

ALTERACIÓN QUÍMICA DE LOS FRAGMENTOS DE MATRIZ Y DE LOS VIDRIOS VOLCÁNICOS DE LOS SUELOS Y PALEOSUELOS ÁNDICOS DEL NORTE DE LA CORDILLERA CENTRAL COLOMBIANA

por

Flórez M. M.T.¹, R. Zapata², D. Malagón³ & R. Madriñán⁴

Resumen

Flórez M. M.T., R. Zapata, D. Malagón & R. Madriñán: Alteración química de los fragmentos de matriz y de los vidrios volcánicos de los suelos y paleosuelos ándicos del norte de la Cordillera Central colombiana. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (114): 47-66. 2006. ISSN 0370-3908.

Los diferentes componentes de las cenizas volcánicas no tienen igual susceptibilidad a meteorizarse, ello es evidente por los resultados obtenidos en esta investigación. Se tomaron fragmentos de matriz (FM), vidrios volcánicos coloreados (VVC) y vidrios volcánicos incoloros (VVI) y se sometieron a disolución durante 625 días en ácido húmico (AH), en agua acidulada (AA) y en ácido oxálico (AO). Se observó que los FM presentan mayor superficie específica, mayor superficie de reacción, mayor número de rasgos de alteración superficial y producen mayores cantidades de iones de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} , por ende, son los más susceptibles de ser meteorizados, siguen a estos los VVC y luego los VVI. Durante la experimentación (625 días), la mayor disolución se produce a un rango de pH entre 6.0-7.2; de los tres reactivos, el AH es el que más disuelve a los materiales seguido por el AA o el AO que se comportan de manera diferente, durante el primer y tercer ciclo la relación es: AH>AA>AO, en el segundo ciclo la relación es: AH>>AO>AA.

La mayoría de los valores experimentales obtenidos de la disolución se ubican dentro del campo de estabilidad de la imogolita. Al disminuir la actividad del H_4SiO_4 y el pH, se posibilita en algunos casos, la formación de gibsita y el sistema se acidifica. Cuando disminuye la actividad del H_4SiO_4 y

¹ Ingeniera Geóloga, Magíster en Geom. y Suelos, Ph. D. en Suelos. Correo electrónico: mtflorez@udea.edu.co

² Químico, Ph. D., Docente U. Nal. Medellín. Correo electrónico: rdzapata@unalmed.edu.co

³ Agrólogo Ph. D., Correo electrónico: dimas3210@yahoo.es

⁴ Físico de Suelos, Ph. D., Docente U. Nal Palmira. Correo electrónico: rmadriñan@andinet.com

aumenta la del Al^{3+} , unos pocos valores se mueven hacia los valores teóricos de la actividad de la haloisita. A medida que aumenta la actividad del H_4SiO_4 y disminuye la del Al^{3+} los valores se acercan hacia los valores teóricos de la actividad de la imogolita, mineral que presenta la menor relación de actividades, es el más estable, el que menos se disuelve y presenta menor energía libre. Los diversos reactivos tienen un 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+} . En los tres ciclos, los FM liberan iones de Al^{3+} y Si^{4+} a una velocidad mayor que la de los VVC y la velocidad de éste es mayor que la de los VVI. Las velocidades para liberar Fe^{3+} son más altas en los VVI y en los VVC que en los FM.

Palabras clave: Cenizas volcánicas, fragmentos de matriz, vidrios volcánicos, aluminio, silicio, hierro.

Abstract

The results found in this research evidence a different weathering susceptibility of three volcanic ash components in the Andean soils and paleosoils of the Colombian Central Mountain Range. The matrix fragments (FM), the colored volcanic glasses (VVC) and the colorless volcanic glasses (VVI) components were subject to solution in humic acid (AH), acid water (AA) and in oxalic acid (AO) during 625 days. At the end of this period it was found that the FM components are the most susceptible to be chemically weathered because they presented the largest specific surface and reaction surface as well as the largest number of superficial alteration features, and the largest Al^{3+} , Si^{4+} and Fe^{3+} ion quantities; they were followed by the VVC and then the VVI.

During the time of experimental dissolution (625 days), the largest dissolution takes place at a pH range of 6.0-7.2. The AH is the most powerful of the three reagents, depending on the cycle it will be followed either by the AA or the AO: during the first and third cycles the relationship is $AH > AA > AO$, in the second one is $AH \gg AO > AA$.

During the component dissolution, most of the experimental values took place in the Imogolite stability field. When the H_4SiO_4 activity and the pH were diminished, the formation of Gibbsite could occur, and the system was acidified. If the H_4SiO_4 activity diminishes and the Al^{3+} one increases, some values shifted towards the Haloisite activity theoretical values. When the activity of the H_4SiO_4 increases and the Al^{3+} diminishes, the values came closer to the Imogolite activity theoretical values; this last mineral exhibits the smallest activity relationship, therefore it is the most stable, less dissolved and with the smaller free energy. The reagents used have a particular effect on the speed of the FM, VVC and VVI dissolution rates and on the Al^{3+} , Si^{4+} and Fe^{3+} ion production. In the three cycles, the Al^{3+} and Si^{4+} ion production was higher in the FM component followed by the VVC and by the VVI. The production speed of Fe^{3+} is higher in the VVI and in the VVC than in the FM component.

Key words: Volcanic ash, matrix fragments, volcanic glass, aluminium, silicon, iron.

Introducción

“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 (ácidos y básicos), el régimen de temperatura y humedad, la pendiente y el drenaje, Figura 1.

Los vidrios volcánicos han sido considerados en su conjunto, aceptando la condición de que, aunque su calidad impone diferencias en el grado de meteorización,

los productos (materiales amorfos) tienden a ser iguales”. Pese a esta consideración, los autores de esta investigación consideran que:

“Los fragmentos de matriz, provenientes de los materiales volcánicos de la Cordillera Central colombiana son más influyentes en la formación de materiales no cristalinos ($n.SiO_2.Al_2O_3.n.H_2O^+$) ya que aportan mayores cantidades de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} que el vidrio volcánico”.

La composición química de los FM, de los VVC y de los VVI, indica que los tres materiales contienen con-

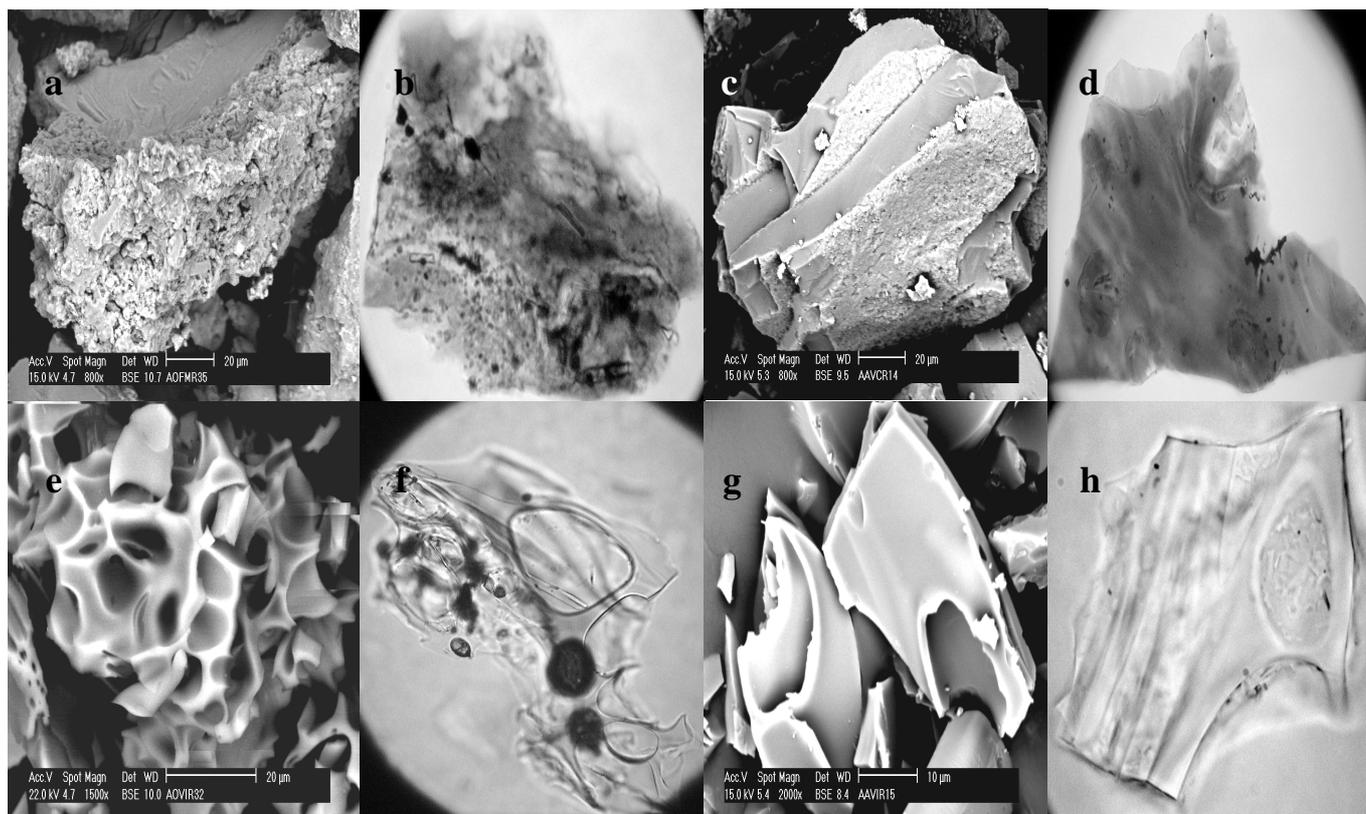


Figura 1. Materiales volcánicos en microscopía electrónica y óptica respectivamente: a y b: Fragmentos de matriz (FM) c y d: Vidrios volcánicos coloreados (VVC), e y f: Vidrios volcánicos incoloros escoriáceos (VVI) y, g y h: Vidrios volcánicos incoloros no escoriáceos (VVI).

centraciones apreciables de Si y Al, hecho que los coloca dentro del grupo de materiales aluminosilicatados. Un análisis químico inicial realizado a estos tres materiales arrojó que los VVI presentan el mayor porcentaje de Si (31.62%) y el menor porcentaje de Al (6.84%), por el contrario, los FM presentan el mayor porcentaje de Al (8.17%) y el menor porcentaje de Si (24.11%). Los VVC se ubican en la parte media tanto por el contenido de Al como por el contenido de Si (7.8% y 25.75%, respectivamente).

