

Caracterización química de dos suelos volcánicos de la provincia de Ñuble: Arrayán y Santa Bárbara (II)

DETERMINACION DE ALOFAN EN SUELOS VOLCANICOS DE ÑUBLE MEDIANTE DISOLUCION DIFERENCIAL¹

Waldo Espinoza G.²

INTRODUCCION

Diversas investigaciones realizadas en el extranjero y en nuestro país, han permitido determinar que el alofán es un componente de la fracción coloidal de los suelos derivados de cenizas volcánicas y que sería responsable de la mayor parte de las características químicas y físicas de dichos suelos.

Se comprenderá la importancia que tiene la determinación cuantitativa del alofán, como un medio de acrecentar el conocimiento básico de dichos suelos.

El presente estudio tiene por objeto determinar alofán en dos suelos volcánicos de la provincia de Ñuble, mediante el método de disolución selectiva recomendado por Hashimoto y Jackson, 1958 (6).

REVISION DE LITERATURA

Alofán, es un término general usado para describir los geles amorfos aluminosilicatos de composición variable, que contiene fundamentalmente Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O y otros constituyentes, tales como Fe_2O_3 , hidróxilos o H_2O , fuertemente retenidos, Jackson, 1965 (10).

La composición de alofán fue determinada por Ross y Kerr en 1934, (11) pudiendo ser representada por la fórmula de halloysita hidratada, $Al_2O_3 \cdot x \cdot 2SiO_2 \cdot x \cdot 4H_2O$.

Los alofanos de origen geológico, investigados por Ross y Kerr en 1934, Fieldes, M. 1966 (4), han sido definidos como substancias que poseen las siguientes características:

a) Sin composición química definida (SiO_2 , 25,19 a 33,96%; Al_2O_3 , 30,41 a 36,53%; H_2O , 12,84 a 21,20%).

b) Sin índice de refracción definido (1,472 a 1,496).

c) Sin estructura cristalina definida.

d) Sin arreglo molecular regular. Los alofanos de suelos derivados de cenizas volcánicas de Nueva Zelanda son del tipo desordenado.

El alofán se encuentra en los suelos como resultado de la intemperización de la ceniza volcánica. En los horizontes superficiales se encuentra fuertemente asociado con humus, originando suelos de color oscuro clasificados en el Gran Grupo de los suelos Ando (Ando, del japonés: suelo oscuro) y en el Orden Inceptisol, Jackson, 1965 (9).

A este Gran Grupo de suelos pertenecen los Trumaos de Chile, los Yellow Brown Loam de Nueva Zelanda y los "polvillos" de las Islas Canarias de España.

Fieldes, M. 1962 (3) ha sugerido que algunos alofanos se forman a partir de la intemperización de feldespatos o bien de la intemperización de vidrios volcánicos.

De acuerdo a Fieldes, M. y Furkert, R. J. 1966 (5), existen alofanos "A", "B" y "AB". Las arcillas de los suelos recientes de Nueva Zelanda, aunque contienen menores cantidades de otros materiales, consisten predominantemente de alúmino-silicatos hidratados amorfos.

La secuencia de intemperización sugerida por Fieldes para las arcillas formadas en un único ciclo a partir de cenizas volcánicas sería así:

Cenizas volcánicas → Alofán B → Alofán AB → Alofán A → Metahalloysita.

Los óxidos amorfos de aluminio y fierro se estabilizan en forma temporal con SiO_2 en la forma de alofán. Con el tiempo y la intemperización, frecuentemente se diferencian las dos estructuras cristalinas: halloysita y gibsitita. Según Fieldes y Furkert, 1966 (5), una evidencia similar ha sido encontrada por Kanno, 1959 en Japón, y por Besoain, 1964, en Chile.

