

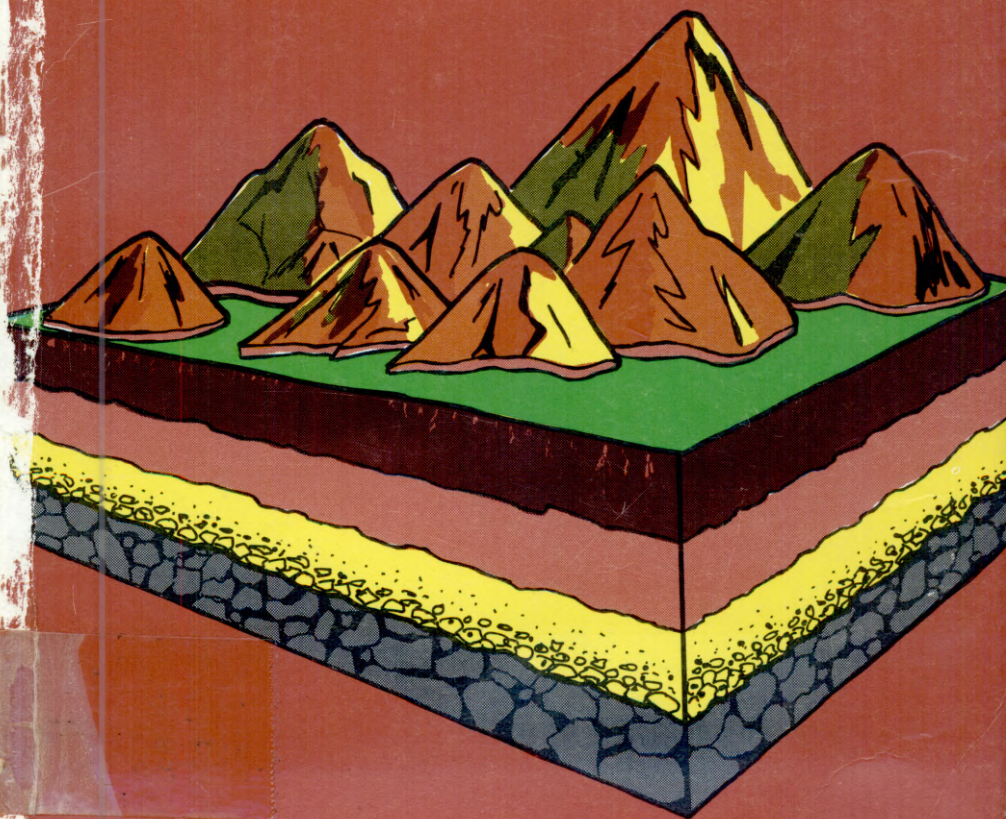
E. DESOANI

MINERALOGIA DE ARCILLAS DE SUELOS

II CA

MINERALOGÍA DE ARCILLAS DE SUELOS

Eduardo Besoain



UNIVERSITÄT
BIBLIOTHEK
Köln-Deum

MINERALOGÍA DE ARCILLAS DE SUELOS

MINERALOGÍA DE ARCILLAS DE SUELOS

Eduardo Besoain



**INSTITUTO INTERAMERICANO DE COOPERACION PARA LA
AGRICULTURA
San José, Costa Rica
1985**

© Eduardo Besoain
© para esta edición, IICA, 1985

Prohibida la reproducción parcial o total sin permiso del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura –IICA–.

Diseño de cubierta: Mario Loaiza, Artes, IICA.
Levantado de texto: Zaida Sequeira, Composición, IICA.
Revisión de estilo: Matilde de la Cruz y Alfredo Alvarado
Corrección e Índice de Materias: Elemer Bornemisza
Editor de la Serie: Julio Escoto B.

IICA
LME-60 Besoain, Eduardo
Mineralogía de arcillas de suelos. – San José, Costa Rica : IICA, 1985.
1216 p. – (IICA / Serie de libros y materiales educativos ; no. 60).

ISBN 92-9039-067-0

1. Arcilla. 2. Química de suelos. 3. Suelos – Composición. I. Título. II. Serie.

AGRIS F22



DEWEY 631.42

Serie de Libros y Materiales Educativos No. 60

Este libro fue publicado por el Centro Interamericano de Documentación e Información Agrícola –CIDIA– del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura –IICA–. La Serie de Libros y Materiales Educativos tiene como fin contribuir al desarrollo agrícola del continente americano.

San José, Costa Rica, 1985

CONTENIDO

	Página
Agradecimientos	iii
Prólogo	v
Capítulo 1. Introducción	7
Capítulo 2. Conceptos generales sobre enlaces y estructuras	37
Capítulo 3. Composición mineralógica del suelo	123
Capítulo 4. Minerales secundarios del suelo: silicatos cristalinos	311
Capítulo 5. Aluminosilicatos no cristalinos y paracristalinos del suelo	533
Capítulo 6. Oxidos e hidróxidos del suelo	643
Capítulo 7. Principios de meteorización de las rocas y minerales	737
Capítulo 8. Frecuencia y distribución de los minerales de arcilla en los suelos	923
Capítulo 9. Síntesis de los minerales de arcilla	939
Capítulo 10. Métodos físicos usados en el análisis de las arcillas de suelos	965
Indice de materias	1189

This One



2AHX-3RK-SXJL Google

AGRADECIMIENTOS

El autor desea agradecer sinceramente al Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, la ayuda otorgada que hizo posible la publicación de esta obra en la Serie de Libros y Materiales Educativos.

Agradece también al Ing. Manuel Elgueta G., exdirector del CATIE y a la Srta. María Dolores Malugani, exdirectora del IICA-CIDIA por el estímulo dado para llevar a cabo esta obra. Queda en deuda con el Ing. Alfredo Alvarado, por su labor de revisión gramatical y de estilo, y con la Srta. Matilde de la Cruz, anterior Editora de Libros y Materiales Educativos, por la labor desarrollada en las tareas propias de la edición, la que sin duda, por la naturaleza de la materia tratada, debió ofrecer especiales dificultades.

El autor agradece a los especialistas que revisaron técnicamente este trabajo, en particular al Dr. Fausto Maldonado por la minuciosidad de sus observaciones y lo acertado de sus críticas, así como a las personas, instituciones y empresas que proporcionaron información, cuadros, fotografías o diagramas, con los cuales se enriqueció esta obra.

Brinda su reconocimiento al Servicio Agrícola y Ganadero del Ministerio de Agricultura de Chile, del cual es funcionario, por permitirle desarrollar una parte considerable de los trabajos experimentales que, con referencia a Chile, se presentan en este libro.

No puede dejar de mencionar al Dr. Hans Fassbender, en la actualidad miembro del Institut für Bodenkunde und Waldernährung, de la Universidad de Göttingen, Alemania, quien sugirió la idea de escribir un libro sobre mineralogía de suelos, en idioma castellano, con especial referencia a América. Este libro complementa aquellas obras que, en la Serie de Libros y Materiales Educativos, han escrito el propio Dr. Fassbender y los distinguidos especialistas Dr. F. Hardy y Dr. W. Forsythe.

PRÓLOGO

Este libro de **Mineralogía de Arcillas de Suelos** fue escrito originalmente como simples “apuntes de clases” para estudiantes graduados del Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza (CATIE), de Turrialba, Costa Rica. La necesidad de disponer de algún texto en castellano sobre esta materia lo ha elevado a la categoría de libro. Sin embargo, persisten en él la estructura y el propósito original, es decir, se trata de una obra destinada a estudiantes y no a especialistas.

Conforme a su título, **Mineralogía de Arcillas de Suelos**, el texto pone énfasis en la “Mineralogía de Arcillas” y a fin de evitar que su contenido fuera sólo una exposición de conceptos tradicionales se le introdujeron enfoques modernos y suficientemente amplios como para dar una visión de conjunto de esta rama de la ciencia del suelo.

No se trata de una obra original, pretensión que sería completamente utópica. Es más bien una revisión general que trata de resumir y coordinar conocimientos y experiencias desarrollados por numerosos autores, incluyendo al autor mismo. Esta revisión no ha podido ser completa.

El plan del libro enlaza diversos asuntos que, partiendo desde temas muy generales, se van particularizando progresivamente. Materias afines conforman Capítulos.

El Capítulo 1 trata de la definición de arcilla, el desarrollo histórico de la mineralogía de arcillas y los factores de que depende su caracterización. En seguida se estudia la arcilla con relación a la edafología.

El Capítulo 2 se refiere muy brevemente a temas fundamentales: uniones interatómicas e intermoleculares, escala de electronegatividad y polarización, etc. Se incluyen, además, subcapítulos sobre principios de cristalografía y cristalografía química. Se consideró indispensable tratar estas materias a fin de facilitar al estudiante la comprensión de los temas siguientes sobre la estructura de los minerales y sus propiedades.

El Capítulo 3 se dedica al estudio de los silicatos primarios: clasificación, estructura y descripción de los principales representantes de cada grupo. Dicho capítulo se inicia con algunas consideraciones sobre las rocas que constituyen la corteza terrestre, diferenciación magmática, series de cristalización y otros. Dentro

de los filosilicatos, se estudia preferentemente las especies primarias. Se incluyó un subcapítulo sobre vidrios, con especial referencia a los vidrios volcánicos.

El Capítulo 4 trata de los minerales de arcilla cristalinos del suelo, con énfasis en la estructura, propiedades y relaciones que existen entre ellos.

El Capítulo 5 comprende el estudio de los minerales secundarios no cristalinos y paracristalinos del suelo, incluyendo sus propiedades, estructura, composición química e identificación.

El Capítulo 6 se refiere a los minerales acompañantes de la arcilla: óxidos e hidróxidos cristalinos y amorfos del suelo, incluyendo los óxidos de aluminio, de hierro, titanio y manganeso.

El Capítulo 7 discute los principios de formación de los minerales de arcilla, incluyendo fenómenos de meteorización física y los procesos y agentes de meteorización química: hidratación, hidrólisis, quelación y los factores que influyen en la meteorización de los minerales primarios. Se estudian los procesos de meteorización química de los grupos particulares: nesosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos. El Capítulo concluye con algunas consideraciones sobre la formación de los minerales de arcilla del suelo. Se incluyó además un subcapítulo dedicado al estudio de la meteorización de las cenizas volcánicas y al desarrollo de la secuencia alofán-haloisita metahaloisita-caolinita, las posibles reacciones y los principios generales que rigen la formación de esos minerales.

El Capítulo 8 trata de la frecuencia de la distribución de los minerales de arcilla de suelos.

El Capítulo 9 se refiere a la síntesis experimental de los minerales de arcilla.

El Capítulo 10 trata de los métodos de análisis utilizados en mineralogía de suelos, incluyendo el análisis térmico (diferencial e integral), difracción de rayos X, espectrofotometría infrarroja, microscopía electrónica y análisis químico vía espectrografía de rayos X.

Se ha hecho un esfuerzo para exaltar la importancia de los minerales amorfos y paracristalinos del suelo. Estos minerales, asociados directamente a los Andosoles, se tratan en forma muy somera, o simplemente se omiten, en la mayoría de los textos. Sin embargo, su importancia en la región volcánica circumpacífica, en la que se incluye el borde occidental de América, es muy grande. Su influencia determinante sobre las propiedades de los Andosoles obliga a considerarlos en detalle.

Tratándose de un libro destinado a estudiantes se procuró, deliberadamente, introducir la mayor cantidad posible de ejemplos gráficos, especialmente con relación a la estructura de los minerales. Su omisión determina, en muchos casos, dificultades para ver con claridad cómo se ensamblan las unidades estructurales para construir los edificios cristalinos.

Para la primera parte del libro algunas obras fueron consultadas extensamente, dadas sus relevantes cualidades pedagógicas,

destacando, entre ellas, el curso de **Química General** de F. Santamaría, el **Tratado de Química Física** de S. Glasstone, el libro **Principles of Physical Chemistry** de S.H. Maron y C.F. Prutton, el **Estudio Cristaloquímico de los Materiales Cerámicos** de J. Robredo, así como el texto **Chemistry and Physics of Clays** de A.B. Searle y R.W. Grimshaw.

En el Capítulo 3 sobre **Minerales primarios de suelos** se utilizó con frecuencia la excelente obra de W.A. Deer, R.A. Howie y J. Zussman **Rock Forming minerals**, particularmente con referencia a propiedades cristalográficas de los minerales.

En el Capítulo 4, que trata sobre **minerales de arcilla de suelos**, fueron consultados los textos **Clay Mineralogy** de R.E. Grim, **The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils** de C.E. Marshall, y el libro **X-ray Identification and Cristal Structure of Clay Minerals**, editado por G. Brown. En la parte de meteorización de los silicatos se consultó el libro **Chemical Weathering of the Silicate Minerals** de D.C. Loughman, así como el texto **Chmistry of Soils** editado por F. Bear.

A mis maestros

José Ma. Albareda Herrera

Eduard Mückenhausen

José García Vicente

Angel Hoyos de Castro

Carlos Díaz Vial

en reconocimiento de sus enseñanzas, bondad y comprensión.

A mi esposa Lieselotte y a mis hijos Cristián e Isabel

INTRODUCCIÓN

Desde hace varios miles de años la arcilla sirvió al hombre como materia prima en la construcción de múltiples objetos. Con el tiempo su importancia económica llegó a ser tan grande que no existen, prácticamente, actividades donde no se le considere o no se le utilice. Así, por ejemplo, la arcilla se usa:

- a. en la industria cerámica, para la fabricación de porcelana, lozas, ladrillos y tuberías;
- b. en la industria del cemento;
- c. en la industria del papel, en los satinados que usan cubiertas con películas de caolinita, en los papeles transparentes que requieren el uso de bentonita cálcica;
- d. en la industria de los aceites, por sus propiedades absorbentes;
- e. en la agricultura, en problemas de contaminación por pesticidas o insecticidas agrícolas;
- f. en nutrición animal, en alimentación del ganado como vehículo de ayuda en los procesos de transformación de los alimentos; en la alimentación de las aves, para estimular el desarrollo de la cáscara del huevo;
- g. en la industria del vino, como clarificante;
- h. en electrónica, en la confección de aisladores;
- i. en la industria del petróleo, como catalizadores en el proceso del “cracking”, en oxidaciones catalíticas;
- j. en la industria farmacéutica, en la confección de “pellets”, talcos y pomadas;
- k. en la ingeniería de suelos, como factor determinante de muchas propiedades mecánicas;
 - l. en la fabricación de ciertas grasas y lubricantes;
 - m. en la industria del caucho y los plásticos.

Tiene, además, importancia en la agricultura como condicionadora de la fertilidad del suelo, retención de nutrimentos catiónicos y anió-

nicos, disponibilidad de nutrimentos, en los movimientos de agua del suelo, estructura, fenómenos de intercambio iónico, salinidad y genética de suelos.

La trascendencia de los estudios de arcillas queda testificada por la creación de importantes grupos de investigación nacionales o internacionales que, a través de reuniones periódicas, intercambian informaciones sobre los progresos desarrollados en este campo. La A.I.P.E.A (Association International pour l' étude des Argiles) efectúa reuniones mundiales cada cuatro años. Existen muchos institutos dedicados directa o indirectamente, al estudio de las arcillas que movilizan personal numeroso y enormes instalaciones.

DEFINICION DE ARCILLA, MINERALES DE ARCILLA Y MINERALOGIA DE ARCILLAS

La palabra arcilla proviene del latín “argilla” y ésta del griego “argos” o “argilos” (=blanco), por el color del material usado en cerámica.

El término arcilla, que se considera y define de muchas maneras, es variable y difícil de precisar. En edafología y sedimentología frecuentemente se usa como un tamaño ($<2\mu$) que identifica un material heterogéneo, compuesto de minerales propios de la arcilla y otras sustancias, incluyendo fragmentos de roca, óxidos hidratados, geles y sustancias orgánicas. Petrográficamente se llama arcilla a una gran cantidad de materiales sedimentarios, de granulometría fina y mineralógicamente poco definidos. Desde un punto de vista tecnológico, los ceramistas llaman arcilla a materiales de textura fina que exhiben, cuando húmedos, propiedades plásticas, esto es, que pueden ser deformados permanentemente por acción de una presión, y que son refractarios. Químicamente por arcilla se designa una serie de sustancias que con frecuencia se identifican con el caolín y son de composición muy variable, incluyendo Si, Al, Fe, elementos alcalinos y alcalinotérreos. Arcilla designa también un producto de meteorización.

Desde el punto de vista de su origen, la arcilla no tiene significado genético unitario ya que puede ser un depósito sedimentario, un producto de meteorización, un producto hidrotermal o ser el resultado de una síntesis.

La imprecisión del término arcilla radica en que conceptualmente es diferente para el ceramista, el geólogo, el edafólogo o el fabricante de ladrillos.

En este volumen, el término arcilla se usará preferentemente en acepción edafológica, para indicar un “producto natural, originado a partir de la meteorización de las rocas, cuyas partículas son generalmente de tamaño inferior a 2μ , constituido principalmente por aluminosilicatos de origen secundario (minerales propios de la arcilla) y

componentes accesorios, primarios, secundarios u orgánicos, en el cual radica gran parte de la actividad físicoquímica del suelo. El término arcilla no indica una sustancia única”.

Por **mineral de arcilla** se comprende esencialmente “a los aluminosilicatos hidratados cristalinos, algunos con substitución parcial o total del aluminio por magnesio o hierro y que incluyen como constituyentes, en ciertos casos, elementos alcalinos o alcalinotérreos”. Estas partículas son de tamaño muy fino y se clasifican en grupos definidos según su estructura, por ejemplo, en minerales 2:1 (pirofilita, talco, esmectitas, vermiculita y micas) y 1:1 (caolinita, serpentina). El grupo de los aluminosilicatos amorfos y paracristalinos, con sus representantes principales alófana e imogolita, pese a su estructura poco definida, se incluye dentro de los minerales de arcilla.

Mineralogía de arcillas es la ciencia que estudia la formación, transformación, y propiedades de los minerales arcillosos, además de su identificación según criterios químicos, físicos, estructurales y genéticos.

DESARROLLO HISTORICO DE LA MINERALOGIA DE ARCILLAS

La arcilla es objeto de considerable interés y uso por el hombre desde los tiempos más remotos, ya que se trata de un material tradicionalmente ligado a la arquitectura y la cerámica. El hombre prehistórico elaboró utensilios de arcilla casi simultáneamente con los instrumentos de sílice, algunos de los cuales se encontraron en tumbas y ciudades arcaicas, bastante bien conservados. El hecho de que estos objetos permanecieran sin destruirse se debe a las cualidades de resistencia que la arcilla tiene frente a la descomposición química. Civilizaciones enteras fueron construidas con arcillas, como lo muestran las culturas mesopotámicas, sumerias, babilónicas, asirias y, la sucesora de esta última, la cultura persa.

El conocimiento de la naturaleza de la arcilla y la sistematización de sus propiedades comenzó lentamente en el Siglo XVIII, pero sólo a mediados del Siglo XIX —con el desarrollo del microscopio petrográfico— fue cuando se progresó en el conocimiento de los minerales de arcilla. Hasta hace 50 años se sabía muy poco sobre la estructura de las arcillas, debido al empirismo en el arte de su identificación.

El progreso ha sido laborioso, y la razón ha radicado en que el concepto de arcilla engloba los minerales de arcilla propiamente dichos y los accesorios, cada uno con sus propiedades características en cuanto a constitución, composición química y comportamiento. Ningún conocimiento particular, esto es, ni el análisis químico, ni su comportamiento físico, fue suficiente para caracterizar la arcilla. En efecto, los análisis químicos revelaban que la composición era completamente variable, hecho que demostraba que no se trataba de una

substancia única. La estructura cristalina no fue siquiera considerada en los primeros tiempos, ya que se suponía que la arcilla era un material amorfo.

Hacia 1920 el concepto de arcilla era sinónimo de coloide o de un "gel semejante a la caolinita", según algunos, o de un "complejo zeolítico", según otros, por ciertas analogías de comportamiento con estos últimos minerales.

En 1923 Hadding⁴⁹ en Suecia, y en 1924 Rinne¹⁰² en Alemania, publicaron los primeros análisis de difracción de rayos X en arcillas, los cuales tuvieron muy poca difusión.

En 1925, en el Servicio Geológico de los Estados Unidos, Ross y Shanonn¹⁰⁵ estudiaban un material, la bentonita, que no era una arcilla, en sentido estricto, ya que podría considerarse también como una roca. Mediante cuidadosos análisis químicos y estudios con el microscopio petrográfico, estos autores llegaron a la conclusión de que sus componentes eran esencialmente cristalinos, pudiendo diferenciar la montmorilonita y la beidellita, a los que, posteriormente, se agregó la nontronita. En el Primer Congreso de la Ciencia del Suelo, celebrado en Washington, Ross y Shanonn¹⁰⁶ presentaron estos trabajos y constituyó una gran novedad saber que en la arcilla existían minerales cristalinos. En 1931, Ross y Kerr¹⁰⁷ dieron a conocer sus investigaciones sobre la aplicación de rayos X en el análisis de arcilla, con lo cual se aportó un gran impulso a esos trabajos. En ese mismo año, Kelley y colaboradores⁷² llegaron a la conclusión de que los coloides del suelo eran de naturaleza esencialmente cristalina y no amorfos, como se creía.

A los pocos años el interés había superado todas las expectativas y existían importantes instalaciones en Gante, Bélgica, destinadas al estudio de estos materiales.

Con el tiempo se introdujeron en forma sucesiva los distintos grupos de minerales de arcilla. Históricamente le correspondió el primer lugar a la caolinita, determinada por Gruner⁴⁸ en 1932 dentro del grupo kandítico; Mehmel⁹¹ introdujo en 1935 la haloisita y la meta-haloisita y Grim^{44, 45, 46, 47} entre 1930 a 1939 estableció a través de una serie de trabajos el conjunto de minerales micáceos del suelo a los que llamó illitas, entre algunos ejemplos.

Importantes son las contribuciones de investigadores estadounidenses en este campo, como Pauling⁹⁹, quien determinó las dimensiones del retículo y la estructura del motivo cristalino de las micas y cloritas, proporcionando las bases para la determinación de la estructura de los filosilicatos; Hendricks^{51, 52, 53} quien estudió detalladamente los fenómenos de intercambio de cationes; Kelley^{72, 73} y colaboradores que analizaron sistemáticamente los minerales de arcilla en diversos grupos de suelos y la naturaleza de los mecanismos de intercambio iónico, además de los trabajos fundamentales de Jenny⁶⁷, Marshall^{88, 89}, Jackson^{61, 62, 63, 64}, Bradley¹⁴ y nume-

rosos otros científicos.

En Alemania surgieron también excelentes grupos de trabajo. Hofmann, Endell y Wilm^{56, 57} determinaron, en 1933, la estructura, aún vigente, de la montmorilonita. Correns^{21, 22} desarrolló una serie de trabajos sobre la estructura de los filosilicatos y realizó estudios sobre las arcillas de los fondos marinos. Noll⁹⁸ estudió en 1933, una serie de productos de síntesis con el sistema Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O . En 1926 Busch¹⁸ presentó la teoría de las lentes magnéticas susceptibles de ser usadas en un microscopio electrónico. En 1930, Brüche y Johanson¹⁷ produjeron imágenes con un microscopio de lentes magnéticas y en 1931, Knoll y Ruska^{76, 77} construyeron un modelo comercial. En 1936, Eitel y colaboradores³¹ lo aplicaron por primera vez a las arcillas. Un modelo perfeccionado, desarrollado por Ruska y von Borries¹⁰⁸, permitió obtener excelentes fotografías de minerales de arcilla. Más recientemente, los trabajos de Jasmund⁶⁵, Ulrich¹²⁶, Schachtschabel¹¹⁰, Schwertman^{112, 113, 114}, Beutelspacher^{9, 10}, von Reichenbach¹⁰¹, Weiss^{133, 134} y otros investigadores entregaron aportes de importancia a la mineralogía y fisicoquímica de las arcillas.

En Inglaterra, MacEwan^{83, 84, 85, 86, 87} desarrolló estudios completos sobre los minerales interestratificados, reacciones entre arcillas y moléculas orgánicas además de numerosos estudios sobre rontgenografía, incluyendo análisis de Fourier, especialmente en esmectitas. MacKenzie^{81, 82} efectuó varios estudios sobre la composición de los suelos de Escocia y contribuyó a difundir y sistematizar los conocimientos y posibilidades del análisis térmico diferencial, y Brindley^{15, 16} realizó trabajos fundamentales sobre la variación en el grado de cristalinidad en minerales kandíticos. El grupo encabezado por Mitchell^{96, 97}, Russell y McHardy¹⁰⁹ desarrolló una serie de investigaciones sobre los minerales amorfos y paracristalinos del suelo, así como estudios sobre las técnicas de disolución química en el estudio de arcillas de suelos.

En Francia, Caillere y Henin^{19, 20} llevaron a cabo estudios sobre una vasta gama de minerales de arcilla, especialmente sobre el grupo sepiolita-paligorskita. Pedro¹⁰⁰ efectuó numerosos trabajos sobre procesos de meteorización simulados, dinámicos y acelerados sobre varios tipos de rocas, estableciendo conclusiones importantes sobre la evolución geoquímica de los geles aluminosilícicos y su evolución hacia filosilicatos.

Mering^{93, 94} concluyó diversas investigaciones sobre reacciones de la montmorilonita así como sobre la naturaleza de los minerales interestratificados y Millot⁹⁵ llevó a cabo una extensa y completa investigación sobre la geología de las arcillas.

En Nueva Zelandia, en el "Soil Bureau, Department of Scientific and Industrial Research", un grupo de investigadores de suelos inició trabajos muy importantes hace más de 40 años, encabezado por

Taylor^{1,2,5}, quien reconoció tempranamente la existencia de alófanas en suelos derivados de cenizas volcánicas. Posteriormente, Fiedes^{3,4,35,36}, Birrell^{11,12}, Swindale^{123,124}, Giltrap^{41,42}, Gradwell⁴³ y otros investigadores han hecho excelentes contribuciones sobre propiedades, estructura y fenómenos físicoquímicos en constituyentes amorfos de los suelos derivados de materiales volcánicos.

