

Detección rápida de alofán en suelos de Ñuble¹

Waldo Espinoza G.²

INTRODUCCION

El alofán es un constituyente de la fracción arcilla de los suelos derivados de cenizas volcánicas a los que imparte propiedades físicas y químicas características.

Ello justifica los esfuerzos que realizan diversos investigadores con el objeto de determinar cuantitativamente o cualitativamente el alofán y así predecir el comportamiento que tendrán los suelos que lo contengan.

El alofán puede ser detectado mediante métodos instrumentales tales como Análisis Térmico Diferencial (ATD), Difracción a los Rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja (EIR) o mediante análisis químicos como en la Disolución Diferencial de NaOH.

El presente trabajo tiene por objeto determinar alofán cualitativamente mediante el método propuesto originalmente por Fieldes y Perrott, 1966 (7), basado en el hecho que las soluciones de Fluoruro a valores de pH sobre 7,0, reaccionan con las posiciones Al-OH de los materiales amorfos constituyentes del suelo. Al producirse este fenómeno, se liberan iones OH⁻, que elevan el pH de la solución. El incremento de pH puede ser medido, o la cantidad de OH⁻ liberados puede ser determinada mediante titulación.

REVISION DE LITERATURA

Turner y Rice, 1951 (11), estudiaron la reacción entre NH₄F y los geles de Al(OH)₃ y Fe(OH)₃ y concluyeron que se produce una reacción que origina (NH₄)₃AlF₆, al reaccionar NH₄F + Al(OH)₃. Los geles de Fe(OH)₃ no fueron aparentemente atacados por los fluoruros. En el primer caso el fosfato previamente adsorbido por dichos geles fue casi completamente liberado por la acción de fluoruro y en el segundo caso el fosfato adsorbido no fue liberado en ninguna cantidad considerable.

Según Marshall, 1964 (10): "Los catalizadores sintéticos del tipo SiO₂-Al₂O₃ reaccionan con NaF en medio alcalino, liberando bases; el material reactivo llamado alúmina reactiva, es probablemente un alúmino-silicato catalítica-

mente activo. Otros constituyentes de los catalizadores son: Al₂O₃ libres, SiO₂ y alúmino-silicatos catalíticamente inactivos, los cuales reaccionan lentamente con NaF o no lo hacen".

Yuan y Fiskell, 1959 (12) encontraron que los grupos hidroxilos de suelos de Florida (USA) fueron liberados mediante extracción con NaF.

Puesto que la solución de NaF tenía pH 7,0, el incremento en alcalinidad de los extractos de suelo a pH 7,7 o mayor, indicó que algunos iones hidroxilos deben haber sido liberados en los procesos de extracción. Los posibles mecanismos, que incluyen el desplazamiento de grupos hidroxilos en los minerales arcillosos, pueden ser resumidos de la siguiente forma:



Aomine y Jackson, 1959 (1) han indicado que: "fue notado que los suelos alofánicos Ando y las arcillas que habían sido hervidas en solución de Na₂CO₃ al 2 por ciento y luego de 40 lavados con agua destilada, para obtener dispersión, continuaron originando extractos de pH 8,0 o más, mostrando la formación de NaOH mediante hidrolisis de alofán - Na".

Egawa, T. 1964 (4), estudiaron en 1960 la disolución de iones OH⁻ cuando se trató el suelo con soluciones salinas conteniendo algunos aniones tales como los iones F⁻ y encontraron, en suelos japoneses, que existe una gran liberación de iones OH⁻ desde el alofán.

Birrell K. S., 1961 (3), informó que cuando "tarakanita amoniacal" (fosfatos de Fe, Al y NH₄), preparada a partir de un material alofánico, ha sido agitada ocasionalmente por un período de 3 horas a temperatura ambiente con una solución 3 M de NH₄F, el mineral pierde su opacidad y cerca del 75 por ciento del fosfato es liberado a la solución. El residuo resultó ser criolita al utilizar técnicas de Rayos X.