Fieldes, 1955 (2), ha identificado dos formas de alofán en suelos neozelandeses derivados de cenizas volcánicas: Alofán A y Alofán B. Dicho autor ha sugerido que el Alofán B se forma durante la intemperización inicial de las cenizas volcánicas y que consiste de una mezcla de geles de Alúmina y Sílice que no se encuentran mayormente combinados. La materia orgánica formaría una película protectora sobre la alúmina, lo que impediría a ésta combinarse con la Sílice. En el alofán A, la sílice y alúmina se encuentran coprecipitadas formando una estructura amorfa. Muchos suelos poseen arcilla en que coexisten ambas formas de alofán el cual se denomina alofán AB.

Debido a que los materiales amorfos pueden tener gran superficie específica ($400 \text{ m}^2/\text{g}$) y alta capacidad de intercambio de aniones y cationes, ellos influyen en gran magnitud la química del suelo. Su gran superficie específica y alta actividad de Al y Fe, causan problemas de fijación de fosfatos en suelos que contienen una alta cantidad de alofán.

Son características en los suelos que poseen alofán, una gran capacidad de intercambio de cationes y una alta capacidad de retención de humedad e irreversibilidad en el secado.

¹ Recepción manuscrito: 29 de Julio de 1968.

² Ingeniero Agrónomo M. S. Profesor Departamento de Suelos, Facultad de Agronomía, Universidad de Concepción.

Según Jackson, 1965 (10) (8), el alofán tiene una razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que frecuentemente varía de 0,5 a 1,3, pudiendo llegar en algunos casos a 2,42.

El alofán le confiere una estructura porosa estable a los suelos, predisponiéndolos así a una alta permeabilidad y gran lixiviación.

Uno de los métodos más empleados para caracterizar los coloides minerales amorfos, se basa en su resistencia relativa a la disolución en diversas soluciones alcalinas. Alúmina, cuarzo y alúmino-silicatos de alta superficie específica, forman silicatos y aluminatos de sodio en presencia de NaOH, Jackson, 1965 (10).

Según Jackson, 1965 (9), "las soluciones de NaOH han sido usadas desde hace tiempo en la disolución selectiva de diversos constituyentes del suelo. Una solución hirviente de NaOH 0,5 N fue usada en 1931 por Hardy y Follett-Smith, para la disolución de SiO_2 amorfo de los suelos. Esta misma solución fue usada en una digestión de 4 horas a 100°C para disolver SiO_2 y Al_2O_3 libres en muestras de montmorillonita por Foster en 1953".

Gibbsite fue separada, selectivamente, desde suelos con un elevado contenido en goetita y Halloysita, mediante digestión de las muestras con NaOH 1,25 N en baño María durante 20 minutos.

La disolución rápida de minerales arcillosos, compuestos de capas cristalinas silicatadas, tales como kaolinita y montmorillonita, en una suspensión diluida de NaOH 0,5 N hirviente, fue demostrada por Hashimoto y Jackson en 1958 (6).

Técnicas de disolución diferenciales han sido usadas por muchos años en el campo de la mineralogía de arcillas.

Con el uso de una alta razón suelo-solución de NaOH 0,5 N se trata de evitar la saturación de la solución con respecto a SiO_2 y Al_2O_3 produciéndose una mejor disolución selectiva con respecto a resultados obtenidos con el uso de razones suelos-solución menores, Hashimoto y Jackson, 1958 (6).

Al hervir un suelo o arcilla durante 2,5 minutos en un gran exceso de NaOH 0,5 N, se produce una disolución diferencial de SiO_2 amorfo y libre, de Al_2O_3 libre y de elevados porcentajes de alúmino-silicatos combinados y amorfos entre los que se incluye alofán. Un tratamiento similar empleando un volumen de NaOH más bajo, puede disolver casi la mayor parte de SiO_2 libre y amorfo y al Al_2O_3 libre, pero no amorfo. En este caso, los alúmino-silicatos amorfos son disueltos en limitada magnitud solamente.