Los VVI contienen concentraciones apreciables de potasio (K) y sodio (Na) (3.61% y 3.42%, respectivamente) y en tal sentido, son seguidos de los FM en los contenidos de K (2.18%) y de los VVC en los contenidos de Na (3.29%). De estos tres materiales, los VVC son los que más porcentaje de hierro (Fe) (1.92%), seguidos de los FM (1.42%) y de los VVI (0.78%); los FM contienen altos porcentajes de Ca (2.18%), este elemento, en los VVC y en los VVI solo está presente en porcentajes muy inferiores al 1% (0.67% y 0.06%, respectivamente); igualmente, el Cu, Zn, Mg y Mn son reportados en concentraciones menores al 1%.

En cuanto a los contenidos de óxidos totales, éstos materiales contienen altos porcentajes de SiO_2 y Al_2O_3 , hecho que permite clasificarlos dentro del grupo de los aluminosilicatados. Las concentraciones de Al_2O_3 con respecto al SiO_2 se presentan en una relación 1 a 5 en los VVI (12.92% y 67.64%, respectivamente) y, de 1 a 3 en los FM y en los VVC (15.43%, 51.57% y 14.73%, 55.08%, respectivamente).

El Na_2O y el K_2O es relativamente bajo, las proporciones para el Na_2O son las siguientes: los VVI tienen el de mayor porcentaje (4.61%), luego están los VVC (4.43%), y por último, los FM (3.22%). Para el K_2O el mayor porcentaje lo presentan los VVI (4.60%), luego los FM (2.62%) y, por último, los VVC (2.09%). Los VVC y los FM presentan porcentajes muy cercanos de Fe_2O_3 (2.74% y 2.03%, respectivamente) y ligeramente mayores que las reportadas para los VVI (1.11). Los demás óxidos tienen porcentajes relativamente bajos, pero mayores en los FM, luego en los VVC y, por último, en los VVI.

La mayoría de las rocas magmáticas de la tierra están constituidas, en más de 90% del peso, por silicatos; en

poco porcentaje de peso pueden participar óxidos de Fe y de Ti, en menor porcentaje, se presentan fosfatos de calcio y otros materiales. En general, la composición de dichas rocas es SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe^{2+}O , Fe^{2+}O , MnO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , CO_2 , SO_3 y H_2O . En tal sentido, **Harker** (1909), distingue dos grandes grupos de rocas uno de composición netamente alcalina y otro de composición netamente subalcalina. Para **Holmes** (1921), las rocas calcoalcalinas se caracterizan porque durante todo el proceso de evolución magmática el contenido en Mg y Fe va disminuyendo progresivamente. **Fenner** (1929), dice que existen series subalcalinas en las que en los primeros momentos de evolución magmática el contenido en Fe aumenta, mientras el contenido en Mg disminuye, para después incrementar en álcalis y disminuir en Fe y Mg, denominándose serie toleítica.

En la actualidad, la clasificación de las rocas volcánicas se establece, en primer lugar, atendiendo al contenido de SiO_2 , y en este caso se divide en: Ultrabásicas: con contenidos de $\text{SiO}_2 < 45\%$, Básicas: SiO_2 45% al 52%, Intermedias: SiO_2 , 52% al 66%, Ácidas: SiO_2 66%. Sin embargo, esta clasificación es demasiado simple y tiene el inconveniente de englobar con un mismo nombre a rocas de significado petrológico y tectónico muy distinto. Para evitar esto se clasifican de acuerdo con el contenido en SiO_2 en relación al contenido de minerales alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), **Fenner** (1929). Normalmente SiO_2 es el componente dominante en las rocas mencionadas, dichos óxidos se representan en diversos diagramas con el objetivo de ubicar la roca a la que pertenecen y obtener su clasificación, uno de estos diagramas de las rocas volcánicas que se basa en criterios químicos es el de **Le Maitre** (1984), en el cual se expresa la suma del $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ en la ordenada versus el contenido en SiO_2 en la abscisa, permite establecer las categorías principales y diferenciar las rocas volcánicas de sodio ($\text{Na}_2\text{O} - 1,5 > \text{K}_2\text{O}$) y rocas volcánicas de potasio ($\text{Na}_2\text{O} - 1,5 < \text{K}_2\text{O}$). De acuerdo con esta clasificación todas las rocas volcánicas con menos de 1,5% de elementos alcalinos pertenecen a las rocas volcánicas de potasio. Teniendo como referente esta clasificación se ubican los valores de óxidos totales obtenidos experimentalmente para clasificar los materiales de interés. La suma de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ versus SiO_2 , en los VVI fue de 8.96% y 67.64%, respectivamente, lo que permite ubicarlos dentro del campo de los traqui-dacíticos, muy cercano al campo riolítico, muy ácidos tal como se puede observar en la Figura 2. En los VVC la suma de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ es igual a 6.52% y el SiO_2 de 55.08%, lo que permite ubicarlos dentro del campo de los basaltos traqui-andesíticos. En los FM, la suma de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ es de 5.84% y el SiO_2 de 51.57%, permitiendo ubicarlos como traqui-basaltos, los materia-

les tienen contenidos de sílice superiores al 50%, lo que hace que sean considerados desde todo punto de vista como rocas intermedias a ácidas, clasificación que concuerda con los índices de refracción medidos en los VVI y en los VVC por **Flórez** (2001), como VVI riolíticos con índices de refracción entre 1.48 y 1.51 y como VVC andesíticos con índice de refracción entre 1.51 y 1.53. Los contenidos de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ para los tres materiales mayores del 5% les da un ubicación preferente en el diagrama. La composición del VVC es muy cercana a la composición de los FM y la composición de estos dos se aleja bastante de la del VVI.

Materiales y métodos

La solubilidad de los FM, de los VVC y de los VVI, se evalúa a través de la medida de dos variables maestras: pH y conductividad eléctrica y tres variables de control: aluminio (Al), silicio (Si) y hierro (Fe) que se constituyen en las variables respuestas. Para ello se modeló un diseño experimental completamente al azar de efectos fijos y de arreglo factorial 3^2 .

Previamente se requirió montar un experimento prueba de disolución con reemplazos, con los tres materiales (FM, VVI y VVC) y los tres reactivos (AH, AA y AO), durante 30 días, con el objetivo de observar diariamente el comportamiento del pH y de la (CE) y 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 11; la segunda, con una pendiente del 30%, definida con los datos tomados entre el día 12 y 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, en este caso muestreos cada cinco días, para la segunda zona, un muestreo menor, cada 10 días y, para la menos pendiente el menor número de muestreo, cada 15 días. Estos muestreos se relacionaron con dos aspectos importantes, el primero tenía que ver con la periodicidad de las lluvias en el trópico, con lo cual se quiso simular el efecto de la lluvia bajo tres escenarios: 1) una lluvia intensa y abundante en un periodo de máxima precipitación (lluvias con igual intensidad y fre-

cuencia durante el invierno simulado por muestreos cada cinco días). El segundo tuvo que ver con la residencia en el suelos de un catión o de un anión producido por la meteorización in situ de los minerales del suelo y bajo lavado permanente (los muestreos indican máximos y mínimos de precipitación y su influencia sobre el lavado de los nutrientes del suelo) la permanencia de un fertilizante, por ejemplo, en el suelo sometido a lavado El muestreo del experimento completo se realizó durante 625 días, definidos así:

El primer ciclo: Tuvo una duración de 225 días, en él se muestreo cada 5 días, obteniendo 45 muestras. *El segundo ciclo:* Para este ciclo la duración fue de 220 días, en él se muestreo cada 10 días, obteniéndose 22 muestras. *El tercer ciclo:* Fue de 180 días, en él se muestreó cada 15 días, obteniendo 12 muestras. La idea de utilizar diferentes días de muestreo (5, 10 y 15) obedece al interés de determinar el efecto de disolución en el tiempo y asegurar que el sistema siempre esté en desequilibrio como; se utilizaron soluciones no amortiguadas de pH, se buscaba que los protones no fueran el reactivo límite para asegurar la presencia de suficiente acidez y de 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 del volcán Cerro Bravo en el norte del departamento de Caldas y 100 kilos de una ignimbrita de la Formación Combia, al suroeste del departamento de Antioquia. Los VVC obtenidos de la ignimbrita, representan una fusión de piroclastos, que es lo que se obtendría si se cogiesen todos los componentes de un piroclasto y se fundiese (fiame: fusión de un volumen de piroclastos que luego se enfrían rápidamente). Los VVI obtenidos de la pumita representan la escoria de una lava; 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 (aunque esto es prácticamente inevitable); tales procesos dejan marcas de alteración que pueden ocasionar confusión sobre el efecto de los reactivos (AH, AA y AO) en estos minerales dificultando 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 ignimbítica fueron sometidas a un baño de limpieza con agua y un detergente líquido a fin de eliminar óxidos superficiales, suciedad y materiales extraños adheridos, después nue-

vamente 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) encontrada en los suelos.

Los 350 g de material molido de cada una de las rocas se llevaron al Isodinámico (separador magnético) donde se obtuvieron dos fracciones: 1) una “pesada” que se descartó por contener, en mayor proporción, ferromagnesianos, zircones y magnetitas y no ser de interés para esta investigación y, 2) una fracción “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 empleo el método densimétrico a través de un embudo de separación utilizando bromoetano ($G=2.46$) y bromoformo ($G=2.44$). Después de estos tratamientos, de 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 recuento 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) en una concentración 0.03 mN con su respectivo blanco a una concentración 0.003mM. Acido Oxálico (AO) a una concentración de 0.33mM llevado con HCl a un pH de 5.0, para evaluar el efecto de un quelato bidentado. El blanco es agua. El Acido 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 mediante la medición del efecto que los reactivos ejercen sobre los materiales (FM, VVC y VVI), a través de dos procedimientos: 1) midiendo los cambios en cantidades totales de elementos antes y después de los tratamientos y 2) 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 someterlos a agitación permanente con el objeto de que no se produzcan películas o recubrimientos en las interfase del mineral y la solución, impidiendo que este se disuelva; en esta disolución se muestrea periódicamente (cada 5, 10 ó 15 días) y se hace

reposición de la solución para mantener un volumen constante. El procedimiento se realiza de la siguiente forma:

- 1) En sendos erlenmeyer de nalgene, previamente rotulados, se colocan 10 g de mineral (FM, VVI y VVC) y se le adiciona 200 ml de solución (AH, AA, AO y el blanco);
- 2) Estos erlenmeyer con los materiales sumergidos en las soluciones y sus respectivos blancos, se colocan sobre una mesa agitadora a 100 rpm, a fin de garantizar la agitación permanente;
- 3) Cada vez que se realiza un muestreo de los erlenmeyer se extraen 100 ml de solución y se vacían a un envase de plástico debidamente rotulado. En esta alícuota se analiza once variables: CE, pH, Al, Si, Fe, Ca, K, Mg, bicarbonatos, cloruros y sulfatos. Al erlenmeyer, se le agregan, 100 ml de la respectiva solución para reponer los 100 ml extraídos y mantener el volumen inicial constante (200 ml), se tapa y se coloca nuevamente en la plancha agitadora hasta el siguiente muestreo y; 4) La solución extraída se lleva al laboratorio para determinar bicarbonatos, cloruros, sulfatos, Ca, Mg, K, las variables maestras: pH y CE y las variables de control: Al, Si y Fe.