Birrell agregó que parece probable que el alofán en sí mismo pueda ser convertido a fluoaluminatos alcalinos mediante tratamiento con soluciones neutras de fluoruros.

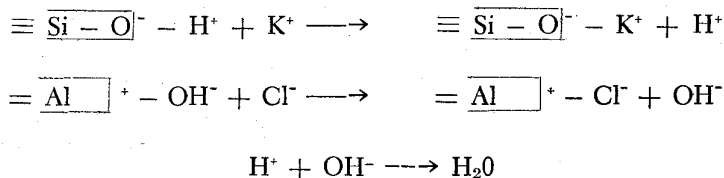
Según Birrell, 1961 (3), "la reacción del alofán con soluciones neutras de fluoruros es mucho más rápida que con soluciones de fosfatos y, en tal caso, el pH de la reacción con fluoruros se eleva mucho más allá del valor neutro".

¹ Recepción manuscrito: 29 de julio de 1968.

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

La montmorillonita es, sin embargo, mucho más resistente a la alteración por el NH_4F neutro que el alofán. La mayor facilidad con la cual el alofán es atacado por este reactivo puede ser atribuida a su superficie externa extremadamente alta y al lugar que ocupa el Al dentro del cristal.

Según Egawa, T. 1964 (4), el alofán húmico



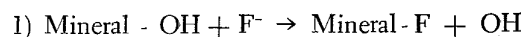
En el caso del alofán, dichos iones OH intercambiables existen en mucho mayor cantidad que en el caso de otros minerales arcillosos cristalinos.

Egawa, T., agrega que "estrictamente hablando, esta reacción no puede ser considerada como de intercambio de aniones, como en el caso de la kaolinita".

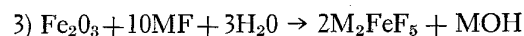
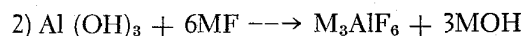
Huang y Jackson, 1965 (8) estudiaron la cantidad de OH titulables con HCl formado mediante reacción de diversos alúmino-silicatos en capas con soluciones neutras de KF N.

Dichos autores han concluido que la velocidad de producción del OH tituable fue rápida durante los primeros treinta minutos, luego decreció drásticamente. Las cantidades de OH generadas como resultado de la extracción con fluoruro fueron similares para goetita, hematita, gibsitita y otras arcillas, pero extremadamente altas para el caso del alofán. Cuarzo fue inerte a la reacción con KF.

Si el OH que aparece en la solución es representado como una reacción de intercambio de F por OH de los bordes de los minerales que contienen Al y Fe, ésta se podría expresar en la siguiente forma:



En este caso, la arcilla resultante debería retener fluor luego del lavado con la solución de fluoruro. La reacción del fluoruro con Al y Fe podría ser visualizada en la siguiente forma:



Dichos autores concluyen que: F^- parece solubilizar Al^{3+} , liberando OH de acuerdo a las ecuaciones anteriores citadas.

de Japón no muestra acidez de intercambio, determinable según extracción con KCl. El hecho, sin embargo, no niega la existencia de sitios o lugares ácidos en el alofán. Las reacciones de intercambio de cationes y aniones pueden ocurrir simultáneamente y la acidez debido al H^+ puede ser neutralizada por OH como sigue:

Según Fieldes y Perrott, 1966 (7), existe el hecho de que soluciones acuosas de fluoruros con pH sobre 7,0 reaccionan con los lugares Al—OH de materiales similares a los catalizadores de la refinación del petróleo y a los constituyentes del suelo. Al hacerlo así, se liberan iones OH, que aumentan el pH con la formación simultánea de fluoaluminatos. El incremento de pH puede ser medido, o la cantidad de OH puede ser determinada por titulación.

Se ha encontrado que los alofanos liberan OH continuamente en cantidades mucho mayores que los otros minerales de arcilla conocidos.

Fieldes y Perrott, 1966 (7), indican que al elegir una concentración y una relación suelo-solución adecuada, sería posible producir suficientes hidróxidos, al tratar los materiales alofánicos, como para asegurar que tales materiales sean lo suficientemente alcalinos y hacer virar la fenoltaleína (pH sobre 9,0).

