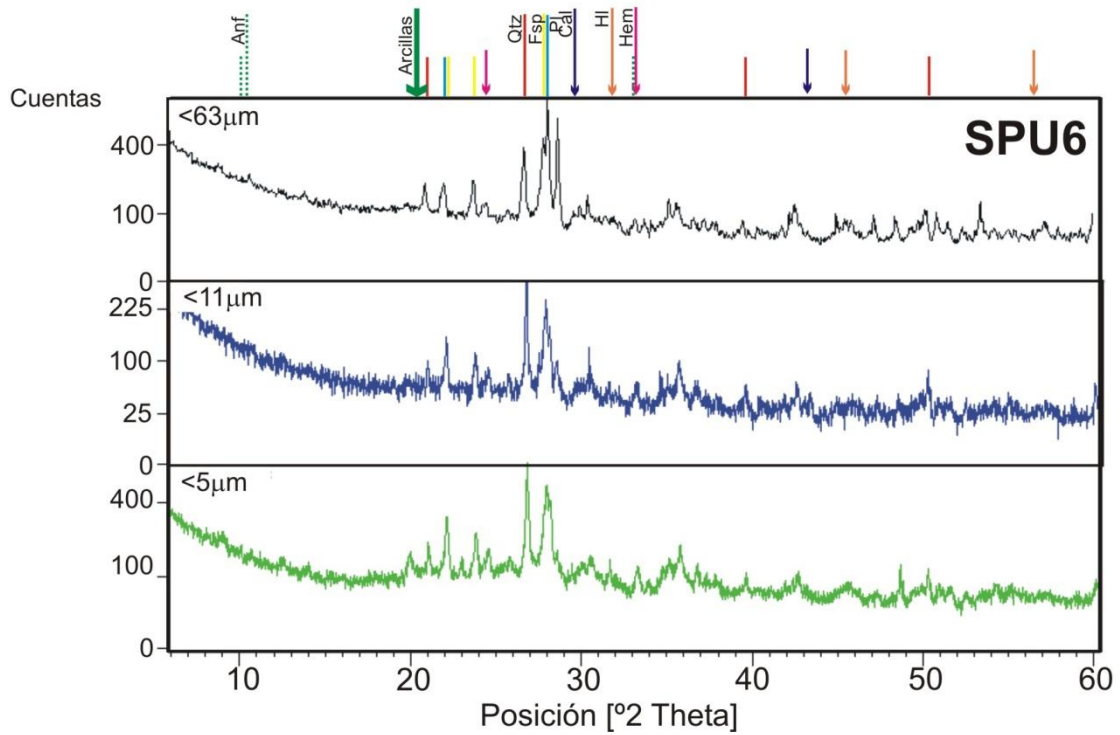
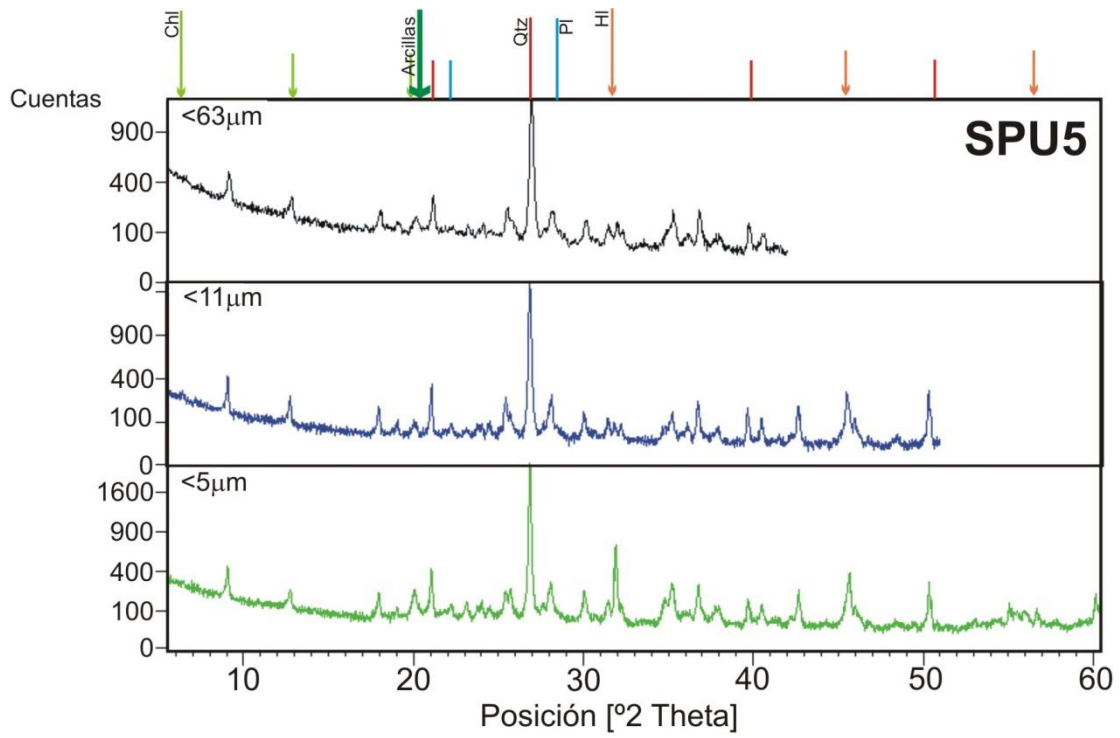
ANEXO II

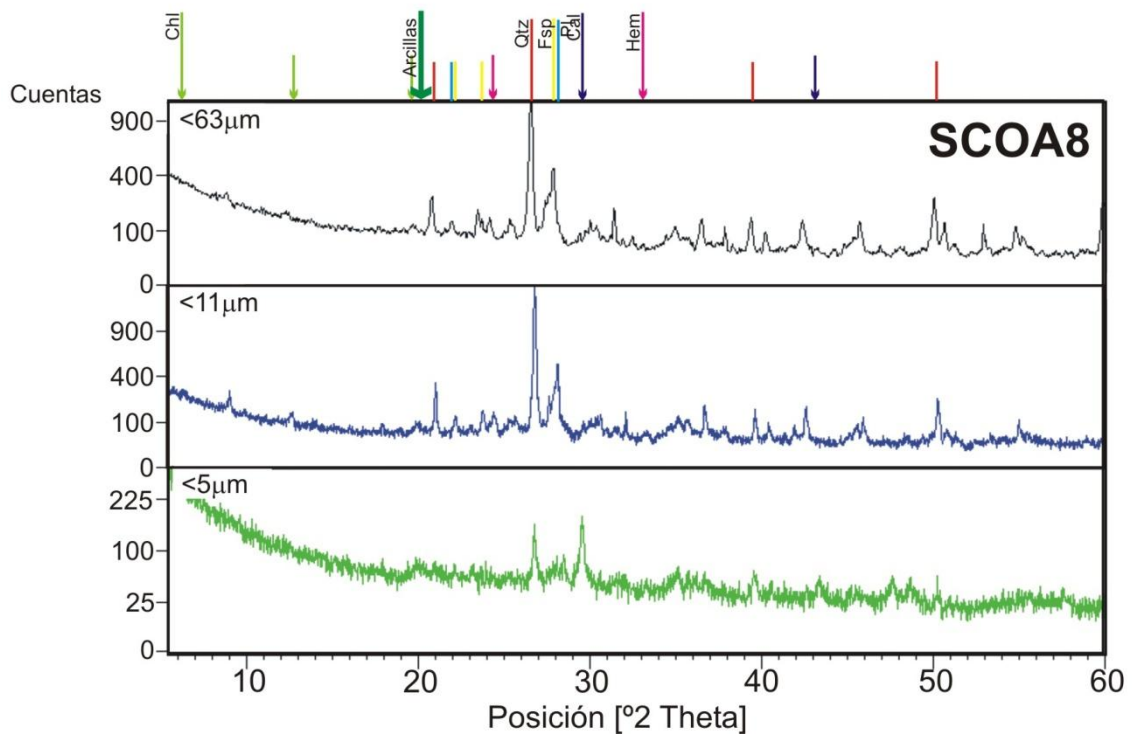
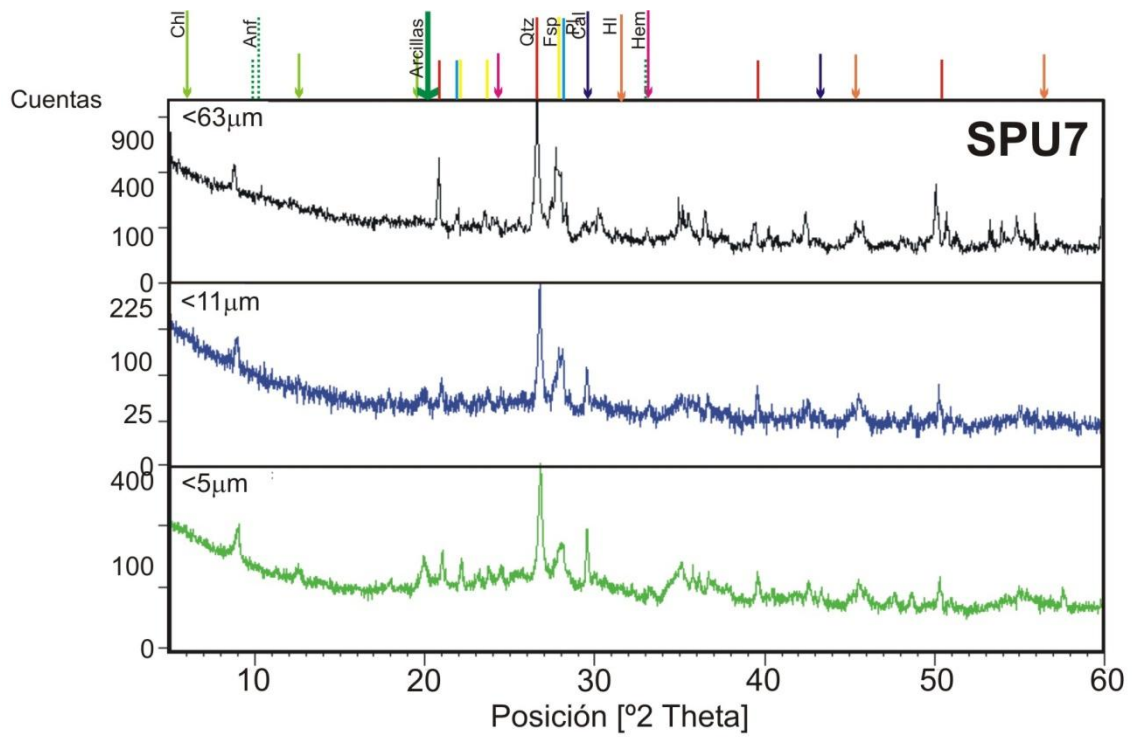
Difractogramas de Rayos X sobre muestras de sedimentos y cenizas volcánicas en diferentes fracciones granulométricas. Los diferentes colores muestran la ubicación de los principales picos de los minerales identificados.