El experimento realizado de esta forma crea una independencia en todas las medidas, el valor que se obtiene en cada muestreo es único porque al sacar 100 ml de solución y agregar 100 ml de solución fresca se crean nuevas condiciones, constituyéndose cada muestreo como un experimento particular. Cada muestreo plantea un equilibrio por sí mismo. No hay dependencia de un muestreo con respecto al anterior o al siguiente. Cada vez que se agrega reactivo el sistema vuelve a comenzar un nuevo estado de equilibrio. Cada perturbación puede ser entendida 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 expresan en ppm, luego, éstas se transforman a moles/l. Con estos datos se construyen las diversas matrices para el tratamiento químico, de ellas, se conserva una matriz con todos los cálculos y otra, con los valores de molaridad. Las concentraciones de cada una de las soluciones muestreadas se utilizan 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 calculan las ecuaciones para hacer los diagramas de predominancia, relación de actividades y logPAI.

Las **cinéticas de disolución** se calculan para cada uno de los órdenes de la manera siguiente: para el orden cero, se representó en gráfico la concentración versus el tiempo, C vs. T, para la de orden 1, el logaritmo natural de la concentración versus el tiempo, $\ln C$ vs T; para la de orden 2, se hizo el gráfico del inverso de la concentración versus el tiempo, $1/C$ vs T, de ellas se selecciona la que mayor "r" presente y se elige como la ecuación de velocidad. De las ecuaciones determinadas se obtiene la constante de velocidad (K), la concentración inicial (Co) y el tiempo de vida media ($T^{1/2}$).

Finalmente, se realiza 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, con lo que se obtienen la anava y sus respectivas pruebas.

Resultados y discusión

Los tres materiales FM, VVC y VVI, durante los tres ciclos de disolución bajo el efecto de los reactivos y con los blancos, presentan diferencias significativas de los promedios de la CE en un intervalo de confianza del 95%, Tabla 1, excepto en los VVC con AA y con AO en donde no hay diferencias en los promedios de la CE en el primer y tercer ciclo bajo el efecto de los reactivos; con el blanco, no hay diferencias significativas en el primer y tercer ciclo en los VVI con AA y en los VVC en el primer y segundo ciclo con AO. Bajo el efecto de los reactivos, éstos y sus interacciones tienen un efecto significativo sobre la CE, a un intervalo de confianza del 95%, los materiales no. Con los blancos, éstos tienen un efecto altamente significativo sobre la CE, en un intervalo de confianza del 99%, los materiales y las interacciones no, en un intervalo de confianza del 95%.

Para los tres reactivos, durante los tres ciclos de disolución el pH se incrementa para los tres materiales (con respecto al valor inicial de partida pH=5.0) y dentro de cada ciclo, indicando un consumo de H^+ . En cada ciclo, los FM, los VVI y los VVC presentan comportamientos variables, aumento o disminución, dependiendo del reactivo y del ciclo, aunque los valores son relativamente cercanos. Los tres materiales, en los tres ciclos y con los tres reactivos presentan diferencias significativas en los valores promedios de pH en un intervalo de confianza del 95%. Los valores de pH entre 6.2 y 7.2 son los que en promedio, permiten una mayor disolución de los iones

Al, Fe y Si, y el AH es el reactivo que más se ajusta a estos valores de pH en los tres ciclos de disolución. Los valores más bajos en la concentración de estos iones se presentan con AO en el primer y tercer ciclo y AA en el segundo. Bajo el efecto de los reactivos, los materiales (los FM, los VVC o los VVI), los reactivos (AH, AA o AO) y sus interacciones son altamente significativos sobre el pH, en un intervalo de confianza del 99%, Tabla 1. En los blancos, los materiales y las interacciones son altamente significativos en un intervalo de confianza del 95%.

Bajo el efecto de los reactivos en los tres ciclos y en los tres materiales, los valores de la concentración de los iones Al, Si y Fe, son más altos que los registrados con los blancos, Figura 2. Los valores más altos con los reactivos se observan con AH en los tres ciclos, este 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 tienen un efecto altamente significativo sobre el Al, en un intervalo de confianza del 99%. Con los blancos, los materiales tienen un efecto altamente significativo sobre el Al, los reactivos, no así las interacciones en un intervalo de confianza del 95%, Tabla 1.

De los tres iones de interés, Si es el que tiene los valores más altos y generalmente provienen de los FM y de los VVC (Figura 2) con diferencias poco significativas entre estos pero, altamente significativas con respecto a los VVI. Bajo el efecto de los reactivos, los materiales tienen un efecto altamente significativo sobre el Si, en un intervalo de confianza del 99%, Tabla 1, los reactivos tienen un efecto significativo y las interacciones no, en un intervalo de confianza del 95%, Tabla 1. Con los blancos, los materiales tienen un efecto significativo sobre el Si, los reactivos (blancos) y las interacciones no, en un intervalo de confianza del 95%, Tabla 1.

El Fe presenta los valores más bajos, Figura 2, y muestra diferencias altamente significativas, al igual que el Al. Bajo la acción de los reactivos tanto estos como los materiales tienen un efecto altamente significativo sobre el Fe en un intervalo de confianza del 99%, no así las interacciones, ni en un intervalo de confianza del 99 y del 95%, Tabla 1. Con los blancos, los materiales, los reactivos y las interacciones no tienen un efecto significativo sobre el Fe, en un intervalo de confianza del 95%, Tabla 1.

Tabla 1. Masa total disuelta en mg de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} , extraídos de los FM, de los VVC y de los VVI con los tres reactivos (AH, AA y AO), durante los tres ciclos de disolución

Masa Total de los iones Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} en mg							
Reactivo	Material	Bajo 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
	VVC	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
	VVC	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
	VVC	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

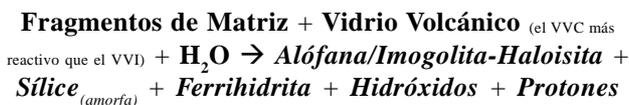
* El análisis se efectúa para cada reactivo y dentro de éste, se comparan los tres materiales, en ellos, valores seguidos por una letra igual no representan diferencias significativas en un intervalo de confianza del 95% y valores seguidos por una letra diferente representan diferencias significativas en un intervalo de confianza del 95%. Aquí se utilizan 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 elegidos.

El poder de disolución de los tres reactivos es el siguiente: Bajo el efecto de éstos, en el primer ciclo: AH>AA>AO, en el segundo ciclo: AH>AO>AA y, en el tercer ciclo: AH>AA>AO; sin el efecto de éstos la relación es la siguiente: AA>AH>AO en el primer ciclo, AO>AA>AH en el segundo ciclo y AO>AA>AH en el tercer ciclo. Con los blancos el comportamiento es el siguiente: AO es el que más extrae Al, Si y Fe, le sigue AA y AH. En general, se extraen más iones de Al, Si y Fe de los FM y de los VVC. Los VVI son los materiales de los que menos se extraen estos iones; solo en el tercer ciclo con AA extrajo más Al y en el tercer ciclo con AA y AO extrajo concentraciones de Fe similares a las obtenidas de los FM y de los VVC.

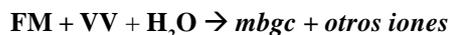
La velocidad de disolución de los materiales es la siguiente: FM>VVC>VVI. El AH es el reactivo más eficiente en la extracción de Al, Si y Fe en los tres materiales y en los tres ciclos, según la siguiente relación: FM>VVI>VVC; el AA le sigue en eficiencia solo en el segundo y tercer ciclos y AO lo hace en el segundo ciclo. Con AA y AO se cumple la siguiente relación: FM>VVC>VVI. La extracción de Si no tiene un patrón de disolución definido, en el primer ciclo se extrae más Si con AA, en el segundo ciclo con AO y en el tercero con AH, pero siempre se cumple la relación: FM>VVC>VVI, solo en el tercer ciclo con

AO la relación se invierte de la siguiente forma: FM>VVI>VVC. El Fe se extrae más en todos los tres ciclos del AH, luego del AO y por último del AA, con AH se da la siguiente relación: FM>VVC>VVI, del AO la relación es: VVI>FM>VVC y del AA: FM>VVC>VVI.

De acuerdo con lo anterior el modelo de reacción propuesto para los FM y los VV en los tres medios: AH, AA y AO es el siguiente:



simplificando:



Este modelo de reacción es una aproximación a la reactividad de los componentes primarios de las cenizas volcánicas; no obstante, considera los principales procesos observados experimentalmente: alteración física y química de los FM, los VVC, los VVI y el incremento de la concentración de Al³⁺, Si⁴⁺ y Fe³⁺.

Las reacciones de disolución de los FM y de los VV son reacciones irreversibles en condiciones ácidas cerca-

nas a la neutralidad. La extensión del proceso desde las condiciones iniciales de desequilibrio hasta el estado final se evalúa en función del tiempo que está a su vez, relacionado con el grado de avance de la reacción; en este caso, en función de la cantidad de moles disueltos del material de partida.

El análisis termodinámico del sistema formado por los FM, los VVC y los VVI en AH, AO y AA, predice que la reacción de transformación de éstos materiales en mbgc, es posible en las condiciones experimentales dadas. Sin embargo, la espontaneidad del proceso no significa que suceda con una velocidad apreciable. En los sistemas experimentales de esta investigación se mantiene el volumen constante, entonces la variación de la cantidad de los reactivos corresponde a la variación de la concentración de los mismos reactivos.

En los tres ciclos de disolución predominan las reacciones de primer orden, indicando una dependencia de la concentración. Con los blancos, predominan las reacciones de orden cero, indicando la no dependencia de la concentración y reacciones catalíticas. Las velocidades de reacción son más altas en el primer ciclo y van disminuyendo en el segundo y tercer ciclo. Las velocidades de reacción son más bajas que las señaladas con el efecto del reactivo pero, en este caso, contrariamente a lo observado con el efecto del reactivo, la velocidad de la reacción es baja en el primer ciclo, disminuye notoriamente en el segundo ciclo hasta una pseudo estabilización y luego, se incrementan levemente en el tercer ciclo y empieza a manifestarse una dependencia clara de la concentración, aparecen reacciones de orden 1 y 2 y muy pocas de orden cero.

Los diversos reactivos tienen un efecto particular sobre las constantes de velocidad de disolución de los FM, los VVC y los VVI y en la producción de los iones Al³⁺, Si⁴⁺ y Fe³⁺, no siempre es la misma. En los tres ciclos, los FM liberan iones de Al³⁺ y Si⁴⁺ a una velocidad mayor que la de los VVC y la velocidad de éste es mayor que la de los VVI. Las velocidades para liberar Fe³⁺ son más altas en los VVI y en los VVC que en los FM.

