

Meteorización experimental de los fragmentos de matriz y de los vidrios volcánicos

M.T. Flórez*, R. Zapata**, D. Malagón*** y R. Madriñán****

[|Compendio](#) | [| Abstract](#) | [| Introducción](#) | [| Materiales y Métodos](#) | [| Resultados](#) | [| Discusión](#) |
[| Conclusiones](#) | [| Agradecimientos](#) | [| Referencias](#) |

COMPENDIO

Se elaboró un «Diseño experimental completamente al azar de efectos fijos y de arreglo factorial 32» con dos factores y tres niveles: Materiales [vidrio volcánico coloreado (VVC), vidrio volcánico incoloro (VVI) y fragmentos de matriz (FM)] y Reactivos [ácido húmico (AH), ácido oxálico (AO) y agua acidulada (AA)]. La solubilidad se evaluó a través de la medida de dos variables maestras: pH, conductividad eléctrica (CE) y tres variables de control: aluminio (Al), silicio (Si) y hierro (Fe). Los FM presentaron mayor superficie específica, mayor superficie de reacción, mayor número de rasgos de alteración superficial y produjeron mayores cantidades de iones de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} (72%), seguido por los VVC (23%). En los tres materiales a medida que transcurrió el tiempo, los tres reactivos tuvieron efecto muy agresivo sobre las superficies, formas y bordes. En los FM se evidenciaron mayores marcas o rasgos de alteración, en los VVI sólo se manifestaron a partir del segundo ciclo y fueron, por lo general, leves. 90% de los datos se localizaron dentro del campo de estabilidad de la alofana/imogolita a pH entre 6.0-7.2 y actividad del H_4SiO_4 entre $10^{-3.2}$ - $10^{-4.8}$. Un 7% de los datos se localizaron en el campo de estabilidad de la haloisita cuando el pH disminuyó y la actividad del H_4SiO_4 aumentó; 3% lo hicieron en el de la gibsita, cuando disminuyó la actividad del H_4SiO_4 . Esto significa que en todos los casos para los tres materiales están las condiciones dadas para que se forme imogolita (alofana/imogolita). AH fue el reactivo que más extrajo Al, luego lo hizo AO. En ninguna de las reacciones los sistemas alcanzaron el equilibrio. Los procesos de disolución estuvieron gobernados por reacciones de primer orden durante el primer ciclo y de segundo orden en el segundo y tercer ciclos.

Palabras claves: Vidrio volcánico, fragmentos de matriz, meteorización experimental, disolución, Cordillera Central colombiana.

ABSTRACT

To study in the laboratory the physical meteorization and chemistry of the womb fragments and of the volcanic glasses belonging to the North area of the Colombian Central Mountain range it was the central objective of this investigation. For it was elaborated it a «I Design experimental totally at random of fixed effects and of factorial arrangement 32» that has two factors with three levels each one, this way: Materials [(glass volcanic colored (VVC), glass volcanic colorless (VVI) and matrix fragments (FM)] and Reagents [acid humic (AH), acid oxalic (AO) and it dilutes acid (AA)]. The solubility was evaluated through the measure of pH, electric conductivity and three control variables: aluminum, silicon and iron. FM present bigger surface specific, bigger reaction surface, bigger number of features of superficial alteration and they are those that bigger quantities of ions of Al^{3+} , Si^{4+} and Fe^{3+} topk place (72%), continue to these the VVC (23%). In the three materials it is observed that as it lapses the time, the three reagents, they

go having a very aggressive effect on the surfaces, forms and borders of these, such effects are measured by the type of marks or prints, the intensity and the abundance of them. In those FM is where bigger marks or alteration features were evidenced in VVI they were manifested starting from the second cycle and they were, in general, light. 90% of the data were located inside the field of stability from the allophane/imogolite to pH values among 6.0-7.2 and, to values of the activity of the H_4SiO_4 among $10^{-3.2}$ - $10^{-4.8}$. 7% of the data is located in the field of stability of the halloysite when the pH diminishes and the activity of the H_4SiO_4 increases and, 3% makes it in that of the gibbsite, when it diminishes the activity of the H_4SiO_4 . This means that in all the cases the given conditions were for the three materials formed imogolite (allophane-imogolite). The AH is the reagent that more it extracts to the, then makes it the AO, AA. In none of the experimental reactions on the systems reach the balance. The processes of breakup were governed by reactions of first order, during the first cycle and of second order in the second and third cycle.

Key words: Glass volcanic, womb fragments, experimental meteorization, dissolution, Colombian Central Mountain.

INTRODUCCIÓN

Las cenizas volcánicas, como material parental de los Andisoles, están constituidas por un conjunto limitado de fragmentos producidos por fenómenos eruptivos y que incluyen tanto materiales provenientes de magmas jóvenes como de materiales viejos de la estructura volcánica. Los materiales antes de la eyección ya han sufrido diversos procesos de alteración, principalmente hidrotermal y, aun, durante su trayectoria balística la meteorización química actúa sobre ellos y continúa luego del depósito. Pocos años después de alcanzar el reposo final los mantos de ceniza ya han acumulado buenas cantidades de sustancias orgánicas y se han producido minerales de bajo rango de cristalinidad (mbgc). La condición del estado de alteración previa, el buen drenaje, las altas precipitaciones y la presencia de carbón orgánico son las razones que favorecen relativamente la rápida formación.

Algunos investigadores como Walter (1971); Besoain (1968); Wada (1977); Spark et al. (1977); Fisher y Schmincke (1984); Heiken y Wohletz (1985); IGAC (1991); Shoji et al. (1993) y Shoji, Dahlgren y Nanzyo (1993), entre otros, coinciden en que las cenizas volcánicas están constituidas por vidrios volcánicos (VV), fragmentos líticos (FL) y fenocristales (F); recientemente Flórez (2000) describió los fragmentos de matriz (FM) como parte de estos componentes y los asimiló a los que Fisher y Schmincke (1984) llaman líticos cognatos, o a lo que en otros estudios mineralógicos en Andisoles nombran como «agregados». De todos los constituyentes, la investigación se interesa en los FM y los VV, estos últimos diferenciados en coloreados (VVC) e incoloros (VVI).

Los FM constituyen parte del sistema magmático que se enfrió rápidamente, razón por la cual producen numerosos sitios de nucleación de cristales limitados por el tamaño y que produjeron numerosos microlitos y crisolitos. Son isotrópicos; presentan bordes y superficies irregulares y numerosas adherencias del mismo material o de otros materiales, tienen grietas superficiales o profundas, «pits» o huecos irregulares y estrías. La forma no sigue ningún patrón particular, sin

ningún arreglo cristalino, algunos bordes son angulosos, ligeramente curvos o localmente aplanados, como fragmentos pueden ser láminas o sólidos gruesos de varios nm de espesor.

Los VVC son sólidos amorfos de color pardo y baja transparencia, irregulares o de formas planas, ocasionalmente curvos, de paredes lisas y bordes redondeados, algunos presentan anisotropía, localizada en los bordes o en sitios en donde se ubican las inclusiones; por lo general no las poseen, pero cuando las tienen son de minerales como zeolitas y, en forma menos usual, tienen inclusiones fluidas. Ocasionalmente presentan adherencias en sus superficies de un material arcilloso pardo oscuro que le da al vidrio un aspecto polvoriento, algunas veces este recubrimiento es dominante y llega a invadir totalmente el grano impidiendo su identificación.

Los VVI son sólidos amorfos metaestables que se forman por enfriamiento rápido de un silicato fundido. La corta escala de tiempo o la reducción de la presión durante su formación previenen la reorganización de la estructura líquida. Los VVI se pueden clasificar como: 1) Escoriáceos: Poseen abundantes vesículas en forma de cavidades largas finas, ovoides o esféricas, altamente elongadas y cilíndricas. Estos vidrios son hialinos, incoloros, ocasionalmente teñidos por óxidos de hierro. 2) No escoriáceos: Son vidrios hialinos e incoloros, en forma de placas planas, con bordes subangulares a redondeados, ocasionalmente angulosos; de superficies lisas.