En Japón, los trabajos de Sudo^{120, 121, 122}, Aomine^{4, 136}, Wada^{128, 129, 130}, Yoshinaga^{136, 137}, Kanno^{69, 70, 71}, Egawa^{27,28,29,30}, Watanabe¹³², Kitagawa⁷⁵ y otros, sobre la mineralogía de suelos derivados de cenizas volcánicas, sus propiedades y comportamiento, son bastante conocidos. Las investigaciones concernientes a la estructura de las alófanas y minerales paracrystalinos fueron trascendentales, y mucho de lo que hoy se sabe acerca de estos minerales es consecuencia del aporte de Japón.

A partir de 1940, y especialmente bajo la influencia de Albarreda^{1,2} se desarrollan en España numerosos e importantes estudios sobre el suelo y de su mineralogía. Hoyos de Castro⁵⁹ estudió la composición mineralógica de numerosas formaciones de suelos de la península. Serratoso^{118,119} aplicó extensamente la espectrofotometría infrarroja a problemas de estructura de los filosilicatos, a la adsorción y orientación de moléculas orgánicas sobre montmorillonita así como la determinación de la orientación de uniones OH en diversos filosilicatos. Martín Vivaldi⁹⁰ estudió particularmente las propiedades de la sepiolita y los intercrecimientos de sepiolita-attapulgita y García-Vicente⁴⁰ efectuó numerosos estudios de aplicación de la difracción y fluorescencia de rayos X a la mineralogía de suelos.

En Bélgica, Fripiat^{38, 39} y su Escuela desarrollaron un vasto campo de investigación en físicoquímica de arcillas, especialmente en problemas de estructura y propiedades de los aluminosilicatos amorfos. Dekeyser^{24, 25} estudió los problemas de politipismo en arcillas y minerales micáceos, la alteración y evolución de las arcillas y las propiedades coloidales de las suspensiones de minerales de arcilla.

En la URSS, Sedletsky¹¹⁵ y más recientemente, Chukrov y Zvyagin²³ efectuaron trabajos sobre las relaciones existentes entre la halosita cúprica, crisocola y medmontita. Importantes y originales fueron sus trabajos sobre difracción de electrones en identificación y estructura de minerales de arcilla.

En América Latina se formaron algunos centros importantes dedicados al estudio de la mineralogía de suelos. Entre ellos se destacan los de Colombia, Brasil, México, Argentina y Chile, de donde se observa, con más frecuencia, la publicación de trabajos sobre suelos americanos hechos por investigadores de esos países. Su futuro es muy promisorio.

Muchos trabajos e investigadores habría que citar. Basta señalar que importantes contribuciones a la mineralogía de arcillas se efectuaron en Australia, Holanda, Suecia, Italia y otros países. No existe,

prácticamente, país alguno en el mundo donde no se realicen estudios de arcillas.

Pocos ejemplos hay de una materia prima que tenga una aplicación tan versátil y extensa como la arcilla. Esta múltiple aplicación, así como las dificultades inherentes a su identificación, estructura y análisis, son la causa de que ciencias muy variadas intervengan en su estudio. Pese a esta conformación multidisciplinaria, la complementación ha tenido éxito.

Como la arcilla es responsable en gran medida de la actividad físicoquímica del suelo, desde los comienzos de la Edafología como ciencia, una parte considerable de las investigaciones se dedicó a su estudio. Es por eso que muchos de los conocimientos sobre la arcilla provienen de investigadores en la ciencia del suelo.

En los últimos años, la investigación sobre arcillas produjo una gran cantidad de información que cubre los más variados tópicos, siendo tarea muy difícil, si no imposible, pretender sintetizar tanto volumen de conocimientos. Físicoquímica, génesis, estructuras y minerales amorfos son, entre otros, campos bien establecidos con subdivisiones definidas, hecho que implica un grado elevado de especialización. La falta de textos que resuman y enlacen estos campos entre sí conduce, inevitablemente, a una información parcializada o a una visión unilateral del conjunto.

La posibilidad de desarrollo de la mineralogía de arcillas es muy grande. Una tecnología de análisis refinada permite dilucidar problemas que antes parecían insolubles. Se dispone de herramientas poderosas: difracción y espectrografía de rayos X, difracción y microdifracción de electrones, microscopía electrónica, fotometría infrarroja, análisis térmico de alta precisión y se comienza a usar los espectros de Mössbauer. Aunque mucho es el progreso logrado, subsiste aún gran número de incógnitas.

¿Cuál será el futuro de la mineralogía? . Aparentemente se dirigirá hacia el mejor conocimiento de los minerales cristalinos y amorfos, de las interrelaciones de ellos, de las sucesiones mineralógicas en la naturaleza, de sus transformaciones, así como al estudio de las complejas relaciones órganoarcillosas o relaciones biominerales del suelo. La síntesis de minerales y los procesos de simulación en variadas condiciones de meteorización experimental serán probablemente actividades fuertemente estimuladas. Las informaciones pedocosmoquímicas* que están entregando los análisis de muestras de la regolita lunar y marciana, ayudarán a esclarecer procesos pedogeoquímicos en el planeta. No será lejano el día en que se estudien minerales de arcillas de muestras extraterrestres y con ello se inicie un capítulo muy interesante para la mineralogía.

(*) Pedocosmoquímicas = fenómenos de la química de suelos del cosmos.
Pedogeoquímicos = fenómenos de la química de suelos de la tierra.

FACTORES DE QUE DEPENDE LA CARACTERIZACION DE LA ARCILLA

Es indudable que la caracterización de la arcilla depende de la complejidad y proporción de los componentes que la constituyen. Entre los varios factores que deben ser considerados están: la composición de los minerales de arcilla, la composición del material no arcilloso acompañante, la materia orgánica y la textura.

COMPOSICION DE LOS MINERALES DE ARCILLA. Se entiende por composición la clase y cantidad de minerales en una mezcla. La arcilla no es una sustancia única; es una fracción heterogénea constituida por aluminosilicatos cristalinos o amorfos definidos como minerales propios de arcilla, y minerales no arcillosos o acompañantes incluyendo silicatos, óxidos, geles y otros. Muchas veces una pequeña cantidad de un mineral puede influir fuertemente sobre las propiedades, como sucede, por ejemplo, con la presencia de alófana o montmorilonita en una arcilla, por lo que la caracterización debe ser completa.

La proporción de los minerales en una arcilla varía con el tamaño del gránulo, es decir, hay tendencia a que se concentren algunos minerales entre límites de determinado tamaño. Así, el cuarzo, y más aún el feldespato, se acumula preferentemente en la fracción arcilla gruesa ($2 - 0.2 \mu \phi$). Por el contrario, los minerales propios de la arcilla son más abundantes en las fracciones más finas. Por lo general bajo tamaños de $0.2 \mu \phi$ existen sólo minerales de arcilla y algunos óxidos. La determinación completa de una arcilla sólo puede lograrse efectuando las segregaciones o fraccionamientos de tamaño adecuados.

Una correcta identificación debe preservar las características que exhiben los minerales en su estado natural y tratar de evitar reacciones que puedan modificarlas. Por ejemplo, el estado de hidratación natural que presentan las alófanas y la imogolita puede ser fácilmente alterado, aún por elevación moderada de la temperatura, modificando considerablemente sus propiedades de cambio catiónico y superficie. La haloisita hidratada ($4H_2O$) puede perder fácilmente dos moléculas de agua pasando a la forma deshidratada o metahaloisita ($2H_2O$).

Generalmente la arcilla de suelos contiene una apreciable cantidad de material asociado no arcilloso, especialmente óxidos de hierro y aluminio cristalinos o amorfos, óxidos de titanio y otros. Tales sustancias suelen disponerse como películas concéntricas alrededor de un núcleo de arcilla, modificando sensiblemente sus propiedades e impidiendo una adecuada caracterización, y son las que necesariamente deben ser eliminadas para su análisis. La destrucción de estas sustancias mediante tratamientos más o menos drásticos (elimina-

ción de los óxidos de Fe por reducción-quelación, mediante el sistema ditionito-citrato-bicarbonato, método de Mehra y Jackson⁹²; disolución de silicatos amorfos por acción de NaOH en caliente, método de Hashimoto y Jackson⁵⁰ u otros) pueden determinar una considerable alteración de la matriz arcillosa. Si las arcillas son alofánicas, la remoción de los óxidos de hierro es particularmente riesgosa, por lo que se debe realizar con precauciones y procurar usar algún sistema menos drástico como el método de Endredy³².

La variación en el grado de cristalinidad de los minerales de una misma especie, hace la caracterización de un material arcilloso más difícil. En la kandita caolinita, por ejemplo, existe una gama de variación cristalina, desde términos muy desorganizados (caolinita pM*, formas de "fire clay") hasta caolinitas altamente cristalinas (caolinita T). Algunas propiedades de la arcilla son fuertemente dependientes del grado de cristalinidad y la identificación, cuando la cristalinidad es muy baja, a menudo se dificulta y a veces se contradice.

Desde un punto de vista genético e industrial, la composición química de una arcilla puede ser un antecedente de importancia. Genéticamente la presencia de un elemento (Cu, Zn, Ni, etc.) indica condiciones ambientales de procedencia. Industrialmente, la existencia de un elemento en proporción elevada (por ejemplo Fe), puede ser perjudicial a un determinado propósito cerámico, de catálisis y otros.

En consecuencia, hay dos condiciones indispensables que deben considerarse para caracterizar la arcilla: la segregación no debe ser destructiva y el análisis debe ser completo. Una adecuada combinación de métodos, como son rayos X, análisis térmico diferencial y fotometría infrarroja con el complemento del análisis elemental, suele ser suficiente. Si el material arcilloso es de composición simple, incluyendo una o dos especies bien diferenciadas, por lo general no existen problemas de caracterización. Si la arcilla contiene varios componentes, incluyendo minerales amorfos o interestratificados la interpretación se hace difícil y debe complementarse con otros análisis como microscopía electrónica, difracción de electrones, disolución selectiva u otros.

COMPOSICION DEL MATERIAL NO ARCILLOSO. Los componentes no arcillosos pueden ser de origen primario o secundario. Entre los primeros figuran los granos de minerales resistentes como

(*) Nomenclatura de los miembros del grupo del caolín, según sugerencia de Holdridge y Vaughan^{8B}:

caolinita T:	mineral con poco desorden en la superposición de las capas estructurales, triclinico.
caolinita pM:	mineral con desplazamientos desordenados b/3 en la superposición de sus capas estructurales, aparentemente monoclinico.
caolinita:	término usado cuando hay incertidumbre respecto a la identidad de las especies anteriores.

cuarzo, cristobalita, algunos feldespatos, mica y ocasionalmente, en arcillas de suelos derivados de cenizas volcánicas o suelos de origen aluvial muy modernos, minerales ferromagnesianos. Los minerales secundarios más importantes son gibbsita, óxidos de hierro (hematita, goetita, lepidocrocita y geles), calcita, yeso y óxido de titanio.

Debido a que los minerales primarios tienden a acumularse en la fracción más gruesa de la arcilla ($2 - 0,2 \mu \phi$), y como el grado de meteorización es función del tamaño, es muy improbable encontrarlos en las fracciones más finas. De ahí que una adecuada segregación de tamaños pueda eliminar estos minerales.

En el caso de los óxidos la situación es diferente ya que por tamaño no pueden eliminarse; su granulometría es muy fina, y hay que recurrir a métodos químicos como se señaló anteriormente.

El contenido de óxidos en la arcilla, cuando se encuentran en proporción baja ($<5\%$), es difícil de evaluar cuantitativamente dentro de un margen de seguridad mínimo.

En el caso de los suelos derivados de cenizas volcánicas, la situación varía. No sólo pueden encontrarse silicatos primarios como cuarzo, cristobalita o feldespatos en la arcilla sino minerales ferromagnesianos, a pesar de su alta susceptibilidad a la meteorización. Estos minerales provienen de un depósito muy joven o de una renovada contaminación de cenizas frescas como frecuentemente ocurre en áreas volcánicas. En numerosas arcillas de andosoles de Chile se presentan pequeñas cantidades de anfíboles en la fracción gruesa (Be-soain y colaboradores⁸).

Genéticamente, la determinación de la fracción primaria acompañante de la arcilla es importante. La presencia de cristobalita, por ejemplo, distribuida uniforme y continuamente en un perfil, o su ausencia en un horizonte, puede indicar que el suelo se formó a partir de una ceniza volcánica y que existe una discontinuidad litológica.

La determinación cuantitativa de los minerales primarios asociados a la arcilla se hace por difracción de rayos X y complementariamente por espectrofotometría infrarroja. En el laboratorio del autor, en Chile, la presencia de cuarzo, puede evaluarse por rayos X hasta niveles de 2%, mientras que para feldespatos este procedimiento es mucho menos seguro.

La gibbsita, un óxido secundario de aluminio muy común en la arcilla, se evalúa usualmente en forma cuantitativa por ATD. No siempre existe una correlación estrecha entre el área del pico endotérmico alrededor de 300°C y su contenido, pudiendo influir en esto el grado de cristalinidad de la especie.

La evaluación de las silicoalúminas amorfas es muy difícil, si se encuentran en baja proporción. Los procedimientos de disolución selectiva disuelven sílice y alúmina de la fracción cristalina, lo cual introduce incertidumbre en el análisis; pese a lo cual, son los métodos más usados con este propósito.

SUSTANCIAS ORGANICAS

Generalmente la arcilla de suelos contiene materia orgánica en proporción variable; la arcilla de los horizontes A contiene más sustancias orgánicas que la de los horizontes más profundos. Sin embargo, en algunos Podsoles, la arcilla del horizonte B_{sh} puede contener considerable cantidad de materia orgánica y lo mismo ocurre con horizontes inferiores de algunos Andosoles.

Frecuentemente, esta sustancia orgánica (ácidos húmicos, fúlvicos, enzimas y otras) está unida a la superficie de la arcilla en forma compleja.

En propósito de caracterización, la materia orgánica debe ser necesariamente eliminada de la arcilla, a fin de facilitar el análisis por rayos X, ATD, infrarrojo y otros medios. Para ello, a menudo se usa el agua oxigenada, H₂O₂. Su uso implica un riesgo de ineficacia, en el caso de las arcillas alofánicas, y un riesgo de contaminación, por formación de oxalatos de Fe y Al solubles, y aún insolubles, por la peroxidación (Farmer y Mitchell³³). La descomposición posterior de estos oxalatos podría liberar óxidos de Fe y Al amorfos, los que pueden depositarse como películas en la superficie de la arcilla dificultando el análisis. En el caso de las arcillas alofánicas, la asociación con la materia orgánica conduce a la formación de complejos organoalofánicos resistentes a la peroxidación. Tratándose de una pequeña porción de arcilla, la ozonificación de la muestra en suspensión con un líquido no-polar como acetona elimina prácticamente la totalidad de la sustancia orgánica (Besoain⁷).

La evaluación cuantitativa del carbón orgánica se realiza eficazmente por alguno de los métodos usuales, por ejemplo, el método de Walkeley y Black¹³¹ o el método de combustión seca. La evaluación por diferencias entre la pérdida por ignición y 105°C, por ATD u otros métodos no conduce a resultados fidedignos.

El análisis cualitativo de los componentes orgánicos adsorbidos por la arcilla es bastante difícil. Generalmente la sensibilidad del instrumental disponible (fotómetros en el infrarrojo, ultravioleta y visible, difracción de rayos X) no permite detectar con precisión los grupos funcionales orgánicos por la pequeña cantidad de sustancia en juego. En algunos minerales expansibles, la distancia del eje c y su disminución por el colapso al calentamiento, permite conocer, en cierta medida, el diámetro de la molécula introducida.

En mineralogía de arcilla de suelos, y especialmente la de los Andosoles, el conocimiento de la materia orgánica asociada puede tener mucha importancia. Las limitaciones analíticas son, sin embargo, muy grandes.

TEXTURA DE LA ARCILLA

Por textura se entiende la disposición que presentan los elementos constitutivos de un cuerpo y en suelos se refiere a la proporción relativa de las partículas constituyentes del mismo; su expresión numérica es la composición granulométrica. La textura de arcillas implica no sólo tamaño de los gránulos, sino la forma como están unidos, su orientación en el espacio, compactación y otros.

La morfología de los gránulos constituye un factor de importancia en la determinación de la textura de una arcilla ya que la forma influirá en la sedimentación de las partículas; las micas, por ejemplo, tienen formas laminares y, suspendidas en agua, sus partículas sedimentarán de modo que presenten la mayor área superficial posible en la dirección de caída. Partículas redondeadas, frecuentes en las arcillas sedimentarias como resultados de la erosión mecánica, o en arcillas alofánicas en suelos derivados de cenizas volcánicas, sedimentan sin orientación preferencial.

Se mencionó que la caracterización de una arcilla requiere una adecuada separación por tamaños. Por tamización húmeda puede separarse hasta la fracción 0.05 mm (arena muy fina, USDA System^{1 2 7}), mientras que las fracciones inferiores deben separarse por sedimentación en medio líquido. Eliminados los cementos que unen las partículas (substancias orgánicas, carbonatos, óxidos) éstas deben dispersarse, es decir, deben superarse las fuerzas de atracción que actúan entre las partículas y que se oponen a su individualización. La separación de las fracciones se efectúa calculando la velocidad de caída, la cual es proporcional al tamaño de su radio, mediante la conocida ley de Stokes, de manera que midiendo los tiempos pueden obtenerse los límites de tamaño que se quiera.

Las arcillas alofánicas que incluyen elevadas cantidades de óxidos de hierro, presentan grandes dificultades de dispersión debido principalmente a las variaciones de la carga dependiente del pH y de la materia orgánica. Si se aplica un procedimiento único de dispersión a partículas de carga variable, se producen variaciones en el porcentaje de las fracciones obtenidas. Arcillas en la que predominan minerales de carga permanente no presentan, generalmente, problemas de análisis.

En las arcillas alofánicas, que pueden ser dispersas en medio básico o ácido, es indudable que los agentes dispersantes usados pueden influir en las propiedades de los separados. El uso del ión Na (en forma de ortofosfato, pirofosfato o hexametáfosfato) como dispersante determina la adsorción del anión, probablemente una quimisorción, la cual se manifiesta en las curvas de ATD, y en diagramas de rayos. La extracción de arcilla para análisis mineralógicos debe excluir el uso de fosfatos.

La separación de una fracción de cualquier tamaño y su identifica-

ción posterior, implica generalmente el secado de la muestra. Si éste se efectúa a temperatura elevada (105°C), la muestra se deshidrata y para la alófana, la haloisita hidratada, la montmorilonita y otros minerales significa alteración de sus propiedades. Las alófanos particularmente sensibles a la deshidratación y las alófanos liofilizadas, en la cual hay eliminación de agua a baja temperatura en forma no destructiva, modifica las curvas de ATD por la fuerte reducción de la reacción endotérmica inicial alrededor de 140°C . La muestra no se rehidrata en una atmósfera de 56% de humedad relativa; hay fuerte histéresis.

El uso de ultrasonido como medio para estimular una adecuada dispersión puede alterar la forma y el tamaño de las partículas, especialmente en el caso de minerales de morfología tubular, fibrilar y laminar, como haloisita, sepiolita-attapulgitita y caolinita. Dependiendo de la frecuencia e intensidad aplicada, puede producirse una considerable fragmentación de las partículas, como se comprueba observándolas al microscopio electrónico. Es probable que otras propiedades dependientes de la superficie sean afectadas por este tratamiento.

La observación al microscopio electrónico significa someter la muestra a un vacío muy elevado y a intensa temperatura por efecto del choque de los electrones sobre ella. Es muy probable que los minerales hidratados no reflejen exactamente su morfología natural. Afortunadamente, la técnica de réplicas permite observar una reproducción plástica de la especie, la cual no es afectada por el calor generado en el bombardeo. Esto permite comprobar que la morfología tubular de la haloisita realmente existe en los depósitos naturales.

El uso de secciones delgadas de suelos, preparaciones micromorfológicas, permite el estudio de orientaciones de arcilla y la forma como se asocia a componentes no arcillosos, particularmente óxidos de hierro. Se intentó con éxito el uso de los cortes delgados de suelos para localizar topográficamente algunos elementos (Fe, Ca), mediante la microradiografía de contacto. Tal método puede ser muy interesante en el estudio de agregados.

Respecto a las fuerzas que actúan entre las partículas de arcilla y que determinan la unión entre ellas, se sabe que son de naturaleza electrostática y presumiblemente de rangos cortos. Estos conceptos serán tratados con algún detalle en el Capítulo sobre Uniones intermoleculares.

LA ARCILLA Y LA CIENCIA DEL SUELO

Hilgard⁵⁵ y Dokuchaev²⁶ reconocieron, a fines del siglo pasado, al suelo como un cuerpo natural, independiente y capaz de adquirir ciertas propiedades de acuerdo a los factores que sobre él han actuado. Estas propiedades son principalmente el resultado de características de-

finidas que tienen sus componentes activos: la fracción coloidal orgánica, los coloides inorgánicos y los microorganismos que habitan en el suelo.

La arcilla es un constituyente fundamental que cuantifica la mayoría de las propiedades químicas, físicas o biológicas del suelo. No existen propiedades que se eximan, finalmente, de ser explicadas considerando la arcilla; incluso su importancia trasciende a campos más distantes como la clasificación y sistemática. Si algunas características del suelo, como los horizontes, el color y la estructura, proporcionan una visión "anatómica" externa, la arcilla es causa de lo que podría asimilarse a una "fisiología" del cuerpo suelo.

El término arcilla de suelos implica cierta inobjetividad conceptual si se atiende a que como lo sugieren Albareda y Hoyos², puede ser definido según tres criterios; esto es, como un tamaño de partículas menos de 2μ , según su origen como minerales secundarios o de neoformación, y por su actividad ya que es una fracción que manifiesta propiedades coloidales y es causa, junto con la materia orgánica, de la actividad físicoquímica. Sin embargo, ninguno de estos tres criterios aislados puede, por sí mismo, satisfacer el concepto de arcilla.

Con frecuencia se define a la arcilla como de un tamaño menor de 2μ pero el uso de esta definición implica limitaciones. La fracción limo ($50 - 2\mu$) contiene minerales secundarios y posee cierta actividad físicoquímica, y la fracción arcilla incluye minerales primarios de actividad muy reducida o casi nula.

Sin duda, las propiedades más conspicuas de la arcilla se relacionan con su naturaleza coloidal y se refieren a una superficie específica alta y características como plasticidad, adherencia, contracción, tixotropía, reopexia y otras. Estas propiedades influyen directamente sobre el comportamiento del suelo.

Si se consideran las propiedades físicas, la arcilla influye sobre la granulometría, retención de humedad, conductividad hidráulica, succión de agua, grado de infiltración, temperatura, conductividad térmica, punto de adherencia y otras. La textura, por ejemplo, con efectos directos sobre las funciones de crecimiento de las plantas, depende en mucho de la cantidad y calidad de la arcilla, especialmente cuando se considera asociada a la materia orgánica.

La arcilla influye sobre propiedades químicas tan importantes como la capacidad de intercambio de iones, reacción del suelo, poder tampón y fijación y disponibilidad de nutrimentos para las plantas.

El papel que la arcilla juega sobre las propiedades biológicas y bioquímicas determina una serie de efectos, entre otros la formación de los complejos órganoarcillosos, inhibición de la actividad enzimática, como se comprobó en alófanos y montmorilonita, regulación del habitat de los microorganismos del suelo y otros.

Morfológicamente, la arcilla actúa en el desarrollo del perfil a través de los movimientos de eluviación e iluviación. En casos extremos, ésta se acumula constituyendo los "claypans".

Puesto que la arcilla es una resultante de las acciones de meteorización sobre el material parental, su conocimiento puede proporcionar informaciones edafogenéticas muy útiles. Suelos y arcillas no pueden conocerse independientemente. La relación entre mineralogía de arcillas y clasificación de suelos es muy estrecha. Si bien se conocía desde hace mucho tiempo la asociación de determinados minerales con algunos tipos de suelos, por ejemplo caolinita con los suelos podsólicos rojos y amarillos; esmectitas e illitas con los aridisoles y alófanas con andosoles, el uso determinante de la información mineralógica se inició con la introducción de la 7a. Aproximación, por el USDA, Soil Survey Staff^{1 2 7}, McCracken^{8 0} considera que este retraso se debió a varias razones:

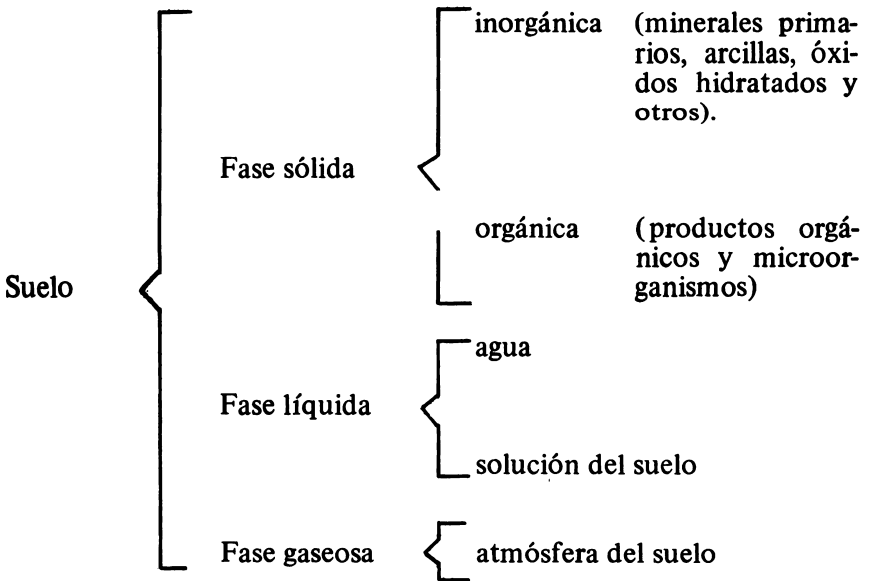
- a. falta de información sobre la estructura cristalina de la mayoría de los minerales de arcilla y carencia de datos cuantitativos;
- b. el énfasis que los sistemas de clasificación anterior a la 7a. Aproximación dieron a factores ambientales externos al perfil respecto a sus propiedades intrínsecas determinadas por la mineralogía;
- c. la exaltación de los aspectos morfológicos fácilmente observables en el campo respecto a las determinaciones analíticas; y
- d. la carencia de información sobre la correlación entre propiedades de los suelos y sus minerales arcillosos.