Bajo el efecto de los reactivos se requiere 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 aumenta en la medida que transcurren 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 es la siguiente: AH>AO>>AA. Sin el efecto de los tres reactivos, pasa lo contrario, el tiempo de vida media para extraer la mitad de la concentración de Al, Si o Fe, disminuye a

medida que aumenta el ciclo de disolución; en la mayoría de los casos solo se registra para el tercer ciclo, pero la relación es la misma que se planteó con los reactivos. Esta apreciación solo se realiza con respecto de los valores de tiempo señalados para el mismo ciclo bajo el efecto de los reactivos, que es prácticamente, con la única que puede compararse. Con los blancos, se requiere de menos tiempo para extraer Al, Si y Fe, lo que indica que el reactivo se agota más fácilmente, no permanece en la solución y por ende es menos efectivo.

La reacción de disolución de los FM y de los VV son irreversibles en condiciones ácidas cercanas a la neutralidad. La extensión del proceso desde las condiciones iniciales de desequilibrio hasta el estado final se evalúa 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 la Tabla 1, se presentan los resultados de las masas totales para el Al, el Si y el Fe en miligramos, a partir de los FM, los VVC y los VVI por la disolución en AH, AO y AA. Algunas observaciones realizadas a partir de esta tabla, son las siguientes:

En el primer ciclo, la mayor disolución de los tres materiales se produce con AH, luego con AA y por último, con AO; 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 sigue siendo el reactivo que más disuelve los materiales pero seguido del AO; se conserva la relación de alteración. *En el tercer ciclo*, vuelve y se invierte la relación en cuanto al efecto de disolución. AH es el que más disuelve pero, en este caso, es seguido nuevamente de AA y la relación de alteración se mantiene igual. Con los blancos, el del AH tiene un efecto muy bajo mientras que el del AA (agua) y el del AO, alternan su efecto en los dos primeros ciclos, y en el tercer ciclo su reactividad es muy similar y casi se igualan. Bajo el efecto de los reactivos hay diferencias significativas entre las medias de los tratamientos para el Al y el Si, principalmente con AH; con AA y AO son menos frecuentes las diferencias entre las medias.

El Fe es la variable que menos diferencias tiene entre las medias, tanto como con los blancos; hay mayores diferencias en el primer ciclo y paulatinamente disminuyen en el segundo y en el tercer ciclo. Durante los tres ciclos la mayor extracción de iones de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} se obtuvo de los FM (en un 72%), seguida de los VVC (en un 23%) y, de los VVI (en un 5%).

Los VVI son los materiales menos solubles pero, en la medida en que aumenta el tiempo de disolución van siendo más reactivos. El AH es el reactivo que más extrae Al, luego lo hace el AO y por último, el AA. El Si se extrae más con AH, luego con AA y por último, con AO, y el Fe se extrae más con el AH, luego con el AO y por último con el AA. Con los blancos, el comportamiento es el siguiente: AO es el que más extrae Al, Si y Fe, le sigue AA y por último AH.

Los diferentes componentes de las cenizas volcánicas no tienen igual susceptibilidad a meteorizarse, ello lo muestran los resultados obtenidos acá con tres de estos componentes, FM, VVC y VVI, los cuales, después de haber estado sometidos a disolución durante casi dos años en AH, en AA y en AO, permite mostrar que, de ellos los FM son los que presentan mayor superficie específica, mayor superficie de reacción, mayor número de rasgos de alteración superficial y son los que producen mayores cantidades de iones de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} , por ende, son los más susceptibles de ser meteorizados; siguen a estos los VVC y luego los VVI.

Algunas 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, a las cuales, se les atribuye como precursores los VV; algunas de estas investigaciones han sido realizadas, entre otros, por **Fieldes** (1955), **Swindale** (1965), **Besoain** (1969), **Yamada & Shoji** (1983), **Shoji et al.**, (1993), quienes aseguran que el vidrio volcánico tiene más baja resistencia a la meteorización que los fenocristales y una 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). Como bien se sabe para la formación de los mbgc se requieren cantidades relativas de Al y Si pero, estas no solo 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, como se expresó atrás, los FM aportan cantidades altas de estos iones, mayores que las aportadas por los VV, entonces podría afirmarse que quien aporta más contribuye más a la neoformación, en este caso a la de los mbgc y, bajo esta condición, los FM serían los materiales más susceptibles de formar dichos componentes.

En investigaciones anteriores sobre suelos derivados de ceniza volcánica realizadas por **Flórez & Parra** (1997, 2000, 2004), conjuntamente con el Grupo de Génesis de

Suelos Andicos de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, 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 AP, en los estudios mineralógicos se pudo observar que los VVI de estos suelos no presentan signos de alteración, solo algunos rasgos visibles en microscopia óptica, según lo comentó Parra* ...“estos vidrios parecen haber caído hoy”... . Posteriormente, en el trabajo realizado por Flórez (2000), donde se trabaja detalladamente con los pedocomponentes de los suelos y paleosuelos ándicos, entre ellos, los FM y los VVI, se comprueba y reafirma esta observación señalando que los fenocristales y los FM que acompañaban a los VVI si presentan huellas de alteración, en algunos casos bastante avanzadas, los VVI no las tienen. Dichos suelos se encuentran en condiciones ambientales caracterizadas por la alta precipitación, buen drenaje, adecuada lixiviación y abundante carbón orgánico, además de estar ubicados topográficamente en relieves adecuados y muestran en todos sus componentes los diversos procesos pedogénéticos ocurridos durante su evolución.

Como consecuencia de lo anterior, los VV si se alteran, pero no a la velocidad que lo hacen los demás componentes de las cenizas; sin embargo, como al momento de evaluar la mineralogía en un Andisol, lo que se ve son los VV, a ellos, se les atribuye la formación de los mbgc. Los FM no se diferencian en estos estudios porque su reactividad es tal alta que prácticamente desaparecen en las primeras etapas de formación del Andisol, o por que 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 obtenidos permiten comprobar que de los tres materiales son los FM los que más fácilmente se disuelven y, por lo tanto, los que más aportan 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 que los vidrios incoloros. La diferencia de disolución entre los tres materiales es 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 hecho de que sean más reactivos los FM que los VVI obedece, parcialmente, a que son sólidos altamente inestables desde el punto de vista molecular y al hacer parte del sistema magmático que fue rápidamente

enfriado, 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 heterogéneas y muy inestable, que permite la desestabilización de la estructura molecular del FM y facilita la alteración; los bordes de éstos y las superficies de los FM, altamente inestables, rugosas y muy reactivas, favorecen fuertemente la disolución de los FM. En los VV, sobre todo en los VVI, a pesar de que también son sólidos amorfos e inestables, no se presentan estos microlitos, las superficies son lisas y la meteorización es producida más por un lavado superficial y arrastre que por corrosión como ocurre en los FM.

Las evidencias más contundentes 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 de los FM, los VVC y los VVI, ocurrida por la disolución experimental durante 15000 horas y con base en el estado inicial de referencia, se observa que en la medida en que transcurre el tiempo, los tres reactivos, actuando independientemente sobre los materiales, van teniendo un efecto muy agresivo sobre las superficies, formas y bordes de estos; 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 evidencian mayores marcas o rasgos de alteración; los VVC son los más afectados y en los VVI solo se manifiestan a partir del segundo ciclo y son, por lo general, leves, comparadas con las observadas en los FM y en los VVI.

2. Incremento del área superficial específica: En cuanto a la evolución del área superficial y con base en el área inicial medida en los tres materiales esta ha aumentado notoriamente durante los tres ciclos de disolución. El área superficial inicial, medida en los FM fue de $22.6225 \pm 0.622 \text{ m}^2/\text{g}$, en los VVC de $14.1725 \pm 0.2693 \text{ m}^2/\text{g}$ y en los VVI de $1.6741 \pm 0.3261 \text{ m}^2/\text{g}$. Teniendo en cuenta estos datos, de entrada puede verse que son los FM los de ma-

* Parra S. LN (1990). Grupo de Investigación en Génesis de Andisoles, UNAL, Medellín.

yor área inicial y por ende los de mayor superficie de reacción (mayor reactividad), de los VV, los VVI son los de menor área inicial, menor superficie de reacción; por tanto son menos reactivos.

3. Solubilidad de los materiales: En esta investigación se encontró que un 90% de los datos obtenidos experimentalmente de los FM, de los VVC y de los VVI, durante los tres ciclos de disolución, bajo el efecto de los tres reactivos y con sus respectivos blancos, se localizan dentro del campo de estabilidad de la imogolita en valores de pH entre 6.0-7.0, con los reactivos y, entre 5.7-7.0, con los blancos; y en valores de la actividad del H_4SiO_4 entre $10^{-3.2}$ y $10^{-4.8}$, para ambos casos, valores que están muy cercanos a los teóricos. Un 7% de los datos se localiza en el campo de estabilidad de la haloisita cuando el pH disminuye y la actividad del H_4SiO_4 aumenta y, un 3% lo hace 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 dadas las condiciones para que se forme imogolita (alofana-imogolita).

Los datos experimentales de esta investigación (Figura 3), se acercan bastante a los valores de la actividad del H_4SiO_4 de la imogolita. En los FM, los VVC y los VVI, bajo el efecto de los reactivos, cuando disminuye la actividad del H_4SiO_4 y aumenta la del Al^{3+} , los valores se mueven hacia los valores teóricos de la actividad de la haloisita. A medida que aumenta la actividad del H_4SiO_4 y disminuye la del Al^{3+} , los valores se acercan hacia los valores teóricos de la actividad de la imogolita como ocurre en un 85% de los datos obtenidos experimentalmente, lo que reafirma lo dicho 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 de 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 da 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 y de los VVI; esto permite establecer la siguiente relación: $FM > VVC > VVI$. De los tres reactivos, el AH es el que más disuelve los materiales siendo seguido por el AA o el AO que se comportan de manera diferente; durante el primer y tercer ciclo la relación es: $AH > AA > AO$; en el segundo ciclo la relación es: $AH >> AO > AA$. En los blancos se mantiene la misma relación para los materiales pero los reactivos se comportan de forma diferente; en el primer ciclo el blanco del AA (agua) es el reactivo que más disuelve y es seguido de AH

y del AO y la relación se establece así: $AA > AH > AO$; en el segundo y tercero el AO es el reactivo que más disuelve y es seguido del AA; el AH es el reactivo que menos disuelve y para los dos ciclos se cumple la relación: $AO > AA > AH$.