Muchos investigadores en Andisoles (Besoain, 1968; Wada, 1977; Shoji et al., 1993) plantean que los mbgc provienen de la meteorización del vidrio volcánico; sin embargo, el autor de este proyecto en investigaciones previas ha observado que los VV de los Andisoles estudiados en la parte norte de la Cordillera Central de Colombia no presentan rasgos o marcas de meteorización o alteración que pudieran evidenciar que sean los precursores de los mbgc, por lo menos no en el grado que otros investigadores sobre el tema lo han resaltado. Por ello se plantea como objetivo comprobar y comparar la disolución de los FM y de los VV y establecer cuál de ellos aporta más Al, Si y Fe. Para ello se plantearon dos hipótesis de trabajo, la clásica («La meteorización del vidrio volcánico tiende a producir compuestos amorfos entre los productos de meteorización, los cuales están influenciados por la calidad de los vidrios, el régimen de temperatura y humedad, la pendiente y el drenaje. Los vidrios volcánicos se han considerado en su conjunto, aceptando la condición de que, aunque su calidad impone diferencias en el grado de meteorización, los productos tienden a ser iguales») y la alternativa [«Los fragmentos de matriz provenientes de los materiales volcánicos de la Cordillera Central colombiana son más influyentes en la formación de materiales no cristalinos ($n\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^+$) ya que aportan mayores cantidades de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} que el vidrio volcánico»]. Las hipótesis se pueden observar en dos direcciones, por un lado se puede comprobar hasta qué punto son más reactivos los FM que los VV, y si la respuesta es positiva quedaría demostrada la hipótesis alternativa; por otro lado, si los FM no son más reactivos que el VV, entonces quedaría demostrada la hipótesis clásica que define al VV como el precursor principal de la alofana.

MATERIALES Y MÉTODOS

La solubilidad de los FM, de los VVC y de los VVI se evaluó a través de la medida de dos variables maestras: pH, conductividad eléctrica y tres variables de control: aluminio (Al), silicio (Si) y hierro (Fe) que se constituyen en las variables respuestas. Para ello se realizó un diseño experimental completamente al azar de efectos fijos y de arreglo factorial 32. Previamente se realizó un experimento prueba de disolución con reemplazos, con los tres minerales (FM, VVI y VVC) y los tres reactivos (AH, AA y AO) durante 30 días, con el objetivo de observar el comportamiento del pH y de la conductividad eléctrica (CE), medidos diariamente y observar los cambios que permitieran definir estados de equilibrio, precipitación o disolución. Con los datos obtenidos de pH y CE se realizaron dos gráficas: pH vs Tiempo y CE vs Tiempo; en estas gráficas se encontraron dos cambios importantes en la pendiente de las curvas, los cuales coincidían entre sí para los tres minerales. Estos cambios permitieron definir tres zonas con comportamientos diferentes, la primera, con una pendiente del 50% definida con los datos tomados entre el día 1 y el 11; la segunda, con una pendiente del 30%, definida con los datos tomados entre el día 12 y el 21, y la tercera, con una pendiente del 12%, definida con los datos tomados entre los días 22 y 30. Con base en la pendiente observada en cada zona en el experimento prueba se definieron tres ciclos en la periodicidad de muestreo. Para la zona de mayor pendiente (la primera) se adjudicó el mayor número de muestreo (cada 5 días); para la segunda zona, cada 10 días y, para la menos pendiente cada 15 días. El muestreo se realizó durante más o menos dos años, definidos así:

Primer ciclo: Duró 225 días, desde noviembre 10. de 2001 hasta junio 14 de 2002, y se obtuvieron 45 muestreos.

Segundo ciclo: Duró 220 días, desde junio 15 de 2002 hasta enero 20 de 2003, y se obtuvieron 22 muestreos.

Tercer ciclo: Fue de 180 días, desde enero 21 de 2003 hasta el 19 de julio de 2003), y se obtienen 12 muestreos. La idea de utilizar diferentes días de muestreo (5, 10 y 15) obedece a que se desea determinar el efecto de disolución en el tiempo para asegurar que el sistema siempre esté en desequilibrio y a que como se están utilizando soluciones no amortiguadas de pH, se busca que el reactivo límite no sean los protones. De esta forma se asegura que exista suficiente acidez y agentes complejantes para que la reacción de disolución siempre ocurra.

Para la obtención de los FM, de los VVI y de los VVC se tomaron 100 kilos de una pumita y 100 kilos de una ignimbrita. Los VVC obtenidos de la ignimbrita representan una fusión de piroclastos, lo que significa que es lo que se obtendría si se cogiesen todos los componentes de un piroclasto y se fundieran (fiame: fusión de un volumen de piroclastos que luego se enfrían rápidamente). Los VVI obtenidos de la pumita representan una escoria de una lava y los fragmentos de matriz son como la parte recristalizada de un magma. La razón por la cual se extrajeron los FM y los VV de estas rocas y no de los suelos se debe a que se pensó realizar el experimento con materiales que no hubiesen estado sometidos a procesos de alteración y/o pedogénesis previos. Tales procesos dejan marcas de alteración que pueden ocasionar confusión sobre el efecto de los reactivos (AH, AA y AO) en estos minerales y no se puede evaluar correctamente el proceso de disolución ocurrido en ellos. Con los materiales frescos es posible identificar física y químicamente la acción de las soluciones sobre ellos.

Los 100 kilos de las rocas pumítica e ignimbrítica se sometieron a baño de limpieza con agua y un detergente líquido a fin de eliminar óxidos superficiales, suciedad y materiales extraños adheridos, después nuevamente con agua para eliminar residuos de detergente. Se trituraron hasta obtener una fracción de tamaño arena gruesa, luego, por selección granulométrica se obtuvieron 350 g de la fracción entre 0.106 y 0.05 mm (arena fina), fracción similar al tamaño promedio de las cenizas volcánicas (Fisher y Schmincke, 1984) encontradas en los suelos. Los 350 g de material molido de cada una de las rocas se llevaron al Isodinámico (separador magnético) y se obtuvieron dos fracciones: 1) una «pesada» que se descartó porque contenía, en su mayor proporción, ferromagnesianos, zircones y magnetitas y no era de interés para esta investigación, y 2) una «liviana» que contenía los VVI, los VVC, los FM, cuarzos y feldespatos de manera dominante; esta fracción fue de 250 g aproximadamente. Para separar los FM y los VV de la fracción liviana en cada una de las rocas se empleó el método densimétrico a través de un embudo de separación utilizando bromoetano ($G=2.46$) y bromoformo ($G=2.44$). Después de estos tratamientos a la fracción liviana se obtuvieron 120 g de VVI, 115 g de VVC y 125 g de FM. La pureza de estos materiales se evaluó por conteo de granos en un microscopio óptico. Los FM y los VVC presentaron una contaminación con ferromagnesianos, cuarzo, feldespatos, zeolitas en un 10% y los VVI con cuarzo y feldespato en un 5%.

Para la disolución de los FM y de los VV se prepararon tres reactivos: Agua Acidulada (AA) a una concentración 0.03 mM y su respectivo blanco a una concentración 0.003mM. Acido Oxálico (AO) a una concentración de 0.33mM y llevada con HCl a un pH de 5.0, para evaluar el efecto de un quelato bidentado. El blanco es agua. El Ácido Húmico (AH) a una concentración de 30 ppm como AH. A la solución se le agregaron dos gotas de Formaldehído al 37% para evitar la formación de hongos. El blanco de este reactivo se preparó de igual forma excepto que no se le agregaron 0.15 g de ácido húmico.

El efecto de la disolución de los FM, los VVC y los VVI se evaluó con dos aspectos fundamentales: la alteración física y la alteración química. Para el estudio de la alteración física se utilizaron poblaciones de partículas. Dado su tamaño (<0.106 mm de diámetro), se imposibilita realizar mediciones a una misma partícula y el seguimiento de su estado de alteración por los tratamientos. El estudio de la alteración física se realizó a través del siguiente procedimiento: 1) En cada material se observó la forma, los bordes, las superficies, las adherencias, la fractura, la cristalinidad, el relieve, el color, para lo cual se utilizó la microscopía óptica y electrónica de barrido; 2) posteriormente se realizó el análisis de los efectos de la alteración física en cada uno de los materiales considerados; 3) se determinó el área superficial específica, mediante la interpretación de la isoterma de adsorción de N_2 (interpretación de la isoterma mediante el método BET, Branauer-Emmett-Teller; Branauer et al., 1938) que permitió medir el efecto de los tratamientos sobre la superficie de los materiales.