El sistema de clasificación americano, 7a. Aproximación, utiliza la mineralogía en diversas formas. La principal se refiere a la diferencia entre familias, basada en la composición mineralógica aproximada entre las varias fracciones minerales. Además, usa la mineralogía como un criterio fundamental para distinguir horizontes diagnósticos y establecer discontinuidades litológicas (McCracken^{8 0}).

Pese a este avance, subsisten algunos problemas no resueltos respecto a un mayor uso de la caracterización mineralógica. Uno de ellos se relaciona con la carencia de información cualitativa y cuantitativa de los minerales del suelo; otro podría ser la falta de una evaluación matemática de la influencia que tienen las distintas especies minerales sobre el comportamiento del suelo, el crecimiento de las plantas y el mismo significado taxonómico de las especies individuales. Tales problemas se agudizan en los minerales no cristalinos, cuya caracterización es defectuosa y su verdadera función no es bien conocida.

LA ARCILLA EN EL SISTEMA DISPERSO SUELO

Desde un punto de vista coloidoquímico, Wicklander¹³⁵, siguiendo a Wiegner, definió el suelo como “un sistema heterogéneo y poli-disperso, de componentes sólidos, líquidos y gaseosos en diversas proporciones. La parte sólida está formada por minerales primarios, minerales de arcilla y óxidos hidratados junto con materia orgánica y organismos vivos, lo cual forma un sistema polifásico, de partículas más o menos discretas o agregadas. En este sistema heterogéneo, la solución de suelo actúa como un medio a través del cual las reacciones químicas entre miembros de las diferentes fases o una misma fase se hacen posibles, aún cuando los reactantes no se encuentran en contacto directo”.

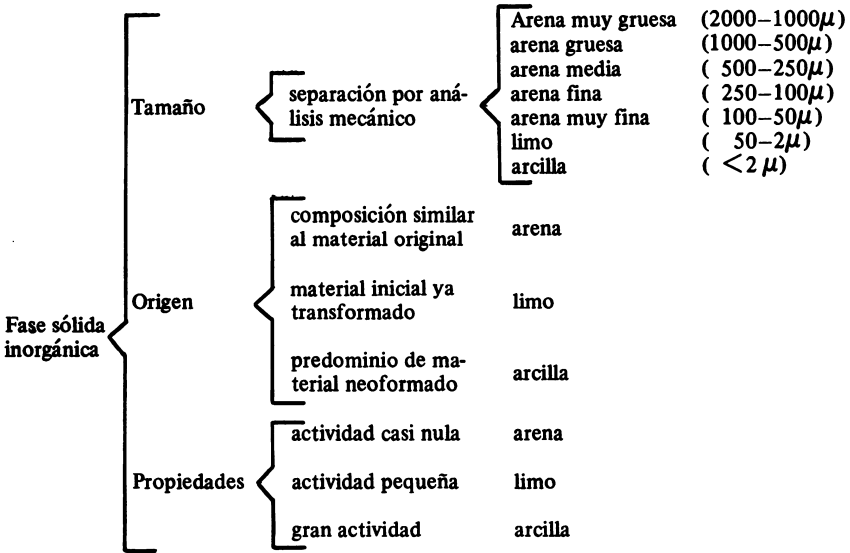


La fase sólida es la que posee la mayor estabilidad y se usa para caracterizar el suelo. Las fases gaseosas y líquidas pueden experimentar grandes fluctuaciones y no constituyen un parámetro de caracterización adecuado.

No es fácil establecer una distinción absoluta entre la fase sólida orgánica e inorgánica desde el momento que existen componentes organominerales, por ejemplo, los complejos organoalofánicos, aunque éstos pueden ser considerados como una particularidad.

La acción de los procesos formadores del suelo origina mezclas de materiales, los que, de acuerdo a Albareda y Hoyos², se diferencian del material parental en comportamiento, constitución y propiedades. Existen partículas mayores que conservan gran parte de las ca-

racterísticas del material original y son los constituyentes de las arenas. Otros, llamados limos y arcillas, han sufrido una transformación más profunda y casi no se aprecian los rasgos originales del material parental. Tales fragmentos pueden ser separados para su estudio y caracterización de acuerdo a su tamaño, origen y propiedades, de la siguiente manera:



Considérense someramente estos tres criterios.

TAMAÑO, SEPARACION GRANULOMETRICA. La separación granulométrica de los componentes del suelo se efectúa mediante el uso de tamices y por sedimentación en medio líquido. Con tamices sólo es posible separar arenas, ya que su límite útil son aperturas de 50μ. Por sedimentación se fraccionan limos y arcillas.

Las técnicas de sedimentación se basan en la relación entre el tamaño de las partículas y su velocidad de caída en un líquido dado, regidas por la bien conocida ley de Stokes:

$$v = \frac{2}{9} g \frac{d - d'}{\eta} r^2 = k \cdot r^2$$

en la cual g es el valor de la gravedad en cm seg^{-2} (o fuerza centrífuga); d es la densidad de la partícula en gcc^{-1} ; d' es la densidad del líquido en gcc^{-1} ; η la viscosidad del líquido en dinas-seg cm^{-2} ; r el radio de las partículas en cm (supuestas esféricas). Para un mismo líquido, sólido, lugar y temperatura, la velocidad sólo depende del

radio, pudiendo todas las demás magnitudes englobarse en una constante k , la cual, con el sistema c.g.s. adquiere el valor de 35970*.

Una condición esencial para determinar la composición granulométrica o separar fracciones de un tamaño determinado, es someter la muestra a un pretratamiento que elimine los cementos que unen las partículas entre sí. Esto permite dispersar o peptisar la muestra adecuadamente y proceder a su separación.

Los cementos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los primeros se eliminan con agua oxigenada o hipoclorito de sodio. Los inorgánicos requieren tratamientos específicos. La acción del acetato de sodio elimina los carbonatos y solubiliza los cationes calcio y magnesio. Muchas veces se requiere eliminar los óxidos libres de hierro, lo cual se logra mediante quelación o complejación con citrato de sodio, usando ditionito de sodio como reductor en medio alcalino (método de Mehra y Jackson⁹²). En el caso de suelos alofánicos, estos métodos tienen limitaciones pues el agua oxigenada no es eficaz para destruir los complejos que la materia orgánica forma con la alófana y el método de Mehra y Jackson⁹² no elimina completamente las cubiertas de óxido de hierro cuando estas están dispuestas concéntrica y alternadamente en torno a una partícula.

Eliminados los cementos, las arcillas deben ser dispersadas; esto es, deben vencerse las fuerzas atractivas que se oponen a la individualización de las partículas. Independientemente de la gravedad, que determina la sedimentación, las partículas están sujetas a fuerzas de atracción-repulsión. Las primeras fueron consideradas al referirse a la textura, son de tipo eléctrica y dependen de la naturaleza de las partículas. Las fuerzas de repulsión, en cambio, dependen de la presencia o ausencia de electrolitos en la solución. Del balance entre estas fuerzas atractivas y repulsivas, dependerá la condición del coloide, floculado o disperso.

Es difícil señalar cual es el dispersante más adecuado. Generalmente la dispersión de suelos cuyas arcillas tengan carga permanente (montmorilonita, nontronita, vermiculita), se efectúa bien en medio alcalino, pH 7 a 9, mediante el uso de NaOH, NH₄OH. El uso de fosfatos de Na en análisis mecánicos no es adecuado en la dispersión de arcillas. Algunos dispersantes orgánicos alcalinos, como la butilamina, dan también buen resultado. En el caso de suelos cuyas arcillas tienen carga dependiente del pH, particularmente los Andosoles, el problema es mucho más complejo y no pueden señalarse métodos únicos, aunque generalmente los mejores resultados se obtienen bajo condiciones muy alcalinas o muy ácidas. Sin embargo, la presencia o

(*) Para ello se asume que, a 20°C, las partículas de suelo tienen una densidad, d , de 2,65, que la densidad del agua d' es 1,0, que la viscosidad del agua, η , en unidades poises, es 0,01005 y que la gravedad, g , vale 981.

ausencia de gibbsita, metahaloisita u óxido de hierro modifica la eficacia de la dispersión.

Ordinariamente se usan dos métodos para proceder al análisis granulométrico: el densimétrico y el de la pipeta. El primero, desarrollado en 1927 por Bouyoucos¹³, se basa en la disminución de la densidad a una profundidad dada a medida que una suspensión dispersa sedimenta. La disminución de la densidad se relaciona a la velocidad de sedimentación de las partículas, consecuentemente a su tamaño. El método de la pipeta lo desarrolló Krauss⁷⁸ en Alemania, Robinson¹⁰³ en Inglaterra y Jennings y colaboradores⁶⁶ en Estados Unidos. El método consiste en determinar la densidad de una suspensión a una profundidad dada en función del tiempo. Mientras en el método de Bouyoucos¹³ la densidad se determina con un densímetro, en este método la densidad se mide sacando muestras de un volumen definido a la profundidad requerida y determinando la materia seca contenida (Beaver⁶). En la opinión de Forsythe³⁷, las modificaciones al método de Bouyoucos introducidas por Day, mejoraron el nivel de concordancia original entre el método de la pipeta y el del hidrómetro.

Una revisión de los métodos para efectuar los análisis mecánicos se discute en Kilmer y Alexander⁷⁴ en detalle y no se insistirá en ello.

Para los análisis de arcilla se requiere disponer de material entre límites granulométricos bien precisos. Para separar las fracciones se utiliza la ley de Stokes y los mismos principios básicos que rigen el análisis mecánico. La separación puede hacerse en cilindros, por sedimentación normal o por centrifugación. Esta última forma, de gran rapidez, es de uso frecuente.

Referente a los valores adoptados para separar fracciones granulométricas existen diversas escalas. La Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo (I.S.S.S.) adoptó la escala Atteberg, quien consideró sólo cuatro fracciones. Otra escala muy usada es la del Departamento de Agricultura de Estados Unidos¹²⁷, que considera siete fracciones, ambas escalas se observan en el Cuadro 1.

CUADRO-No. 1. Tamaño de fracciones según Atteberg⁵ (Escala Internacional) y según el Departamento de Agricultura de Estados Unidos (U.S.D.A.)^{1 2 7}.

Fracción	Escala americana (ϕ en mm)	Escala de Atteberg (ϕ en mm)
Arena muy gruesa	2.0 – 1.0	
Arena gruesa	1.0 – 0.5	
Arena media	0.5 – 0.25	I 2.0 – 0.20
Arena fina	0.25 – 0.10	
Arena muy fina	0.10 – 0.05	II 0.20 – 0.02
Limo	0.05 – 0.002	III 0.02 – 0.002
Arcilla	<0.002	IV <0.002

El fraccionamiento de arenas, limos y arcillas es indispensable para facilitar el análisis cualitativo y cuantitativo. En propósitos de caracterización, varias fracciones inferiores a 2μ se utilizan, separándose mediante sedimentación prolongada o supercentrifugación. Para limos y arcillas, los tamaños encontrados más útiles para el análisis de difracción de rayos X y otros procedimientos mineralógicos, son los siguientes (Cuadro 2):

CUADRO No. 2. Tamaño de limos y arcillas adecuados al análisis mineralógico.

Fracción	Límite de tamaños (en μ)	Forma de obtener la fracción
Limo grueso	50 – 20	decantación
Limo medio	20 – 5	decantación, centrifugación
Limo fino	5 – 2	decantación, centrifugación
Arcilla gruesa	2 – 0.2	decantación, centrifugación
Arcilla media	0.2 – 0.08	decantación, supercentrifugación
Arcilla fina	<0.08	supercentrifugación

ORIGEN

Los factores formadores del suelo determinan acciones físicas y químicas que transforman la roca original. Las primeras desmenuzan el material, resultando en la formación de arenas, que mantienen sin mayores modificaciones las características del material parental.

La arena gruesa está constituida por trozos de roca en los cuales persiste gran parte de los minerales originales. La arena fina contiene, sin embargo, separados o individualizados los constituyentes de la roca madre, con excepción de aquellos muy susceptibles al ataque químico. Es raro, por ejemplo, encontrar olivinos, piroxenos o anfíboles en la arena fina luego de acciones de meteorización relativamente intensas.

Mineralógicamente el limo es una fracción menos definida ya que está constituido por productos provenientes de la desintegración física y de la alteración química. Aunque en su constitución dominan el cuarzo y los feldespatos, estos están en menor proporción que en la arena; además, contienen generalmente una pequeña cantidad de minerales secundarios, hidróxidos de hierro y productos intermedios de alteración de los minerales primarios originales.

La arcilla de suelos está constituida por productos derivados de la meteorización química, minerales amorfos o cristalinos, principalmente de neosíntesis o secundarios, con alguna o ninguna semejanza al material original. También puede ser heredada directamente del material parental con ciertas transformaciones. La fracción gruesa de la arcilla ($2.0 - 0.2 \mu \phi$) contiene, generalmente, algunos minerales primarios (cuarzo, feldespato, mica).

PROPIEDADES

El tamaño y la constitución son las características más conspicuas que condicionan las propiedades de las fracciones.

Se demostró que las propiedades químicas, físicas y aún las biológicas, dependen de la fracción arcilla. La arena y el limo poseen muy poca actividad superficial y contribuyen escasamente en el balance de las propiedades del suelo. Esta actividad reducida se debe no sólo al tamaño de las partículas sino a su constitución química y estructural.

A menor tamaño, mayor es la superficie específica y más intensas son las propiedades. La arcilla es más activa que la arena y el limo; éste, aunque de actividad reducida, tiene más que la arena.

Como lo sustentan Albareda y Hoyos², la identificación de los constituyentes integrantes de cada una de las fracciones está ligada al tamaño. Mientras en las arenas los métodos son relativamente simples, en las arcillas son muy complejos. En las primeras, la lupa y el microscopio petrográfico son los métodos más frecuentes; en las arcillas debe recurrirse a la difracción de rayos X, la microscopía electró-

nica, el análisis térmico y otros, aplicables sólo después de haber preparado la muestra convenientemente. Para la fracción limo las técnicas son intermedias.

BIBLIOGRAFIA

1. ALBAREDA, J. M. El suelo. Madrid, SAETA, 1940. 267 p.
2. _____ y A. HOYOS de C. Edafología. Madrid, SAETA, 1955. 368 p.
3. AMELINCKX, S. y DEKEYSER, W. Le polytypisme des minéraux micacés et argileux. I.R.S.I.A. Comptes Rendus de Recherches no. 14:47-72. 1955.
4. AOMINE, S. y WADA, K. Differential weathering of volcanic ash and pumice resulting in formation of hydrated halloysite. Amer. Min. 47:1024-1048. 1962.
5. ATTEBERG, A. Die mechanische Bodenanalyse und die Klassifikation der Mineralböden Schwedens. Intern. Mitt. Bodenk., 2:312-342. 1912.
6. BEAVER, L. D. Soil Physics (2^a Ed.). New York. John Wiley & Sons, Inc., 1948.
7. BESOAIN, E. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chile, Japan, Deutschland und Italien. Inaug. Diss. Bonn, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, 1969. 344 p.
8. _____, GONZALEZ, S. y CASTRO, B. Mineralogía, génesis y clasificación de suelos derivados de cenizas volcánicas de la región centro sur de Chile. Ciencias e Inv. Agraria (Chile) 4:109-130. 1977.
9. BEUTELSPACHER, H. y VAN DER MAREL, H. W. Über die amorphen Stoffe in der Tonen verschiedener Böden. Acta Univ. Carolinae. Geologica, Suppl. 1:97-114. 1961.
10. _____, y _____. Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures. Amsterdam, Elsevier, 1968. 253 p.
11. BIRRELL, K. S. Ion fixation in allophane. New Zealand Journal of Science 4:393-414. 1961.
12. _____. Surface acidity of subsoils derived from volcanic ash deposits. New Zealand Journal of Science 5:453-462. 1962.
13. BOUYOUCOS, G. J. The hydrometer as a new method for the mechanical analysis of soils. Soil Science 23:343-353. 1927.
14. BRADLEY, W. F. The structural scheme of attapulgitte. American Mineralogist 25:405-410. 1940.
15. BRINDLEY, G. W. y ROBINSON, K. The structure of kaolinite. Mineral Mag. 27:242-253. 1946.
16. _____ y _____. Randomness in the structure of kaolinitic clay minerals. Trans. Faraday Soc. 42B:198-205. 1946.
17. BRUCHE, E. y JOHANSON, H. Elektronoptik und Elektronenmikroskopie. Naturwissenschaften 20:353-358. 1932.
18. BUSCH, H. Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde. Ann. Physik 81:974-993. 1926.
19. CAILLERE, S. y HENIN, S. Application de l'analyse thermique différentielle de l'étude des argiles des sols. Ann. Agron. 1947. 50 p.
20. _____, y _____. The sepiolite and palygorskite minerals. In MacKenzie, R. ed. The differential thermal investigation of clays. London, Mineralogical Society, 1957. pp. 231-247.

21. CORRENS, C. W. y MEHMEL, M. Über den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit, und Montmorillonit. *Zeitschrift für Kristallographie*. 94:337-348. 1936.
22. ————. Einführung in die Mineralogie. Magmatische-gesteinbildung. Berlin, Springer-Verlag, 1968. 414 p.
23. CHUKROV, F. V., y ZVYAGIN, B. B. Halloysite, a crystallochemically and mineralogically distinct species. Israel, International Clay Conference. I:11-26. 1955.
24. DEKEYSER, W. y VAN KEYMEULEN, J., HOEBEKE, F. y VAN RIJSSEN, A. L'altération et l'évolution des minéraux micacés et argileux. I.R.S.I.A. Comptes Rendus de Recherches 14:94-101. 1955.
25. ———— y HOEBEKE, F. Les minéraux micacés et argileux et leur détermination. I.R.S.I.A. Comptes Rendus de Recherches 14:9-46. 1955.
26. DOKUCHAEV, V. V. Mesto i rol sovremennogo pochvovedeniya v naukei zhizhni. Sankt-Peterburg 1899; Sochineniya, Vol. 6. Moskva-Leningrad. 1951.
27. EGAWA, T., WATANABE, Y. y SATO, A. Studies on the clay minerals of some upland soils in Japan. Bulletin National Interamerican Institute Agricultural Science, Serie B, 5:39-107. 1955.
28. ————, ———— y ————. A study of cation exchange capacity of allophane. *Clay Science I*:260-270. 1959.
29. ————. A study of coordination number of aluminium in allophane. *Clay Science 2(1)*:1-7. 1964.
30. ————. Mineralogical properties of volcanic ash soils in Japan. Meeting on the Class and Coord. of Soils from volcanic ash. FAO Rept. no. 14:89-91. 1965.
31. EITEL, W., MULLER, H. D. y RADEEZEWSKI, O.E. Zur Kennzeichnung des Tonminerals Montmorillonit in Übermikroskopischen Bilde. *Naturwissenschaften* 28:397-399. 1940.
32. ENDREDEY, A.S. de. Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method. *Clay Minerals Bulletin* 29(5):209-217. 1963.
33. FARMER, V.C. y MITCHELL, B.D. Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment. *Soil Science* 96:221-229. 1963.
34. FIELDES, M. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 2: Allophane and related mineral colloids. *New Zealand Journal of Science and Technology* B37:336-350. 1955.
35. ————. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 4: Differential thermal analysis. *New Zealand Journal of Science and Technology*. 38(6):533-570. 1956.
36. ————. The nature of allophane in soils. Part 1: Significance of structural randomness in pedogenesis. *New Zealand Journal of Science* 9(3):599-607. 1966.
37. FORSYTHE, W. Física de suelos. Manual de Laboratorio. San José, Costa Rica, IICA. 1975. 212 p.
38. FRIPIAT, J. J. Surface properties of clay and gels. International Congress on Soil Science, 7th. Madison, Wisconsin. 4:502-510. 1960.
39. ————, LEONARD, A. y UYTTERHOEVEN, J. B. Structure and properties of amorphous silicoaluminas. II. Lewis and bronsted acid sites. *Journal of Physical Chemistry* 69:3274-3279. 1965.

40. GARCIA VICENTE, V.J., y RODRIGUEZ, P, Ma. C. Estudio de la vermiculita de Estepona. *Anales de Edafol. y Agrobiol.* XXV (11-12):647-659. 1966.
41. GILTRAP, D. J. A comparison of direct and indirect cation-exchange procedure for allophanic and non-allophanic soils. *New Zealand Journal of Science* 15(3):421-434. 1972.
42. _____. Determination of cation-exchange capacity of soils by indirect estimation of reference cation retention. *New Zealand Journal of Science* 15:156-164. 1972.
43. GRADWELL, M. y BIRRELL, K. S. Physical properties of certain volcanic clays. *New Zealand Journal of Science and Technology* 36B:108-122. 1954.
44. GRIM, R. E., BRAY, R. H. y BRADLEY, W. F. The mica in argillaceous sediments. *American Mineralogist* 22:813-829. 1937.
45. _____ y ALLEN, V. T. Petrology of the Pennsylvanian underclays of Illinois. *Bulletin of the Geological Society of America* 49:1485-1514. 1938.
46. _____. Properties of clay. *Recent Marine Sediments* 466-495. 1939.
47. _____. Relation of the composition to the properties of clays. *Journal of the American Ceramic Society* 22:813-829. 1939.
48. GRUNER, J. W. The crystal structure of kaolinite. *Zeitschrift für Kristallographie* 83:75-88. 1932.
49. HADDING, A. Eine röntgenographische Methode kristalline und kriptokristalline Substanzen zu identifizieren. *Zeitschrift für Kristallographie* 58:108-112. 1923.
50. HASHIMOTO, I. y JACKSON, M. L. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clay and Clay Minerals 7th Conference, Proceedings.* 1960. 102-117.
51. HENDRICKS, S. B., y FRY, W. H. The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids. *Soil Science* 29:457-478. 1930.
52. _____. On the structure of the dickite, halloysite and hydrated halloysite. *American Mineralogist* 23:275-300. 1938.
53. _____. Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *Journal of Geology* 50:276-290. 1942.
54. HENNIN, S., y PEDRO, G. Mise en evidence d'un effect de dislocation du granite a biotite par traitement a l'eau oxygénée. *C.N.R.S. Academie des Science*, 1957. pp. 1451-1453.
55. HILGARD, E. W. Report of the geology and agriculture of the state of Mississippi, Jackson, Mississippi. State Printer, 1860.
56. HOFMANN, U., ENDELL, K., y WILM, D. Kristalstruktur und Quellung von Montmorillonit. *Zeitschrift für Kristallographie* 86:340-348. 1933.
57. _____, _____, y _____. Röntgenographische und Kolloidchemische Untersuchungen über Ton. *Angw. Chem.* 47:539-547. 1934.
58. HOLDRIDGE, D. A., y F. VAUGHAN. Chapter IV. The Kaolin Minerals (Kandites). In: *The differential thermal investigations of clays.* Edited by R. C. Mackenzie. London. Mineralogical Society. 1957. 456 p.
59. HOYOS DE CASTRO, y GONZALEZ, P. J. Estudio genético de algunos suelos de la Sierra de Guadarrama (I-IV). *Anales de Edafología y Agrobiología (España)* 18(1-2):25-47; (5-6):399-407; (9-10):631-642 y 643-652. 1969.

60. HOYOS DE CASTRO, y GONZALEZ, P.J. Estudio genético de un suelo sobre peridotitas en la Sierra de Aguas. *Anales Edafología y Agrobiología (España)* 30:(8-9):869-888. 1971.
61. JACKSON, M. L. *Soil chemical analysis. Advanced course.* Madison, Wisconsin, University of Wisconsin, 1956. (Second Printing, 1965).
62. ———. Frequency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formation. 6th National Conference Clay and Clays Minerals, New York, Pergamon Press, 1958. 133-147.
63. ———. Aluminium bonding in soils. A unified principle in soil science. *Soil Science of American Society. Proceedings* 27(1):1-10. 1963.
64. ———. Weathering of primary and secondary minerals in soils. *International Congress of Soil Science, Trans. 9th (Adelaide)* 4:281-292. 1968.
65. JASMUND, K. *Die silikatischen Tonminerale.* Weinheim, Chemie-GMBH, 1955. 192 p.
66. JENNINGS, D. S., THOMAS, M. D. y GARDNER, W. A new method of mechanical analysis of soils. *Soil Sci.* 14:485-499. 1922.
67. JENNY, H. *Factors of soil formation.* Nueva York, McGraw-Hill, 1941.
68. JORDINE, E. St. A. The effect of surface ions of the mutual interaction of montmorillonite particles. *Soil Science* 94:371-378. 1963.
69. KANNO, I., KUWANO, I., y HONJO, Y. Clay minerals of gel-like substances in pumice beds. *Advances Clay Science* 2:355-366. 1960.
70. ———. Genesis and clasificación of the main genetic soil types in Japan. *Bulletin Kyushu Agricultural Experimental Station*, 7:1-185. 1961.
71. ———, ONIKURA, Y., y HIGASHI, T. Weathering and clay mineralogical characteristics of volcanic ashes and pumices in Japan. *International Congress of Soil Science. Trans. 9th (Adelaide)* 3:111-122. 1968.
72. KELLEY, W. P., DORE, W. H., y BROWN, S. M. The nature of the base exchange materials of bentonite, soils and zeolites as revealed by chemical and X-ray analysis. *Soil Science* 31:25-45. 1931.
73. ———, DORE, W. H., y WOODFORD, A. O. The colloidal constituents of California soils. *Soil Science* 48:201-255. 1939.
74. KILMER, V. J., y L. T. ALEXANDER. Methods of making mechanical analyses of soils. *Soil Science*, 68:15-24. 1949.
75. KITAGAWA, Y. The unit particle of allophane. *American Mineralogist* 56:465-475. 1971.
76. KNOLL, M., y RUSKA, E. Beitrag zur geometrischen Elektronoptik. *Ann. Physik* 12:607-661. 1932.
77. ——— y ———. Das Elektronenmikroskop. *Z. Physik* 78:318-339. 1932.
78. KRAUSS, G. Uber eine neue Methode der mechanischen Bodenanalyse, usw. *Intern. Mitt. Bodenk.* 13:147-160. 1923.
79. LAW, F. P. Mineralogical data requirement in soil physical investigations. *Mineralogy in soil science and engineering, No. 3. S.S.S.A. Special Publication.* 1968. pp. 1-34.