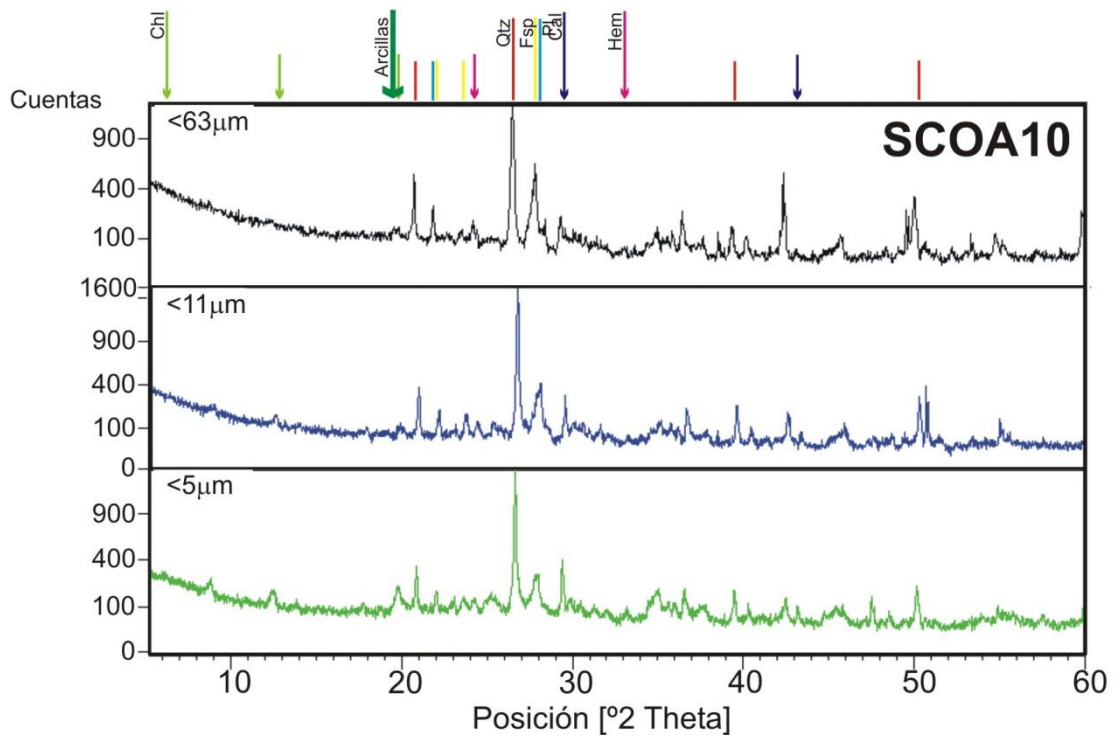
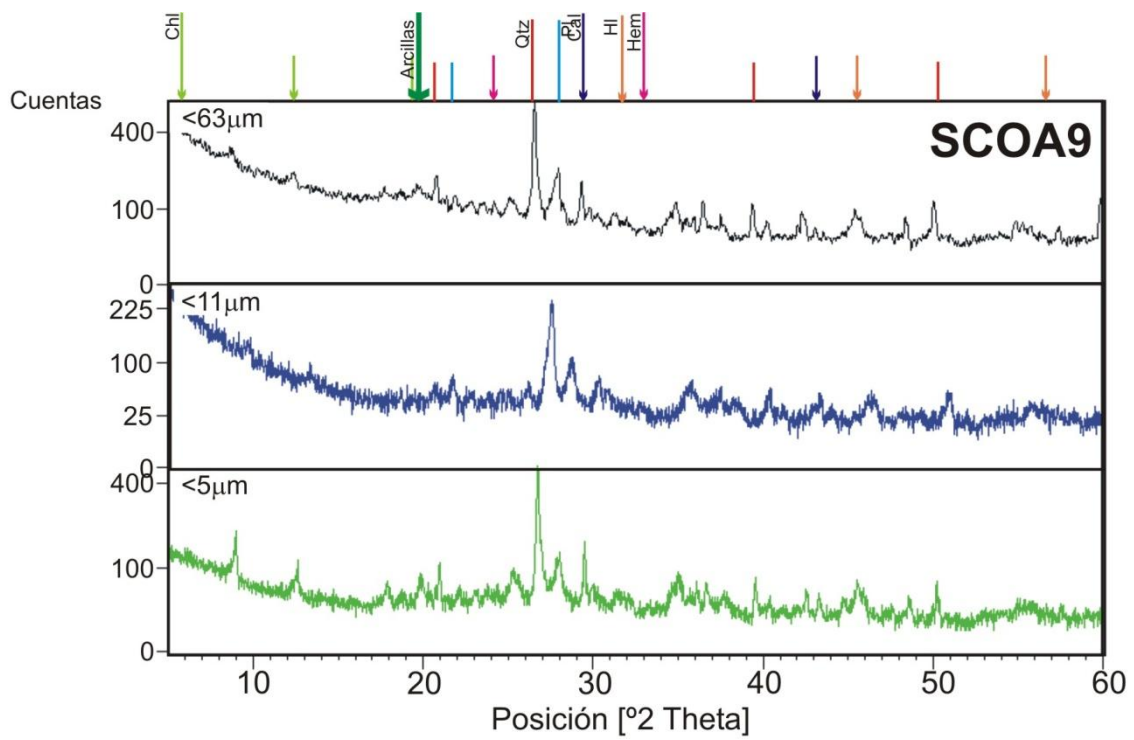
Cuarzo (Qtz), Plagioclasas (PL), Feldespato K (K-Fsp), Arcillas (Arc), Clorita (Chl), Hematita (Hem), Halita (Hl), Calcita (Cal), Yeso (Gp), Anfibol (Anf), Pirofilita (Prl) y Cristobalita (Crs).

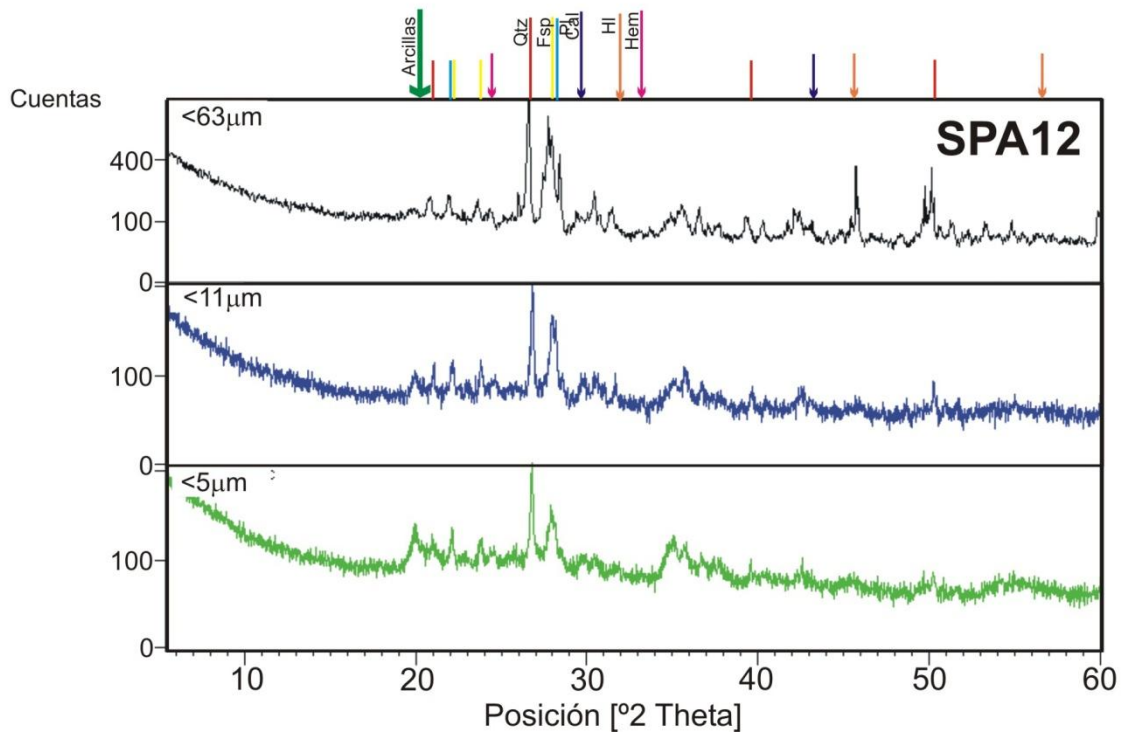
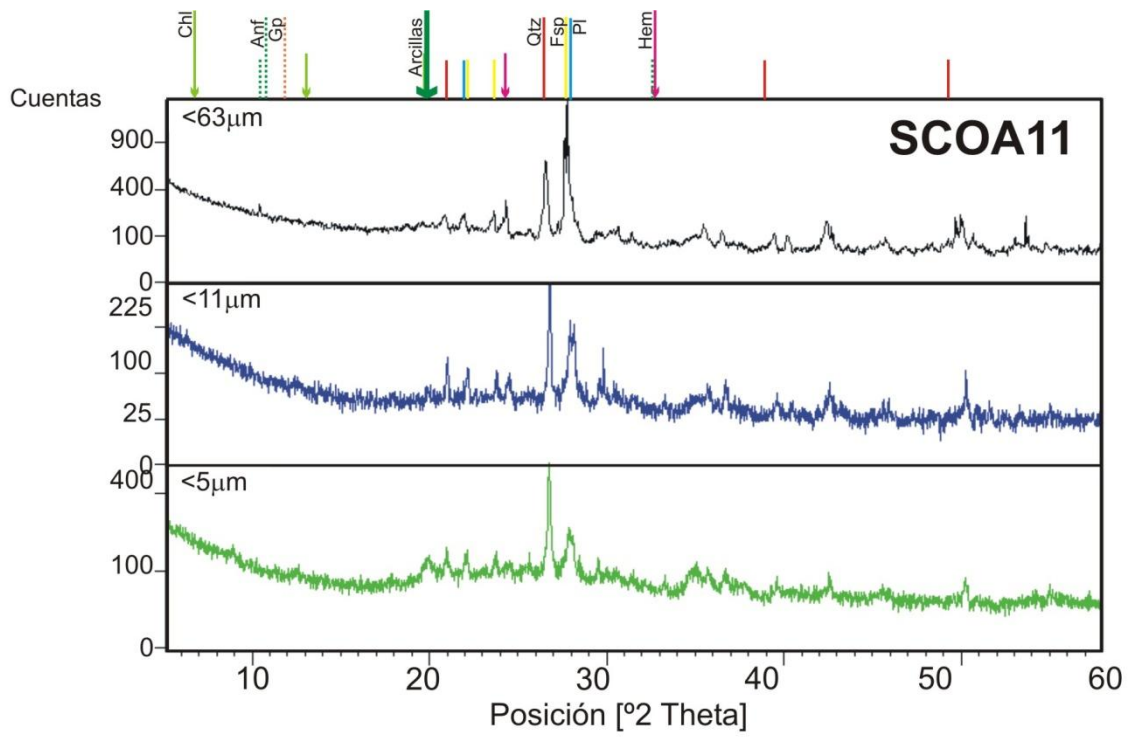


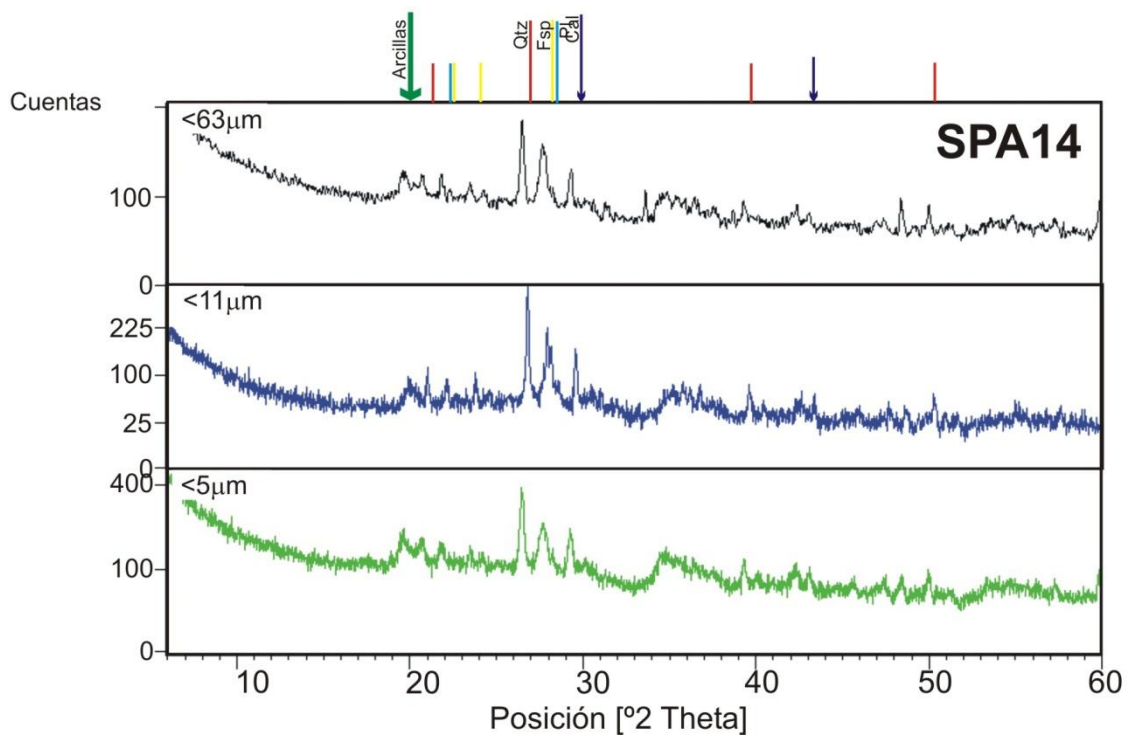
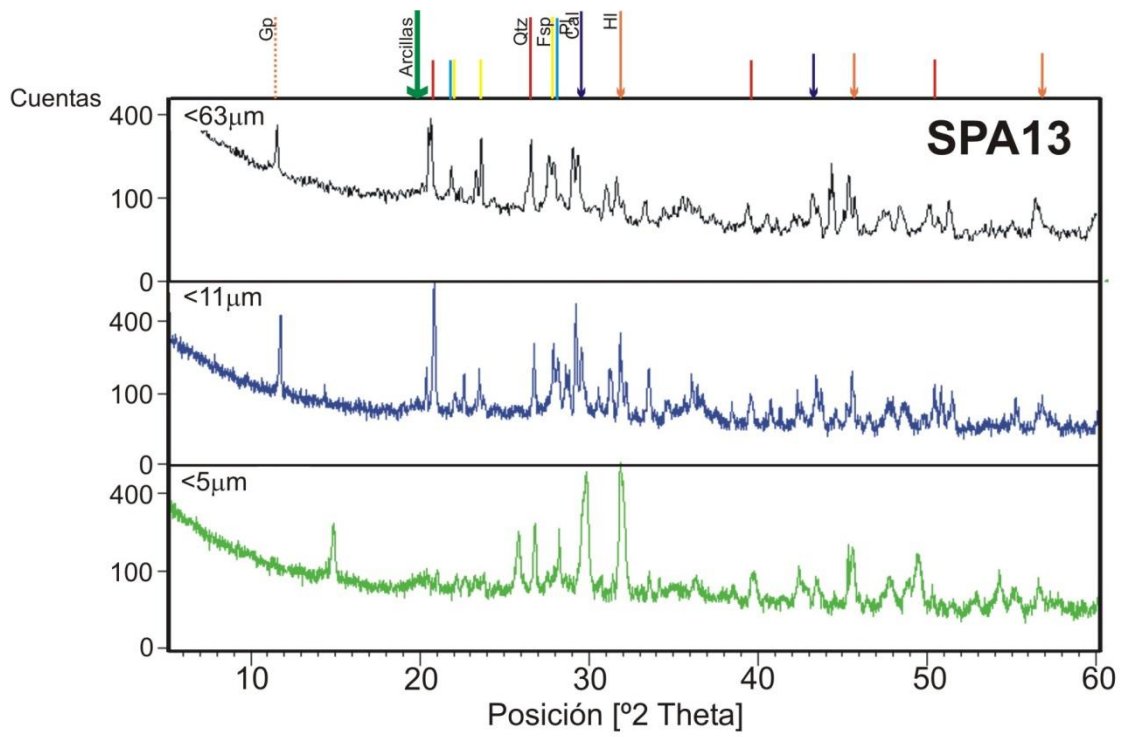