El estudio de la alteración física partió de tres supuestos: 1) Los materiales tuvieron, en promedio, características homogéneas en cuanto a forma, cristalinidad, composición química y tamaño (entre 0.106 y 0.05 mm de diámetro). En estos parámetros la desviación estándar de las poblaciones fue muy pequeña y la media muy cercana a la de la malla seleccionada (-140+200); 2) La variación de las propiedades físicas indicó el grado de evolución de la alteración física por efecto de los AH, el AO y el AA, y 3) Las transformaciones físicas y químicas

se observaron como cambios físicos en la forma, reducción de tamaño, incremento del área superficial específica, grado de cristalinidad, transformación de superficies y bordes. La alteración química se evaluó mediante dos procedimientos: midiendo los cambios en cantidades totales de elementos antes y después de los tratamientos y mediante el procedimiento de disolución. Para ello se efectúa una «disolución selectiva» o «disolución creciente» que consiste en colocar 10 g de material con un solvente y someterlo a agitación permanente con el objeto de que no se produzcan películas o recubrimientos en las interfases del mineral y la solución, impidiendo que éste se disuelva. La disolución se muestreó cada 5, 10 ó 15 días y se reposó para mantener un volumen constante. El procedimiento se realizó de la siguiente forma: 1) En erlenmeyers de nalgene se colocaron 10 g de mineral y se adicionaron 200 ml de solución (AH, AA, AO y el blanco); 2) Se agitaron 100 rpm; 3) En cada muestreo se extrajeron 100 ml de solución y se mantuvo el volumen inicial constante (200 ml), y se coloca nuevamente en la plancha agitadora hasta el siguiente muestreo, y 4) Se determinaron bicarbonatos, cloruros, sulfatos, Ca, Mg, K, las variables maestras (pH y CE) y las variables de control (Al, Si y Fe).

El valor que se obtuvo en cada muestreo es único porque al sacar 100 y agregar 100 ml de solución fresca se crearon nuevas condiciones, constituyendo cada muestreo como un experimento particular. Cada muestreo plantea un equilibrio por sí mismo. No hay dependencia respecto al anterior o al siguiente. Cada vez que se agrega reactivo el sistema vuelve a comenzar un nuevo estado de equilibrio. Cada perturbación se puede entender como un rejuvenecimiento de la solución en la que algunos componentes se destruyen y otros se forman. La perturbación borra la memoria del estado anterior, lo saca del estado que tenía y lo lleva a un nuevo estado. Se espera con este procedimiento poder evaluar las diferentes capacidades de disolución de los materiales utilizados. Todos los protocolos seguidos para abordar las metodologías indicadas se describen en Motta (1990).

Las lecturas obtenidas de las variables en los diversos tratamientos se expresaron en ppm, luego se transformaron a moles/l. Con estos datos se construyen las diversas matrices para el tratamiento químico; de ellas se conservó una matriz con todos los cálculos y otra con los valores de molaridad. Las concentraciones de cada una de las soluciones muestreadas se utilizaron para determinar las actividades del Al, del Si y del Fe. Estas actividades se hallaron con el modelo «Visual Minteq». Con las actividades de los iones se calcularon las ecuaciones para hacer los diagramas de predominancia, relación de actividades y logPAI. Las cinéticas de disolución se calcularon para cada uno de los órdenes de la manera siguiente: para el orden cero se graficó la concentración versus el tiempo; para la de orden 1 se graficó el logaritmo natural de la concentración versus el tiempo, $\ln C$ vs T ; para la de orden 2 se graficó el inverso de la concentración versus el tiempo, $1/C$ vs T ; de ellas se seleccionó la que mayor r presentó. De las ecuaciones determinadas se obtuvo la constante de velocidad, la concentración inicial (C_0) y el tiempo de vida media.

Finalmente se realizó el análisis estadístico descriptivo de cada variable (promedio, valor mínimo, valor máximo, desviación estándar, coeficiente de variación, la asimetría y la kurtosis) y el análisis de la varianza, en la que se obtiene la anava y sus respectivas pruebas.

RESULTADOS

Alteración física de FM, VVC y VVI

Durante el primer ciclo de disolución los FM, los VVC y los VVI (Figuras 1, 2 y 3) presentaron rasgos de alteración física, la cual se evidenció por la disminución de las adherencias superficiales, el aumento de la corrosión superficial, la formación de numerosas grietas de escasa longitud, el ensanchamiento y la profundización de otras preexistentes. El agrietamiento produjo en algunos granos un aspecto de «resquebrajado» que con el progreso de la alteración se presenta el «fracturamiento» del grano; a medida que aumenta la disolución de los materiales se produjo una desintegración fuerte del grano. Muchos rasgos se acentuaron, los bordes se redondearon, se corroyeron o aplanaron. Para los FM el grado de alteración fue Medio: Con el AA fue Bajo-medio; con el AH fue Medio-alto y con el AO Bajo-bajo. En los VVC fue Medio: Con el AA Bajo-medio; con el AH Bajo-alto y con el AO Medio-bajo. En los VVI fue Bajo: Con el AA Bajo-bajo; con el AH Bajo-alto y con el AO Bajo-medio.

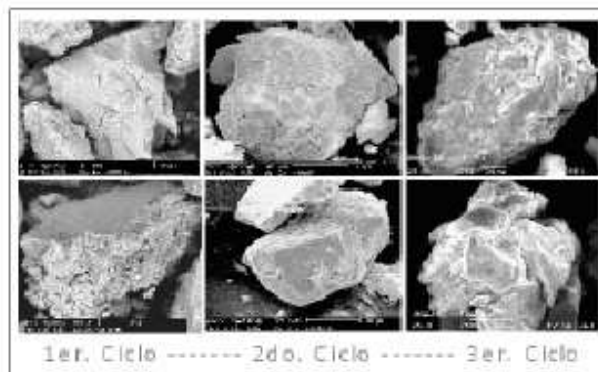


Figura 1. Evolución de los FM a través de los tres ciclos de disolución.

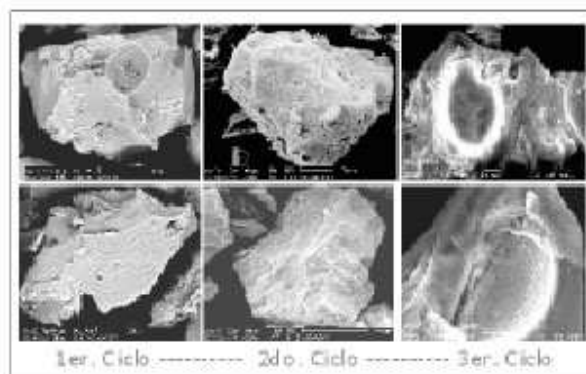


Figura 2. Evolución de los VVC a través de los tres ciclos de disolución.

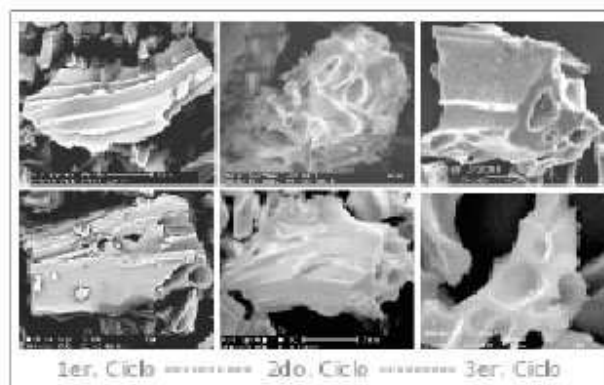


Figura 3. Evolución de los VVI a través de los tres ciclos de disolución.

En el segundo ciclo de disolución se observó incremento de la alteración de estos materiales (Figuras 1, 2 y 3), muchos rasgos se acentuaron fuertemente en algunos granos. Se evidenció aumento en la corrosión superficial y se produjo descamación o alteración esferoidal y aumento de cristales negativos, oquedades y la aparición de inclusiones. Los bordes de los granos aparecieron altamente corroídos, aplanados o extremadamente angulosos y con terminaciones en huso. En los FM el grado de alteración fue Medio: Con el AA Medio-bajo; con el AH Medio-alto y con el AO Medio-medio. En los VVC fue Medio: Con el AA Medio-bajo; con el AH Medio-alto y con el AO Medio-medio. En los VVI fue Medio: Con el AA es Bajo-bajo; con el AH es Bajo-alto y con el AO es Bajo-medio.