De acuerdo con la Tabla 1, y bajo el efecto de los reactivos, las concentraciones más altas de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} se obtuvieron de los FM en el primer y segundo ciclos con los tres reactivos; estos valores en todos los casos estaban seguidos de los valores señalados para los VVC y estos a su vez seguidos de los de los VVI. En el tercer ciclo, las concentraciones más altas corresponden a 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 Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} 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 son relevados por los VVC y al igual que bajo el efecto de los reactivos, los VVI son los que menos disuelven estos iones. En todos los ciclos se cumple que hay diferencias significativas en las concentraciones totales de los iones Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} entre los tres materiales y con los tres reactivos en un intervalo de confianza del 95%, Tabla 1. Las concentraciones de estos iones disminuyen con el tiempo de disolución, tanto bajo el efecto de los reactivos como con sus blancos, lo que podría indicar que: 1) los materiales se han ido agotando y ha disminuido su capacidad de disolución, 2) las especies químicas nuevas hayan sobresaturado el sistema e impidan que los materiales se disuelvan, 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 su disolución, 5) el espaciado en el muestreo retarda la reactivación del sistema y, 6) pueden estar primando las reacciones de complejación y han disminuido las de hidrólisis.

Durante los tres ciclos la mayor extracción de iones de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} se obtuvo de los FM (en un 72%), seguida de los VVC (en un 23%) y de los vidrios incoloros (en un 5%). Los vidrios incoloros son los materiales menos solubles pero, en la medida en que aumenta el tiempo de disolución van siendo más reactivos. El AH es el reactivo que más extrae Al, luego lo hace el AO y por último, el AA. El Si se extrae más con AH, luego con AA y por último, con AO y, el Fe se extrae más con el AH, luego con el AO y por último con el AA.

Se extraen más iones de Al, Si y Fe de los FM y de los VVC. Los VVI son los materiales de los que menos se extraen estos iones; solo en el tercer ciclo con AA se extrajeron más Al y en el tercer ciclo con AA y AO se extrajeron canti-

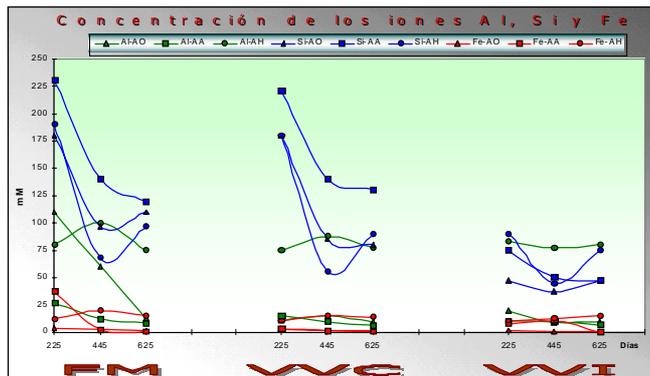


Figura 2. Concentración de los iones Al, Si y Fe extraídos de los FM, los VVC y los VVI a los 225, 445 y 625 días bajo el efecto de los AH, el AA y el AO.

dades similares de Fe a las obtenidas de los FM y de los VVC. Comparando estos resultados con los señalados en investigaciones similares como las realizadas por Besoain (1969), quien indica que a medida que aumenta el tiempo de disolución se incrementan al doble los iones disueltos principalmente de Al, Si y Fe, en esta investigación se encontró, que con el tiempo se disminuyen las concentraciones de estos iones, en el primer ciclo, cuando el sistema estuvo muy activado por la frecuencia 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 se disminuyó casi a una tercera parte. Cuando el sistema se reactiva con

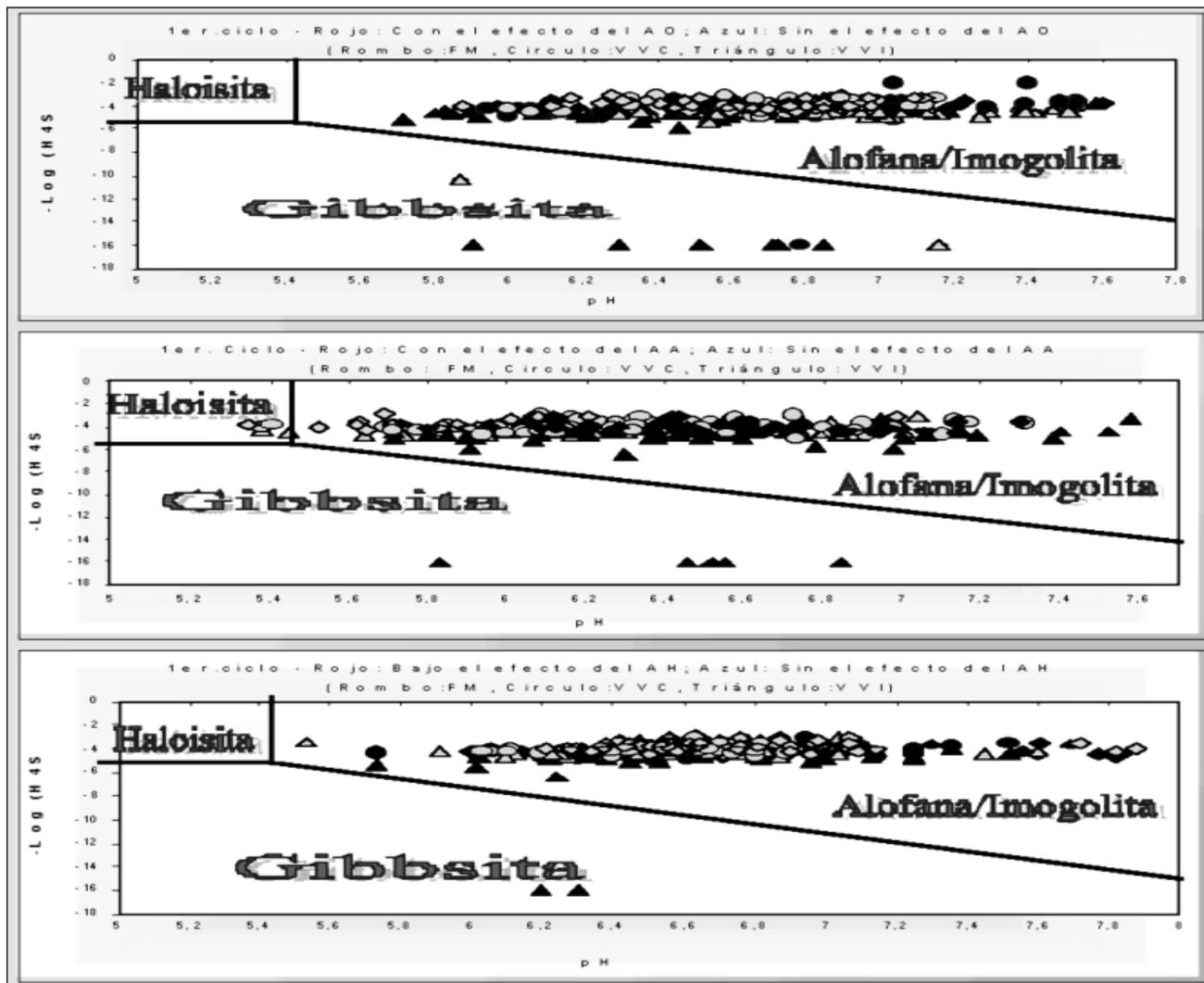


Figura 3. Diagramas de estabilidad de las actividades de los logaritmos del ácido silícico obtenidos durante la disolución en el primer ciclo (225 días) de los FM, los VVC y los VVI en AA, AH y AO.

entradas y salidas periódicas puede garantizarse una alta disolución de los materiales, como ocurrió en la CE medida en los tres materiales, bajo y sin el efecto de los reactivos, donde el comportamiento general demostró un sistema muy activo en el primer ciclo, un sistema atenuado en el segundo ciclo y un sistema atenuado al principio del tercer ciclo y ligeramente activado al final de este.

Bajo 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, son contundentes y acertados en cuanto a que de estos tres materiales son los FM los que responden mejor y más fácilmente a la disolución, y por ende estarán en mayor capacidad de producir mbgc.

4. La Cinética: Los diversos reactivos tienen un efecto particular sobre las constantes de velocidad 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 es la misma. En los tres ciclos, los FM liberan iones de Al^{3+} y Si^{4+} a una velocidad mayor que la de los VVC y la velocidad de éstos es mayor que la de los VVI. Las velocidades para liberar Fe^{3+} son más altas en los VVI y en los VVC que en los FM.

De acuerdo con Zapata (2002), quien 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 sus 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, producto de la meteorización, también son disminuidas; esto conlleva a la transformación de fases sólidas metaestables pobremente ordenadas a formas más estables de minerales cristalinos. En contra con la afirmación de este investigador, las tasas de disolución del VV, principalmente del VVI, son relativamente bajas y las cinéticas extremadamente lentas, y por lo general, en los VV las soluciones se encuentran insaturadas impidiendo que las fases metaestables evolucionen a formas más ordenadas.

En ninguna de las reacciones experimentales realizadas los sistemas alcanzan el equilibrio, ya que las reacciones

son energéticamente desfavorables y muy lentas; además, son sistemas abiertos en los cuales entra y sale energía constantemente, hecho que impide la precipitación. Los procesos de disolución de los FM, los VVC y los VVI, están gobernadas durante el primer ciclo por reacciones de primer orden, y de segundo orden en el segundo y tercer ciclos, lo que implica que no dependen de la concentración o que están gobernadas por procesos de difusión.

Como se pudo observar, los FM influyen más en la formación de materiales no cristalinos ($n.SiO_2Al_2O_3.n.H_2O^+$) ya que aportan mayores cantidades de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} , que el VV; esto trae varias implicaciones; visibles desde los puntos de vista: 1) mineralógico y 2) genético.

1) Implicaciones mineralógicas

Las implicaciones mineralógicas están orientadas a considerar a los FM como un componente particular de las cenizas volcánicas, de acuerdo con lo que Flórez (2000), define 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 ácidos los FM se presenten acorazados, no los excluye de ser considerados como uno de los componentes más importantes. Es posible que en investigaciones previas hayan sido considerados como agregados vítreos y en este caso se deberá revisar los estudios mineralógicos realizados en los casos en los que dicha apreciación haya sido tenida en cuenta para detallar estudios taxonómicos a nivel de familia.

Las razones por las cuales los fragmentos de matriz (FM) no fueron diferenciados anteriormente obedece, posiblemente, a que en los suelos derivados de cenizas volcánicas y con buen desarrollo, éstos materiales se encuentran acorazados por óxidos e hidróxidos principalmente de Fe y Mn (los FM una vez caen al suelo empiezan su proceso de alteración en la cual aportan iones al suelo, principalmente de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} pero, llega un momento en el cual esta producción es más alta que la que el sistema suelo puede asimilar; entonces empiezan a redepositarse en las superficies del fragmento hasta acorazarlo, haciéndolo inactivo e impidiendo su clasificación.