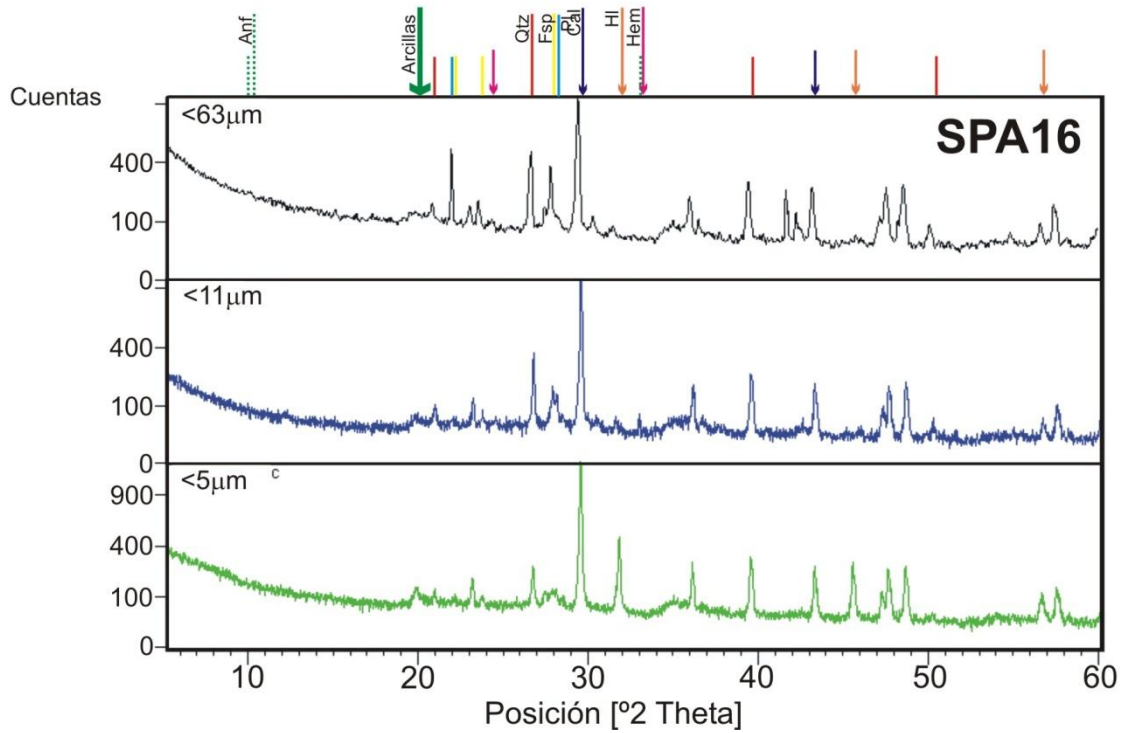
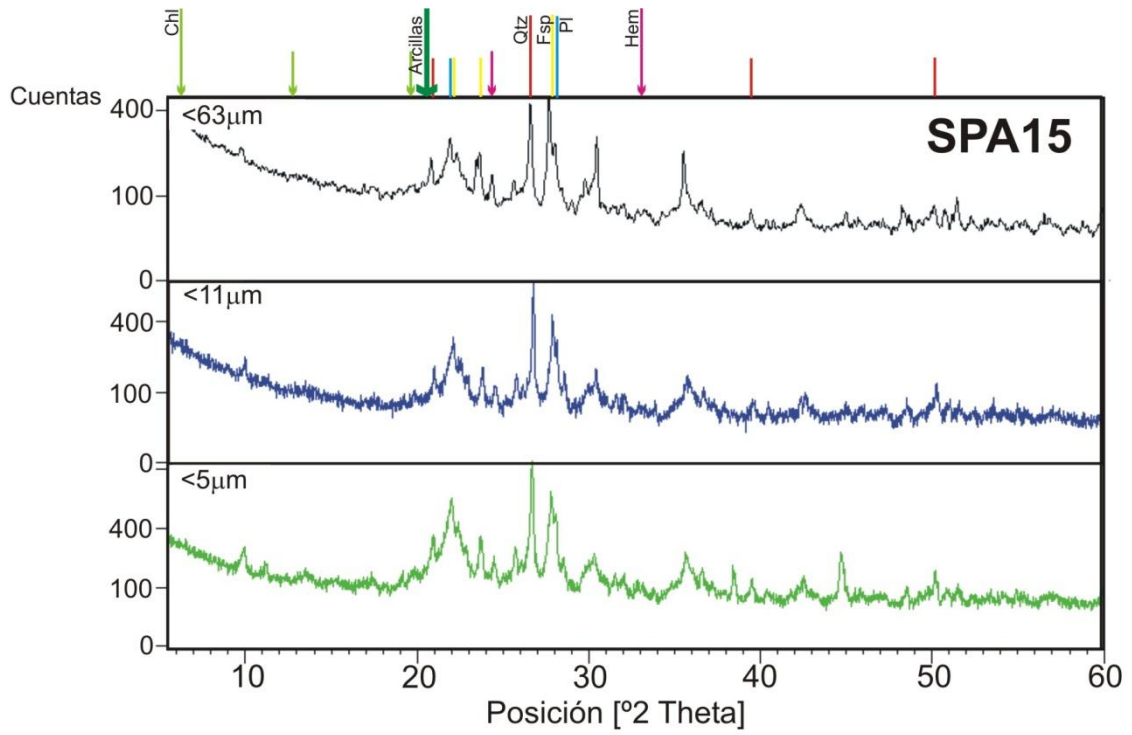


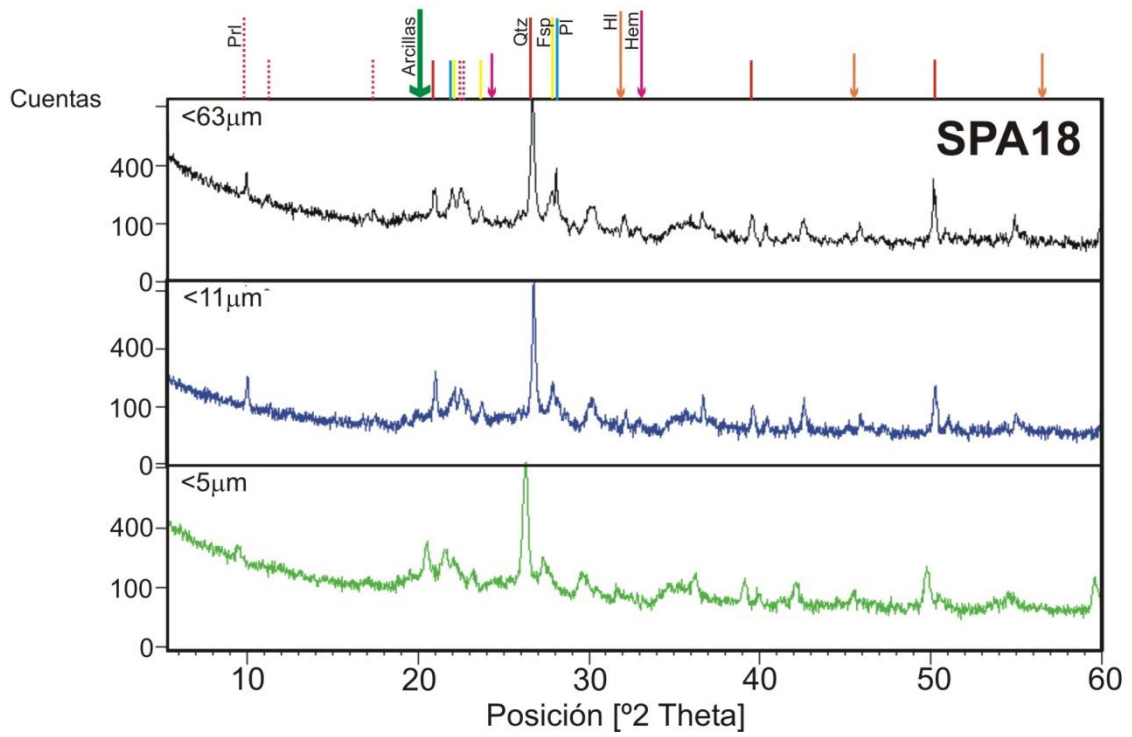
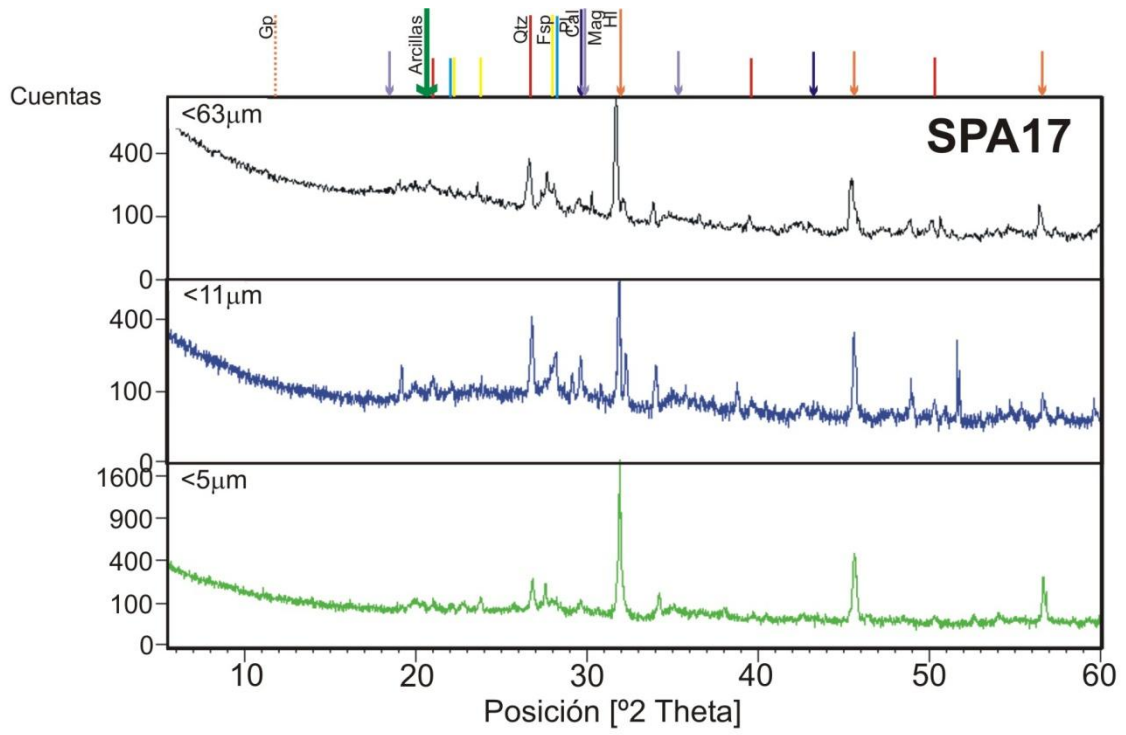