En el tercer ciclo se observó mayor incremento en la alteración de estos materiales (Figuras 1, 2 y 3); muchos rasgos se multiplicaron y se acentuaron fuertemente. Se hizo evidente el aumento en la corrosión superficial y se enfatizaron las estrías. El descascaramiento fue más fuerte; las grietas se alargaron, profundizaron y ensancharon; aumentaron los cristales negativos y en las oquedades. Las superficies se volvieron roñosas o verrugosas, igualmente se destaparon inclusiones de minerales, principalmente en los FM como resultado de la intensa disolución. Los bordes de los granos fueron altamente alterados, algunos de ellos se aplanaron o se volvieron extremadamente angulosos y con terminaciones en huso. El grado de alteración en los FM durante este ciclo fue Alto: Con el AA Alto-medio, con el AH Alto-alto y con el AO Alto-bajo. En los VVC fue Alto: Con el AA Alto-medio, con el AH Alto-alto y con el AO Alto-bajo. En los VVI fue Medio: Con el AA Medio-medio, con el AH Medio-alto y con el AO Medio-bajo.

Los FM tuvieron, inicialmente, la mayor superficie específica ($22.6225 \pm 0.3622 \text{ m}^2/\text{g}$), seguidos por los VVC ($14.1725 \pm 0.2693 \text{ m}^2/\text{g}$) y por los VVI ($1.6741 \pm 0.3261 \text{ m}^2/\text{g}$).

Durante el primer ciclo, Figura 4, el área superficial específica se incrementó en dos unidades en promedio para los VVI y para los VVC, y en tres unidades en promedio para los FM. Los VVI incrementaron más el área superficial con el AA y menos con AO; los VVC incrementaron el área con AA y menos con AH, mientras que en los FM el área se incrementó más con AO y menos con AA. Sin el efecto de los reactivos, los VVI incrementaron más el área superficial inicial con el AH y menos con AO. La variación en la superficie específica de estos materiales supone una mejora

en la capacidad de su disolución. Durante este ciclo los tres materiales presentaron diferencias significativas a un intervalo de confianza del 95%.

En el segundo ciclo el área superficial se incrementó notoriamente en todos los materiales; un caso muy particular lo muestran los FM con el efecto del AH. Los VVI incrementaron más el área superficial con AO, luego con AH y por último con AA; sin el efecto de los reactivos el incremento fue mayor con AH, luego con AA y por último con AO. Los VVC incrementaron más el área superficial con el efecto del AO, luego con AA y por último con AH; sin el efecto de los reactivos, la relación se invirtió y fue mayor el área superficial con AA, luego con AO, y por último con AH. En los FM con el efecto de los reactivos, el mayor incremento del área superficial se logró con AH, luego con AA, por último con AO; sin el efecto de los reactivos los AH fueron los que más incrementaron el área, seguidos del AO y luego del AA. Durante este ciclo los tres materiales presentaron diferencias significativas a un intervalo de confianza del 95%.

Durante el tercer ciclo los tres materiales incrementaron notoriamente el área superficial específica (Figura 4). Los VVI, los FM y los VVC la incrementaron más con AH, luego con AO y por último con AA; en los VVI el AH fue seguido del AA y del AO; sin el efecto de los reactivos el incremento en los VVI y los FM fue mayor con AH, luego con AO y por último con AA; en los VVC el incremento se dio más con AA, luego con AO y por último con AH, pero los valores fueron muy cercanos. Durante este ciclo los tres materiales presentaron diferencias significativas a un intervalo de confianza del 95%.

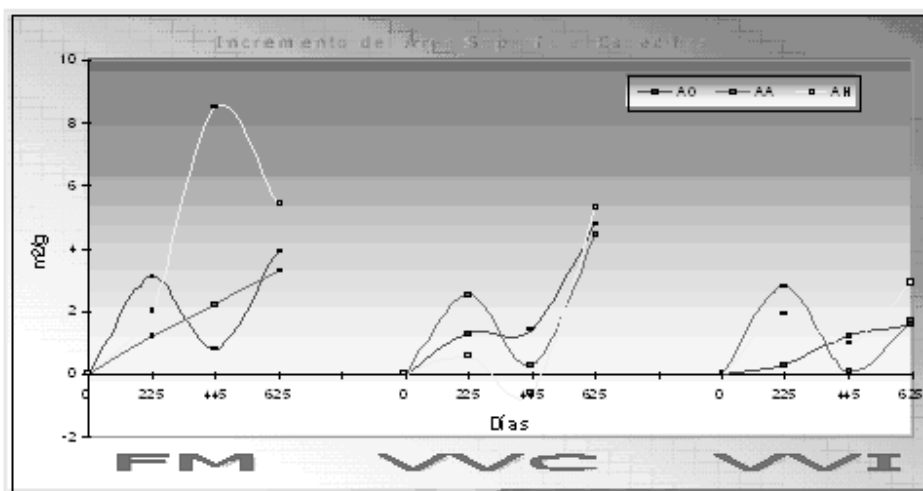


Figura 4. Incremento del área superficial específica en los tres ciclos de disolución para los tres materiales, FM, VVC y VVI.

Alteración química de FM, VVC y VVI

Los tres materiales durante los tres ciclos de disolución presentaron diferencias significativas de los promedios de la CE a un intervalo de confianza del 95%, excepto en los VVC con AA y con AO CE en el primer y tercer ciclos con el efecto de los reactivos; con el blanco no hubo diferencias significativas en el primer y tercer ciclos en los VVI con AA y en los VVC en el primer y segundo ciclos con AO. Con el efecto de los reactivos, éstos y sus interacciones tuvieron efecto

significativo sobre la CE, los materiales no. Los blancos tuvieron efecto altamente significativo sobre la CE, a un intervalo de confianza del 99%, los materiales y las interacciones no, a un intervalo del 95%.

Para los tres reactivos, durante los tres ciclos de disolución el pH se incrementó para los tres materiales (con respecto al valor inicial de partida $\text{pH}=5.0$) y dentro de cada ciclo, indicando un consumo de H^+ . En cada ciclo, los FM, los VVI y los VVC presentaron comportamientos variables, aunque los valores fueron relativamente cercanos. Los tres materiales, en los tres ciclos y con los tres reactivos presentaron diferencias significativas en los valores promedios de pH a un intervalo de confianza del 95%. Los valores de pH entre 6.2 y 7.2 en promedio, permitieron mayor disolución de los iones Al, Fe y Si, y AH fue el reactivo que más se ajustó a estos valores de pH en los tres ciclos de disolución. Los valores más bajos en la concentración de estos iones se presentaron con AO en el primer y tercer ciclos y AA en el segundo. Con el efecto de los reactivos, los materiales, los reactivos y sus interacciones fueron altamente significativos sobre el pH, a un intervalo de confianza del 99%. En los blancos, éstos, los materiales y las interacciones fueron altamente significativos a un intervalo de confianza del 95%.

Con el efecto de los reactivos los valores de la concentración de los iones Al, Si y Fe, en los tres ciclos y en los tres materiales, fueron más altos que los reportados con los blancos. Los valores más altos con los reactivos se observaron con AH en los tres ciclos, seguido de AA en el primer ciclo, de AO en el segundo ciclo y nuevamente de AA en el tercer ciclo. Los materiales, los reactivos y sus interacciones tuvieron efecto altamente significativo sobre el Al, a un intervalo de confianza del 99%. Con los blancos, los materiales tuvieron un efecto altamente significativo sobre el Al, los reactivos y las interacciones no, a un intervalo de confianza del 95%.

De los tres iones, Si tuvo los valores más altos y generalmente provinieron de los FM y de los VVC con diferencias poco significativas entre estos pero altamente significativas con respecto a los VVI. Con el efecto de los reactivos, los materiales tuvieron efecto altamente significativo sobre el Si a un intervalo de confianza del 99%, los reactivos tuvieron un efecto significativo y las interacciones no, a un intervalo de confianza del 95%. Con los blancos, los materiales tuvieron un efecto significativo sobre el Si, los reactivos (blancos) y las interacciones no, a un intervalo de confianza del 95%.