80. McCracken, R. J. Applications of soil mineralogy to soil classification investigations. In: Mineralogy in soil science and engineering, No. 3. SSSA Special Publication Series, 53-60. 1968.
81. MacKenzie, R. C. Aparato de análisis térmico diferencial para trabajos en serie e investigación. *Anales de Edafología y Fisiología Vegetal*. 11(2):159-184. 1952.
82. ————. The differential thermal investigation of clays. Mineral Society, Londres, 1957. 1-456.
83. MacEwan, M. C. Absorption by montmorillonite and its relation to surface adsorption. *Nature* 162:935-936. 1948.
84. ————. Conferencias pronunciadas en el Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal, Madrid. *Anales de Edafología y Fisiología Vegetal*, 8(5):639-660. 1949.
85. ————. y AMOROS, J. L. La investigación roengenográfica de las arcillas. *Anales de Edafología y Fisiología Vegetal* 9(4):363-380. 1950.
86. ————. Short-range electrical forces between charged colloid particles. *Nature* 174:39-40. 1954.
87. ————. Complejos interlaminares de sorción. *Anales de Edafología y Fisiología Vegetal*. 27:(7-8):1115-1127. 1967.
88. Marshall, C. E. Mineralogical method for the study of silts and clays. *Zeitschrift für Kristallographie* 90:8-34. 1935.
89. ————. The physical chemistry and mineralogy of soils. New York, Wiley, v.1. 1964.
90. Martin Vivaldi, J. L. y Linares, G. J. A random intergrowth of sepiolite and attapulgite. *Clay and Clay Minerals*, 9th Conference 592-602. 1962.
91. Mehmel, M. Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. *Zeitschrift für Kristallographie* 90:35-43. 1935.
92. Mehra, O. P., y Jackson, M. L. Ion oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Proceedings 7th Conference Clay and Clays Minerals*, 1958. Pergamon. Press. 1960. 317-327.
93. Mering, J. The hydration of montmorillonite. *Trans. Faraday Society* 42B:205-219. 1946.
94. ————. y Oberlin, A. A microscope and electron-microdiffraction study of hectorite, montmorillonite and nontronite. *Bulletin du Groupe Francaise des Argiles* 14(9):147. 1954.
95. MilLOT, G. *Geologie des Argiles*. París, Masson, 1964. 499 p.
96. Mitchell, B. D. y Farmer, V.C. Amorphous clay mineral in some Scottish soil profiles. *Clay Mineral Bulletin* 5:128-144. 1962.
97. ————, Farmer, V. C. y Machardy, W. J. Amorphous inorganic materials in soils. *Advances in Agronomy* 16:327-383. 1964.
98. Noll, W. Mineralbildung im System $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Neues Jahrb. Mineral Geological Beil. Bd. A.* 70:65-115. 1935.
99. Pauling, L. The structure of micas and related minerals. *Proc. National Academic of Science U.S.*, 16:123-219. 1930.
100. Pedro, G. y Lubin, J. C. Etudes sur l'évolution géochimique de gels aluminosiliciques et la formation des hydroxydes d'aluminium en conditions de libre drainage. *Ann. Agron.* 19(3):293-347. 1968.

101. REICHENBACH, H. VON, y ROSKENBLEK, N.W. Über die Anwendung eines Dialysatoren bei der Untersuchung von Ionenaustauschvorgängen an Bodenkolloiden Int. Congress Soil Science, Trans. 8th (Bucarest) III:305-314. 1964.
102. RINNE, F. Röntgenographische Untersuchungen an einigen feinzerteilten Mineralien Kunstprodukten und dichten Gesteinen. Zeitschrift für Kristallographie 60:55-69. 1924.
103. ROBINSON, G. W. A new method for the mechanical analysis of soils and other dispersions. J. Agr. Sci. 12:306-321. 1922.
104. RODRIGUEZ, P. Ma. C. y GARCIA, V. J. Estudio físico-químico de algunas biotitas. Anales Edafología y Agrobiología 26 (7-8):1129-1142. 1967.
105. ROSS, C. S. y SHANNON, E. V. The chemical composition and optical properties of beidellite. Journal of Washington Academy of Science 15:467-468. 1925.
106. ———, y ———. Minerals of bentonite and related clays and their physical properties. Journal of the American Ceramic Society 9:77-96. 1926.
107. ———, y KERR, P. F. The kaolin minerals. U.S. Geological Survey, Professional Paper 165E:151-175. 1931.
108. RUSKA, E., y VON BORRIES, B. Mikroskope hoher Auflösung mit schnellen Elektronen. Ergeb. exact. Naturw. 19:237-322. 1940.
109. RUSSELL, J. D., MACHARDY, W. J., y FRASER, A. R. Imogolite: a unique aluminosilicate. Clay Minerals 3:87-99. 1969.
110. SCHACHTSCHABEL, P., y HEINEMANN, C. G. Wasserlösliche Kieselsäure in Lössböden. Z. Pflanzenernät. und Bodenkunde, 118(1):22-33. 1967.
111. SCHOFIELD, R. K., y SAMSON, H. R. The defloculation of kaolinite suspensions and the accompanying change-over from positive to negative chloride adsorption. Clay Minerals Bulletin 2:45-51. 1953.
112. SCHWERTMAN, U. Mineralogical and chemical studies of iron oxides in soil and sediments. Neues Jb. Miner. Abh. 93:67-86. 1959.
113. ———. Aggregation of aged hydrogen clays. International Clay Conference (Tokyo) 1968. 1:683-690.
114. ———, y TAYLOR, R. M. The transformation of lepidocrocite to goethite. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesselsch. 12:13-15. 1971.
115. SEDLETSKY, I. Mineralogy of dispersed colloids Academy of Science URSS. 1945. 114 p.
116. SEGALEN, P. Le fer dans le sol. París, O.R.S.T.O.M. 1964. 150 p.
117. ———, y BRADLEY, W. F. Determination of the orientation of OH bond in layer silicates by infrared absorption. Journal of Physical Chemistry 62:1164-1167. 1958.
118. SERRATOSA, J. Ma. Infrared study of benzonitrile (C₆H₅-CN)-Montmorillonite complexes. American Mineralogist 53:1244-1251. 1968.
119. ———, JOHNS, W. D., y SHIMOYAMA, A. I.R. Study of alkylammonium vermiculite complexes. Clay and Clay Minerals 18:107-113. 1970.

120. SUDO, T. Clay minerals formed by alteration of volcanic glass from Japan. Comité Intern. pour l'Etude des Argiles. Congress Geological International 19 Session (Argelia). Fascicule 18:123-135. 1953.
121. ———. Mineralogical study of clays of Japan. Maruzen, 1959. 328 p.
122. ———, KURABAYASHI, S., SUCHIYA, T., y KANEKO, S. Mineralogy and geology of Japanese volcanic ash soils. International Congress of Soil Science, Trans. 8th (Bucarest) 3:1095-1103. 1964.
123. SWINDALE, L. D., y JACKSON, M. L. Genetic processes in some residual podzolised soils of New Zealand. International Congress of Soil Science, Trans. 6th. (París). E:233-239. 1956.
124. ———. y SHERMAN, G. D. Hawaiian soils from volcanic ash. Meeting on the Classification and Corr. of Soils from volcanic Ash. In FAO Report 14:36-49. 1965.
125. TAYLOR, N. H. Soil processes in volcanic ash-beds. New Zealand Journal of Science and Technology 14:338-352. 1933.
126. ULRICH, B. Isotopic exchange kinetics. Scheffer-Festschr. Institut für Bodenkunde, Göttingen. 1964. 59-70.
127. US. DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Soil Survey Staff. Soil Survey Manual. Washington, D.C. USDA Handbook No. 18. 1951. 503 p.
128. WADA, K., y AOMINE, S. Occurrence of gibbsite in weathering of volcanic materials at Kuroishibara, Kumamoto. Soil Science and Plant Nutrition 12:25-31. 1966.
129. ———. A structural scheme of soil allophane. American Mineralogist 52:690-708. 1967.
130. ———. y YOSHINAGA, N. The structure of imogolite. American Mineralogist 54:50-71. 1968.
131. WALLELEY, A., y BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science 37:29-38. 1938.
132. WATANABE, Y. Etude des Argiles dans sols au Microscope Electronique (I, II, III). Soil Science and Plant. Nutrition 9(4-5):132-136; 167-170. 1963.
133. WEISS, A., KOCH, G., y HOFMANN, U. Saponite. Ber. Deut. Keram. Ges. 32:12-17. 1955.
134. ———, THIELEPARE, W., GURNING, G., RITTER, W., y SCHAFER, H. Kaoliniteinlagerung-verbindungen. International Clay Conference (Stokholm) 1:287-306. 1963.
135. WIKLANDER, L. Cation and anion exchange phenomena. 4. In: "Chemistry of the Soil". Edited by F.E. Bear. New York, Reinhold Publ. Corp. 1955. 373 p.
136. YOSHINAGA, N., y AOMINE, S. Allophane in some Ando soils. Soil Science Pl. Nutr. 8(2):5-13. 1962.
137. ———, YOTSUMOTO, H., y IBE, K. Electron micrographs research of soil allophane with ordered structure. American Mineralogist 53:319-323. 1968.
138. ZVYAGIN, B. B. Electron diffraction analysis of clay mineral structures. Nueva York, Plenum Press. 1967. 364 p.

CONCEPTOS GENERALES SOBRE ENLACES Y ESTRUCTURAS

Los minerales de arcilla y, en general los silicatos, están constituidos por unidades características, al igual que una pared está formada por ladrillos. Tales unidades pueden disponerse en forma regular como en un cristal, o en forma desordenada como en los vidrios que son sólidos amorfos. Si se observa una roca al microscopio pueden verse pequeñas unidades que son definibles como minerales y que exhiben cierta regularidad óptica, no apreciable a simple vista. Si tratásemos de adentrarnos en la estructura del cristal estaríamos limitados para ver como se distribuyen y enlazan sus elementos constitutivos; átomos, iones y moléculas. Sólo métodos de análisis ultra refinados (microdifracción, fotometría infrarroja, microscopía electrónica y otros) nos posibilitan para hacer mediciones indirectas, las cuales permiten esbozar un modelo del edificio cristalino. Antes del descubrimiento de los rayos X, hecho por Röntgen (citado por Azároff³) en 1895, y su aplicación, primero por Laue (citado por Azároff³) y posteriormente por Bragg⁴, el estudio de la estructura de los minerales y la naturaleza de la mayoría de las substancias era sólo una conjetura. Desde entonces el avance fue enorme.

Los silicatos poseen en general una estructura cristalina en la cual, aniones y cationes están fuertemente unidos. La configuración espacial es tal que cada catión se encuentra rodeado de aniones y cada anión rodeado por cationes. Conceptos tales como enlaces, potencial iónico, polarización, número de coordinación, sustitución-isomórfica y otros, serán frecuentemente usados en este libro, de modo que es conveniente hacer un breve repaso de estos términos previo el estudio de los silicatos.

UNIONES ENTRE ATOMOS Y MOLECULAS

La intervención de los átomos en procesos de intercambio o compartimiento de electrones determina que estos constituyen moléculas entre sí.

Para que los átomos puedan satisfacer su tendencia a lograr determinados niveles de energía o estados de valencia, se requiere, al menos, el concurso de dos de ellos. En efecto, existe un principio fundamental según el cual "los electrones no quedarán nunca libres; tantos como sean cedidos por una especie de átomo habrán de ser aceptados por otra".

En la transferencia de electrones, se establecen ciertos tipos de uniones entre los átomos, conocidas como **uniones interatómicas**, susceptibles de ser agrupadas en: **iónicas, covalentes y metálicas**.

Entre las moléculas, formadas por la unión de átomos, también actúan fuerzas de enlace que las asocian entre sí. Estas fuerzas se conocen como **uniones intermoleculares** y son de tres formas fundamentales: **atracción dipolar, enlaces de hidrógeno (e hidróxido) y uniones por fuerzas de Van der Waals**.

En la estructura de los minerales de arcilla son de importancia los enlaces covalentes y iónicos (interatómicos), así como los intermoleculares de hidrógeno, y hidróxido y dipolares. Estos últimos son importantes en la unión de capas de filosilicatos en las interfases sólido-líquido, en los fenómenos de intercambio iónico y otros. Las débiles fuerzas de Van der Waals existentes en todos los sólidos, intervienen en gran parte de las estructuras de arcilla y son responsables de algunas de sus propiedades.

Cada uno de estos enlaces lleva asociada una serie de propiedades físicas y estructurales. Evans⁸, en un estudio sobre la influencia de las uniones sobre las propiedades físicas de los compuestos, resume algunas de estas relaciones, como puede verse en el Cuadro 3.

Antes de tratar las uniones atómicas y moleculares conviene definir dos conceptos íntimamente ligados a problemas de enlace e ionización: el potencial de ionización y la afinidad electrónica. Además se tratará brevemente la teoría electrónica de la valencia, dando ejemplos del comportamiento de algunos elementos según su posición en la Escala Periódica.

POTENCIAL DE IONIZACION

Es la energía que se necesita comunicar a un electrón para separarlo de un átomo, removiéndose aquel retenido con menor intensidad. Se produce así un ión cargado positivamente y un electrón libre. La energía necesaria se llama **energía de ionización** o **potencial de ioniza-**

ción y se expresa en electrón-voltio , aunque también puede estimarse en calorías (número de calorías para ionizar un átomo-gramo).

La energía de ionización se expresa como: $E = Ve$ en donde V es el potencial necesario para provocar la ionización y e el valor de la carga del electrón.

CUADRO No. 3. Relación entre las propiedades físicas y estructurales de los cristales con distintos tipos de enlaces (Evans⁸).

Propiedades	Enlace iónico	Enlace covalente	Enlace Van der Waals
Mecánicas	Fuerte, duro	Fuerte, duro	Débil, blando
Térmicas	Punto de fusión elevado Dilatación baja	Punto de fusión más bajo Dilatación baja	Punto de fusión variable Gran conductividad térmica
Eléctricas	Relativamente no conductor	No conductor	No conductor
Ópticas	Variables	Índice de refracción elevado	Transparentes
Estructurales	Índice de coordinación elevado Densidad moderadamente alta	Índice de coordinación bajo Densidad baja	Coordinación muy elevada Densidad variable.

En el Cuadro 4 se muestra el potencial de ionización de algunos átomos, ampliado a un átomo-gramo, para cada electrón y comenzando con el electrón más periférico.

CUADRO No. 4. Potenciales de ionización de algunos átomos en eV(*) (según Sienko y Plane^{2.º}, Maron y Prutton^{2.º}).

Elemento	No. Atómico	1	2	3	4	5	6	7	8
H	1	13.60							
He	2	24.58	54.40						
Li	3	5.39	75.62	122.42					
Be	4	9.32	18.21	153.85	217.66				
B	5	8.30	25.15	37.92	259.30	338.50			
C	6	11.26	24.38	47.86	64.48	390.10	489.84		
N	7	14.54	29.61	47.43	77.45	97.40	551.93	666.83	
O	8	13.61	35.15	54.93	77.39	113.00	138.08	739.11	871.12
F	9	17.42	34.98	62.65	87.23	113.70	157.12	185.14	953.60
Ne	10	21.56	41.07	64.00	97.16	126.40	157.91		
Na	11	5.14	47.29	71.65	98.88	138.60	172.36	208.44	264.16
Mg	12	7.64	15.03	80.12	109.29	141.23	186.86	225.31	265.97
Al	13	5.98	18.82	28.44	119.96	153.77	190.42	241.93	285.13
Si	14	8.15	16.34	33.46	45.13	166.73	205.11	246.41	303.97

(*) La unidad electrón-voltio (eV) representa la energía cinética que adquiere un electrón entre dos puntos cuya diferencia de potencial es un voltio. Se tiene, en consecuencia, que: 1 eV = carga de 1 electrón x 1 voltio = 1.602. 10⁻¹⁹ coulombs x 1 voltio = 1.602. 10⁻¹⁹ joules = 1.602. 10⁻¹² ergs = 0.383. 10⁻¹⁹ cal por partícula.

En el caso del átomo de hidrógeno, sólo hay un potencial de ionización ($I=13.60$ eV). Sin embargo, átomos que contengan varios electrones externos, tendrán un potencial de ionización para cada uno de ellos y la magnitud del potencial aumentará con cada electrón removido.

La tendencia de los elementos a perder electrones se llama **electropositividad**. Los gases inertes, que tienen una elevada energía de ionización, o que necesitan mucha energía para perder un electrón, tienen muy baja electropositividad. Los elementos alcalinos, Li, Na o K poseen una energía de ionización baja y son fuertemente electropositivos.

La tendencia de los átomos a atraer electrones hacia sí se define como **afinidad electrónica** que es una medida de la **electronegatividad**, y equivale a la energía desprendida cuando se introduce un electrón en un átomo neutro. Esta tendencia a aceptar electrones disminuye al crecer el número atómico y se mide en eV.

Conceptos más detallados sobre electronegatividad se mencionarán al tratar el enlace covalente.

TEORIA ELECTRONICA DE LA VALENCIA

La combinación de los átomos para formar moléculas implica la concurrencia de las llamadas "fuerzas de valencia", que mantienen los átomos unidos en las moléculas y que se relacionan estrechamente con la configuración de dichos átomos. Esto constituye la base de la teoría electrónica de la valencia la que, al igual que las propiedades químicas de los elementos, también se debe a los electrones más externos o periféricos.

Se define la valencia como "el número de electrones que acepta, cede o comparte un átomo o grupo complejo".

Un examen de la distribución de los electrones en los átomos indica que los gases inertes, en el grupo 0 de la escala periódica, tienen las configuraciones electrónicas siguientes ($ns^2 p^6$):

Helio	2	$1s^2$
Neón	2,8	$2s^2 p^6$
Argón	2,8,8	$3s^2 p^6$
Kriptón	2,8,18,8	$3d^{10} 4s^2 p^6$
Xenón	2,8,18,18,8	$4d^{10} 5s^2 p^6$
Radón	2,8,18,32,18,8	$5d^{10} 6s^2 p^6$

En cada uno de estos átomos, exceptuando el He, la capa más externa consta de 8 electrones, independientemente de que las capas internas estén o no completas. Como los gases nobles son muy inactivos, se puede establecer que un grupo externo de 8 electrones, llamado **octeto electrónico**, es una distribución de mucha estabilidad.

Uno de los postulados de la teoría electrónica de la valencia dice que, en general, "la combinación de los átomos se realiza de manera tal que conduce, mientras sea posible, a la formación de octetos electrónicos completos". Los elementos al ceder o aceptar electrones lo hacen de modo que tienden a adquirir una estructura análoga al gas noble más próximo en la capa más externa. Aunque esto no sea rigurosamente exacto, se acepta como válido.

Un examen de la Escala Periódica revela tendencias de comportamiento de valencia. El hidrógeno, con estructura $1s^1$, tiende a adquirir la estructura $1s^2$ del helio pudiendo hacerlo en dos modos:

- a. acepta un electrón, formando el ión hidruro (H^-) con valencia -1 como sucede en el NaH , o,
- b. cede un electrón a un enlace covalente (H^+) y adquiere una valencia $+1$ como en el HCl , HOH y NH_3 .

Los elementos alcalinotérreos (grupo 2) de estructura ns^2 , ceden dos electrones del orbital más externo y son divalentes positivos (Ca^{+2} , Mg^{+2}). Los elementos del grupo 3 como el boro y el aluminio, de estructura externa $ns^2 p^1$, tienen dos posibilidades:

- a. la mayoría de las veces ceden los tres electrones (B^{+3} , Al^{+3} , Ga^{+3}) y otras;
- b. ceden un electrón (p^1), como en el caso del In^+ y del Tl^+ . No se conocen compuestos de B o Al con esta valencia.

Los elementos del grupo 4 como el carbono y el silicio son de estructura $ns^2 p^1 p^1$ y exhiben dos posibilidades:

- a. completan su capa externa hasta 8 electrones aportando sus cuatro cargas a otras cuatro de los elementos a los cuales se unen (CH_4 , H_3C-CH_3 , $SiCl_4$) ó;
- b. ceden dos electrones ($p^1 p^1$) quedando con valencia $+2$ (Sn^{+2} , Pb^{+2}).

En el grupo 5 (nitrógeno, fósforo y otros), de estructura $ns^2 p^1 p^1 p^1$ se presentan tres tendencias:

- a. se pueden adicionar tres electrones para completar las orbitales desapareadas, lo que resulta en una valencia -3 (N^{3-} , P^{3-});
- b. se pueden ceder tres electrones ($p^1 p^1 p^1$) y adquirir carga positiva (As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}), o;

c. se aportan tres ($p^1 p^1 p^1$) o cinco ($s^2 p^1 p^1 p^1$) electrones, obteniéndose carga positiva (NH_3 , PCl_3 , PCl_5 , H_3AsO_4).

En los elementos del grupo 6 (oxígeno, azufre, selenio y otros) de estructura $ns^2 p^2 p^1 p^1$, las tendencias son:

a. aceptar dos electrones para completar su capa externa (O^{2-} , S^{2-}) ó;

b. aportar electrones para formar enlaces en los siguientes números: $2(p^1 p^1)$, $4(p^2 p^1 p^1)$ y $6(s^2 p^2 p^1 p^1)$ como sucede en el H_2O , SO_2 , SCl_4 y SF_6 . El oxígeno sólo manifiesta valencia negativa 2.

En el grupo 7 (halógenos) la estructura es $ns^2 p^2 p^2 p^1$ y las valencias se obtienen al:

a. aceptar un electrón y completar su última capa (F^- , Cl^-) ó;

b. aportar electrones para formar enlaces 1 (p^1), 3($p^2 p^1$), 5($p^2 p^2 p^1$) y 7($s^2 p^2 p^2 p^1$). Ejemplos: HCl , ClF , ICl_3 , BrF_5 , IF_7 . El Flúor sólo exhibe valencia 1.

En los elementos de transición, de estructura $ns^2 (n-1)d^{1-10}$, puesto que los niveles de energía están muy próximos, la valencia debe ser muy variable y en general, es 2 (Ti^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) con un valor máximo de 8, igual a la suma de los electrones s y d que contiene el elemento (Ti: 2, 4; V: 2, 3, 5; Cr: 2, 3, 6; Mn: 2, 3, 4, 6, 7; Os: 2, 3, 5, 8).

En algunos elementos monovalentes (Cu, Ag y Au) uno de los electrones s^2 pasa al nivel d^9 el cual se completa y adquiere una estructura $(n-1)d^{10} ns^1$. Este electrón impar origina la valencia +1 de estos elementos.

Los elementos inertes o gases nobles, estables no reactivos, cuyos electrones más externos constituyen un octeto no tienen posibilidad de transferirlos. Los átomos de los demás elementos tratan constantemente de cambiar la distribución de los electrones en sus capas externas para lograr la distribución del gas noble, con una órbita externa de ocho electrones, sea por adquisición o cesión de electrones. En general, un átomo tiende a tomar el camino más fácil. Si se requiere adquirir menos electrones que cederlos para formar una distribución de órbita estable, estos serán adquiridos. Por ejemplo, los átomos alcalinos tienen un electrón en su órbita más externa y pueden formar una envoltura de gas inerte donando uno o adquiriendo siete electrones. El primero es el camino más fácil y ocurre invariablemente.

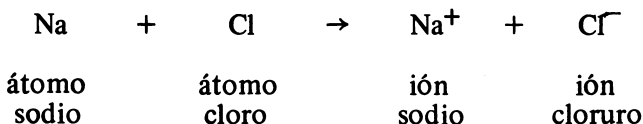
Se recordará que cuando un átomo tiene un exceso o deficiencia de electrones, constituye un ión. Un anión, o ión negativo, es un átomo o grupo de ellos (radicales) que ganó uno o más electrones, por ejemplo: $\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}^-$. Un catión, o ión positivo, es un átomo o radical que perdió uno o más electrones, por ejemplo; $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$.

Los átomos metálicos tienden, generalmente, a perder electrones y se transforman en iones cargados positivamente. Por el contrario, los átomos de elementos no metálicos, como el cloro, bromo y yodo, usualmente adquieren electrones transformándose en aniones. Otros átomos pueden ceder o adquirir electrones con la misma facilidad y convertirse en cationes o aniones de acuerdo a las circunstancias.

UNIONES INTERATOMICAS

ENLACE IONICO O ELECTROVALENTE

El primero en intentar explicar las valencias en términos de electrones fue Kossel en 1916, (citado por Pauling^{2 3}). Sugirió que todos los átomos tienden a alcanzar la configuración de un gas noble tomando o cediendo electrones. Por ejemplo, cuando reaccionan los átomos de sodio y cloro



un electrón se transfiere del átomo de Na al átomo de Cl, para formar los iones sodio y cloro, cada uno con la configuración de un gas noble (neón y argón respectivamente).

Este tipo de interacción atómica, que implica transferencia de uno o más electrones de un átomo a otro, conduce a la formación de iones que se mantienen unidos por fuerzas de atracción electrostática, o fuerzas de Coulomb*. Debido a la naturaleza electrostática del enlace, la unión entre los átomos se dice es **iónica** o **electrovalente** y los cristales que se originan se llaman **cristales iónicos**.