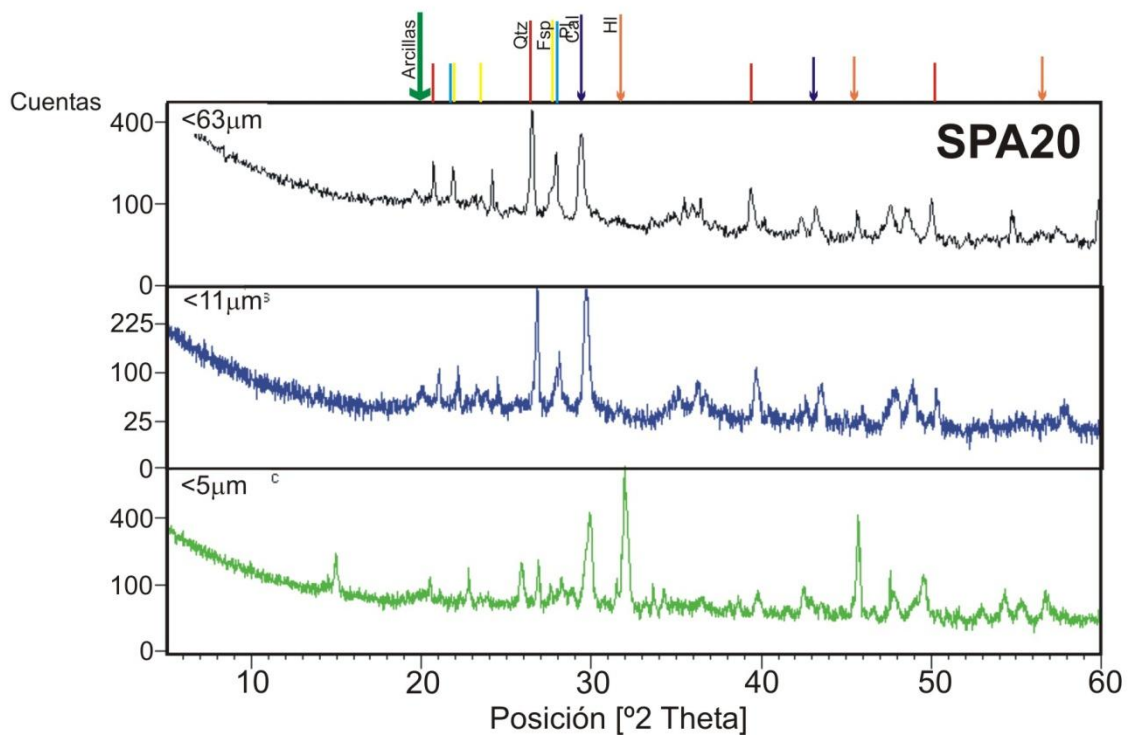
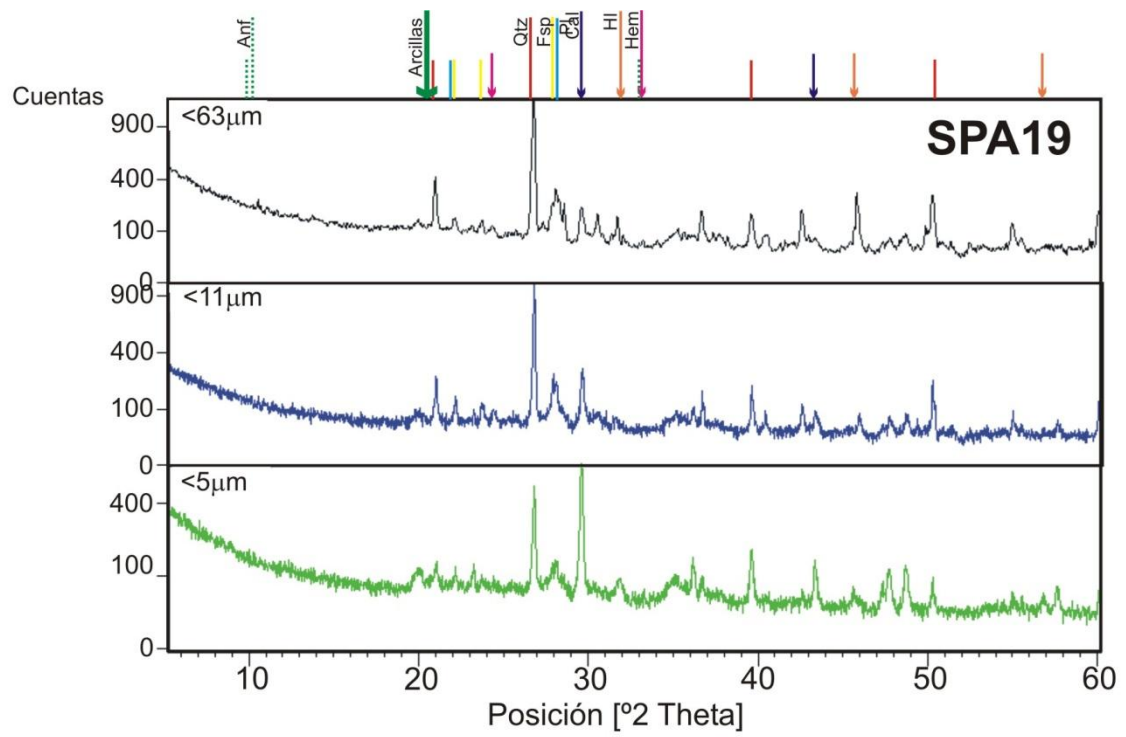


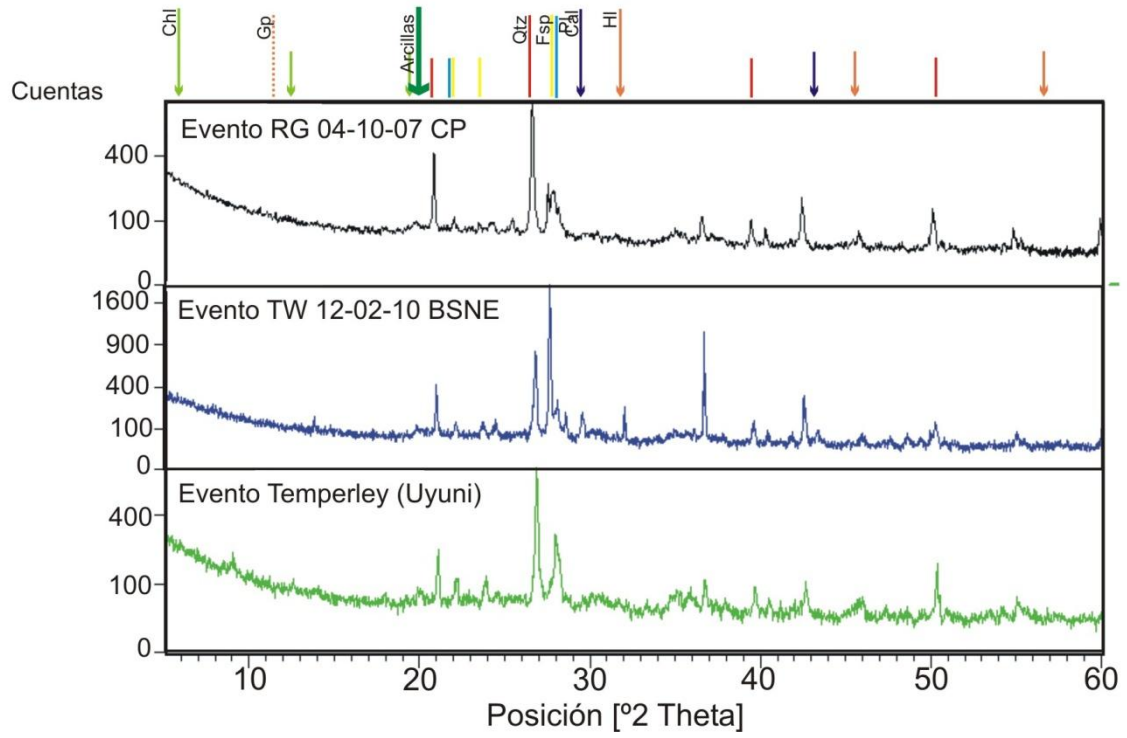
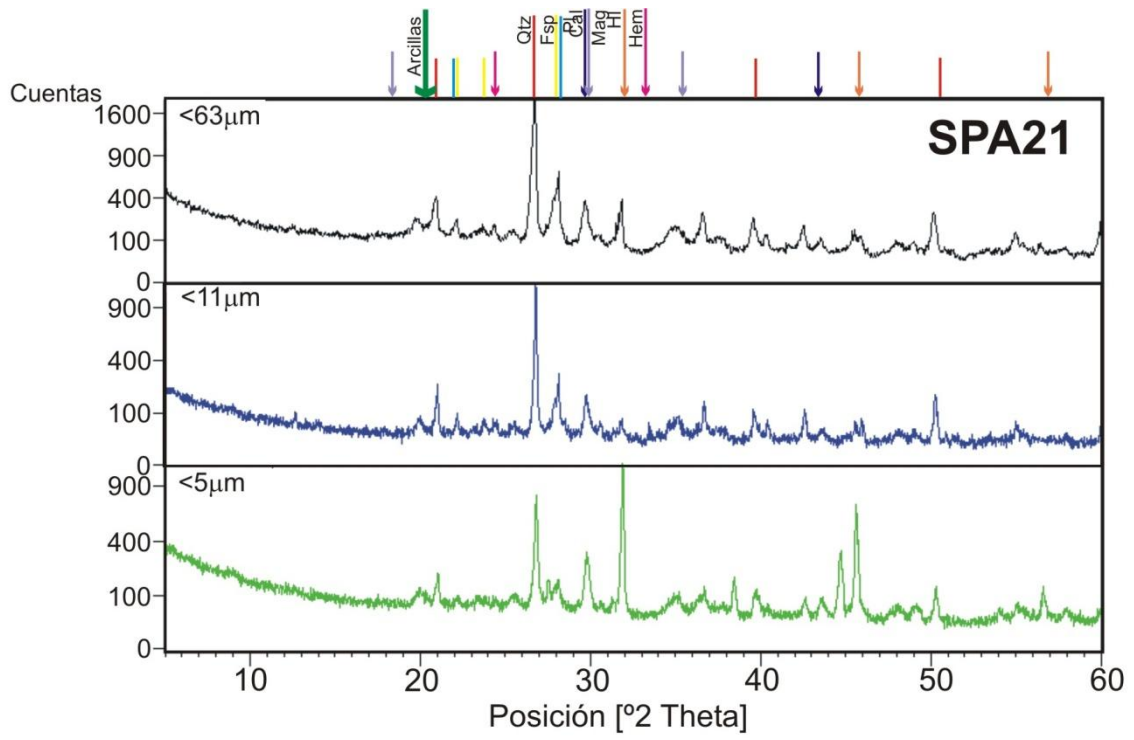


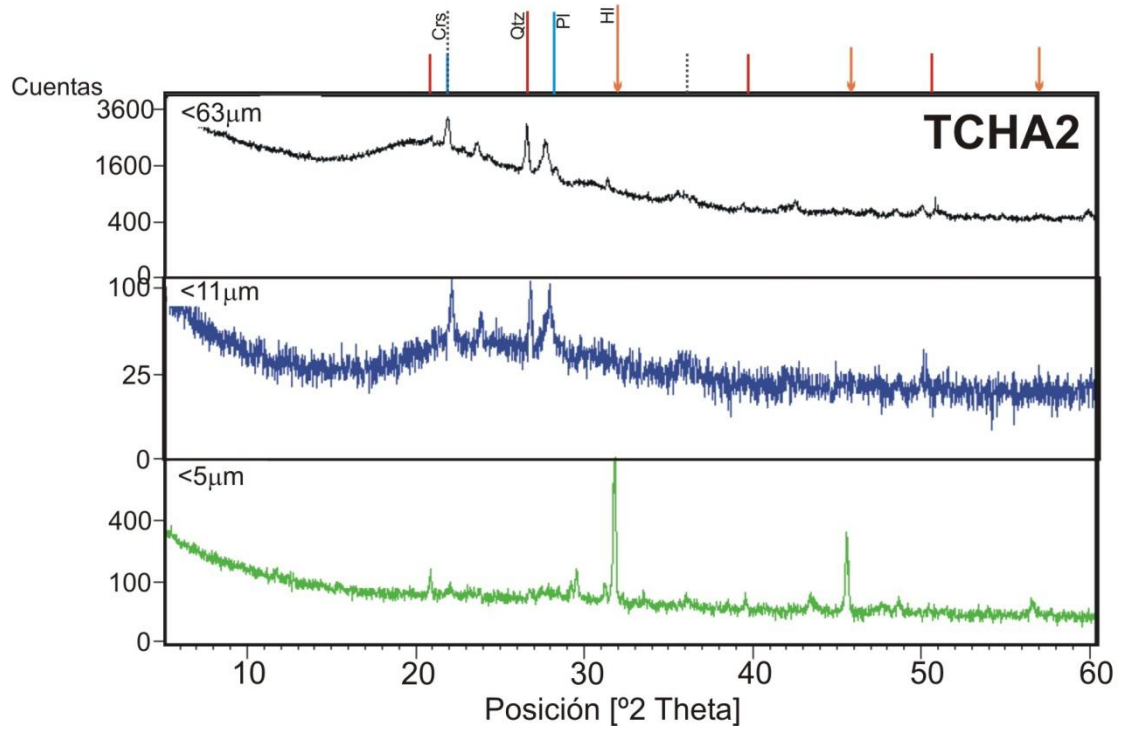
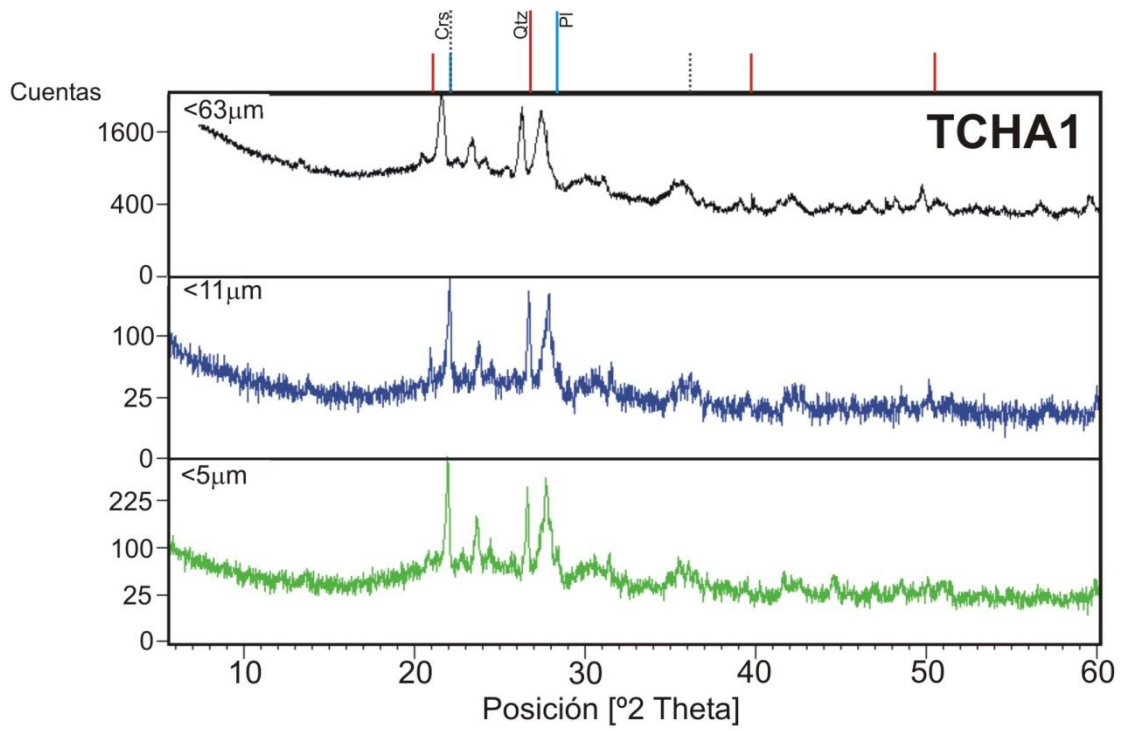