Conocer la composición de las cenizas volcánicas es crucial en la génesis de los Andisoles porque a través de ella se pueden diferenciar las dinámicas de alteración de los constituyentes y establecer cuales 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 han comprobado su reactividad y su protagonismo en la formación de mbgc, resulta difícil ignorarlo. El experimento planeado en tres ciclos, con diferencias en el tiempo de muestreo, pretende estudiar la reactividad de los FM, los VVC y los VVI mediante la acción de tres reactivos AA, AH y AO. Con el objeto de explicar en forma más amplia el efecto de estos reactivos sobre la disolución de los FM, los VVC y los VVI, se compara la meteorización experimental con la que se presentaría en un suelo derivado de cenizas volcánicas, a partir de un tiempo cero (t_0) de la siguiente forma:

En la meteorización experimental se colocan 10 g de material (FM, VVC o VVI) en 200 ml de reactivo (AH, AA o AO); luego de someterlos a agitación permanente durante "5, 10 o 15 días", se extraen 100 ml para determinaciones químicas; a los 100 ml que quedan con el material se les agregan 100 ml de reactante fresco, hasta completar el volumen inicial de 200 ml de solución. El valor que se obtiene en cada muestreo no depende de los valores que anteceden o de los que se siguen las muestras independientes (en termodinámica lo que interesa es el estado inicial y el estado final; en cinética lo que interesa es el tiempo y la velocidad a la que ocurren las reacciones). Cada muestreo es una intervención de doble vía con una salida y una entrada; la salida representa una sustracción de la mitad del volumen total y de algunos de los productos de meteorización del sistema; la entrada simula, por ejemplo, el fenómeno de lluvia sobre el suelo; en este caso, una lluvia de composición, periodicidad y cantidad constante. El sistema responde a esta intervención convirtiéndola en un pulso periódico que se manifiesta como una señal visible en las diversas variables; para cada intervención periódica hay una respuesta periódica que se observa como una señal. En este caso la meteorización de los FM, los VVC o la de los VVI se mide a través de la solubilidad del Al, del Si y del Fe, del área superficial específica, de la alteración superficial de los materiales y de la medida del pH y la CE que proporcionan las condiciones ambientales o indican del ambiente en el cual se produce esta meteorización.

Para el caso de un suelo derivado de la ceniza volcánica en un tiempo cero, la meteorización de los FM y los VV estaría ayudada por varias condiciones como son: 1) alta precipitación, 2) buen drenaje que asegure un buen lavado, 3) alto contenido de materia orgánica y, 4) un relieve adecuado. Bajo estas condiciones los materiales comien-

zan a meteorizarse; en este caso el AA podría asimilarse a los aportes de lluvia, el AH podría asimilarse a los aportes de materia orgánica y el AO podría asimilarse a los aportes que hacen los microorganismos; bajo este esquema se plantea el siguiente análisis.

El primer ciclo, con muestreos espaciados cada cinco días (sistema renovado cada cinco días), podría equivaler a un suelo sometido a un clima tropical con lluvias periódicas y de igual intensidad; el resultado final, es una alta tasa de meteorización de los componentes, favorecida por una alta producción de materia orgánica que facilita los procesos de descomposición y, en menor grado por la acción de los organismos cuya actividad es relativamente baja, con respecto al efecto que tendrían los reactivos. La relación será: $AH=AA>AO$, lo que indica que bajo estas condiciones es más fuerte o ligeramente igual la acción de la materia orgánica y la del agua sobre la meteorización de los componentes de la ceniza.

El segundo ciclo, con periodos de muestreo cada 10 días, también podría equivaler a un clima tropical con lluvias frecuentes e intensas espaciadas con periodos secos; en este caso el sistema suelo estaría "atenuado"; esto permite que tanto la materia orgánica, como el agua y los organismos tengan una acción más equilibrada; al menos, los organismos pueden tener una participación más influyente en la meteorización de los minerales porque las condiciones favorecen su acción. Relacionando esto con lo observado bajo el efecto de los reactivos, este es: $AH>AO>AA$; durante este ciclo disminuye la disolución mineral porque se da una competencia entre estos (AO), el agua (AA) y la materia orgánica (AH) y los producidos por la meteorización tardan en llegar porque la competencia los vuelve lentos para disolver.

En el tercer ciclo, el muestro se da cada 15 días y podría asimilarse con un mejoramiento climático con lluvias frecuentes, intensas pero espaciadas por periodos más secos y prolongados; el sistema se comporta similar al señalado en el segundo ciclo; la participación de la vegetación (AH) sigue siendo de crucial importancia, los microorganismos, ya más adaptados (AO), disuelven componentes pero a tasas más lentas y el agua (AA) disminuye y no alcanza a ser tan agresiva como en el primer ciclo; sin embargo, durante el ciclo el efecto de los reactivos sigue la relación: $AH>AA>AO$. Es posible que el sistema haya formado minerales (de neoformación) que tengan otros requerimientos iónicos y que retracen la meteorización de los componentes primarios, o que éstos se acoracen o inactiven por la presencia de iones complejos, porque el pH no sea el

más adecuado para la disolución, o porque los agentes de meteorización hayan disminuido su poder de alteración/disolución.

Como resultado de esta analogía se plantea la siguiente consideración: a mayor número de muestreos, mayor reactivación del sistema (por el hecho de agregarle solución fresca) y a mayor reactivación del sistema, mayor disolución de los materiales. En el suelo esto se observa de la siguiente forma: a mayor precipitación (el sistema se enriquece), mayor lavado (el sistema se empobrece) y mayor meteorización. En ambos casos lo que indica el resultado es que es más eficiente la frecuencia de la intervención que la fuerza con la que esta se hace. Si esta se mantiene constante, pero se aumenta la frecuencia, se aumenta la meteorización.

Los resultados de esta investigación motivan un cambio en los planteamientos sobre los procesos de andolización, en el cual, se aprovecha el esquema presentado en el marco teórico, corregido y mostrado en la Figura 4. En este caso se considera como material parental de los Andisoles, únicamente a las cenizas volcánicas, y dentro de ellas, a los VV y a los FM. Estos materiales comparten rasgos comunes y exclusivos como el tamaño, la alta superficie específica y su estado de meteorización previo, características que los hacen muy vulnerables a la meteorización posterior, una vez son depositados. En este aspecto, para el **Soil Taxonomy** (USDA, 1988) o el Sistema **FAO** (FAO, UNESCO, 1988) hay coincidencia en cuanto a que son suelos relativamente jóvenes con propiedades únicas que los distinguen, pero hay contradicción en cuanto a lo que afirman: "...no siempre se desarrollan a partir de piroclastos como ceniza volcánica..."; dentro de la definición del Andisol involucran a las pómez, tufitas, cinders, lahar y otros que por su tamaño o forma de deposición deben soportar una fragmentación para dar paso a la meteorización, a través de la cual se producen los iones Al, Si y Fe que luego forman los mbgc; en este sentido todos los suelos que se producen a partir de otras rocas volcánicas como las ignimbritas, las andesitas, los basaltos, también serían Andisoles. Las cenizas volcánicas ayudadas por las altas precipitaciones, el buen drenaje, que asegura el lavado de bases y la presencia de carbón orgánico, se meteorizan y forman suelos bajo dos situaciones.

A $\text{pH} < 5.0$, los FM, y los VV, se meteorizan y producen cantidades apreciables de Al, Si y Fe; la materia orgánica compleja, el Al y el Fe forman complejos Al-humus y Fe-humus, y el Si, se precipita y forma ópalos o se lixivia en

condiciones de máximo lavado. Si el pH es demasiado ácido predomina la forma protonada. Esta situación se considera como antialófanica ya que impide la formación de la alofana y la imogolita.

En desarrollo de esta investigación no fue posible comprobar el citado efecto debido a que en ninguno de los sistemas establecidos, con los tres materiales y los tres reactivos, el pH fue inferior a 5.0; solo en algunas reacciones al analizar los productos de actividad iónica cuando los sistemas estaban insaturados, fue posible establecer un efecto antialófanico.

A $\text{pH} > 5.0$ estos materiales se meteorizan pero la presencia de materia orgánica no alcanza a afectar el Al ni el Fe; entonces el Al y el Si se unen y forman aluminosilicatos y el Fe forma ferrihidrita. Se pudo comprobar que debido a la meteorización de los FM y de los VV en rangos de pH entre 6.0 y 7.2, se producen cantidades suficientes de Al, Si y Fe requeridas para la formación de mbgc; de estos iones, las concentraciones más altas las presenta el Si, hecho que permitiría, si fuera el caso, que se produjeran alófanos ricos en Si (imogolitas); sin embargo, se requiere de otros factores con cambio de algunas condiciones experimentales para que se formen estos materiales.

En ambas situaciones los VV no alcanzan a disolverse totalmente y quedan en el suelo como depósitos de iones de Al, Si y Fe, esencialmente.

Aunque se trabajó con materiales volcánicos del complejo Ruiz-Tolima y del volcanismo del Combia, se considera que pertenecen a una misma provincia volcánica, que es idéntica a la que se encuentra en Sudamérica y que está genéticamente interrelacionada por conocidos procesos de diferenciación, tal como lo señalan **Harker** (1909), **Holmes** (1921) y **Fenner** (1929). Estos materiales pueden ser clasificados como traqui-dacíticos (vidrio incoloro), basaltos traqui-andesíticos (vidrio coloreado) y traqui-basaltos (FM) de acuerdo con **Le Maitre** (1984). Por tanto, los resultados obtenidos a partir de la meteorización experimental son válidos y extrapolables a todos los Andisoles que se encuentran en los Andes de América; sin embargo esta afirmación amerita una comprobación.