Los compuestos que poseen esta unión no están formados por moléculas. Cualquier ión en una red estará siempre rodeado por un número de iones de signo opuesto de modo que su carga queda neutralizada. En el estado sólido, los compuestos iónicos forman una red cristalina tridimensional, en cuyos nudos están los iones positivos y negativos en proporciones definidas y determinadas por la teoría de la coordinación. Es el caso del cloruro de sodio (Fig. 1).

(*) La ley de Coulomb indica que $f = e_1 \cdot e_2 / r^2$, siendo e_1 y e_2 las cargas y r la distancia entre ellas.

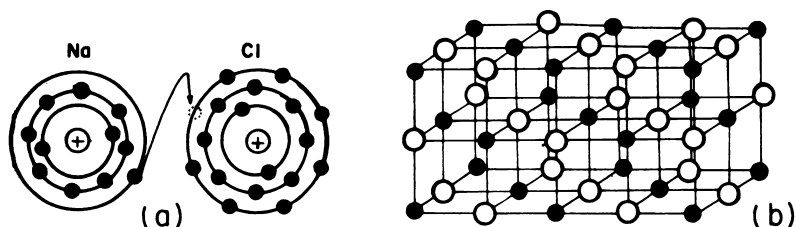


Fig. 1. (a): formación del enlace iónico entre el Na^+ y el Cl^- ; (b) estructura espacial del NaCl .

En las moléculas de los haluros alcalinos existen enlaces de carácter iónico en su totalidad.

En un enlace por atracción electrostática los iones no deberían situarse a una distancia fija, sino tratar de acercarse cada vez más. Sin embargo, la atracción homogénea por parte de todos los demás iones de carga contraria hace que todos ellos permanezcan en posición fija, sin caer sobre los demás.

Cuando dos iones de carga contraria se aproximan para formar la molécula de un cristal, se someten a dos fuerzas antagónicas: una de atracción que depende de las cargas de los iones y otra de repulsión que depende de los núcleos. El equilibrio entre ambas cargas se establece cuando ambas fuerzas se hacen iguales. A grandes distancias, la atracción iónica obedece sólo la acción coulombica de las cargas. Considérese, por ejemplo, una molécula consistente en un par de iones con carga Z_1e y Z_2e y siendo Z la valencia. La energía potencial de atracción será $-Z_1Z_2e^2/r$, siendo r la distancia interiónica. A medida que los iones se aproximan (la pequeña distancia) y se inicia una superposición de sus nubes electrónicas, se manifiesta una mutua repulsión por interacción de sus cargas nucleares. Tal potencial de repulsión debe disminuir rápidamente con el aumento de la distancia r , ya que opera sólo a distancias interatómicas y puede representarse por un término de la forma $b.e^{-r/\rho}$ en que b y ρ son constantes. En consecuencia, el potencial total del sistema en equilibrio puede ser expresado por:

$$U^* = -\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} + b.e^{-r/\rho}$$

En esta ecuación $U = 0$ cuando $r = \infty$, es decir, el potencial de la molécula es cero cuando los iones se encuentran separados uno del

(*) A veces en lugar de U se usa Φ .V para indicar el potencial.

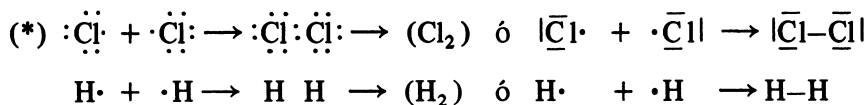
otro. A medida que se aproximan, los potenciales de atracción y repulsión se incrementan hasta que el sistema llega a un equilibrio.

ENLACE COVALENTE

En gran parte de los compuestos químicos, los electrones de valencia de los átomos se comparten entre ellos, formando un enlace entre ambos llamado **covalente**. En esta unión no hay una cesión o aceptación total, sino que se comparten uno o más pares de electrones en cada uno de los átomos que constituyen la molécula. Un par de electrones compartidos constituye un **doblete**. Un átomo parcialmente cede un electrón y acepta otro parcialmente. Se forma así un enlace en el que los dos electrones son atraídos por los dos núcleos simultáneamente.

Un par de electrones compartidos constituye un enlace sencillo, mientras que dos y tres pares de electrones forman un doble y triple enlace, respectivamente.

Los átomos participantes en este tipo de enlace completan sus capas externas hasta la estructura del gas noble más próximo:



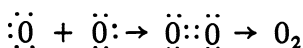
Lewis y Kossel independientemente en 1916, (citado por Pauling^{2,3}) desarrollaron la teoría atómica-molecular en la cual un par de electrones compartidos puede constituir un enlace entre dos átomos. Los fundamentos de su naturaleza los encontraron Heitler y London en 1927, (citado por Azároff³) pero la descripción cuantitativa del enlace covalente se hizo al aplicar la mecánica ondulatoria de Schrödinger y Heisenberg. Por su parte Pauling^{2,4} demostró que las uniones covalentes tienen una dirección determinada y que son responsables de que el ángulo que forman entre sí las cuatro valencias del carbono sea de 109° (ángulo tetrahédrico).

No siempre el ángulo formado en las uniones covalentes es de 109°, ya que depende del número y tipo de orbital compartido entre los átomos, y del carácter parcialmente iónico de los enlaces. En el agua, el ángulo entre las dos uniones O-H es de 105°. También los enlaces Si-O-Si pueden tener valores diferentes. En la modificación a baja temperatura de la cristobalita, el ángulo es de 150° mientras que en la modificación a alta temperatura es de 180°.

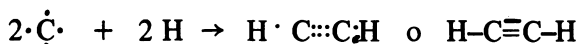
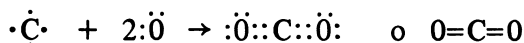
Puede concebirse la unión covalente entre dos átomos de oxígeno,

(*) Una barra (-) reemplaza a (:)

imaginando que ambos comparten dos pares de electrones para completar una capa externa de ocho en cada átomo, aunque individualmente cada uno tenga sólo seis electrones periféricos. Se dice que, en tal caso, existe una unión covalente doble y los electrones describen una trayectoria común entre ambos núcleos pasando del uno al otro a través de una forma asimilable a la resonancia (un diapasón vibrando transmite su vibración a otro diapasón).



Si el número de electrones es insuficiente para completar el octeto (o duplete en el caso del hidrógeno) al compartirse un par de ellos, es posible que los átomos compartan dos o tres pares. Esto es equivalente a una unión doble o triple que ocurre mediante dos o tres dupletes:



Es interesante considerar la influencia que tiene la repartición de las cargas en las moléculas covalentes, esto es, si es simétrica o asimétrica. Si los electrones que se comparten son atraídos igualmente por los átomos participantes, el enlace es neutro, la distribución de la carga negativa es uniforme en la molécula y el enlace es **homopolar o covalente perfecto**. Tal es el caso de las moléculas de H_2 , Cl_2 y N_2 .

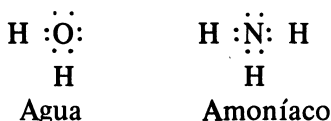
Si los átomos unidos son diferentes, los electrones de enlace son más atraídos por uno de ellos. Así, el centro de acción de la carga negativa no coincide con el de la positiva y se forma un dipolo eléctrico. La molécula es polar y el enlace es **covalente polar o heteropolar**. En uno de los átomos habrá mayor densidad de carga negativa, y en el otro mayor densidad de carga positiva. Este es el caso de la molécula de agua, la cual es polar debido a que el núcleo de oxígeno atrae más fuertemente los electrones del enlace que el hidrógeno.

Los fenómenos de polarización serán tratados con mayor detalle en las páginas siguientes.

ENLACE COVALENTE COORDINADO

En determinadas circunstancias, los electrones que constituyen un enlace covalente no son aportados por los átomos que intervienen sino por uno sólo de ellos. Tal unión se llama **unión coordinada o enlace covalente coordinado** y frecuentemente se produce en iones poliatómicos estables. Algunos átomos, como son el oxígeno, azufre, fósforo y otros elementos divalentes y trivalentes, poseen en sus

compuestos uno o dos pares de electrones no compartidos como en el caso del agua y el amoníaco:



El ión hidronio (H_3O^+) por ejemplo, se produce por adición de un ión H (protón) a un átomo de oxígeno del agua que comparte uno de sus dobletes sin compensar y que ahora pertenece tanto al hidrógeno como al oxígeno. Cada uno de los tres hidrógenos del hidronio está rodeado por dos electrones, pero los hidrógenos originarios han aportado un electrón de los dos de enlace, mientras que el último no aporta ninguno, ya que los dos provienen del oxígeno. Al igual que en la molécula de H_2O , el oxígeno continúa rodeado por ocho electrones, aunque en realidad le pertenecen sólo cinco (uno es de cada hidrógeno), y como los electrones de valencia son seis, queda con una carga positiva. La forma geométrica que se establece entre los átomos de oxígeno es la de una pirámide de base triangular.

El ión amonio (NH_4^+) se origina cuando un ácido que se disuelve en solución amoniacal, adiciona un protón a la molécula de NH_3 . El N se une a tres hidrógenos mediante enlaces covalentes sencillos y con el cuarto, a través de un enlace covalente coordinado ya que el doblete lo aporta el N. La unión que se establece entre los cuatro hidrógenos y el N es idéntica. El nitrógeno completa su octeto, pero ahora le pertenecen sólo cuatro electrones, ya que cede uno de ellos a cada hidrógeno; como los electrones de valencia son cinco, queda con una carga positiva. Geométricamente el (NH_4^+) tiene la estructura de una pirámide de base triangular.

ENLACE METALICO

Los metales se caracterizan por una estructura cristalina geométrica, con átomos ligados mediante una unión especial conocida como **enlace metálico**. Este tipo de unión es diferente, aunque está relacionada con la covalente y se caracteriza por que:

- a. los nudos de la red están ocupados por átomos idénticos del metal;
- b. los electrones de valencia poseen amplia libertad de desplazamiento; y

- c. esta cualidad permite considerar a los átomos del metal como cuasi-iones* positivos, neutralizados por los electrones y mantenidos en una posición rígida por razones geométricas. Esta última depende de la temperatura. (Santamaría^{2 7}).

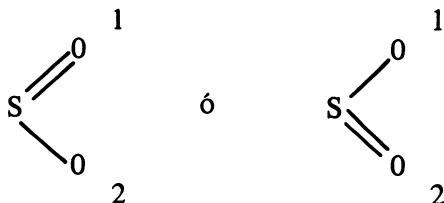
En las estructuras metálicas los átomos se disponen en empaquetamientos densos, particularmente en el cúbico y hexagonal. En una red cúbica de cuerpos centrados, cada átomo metálico está rodeado por catorce vecinos. Es evidente que la unión de los átomos metálicos no puede deberse a enlaces covalentes, resultantes del apareamiento de electrones, ya que su número es deficitario. El litio tiene un electrón de valencia y se encuentra rodeado por 14 átomos vecinos. Sin embargo, este elemento forma cristales bastantes estables como para tener un punto de fusión a 186°C.

Bloch, en 1928, (citado por Azároff³) propuso una explicación basada en la mecánica cuántica para el enlace metálico, conocida como teoría de las bandas o de los electrones libres. Según esta teoría, un metal sólido consiste en una matriz de iones positivos con cierto número de electrones libres o capaces de moverse entre ellos y pertenecientes a todos los cationes. Podrían considerarse los metales, en este sentido, como una especie de macromolécula cuyos átomos idénticos se unen por enlaces covalentes. Los átomos constituyen la red metálica cristalina, cúbica o hexagonal, en cuyos nudos están las cargas positivas en la nube electrónica de todos los electrones de valencia. La amplia libertad de movimiento de los electrones hace que los metales sean buenos conductores de calor y de electricidad. En las redes metálicas no hay moléculas sino átomos iguales sin fórmula definida.

RESONANCIA O MESOMERIA

Existen algunos compuestos cuyas moléculas están integradas por átomos unidos por enlaces covalentes, pero sin que se pueda atribuir una estructura electrónica única que explique sus propiedades.

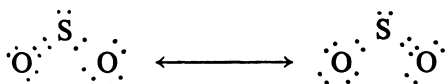
Por ejemplo, la fórmula de estructura del dióxido de azufre puede ser:



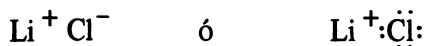
(*) Cuasi-iones = muy semejantes a los iones. La raíz cuasi proviene del latín quasi = casi.

Tanto el azufre como el oxígeno tienen seis electrones de valencia. ¿Cuál de los átomos de oxígeno es el que se une al azufre mediante un doble enlace; el No. 1 ó el No. 2? . Estas dos formas son equivalentes entre sí, pero la distancia del azufre a cada uno de los oxígenos debiera ser diferente. En la realidad esta distancia es sensiblemente la misma.

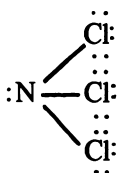
Se considera que ambas configuraciones son posibles y las dos contribuyen a la estructura del SO_2 :



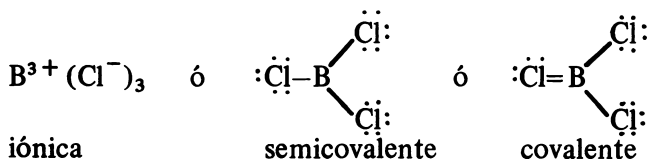
En el caso de una sal formada por un metal y un no metal activos, puede escribirse una estructura completamente iónica, como ocurre en el cloruro de litio:



Por otra parte, el tricloruro de nitrógeno, NCl_3 , tiene una estructura completamente covalente:



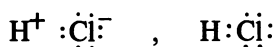
Si se avanza en el período 2 de la Escala Periódica, los elementos forman los cloruros en el siguiente orden: BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 , NCl_3 . ¿Dónde se produce el cambio desde una estructura iónica a una covalente? . Por ejemplo, para el tricloruro de boro, BCl_3 , se podrían escribir tres modelos:



Linos Pauling²³ (1961) consideró que este problema se puede dilucidar con la teoría de la resonancia. Según ésta, la transición desde una estructura iónica a una covalente no ocurre bruscamente sino en forma gradual, de manera que la molécula del tricloruro de

boro (BCl_3) se representaría más adecuadamente como un híbrido de resonancia de todas las estructuras señaladas con anterioridad. Estas uniones se conocen como **enlaces covalentes con carácter iónico parcial** y son mesómeras. Se llama mesomería a la imposibilidad de representar la estructura electrónica de una molécula con una fórmula única, por lo que se hace necesario acudir a una fórmula intermedia.

La molécula de cloruro de hidrógeno (HCl) posee a la vez cierto carácter iónico y covalente y puede ser considerada como un híbrido de resonancia entre una estructura iónica y una covalente. La estructura mesómera del HCl sería:



la cual se representa generalmente por la fórmula simplificada $\text{H}-\ddot{\text{Cl}}\text{:}$:

La resonancia se presenta en todos los casos en que puede establecerse varias fórmulas electrónicas para la molécula, como en el caso del SO_2 y no se trata de un equilibrio entre varias estructuras posibles. Representa la obtención de la función de onda del estado real, estacionario de la molécula, mediante la combinación lineal de todas las configuraciones posibles.

No puede sostenerse que los átomos se unan con otros átomos exclusivamente mediante una unión iónica o una covalente, ya que en la mayor parte de los enlaces actúa tanto la atracción electrostática como el intercambio de energía. Hay toda una gradación con dominios de enlace electrovalente y covalente. Un tratamiento cuantitativo completo de la resonancia no es aún posible.

La predicción de la naturaleza del enlace covalente-electrovalente, puede hacerse si se consideran la electronegatividad, los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas de un elemento. Las dos últimas variables se trataron someramente con anterioridad; ahora se estudiarán los fenómenos de polarización molecular, considerando más detalladamente algunos conceptos de electronegatividad.

ESCALA DE ELECTRONEGATIVIDAD. CARACTER IÓNICO PARCIAL

Existen métodos que permiten obtener una medida del carácter iónico parcial de un enlace covalente, siendo los más importantes los de Pauling y Mulliken (citados por Santamaría^{2 7}). Anteriormente se definió el concepto de electronegatividad como la tendencia a aceptar electrones por parte de los elementos. Basado en esa definición, Pauling^{2 3, 2 4} desarrolló una escala de electronegatividad de los elementos, asignándoles un número determinado de acuerdo al poder

que tienen de atraer electrones para formar un enlace covalente. Según la posición que el elemento tenga en esa escala, podrá estimarse el carácter iónico parcial del enlace.

En la formación de una unión entre átomos iguales, por ejemplo, A-A y B-B se desprende cierta cantidad de energía, E_{A-A} y E_{B-B} respectivamente. Si se unen los átomos en un enlace A-B, la energía que les corresponde es E_{A-B} , la cual generalmente es mayor que la media geométrica de los enlaces covalentes puros:

$$\sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}$$

y puede calcularse como la media aritmética, si las energías no son muy diferentes. Δ_{A-B} representa la diferencia, que es tanto mayor cuanto mayor sea la electronegatividad de los átomos del enlace. Si el enlace A-B fuese covalente puro, carente de carácter iónico, la energía del enlace (E_{COV}) sería la media aritmética o geométrica de E_{A-A} y E_{B-B} y la diferencia de este valor con el experimental debe considerarse como debida al carácter iónico que corresponde al enlace. Por ello Pauling le dió el nombre de "energía de resonancia iónica del enlace" siendo E_{A-B} el valor experimental y E_{COV} el valor teórico deducido por la media geométrica o aritmética

$$\Delta_{A,B} = E_{A-B} - E_{COV}$$

Si X_A y X_B son las electronegatividades de A y B, entre esos valores y la energía de resonancia iónica se cumple la relación:

$$23.06(X_A - X_B)^2 = \Delta_{A-B}$$

o, en otra forma:

$$X_A - X_B = 0.2082 \sqrt{\Delta_{A-B}}$$

Como a través de esa ecuación se obtienen diferencias de electronegatividad, pero no valores de X_A o X_B , Pauling^{2,2, 2,3} dió un valor de 4.0 al elemento más electronegativo (el flúor) con lo cual se obtienen los valores para el resto de los elementos.

CUADRO No. 5. Electronegatividad de algunos elementos (Según Pauling^{2,4}).

H 2.1						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9					

En el Cuadro 5 se exhibe la escala de electronegatividad, exceptuando los elementos de transición y las tierras raras con valores aproximados alrededor de 1.6 y 1.3 respectivamente. La escala se extiende desde el Cs con un valor de 0.7, al F con un valor de 4.0. Los metales tienen valores alrededor o inferiores a 1.8. Cuanto mayor sea la separación horizontal de los elementos en la escala ($X_A - X_B$) mayor será el carácter iónico entre ellos. Si la separación es de 1.9, el enlace es iónico en un 50% y si es mayor se requiere escribir una estructura iónica para esa substancia. En caso de ser menor es necesario escribir una estructura covalente, aunque no se trata de una regla rigurosa.

La diferencia de electronegatividades y el carácter iónico parcial del enlace puede relacionarse según los valores dados en el Cuadro 6.

CUADRO No. 6. Relación entre las diferencias de electronegatividad y el carácter iónico parcial (según Pauling^{2,4}).

$X_A - X_B$	Carácter iónico parcial (%)
0.0	0
0.2	1
0.4	3
0.6	7
0.8	12
1.0	18
1.2	25
1.4	32
1.6	40
1.8	47
2.0	54
2.2	61
2.4	68
2.6	74

En la expresión formulada por Pauling^{2,3,4} la energía de disociación de un compuesto A-B es mayor que la media aritmética de las dos moléculas separadas en el valor correspondiente al término $23.06(X_A - X_B)^2$, en el que intervienen las energías iónicas. Su formulación es, consecuentemente:

$$D_{A-B} = \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B}) + 23.06(X_A - X_B)^2$$

De acuerdo a esta expresión, mientras menor sea la diferencia entre X_A y X_B (X señala la electronegatividad del elemento A y B) más se aproximará al enlace de tipo covalente.

Una consecuencia de lo anterior es que el carácter iónico aparecerá en compuestos tales como CaF_2 y el MgO , mientras que otros compuestos con uniones de tipo Sn-O, P-O y Si-O serán parcialmente iónicos y parcialmente covalentes. Al aumentar la valencia de un elemento en un compuesto, por ejemplo, $\text{Fe}^{+3} - \text{P}^{-3}$ o $\text{Si}^{+4} - \text{C}^{+4}$, la probabilidad de formar un enlace puramente iónico decrece formándose enlaces covalentes muy fuertes, en particular si las diferencias de electronegatividad no son muy grandes.

En los silicatos hay uniones covalentes y iónicas. En la sílice (SiO_2), compuesto que constituye una de las piedras angulares de los silicatos, las uniones entre el Si y el O son aproximadamente 50%

iónicas y 50% covalentes. La medida del carácter iónico se obtiene al establecer la diferencia entre los coeficientes de electronegatividad del elemento más negativo y del menos electronegativo:

$$\text{oxígeno} = 3.5; \text{silicio} = 1.8. \text{Diferencia} = 1.7$$

Cuando se tiene diferencias entre 1.7 y 1.9 se considera que existe un 45% de unión iónica (Cuadro 7).

CUADRO No. 7. Ejemplos de diferencias de electronegatividad y porcentaje de carácter iónico (Según Pauling^{2 4}).

Compuesto	X_A	X_B	$X_A - X_B$	% de carácter iónico
F-F	4.0	4.0	0	0
Na-Cl	0.9	3.0	2.1	57
K-Cl	0.8	3.0	2.2	61
Fe-O	1.8	3.5	1.7	43
Si-O	1.8	3.5	1.7	43
Al-O	1.5	3.5	2.0	54
Na-O	0.9	3.5	2.7	78

En el caso del flúor, para formar una molécula F_2 , la diferencia de electronegatividad es de $4-4 = 0$. El carácter iónico es nulo y por lo tanto es un ejemplo de enlace covalente. Otros ejemplos se dan en el Cuadro 7.

Conociendo la diferencia de electronegatividad entre dos elementos de un compuesto, puede calcularse el porcentaje de carácter iónico de la unión mediante el diagrama de Pauling^{2 3} que se ilustra en la Fig. 2.

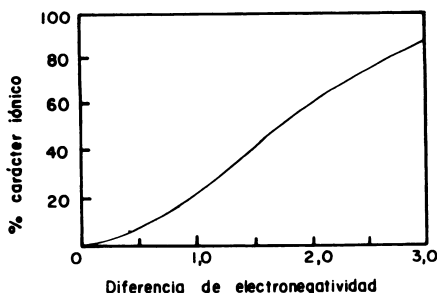


Fig. 2. Diagrama de Pauling para calcular el porcentaje de carácter iónico. (Según Pauling^{2 3}).

Mulliken propuso, como una medida más correcta de la electronegatividad, adoptar el valor medio de la suma del potencial de ionización (I) y de la afinidad electrónica (E) (Santamaría^{2,7}). Para un elemento A; lo que se expresaría como:

$$M_A = \frac{1}{2}(I_A + E_A)$$

midiendo ambos, I_A y E_A , en Kcal. El potencial de ionización corresponde a la energía que debe suministrarse para ionizar positivamente el átomo (A^+) y la afinidad electrónica mide la energía cuando el mismo retiene electrones (A^-).

Entre la escala de Pauling y la de Mulliken existe una relación lineal dada por la expresión (Santamaría^{2,7}).

$$M_A - M_B = 2.78(X_A - X_B)$$

Pauling^{2,3,24} desarrolló una ecuación empírica con la que se puede calcular la cantidad de carácter iónico de un enlace covalente entre dos átomos A y B, con electronegatividades X_A y X_B .

$$\text{Cantidad de carácter iónico} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(X_A - X_B)}$$

Por ejemplo, si se trata de calcular el porcentaje de carácter iónico que tiene el enlace covalente Si-O de los silicatos y las electronegatividades del Si y O son 1,8 y 3,5 respectivamente, entonces:

$$\text{Carácter iónico (C.I.)} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(3.5 - 1.8)}$$

$$= 1 - e^{-0.425}$$

$$\text{Log CI} = \text{Log } 1 - (-0.425 \cdot \text{Log } e)$$

$$= 0 + 0.425 \text{ Log } 2.718$$

$$= 0.1845$$

$$\text{Antilog} = 1.53$$

Si se compara este valor de 1.53 con el diagrama de Pauling^{2,3,24} (Cuadro 6), se observará que el carácter iónico del enlace Si-O es alrededor de 43%.

UNIONES INTERMOLECULARES

Las moléculas se unen entre sí, para formar los tres estados físicos (sólido, líquido y gaseoso), a través de fuerzas intermoleculares. La cohesión o atracción entre moléculas iguales y la adhesión, o atracción, entre aquellas diferentes, son manifestaciones de estas fuerzas intermoleculares. Algunas propiedades de los estados físicos así como de los fenómenos interfaciales (peptización, coagulación, disolución, solvatación, agregación y otros), de importancia en la fisicoquímica de los suelos, se comprenden a través del conocimiento de las fuerzas que enlazan las moléculas.

Es necesario destacar que solamente se originan moléculas individuales cuando existen enlaces covalentes y sólo ellas participan en las uniones intermoleculares, aunque las fuerzas de Van del Waals intervienen en los gases nobles. Estos conceptos no pueden aplicarse a las moléculas iónicas gigantes, sean macromoléculas o redes metálicas.

Se definirán dos conceptos importantes, momento dipolar y polarización, antes de describir las uniones intermoleculares.

MOMENTO DIPOLAR, POLARIZACION MOLECULAR Y CONSTANTE DIELECTRICA

Cada par de electrones compartidos constituye un enlace. Es posible que la atracción de los átomos sobre los electrones del enlace sea idéntica, en cuyo caso se dice es neutro y los electrones ocupan una posición equidistante de los núcleos atómicos. Sin embargo, puede ocurrir que los electrones sean atraídos más fuertemente por uno de los dos átomos y en consecuencia el centro eléctrico de las cargas negativas no corresponde con el de las cargas positivas (núcleos). Dicho de otro modo, las cargas negativas y positivas asociadas en una unión covalente puede visualizarse como si estuviesen desplazadas unas respecto a las otras, para formar un dipolo análogo a los polos de un pequeño imán. Existe entonces una acumulación de carga positiva sobre el átomo más electropositivo y otra negativa sobre el átomo más electronegativo y las moléculas se llaman **polares**.