El Fe presentó los valores más bajos y también diferencias altamente significativas, al igual que el Al. Con el efecto de los reactivos tanto estos como los materiales tuvieron un efecto altamente significativo sobre el Fe a un intervalo de confianza del 99%, las interacciones no, ni a un intervalo de confianza del 99% y del 95%. Con los blancos, los materiales, los reactivos y las interacciones no tuvieron efecto significativo sobre el Fe, a un intervalo de confianza del 95%. El poder de disolución de los tres reactivos fue el siguiente: con el efecto de éstos, en el primer ciclo: $\text{AH} > \text{AA} > \text{AO}$; en el segundo ciclo: $\text{AH} > \text{AO} > \text{AA}$, y, en el tercer ciclo: $\text{AH} > \text{AA} > \text{AO}$; sin el efecto de éstos la relación fue la siguiente: $\text{AA} > \text{AH} > \text{AO}$ en el primer ciclo, $\text{AO} > \text{AA} > \text{AH}$ en el segundo ciclo y $\text{AO} > \text{AA} > \text{AH}$ en el tercer ciclo. Con los blancos el comportamiento fue el siguiente: AO extrajo más Al, Si y Fe, le siguió AA; en general, se extrajeron más iones de Al, Si y Fe de los FM y de los VVC. En los VVI sólo en el tercer ciclo con AA se extrajo más Al y en el tercer ciclo con AA y AO extrajeron concentraciones similares de Fe a las obtenidas de los FM y

indicando la no dependencia de la concentración y reacciones catalíticas. Las velocidades de reacción fueron más altas en el primer ciclo y van disminuyendo en el segundo y tercer ciclos. Las velocidades de reacción fueron más bajas que las reportadas con el efecto del reactivo pero, en este caso, contrariamente a lo observado con el efecto del reactivo, la velocidad de la reacción fue baja en el primer ciclo, disminuyó notoriamente en el segundo ciclo hasta una pseudoestabilización, y luego se incrementaron levemente en el tercer ciclo y empezaron a manifestar dependencia clara de la concentración, aparecieron reacciones de orden uno y dos y muy pocas de orden cero.

Los diversos reactivos tuvieron efecto particular sobre las velocidades de disolución de los FM, los VVC y los VVI y en la producción de los iones Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} no siempre fue la misma. En los tres ciclos los FM liberaron iones de Al^{3+} y Si^{4+} a una velocidad mayor que la de los VVC y la velocidad de éste fue mayor que la de los VVI. Las velocidades para liberar Fe^{3+} fueron más altas en los VVI y en los VVC que en los FM.

Con el efecto de los reactivos se requirió mayor tiempo para extraer la mitad de la concentración de Al, Si o Fe de los VVI, los VVC y los FM; este tiempo de vida media aumentó a medida que transcurrieron los tres ciclos de disolución. El tiempo de vida medio requerido para extraer la mitad del Al, la mitad del Si y la mitad del Fe fue la siguiente: $AH > AO >> AA$. Sin el efecto de los tres reactivos; el tiempo para extraer la mitad de la concentración de Al, Si o Fe disminuyó a medida que aumentó el ciclo de disolución, en la mayoría de los casos solo se reportó para el tercer ciclo, pero la relación fue la misma a la que se planteó con los reactivos. Esta apreciación sólo se realiza con respecto a los valores de tiempo reportados para el mismo ciclo con el efecto de los reactivos, que es prácticamente con la única que puede compararse. Con los blancos se requirió menos tiempo para extraer Al, Si y Fe, lo que quiere decir que el reactivo se agotó más fácilmente, no permaneció en la solución y por ende fue menos efectivo.

La reacción de disolución de los FM y de los VV fueron reacciones irreversibles en condiciones ácidas cercanas a la neutralidad. La extensión del proceso desde las condiciones iniciales de desequilibrio hasta el estado final se evaluó en función de una coordenada temporal relacionada con el grado de avance de la reacción, en este caso en función de la cantidad de moles disueltos del material de partida.

En el primer ciclo ([Tabla 1](#)) la mayor disolución de los tres materiales se produjo con AH, luego con AA y esto lleva a plantear dos relaciones, una en cuanto al efecto de los reactivos sobre los materiales, de la siguiente forma: $AH > AA > AO$ y otra en cuanto a la respuesta de los materiales frente a la acción de los reactivos, de la siguiente forma: $FM > VVC > VVI$. En el segundo ciclo AH siguió siendo el reactivo que más disolvió los materiales, pero en este caso fue seguido del AO y se conservó la relación de alteración. En el tercer ciclo AH fue el que más disolvió seguido nuevamente de AA y la relación de alteración se mantuvo igual. Con los blancos, el blanco del AH tuvo un efecto muy bajo, mientras que el blanco del AA (agua) y el blanco de AO alternaron el efecto en los dos primeros ciclos y en el tercer ciclo su reactividad fue similar. Con el efecto de los reactivos hubo diferencias significativas entre las medias de los tratamientos para el Al y el Si, principalmente con AH; con AA y AO fueron menos frecuentes las diferencias entre las medias, el Fe fue la variable que menos diferencias tuvo entre las medias, tanto como con los

blancos; hubo mayores diferencias en el primer ciclo y paulatinamente disminuyeron en el segundo y tercer ciclos.

Masa total de los iones Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} (mg)							
Reactivo	Material	Con el efecto de los reactivos			Con los blancos		
		1er. ciclo	2do. ciclo	3er. ciclo	1er. ciclo	2do. ciclo	3er. ciclo
AH	VVI	47.40c*	21.60c	12.30c	11.54c	3.51c	1.80b
	WC	66.40b	22.90b	12.80b	27.33b	6.39b	3.77a
	FM	71.10a	28.70a	13.30a	27.63a	7.04a	3.37b
	Total	184.90A	73.20A	38.40A	74.96C	16.94C	8.94B
AA	VVI	20.66c	7.27c	3.74c	11.42c	2.29c	2.47c
	WC	59.10b	17.25b	9.11a	35.10b	7.92b	4.60b
	FM	65.10a	17.55a	8.95b	37.70a	11.00a	4.93a
	Total	144.86B	42.07C	21.80B	84.22A	21.21B	12.00A
AO	VVI	16.23c	17.51c	4.00b	8.59c	2.57c	3.36c
	WC	47.71b	35.50b	8.10a	33.77a	7.84b	5.24a
	FM	51.34a	41.40a	3.54c	31.44b	11.44a	3.41b
	Total	117.28C	53.0B	15.64C	73.8B	21.85A	12.01A

*El análisis se efectúa para cada reactivo y dentro de éste se comparan los tres materiales, en ellos, valores seguidos por una letra igual no representan diferencias significativas a un intervalo de confianza del 95% y valores seguidos por una letra diferente representan diferencias significativas a un intervalo de confianza del 95%. Se utilizaron las letras minúsculas para las comparaciones entre las masas de los materiales y las letras mayúsculas para las comparaciones entre los totales de las masas extraídas con los reactivos.

Durante los tres ciclos la mayor extracción de iones de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} se obtuvo de los FM (72%), seguida de los VVC (23%) y de los VVI (5%). Los VVI fueron los materiales menos solubles, pero a medida que aumenta el tiempo de disolución van siendo más reactivos. El AH fue el reactivo que más extrajo Al, luego lo hizo el AO y por último el AA. El Si se extrajo más con AH, luego con AA y por último con AO; el Fe se extrajo más con el AH, luego con el AO y por último con el AA. Con los blancos, el comportamiento fue el siguiente: AO fue el que más extrajo Al, Si y Fe, le siguió AA y por último, AH.

DISCUSIÓN

Que los diferentes componentes de las cenizas volcánicas no tienen igual susceptibilidad a meteorizarse, lo evidencian los resultados obtenidos en la investigación. Los FM presentaron mayor superficie específica, mayor superficie de reacción, mayor número de rasgos de alteración superficial y produjeron mayores cantidades de iones de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} , por ende, son los más susceptibles de ser meteorizados. A estos los siguen los VVC.