MATERIALES Y METODOS

Suelos

Se emplearon muestras correspondientes a los siguientes suelos de la provincia de Ñuble¹.

Arrayán A ²	Collipulli
Arrayán B	Mininco
Santa Bárbara A	Cauquenes
Santa Bárbara B	Arenales
Colorado	San Carlos.

¹ Carta preliminar de Asociaciones de Suelos (IREN).

² Los suelos Arrayán y Santa Bárbara fueron muestreados en dos lugares denominados A y B.

Procedimiento

La materia orgánica fue destruida mediante el empleo de H_2O_2 y Acet. de Na, pH 5,0 de acuerdo al método descrito por Jackson, 1965 (9). Cabe hacer presente que el pH del agua oxigenada que se expende en nuestro país, es sumamente bajo (1,8 - 2,0) y probablemente ocasiona alteraciones al suelo. Por tanto, se recomienda, cuando sea posible, usar H_2O_2 importada (Perhidrol) que posee otro tipo de estabilización ácido.

El suelo ácido, sin materia orgánica, fue lavado empleando centrífuga a 2.000 rpm con acetona 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por ciento, hasta obtener un pH cercano a la neutralidad.

Adición de Na F

El método fue probado mediante el uso de una solución acuosa de Na F y con una relación suelo-solución 1:50 (1 g. de suelo, libre de materia orgánica, con 50 ml de NaF). Todos los valores de pH de los suelos tratados fueron medidos a 20°C, usando un electrodo de vidrio y calomelano. Las mediciones se efectuaron a los 2', 30' y 60'. Las suspensiones contenidas en 100 ml fueron agitadas hasta que las lecturas se mantuvieron constantes. Las mediciones fueron hechas insertando los electrodos en la parte superior de la solución. Los resultados pueden ser observados en el Cuadro 1.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados del Cuadro 1 indican que existe un grupo de suelos derivados de cenizas volcánicas recientes, que en presencia de iones F^- liberan iones OH^- , elevando así el pH de la suspensión, y que existe otro grupo de suelos de la provincia de Ñuble que no liberan iones OH^- , lo cual explica que el pH dicho no sea alterado prácticamente en la presencia de iones F^- .

De acuerdo a la literatura ya citada y de acuerdo a los resultados aquí expuestos, es posible advertir la coincidencia existente entre los suelos trumaos de nuestro país y los suelos volcánicos de Nueva Zelandia y Japón, que también en presencia de NaF, generan iones OH^- en una cantidad apreciable.

Como se sabe, esta habilidad de los suelos para liberar iones OH^- de sus estructuras arcillosas, es característica de "estructuras al azar" o "at random", Fieldes, 1966 (6).

El test de detección de alofán ha dado resultados positivos para los suelos Santa Bárbara

Cuadro 1 — Valores de pH a 20°C de 1 g. de suelo, libre de materia orgánica, en 50 ml. de NaF ⁽¹⁾ 0,5 M, luego de 2 - 30 y 60 minutos, para diferentes suelos de la provincia de Ñuble.