En general, toda unión covalente entre dos átomos se encuentra asociada a un momento dipolar. En las moléculas polares hay una distancia finita de separación entre los centros de electricidad positiva y negativa, y la polaridad de las moléculas disminuirá cuando estos centros se aproximan unos a otros.

En las moléculas cuya carga tiene una disposición simétrica, con coincidencia en los centros de gravedad de carga positiva y negativa, no existe momento eléctrico y su momento dipolar es nulo. Este es el caso de moléculas como CCl_4 , O_2 , H_2 y N_2 , además de aquellas como He, Ne, Ar, que manifiestan una actividad química prácticamente nula y son moléculas no polares.

En las moléculas no simétricas (polares) la repartición desigual de carga existe aunque la molécula se encuentra en su estado normal, como sucede con compuestos como agua, alcoholes, aminas y otros, substancias que se comportan como dipolos, cuadrípolos u octapolos. Tales moléculas, que son por sí mismas las fuentes de un pequeño campo eléctrico, se dice que poseen un **momento dipolar permanente** o un **momento eléctrico permanente** que se representa por μ .

Se define el momento dipolar permanente de una molécula (μ) "como el producto de la carga electrónica (e) por la distancia media (d) entre los centros de electricidad negativa y positiva":

$$\mu = e.d$$

La medida experimental del momento dipolar es importante por cuanto mide la asimetría eléctrica de las moléculas y puede dar información sobre la forma y estructura molecular.

Los valores de μ son del orden de magnitud de 10^{-18} unidades electrostáticas x cm ($e = 4.8 \times 10^{-10}$ u.e.s.* y $d \approx 10^{-8}$ cm). El valor de 10^{-18} se llama **debye (D)** y los momentos dipolares de algunas moléculas, en unidades debye, son:

$$\text{H}_2\text{O} = 1.84 \quad \text{HCl} = 1.08 \quad \text{NH}_3 = 1.47 \quad \text{HF} = 1.91 \quad \text{CO}_2 = 0.0$$

Si una molécula poliatómica contiene dos o más dipolos en distintos enlaces, el momento dipolar resultante de la molécula es igual a la adición vectorial de los momentos de los enlaces aislados.

En un gas o líquido constituido por moléculas dipolares, los dipolos se orientan en todas direcciones y se dice que no está polarizado. Si este líquido o gas se somete a la acción de un campo eléctrico, por ejemplo, un condensador de placas paralelas, las moléculas se orientan y adquieren un momento eléctrico dirigido en el sentido del campo. Ahora las moléculas están **polarizadas**, ya que el campo eléctrico las polariza, y tal fenómeno se llama de **orientación**. Como se recordará, en un condensador de placas, y siendo las cargas de las placas $+\sigma$ y $-\sigma$ por centímetro cuadrado, el campo eléctrico dentro del condensador queda orientado normalmente a los planos y tiene una magnitud de $E\sigma = 4.\pi.\sigma$. La capacidad** es:

(*) 1 u.e.s. = unidad electrostática de carga = $3,33 \times 10^{-10}$ coulombios.

(**) **Capacidad eléctrica:** un conductor aislado y neutro al que se le comunica una carga de Q culombios, adquiere un potencial V , respecto al suelo, proporcional a esa carga: $V = \frac{1}{C} Q$. La constante C de proporcionalidad es la capacidad eléctrica del conductor y mide la posibilidad para retener cargas eléctricas. Se deduce que $C=Q/V$. Siendo sus dimensiones ($L^{-2} M^{-1} T^2 Q^2$).

$$C_0 = \frac{q}{V} = \frac{\sigma A}{4\pi d\sigma} = \frac{A}{4\pi d}$$

siendo A la superficie de las placas, d la distancia, V la diferencia de potencial entre ellas, σ las cargas y q la carga del dipolo.

Las moléculas de estructura simétrica (no polares), al someterse a la acción de un campo eléctrico, se transforman en **dipolos inducidos**, se deforman y sus centros de carga negativa y positiva no coinciden. Esta polarización se atribuye al desplazamiento de electrones en la molécula (polarización electrónica, P_e) y al desplazamiento de los núcleos atómicos (polarización atómica, P_a). El momento dipolar inducido, m, es directamente proporcional a la intensidad F del campo eléctrico que actúa sobre las moléculas:

$$m = \alpha.F.$$

La constante de proporcionalidad α se llama **polarizabilidad de desplazamiento** de la molécula y el fenómeno se conoce como **polarización inducida** o **polarización por desplazamiento**.

En el caso de dipolos permanentes, el momento eléctrico inducido se adiciona geoméricamente al momento eléctrico permanente de la molécula.

La **constante dieléctrica** ϵ cuantifica el efecto del medio sobre las fuerzas con que se atraen dos placas cargadas en forma opuesta y medida en el vacío es igual a la unidad. Para los líquidos y gases, la constante ϵ se estima determinando la capacidad eléctrica de un condensador vacío y lleno. La fuerza de atracción entre las placas del condensador es dependiente de su tamaño, la distancia entre ellas, del medio que las separa y la cantidad de electricidad que pueda contener. En el mismo condensador, el tamaño y distancia de las placas es constante y la razón entre las fuerzas, o sea la constante dieléctrica ϵ , es igual a la razón de las cargas eléctricas:

$$\epsilon = \frac{C_x}{C_{\text{aire}}}$$

donde C_x y C_{aire} se refieren a las capacidades eléctricas del condensador cuando se le llena con el medio y aire (vacío) respectivamente.

Sobre la base de la teoría de las cargas eléctricas inducidas por placas cargadas, puede desarrollarse la ecuación de Clausius-Mosotti, empleada para definir la **polarización molar** (P) en función de ϵ

$$P = \frac{\epsilon - 1M}{\epsilon + 2d}$$

en donde M es el peso molecular, d la densidad (g/ml), la constante

dieléctrica ϵ es una relación, y M/d el volumen molar de la sustancia. La constante P se expresa en términos de volumen molar.

La polarización molar se debe al efecto de la polarización inducida (P_D) y de orientación (P_μ):

$$P = P_D + P_\mu$$

El comportamiento de ambas polarizaciones frente a la temperatura es diferente. La polarización inducida no se afecta por incrementos de temperatura, mientras que la de orientación es dependiente, ya que la agitación térmica se opone a la tendencia a la orientación de los dipolos permanentes.

La polarización de orientación y el momento dipolar pueden determinarse, de acuerdo a Debye, por medio de la siguiente fórmula (Glasstone¹¹):

$$p = \frac{\epsilon - 1M}{\epsilon + 2d} = P_D + P_\mu = (4/3 \pi N)\alpha + (4/3 \pi N) \frac{\mu^2}{3kt}$$

donde N es el número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$), α es el momento eléctrico por molécula inducido por un campo eléctrico de fuerza unitaria, μ es el momento dipolar permanente y k la constante de Boltzmann*.

Puede decirse que la polarización total de las moléculas sometidas a un campo eléctrico, se debe a:

- un desplazamiento relativo de las cargas pertenecientes a los electrones o polarización electrónica (P_e);
- un desplazamiento relativo de las cargas pertenecientes a los núcleos o polarización atómica (P_a), y
- una orientación de los ejes de los dipolos existentes o polarización de orientación (P_o).

La polarización total de una molécula es igual a $P_e + P_a + P_o$.

Son interesantes las relaciones que se producen entre la polarización, el momento dipolar y la constante dieléctrica, que es una pro-

(*) La constante de Boltzmann (k) se define de la siguiente manera:

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8314 \times 10^7}{6.02 \times 10^{23}} = 1.3810^{-16} \text{ ergios por grado } (^{\circ}\text{K}^{-1})$$

riedad del medio. Por ejemplo, el CO_2 tiene un momento dipolar cero, aún cuando el oxígeno y el carbono difieren marcadamente en su electronegatividad ($C = 2.5$; $O = 3.5$). Puesto que la unión C-O debiera poseer un momento dipolar, se deduce que los átomos deben estar en línea recta (O-C-O) para que los dipolos individuales se opongan y neutralicen mutuamente en una suma vectorial.

La teoría eléctrica y la cinética permiten establecer la relación existente entre la constante dieléctrica y la polarizabilidad de las moléculas gaseosas. Se demostró que las moléculas dipolares que poseen un momento dipolar permanente μ , sometidas a la acción de un campo eléctrico, adquieren un momento eléctrico dirigido en el sentido del campo, igual a:

$$M = \frac{F}{3kT}$$

donde T es la temperatura absoluta, F es la intensidad del campo y k la constante de Boltzmann. Esta ecuación indica que el aumento de la temperatura, es decir la energía cinética, se opone a la orientación de las moléculas en el campo y también a la formación de un momento dipolar inducido.

De acuerdo a la Ley de Coulomb, la fuerza de atracción f entre dos cargas eléctricas puntiformes E_1 y E_2 en un medio homogéneo, es proporcional al producto de las dos cargas e inversamente proporcional a la distancia R que las separa:

$$f = \frac{E_1 \cdot E_2}{\epsilon R^2}$$

donde ϵ es la constante dieléctrica (en el vacío $\epsilon = 1$). Para los gases esta constante es usualmente poco elevada, pero para la mayor parte de los líquidos esta constante es superior a la unidad. Algunos valores se muestran en el Cuadro No. 8.

CUADRO No. 8. Constante dieléctrica (ϵ) de algunos líquidos a 20°C .

Acetona	21.30	Etanol	25.7
Acidó acético	6.15	Eter etílico	4.33
Alcohol bencílico	9.00	Glicerina	43.00
Benceno	2.28	Metanol	33.60
Dioxano	2.26	Nitrobenceno	35.70
Agua	80.37	Tetracloruro de carbono	2.24

Las moléculas polares están rodeadas por un campo eléctrico propio que les permite realizar combinaciones o asociaciones más o menos estables con otras moléculas, sean éstas polares o no polares.

Las moléculas polares tienen usualmente gran actividad química y en general son buenos solventes, especialmente adecuados para llevar a cabo reacciones de solvolisis. Tales fenómenos son atribuibles a las posibilidades que tienen estas moléculas de efectuar combinaciones con otras solubles y también a la disminución de las fuerzas de atracción electrostática a consecuencia de la elevada constante dieléctrica del medio.

La molécula de agua tiene una serie de propiedades muy especiales debido a su elevado momento dipolar y a que es muy polarizable. Por ejemplo, el poder de solvatación ligado a las moléculas de agua (hidratación) es consecuencia de la polarizabilidad y la constante dieléctrica. El que el agua sea un buen disolvente de las sales se debe a la tendencia que tienen sus moléculas de formar iones hidratados y a la constante dieléctrica elevada, propiedades que son dependientes de su gran momento dipolar eléctrico.

La molécula de agua tiene alrededor de 20% de carácter iónico y puede concebirse como constituida por un ión oxígeno O^{--} y dos iones hidrógeno H^+ unidos cerca de su superficie. Los iones H^+ distan 0.95 Å del núcleo de oxígeno y ambos se sitúan en un mismo lado. Entre el oxígeno y los hidrógenos se forma un ángulo de 105° . Existe una separación neta de carga positiva y negativa, lo que origina el momento dipolar (Fig. 3).

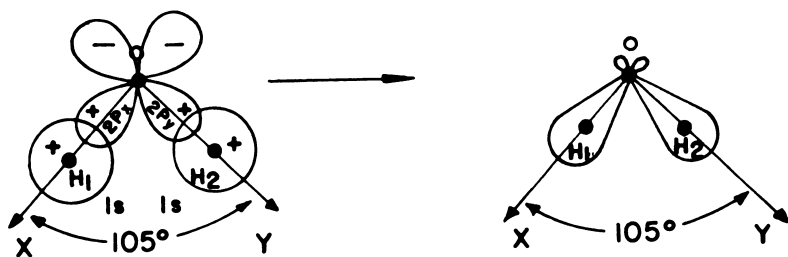


Fig. 3. Formación del orbital molecular del H_2O , con su ángulo de valencia de 105° .

Puede verse en la Fig. 3 la formación de un orbital molecular del H_2O , a través de los orbitales $1s$ del hidrógeno y las $2p_x$ y $2p_y$ del oxígeno. Las orbitales P_x y P_y son normales entre sí, de modo que se llega al esquema señalado en la Fig. 3. Sin embargo, el ángulo entre los hidrógenos y el oxígeno es de 105° y no de 90° . Esta diferencia se explica de acuerdo a la naturaleza parcialmente polar del enlace,

ya que los electrones se desplazan hacia el oxígeno y la carga positiva residual de los hidrógenos determina un efecto repulsivo que amplía el ángulo.

La constante dieléctrica del agua a la temperatura ambiente es de 80, lo que significa que dos cargas eléctricas opuestas en el agua se atraen mutuamente con una fuerza de 80 veces inferior que si estuviesen en el aire o vacío. De ahí que los iones de un cristal de NaCl, KCl, CaCl₂ y otros, puedan disociarse en el agua, ya que escapan más fácilmente del cristal que si este estuviese en el aire. Una simple agitación térmica es suficiente para vencer la atracción relativamente débil en el agua (Pauling^{2,4}).

Fenómenos de polarización se desarrollan en numerosos procesos fisicoquímicos de los sistemas agua/arcilla.

Como ya se mencionó, las uniones intermoleculares son tres: atracción dipolar, el enlace de hidrógeno e hidróxido y la atracción de Van der Waals, todas ellas ligadas a los fenómenos de la polarización.

ATRACCION DIPOLAR

En el enlace covalente, cuando los átomos que participan son diferentes, se origina un momento dipolar igual al producto de la carga de uno de los átomos por la distancia entre los centros de carga positiva y negativa que se originan en el enlace: $\mu = e \cdot d$. Si se trata de moléculas simétricas, el momento dipolar tiene una resultante nula.

Toda molécula polar queda sometida a las fuerzas de Coulomb:

$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$ y puede originar atracciones. Esta atracción electrostática se aplica a iones (dipolos permanentes y dipolos inducidos) y las principales combinaciones entre estas atracciones son:

Dipolo-dipolo, se produce cuando dos moléculas polares se alinean de modo que los extremos de carga diferente se enfrenten. El efecto es semejante a la atracción entre polos opuestos de dos imanes y forman un enlace débil. Estas asociaciones pueden incluir un gran número de moléculas y tienen efectos importantes en algunas propiedades físicas de esas sustancias, tales como la dureza en los sólidos y el punto de ebullición.

Ión-dipolo, se trata de una atracción importante ya que es la causa de la solubilidad de los electrolitos en agua y ocurre cuando un catión atrae el extremo negativo del dipolo y repele su parte positiva. Esta atracción puede ser intensa, particularmente si la densidad de carga del ión es grande, como sucede con el protón H⁺ cuya unión con una molécula (de agua o amoníaco), llega a producir un enlace covalente coordinado en el hidronio y el amonio. La formación de

los hidratos ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) se basa en las atracciones ión-dipolo.

Dipolo inducido-dipolo inducido, se trata de una unión muy débil y que frecuentemente pasa inadvertida, aunque es muy común.

Ión-dipolo inducido, ocurre cuando un catión se aproxima a una molécula no polar y el campo del ión deforma la molécula, al atraer los electrones y repeler los núcleos de la misma. La molécula se polariza y produce un dipolo inducido resultando una atracción ión-dipolo inducido. La asociación que producen es débil y fácil de romper como sucede en la formación del ión triyoduro I_3^{-} a partir del I_2 molecular y un ión yoduro I^- .

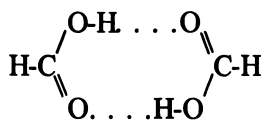
Dipolo-dipolo inducido, esta atracción explica la solubilidad de los gases nobles en el agua, tal cual el hidrato de argón. Es semejante a la fuerza que se desarrolla entre un imán y una esfera de hierro no imantada. El polo magnético induce un polo opuesto en la esfera de hierro produciéndose una atracción. Esta fuerza también se desarrolla entre moléculas polares iguales.

ENLACE O PUENTE DE HIDROGENO

Este tipo de enlace se presenta en especial cuando el hidrógeno se encuentra unido a los elementos más electronegativos, como flúor, oxígeno y nitrógeno. En efecto, en los compuestos HF , H_2O y NH_3 existen enlaces covalentes en los que el hidrógeno se carga positivamente y tanto más, mientras más electronegativo sea el elemento al que se asocia, por ejemplo, flúor.

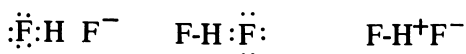
Si se considera que el volumen del hidrógeno es muy pequeño, (volumen atómico=volumen del peso atómico gramo/número Avogadro), cuando se retira en forma parcial o total su carga, el campo positivo desarrollado en su proximidad es muy grande, lo cual determina que atraiga el polo negativo de otra molécula y se establece así una unión o puente a través de este átomo de hidrógeno.

En muchos casos un átomo de hidrógeno puede actuar como si formase un enlace con dos átomos electronegativos, en lugar de hacerlo con uno sólo. Un ejemplo es el dímero del ácido fórmico, cuya estructura es:



El hidrógeno se representa como saltando en forma continua hacia atrás y adelante de los dos oxígenos, aunque en realidad se forma una estructura híbrida. Se trata de una atracción electrostática.

Otro ejemplo es el fluoruro de hidrógeno, HF. Si tuviese una estructura iónica extrema se podría representar como lo indica la Fig. 4a. En tal caso, la carga positiva del ión H podría atraer fuertemente a un ión negativo, como el fluoruro (F^-) y formar el ión $(F^-H^+F^-)^-$ o HF_2^- . Esto ocurre realmente y el HF_2^- , estable y llamado ión bifluoruro de hidrógeno, existe en considerable proporción en el ácido fluorhídrico y en sales como el KHF_2 , bifluoruro ácido de potasio. El ión HF_2^- se puede representar como un sistema de resonancia entre las tres estructuras siguientes:



de las cuales la estructura iónica $F-H^+F^-$ es la más importante. El enlace que mantiene unido este ión complejo es el enlace de hidrógeno, más débil que los enlaces covalentes y iónico, pero más fuerte que los de Van der Waals. Un polímero cíclico de fluoruro de hidrógeno se puede observar en la Fig. 4b.

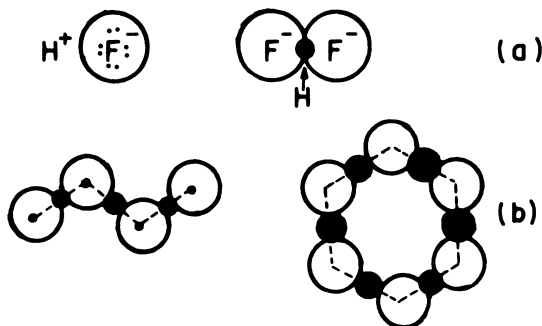


Fig. 4. (a): molécula de fluoruro de hidrógeno y el ión difluoruro de hidrógeno; (b): polímeros de fluoruro de hidrógeno.

En el caso del agua sólida, los cuatro enlaces ligados a cada átomo de oxígeno tienen las direcciones que van desde el centro de un tetraedro a sus vértices, (dos enlaces covalentes con dos hidrógenos de su propia molécula y dos de hidrógeno con una molécula vecina), de forma que los átomos se encuentran a las distancias H-O (enlace covalente) 0.99 Å y distancia O-H (enlace de hidrógeno) de 1.77 Å (Figs. 5 y 6).

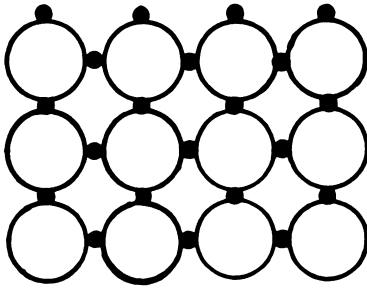


Fig. 5. El átomo de oxígeno se une en el agua a dos hidrógenos por enlace covalente y a otros dos por enlaces de hidrógeno.

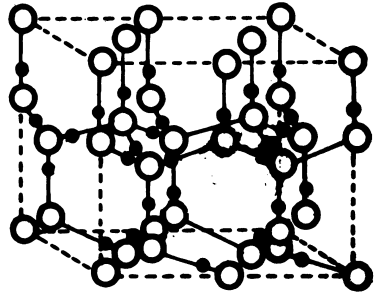
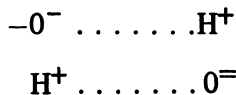


Fig. 6. Estructura del agua sólida, hielo, con su típica estructura abierta.

El enlace de hidrógeno interviene también en la unión de las capas de los minerales filícticos. Se trata de enlaces de rango muy corto y provienen de las uniones que se establecen entre los átomos de oxígeno o grupos OH situados en superficies adyacentes. En especies como las cloritas y las caolinitas, el reticulado hexagonal de oxígenos coincide con el de los hidróxilos de la superficie adyacente, de modo que se producen enlaces de hidrógeno.

Si dos o más hidróxilos están juntos en una red cristalina, podrían unirse por atracción electrostática a través de las partes positivas y negativas de los grupos OH^- en la siguiente forma:



Las moléculas de agua también pueden formar uniones similares con los grupos OH de una red y tal tipo de unión se llama **enlace hidróxilo**.

FUERZAS INTERMOLECULARES. ATRACCION DE VAN DER WAALS

En la ecuación de estado de Van der Waals, se incluye el término a/V^2 , correspondiente a la **presión interna** que se adiciona a la presión y que corresponde a las fuerzas de atracción intermoleculares:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V-b) = RT$$

En esta ecuación, a representa la fuerza de atracción entre las moléculas y varía inversamente con el cuadrado del volumen (V). Es la causa de la desviación de las leyes de los gases y como tiende a disminuir el volumen del gas se adiciona a la presión. El término b o **covolumen**, representa el volumen propio de las moléculas y se resta del volumen total V .

En esencia, todas las fuerzas entre átomos y moléculas son de origen electrostático y se basan en la ley de Coulomb de atracción de cargas de signo opuesto y repulsión de cargas de signo igual.

La acción de una fuerza es inversamente proporcional a la distancia y, en consecuencia una fuerza dependiente de $1/r^2$ actuará sobre un campo mayor que una dependiente de $1/r^7$. Frecuentemente se habla de fuerzas de largo y corto alcance si su acción se manifiesta a distancias sobre o bajo 5Å . Las fuerzas de Van der Waals son de corto alcance. Todas estas fuerzas pueden representarse como una gradiente de una función potencial

$$f = -\frac{\partial U}{\partial r} \quad \begin{array}{l} (U= \text{potencial}) \\ r= \text{distancia} \end{array}$$

resultando conveniente describir más que las fuerzas en sí mismas, las energías potenciales. Se distinguen las siguientes formas de energías potenciales intermoleculares e interatómicas:

- a. energía coulombiana de interacción entre iones con cargas netas, que conducen a una atracción de largo alcance, con $U \sim r^{-1}$;
- b. energía de interacción entre dipolos permanentes, con $U \sim r^{-6}$;
- c. energía de interacción entre un ión y un dipolo inducido por aquel en otra molécula, con $U \sim r^{-4}$;
- d. energía de interacción entre un dipolo permanente y un dipolo inducido por aquel en otra molécula, con $U \sim r^{-6}$;

- e. fuerzas entre átomos y moléculas neutras, tales como los gases nobles, con $U \sim r^{-6}$;
- f. energía de superposición proveniente de la interacción de los núcleos positivos y las nubes electrónicas de una molécula con la de otra. La superposición conduce a la repulsión, cuando las separaciones intermoleculares son muy pequeñas, con un potencial comprendido entre r^{-9} y r^{-12} .

Las atracciones de Van der Waals provienen de interacciones que pertenecen a las clases b, d y e.

Se considera que estas fuerzas son inversamente proporcionales a la 6a. o 7a. potencia de la distancia.

Es un hecho que moléculas carentes de momento dipolar, por ejemplo, H_2 , Cl_2 , F_2 , CH_4 , o los gases nobles, pueden pasar al estado líquido o sólido a temperaturas suficientemente bajas, lo que indica la presencia de fuerzas atractivas que permiten la existencia de dichos estados. Estas son fuerzas de Van der Waals.

Se considera que aunque la configuración electrónica de algunos átomos o moléculas no permite la formación de dipolos, el movimiento de los electrones produce la aparición de dipolos momentáneos, que varían tanto en intensidad como dirección. La resultante es un momento dipolar nulo. Cuando una de estas partículas apolares, átomos o moléculas, se aproxima a otra dentro de cierta distancia, puede ocurrir que el dipolo fluctuante de una de ellas coincida con el de carga contraria en la otra partícula. Las zonas positivas y negativas se atraen y se puede originar así una asociación entre esos átomos o moléculas apolares. Los cristales formados a través de fuerzas de Van der Waals se llaman **cristales moleculares**.

Se estima (Maron y Prutton²⁰) que estas fuerzas intermoleculares conducen a una atracción debido a tres acciones: a. orientación, b. inducción y c. dispersión, a las cuales se adiciona también una fuerza de repulsión cuando las moléculas se aproximan estrechamente entre sí.

a. **El efecto de orientación**, presente sólo en moléculas con dipolos eléctricos permanentes, proviene de la atracción y orientación que tales dipolos ejercen sobre otros dipolos. Para moléculas con un mismo momento dipolar μ , esta fuerza de atracción entre un par de moléculas, es de:

$$f_0 = \left(\frac{4\mu^4}{kT} \right) \cdot \frac{1}{r^7}$$

en la que k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y r la distancia de separación de las moléculas.

b. Nuevamente, la presencia de dipolos permanentes provoca la polarización de las moléculas vecinas y por esto, **dipolos inducidos**. La interacción de los dipolos permanentes e inducidos conduce al desarrollo de una fuerza atractiva (f_i) entre un par de moléculas (efecto de inducción), la cual se da por:

$$f_i = (12\alpha\mu^2) \frac{1}{r^7}$$

En esta fórmula para la fuerza resultante del efecto de inducción, r y μ tienen el mismo significado que en la anterior, mientras que α es la polarizabilidad de las moléculas.

c. Fue London en 1930 (Glasstone¹¹) quien sugirió la existencia de **fuerzas de dispersión**, y al aplicar la mecánica ondulatoria demostró que la nube electrónica de carga negativa, aunque tenga simetría esférica (moléculas simétricas apolares), presenta en cualquier instante una distribución más o menos perturbada; el electrón está hacia un lado del protón y, en otros, en el lado opuesto. Esto produce un dipolo momentáneo, fluctuante y muy pequeño con cierta orientación. Un instante después, la orientación es diferente, de modo que en cualquier período de tiempo relativamente largo los momentos dipolares dan un promedio de cero. Estos dipolos inducen momentos dipolares en los átomos vecinos, los cuales interactúan con los dipolos originales para producir una fuerza atractiva intermolecular. Para un par de moléculas, la fuerza atractiva f_d debida a este efecto de dispersión, está dada por:

$$f_d = \left(\frac{9h\nu_0\alpha^2}{2} \right) \frac{1}{r^7}$$

en la cual h es la constante de Planck y ν_0 es la frecuencia característica para la oscilación de la distribución de cargas.