Muchas investigaciones sobre mineralogía de Andisoles están orientadas a determinar la meteorización de los minerales procedentes de las cenizas volcánicas y, en detalle, estudian los materiales de neoformación como las alofanas e imogolitas, principalmente, a las cuales se les atribuye como precursor a los VV. Fieldes (1955), Swindale (1965), Besoain (1968), Yamada y Shoji (1982) y Shoji et al. (1993) aseguran que el vidrio volcánico tiene más baja resistencia a la meteorización que los fenocristales y rápida disolución que favorece la producción de una solución sobresaturada de Al y Si que al precipitar conjuntamente forman materiales de bajo grado de cristalinidad (mbgc). Para la formación de los mbgc se requieren cantidades relativas

de Al y Si pero estas no sólo se obtienen a partir de los VV sino también de los fenocristales que se encuentran en las cenizas volcánicas, entre ellos, de los feldespatos, ferromagnesianos y de los FM. Si los FM aportan cantidades mucho mayores que los VV, entonces podría afirmarse que quien aporta más contribuye más a la neoformación de los mbgc.

En investigaciones anteriores sobre suelos derivados de ceniza volcánica realizadas por el autor juntamente con el Grupo de Génesis de Suelos Ándicos de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín (Parra, González y Flórez, 1991), en las cuales se trabajaron varias secuencias de paleosuelos ándicos localizados al norte de la Cordillera Central colombiana, con edades entre 3.000 y 27.000 años BP, en los estudios mineralógicos se pudo observar que los VVI de estos suelos no presentaban signos de alteración, solo algunos rasgos, visibles en microscopía óptica, según comentó Parra1 ...«estos vidrios parecen haber caído hoy»... Posteriormente, en el trabajo de tesis de maestría comprueba y reafirma esta observación y reporta que los fenocristales y los FM presentaban huellas de alteración, en algunos casos, bastante avanzadas, los VVI no las tenían (Flórez, 2000). Los suelos se encuentran en condiciones ambientales caracterizadas por alta precipitación, buen drenaje, adecuada lixiviación y abundante carbón orgánico, además de estar situados topográficamente en relieves adecuados y en los cuales se evidencian en todos sus demás componentes los diversos procesos pedogenéticos ocurridos durante la evolución.

Como consecuencia de lo anterior, los VV se alteran, pero no a la velocidad que lo hacen los demás componentes de las cenizas. Sin embargo, como al momento de la evaluación de la mineralogía en un Andisol lo que se ve son los VV, entonces a ellos se les atribuye la formación de los mbgc. Los FM no se diferencian en estos estudios porque su reactividad es tan alta que prácticamente desaparecen en las primeras etapas de formación del Andisol o porque una vez empiezan a disolverse, sus mismos productos (iones de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} , principalmente) los acorazan ante la lentitud del proceso de formación del suelo para asimilarlos.

Los resultados permitieron comprobar que los FM se disuelven más fácil y, por tanto, aportan más y a mayor velocidad iones Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} . De los dos tipos de vidrios volcánicos, los VVC son más susceptibles a los procesos de alteración/disolución. La diferencia de disolución entre los tres materiales fue altamente significativa. En muchos suelos volcánicos, los VVI son prácticamente inactivos ya que su velocidad de disolución es tan baja que podrían ser considerados como un material inerte. El que sean más reactivos los FM obedece, parcialmente, a que son sólidos altamente inestables desde el punto de vista molecular y al hacer parte del sistema magmático que se enfrió rápidamente, se producen numerosos sitios de nucleación de cristales limitados por el tamaño que producen numerosos microlitos y crisolitos (embriones de minerales) que tienen una interfase eléctricamente muy activa, muy heterogénea y muy inestable que permite la desestabilización de la estructura molecular del FM y facilita la alteración; los bordes y las superficies de los FM, altamente inestables, rugosas y muy reactivas, favorecen fuertemente la disolución. Los VVI no presentan microlitos, las superficies son lisas y la meteorización se produce más por lavado superficial y arrastre. Las evidencias que permiten afirmar esta alteración en los FM ocasionada por la meteorización experimental están relacionadas con cuatro aspectos fundamentales: 1) alteración física de las superficies, 2) incremento del área superficial específica, 3) solubilidad de los materiales, y 4) la cinética.

1. Alteración física de las superficies:

En cuanto al avance en la alteración superficial ocurrida por la disolución experimental durante 15.000 horas se observó que a medida que transcurrió el tiempo, los tres reactivos van teniendo efecto muy agresivo sobre las superficies, formas y bordes; tales efectos se miden por el tipo de marcas o huellas, la intensidad y la abundancia de ellas. En algunos granos llega a ser tan fuerte la alteración que en las superficies se desarrollan estructuras particulares que parecen corresponder a «minerales de neoformación» difícilmente identificables por su tamaño en el microscopio electrónico. En los FM se evidenciaron mayores marcas o rasgos de alteración y dentro de los VV los VVC fueron los más afectados.

2. Incremento del área superficial específica:

En cuanto a la evolución del área superficial aumentó notoriamente durante los tres ciclos de disolución. Los FM fueron los de mayor área inicial y, por ende, los de mayor superficie de reacción (mayor reactividad). Los VVI presentaron la situación opuesta.

3. Solubilidad de los materiales:

90% de los datos se localizaron dentro del campo de estabilidad de la imogolita a valores de pH entre 6.0-7.2, con los reactivos, y entre 5.7-7.0 con los blancos; y a valores de la actividad del H_4SiO_4 entre 10^{-3.2}-10^{-4.8}, para ambos casos, valores que están muy cercanos a los teóricos. 7% de los datos se localizó en el campo de estabilidad de la haloisita cuando el pH disminuyó y la actividad del H_4SiO_4 aumentó, y 3% lo hizo en el de la gibsita, cuando disminuye la actividad del H_4SiO_4 . Esto significa que en todos los casos para los tres materiales están las condiciones dadas para que se forme imogolita (alofana-imogolita).

Los datos experimentales se acercaron bastante a los valores de la actividad del H_4SiO_4 de la imogolita. En los FM, los VVC y los VVI, con el efecto de los reactivos, cuando disminuyó la actividad del H_4SiO_4 y aumentó la del Al^{3+} , los valores se movieron hacia los valores teóricos de la actividad de la haloisita. A medida que aumentó la actividad del H_4SiO_4 y disminuyó la del Al^{3+} , los valores se acercaron hacia los valores teóricos de la actividad de la imogolita y este es el caso de 85% de los datos experimentales. Lo que reafirma lo dicho antes en el sentido de que las condiciones están dadas para que se forme alofana e imogolita, es decir, el sistema tiene suficiente Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} para que se formen mbgc pero requiere mayor tiempo y condiciones de precipitación.

Durante los tres ciclos la mayor disolución de los materiales y, por ende, las mayores concentraciones de los iones Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} se dieron a un rango de pH entre 6.0-7.2. Los FM son los materiales que más fácil y más rápido se disuelven, seguidos de los VVC. De los tres reactivos, el AH fue el que más disolvió a los materiales; AA o el AO se comportaron de manera diferente; durante el primer y tercer ciclos la relación fue: AH>AA>AO, en el segundo ciclo la relación fue: AH>>AO>AA. En los blancos se mantuvo la misma relación con respecto a los materiales pero los reactivos se comportaron de forma diferente; en el primer ciclo el blanco del

AA (agua) fue el reactivo que más disolvió y la relación se estableció así: AA>AH>AO. En el segundo y tercero el AO fue el reactivo que más disolvió y se cumplió la relación: AO>AA>AH. Las concentraciones más altas de Al³⁺, Si⁴⁺ y Fe³⁺ se obtuvieron de los FM en el primer y segundo ciclos con los tres reactivos; estos valores en todos los casos estuvieron seguidos por los valores reportados para los VVC. En el tercer ciclo las concentraciones más altas las reportaron los FM con AH y los VVC con AA y AO, las concentraciones más bajas las presentaron los VVI. Sin el efecto de los reactivos los FM siguen siendo el material que más disuelve iones de Al³⁺, Si⁴⁺ y Fe³⁺ con AH en el primer y segundo ciclos; con AA en los tres ciclos y con AO solo en el segundo ciclo, siempre los FM fueron relevados por los VVC. En todos los ciclos hubo diferencias significativas en las concentraciones totales de los iones Al³⁺, Si⁴⁺ y Fe³⁺ entre los tres materiales y con los tres reactivos a un intervalo de confianza del 95%.