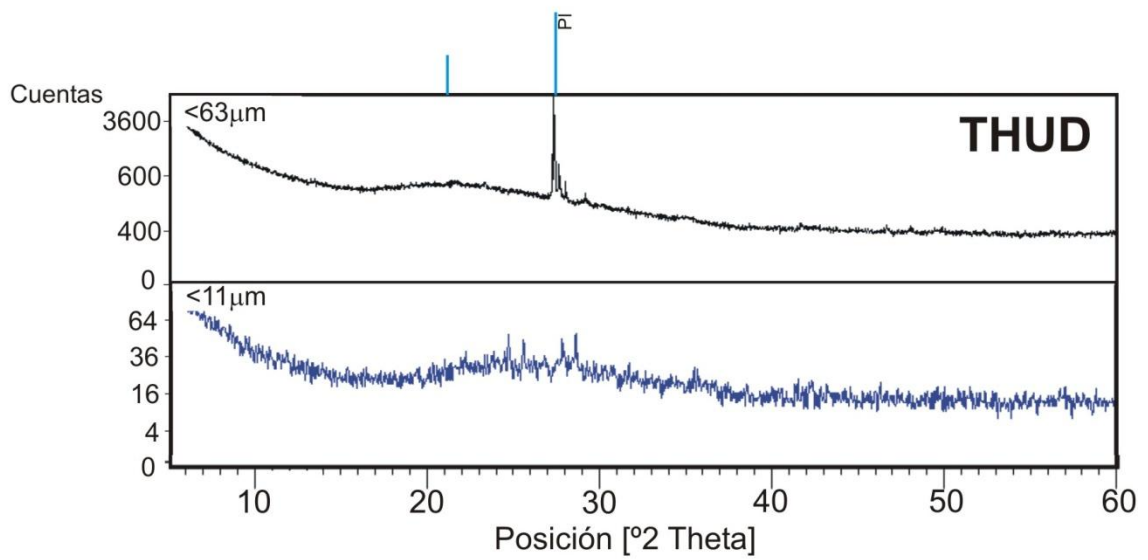
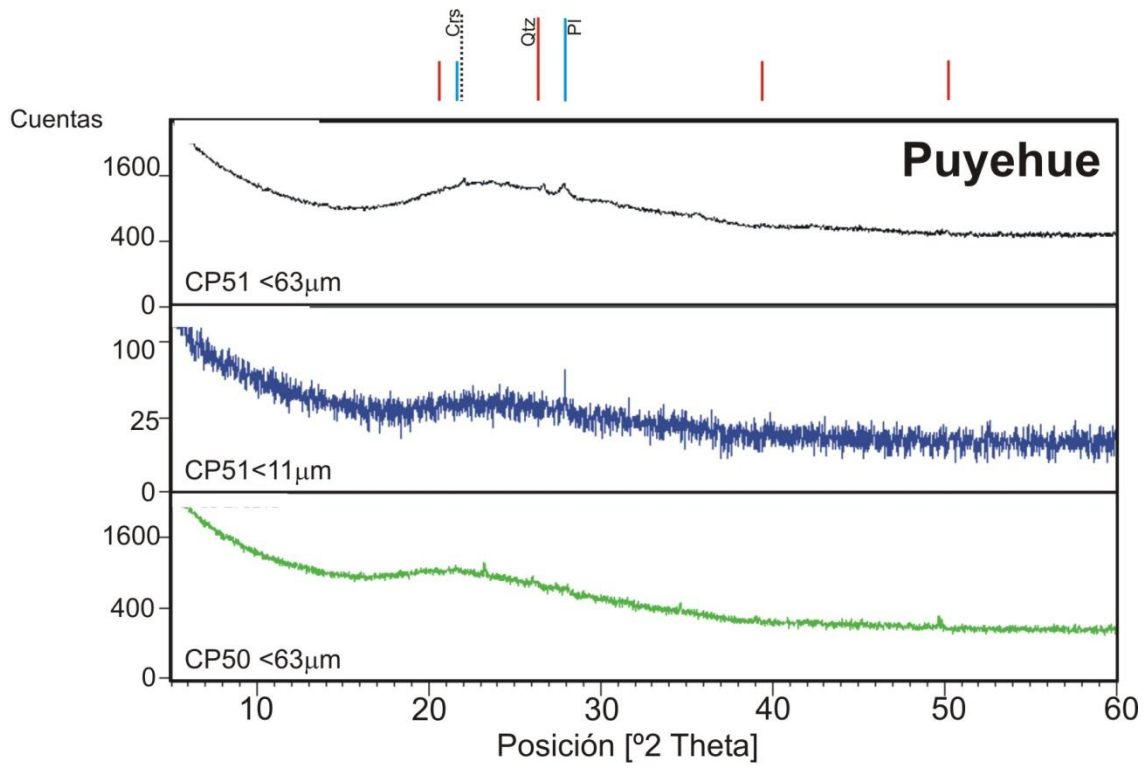


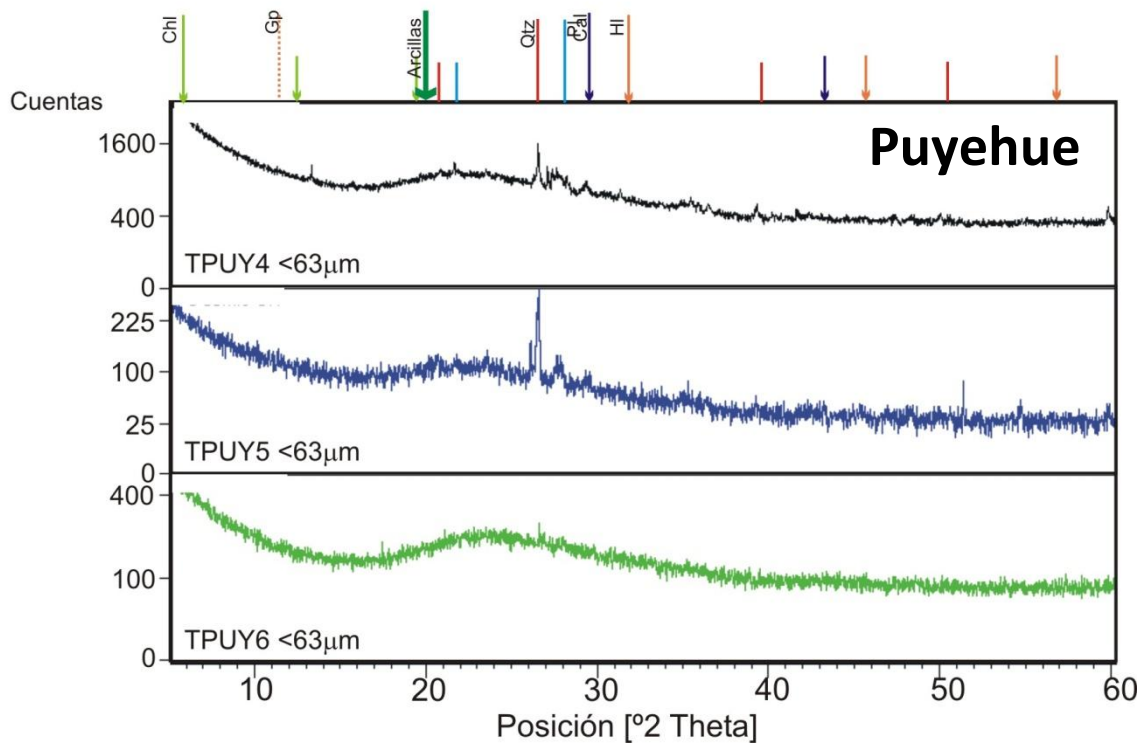
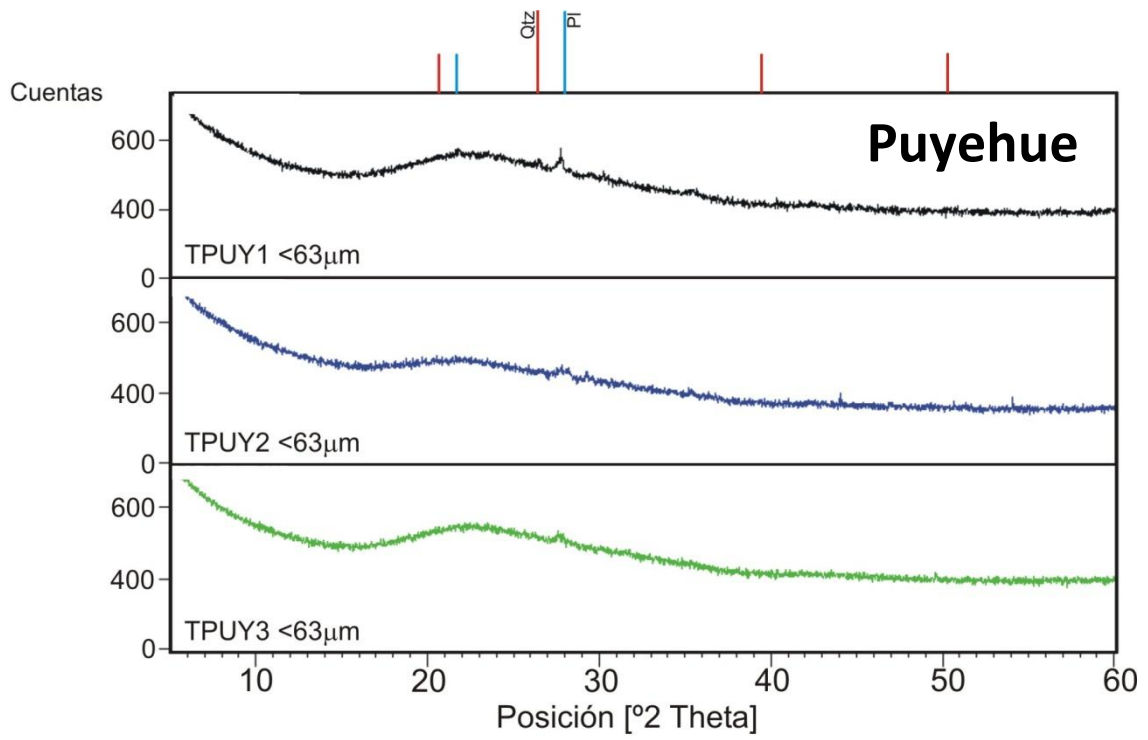












Códigos de fichero de la base de datos PDF-2 de la JCPDS-ICDD 2003 (ICDD International center for Diffraction Data).

Cuarzo 01-085-0794

Plagioclasas 01-083-1605

Feldespato potásico 01-076-0828

Arcilla (Muscovita) 01-080-0742

Clorita 01-083-1381

Hematita 01-087-1164

Calcita 01-083-1381

Yeso 01-072-0596

Anfibol 00-043-0665

Pirofilita (Heulandita) 01-082-1228

Cristobalita 01-076-0938

ANEXO III

A: Test "t" de a pares.

En este test, se consideran las diferencias (d_i) entre los datos apareados y se calcula el promedio de las diferencias de la siguiente manera:

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{(n)} \quad (n = \text{número de pares}) \quad \text{Ecuación A. 1}$$

La hipótesis nula es $H_0: \delta_0 = 0$ ($\delta_0=0$ es la diferencia ideal).

Los valores calculados de "t" son obtenidos por la ecuación:

$$t_{\text{calculada}} = \frac{\overline{d} - 0}{S_d / \sqrt{n}} \quad \text{Ecuación A. 2}$$

Siendo S_d la desviación estándar de las diferencias. Este valor de "t" es comparado con el valor de $t_{\text{tabulado}} (n-1, \alpha)$, siendo $n-1$ los grados de libertad y α el nivel de significación.

B: Prueba de hipótesis conjunta para la pendiente y la ordenada al origen de la curva.