Conclusiones

Los FM son los materiales que presentan mayor superficie específica, mayor superficie de reacción, mayor número de rasgos de alteración superficial, como consecuencia de la disolución en AH, AA y AO, y son los que producen

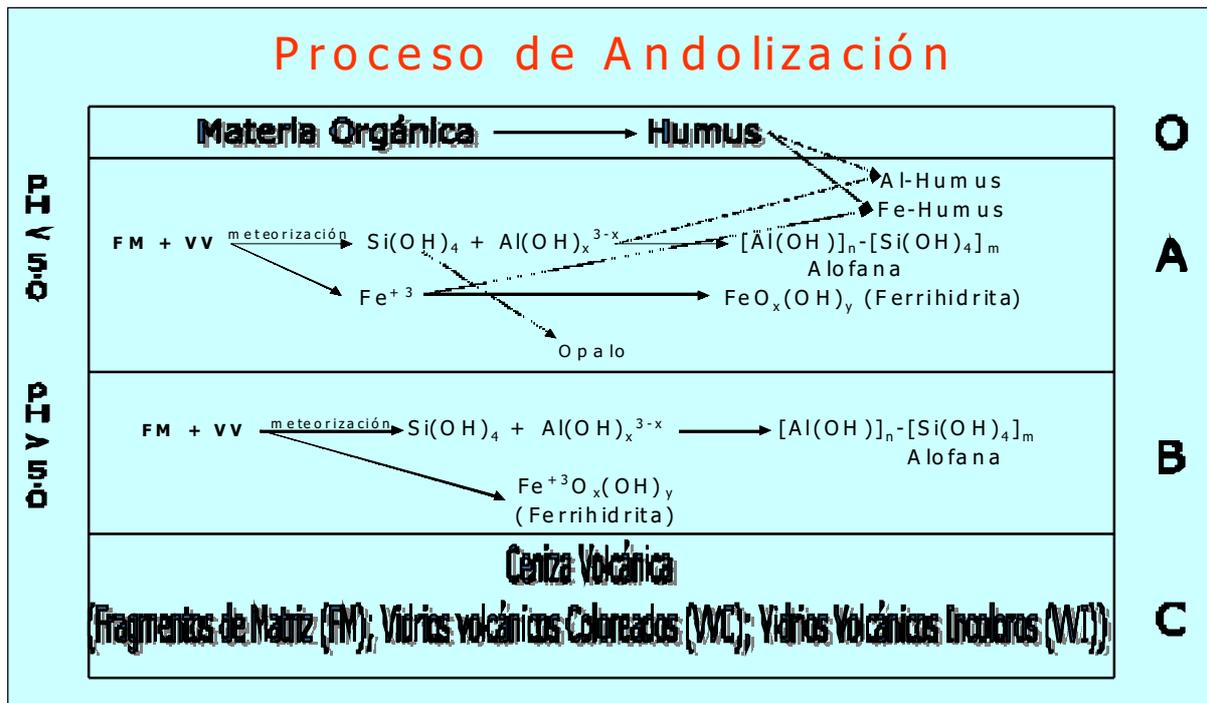


Figura 4. Proceso de andolización en los suelos derivados de ceniza volcánica.

mayores cantidades de iones de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} ; por ende, son los más susceptibles de ser meteorizados; siguen a estos los vidrios volcánicos.

Dentro de los vidrios volcánicos se diferencian los VVC y los VVI; de estos, son más susceptibles de meteorizarse los primeros y las velocidades de disolución entre ellos son bastante diferentes; en los vidrios incoloros son extremadamente lentas, por lo que son considerados como un material inerte frente a los procesos de disolución, por lo menos, en la meteorización experimental con AA, AO y AH, durante dos años.

Con el tiempo de disolución se observa un incremento en la alteración de tales materiales; muchos rasgos se multiplican y se acentúan fuertemente. En los FM se evidencian mayores marcas o rasgos de alteración y de los vidrios son más afectados los VVC que los VVI; en éstos, solo se manifiestan a partir del segundo ciclo y son, por lo general, leves, comparadas con las observadas en los FM y en los VVI. Esta meteorización se ratifica en el incremento del área superficial específica medida en los tres materiales, en los cuales aumenta notoriamente a medida que avanza el tiempo de disolución, siendo mucho mayor en los FM, luego en los VVC y por último, en los VVI.

Durante el tiempo de disolución los tres materiales presentan diferencias significativas en los promedios de la CE a un intervalo de confianza del 95%, excepto en los VVC con AA y con AO, donde no hay diferencias en los promedios de la CE en el primer y tercer ciclos bajo el efecto de los reactivos; sin dicho efecto, no hay 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.

El pH se incrementa para los tres materiales, que tienen 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 son los que permiten una mayor disolución de los iones Al, Fe y Si; el AH es el reactivo que más se ajusta a estos valores de pH en los tres ciclos.

De los tres iones el Si es el de mayor concentración y generalmente proviene de los FM y de los VVC con diferencias poco significativas entre estos, pero altamente significativas con respecto a los VVI. El Al sigue en cantidad con diferencias altamente significativas entre los reactivos los materiales y los ciclos. El Fe presenta las concentraciones más bajas y también presenta diferencias altamente significativas, al igual que el Al. Las concentraciones más altas de Al, Si y Fe se observan 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.

En los tres ciclos de disolución predominan las reacciones de primer orden que indican una dependencia de la concentración y muestran que el sistema es muy activo por el tipo de muestreo, cada vez que el sistema se renueva, se aumenta la actividad del sistema y aumenta, por ende, la velocidad de disolución. Las velocidades de reacción son más altas en el primer ciclo y van disminuyendo en el segundo y tercer ciclos.

La velocidad de disolución de los materiales es: FM>VVC>VVI. El AH es el reactivo más eficiente en la extracción de Al, Si y Fe en los tres materiales, y en los tres ciclos, según la siguiente relación: FM>VVI>VVC; el AA le sigue en eficiencia solo en el segundo y tercer ciclos y AO lo hace en el segundo ciclo. Con AA y AO se cumple la siguiente relación: FM>VVC>VVI.

La extracción de Si no tiene un patrón de disolución definido; en el primer ciclo se extrae más Si con AA, en el segundo ciclo con AO y en el tercero con AH, pero siempre se cumple la relación: FM>VVC>VVI; solo en el tercer ciclo, con AO, la relación se invierte de la siguiente forma: FM>VVI>VVC. El Fe se extrae más en todos los ciclos del AH, luego del AO y por último del AA; con el AH se presenta la relación: FM>VVC>VVI; con el AO la relación es: VVI>FM>VVC y con el AA la relación es: FM>VVC>VVI. En los blancos el comportamiento es: El AO es el que más extrae Al, Si y Fe; le sigue el AA y por último, el AH; en general se extraen más iones de Al, Si y Fe de los FM y de los VVC. Los VVI son los materiales de los que menos se extraen estos iones; solo en el tercer ciclo con AA extrajo más Al y en el tercer ciclo con AA y AO extrajo cantidades similares de Fe a las obtenidas de los FM y de los VVC.

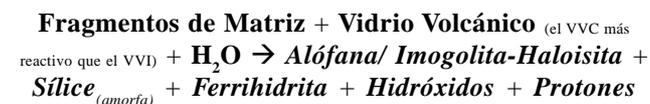
El efecto de disolución de los tres reactivos es el siguiente: en el primer ciclo: AH>AA>AO, en el segundo: AH>AO>AA y, en el tercero: AH>AA>AO; en los blancos de los reactivos la relación es la siguiente: AA>AH>AO en el primer ciclo, AO>AA>AH en el segundo y AO>AA>AH en el tercero.

La mayoría de los valores experimentales obtenidos de la disolución de los FM, de los VVC y de los VVI, se ubican dentro del campo de estabilidad de la imogolita. Cuando disminuye la actividad del H_4SiO_4 y aumenta la del Al^{3+} , los valores se mueven hacia los valores teóricos de la actividad de la haloisita. En la medida en que aumenta la actividad del H_4SiO_4 y disminuye la del Al^{3+} , los valores se acercan hacia los valores teóricos de la actividad de la imogolita, que es el mineral que presenta la menor relación

de actividades; por tanto, es el más estable, menos disuelto y con menor energía libre. La formación de la imogolita, la haloisita y la gibsita, está más controlada por la actividad del H_4SiO_4 que por la actividad del Al^{3+} . Cuando se presenta saturación, el efecto dominante es el alófanico; cuando el sistema está insaturado, el efecto dominante es el antialófanico. En todos los sistemas descritos para los tres materiales, bajo el efecto de los tres reactivos, durante el primer y segundo ciclos, se presenta alternancia de los dos efectos: alófanico y antialófanico.

En las fases acuosas, con la disolución en AH se observa un incremento relativo del índice de disolución de los materiales en los tres ciclos, seguida de AA en el primer y tercer ciclo y de AO en el segundo ciclo, bajo los efectos de los reactivos.

El modelo de reacción propuesto para los FM y los VV en los tres medios: AH, AA y AO es el siguiente:



simplificando:



Este modelo de reacción es una aproximación a la reactividad de los componentes primarios de las cenizas volcánicas; no obstante, considera los principales procesos observados experimentalmente: alteración física y química de los FM, los VVC, los VVI e incremento de la concentración de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} . La reacción de disolución de los FM y de los VV son reacciones irreversibles en condiciones ácidas cercanas a la neutralidad. La extensión del proceso, desde las condiciones iniciales de desequilibrio hasta el estado final, se evalúa 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 original.

Finalmente, se acepta la hipótesis planteada que dice:

“...Los FM, provenientes de los materiales volcánicos de la Cordillera – Central colombiana son más influyentes en la formación de materiales no cristalinos ($n.SiO_2.Al_2O_3.n.H_2O^+$) ya que aportan mayores cantidades de Al^{3+} , Si^{4+} y Fe^{3+} , que el vidrio volcánico...”

Bibliografía

Alcalá de J.M., C.A. Ortiz & C.C. Gutiérrez, 2001. Clasificación de los suelos de la meseta Tarasca, Michoacán, México. En: Internet: www.chapingo.mx/terra.art227-239.pdf