La disolución selectiva de SiO_2 hidratada, de Al_2O_3 y de alúmino-silicatos amorfos se basa en el hecho de que estos materiales tienen una mayor superficie específica que las arcillas

cristalinas. La cuidadosa limitación del tiempo de contacto con la solución de NaOH es esencial debido a que las arcillas cristalinas se solubilizan luego de una hora de tratamiento con suspensiones diluidas de NaOH. El cuarzo cristalino no se disuelve en el breve tiempo de extracción (2,5 minutos) que se utiliza en el procedimiento propuesto.

La disolución selectiva de alúmino - silicatos amorfos, de SiO_2 y Al_2O_3 libres y amorfos ejercida por NaOH 0,5 N, no da una completa diferenciación entre los constituyentes cristalinos y amorfos del coloide, debido a la naturaleza transicional del límite que los distingue entre sí.

MATERIALES Y METODOS

Suelos

El presente trabajo fue realizado en 2 suelos (Arrayán y Santa Bárbara) de la provincia de Ñuble, cuyas características químicas se dieron en un trabajo anterior, (Parte I. Un método de dispersión de suelos de origen volcánico de la provincia de Ñuble).

Procedimiento

Se emplea una muestra de suelo, limpia de óxidos libres de Fe y Al, Jackson 1965 (10), Espinoza, 1967 (1), que pese alrededor de 100 mg. Dicha muestra se coloca en un vaso de acero inoxidable al que se agrega 100 ml de NaOH 0,5 N y la suspensión se calienta rápidamente y se hierve exactamente por 2,5 minutos. (El tiempo total de calentamiento es de aproximadamente 5 minutos). El contenido del vaso es inmediatamente enfriado en un depósito de agua a la temperatura ambiente y el líquido sobrenadante es removido mediante centrifuga (5' a 2.000 rpm). El Al y Si selectivamente disueltos son inmediatamente determinados debido a que un mayor periodo de tiempo puede producir una precipitación de los alúmino-silicatos, en contacto con vidrio antes o luego de la extracción.

El aluminio se determina coloriméricamente a 520 m μ mediante el método del Aluminón. Silicio se determina coloriméricamente a 400 m μ mediante el método del ácido molibdosilísico, y fierro se determina con ortofenantrolina, Jackson, 1958 (7).

El % de alofán fue calculado sobre la base mineral del suelo, de acuerdo al método descrito por Jackson 1965 (10), para lo cual se requiere conocer la humedad del suelo seco al aire, destruir la materia orgánica del suelo y realizar una extracción de óxidos de Fe libres.

RESULTADO Y DISCUSION

Los resultados obtenidos con respecto a SiO_2 , Al_2O_3 alofán y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y su variación con respecto a la profundidad, se pueden observar en el Cuadro I.

Cuadro 1 — Variación del contenido de SiO_2 , Al_2O_3 , Alofán y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los suelos volcánicos: Arrayán y Santa Bárbara en relación a la profundidad.

| Profundidad cm. | SiO_2 (%) ⁽¹⁾ | | Al_2O_3 (%) | | Alofán (%) ⁽³⁾ | | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽²⁾ | |
|--------------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------|-------|---------------------------|-------|---|------|
| | A | B | A | B | A | B | A | B |
| 0 - 15 | 8,65 | 13,20 | 10,55 | 20,20 | 40,20 | 54,40 | 1,40 | 1,09 |
| 16 - 30 | 10,00 | 12,25 | 16,70 | 19,90 | 47,90 | 53,15 | 1,03 | 1,08 |
| 31 - 45 | 10,50 | 12,75 | 17,90 | 20,60 | 49,50 | 54,35 | 1,01 | 1,06 |
| 46 - 60 | 12,50 | 15,15 | 19,50 | 24,17 | 53,00 | 60,32 | 1,02 | 1,08 |
| 61 - 75 | 11,30 | 13,25 | 19,30 | 24,60 | 51,60 | 58,85 | 0,99 | 0,93 |
| 76 - 90 | 9,30 | 13,05 | 14,20 | 27,80 | 44,60 | 61,85 | 1,09 | 0,79 |

NOTA.— A — Suelo Arrayán.
B — Suelo Santa Bárbara.
(1) % de la fracción mineral del suelo (Espinoza, 1967) (1).