Este test se aplica cuando se desea comparar datos obtenidos de diferente forma y es muy aplicado para comparar métodos analíticos. Los resultados obtenidos por un nuevo método (variable Y) se representan en función de los obtenidos por un método estándar (variable x). Una vez obtenida la ecuación lineal que ajusta mejor a los datos representados, es necesario analizar mediante un test de hipótesis, la significancia del mismo. Cuando ambos métodos dan los mismos resultados, estadísticamente hablando, el análisis de regresión aplicado en forma conjunta a la pendiente y a la intersección de la línea de regresión tiende a dar valores que no difieren significativamente de 1 y 0, respectivamente.

La existencia de errores aleatorios conduce a desviaciones. Debe demostrarse estadísticamente que los valores de la pendiente (b_1) y la intersección (b_0) estimados por el ajuste, no difieren de manera significativa de 1 y 0. Como b_1 y b_0 están relacionados entre sí, sus estimaciones no son independientes. Por este motivo es más apropiado llevar a cabo una prueba estadística y evaluar la hipótesis nula $H_0: \beta_0 = 0$ y $\beta_1 = 1$ simultáneamente, mediante el uso de una prueba de hipótesis conjunta (Massart et al., 1997). Esta prueba utiliza un valor "F" calculado mediante la siguiente ecuación:

$$F_{\text{calculado}} = \frac{(\beta_0 - b_0)^2 + 2\bar{x}(\beta_0 - b_0)(\beta_1 - b_1) + \left(\frac{\sum x_i^2}{n}\right)(\beta_1 - b_1)^2}{2\left(\frac{S_e^2}{n}\right)} \quad \text{Ecuacion B. 1}$$

Siendo $\beta_0 = 0$ y $\beta_1 = 1$ los valores ideales de origen y pendiente, x_i los datos obtenidos del método estándar, n número de muestras. b_0 y b_1 los valores estimados de ordenada al origen y la pendiente respectivamente, \bar{x} el valor medio de x_i y S_e^2 la varianza residual. Todos éstos son valores obtenidos a partir de la recta ajustada.

El valor " $F_{\text{calculado}}$ " se compara con $F_{\text{tabulado}(\alpha, 2, n-2)}$. Si " $F_{\text{calculado}}$ " es menor que " F_{tabulado} ", al nivel de significación (α) seleccionado, la hipótesis nula $H_0: \beta_0 = 0$ y $\beta_1 = 1$ no puede ser rechazada.

Por otra parte, es posible obtener la región de confianza conjunta. Se trata de una elipse que resulta de la correlación negativa entre b_0 y b_1 . Si el punto (0,1) se encuentra dentro de la región de confianza conjunta para β_0 y β_1 con la probabilidad seleccionada, no se puede rechazar la hipótesis nula conjunta y por ende la pendiente y la intersección no difieren significativamente de 1 y 0, respectivamente.

ANEXO IV

Esquema B.C.R Simplificado:

Preparación de las soluciones:

Acido Acético 0,11M

Se toman 25 mL de Acido Acético Glacial y se agrega agua desionizada hasta alcanzar un volumen de 1L. Se toman 250ml de dicha solución (Ac. Acético 0,43M) y se diluye a 1L con agua MilliQ.

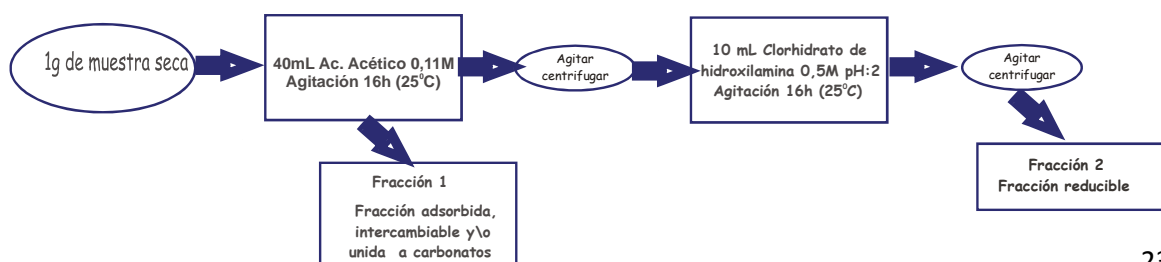
Clorohidrato de Hidroxilamina 0,5M

Se disuelven 34,75g de Clorohidrato de Hidroxilamina en 400mL de agua. Se transfieren a un matraz de 1L, se agregan 25ml de HNO₃ 2M y se lleva a 1L con agua MilliQ

El procedimiento empleado es:

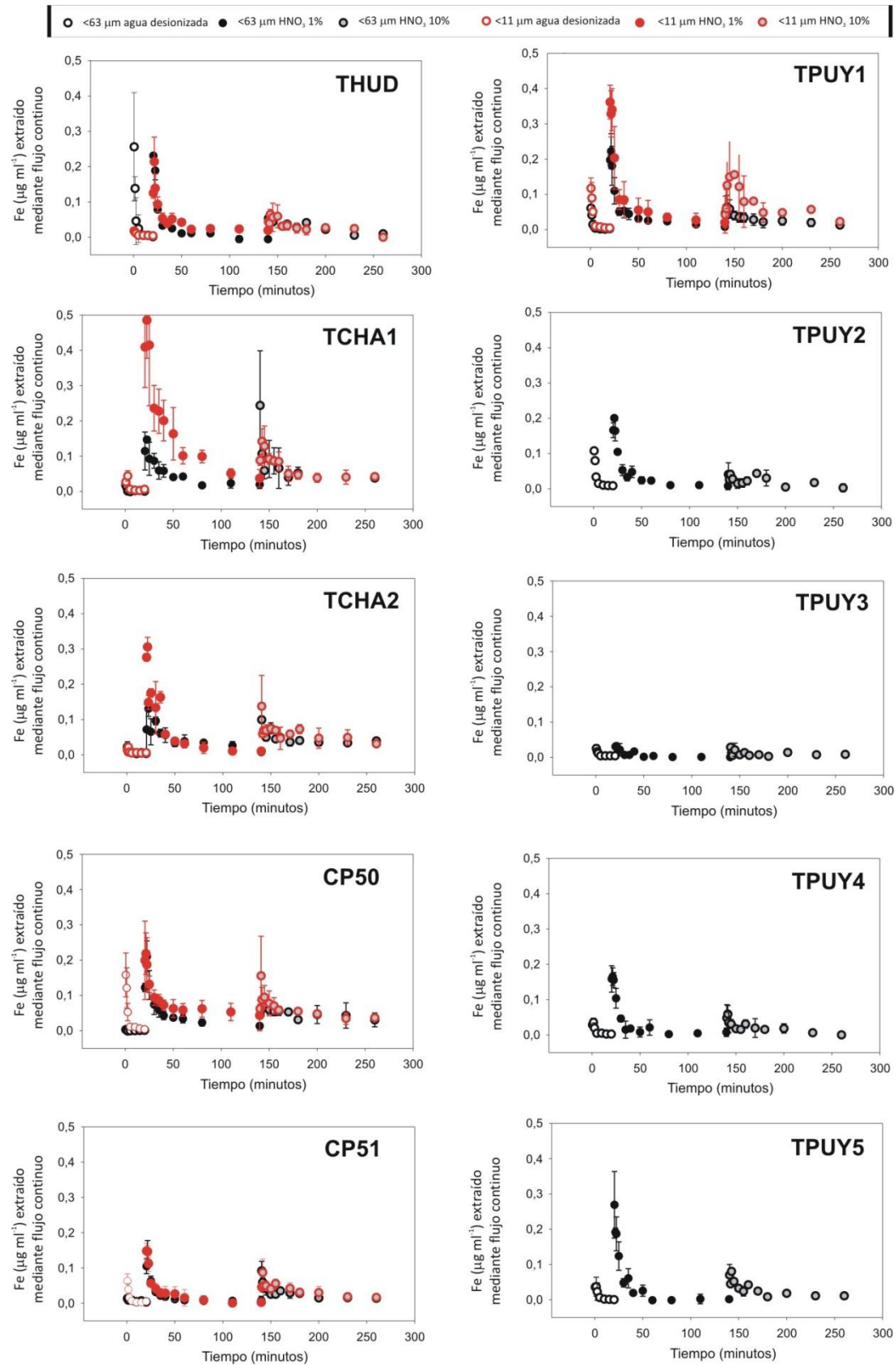
- Pesar 0,25 g de muestra y colocar en un Erlenmeyer de 250mL.
- Agregar 10,0 ml del primer reactivo (Acido Acético 0,11M).
- Agitar constantemente en un agitador, por 16h.
- Trasvasar el sobrenadante a un tubo de centrifuga de 50mL.
- Centrifugar a 3000rpm durante 20 minutos.
- Extraer 2 mL del sobrenadante (S1) y guardar en un tubo eppendorf rotulado, a 4°C hasta el análisis.
- Descartar el sobrenadante que queda y agregar agua desionizada para lavar el residuo.
- Agitar durante 15 min.
- Centrifugar la solución a 3000rpm durante 20 minutos y eliminar el sobrenadante (repetir el lavado dos veces).
- Agregar 10mL del segundo reactivo (Clorohidrato de Hidroxilamina 0,5M).
- Agitar constantemente en un agitador por 16h.
- Trasvasar el sobrenadante a un tubo de centrifuga de 50mL.
- Centrifugar a 3000rpm durante 20 minutos.
- Extraer 2 mL del sobrenadante (S2) y guardar en un tubo eppendorf rotulado.

Las soluciones extraídas se analizan por Absorción Atómica con horno de grafito, los sobrenadantes de la extracción en ácido Acético 0,11M se miden directamente mientras que las soluciones de extracción con Clorohidrato de Hidroxilamina se diluyen previamente.