Las concentraciones de los iones disminuyeron con el tiempo de disolución tanto con el efecto de los reactivos como con los blancos, lo que podría estar indicando que: 1) los materiales se han ido agotando y ha disminuido su capacidad de disolución, 2) las especies químicas nuevas sobresaturaron el sistema e impidieron la disolución, 3) algunos de ellos se encuentren acorazados y se inactiven, 4) se haya formado una interfase entre los reactivos y la superficie de los materiales que impida la disolución, 5) el espaciamiento en el muestreo retarda la reactivación del sistema, y 6) pueden estar primando las reacciones de complejación y hayan disminuido las de hidrólisis.

Durante los tres ciclos la mayor extracción de iones de Al³⁺, Si⁴⁺ y Fe³⁺ se obtuvo de los FM (72%), seguida de los VVC (23%). Los vidrios incoloros fueron los materiales menos solubles (5%), pero a medida que aumenta el tiempo de disolución van siendo más reactivos. El AH es el reactivo que más extrajo Al, luego lo hizo el AO. El Si se extrajo más con AH, luego con AA y el Fe se extrajo más con el AH, luego con el AO. Se extrajeron más iones de Al, Si y Fe de los FM y de los VVC. Los VVI fueron los materiales de los que menos se extrajeron iones, sólo en el tercer ciclo con AA extrajo más Al y en el tercer ciclo con AA y AO se extrajo cantidades similares de Fe a las obtenidas de los FM y de los VVC.

Mientras Besoain (1968) reportó que a medida que aumentaba el tiempo de disolución se incrementaban al doble los iones disueltos, principalmente de Al, Si y Fe; en la investigación se encontró que con el tiempo disminuyeron las concentraciones de estos iones: En el primer ciclo, cuando el sistema estuvo muy reactivado por el tipo de muestreo (cada 5 días), la masa total disuelta fue alta; en el segundo ciclo (muestreos cada 10 días), la masa total disuelta disminuyó casi a la mitad o menos y en el tercer ciclo (muestreos cada 15 días), la cantidad de masa total disuelta disminuyó casi a una tercera parte. Cuando el sistema se reactiva con entradas y salidas periódicas puede garantizarse alta disolución de los materiales, esto se evidenció en la conductividad eléctrica en los tres materiales, con el efecto de los reactivos y sin él, cuyo comportamiento general mostró un sistema muy activo en el primer ciclo, un sistema atenuado en el segundo y un sistema atenuado al principio del tercer ciclo y ligeramente activado al final de éste.

En estas consideraciones puede decirse que los resultados obtenidos en cuanto a la alteración que experimentaron los FM, los VVC y los VVI por efecto de los tres reactivos, fueron

contundentes y acertados en cuanto a que de estos tres materiales son los FM los que respondieron mejor y más fácilmente a la disolución.

4. La cinética:

Los diversos reactivos tuvieron efecto particular sobre las velocidades de disolución de los FM, los VVC y los VVI y en la producción de los iones Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} y no siempre fue la misma. En los tres ciclos, los FM liberaron iones de Al^{3+} y Si^{4+} a una velocidad mayor que la de los VVC y la velocidad de éstos fue mayor que la de los VVI. Las velocidades para liberar Fe^{3+} fueron más altas en los VVI y en los VVC que en los FM.

Zapata (2002), en un trabajo inédito, plantea que la formación preferencial en el suelo de los mbgc sucede, en parte, por la rápida meteorización del VV, el cual muestra menos resistencia a la meteorización química que otros minerales cristalinos (en esta investigación se observó que esta rápida meteorización se da en el primer ciclo de disolución). La forma como se meteoriza libera los elementos a una velocidad mayor de la que se necesita para la formación de minerales cristalinos. Como resultado, la solución del suelo se sobresatura con respecto a varios sólidos minerales pobremente ordenados. Las altas cinéticas de precipitación favorecen la formación de estas fases metaestables. Con el paso del tiempo el VV es reducido y las actividades de sus iones en la solución del suelo, productos de la meteorización, disminuyen. Esto lleva a la transformación de fases sólidas metaestables, pobremente ordenadas, en formas más estables de minerales cristalinos. Contrariamente con la afirmación de este investigador, las tasas de disolución del VV, principalmente del VVI, fueron relativamente bajas y las cinéticas extremadamente lentas y, por lo general, en los VV las soluciones se encontraron insaturadas impidiendo que las fases metaestables evolucionen a formas más ordenadas.

En ninguna de las reacciones experimentales los sistemas alcanzaron el equilibrio, ya que las reacciones fueron energéticamente desfavorables y muy lentas, además son sistemas abiertos en los que entra y sale energía constantemente, hecho que impide la precipitación. Los procesos de disolución de los FM, los VVC y los VVI estuvieron gobernados por reacciones de primer orden, durante el primer ciclo y de segundo orden en el segundo y tercer ciclos, lo que implica que no dependieron de la concentración o que estas disoluciones estuvieron gobernadas por procesos de difusión.

Como se pudo observar los FM fueron más influyentes en la formación de materiales no cristalinos ($n.SiO_2Al_2O_3.n.H_2O+$) ya que aportaron mayores cantidades de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} que el VV, esto trajo consigo varias implicaciones, ahora visibles sólo desde el punto de vista mineralógico y genético.

1) Implicaciones mineralógicas: Las implicaciones mineralógicas de esta afirmación están orientadas a considerar a los FM como un componente particular de las cenizas volcánicas, de acuerdo con lo que Flórez (2000) definió como fenocristales, fragmentos líticos, vidrios volcánicos y FM; éstos, al igual que los vidrios volcánicos, constituyen los materiales primarios y más importantes en la formación de los materiales de bajo grado de cristalinidad como la alofana y la imogolita. El hecho de que en los suelos ándicos los FM se presenten acorazados no

los excluye de ser considerados como unos de los más importantes. Es posible que en muchas investigaciones previas éstos hayan sido considerados como agregados vítreos y en este caso se deberán revisar de nuevo los estudios mineralógicos realizados en los casos en los que dicha apreciación haya sido tenida en cuenta para detallar estudios taxonómicos, familiares. Conocer la composición de las cenizas volcánicas tiene importancia crucial en la génesis de los Andisoles porque a través de ella se pueden llegar a diferenciar las dinámicas de alteración de los constituyentes y establecer a ciencia cierta cuáles son los más influyentes en la formación de los mbgc.

2) Implicaciones genéticas: Cuando ha sido plenamente identificado un componente dentro de la parte inorgánica del suelo y se ha comprobado su reactividad y su protagonismo en la formación de mbgc, resulta difícil ignorarlo en los estudios posteriores sobre génesis de los suelos derivados de cenizas volcánicas. El experimento planeado en tres ciclos con diferencias en el tiempo de muestreo pretendió estudiar la reactividad de los FM, los VVC y los VVI mediante la acción de tres reactivos AA, AH y AO. Aunque en esta investigación se trabajó con materiales volcánicos del complejo Ruiz-Tolima y del volcanismo del Combia, se considera que ellos pertenecen a una misma provincia volcánica, que es idéntica a la que se encuentra en Suramérica y que está genéticamente interrelacionada por conocidos procesos de diferenciación, tal como lo señalaron en 1909 Harker y en 1921 Holmes (Stephens y Halliday, 1974) y Fenner (1929). Estos materiales se pueden clasificar como traqui-dacíticos (vidrio incoloro), basaltos traqui-andesíticos (vidrio coloreado) y traqui-basaltos (FM). Por tanto, todos los resultados obtenidos a partir de la meteorización experimental llevada a cabo en esta investigación son válidos y extrapolables a todos los Andisoles que se encuentran en los Andes de América; sin embargo, esta afirmación amerita una comprobación en tal sentido.

CONCLUSIONES

Durante el primer ciclo, el área superficial específica se incrementó en dos unidades en promedio para los VVI y para los VVC, y en tres unidades en promedio para los FM. Los VVI incrementaron más el área superficial con el AA y menos con AO; los VVC incrementaron el área con AA y menos con AH, mientras que en los FM el área se incrementó más con AO y menos con AA. Sin el efecto de los reactivos, los VVI incrementaron más su área superficial inicial con el AH y menos con AO. Durante este ciclo los tres materiales presentaron diferencias significativas a un intervalo de confianza del 95%.