(2) Razón molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
(3) Según método de cálculo descrito por Jackson (1965).
(10) (8).

Los resultados muestran que los contenidos de SiO_2 alofánicos en los suelos Arrayán y Santa Bárbara, oscilan entre 10% y 13% (sobre base de fracción mineral) respectivamente. En ambos suelos se observa una tendencia que indica que el contenido de SiO_2 es menor en la primera profundidad (0-15 cm.) para llegar a un máximo a los 60 cm. y que decrece a mayor profundidad.

Diferente es la situación para el caso de Al_2O_3 alofánico. En el suelo Arrayán el contenido de Al_2O_3 es menor en la primera profundidad (10,55%) que en los restantes horizontes. Se observa también que el contenido de Al_2O_3 se incrementa con la profundidad de ambos suelos, notándose una disminución en los horizontes más profundos del suelo Arrayán. No sucede así con el suelo Santa Bárbara cuyo contenido de Al_2O_3 no decrece en las máximas profundidades.

Sin embargo, llama la atención la gran diferencia en el contenido de Al_2O_3 alofánico entre ambos suelos.

Las variaciones del contenido de alofán parecen depender más directamente del contenido de Al_2O_3 que del de SiO_2 . Los resultados muestran que en ambos suelos el contenido de alofán se incrementa con la profundidad y que los valores obtenidos coinciden con los resultados alcanzados para suelos Ando, por Jackson, 1965 (11).

El contenido de alofán de los suelos analizados, es bastante diferente entre sí. Ello permite suponer que los suelos Santa Bárbara, con mayor contenido de alofán, se han originado a partir de depósitos volcánicos más recientes y por tanto, son menos evolucionados que los suelos Arrayán, en que parte del alofán habría evolucionado a otro mineral arcilloso.

La razón molecular sílice-alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), se hace generalmente menor a medida que aumenta la profundidad y alcanza valores, generalmente, alrededor de 1,0. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros investigadores de suelos alofánicos, Jackson, 1965 (9); Fieldes y Furkert 1966 (5). De ello se infiere que el método descrito por Hashimoto y Jackson, 1958 (7), sirve en forma adecuada a las condiciones presentes en los suelos volcánicos chilenos.

También es necesario mencionar que la disolución diferencial con NaOH 0,5 N, no extrajo el Fe_2O_3 integrante del alofán. En previas investigaciones la mayor porción del Fe_2O_3 del suelo volcánico fue encontrado al estado libre, Espinoza 1967 (1).

Toda la evidencia recomienda continuar la exploración de este método y complementarlo con otros métodos de identificación de alofán como el valor DELTA de la capacidad de intercambio y el uso del Análisis Térmico Diferencial.

CONCLUSIONES

Se han corroborado los resultados obtenidos por investigadores neozelandeses y norteamericanos, en cuanto a que los suelos Ando poseen alofán y una razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muy baja. Ello permite asegurar que el método de determinación de alofán basado en la disolución diferencial de SiO_2 y Al_2O_3 alofánicos que produce una solución hirviente de NaOH 0,5N puede ser empleado en nuestros suelos volcánicos.

El contenido de alofán (base fracción mineral) del suelo Arrayán, oscila entre 40,20% y 53,00% y el del suelo Santa Bárbara oscila entre 53,15% y 61,85%. Este contenido se incrementa con la profundidad, existiendo diferencias apreciables entre ambos suelos a favor del suelo Santa Bárbara.

La razón molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanza un máximo de 1,40 y un mínimo de 0,99 para el suelo Arrayán y un máximo de 1,09 y un mínimo de 0,79 para el suelo Santa Bárbara. Estos resultados están de acuerdo a la literatura consultada.