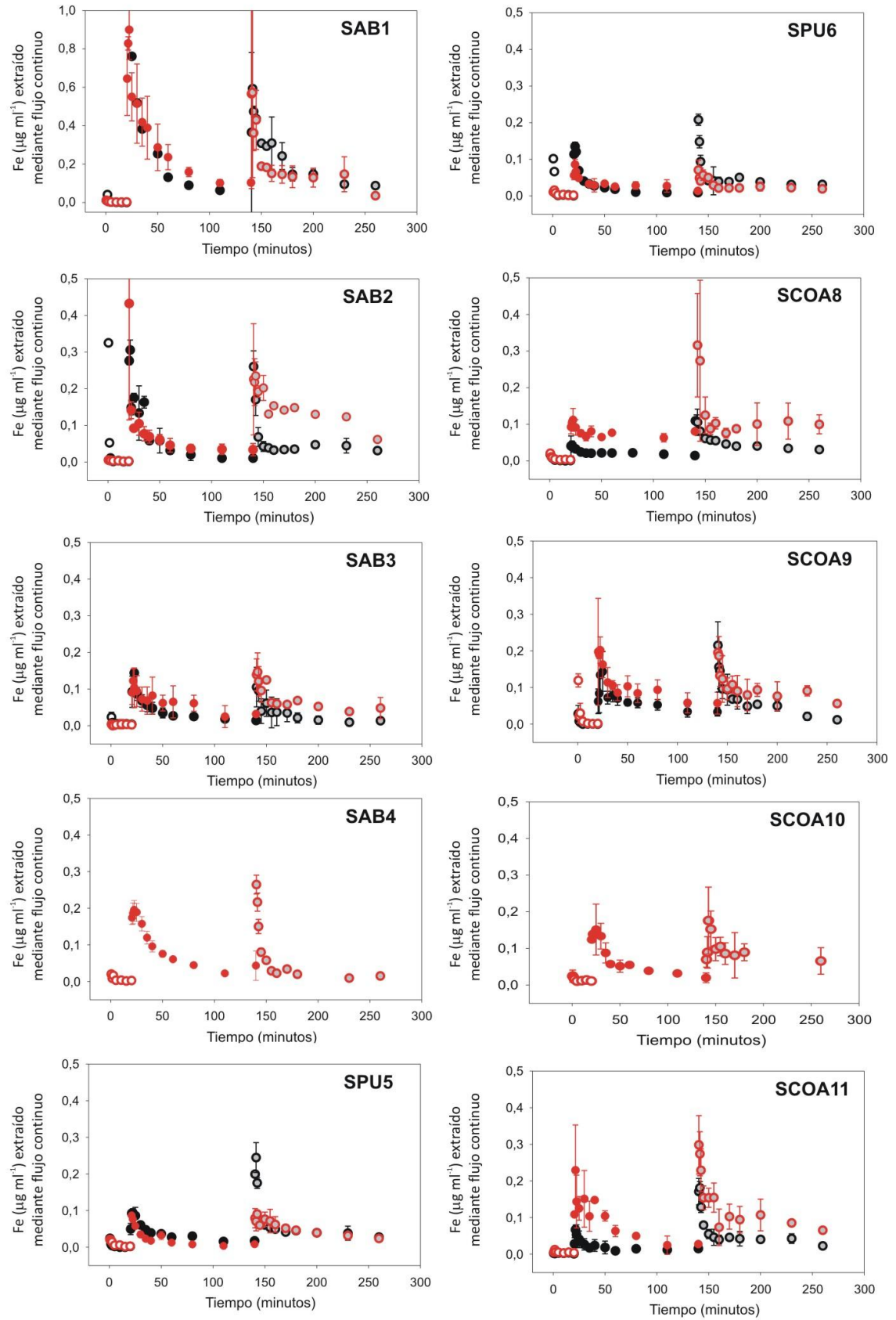


ANEXO V

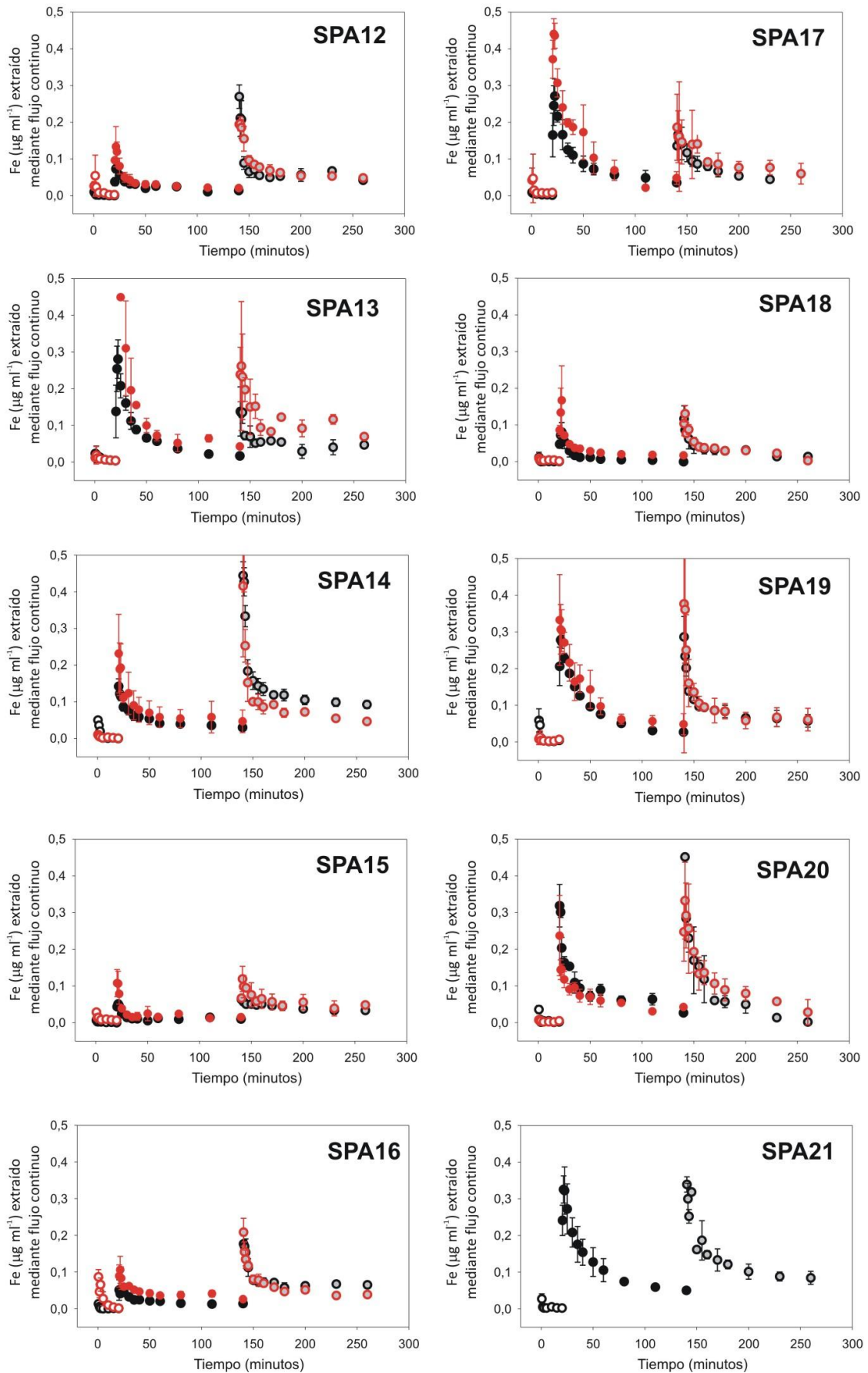
Fe extraído mediante flujo continuo en el tiempo.



○ <63 μm agua desionizada ● <63 μm HNO₃ 1% ○ <63 μm HNO₃ 10% ○ <11 μm agua desionizada ● <11 μm HNO₃ 1% ○ <11 μm HNO₃ 10%



○ <63 μm agua desionizada ● <63 μm HNO₃ 1% ○ <63 μm HNO₃ 10% ○ <11 μm agua desionizada ● <11 μm HNO₃ 1% ○ <11 μm HNO₃ 10%



ANEXO VI

Componentes Principales

Todos los datos obtenidos, para cada muestra, fueron tratados en conjunto utilizando el Análisis de Componentes Principales. Se optó por el autoescalado dado que los valores de algunas variables tenían una gran variación con respecto a otras (e.g., Fe liberado en HNO₃ 1% y Fe total) y polarizaban los datos, de manera que más del 99,5% de la varianza era explicada por la primera Componente principal (PC). Autoescalando, el porcentaje de varianza explicada por las tres primeras PC es de aproximadamente el 60%. Este porcentaje de varianza es aceptado cuando se tratan datos medioambientales (Alvarez et al. 2008).

Sedimentos superficiales

Para las muestras de sedimentos superficiales se tomaron las 3 primeras componentes principales, que recogen la mayor parte de la información.

Porcentaje de varianza explicada para las primeras 3 PC	
Comp. Principal	Sedimentos <63 µm
1	26,28
2	46,02
3	56,56

Variables:

1: % de Fe liberado Agua desionizada (respecto del Fe total de la muestra)	19: % MnO
2: % de Fe liberado HNO ₃ 1% (respecto del Fe total de la muestra)	20: % MgO
3: IC Agua desionizada <63µm	21: % CaO
4: IC HNO ₃ 1% <63µm	22: % Na ₂ O
5: Media	23: % K ₂ O
6: Mediana	24: % TiO ₂
7: Moda	25: % P ₂ O ₅
8: % fracción <2 µm	26: Arcillas
9: % fracción <5 µm	27: Cuarzo
10: % fracción <11 µm	28: Feldespato
11: % fracción <63 µm	29: Plagioclasas
12: % liberado a 105 °C	30: Calcita
13: % liberado a 550 °C	31: Halita
14: % liberado a 950 °C	32: Anfíbol
15: Pérdida de masa total	33: Hematita
16: % SiO ₂	34: Yeso
17: % Al ₂ O ₃	35: Pirofillita
18: % Fe ₂ O ₃	36: Clorita
	37: CIA

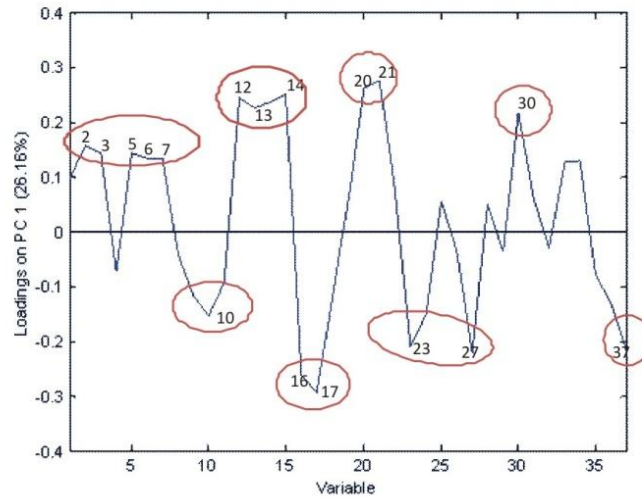


Figura VI 1: Autovalores sobre la componente principal PC1, para sedimentos superficiales.

Como se puede observar en la Figura VI 1, sobre la primera PC, que representa un 26% de la varianza, la mayor contribución al modelo lo hacen: el % de Fe liberado en HNO₃ 1% (respecto del Fe total de la muestra), la granulometría (representada principalmente por la moda) y LOI, Ca y Mg (expresados como óxidos) y el mineral calcita, todas correlacionadas positivamente. Los elementos Si y Al poseen la mayor contribución (~ 30%) a PC1 y además, el óxido de potasio, el contenido de cuarzo, el parámetro CIA y el % fracción <11µm, contribuyen negativamente.

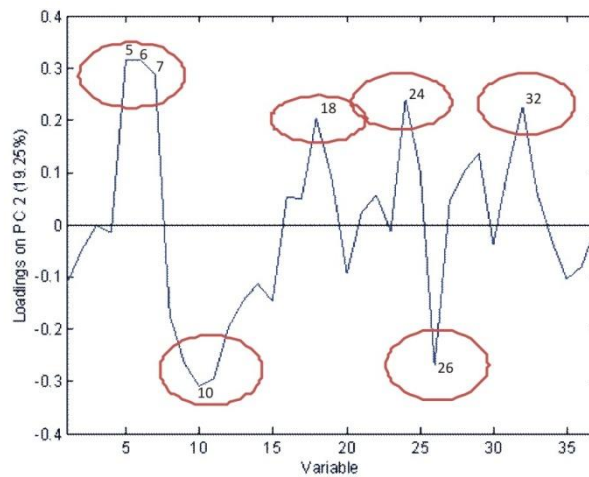


Figura VI 2: Autovalores sobre la componente principal PC2, para sedimentos superficiales.

La segunda PC (Figura VI 2), representa un 19% de la varianza total. Las variables que contribuyen más al modelo son la granulometría con una proporción ~ 30%, correlacionada positivamente con Fe, Ti y el contenido de mineral Anfíbol. Por otro lado el contenido de arcillas y el porcentaje de fracción fina (<11 µm), contribuyen en el sentido negativo respecto a las variables arriba mencionadas.

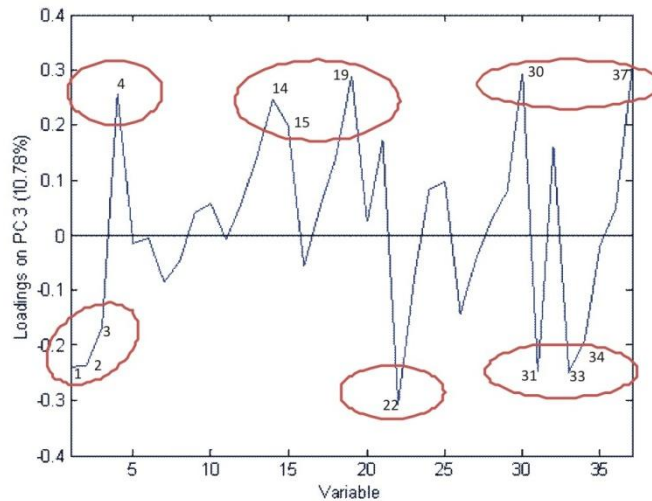


Figura VI 3: Autovalores sobre la componente principal PC3, para sedimentos superficiales.

En la tercera PC (Figura VI 3), que representa un 11% de la varianza total, aparecen el aporte de Fe liberado (negativamente) y la cinética de disolución (positivamente) con más del 20% c/u. Esta es la única componente que representa aporte de ambas variables. El Índice cinético (IC) en agua desionizada (<63 μm), IC en HNO_3 1% (<63 μm), % de pérdida de masa a 950°C, pérdida de masa total, contenido de calcita, contenido de Mn y el parámetro de meteorización CIA, se correlacionan y contribuyen positivamente. Por el otro lado, el % de Fe liberado en agua desionizada (respecto del Fe total de la muestra), % de Fe liberado en HNO_3 1% (respecto del Fe total de la muestra), correlacionan con el Na y los minerales, halita, hematita y yeso contribuyendo negativamente.

Cenizas volcánicas

Para las muestras de cenizas volcánicas se estudiaron las tres primeras componentes principales, que recogen la mayor parte de la información acumulando el 71% de la varianza total.

Porcentaje de varianza explicada para las primeras 3 PC	
Comp. Principal	Cenizas
1	38,09
2	55,55
3	71,07

Variables:

1: Fe liberado en Agua desionizada	19: % SiO_2
2: Fe liberado en HNO_3 1%	20: % Al_2O_3
3: % de Fe liberado (respecto del Fe total de la muestra)	21: % Fe_2O_3
4: total de Fe liberado en Continuo	22: % MnO
5: IC fracción <63 μm	23: % MgO
6: IC HNO_3 1% <63 μm	24: % CaO
7: IC HNO_3 10% <63 μm	25: % Na_2O
	26: % K_2O
	27: % TiO_2

8: Media	28: % P ₂ O ₅
9: Mediana	29: Arcillas
10: Moda	30: Cuarzo
11: % fracción <2 μm	31: Plagioclasas
12: % fracción <5 μm	32: Calcita
13: % fracción <11 μm	33: Halita
14: % fracción <63 μm	34: Anfíbol
15: % liberado a 105 °C	35: Cristobalita
16: % liberado a 550 °C	36: Clorita
17: % liberado a 950 °C	37: CIA
18: Pérdida de masa total	

Primer análisis (incluye todas las muestras)

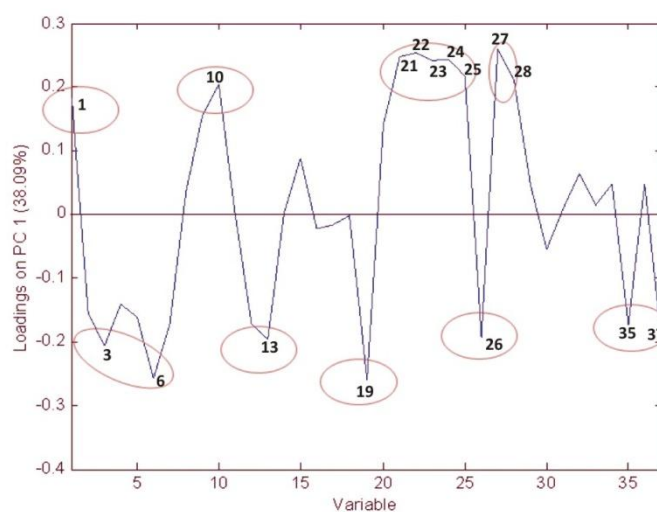


Figura VI 4: Autovalores sobre la componente principal PC1, cenizas volcánicas.