1) Bordes lisos, redondeados, aserrados o dentados en los VVI; angulosos y con terminaciones en huso, en los FM y VVC; 2) En los VVC anillos de hidratación; 3) En los VVI superficies lisas sin huellas de disolución, menos frecuentes superficies corroídas, éstas fueron muy comunes en los FM y en los VVC y se acentuaron con el tiempo de disolución; 4) En los FM y en los VVC fueron frecuentes las superficies pulverulentas, acanaladas, escamosas, descascaradas, reticuladas, con cráteres y las estructuras surcadas, puntactadas, verrugadas, botroidales o ampolladas, granuladas, ruminadas, estriadas y fenestradas; en los VVI fueron más comunes las superficies especuladas, alveoladas y foveoladas, y 5) En cuanto a la forma como se fracturan

predominaron la concoidea y la irregular con terminaciones extremadamente angulosas en los tres materiales.

Con el tiempo de disolución en los FM se evidenciaron mayores marcas o rasgos de alteración y de los vidrios fueron más afectados los VVC. El incremento del área superficial específica fue mucho mayor en los FM, y luego en los VVC. Entre ellos hubo diferencias significativas. Los tres materiales durante el tiempo de disolución presentaron diferencias significativas de los promedios de la CE a un intervalo de confianza del 95%, excepto en los VVC con AA y con AO en el primer y tercer ciclos. Con los blancos no hubo diferencias significativas en el primer y tercer ciclos en los VVI con AA y en los VVC en el primer y segundo ciclos con AO. Hubo diferencias significativas en los valores promedios de pH a un intervalo de confianza del 95%. Los valores de pH entre 6.2 y 7.2 permitieron mayor disolución de los iones Al, Fe y Si, y el AH se ajustó más a estos valores en los tres ciclos. El AH fue el reactivo más eficiente en la extracción de Al, Si y Fe en los tres materiales en los tres ciclos, según la relación: FM>VVI>VVC. Con AA y AO se cumplió la siguiente relación: FM>VVC>VVI. De los tres iones, el Si fue el de mayor concentración y generalmente provino de los FM y de los VVC con diferencias poco significativas entre estos pero altamente significativas con respecto a los VVI. La extracción de Si no tuvo un patrón de disolución definido, pero siempre se cumplió la relación FM>VVC>VVI, solo en el tercer ciclo con AO la relación se invierte de la siguiente forma: FM>VVI>VVC. El Al siguió en cantidad con diferencias altamente significativas entre los reactivos, entre los materiales y entre los ciclos. El Fe presentó las concentraciones más bajas. Los reactivos y los materiales tuvieron un efecto altamente significativo sobre el Fe a un intervalo de confianza del 99%, las interacciones no. El Fe se extrajo más en todos los tres ciclos del AH, luego del AO con el AH se presenta esta relación: FM>VVC>VVI, con el AO la relación fue: VVI>FM>VVC y con el AA FM>VVC>VVI.

Con el efecto de los reactivos predominaron las reacciones de primer orden; en los blancos predominaron las reacciones de orden cero, las velocidades de reacción fueron más bajas. En ambos casos la velocidad de disolución de los materiales fue FM>VVC>VVI. La mayoría de los valores experimentales se ubicaron dentro del campo de estabilidad de la imogolita. A medida que aumentó la actividad del H₄SiO₄ y disminuyó la del Al³⁺, los valores se acercaron hacia los valores teóricos de la actividad de la imogolita. El efecto de disolución de los tres reactivos fue el siguiente: en el primer ciclo AH>AA>AO, en el segundo ciclo AH>AO>AA y, en el tercer ciclo AH>AA>AO; en los blancos de los reactivos la relación fue la siguiente: AA>AH>AO en el primer ciclo, AO>AA>AH en el segundo ciclo y AO>AA>AH en el tercer ciclo. Cuando se presentó saturación el efecto dominante fue el alofánico. En todos los sistemas durante el primer y segundo ciclos, se presentó alternancia de los dos efectos: alofánico y antialofánico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar un especial agradecimiento a los doctores Luis Norberto Parra S. y Daniel Francisco Jaramillo J., por su asesoría en todo lo relacionado con la investigación; al ingeniero Hernán González S., por todo el apoyo logístico; a los ingenieros Orlando Ruiz, Gloria Arango, y a Gladys Acosta, por su apoyo en el trabajo analítico. Al laboratorio de suelos de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, y al Centro de Investigaciones Ambientales y de Ingeniería (CIA) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia.

REFERENCIAS

- Besoain, M.E. 1968. Imogolite in volcanic soil of Chile. *Geoderma* 2(2):151-169.
- Branauer, D.G.; Emmett P.H.; Teller., E. 1938: Adsorption of gases in multimolecular layer. *J. Am. Chem. Soc.* 60:309-319.
- Dahlgren, R.A., et al. 1991. Soil-forming processes in Alic Melanudands under Japanese pampas grass and oak. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55 1049-1056.
- Dietzel, M. 2000. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geoch. cosmoch. Acta.* 64. (19). 3275-3281.
- Eswaran, H. 1972. Morphology of allophane, imogolite and halloysite. *Clay minerals* 9:2281-285.
- Fenner, C.N. 1929. The crystallization of basalts. *Am. J. Sci.*, 18:225-253.
- Fetzer, W.G. 1946. Humic acids and true organic acids as solvents of minerals. *Econ. Geol.* 41:47-56.
- Fieldes, M. 1955. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part. 2: Allophane and related minerals colloids. *New Z.J. Sci. Techn.* 38(6):533-570.
- Fisher, R.V.; Schmincke., H.U. 1984. *Pyroclastic Rocks*. Berlin: Springer Verlag. 472 pp.
- Flórez M, M.T. 2000. Génesis de suelos y paleosuelos ándicos a partir del estudio de pedocomponentes. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. 190p.
- Gustafsson, J.P. 2001. Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *J. Colloid Interface Sci.* 244, 102-112.
- Heiken, G.; Wohletz, K. 1985. Volcanic ash. Univ. of California. Press, Berkeley. In: Sigurdsson, H. (ed) *Encyclopedia of volcanoes*. New York: Wiley. p. 1155.
- Instituto Geográfico Agustín Codazzi, Igac., 1991. Génesis y taxonomía de los Andisoles colombianos. *Investigaciones*. 3 No. 1. Santafé de Bogotá. 118p.
- Motta M., 1990. Métodos analíticos del Laboratorio de suelos. Bogotá: IGAC. 502p.
- Parra, L.N.; González, L.H.; Flórez., M.T. 1991. Lito y pedostratigrafía preliminar para las tefras del norte de la Cordillera Central colombiana. *Boletín de Ciencias de la Tierra*. No. 10; P.41-73.
- Shoji, S., et al. 1963. Ando soil in Japan. Ed. K. Wada. Publ. Kyushu Univ. Press. Japan. 276p.
- _____, Dahlgren, R. Nanzyo, M. 1993: Genesis of volcanic ash soils. In: *Volcanic ash soils: Genesis, properties and utilization*. *Developments in Soil Science* 21. pp: 37-71. Elsevier.
- Sparks R.S., et al. 1977. Volcanic plumes. In: Sigurdsson, H. (ed) *Encyclopedia of volcanoes*. New York. Wiley. pp 916-918.
- Sposito, G. 1994. *Chemical equilibria and kinetics in soils*. University of California at Berkeley. N.Y. Oxford. 268p.
- Stephens, W.E. Halliday, A.N. 1979. Compositional variation in the Galloway plutons. In: Atherton, M. P. and Tarney, J. *The origin of granite batholiths: Geochemical evidence*. Shiva Geology Series. Nantwich England, 9-17.
- Swindale, L.D. 1965. The properties of soils derived from volcanic ash. *FAO. Rep.* 14:53-55.
- Yamada I.; Shoji., S. 1982. Alteration of volcanic glass of recent Towada ash in different soil environments of Northeastern Japan. *Soil Sci.* 135. (5): p316-321.
- Wada, K., 1977: Amorphous clay constituents of soils. *Adv. Agron.* 26:211-260.
- Walker, G.P. 1971. Grain-size characteristics of pyroclastic deposits. *J. Geol.* 79:696-714.
- * Ing. Geóloga, Ph. D. Docente U. de A., mtflorez@udea.edu.co
- ** Químico, Ph. D., Docente U. Nal. Medellín, rdzapata@unalmed.edu.co
- *** Agrólogo Ph., D. dimas3210@yahoo.es
- **** Físico de Suelos, Ph D. Docente U. Nal. Palmira. rmadriñan@andinet.com