Finalmente, la **repulsión** entre moléculas proviene de la interacción por estrecha aproximación de la nube electrónica y los núcleos atómicos de una molécula con otra. Como resultado se desarrolla una fuerza repulsiva, f_r , cuya magnitud puede ser representada por:

$$f_r = \frac{B}{r^n}$$

en la cual B es una constante para una substancia dada y n puede variar desde 10 hasta 13.

Adicionando las ecuaciones anteriores, se obtiene la fuerza f total, que actúa entre un par de moléculas:

$$f = f_o + f_i + f_d + f_r$$

$$f = \left(\frac{4\mu^4}{kT} \right) \frac{1}{r^7} + (12\alpha\mu^2) \cdot \frac{1}{r^7} + \left(\frac{9h\nu_o\alpha^2}{2} \right) \cdot \frac{1}{r^7} - \frac{B}{r^n}$$

$$f = \frac{-A}{r^7} - \frac{B}{r^n} \text{ en la cual}$$

$$A = \left(\frac{4\mu^4}{kT} \right) + (12\alpha\mu^2) + \frac{9h\nu_o\alpha^2}{2}$$

Puede verse en esta ecuación que las fuerzas atractivas entre moléculas son inversamente proporcionales a la séptima potencia de la distancia entre ellas, mientras que la fuerza de repulsión es inversamente proporcional a una potencia más elevada (12 ó 13). La ecuación muestra, además, que en moléculas que no poseen momentos dipolares permanentes, esto es, $\mu=0$, sólo operan fuerzas de dispersión y por esta razón, son las únicas responsables de las fuerzas de Van der Waals en substancias tales como los gases nobles, el H_2 , el Cl_2 , los hidrocarburos de cadenas lineales, y en general moléculas neutras no polares. En cambio, en moléculas polares, con momentos dipolares permanentes, todos éstos efectos contribuyen a las interacciones de Van der Waals observadas.

Las moléculas que se asocian por fuerzas de Van der Waals, tienden a orientarse según capas paralelas o cadenas a fin de que el número de átomos cercano sea máximo.

El término **fuerzas de Van der Waals**, se usa en forma poco clara. A veces todas las combinaciones de fuerzas intermoleculares, tales como las fuerzas interiónicas de dipolos permanentes y dipolos inducidos, se expresan como interacciones de Van der Waals. Otras, representan las fuerzas de dispersión de London, las que explican la atracción entre moléculas no polares, como los gases nobles, y que explican el sentido del término a/V^2 en la ecuación original. En general, todas estas fuerzas, por ejemplo las de **Keesom** (atracción dipolo-dipolo), de **Debye** o fuerzas de inducción (dipolo-dipolo inducido) y las de **London**, se consideran como fuerzas de Van der Waals.

PRINCIPIOS GENERALES DE CRISTALOQUIMICA

DISTRIBUCION DE LOS IONES EN UNA ESTRUCTURA CRISTALINA

Una red cristalina está constituida por un gran número de átomos o iones. Para que esta red sea estable, los iones deben estar agrupados muy fuertemente y retenidos en posiciones más o menos rígidas en el espacio por las otras unidades que le rodean.

Debido a que la mayoría de los cristales inorgánicos contienen alguna porción de enlaces iónicos en sus uniones interatómicas, se concibe la red cristalina como constituida por agrupaciones de iones cargados positiva o negativamente y distribuidos de acuerdo a ciertos principios.

En la Fig. 7 se nota que los aniones son mucho más grandes que los cationes, por lo que juegan un rol preponderante en la determinación de la estructura de la red cristalina. Los cationes, sin embargo, son los elementos mediante los cuales se fija la posición de los aniones en el espacio y por esto, para considerar la disposición de los aniones en la estructura, debe establecerse la relación de tamaños catión/anión.

Una estructura cristalina puede concebirse como una ordenación de átomos distanciados regularmente, cuyos electrones forman enlaces con los átomos vecinos.

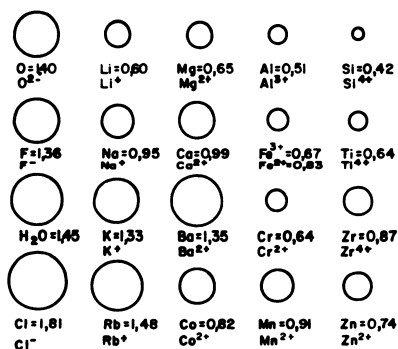


Fig. 7. Tamaño relativo de los principales iones constituyentes de los silicatos. Radio en unidades Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$).

Para comprender cómo se distribuyen los iones en las estructuras cristalinas, se requiere precisar algunos conceptos tales como radios iónicos, tamaño de los átomos e iones, número y teoría de la coordinación, disposición de las unidades en redes cristalinas y otros, los cuales se definirán a continuación:

Radios iónicos

El concepto de radio iónico no puede determinarse con precisión, ya que el átomo es un sistema sin límites rígidos que demarquen el espacio ocupado por el núcleo y los electrones.

Como se explicó el tratar el enlace iónico (Pgs. 44-45), cuando dos iones de signo opuesto se aproximan para constituir una molécula cristalina, se encuentran sometidos a dos fuerzas contrarias, una atractiva, dependiente de la carga iónica y otra repulsiva que depende de la carga de los núcleos. A grandes distancias, los iones se atraen sólo de acuerdo a la ley de Coulomb ($f = z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 / r^2$), pero a distancias muy cortas, cuando los iones están en contacto, opera el término repulsivo de Born ($\Phi = b \cdot e^{-r/\epsilon}$) que disminuye rápidamente con el aumento de la distancia r y que impide cualquier aproximación ulterior de los dos átomos. La energía potencial total de los dos iones está dada por la ecuación de Born. Es evidente que al igualarse estas fuerzas atractivas y repulsivas, se llega a un equilibrio que determina la distancia a la cual estos iones pueden aproximarse.

Este concepto llevó a Bragg^{4,5} a proponer la idea de considerar esa distancia mínima como si representare la suma de los radios de los iones, tomados estos como esferas. Tal punto de vista introduce considerable simplificación ya que, según ello, el radio iónico se concibe como si la suma de los radios de los iones fuese igual a la distancia de equilibrio. Sin embargo, el radio real no puede fijarse, ya que depende del número de iones de carga opuesta que rodea a un ión dado (número de coordinación) y también en algunos cristales, de la razón entre los radios del catión y el anión respectivamente; dependen también de la valencia, número atómico y de las propiedades de polarización.

Los radios iónicos de los cristales no pueden deducirse teóricamente pero si determinarse por medición de las distancias interiónicas observables. Por lo tanto, para obtener valores absolutos, se requiere fijar el valor del radio de un elemento, el que generalmente es oxígeno.

Wasastjerna³⁰ consiguió evaluar el radio del ión oxígeno como 1.32Å y comprobó que un compuesto como el MgO, el ión Mg es relativamente tan pequeño que casi toda la refracción molar del MgO se debe al ión oxígeno*.

(*) Se acepta actualmente para el oxígeno un radio de 1.40Å y para el magnesio de 0.65Å.

A partir del fluoruro de litio, en el que el ión fluoruro tiene un volumen aproximado cinco veces mayor que el litio, conociendo las distancias interatómicas, y suponiendo que los índices de refracción son aditivos, a través de la fórmula de Lorentz y Lorentz:

$$R = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

en donde R es la refracción molar de la substancia, M el peso molecular, d la densidad y n el índice de refracción, Wasastjerna³⁰ pudo deducir los radios iónicos aislados de una serie de elementos: O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba. El valor M/d equivale, en realidad, el volumen atómico (ver Fig. 7).

Por otra parte, Goldschmidt¹², realizó un estudio sistemático de varios cientos de compuestos inorgánicos simples, mediante rayos X, y determinó con exactitud sus parámetros reticulares logrando extender la tabla de los radios iónicos individuales hasta 80 elementos. Los valores deducidos por Goldschmidt concuerdan bien con los valores actuales. Su base la constituyeron las distancias interiónicas recopiladas por Bragg^{4, 5} y los radios del F⁻ y O⁻² deducidos por Wasastjerna³⁰.

La comparación de los radios iónicos con los tamaños de los átomos originales señala que el tamaño de un ión positivo es menor que el del átomo del cual procede, debido al exceso de carga positiva nuclear que actúa sobre los electrones orbitales. De igual modo, el radio de un ión negativo es mucho mayor que el del átomo original, por la razón inversa.

Se mencionó que el radio iónico se modifica según el número de iones de carga opuesta que le rodean (número de coordinación). La variación del radio iónico con el número de coordinación puede calcularse mediante la ecuación de Born:

$$\frac{r_p}{r_m} \left(\frac{P}{m} \right) = \frac{1}{n^{-1}}$$

siendo r_p el radio aparente para una coordinación de orden p; r_m el radio aparente para una coordinación m, y, n una cantidad próxima a 9. De este modo resulta que para un cambio en el número de coordinación de 6 a 8 hay que multiplicar la relación de radios por 1.036 mientras que para obtener el radio correspondiente al número de coordinación 4, se requiere multiplicar el radio en coordinación 6 por 0.950.

En las redes cristalinas y, particularmente de los sólidos, los iones ocupan posiciones prácticamente fijas en los nudos. Como su libertad de movimiento es mínima, se les puede adscribir como esferas de una acción o radio determinado. A pesar de que el radio de un ión varía con la carga y el número de coordinación, en la práctica se admite como un valor constante, aunque puede ser comprimido o dilatado, con variaciones de casi 10 a 15%.

La carga y el tamaño son las responsables de las propiedades químicas de los iones. A ellas se deben la posibilidad de reemplazo de algunos iones entre sí en las redes cristalinas de los silicatos, como ocurre entre el Si^{4+} y el Al^{3+} , o entre el F^- , OH^- y O^{2-} .

En relación a los iones debe siempre tomarse en cuenta dos hechos importantes. El primero se refiere a que los elementos de un grupo tienen siempre volúmenes crecientes y el segundo a la diferencia que existe entre los volúmenes de los iones y los átomos neutros respectivos. Es notable la reducción de volumen que manifiestan los iones positivos y el gran aumento de los iones negativos, como puede verse en el Cuadro 9.

En el Cuadro 9 y Fig. 7, se presentan algunos valores de radios iónicos y atómicos correspondientes a elementos de interés mineralógico. Una importante observación que se deduce del examen de este cuadro, es el tamaño del ión oxígeno, comparado con los cationes más comunes que constituyen los silicatos (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+}). Debido a esta diferencia de tamaño, la estructura cristalina de los silicatos la determina esencialmente el agrupamiento de los iones oxígeno, ocupando los cationes los huecos entre ellos.

El ión oxígeno tiene un radio muy grande (1.40Å) y el ión OH^- , tiene uno ligeramente mayor (1.45Å). En orden decreciente se tiene en primer lugar el silicio tetravalente, el cual puede ceder sus cuatro electrones a sus vecinos y adquirir un excedente de cuatro cargas positivas. Esto mismo hace que su radio iónico sea pequeño (0.42Å). El aluminio, que frecuentemente es homólogo del silicio en la constitución de las rocas cristalinas, tiene un radio iónico de 0.51Å y por el hecho de poder perder tres cargas negativas, es poseedor de un excedente de tres positivas.

Los cationes que pueden transformarse en cationes bivalentes o trivalentes tienen un radio diferente. El hierro como catión trivalente tiene un radio de 0.67Å, pero de 0.83Å como Fe^{2+} .

Potencial iónico. Una relación entre la carga (Z) y el radio (R) que se establece entre los iones que constituyen un cristal es el potencial iónico (no confundir con el potencial de ionización). La atracción eléctrica o la repulsión de un ión es más fuerte a medida que la carga es más grande y, como en todas las atracciones electrostáticas, se encuentra en razón inversa a su radio. Este potencial es máximo para el silicio, que tiene la carga más grande y el radio más pequeño, siendo su valor alrededor de 10. Enseguida vienen el aluminio

CUADRO No. 9. Algunas constantes iónicas y atómicas de elementos esenciales constituyentes de las rocas.

Atomo	Peso Atómico	Número de Coordinación	Carga del átomo ionizado	Radios iónicos y atómicos en (Å)	Potencial de ionización (eV)	Potencial iónico (Zγ)	Electro-negatividad (X)
O	16		-2e	1.40	13.61	1.43	3.5
Si	28	4	+4e	0.42	11.20	9.52	1.8
Al	27	4-6	+3e	0.51	9.40	5.88	1.5
Fe ³⁺	56	6	+3e	0.67	7.95	4.48	1.8
Fe ²⁺	56	6	+2e	0.83	10.50	2.41	1.65
Ca	40	8	+2e	1.06	6.68	1.89	1.0
Na	23	6-8	+1e	0.98	5.14	1.02	0.9
K	39	8-12	+1e	1.33	4.34	0.75	0.8
Mg	24	6	+2e	0.65	7.64	3.08	1.2
H	1		-1e		13.60		

($Z/R=5.8$) el hierro trivalente, el magnesio, hierro divalente el calcio y el potasio, que es el menos atractivo de todos los cationes, con un valor de $Z/R=0.75$ (ver Cuadro 9).

TEORIA DE LA COORDINACION

Goldschmidt^{1,2}, apoyándose en consideraciones de Bragg^{4,5}, aplicó las ideas centrales de la teoría de la coordinación que Werner expuso en 1900 a los silicatos. Werner (citado por Glasstone^{1,1}) estableció que al formarse un compuesto no es de rigor que intervengan sólo las valencias normales de los elementos reaccionantes, sino que es posible que ocurran uniones entre las moléculas. Las ideas de Goldschmidt implicaban que el número de iones de tamaño grande que puede situarse alrededor de uno central más pequeño está determinado principalmente por razones geométricas, es decir, por la relación de los radios.

Si se considera que el radio de los aniones es generalmente mayor que el de los cationes, entonces la estructura cristalina se forma por agrupamientos regulares compactos de aniones alrededor de cationes. Se infiere que el número de aniones que rodea un catión (número de coordinación) es dependiente de los radios iónicos respectivos:

$$\rho = r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$$

El número de coordinación se puede definir como “el número de iones de carga opuesta que rodea un ión determinado”. En el cloruro de cesio (CsCl) un ión Cs está rodeado por ocho aniones Cl^- y su número de coordinación es 8; en el cloruro de sodio (NaCl), que tiene una estructura tal que seis iones Cl^- rodean un ión Na y, viceversa, seis iones Na rodean a un Cl, y su número de coordinación es 6.

En el Cuadro 10 se muestra la correspondencia entre el número de coordinación del catión y la razón de los radios del catión y el anión (r_C/r_A) de la cual es esencialmente dependiente. La relación crítica de los radios iónicos es la que se obtiene cuando los aniones dispuestos alrededor de un catión están en contacto, tanto con el catión como entre sí. Esto se verá claramente en el capítulo siguiente.

Cuando el catión es muy pequeño, sólo es posible colocar dos aniones a su alrededor, si se quiere conservar el contacto entre el catión y el anión.

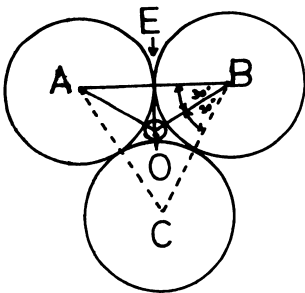
A medida que $\rho=r_C/r_A$ aumenta, llega un momento en que es posible colocar tres aniones en torno al catión, lo que incrementa la fuerza electrostática. La Fig. 8 indica que la razón de los radios r_C/r_A es 0.155. Sobrepasado este valor, el catión permanece en contacto con los tres aniones que le rodean. Del mismo modo, cuando la razón (ρ)

es 0.414 se posibilita la coordinación octaédrica. Véase el origen y dedúzcanse estos números con ejemplos.

CUADRO No. 10. Variación del número de coordinación con la razón de los radios.

$\rho = r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$	Simetría de los aniones alrededor del catión	Número de coordinación del catión
0		1
0.000 – 0.155	Lineal	2
0.155 – 0.225	vértices de un triángulo equilátero	3
0.225 – 0.414	vértices de un tetraedro regular	4
0.414 – 0.732	Vértices de un octaedro regular	6 (ó 4)
0.732 – 1.000	vértices de un cubo	8

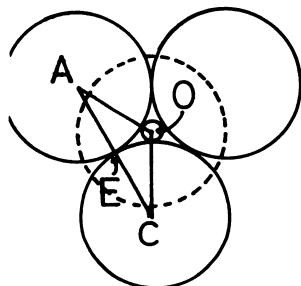
Caso 1. (Fig. 8) Cuando tres esferas grandes (aniones) están distribuidas de manera tal que cada una de ellas toca a otras dos, sus centros se encuentran en los vértices de un triángulo equilátero. Una esfera más pequeña (catión) puede llenar el espacio libre entre las tres esferas grandes. Si R es el radio de las esferas grandes y r el de la esfera pequeña, éste último puede ser calculado.



$$\begin{aligned}
 R &= AE \\
 R + r &= AO \\
 \frac{R}{R + r} &= \frac{AE}{AO} = \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ aislando } r, \text{ se tiene} \\
 r &= \frac{(2 - \sqrt{3}) \cdot R}{\sqrt{3}} = 0.1547 R
 \end{aligned}$$

Fig. 8. Coordinación de orden 3 ó coordinación equilátera.

Caso 2. Cuando cuatro aniones (esferas grandes) rodean un catión central (esfera pequeña) con una distribución en forma de un tetraedro regular. Tres de las esferas tienen sus centros en los vértices de la base triangular y la cuarta se encuentra en el vértice apical, sobre y tocando las otras tres. El catión se encuentra en el espacio vacante interno y debe tocar los cuatro aniones. El tamaño de la esfera central puede calcularse a partir del ángulo del centro del tetraedro ($\angle AOC$) que vale $109^{\circ}28'$, como se aprecia en la Fig. 9.



Como $\angle AOC = 109^{\circ}28'$, $\angle CAO + \angle OCA = 180^{\circ} - 109^{\circ}28' = 70^{\circ}32'$

Puesto que el triángulo AOC es isósceles, los ángulos EAO y OCE son iguales y valen $35^{\circ}16'$ cada uno. Luego,

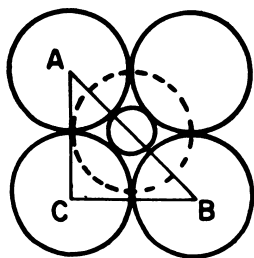
$$\cos EAO = \frac{AE}{AO} = \frac{R}{R+r} = \cos 35^{\circ}16' = 0.8165, \text{ de donde}$$

$$r = \frac{R - 0.8165 R}{0.8165} = \frac{R(1 - 0.8165)}{0.8165} = \frac{R(0.1835)}{0.8165} = 0.2247 R$$

Fig. 9. Coordinación de orden 4, o tetraédrica.

Esto significa que una esfera de $0.225R$ puede estar rodeada por cuatro esferas de radio R situadas en los vértices de un tetraedro regular.

Caso 3. Cuando seis esferas grandes (aniones) rodean una esfera pequeña (catión) colocada en el centro. Cada anión se sitúa en los vértices de un octaedro regular, de modo que cuatro esferas grandes se encuentran en un mismo plano y las otras dos se sitúan centralmente sobre y debajo del plano formado por las cuatro esferas. Esta disposición y el cálculo correspondiente se deducen de la Fig. 10.



$$BC = 2R$$

$$AB = 2R + 2r$$

$$\cos 45^{\circ} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\cos \angle ABC = \cos 45^{\circ} = \frac{BC}{AB} = \frac{2R}{2R + 2r} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$2\sqrt{2}R = 2R + 2r$$

$$r = (\sqrt{2} - 1) R$$

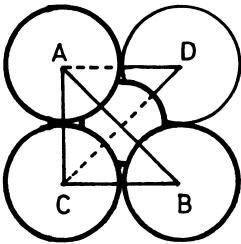
$$r = 0.414 R$$

Fig. 10. Coordinación de orden 6, u octaédrica.

De esta manera el catión más grande que puede introducirse en el centro de 6 aniones dispuestos en forma de un octaedro regular es de $0.414 R$, siendo R el radio del anión (Fig. 10). Esto significa que en una coordinación catión-anión de radios mayores que la razón $0.414 R$, el catión podría coordinarse con 8 aniones hasta que la razón llegase a ser $0.732 R$, como sería el caso de un cubo cuyos vértices estuviesen ocupados por los 8 aniones situándose en su centro el catión (Fig. 11).

Los tipos de coordinación tetraédrica y octaédrica son dominantes en la mayoría de las estructuras de los silicatos y particularmente de los filosilicatos. Que sean justamente éstas y no otras coordinaciones las prevalecientes, es una consecuencia del tamaño que tienen los átomos de oxígeno, silicio y aluminio, elementos esenciales en la arquitectura de los silicatos.

Caso 4. Cuando ocho esferas rodean una más pequeña que se encuentra en el centro de un cubo. Esta situación puede verse en la Fig. 11 en donde las tres esferas del frente (A, B y C) y la del fondo (D) se muestran con una esfera central más pequeña. El radio de la esfera del centro puede deducirse a partir de los dos triángulos ABC y ACD, en el cual $AC = CB = 2R$.



En el triángulo ABC, $AB^2 = AC^2 + CB^2$

$$AB^2 = 4R^2 + 4R^2 = 8R^2$$

AB es la diagonal de la cara del cubo y también lo es AD, lo cual es igual a $\sqrt{8R^2}$

En el triángulo ACD se tiene: $DC^2 = AC^2 + AD^2$

$$DC^2 = 4R^2 + 8R^2 = 12R^2$$

$$DC = \sqrt{12R}$$

Ahora, CD es la diagonal del cuerpo del cubo y pasa por el centro de la esfera C, a través del diámetro de la esfera pequeña, hasta el centro de la esfera D. Por lo tanto,

$CD = 2R + 2r$, siendo r el radio de la esfera pequeña.

$$2r = \sqrt{12R} - 2R$$

Fig. 11. Coordinación de orden 8 ó cúbica.

De ahí que el tamaño máximo del catión que se sitúa en el centro de ocho aniones de radio R , distribuidos en los vértices de un cubo, es $0.732 R$.

Las configuraciones que cabría esperar para varias combinaciones catión/anión, determinadas por las relaciones de los radios, serían las siguientes (ver Cuadro 10).

- a. Coordinación de orden tres, con tres aniones en los vértices de un triángulo equilátero; por ejemplo, el boro.
- b. Coordinación de orden cuatro, con cuatro aniones situados en los vértices de un tetraedro: ejemplo, el silicio, berilio y aluminio. Este último es importante en las coordinaciones tetraédricas de los silicatos, cuando parte del silicio ha sido substituido por aluminio.
- c. Coordinación de orden seis, con seis aniones situados en los vértices de un octaedro: ejemplo, el aluminio, hierro, magnesio, litio y calcio (en casos limitados).
- d. Coordinaciones mayores, de orden siete a doce: por ejemplo, elementos como sodio, potasio y calcio.

De la consideración anterior es claro que las configuraciones tetraédricas y octaédricas son comunes en la estructura de los filosilicatos formados a partir de oxígeno, hidroxilos, silicio, aluminio, magnesio, hierro, calcio y otros cationes.

Debe tenerse presente que no siempre hay suficientes aniones disponibles para que un catión pueda formar grupos de coordinación independientes. Tal dificultad se supera, generalmente, mediante la participación colectiva de los aniones en la constitución de dos o más grupos adyacentes.

VARIABILIDAD DE LOS RADIOS IONICOS. POLARIZABILIDAD IONICA Y PODER POLARIZANTE

En algunos casos las estructuras son diferentes geoméricamente a las predichas. Goldschmidt¹² interpretó estos casos como consecuencia de distorsiones o polarizaciones eléctricas de los iones más grandes, inducidas por los iones más pequeños, de carga elevada. Como se dijo, un ión no es una estructura rígida y no tiene un radio único. La mecánica cuántica indica que la distribución electrónica alrededor de un ión disminuye según una función exponencial de la distancia radial, resultado arbitrario decidir a qué radio se encuentra su superficie externa. Esto debe implicar cierta flexibilidad en el uso de los valores de radio iónico. Así como un campo eléctrico distorsiona las

capas de electrones alrededor del núcleo, del mismo modo, la aproximación de dos iones de carga opuesta, induce una influencia mutua de un sistema electrónico sobre el otro.

Estas acciones son dependientes de dos factores: a. la facilidad con que los iones puedan experimentar la distorsión, conocida como **polarizabilidad iónica**, y, b. la fuerza ejercida por cada ión para provocar la distorsión del otro, que se llama poder polarizante, cuyos efectos son antagonicos.

La polarizabilidad, o facilidad de distorsión, es mayor para los iones grandes (aniones) con electrones débilmente atraídos y decrece rápidamente con la disminución del radio y el aumento de la carga positiva; los aniones más grandes son los más fácilmente polarizables.

El poder polarizante crece con la magnitud de la carga iónica, con la disminución del tamaño del ión y el efecto de pantalla que ejercen sobre el núcleo los electrones extranucleares (Greenwood¹³). Los cationes pequeños de carga elevada tienen, por consiguiente, un poder de polarización considerable; tal es el caso del ión Si, con 0.40 Å de radio y cuatro cargas positivas.