- Alexander A. J. & W. Dreybrodt.**, 2002. Dissolution rates of minerals and their relation to surface morphology. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(17): 3055-3062, 2002.
- Berrío, A.** 1997. Secuencia de meteorización química en un Andisol del Oriente Antioqueño. Trabajo de Grado, Ingeniero Químico. Universidad de Antioquia. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 115 pp.
- _____, & **R. Zapata**, 2001. Estudio de la Secuencia de Meteorización Química de un Andisol. II Saturación relativa en equilibrio de disolución. *Revista ICNE. Univ. Nacional, Medellín*.
- Besoain, M. E.**, 1969. Imogolite in volcanic Soil of Chile. In: *Geoderma* **2**(2):151-169.
- _____, 1972. Mineralogía de las arcillas de los suelos derivados de ceniza volcánica. En: Panel sobre suelos derivados de cenizas volcánicas de América Latina; Turrialba, Costa Rica, 6-13 de Junio, p B1.1-B1.13.
- _____, **P., M. Peralta & M. S. Massaro**, 2002. Mineralogía y génesis de algunos suelos de cenizas volcánicas de Chiloe Continental, Chile. *Agric. Tec.* **60**(2): 127-153. <http://www.scielo.cl/scielo.php>
- Birkeland, P. W.**, 1974. *Pedology, weathering and geomorphological research.* Oxford University Press, New York.
- _____, 1980. *Weathering and Geomorphology Research.* Oxford University Press Inc. New York. 285 pp.
- Bleeker, P. & R. L. Parfitt**, 1974. Volcanic ash and its clay mineralogy at Cape Hoskins, New Britain, Papua New Guinea. *Geoderma* **11**: 123-135.
- Branauer, D. G.; P. H. Emmett & E. Teller**, 1938. Adsorption of gases in multimolecular layer. In: *Journal of the American Chemical Society.* **60**:309-319.
- Dahlgren, R. A., et al.**, 1991. Soil-forming processes in Alic Melanudands under Japanese pampas grass and oak. In: *Soil Science Society of American Journal.* **55** (1991): 1049-1056.
- _____, **F. C. Ugolini, & W. H. Casey**, 1999. Field weathering rates of Mt St. Helens tephra. In: *Geochimica et cosmochimica Acta.* **63**(65): 587-598.
- Daux, V., et al.**, 1997. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. In: *Chemical Geology* **142**: 109-126.
- Dietznel, M.**, 2000. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. In: *Geochimica et cosmochimica Acta.* **64**(19): 3275-3281.
- _____, & **E. Usdowski**, 1995. Depolymerization of soluble silicate in dilute aqueous solutions. In: *Colloid Polym. Steinkopff. Verlag. Sci.* **273**: 590-597.
- Eric H. O., & R. G. Sigurdur**, 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH 3 and 11. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(21): 3671-3681.
- Eswaran H.**, 1972: Morphology of allophane, imogolite and halloysite. In: *Clay minerals* **9**: 2281-285.
- Farmer, V. C., & J. D. Russell**, 1990. The structure and genesis of allophanes and imogolite: their distribution in nonvolcanic soils. In: M.F. DeBoot, M.H.B. Hayes and A. Herbillon (Editors), *Soil Colloids and their Association in Soil Aggregates.* Proc. NATO Advances.
- Fieldes, M. & K. W. Perrott**, 1966. The nature of allophane in soils. III. Rapid field and laboratory test for allophane. *New Zealand J. of Sci.* **9**: 599-607.
- Fisher, R. V. & H. U. Schmincke**, 1984. *Pyroclastic Rocks.* Springer Verlag. Berlin. 472 pp.
- Flórez M. M. T.**, 2004. Meteorización experimental de los fragmentos de matriz y los vidrios volcánicos. Tesis Ph. D. Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira. 300 pp.
- _____, 2000. Génesis de suelos y paleosuelos ándicos a partir del estudio de pedocomponentes. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. 190 pp.
- _____, 1987: Suelos derivados de Ceniza Volcánica, Sonsón, La Unión y San Diego. Trabajo de Grado. Ingeniera Geóloga. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 287 pp.
- _____, & **L. N. Parra.**, 1992. Características texturales en los componentes de las tefras del Norte de la Cordillera Central de Colombia In: *Boletín Ciencias de la Tierra* **11**: 81-104.
- González, S. L., L. N. Parra & M. T. Flórez**, 1991. Lito y pedostratigrafía preliminar para las tefras del Norte de la Cordillera Central Colombiana. In: *Boletín de Ciencias de la Tierra.* **10**: 41-75.
- _____, 1993: Andisoles fósiles en el Norte de Colombia. In: *Revista Suelos Ecuatoriales.* **23**(1-2): 31-44.
- 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.
- Hamilton J. P., C. G. Pantano, & S.L. Brantley**, 2000. Dissolution of albite glass and crystal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(15): 2603-2615.
- Harker A., 1909**, citado por W. E. Stephens, & A.N. Halliday, 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.
- Heiken G., & K. Wohletz.**, 1985. Volcanic ash. Univ. of California. Press, Berkeley. C.C. In: *Encyclopedia of volcanoes.* Ed. Haraldur Sigurdsson. Wiley N.Y. p. 1155.
- Henmi, T. & K. Wada.**, 1976. Morphology and composition of allophane. *Am. Miner.* **61**: 379-390.
- Hermelín, M.**, 1980. Clasificación de algunos minerales con base en su resistencia a la meteorización química en condiciones tropicales húmedas. Inédito. Medellín 117 pp.
- Holmes.**, 1921. Citado por E. E. Stephens, and A. N. Halliday., 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.

- Hodson M. E.**, 1999. Micropore surface area variation with grain size in weathered alkali feldspars: Implications for surface roughness and dissolution studies. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(21/22): 3429-3435.
- Instituto Geográfico Agustín Codazzi, IGAC**, 1991. *Genésis y taxonomía de los Andisoles Colombianos*. Investigaciones. Vol. 3. No.1. Santafé de Bogotá. 118 pp.
- Jackson, M. L.**, 1968. Weathering of primary and secondary minerals in soils. *Trans. Ins. Congr. Soil Sci.* 9th, 2, 445-455.
- Jaramillo D. F.**, 2001. *Introducción a la Ciencia del Suelo*. Libro. Facultad de Ciencias, ICNE, Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- _____, 2000. Efecto del secado de las muestras sobre la extracción selectiva de Fe y Al activos en un Andisol del Norte de la Cordillera Central colombiana. *Revista Facultad Nacional de Agronomía*. Medellín. **53**(2): 1077-1091.
- _____, 1995. Andisoles del Oriente Antioqueño. Caracterización química y fertilidad. Folleto. Universidad Nacional, Medellín. 35 pp.
- _____, **R. Zapata y A. Arias**, 1998. Los suelos derivados de los materiales piroclásticos de la Secuencia El Cedral, en el altiplano de San Félix, Salamina, Caldas. 22 pp. En Internet.
- Jeschke A. A., & W. Dreybrodt**, 2002. Dissolution rates of minerals and their relation to surface morphology. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(17): 3055-3062.
- Jongmans A.**, 1994a. Inheritance of 2:1 phyllosilicates in Costa Rican Andisols. In: *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**: 494-501.
- Kanno, I.**, 1959. Clay minerals of volcanic ash soils and pumice in Japan. *Advance clay Sci.* Tokyo 1: 213-233.
- Kawasaki, H. & S. Aomine**, 1966. So-called 14A clay minerals in some Ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **12**: 144-150.
- Le Maitre, R.W.**, 1984. A proposal by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rock for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali silica (TAS) diagram. -Austral. *Journal Earth. Sci.*, Bd. **31**: 243-255.
- Leturq G., et al.**, 1999. Initial and long-term dissolution rates of aluminosilicate glasses enriched with Ti, Ar and Nd. In: *Chemical Geology* **160**: 39-62.
- Meyer, J. D.**, 1971. Glass crust on intratelluric phenocrysts in volcanic ash as a measure of eruptive violence. *Bull. Volcanologique*, **34**: 358-368.
- Motta M.**, 1990. *Métodos analíticos del Laboratorio de suelos*. IGAC. Bogotá 502 pp.
- Nagasawa, K.**, 1978. Weathering of volcanic ash and other pyroclastic materials. In: T. Sudo and S. Shimoda (Editors), *Clays and Clay Minerals of Japan*. pp. 105-125.
- Nanzyo, M., R. Dahlgren & S. Shoji**, 1993. Chemical characteristics of volcanic ash soils. In: *Volcanic ash soils: Genesis, properties and utilization*. *Developments in Soil Science* **21**: 145-187.
- Neall, V.E.**, 1977. Genesis and weathering of Andisols in Taranaki, New Zealand. *Soil Sci.* **123**:400-409.
- Nieuwenhuys, Jongmans & Breemen**, 1994. Citados por Besoain, M. E. 1969: En: Panel sobre suelos derivados de cenizas volcánicas de América Latina; Turrialba, Costa Rica, 6-13 de Junio, p. B1.1-B1.13.
- Oelkers E. H., & S. R. Gislason**, 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH=3 and 11. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(21): 3671-3681.
- Parfitt, R. L., & T. Henmi**, 1980. Structure of some allophane from New Zealand. In: *Clays and Clays Minerals*. **28**(4): 285-294.
- Parra, L. N.; L. H. González, & M. T., Flórez**, 1991. Lito y pedostratigrafía preliminar para las tefras del norte de la Cordillera Central colombiana. En: *Boletín de Ciencias de la Tierra*. No. 10; 41-73.
- Shoji, S.**, 1983. Mineralogical properties of volcanic ash soils. In: N. Yoshinaga (Editor), *Volcanic ash soil. Genesis, Properties, Classification*. Hakuyusha, Tokyo, pp. 31-72.
- _____, 1986. Mineralogical characteristics. I. Primary minerals. In: K. Wada (Editor). *Ando Soils in Japan*, Kyushu University Press, Fukuoka, Japan, pp.21-40.
- _____, **et al.**, 1963. Ando soil in Japan. Ed. K. Wada. Publ. Kyushu Univ. Press. Japan. 276 pp.
- _____, **R. Dahlgren & M. Nanzyo**, 1993. Genesis of volcanic ash soils. In: *Volcanic ash soils: Genesis, properties and utilization*. *Developments in Soil Science* **21**: 37-71.
- Soil Survey Staff (USDA)**, 1998. *Keys to soil taxonomy*. 8ª. Ed. Usda. Washington D. C. 326 pp.
- Sparks R. S., et al.**, 1977. Volcanic plumes. In: *Encyclopedia of volcanoes*. Ed. Haraldur Sigurdsson. Wiley N.Y. pp 916-918.
- Sposito, G.**, 1994. *Chemical equilibria and kinetics in soils*. University of California at Berkeley. N.Y. Oxford. 268 pp.
- _____, 1981. *The thermodynamics of soil solutions*. Oxford Clarendon press. 223 pp.
- Swindale, L. D.**, 1965. The properties of soils derived from volcanic ash. Meeting on class, and corr of soils from volcanics ash. *FAO. Report, Rome* **14**: 53-55.
- Szymanski H. A.**, 1964. *Progress in Infrared spectroscopy*. **1-2**. Plenum Press. N. Y. 446 y 498 p, respectivamente.
- _____, 1977. The distinctive properties of Andosols. In: *Advances in soil science*. Edited by B.A. Stewart. Springer-Verlag. New York.
- Tadashi Yokoyama, & J. F. Banfield**, 2002. Direct determinations of the rates of rhyolite dissolution and clay formation over 52,000 years and comparison with laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(15): 2665-2681.
- Tippling E., C. Rey-Castro, S.E. Bryan & J. Hamilton**, 2002. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier Science Ltd. **66**(18): 33211-33224.
- Turner, F. J.; & J. Verhogen**, 1978. *Petrología ígnea y metamórfica*. Ed. Omega. 726 pp.
- Wada, K.**, 1980. Mineralogical characteristics of Andisols. In: *Soils with variable charge*. Edited by B.F.G. Theng. New Zealand Society of Soil Science. Lower Hutt. pp. 87-101.

- Walker, G. P.**, 1971. Grain-size characteristics of pyroclastic deposits. *J. Geol.* 79: 696-714.
- Yamada I., & S. Shoji**, 1982. Alteration of volcanic glass of recent Towada ash in different soil environments of Northeastern Japan. In: *Soil Science*. **135**(5): 316-321.
- _____, **et al.**, 2002. Speciation of aluminum in soil extracts using cation and anion exchangers followed by a flow-injection system with fluorescence detection using lumogallion. In: *Analytical Science* **18**: 788-791. The Japan Society for Analytical Chemistry.
- Yoshinaga N.**, 1962. Imogolite in some Ando Soil. In: *Soil Sci. Plant Nutri. (Japan)* **8**(3): 22-29.
- Zapata, H. R.**, 2002. Química de los procesos pedogenéticos del suelo. Escuela de Geociencias. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. 282 pp.
- _____, 2002. *La Solución del suelo*. Sin editar.
- _____, 2000. *La acidez del suelo*. Medellín (Colombia), Universidad Nacional de Colombia. 82 pp.

Recibido el 3 de junio de 2004.

Aceptado para su publicación el 2 de noviembre de 2005.