Suelo	Profundidad cm.	LECTURA DE pH				OH^- liberados ⁽²⁾ a los 60' (Mol./lt.) $\times 10^{-6}$
		A LOS: 2 Minutos	30 Minutos	60 Minutos		
Arrayán A	0 - 15	9,80	10,10	10,20	15,77	
	16 - 30	9,50	9,90	10,05	11,10	
	31 - 45	9,50	10,00	10,10	12,40	
	46 - 60	9,50	10,00	10,05	11,10	
	61 - 75	9,40	9,80	9,95	9,88	
	76 - 90	9,50	9,90	10,00	9,90	
Arrayán B	0 - 15	10,40	10,75	10,75	55,00	
	16 - 30	10,60	10,90	10,90	79,00	
	31 - 45	10,35	10,65	10,70	49,90	
	46 - 60	10,35	10,62	10,70	49,90	
	61 - 75	10,35	10,60	10,70	49,90	
	76 - 90	10,30	10,65	10,75	55,00	
Santa Bárbara A	0 - 15	9,80	10,10	10,15	14,00	
	16 - 30	9,85	10,15	10,25	17,00	
	31 - 45	9,80	10,20	10,25	17,00	
	46 - 60	9,90	10,20	10,30	20,00	
	61 - 75	9,80	10,20	10,30	20,00	
	76 - 90	9,75	10,15	10,25	17,00	
Santa Bárbara B	0 - 15	10,30	10,60	10,70	49,30	
	16 - 30	10,30	10,65	10,70	49,30	
	31 - 45	10,10	10,40	10,65	44,50	
	46 - 60	10,10	10,50	10,65	44,50	
	61 - 75	10,20	10,55	10,65	44,50	
	76 - 90	10,10	10,45	10,60	40,00	
Colorado	0 - 20	7,70	8,10	8,20	0,14	
San Carlos	0 - 20	7,55	7,75	8,00	0,084	
Cauquenes	0 - 25	7,90	8,00	8,10	0,11	
Arenales	0 - 20	8,30	8,60	8,60	0,37	
Collipulli	0 - 15	7,50	7,80	7,95	0,057	
	15 - 30	7,50	7,60	7,70	0,018	
Mininco	0 - 15	7,80	8,30	8,40	0,22	
	15 - 30	8,00	8,00	8,20	0,14	

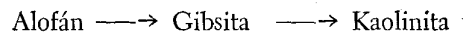
(1) pH inicial = 7,50.

(2) Valores de OH^- liberados obtenidos mediante diferencia entre pH alcanzado a los 60 minutos y pH de la solución de NaF.

y Arrayán, indicando con ello que existiría alofán dentro de los componentes de la fracción arcilla de dichos suelos. Esta confirmación, comprueba los resultados obtenidos por Espinoza, 1967 (5), con el método de disolución diferencial propuesto por Hashimoto y Jackson. Los valores obtenidos para estos suelos oscilan entre $9,90 \times 10^{-5}$ a 79×10^{-5} moles OH⁻/lt.

Existe otro grupo de suelos en la provincia de Ñuble: Colorados (Collipulli), San Carlos, Cauquenes, Arenales, Mañil y Mininco que no liberan iones OH⁻ en forma apreciable, lo cual demuestra la no existencia de estructuras desordenadas del tipo alofán. Los valores de liberación de iones OH⁻ obtenidos para este tipo de suelos oscilan entre: 0,08 a $0,37 \times 10^{-5}$ moles OH⁻/lt.

Esto es particularmente interesante, puesto que dentro de los suelos anotados anteriormente existen algunos de origen volcánico no reciente: Colorados, Collipulli, etc., que no liberan OH⁻ o lo hacen en forma muy reducida: ($0,14 \times 10^{-5}$ OH⁻ moles/lt.). Esto viene a aportar un antecedente a las teorías de evolución de suelos volcánicos de Fieldes, puesto que de acuerdo a Besoain, 1964 (2), es posible encontrar minerales para-cristalinos como gibsita y cristalinas como kaolinita o halloysita en dichos suelos, en los cuales el alofán, presente inicialmente en ellos, habría evolucionado hacia estructuras ordenadas o cristalinas, en la siguiente forma:



Entre los suelos de Ñuble que no presentan una alteración del pH cuando se le adiciona NaF, llama la atención el suelo Arenales. Dicho suelo presenta un pH final de 8,60 el cual es superior al pH final que presentan los siguientes suelos: Colorados, San Carlos, Cauquenes, Mañil y Mininco (7,60-8,30). Esto puede explicarse en el sentido de que las partículas de arena estén recubiertas de una delgada capa de materiales volcánicos que podrían contener alofán.

La variabilidad de los valores presentados por el suelo Arrayán es mayor que en el caso del suelo Santa Bárbara, lo cual parece confirmar la idea de que los suelos Santa Bárbara han estado menos sujetos a desórdenes geológicos durante su formación que los suelos Arrayán.