Para la primer PC (Figura VI 4) se observa un gran número de variables que contribuyen todas aproximadamente con un 20%. Dicha componente acumula un 38% de la varianza total. Entre las variables más importantes se encuentra el contenido de Fe liberado en agua desionizada, correlacionando con la moda y la mayoría de los metales (expresados en forma de óxido). El contenido de Si y de K están correlacionados con el contenido de cristobalita, el porcentaje de fracción fina (<5 μm y <11 μm), el parámetro CIA, % de Fe liberado (respecto del Fe total de la muestra) y el IC HNO₃ 1% (<63 μm), contribuyendo negativamente.

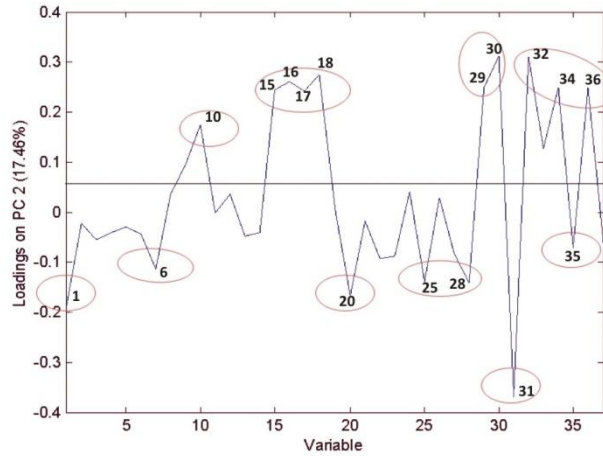


Figura VI 5: Autovalores sobre la componente principal PC2, cenizas volcánicas.

Para la segunda PC (Figura VI 5), que representa el 17,5% de la varianza total, las variables que más aportan positivamente son la moda, los porcentajes de masa liberados a distintas temperaturas, la pérdida de masa total y los minerales de arcilla y cuarzo. Por otro lado el contenido de Fe liberado en agua desionizada y el IC HNO₃ 10% (<63 μm) se correlacionan con los elementos Al, Na y P (expresados como óxidos) que contribuyen con aproximadamente un 15% c/u; también aparece el parámetro CIA. Se destaca el aporte (40%) de las plagioclasas que aparece correlacionando con la disolución de Fe en agua desionizada.

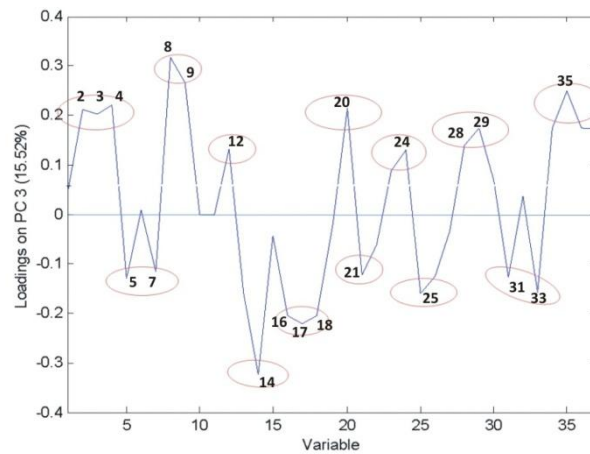


Figura VI 6: Autovalores sobre la componente principal PC3, cenizas volcánicas.

En la tercer PC (Figura VI 6) las variables que aportan son Fe liberado en HNO₃ 1%, % de Fe liberado (respecto del Fe Total de la muestra) y el total de Fe liberado en FC que se correlacionan con la granulometría (media, mediana), los elementos Al, Ca y P, las arcillas, el % fracción <5 μm y el contenido de cristobalita. Con aporte negativo, se correlacionan el IC agua desionizada (<63 μm), el IC HNO₃ 10% (<63 μm), % fracción (<63 μm), el % de masa perdida a altas temperaturas, el Fe, la halita y las plagioclasas.

Segundo análisis (sin TPUY 4 y 5)

Porcentaje de varianza explicada para los primeros 3 PC	
Comp. Principal	Cenizas
1	47,06
2	66,14
3	77,80

Variables:

1: % de Fe liberado MQ(respecto del FeTotal de la muestra)	14: % Al ₂ O ₃
2: % de Fe liberado HNO3 1% (respecto del FeTotal de la muestra)	15: % Fe ₂ O ₃
3: MQ <63 μm	16: % MgO
4: HNO3 1% <63 μm	17: % CaO
5: Mediana	18: % Na ₂ O
6: Moda	19: % K ₂ O
7: %<5 μm	20: % TiO ₂
8: %<11 μm	21: Arcillas
9: % liberado a 105 °C	22: Cuarzo
10: % liberado a 550 °C	23: Plagioclasas
11: % liberado a 950 °C	24: Calcita
12: Pérdida de masa total	25: Halita
13: % SiO ₂	26: Cristobalita
	27: CIA

Para la primera PC (Figura VI 7) se observa un gran número de variables que contribuyen a la variabilidad total (47,6%). Entre ellas, las más importantes se correlacionan positivamente y son la moda y la mayoría de los elementos mayoritarios. El contenido de Si y K, el cuarzo y cristobalita, fracción fina (<5 μm y <11 μm), parámetro CIA, % de Fe liberado (respecto del Fe total de la muestra) y el IC HNO₃ 1% (<63 μm) contribuyen negativamente.

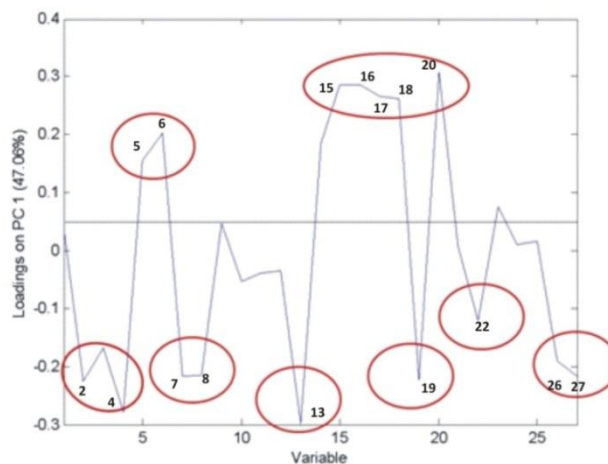


Figura VI 7: Autovalores sobre la componente principal PC1, cenizas volcánicas (sin TPUY4 y 5).

Para la segunda PC (Figura VI 8), que representa el 19,1% de la varianza total, las variables que más aportan positivamente son los porcentajes de masa liberados a distintas temperaturas, la pérdida de masa total y contenido de halita. Por otro lado el contenido de Fe liberado en agua desionizada y el Fe liberado al 1%, la media, la fracción fina (<5 μm), el contenido de Al y Mg y los minerales de plagioclasas y cristobalita.

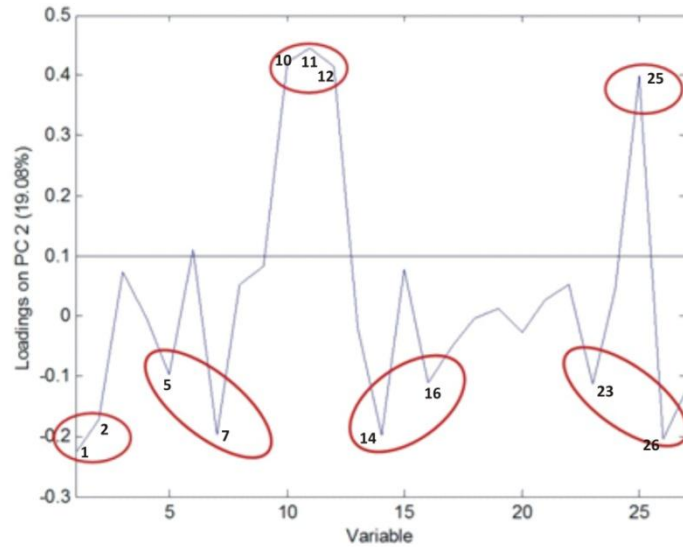


Figura VI 8 Autovalores sobre la componente principal PC2, cenizas volcánicas (sin TPUY4 y 5).

En la tercera PC (Figura VI 9) (11,7%) las variables que aportan positivamente son Fe liberado en HNO_3 1%, la mediana, el contenido de Al, contenido de halita, cristobalita y el CIA. De manera opuesta aportan la fracción fina (<11 μm), el contenido de Fe, Na y K total y el contenido de plagioclasas.

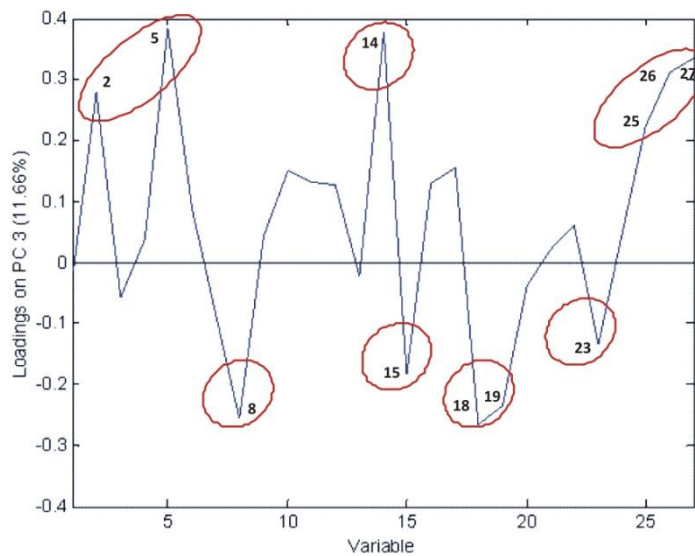


Figura VI 9: Autovalores sobre la componente principal PC3, cenizas volcánicas (sin TPUY4 y 5).

ANEXO VII

Estimación del Fe liberado para la fracción >11 μm , utilizando la siguiente ecuación:

$$Fe_{(>11\mu\text{m})} = (Fe_{<63\mu\text{m}} (100 - \% \text{ fracción } < 11\mu\text{m}))/100 \quad \text{Ecuación 1}$$

$Fe_{<63\mu\text{m}}$ representa el Fe liberado en la fracción <63 μm mediante el método en flujo continuo y **% fracción <11 μm** representa la fracción determinada mediante análisis granulométrico (ver sección 4.1).

Los resultados obtenidos sirven para estimar el Fe liberado por una fracción aparente >11 μm se comparan con los resultados de Fe liberado desde la fracción <11 μm obtenido experimentalmente.

Tabla Anexo VII: Concentración de Fe obtenido mediante flujo continuo sobre sedimentos superficiales para la fracción >11 μm y <11 μm .

Muestra	>11 μm			<11 μm		
	Fe_{ad} [μgg^{-1}]	Fe_{an1} [μgg^{-1}]	Fe_{an2} [μgg^{-1}]	Fe_{ad} [μgg^{-1}]	Fe_{an1} [μgg^{-1}]	Fe_{an2} [μgg^{-1}]
SAB1	53.0	3661.8	3869.3	5.2	5388.2	3351.5
SAB2	33.6	784.0	708.4	11.8	2207.1	3206.4
SAB3	15.3	459.7	471.9	5.2	1252.7	1507.0
SAB4	na	na	na	13.5	1418.8	695.2
SPU5	1.3	115.2	141.3	23.7	487.0	1053.6
SPU6	24.8	361.8	643.6	10.5	628.4	410.1
SPU7	na	na	na	na	na	na
SCOA8	9.5	424.1	804.9	18.8	1772.9	2850.9
SCOA9	4.6	475.8	407.4	20.3	2010.9	2154.1
SCOA10	na	na	na	34.2	1277.1	1735.3
SCOA11	3.5	379.4	923.8	23.1	1587.0	2484.0
SPA12	5.3	466.1	895.3	39.0	729.3	1595.4
SPA13	35.4	1225.9	1097.5	21.6	1935.4	1123.1
SPA14	7.1	218.9	496.6	17.3	1077.0	1607.0
SPA15	2.1	147.4	522.3	13.4	711.0	1263.2
SPA16	3.3	411.8	1605.9	93.3	871.4	1251.1
SPA17	10.8	1221.1	1063.6	45.7	2375.1	2100.1
SPA18	1.1	224.3	430.8	17.4	696.7	815.2
SPA19	19.6	1526.6	1631.1	24.2	2430.6	2024.1
SPA20	16.9	1669.2	1407.6	8.1	1287.6	2236.5
SPA21	10.9	1953.4	1783.5	na	na	na

No analizado (na)