Se hace necesario el empleo de otras herramientas analíticas y complementarias con el objeto de continuar el estudio de este componente de la fracción mineral del suelo que tanto afecta a las características físicas y químicas del mismo.

RESUMEN

El contenido de alofán de dos suelos derivados de cenizas volcánicas recientes fue investigado en el Departamento de Suelos de la Universidad de Concepción. Se empleó el método de disolución diferencial propuesto por Hashimoto y Jackson en 1958.

La fracción arcilla del suelo, libre de materia orgánica, de cationes divalentes y monovalentes, de óxidos libres de Fe y Al, fue tratada con NaOH 0,5 N hirviendo durante 2,5 minutos.

Los resultados muestran que el contenido de alofán (base mineral) varía entre 40,20% a 53,00% para el suelo Arrayán y entre 53,15% a 61,85% para el suelo Santa Bárbara.

La razón molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varía desde 0,99 a 1,40 para el suelo Arrayán y desde 0,79 a 1,09 para el suelo Santa Bárbara.

Se necesita mayor investigación para establecer en forma definitiva las características de estos suelos.

SUMMARY

The allophane content from two Chilean soils derived from recently deposited volcanic ash was investigated at the Soil Science Department of the Faculty of Agronomy (Chillán, Chile) by using a differential dilution method as proposed by Hashimoto and Jackson (1958).

The soil clay fraction, free from organic matter, divalent and monovalent cations, aluminum and iron free oxides, was treated by boiling with 0,5 N NaOH for 2.5 minutes.

The results show the allophane content (% mineral basis) ranges from 40,20% to 53% for the Arrayán soil and from 53,15% to 61,85% for the Santa Bárbara soil, which agrees with earlier research carried out in this area.

The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole ratio ranges from 0.99 to 1.40 for the Arrayán soils and from 0.79 to 1.09 for the Santa Bárbara soils.

More research is needed in order to establish some definitive data about the characteristics presented by these soils.

LITERATURA CITADA

1. ESPINOZA GARRIDO, WALDO. Caracterización química de suelos volcánicos de Ñuble. Parte I: Métodos de dispersión de suelos volcánicos. Escuela de Agronomía, Universidad de Concepción, Chile. Circular Informativa N° 19. 1967. 27 p.
2. FILDES, M. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part II: Allophane and related mineral colloids. New Zealand Journal of Science and Technology. **37**(3):336-350. 1955.
3. ———. The nature of the active fraction of soils. Trans. Comms. IV Int. Soc. Soil Sci. (Conf. N° 2). 1962. pp. 62-78.
4. ———. The nature of allophane in soils. Part I: Significance of structural randomness in pedogenesis, New Zealand Journal of Science. **9**(3):599-607. 1966.
5. ——— & R. J. FURKERT. The nature of allophane in soils. Part II: Differences in composition. N. Z. J. of Sci. **9**(3):608-622. 1966.
6. HASHIMOTO, ISAO & JACKSON, M. L. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. Proc. 7th. U. S. Nat. Conf. Clay and Clay Min. Monograph N° 5. 1958. pp. 102-113.
7. JACKSON, M. L. Soil chemical analysis. Englewood Cliffs, N. J. Prentice Hall Inc. 1958. 498. p.
8. ———. Free oxides, hydroxides, and amorphous aluminosilicates. In Black C. A. methods of Soil Analysis. Part. I. Madison, Wisc. American Society of Agronomy. Agronomy Series 9. 1965. pp 578-603.
9. ———. Chemical composition of soils. In Chemistry of the soil. 2nd. ed. Edited by Firman E. Bear. American Chemical Society. New York. Reinhold Publishing Corp. 1965. pp. 71-141.
10. ———. Soil chemical analysis. University of Wisc. Advanced course. 1965. 991 p.
11. ROSS, C. S., KERR, P. F. Halloysite and allophane. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. **185-G**:135-148. 1934.