Al respecto, se pueden observar las diferencias que existen entre suelos supuestamente similares entre sí. Esto sucede entre los suelos Arrayán A y Arrayán B y entre los suelos Santa Bárbara A y Santa Bárbara B, lo cual confirma anteriores investigaciones que han de-

mostrado importantes diferencias en cuanto a las características químicas presentadas por suelos de la misma Asociación.

Parece recomendable establecer como criterio de selección el hecho de que los suelos con liberación de OH⁻ mayores que 10×10^{-5} moles OH⁻/lt. pueden considerarse como trumaos y que revelan la presencia de alofán en una cantidad abundante.

Por tanto, parece también útil establecer que los suelos que presentan una liberación de OH⁻ menor a 1×10^{-5} moles OH⁻/lt. sean considerados como suelos que no poseen alofán actualmente y, por tanto, poseen estructuras cristalinas ordenadas correspondientes a suelos evolucionados o en vías de serlo.

Evidentemente, se hace necesaria una mayor investigación complementaria con otras técnicas para definir los límites y orígenes de liberación de OH⁻ en una forma más precisa.

El método propuesto por Fieldes, 1966 (6), parece ser suficientemente rápido y seguro como para hacer determinaciones cualitativas del alofán en trabajos de gran escala y para diferenciar los suelos derivados de cenizas volcánicas recientes, que poseen alofán, de aquellos suelos derivados de cenizas volcánicas antiguas y que actualmente presentan estructuras ordenadas que no alteran el pH de la solución en presencia de soluciones de NaF.

CONCLUSIONES

El método descrito por Fieldes y Perrott, 1966, (7), para detectar la presencia de alofán mediante la liberación de iones OH⁻ desde el suelo en presencia de una solución de NaF, es útil a las condiciones y tipos de suelos prevalentes en los suelos de Ñuble.

El método detecta la presencia de alofán en los suelos denominados trumaos, Arrayán y Santa Bárbara, los cuales liberan iones OH⁻ en una cantidad superior a 10×10^{-5} moles OH⁻/lt. luego de 60' en contacto con una solución de NaF 0,5 M y pH 7,5.

El método no detecta la presencia de alofán en los siguientes suelos: San Carlos, Colorados (Collipulli), Mininco, Arenales, Cauquenes, y Mañil, los cuales liberan OH⁻ en una cantidad inferior a 1×10^{-5} moles OH⁻/lt., demostrando con ello que los suelos derivados de materiales volcánicos antiguos han sufrido una evolución desde materiales en estado de desorden a materiales para-cristalinos o cristalinos.

El método es suficientemente rápido y recomendable dentro del análisis de rutina para distinguir entre suelos que muestran la presen-

cia de estructuras en desorden (trumaos) y suelos que muestran estructuras cristalógraficas evolucionadas, por lo cual puede prestar utilidad en áreas como química, fertilidad, física y clasificación de suelos.

Se hace presente la necesidad de contar con técnicas adicionales de exploración mineralógica de los suelos de la provincia de Ñuble.

RESUMEN

Una investigación acerca de la detección de Alofán en algunos suelos de la provincia de Ñuble fue realizada en el Departamento de Suelos de la Universidad de Concepción.

Se concluye que el método propuesto por Fieldes, 1966, con el objeto de detectar la liberación de iones OH^- , desde estructuras amorfas (alofán) presentes en el suelo, en la presencia de cantidades adecuadas de NaF , es adaptable a los suelos predominantes en la provincia de Ñuble.

El método detectó la presencia de Alofán en los suelos trumaos, Arrayán y Santa Bárbara, los cuales liberaron iones OH^- sobre 10×10^{-5} moles OH^-/lt . luego de 60' de contacto con NaF 0,5 M y pH 7,5.

El método reveló la ausencia de estructuras alofánicas en los siguientes suelos: San Carlos, Colorado, Mininco, Arenales, Cauquenes y Mañil, los que liberan iones OH^- en cantidad inferior a 1×10^{-5} moles OH^-/lt . luego de 60' de contacto con NaF 0,5 M y pH 7,5.

Los resultados muestran que los suelos derivados de cenizas volcánicas antiguas (Colorado, Mininco, Mañil), no contienen Alofán, sino que minerales arcillosos cristalinos.

El método propuesto es rápido y adaptable para análisis de rutina en aquellos casos en que el conocimiento de la fracción coloidal de los suelos sea necesaria.

Se concluye que se necesitan técnicas adicionales para completar el conocimiento de la mineralogía de las arcillas de los suelos de Ñuble.

SUMMARY

A research on the detection of allophane in some soils of the Ñuble province was carried out at the Soil Science Dept. of the University of Concepción at Chillán, Chile.

The method proposed by Fieldes (1966) in order to detect the release of OH^- ions, from amorphous structures (allophane) present in the soils, in the presence of suitable amounts of NaF , it is adaptable to the soils predominant in the Ñuble province.

The method detects the presence of allophane on those soils named "trumaos", Arrayán and Santa Bárbara, which release OH^- ions above 10×10^{-5} mole OH^-/lt . after 60' contact with NaF 0,5 M, pH 7,5.

The method revealed absence of structures like allophane in the following soils: San Carlos, Colorado, Mininco, Arenales, Cauquenes and Mañil which release OH^- ions below 1×10^{-5} mole OH^-/lt .

Data showed that soils derived from old volcanic ash (Colorado, Mininco, Mañil) no longer contain allophane but crystalline clay minerals.

The proposed method is rapid and suitable for routine analysis when the knowledge of the clay fraction is needed.

The author concludes that additional techniques are needed in order to assert the clay mineralogy of the soils of the Ñuble province (Chile).

LITERATURA CITADA

1. AOMINE, SHIGENORI and JACKSON, M. L. Allophane determination in Ando soils by cation-exchange capacity Delta value. Soil Science Society Proc. 23 (3): 210-214. 1959.
2. BESOAIN, EDUARDO M. Clay formation in some Chilean soils derived from volcanic materials. New Zealand Journal of Science. 7 (1): 79-86. 1964.

3. BIRRELL, K. S. Ion fixation by allophane. *New Zealand Journal of Science*. 4 (3): 393-414. 1961.
4. EGAWA, TOMOJI. Volcanic ash soils in Japan. Japan. Ministry of Agriculture and Forestry. 1964. pp. 37-43.
5. ESPINOZA GARRIDO, WALDO. Caracterización química de dos suelos volcánicos: Arrayán y Santa Bárbara. Parte I: Un método de dispersión de suelos de origen volcánico de la provincia de Ñuble. Departamento de Suelos, Universidad de Concepción, Circular Informativa Nº 19. 1967. 27 p.
6. FIELDS, M. The nature of allophane in soils. Part I: Significance of structural randomness in pedogenesis. *New Zealand Journal of Science*. 9 (3): 599-607. 1966.
7. FIELDS, M. and PERROTT, K. W. The nature of allophane in soils. Part III: Rapid field and laboratory test for allophane. *New Zealand Journal of Science*. 9 (3): 623-629. 1966.
8. HUANG, P. M. and JACKSON, M. L. Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29 (6): 661-665. 1965.
9. JACKSON, M. L. Soil chemical analysis. Madison. University of Wisconsin. Advanced course. 1965. 991 p.
10. MARSHALL, EDMOND C. The physical chemistry and mineralogy of soil. New York. John Wiley and Sons. 1964. v. 1. 388 p.
11. TURNER, R. C. and RICE, M. H. Role of the fluoride ion in release of phosphate adsorbed by aluminium and iron hydroxides. *Soil Sci.* 69 (2): 141-148. 1951.
12. YUAN, T. L. and FISKELL, J. G. A. Aluminium studies. II: The extraction of aluminium from some Florida soils. *S. S. S., Am. Proc.* 23 (3): 202-205. 1959.