El efecto de polarización entre dos iones es el que modifica el enlace iónico. Al aumentar la polarización entre dos iones, mayor es la proporción de enlace covalente en el enlace iónico.

El poder polarizante aumenta con el potencial iónico (Z/r). El criterio de Goldschmidt¹², de usar la imagen del campo de fuerza ze/r^2 para expresar el poder polarizante, no siempre conduce a resultados satisfactorios.

El poder polarizante de los cationes, o sea, la capacidad de un catión para deformar la capa de electrones de un anión (caso del oxígeno), aumenta con el potencial iónico. Puesto que la estabilidad de las uniones de oxígeno disminuye con el incremento de la polarización de este ión, el potencial iónico influye fuertemente sobre las uniones oxígeno-cationes.

El que la polarizabilidad de los aniones sea generalmente mayor que la de los cationes, se debe a que en los primeros hay un exceso de carga negativa sobre la carga del núcleo, y a que los electrones no están sujetos tan fuertemente como en el catión, el cual tiene un exceso de carga positiva nuclear, porque se ha desprendido de algunos electrones. Para una serie de iones con la misma carga nuclear, la polarizabilidad crece con el tamaño del ión, puesto que los electrones más externos en los iones más grandes, no son atraídos con tanta fuerza como en los iones pequeños.

No sólo los iones en sí mismos condicionan la polarización, sino que también la propia geometría de la estructura en que se encuentran. Cuando se presentan en estructuras de coordinación muy altas, o de simetría elevada, la polarización apenas se manifiesta.

Cuando los iones no están rodeados simultáneamente por otros de carga opuestos, su polarización mutua puede ser muy intensa. En este

caso se distorsiona la distribución tridimensional y pueden formarse primero redes en capas y finalmente, grupos atómicos completamente individuales en la red. La polarización se demuestra por la disminución de las distancias interiónicas en el seno de tal grupo (Amorós²).

LOS DOS PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA CRISTALOQUÍMICA

Goldschmidt^{1 2}, basándose en el estudio de numerosas sustancias, dedujo el principio que debe considerarse fundamental de la cristaloquímica: "la estructura de una substancia de composición química definida depende de la relación estequiométrica de sus componentes, de su tamaño relativo y de la polarización de los mismos". Como lo señala Amorós², a pesar de las limitaciones, este principio indica de modo simple cuáles son los factores esenciales que intervienen en la selección de una determinada estructura. Una consecuencia de este principio es el isomorfismo.

El segundo principio de la cristaloquímica establece en forma semi-empírica las relaciones entre la estructura y la energía reticular. Se conoce como la ecuación de Kapustinskii que se basa en la fórmula general de Born:

$$U = 256,1 \frac{n Z_c \cdot Z_a}{r_c + r_a} \quad (\text{en K cal})$$

en la cual n es el número de átomos en la celda elemental*, z_a la carga del anión de radio r_a y z_c la carga del catión de radio r_c . De esta fórmula se deduce que la energía cristalina depende del número de partículas estructurales, de sus dimensiones, carga y polarización.

REGLAS DE PAULING

Las cinco reglas, de Pauling^{2 3}, señalan la estabilidad que tienen los poliedros de coordinación, la forma como se agrupan y cómo se reparten las fuerzas de valencia entre ellos, y son fundamentales para comprender la estructura de los minerales de arcilla:

- a. Alrededor de cada catión se forma un poliedro coordinado de aniones, estando determinada la distancia catión-anión por la suma de los radios ($r_A + r_C$) y el número de coordinación por la razón de los radios (r_C/r_A).

(*) El número de átomos n sería 2 para el NaCl, 3 para el CaCl₂, etc.

- b. En una estructura iónica estable la suma de la fuerza total de enlaces de valencia procedente de todos los cationes vecinos es igual a la carga del anión. Esto significa que las sumas de las cargas positivas y negativas en una red cristalina deben ser iguales, para que la estructura sea estable. Este principio se conoce como la "regla electrostática de Pauling".

Esta regla es importante en las estructuras complejas, en las cuales la valencia del catión se divide por el número de iones negativos que le rodea (aniones coordinados) y esto da la fracción de valencia del anión satisfecha por el catión. Para cada anión la suma de las aportaciones de los cationes que le rodean debe ser igual a su valencia.

Considérese, por ejemplo, el tetraedro de SiO_4 . Aquí la valencia del catión es +4, mientras que la del anión es -2, por lo que el último sólo tiene una de sus valencias satisfecha por el ión Si^{4+} , o sea la mitad de su valencia total. Esto permite que cada vértice del tetraedro de silicio pueda unirse a otro tetraedro, como en efecto sucede, ya que cada ión oxígeno requiere dos unidades de valencia positiva para satisfacer su carga eléctrica. De esta manera, cada uno debe estar en contacto con dos iones Si^{4+} para formar una estructura balanceada, la cual puede representarse esquemáticamente como se ve en la Fig. 12.

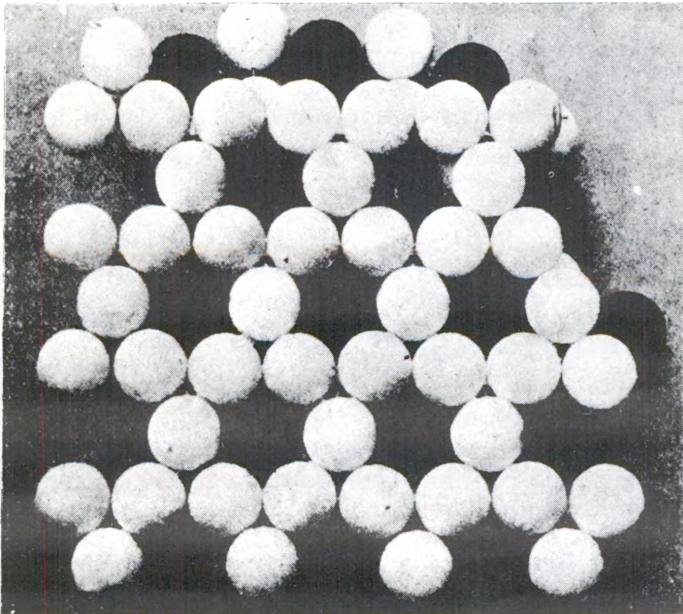


Fig. 12. Las capas de oxígenos e hidroxilos que se presentan adyacentes en las estructuras. Las bolas negras representan hidroxilos.

En el octaedro de aluminio, (AlO_6), el catión central Al^{3+} sólo satura la mitad de la valencia de cada oxígeno, lo que posibilita que dos octaedros de alúmina se unan a un vértice de un tetraedro de silicio.

En realidad, la segunda regla de Pauling^{2,3}, es la expresión de la tendencia de cualquier estructura a adoptar una configuración con la energía potencial mínima, en la que las cargas de un ión se neutralicen hasta donde sea posible con las cargas de los iones adyacentes. Esto proporciona una distribución simétrica de enlaces de igual fuerza alrededor de cada catión. Sin embargo, las fuerzas de enlace asociadas a un anión determinado no requieren ser iguales, siendo la única restricción que la suma sea igual o aproximadamente igual a la valencia del anión. Es por eso que en las estructuras mixtas, con uniones de silicio y aluminio al oxígeno, la valencia -2 del último debe ser satisfecha por contribuciones del silicio y del aluminio.

Si Z_e designa la carga del catión y N su número de coordinación, se verifica que la fuerza electrostática de enlace es $s = Z_e/N$. Una estructura debe ser mecánicamente estable y eléctricamente neutra y, por lo tanto, la valencia de los aniones debe ser igual a la suma de las fuerzas electrostáticas de enlace de los cationes, es decir:

$$\zeta = \sum s = \sum \frac{Z}{N}$$

siendo $-\zeta_e$ la carga del anión. De este modo, un ión O^{2-} con $\zeta=2$ puede ser neutralizado por dos enlaces con Si^{4+} tetraédrico, puesto que $s_{\text{Si}}=1$ o bien ser neutralizado por uno con Si^{4+} y dos con Al^{3+} octaédrico, puesto que $s_{\text{Al}} = 3/6$ o por uno con Si y tres con Mg^{2+} octaédrico, pues $s_{\text{Mg}} = 2/6$, etc.

- c. La presencia de aristas compartidas, y particularmente caras compartidas por dos poliedros aniónicos coordinados, hace que la estructura disminuya su estabilidad.

Esta regla se deriva del hecho de que una arista o una cara común a dos poliedros exige mayor proximidad de los cationes, aumentando, por lo tanto, la energía potencial del sistema en relación a los poliedros que comparten sólo vértices. Tal efecto es más marcado mientras mayor sea la carga del catión y menor su número de coordinación. Por esta razón, en general los tetraedros de sílice comparten sólo vértices, mientras que los octaedros de titanio (TiO_6) pueden tener aristas comunes y los octaedros de alúmina (AlO_6) llegan a compartir caras.

- d. En un cristal que contiene cationes diferentes, aquellos que tienen valencia elevada y un número de coordinación pequeño,

no muestran tendencia a compartir elementos poliédricos. Ello es la causa de que los tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se unan sólo por los vértices cuando constituyen silicatos.

- e. El número de constituyentes de tipo esencialmente diferente en un cristal tiende a ser pequeño.

Esta regla llamada “regla de la parsimonia”, se deriva del principio de que toda estructura tiende a obtener un estado con un contenido mínimo de energía potencial. Un gran número de constituyentes diferentes supone una estructura compleja, en que la existencia de discontinuidades y tensiones origina una energía potencial elevada y, consecuentemente, una estructura inestable.

Como lo señala Robredo²⁶, la expresión “tipo de constituyentes esencialmente diferentes”, no se refiere a especies químicas sino a configuraciones cristalográficas. En este sentido, el silicio y el aluminio en coordinación tetraédrica representan sólo un constituyente, como también lo hacen el aluminio, el hierro, el magnesio, el litio y otros, en coordinación octaédrica. De este modo aunque muchos silicatos, como los montmorilonoides, pueden contener gran número de elementos químicos, el número de constituyentes cristalográficos es relativamente pequeño.

AGRUPAMIENTO DE ESFERAS EN FORMA COMPACTA EN LAS REDES CRISTALINAS

Todos los cationes de un cristal están rodeados por cierto número de aniones, frecuentemente de mayor tamaño. A partir de estas unidades, constituidas por sólo unos pocos iones, se forman las redes cristalinas. Un cristal puede tener cationes de una o de varias clases y, en consecuencia, estar formado por estructura cristalográficas de uno o varios tipos. Las uniones entre estas unidades coordinadas deben cumplir el principio de Pauling, de que los requerimientos de valencia de cada ión deben ser satisfechos completamente, por contacto con un número suficiente de iones de carga opuesta.

La formación de una red cristalina debe ajustarse a los principios anteriores y además satisfacer un tercer requerimiento: **el agrupamiento de los iones en la red debe ser compacto o cerrado, ya que de otro modo, el cristal no podría ser coherente.**

Un agrupamiento compacto es una forma de distribución equidimensional de objetos en el espacio, de manera que éste se aproveche en la forma más eficiente. Tal distribución se logra cuando cada objeto se encuentra en contacto real con el máximo número de objetos iguales. Un ejemplo natural de este fenómeno lo constituye un

panal de abejas que cumple con las llamadas leyes económicas de la naturaleza.

Un agrupamiento compacto de esferas de igual tamaño permite que cada esfera tenga seis vecinos contiguos, en una capa de agrupamiento compacto bidimensional, y a doce si es compacto tridimensional.

En la Fig. 13 se muestran dos capas de esferas en agrupamiento compacto. La Fig. 13a muestra una capa de esferas distribuidas sobre los puntos de una red cuadrada. Como en dos dimensiones las esferas se transforman en círculos, el área "pertenciente" a cada círculo es un cuadrado cuya área es $4r^2$, siendo r el radio. Si el área real del círculo es πr^2 , entonces la eficiencia con que se ocupa el espacio disponible está dada por la razón de estas dos áreas:

$$\frac{\text{área del círculo}}{\text{área del cuadrado}} = \frac{\pi r^2}{4r^2} = \frac{\pi}{4}$$

Eficiencia = 78.53%

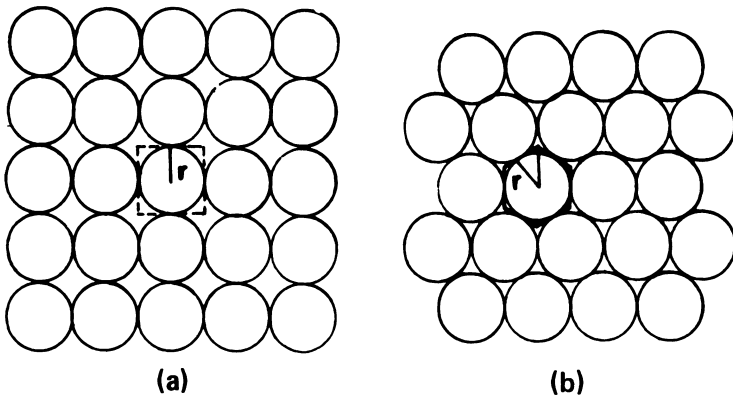


Fig. 13. Eficiencia en la ocupación del espacio disponible. En (a), esferas distribuidas en un reticulado cuadrado; (b), esferas distribuidas en un reticulado triangular.

En la Fig. 13b se muestra una capa de esferas distribuidas sobre los puntos de un reticulado triangular. El área asociada con cada círculo es un hexágono formado por 12 triángulos rectángulos, cada uno de los cuales tiene un área de:

$$\left(\frac{1}{2} r\right) \left[\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) r\right] = \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}\right) r^2$$

El área del hexágono es doce veces el área de un triángulo, es decir $2\sqrt{3}r^2$ y la eficiencia de uso del espacio en esta capa está dada por la relación:

$$\frac{\text{área del círculo}}{\text{área del hexágono}} = \frac{\pi r^2}{2\sqrt{3}} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} r^2$$

Eficiencia = 90.7%

Una mayor eficiencia en la utilización del espacio de dos dimensiones no es posible, ya que más de seis círculos no pueden ser puestos en contacto alrededor de otro del mismo tamaño. Por esto, debe concluirse que la distribución de esferas que se muestra en la Fig. 13b es el único agrupamiento compacto posible en dos dimensiones y tal disposición se llama **capa de agrupamiento hexagonal cerrado**. (Azaroff³).

El agrupamiento de iones en un cristal tiende hacia un máximo (en número) ya que así se obtiene la mayor estabilidad a la estructura. Átomos iguales tienden a ocupar el mínimo espacio con los iones de mayor tamaño, que constituyen la red fundamental, agrupados de modo que exista un espacio vacío mínimo en el retículo. Para comprender mejor el agrupamiento máximo teórico deben considerarse sólo las grandes esferas (aniones) y omitirse los cationes, por lo que en los silicatos sólo se considerarán los oxígenos.

Si muchas esferas se encuentran en un plano o capa, automáticamente se dispondrán como puede verse en la Fig. 14a, esto es, como lo harían una serie de bolas de igual tamaño que tratasen de ocupar el espacio mínimo posible. Tal disposición se logra en una sola capa de esferas cuando sus centros forman triángulos equiláteros, de modo que cada una se encuentra rodeada por otras seis. Cada esfera toca a otras dos en su eje horizontal y a otras dos en cada una de las líneas oblicuas. Las esferas se disponen a lo largo de series de ejes paralelos ordenados en tres direcciones según ángulos de 60° y exactamente equivalentes. Las líneas forman una distribución hexagonal, lo que constituye el agrupamiento más denso posible. Como se muestra en la Fig. 15, alrededor de cada esfera hay seis cruces, asimilables a

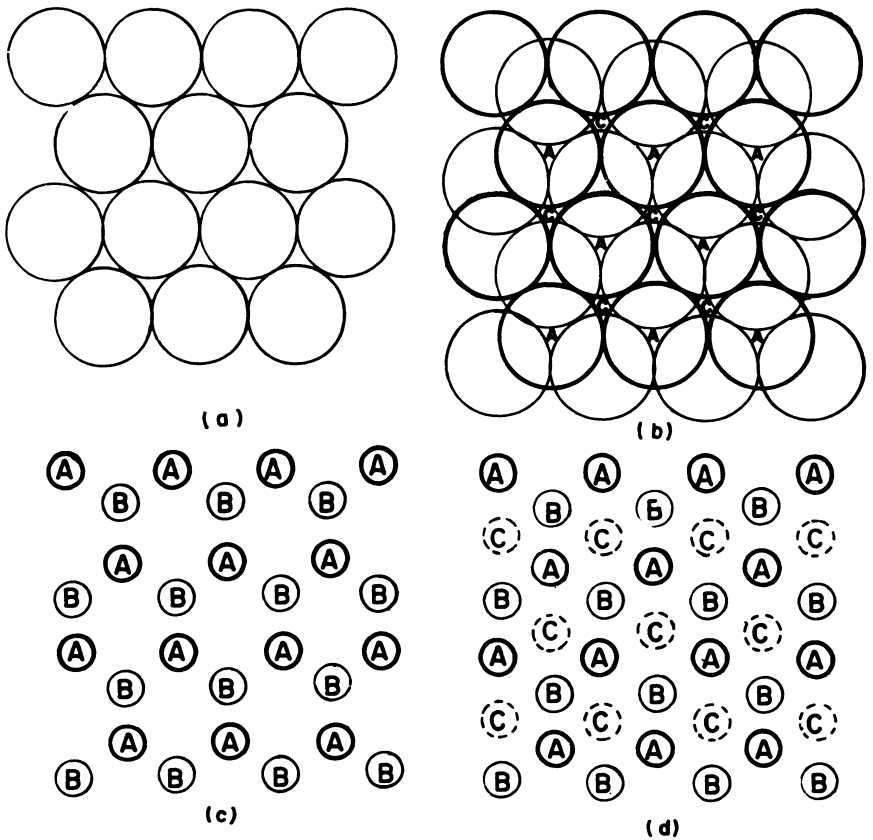


Fig. 14. Representación, en dos dimensiones, del empaquetamiento compacto de esferas. (a): capa de esferas en empaquetamiento más compacto. (b): dos capas superpuestas. Puede verse que aún es posible colocar una tercera capa sobre las dos anteriores, sea en posición C o en posición A. En (c) puede observarse una secuencia de dos capas sucesivas en empaquetamiento hexagonal compacto: ABABABAB... (d): tres capas sucesivas – A,B,C, – en empaquetamiento más compacto, siguiendo una secuencia AABCABCABC...

triángulos equiláteros. Viendo el lado horizontal, tres de estos triángulos tienen su vértice hacia abajo y tres hacia arriba. Para facilitararlo se dice que alrededor de cada esfera hay tres cruces Δ y tres ∇ .

Para formar una red espacial, series de planos de esferas en agrupamiento compacto deben ser puestas unas sobre otras de manera que ocupen las tres dimensiones del espacio. Se forman así capas que pueden ser representadas por letras tales como, capa de esferas A y capa de esferas B. Si A es la primera capa, la segunda capa de esferas B, en agrupamiento compacto, puede situarse sobre la primera, de modo que cada esfera de B se sitúe entre tres esferas de A. Bajo estas condiciones una tercera capa de esferas C, similares a las dos primeras, puede colocarse sobre la segunda (esferas B) con dos alternativas de ubicación con respecto a la capa A. Cada esfera de la capa C, debe tocar tres de la capa B inmediatamente debajo de ella, pero estas pueden situarse ya sea: a. en posiciones directamente sobre las esferas de la capa A, de manera que la estructura tiene cada tercera capa en idéntica disposición a la primera con una secuencia de esferas ABAB que se conoce como **agrupamiento hexagonal compacto**, y, b. si la tercera capa ocupa una posición enteramente nueva y diferente a aquellas de las capas A y B, se crea la secuencia ABCABC. Este orden forma una pirámide, que se conoce como **agrupamiento compacto cúbico**, en el que cada esfera de la capa C se encuentra directamente sobre el espacio dejado por tres esferas de la capa A.

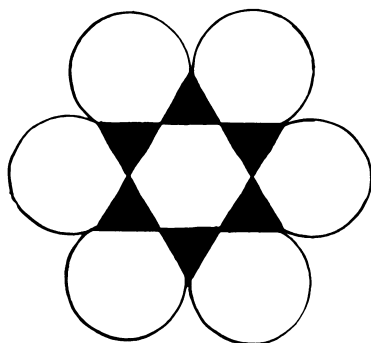


Fig. 15. El apilamiento de seis esferas en torno a una central deja seis cavidades asimilables a pequeños triángulos equiláteros, de los cuales tres se dirigen hacia arriba y tres hacia abajo.

En la Fig. 16 pueden verse ejemplos de agrupamiento compacto cúbico en una secuencia ABCABC y una secuencia simple de dos capas ABAB de agrupamiento hexagonal compacto.

Es frecuente que en la serie cúbica se altere una secuencia simple ABC originando series del tipo...ABCABC-ABACBACBACBA... conjunto que es simétrico respecto a un plano y que causa una macla en el cristal, en una de sus caras según (111), frecuente en cristales cúbicos de metales (Amorós²).

Otro tipo de agrupamiento de esferas ocurre cuando se distribuyen de tal modo que sus centros se encuentren en los vértices de un cubo y una, del mismo tamaño, se sitúa en el centro del cubo tocando el resto. Esta estructura, más abierta, se llama agrupamiento cúbico de cuerpo centrado.

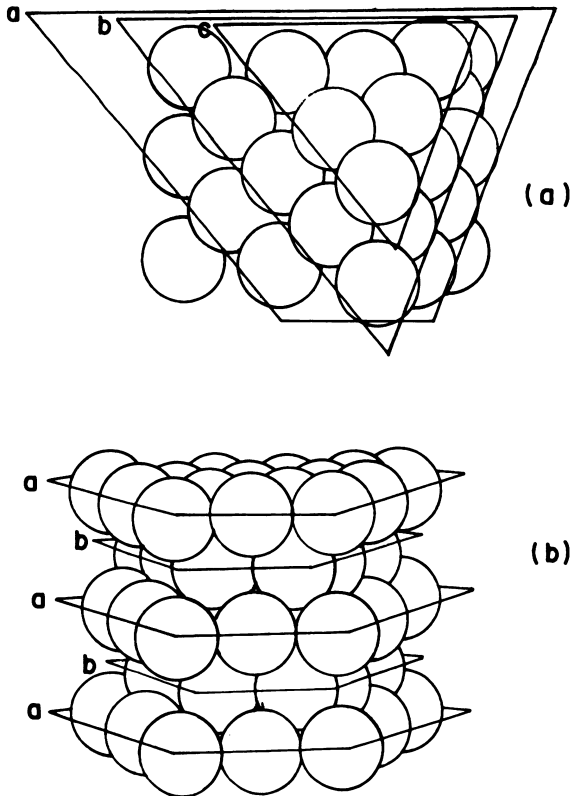


Fig. 16. Empaquetamiento cúbico compacto (a) y hexagonal compacto (b) de esferas.

Aunque en las estructuras cristalinas el agrupamiento compacto es el ideal, pocas veces se cumple en la práctica. Las unidades de coordinación que constituyen el retículo pueden distorsionarse por la introducción de un catión de gran tamaño o no simétrico. Sin embargo, muchos cristales tienen aniones en posiciones que se aproximan al agrupamiento compacto, aunque siempre es algo más abierto que el ideal y otros están francamente distorsionados (Searle y Grimshaw^{2 8}).

PRINCIPIOS GENERALES DE CRISTALOGRAFIA

Como consecuencia del aspecto exterior de los cristales en sus diferentes formas geométricas se tuvo la idea de que ésta era el reflejo de una regularidad interna en la ordenación de sus unidades constitutivas. Se creyó que estas unidades eran pequeñísimos cubos o poliedros, análogos al que se indica en la Fig. 17. Haüy, (citado por Azároff³) supuso que la calcita al romperse lo hacía en romboedros más pequeños porque estaba constituida por miríadas de romboedros elementales reunidos ordenadamente que formaban el cristal.

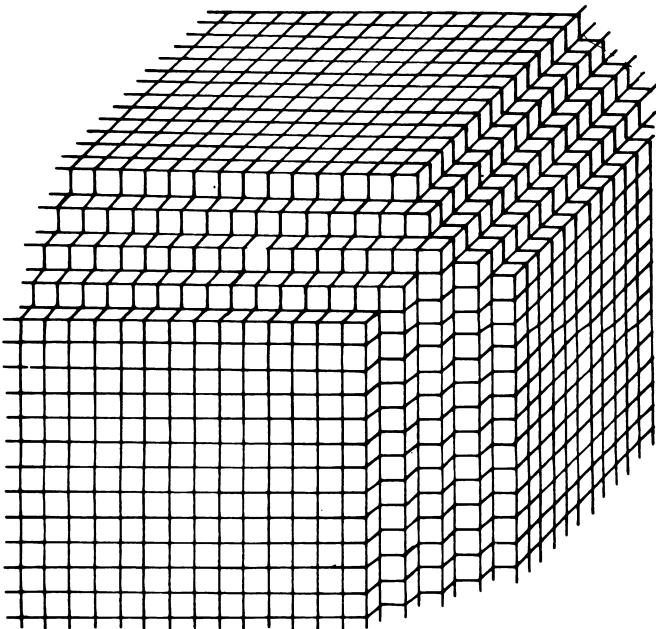


Fig. 17. Desarrollo de un cristal cúbico por agrupación de cubos elementales. Estos cubos no representan átomos, iones o unidades reticulares, sólo unidades de crecimiento.

Un siglo después Laue y sus colaboradores demostraron que estos elementos eran las celdillas unitarias del cristal, esto es la unidad mínima de substancia repetida idénticamente en una y otra celda constituyendo los sillares del cristal (Hoseman¹⁶).

La regularidad de distribución de las unidades que constituyen los cristales, átomos o moléculas, ocupando posiciones semejantes, es una característica que diferencia los cristales de los sólidos amorfos. La disposición ordenada de los átomos en una red cristalina la han confirmado plenamente los trabajos con difracción de rayos X. En los sólidos amorfos o no cristalinos hay ausencia de periodicidad en la distribución de los elementos constitutivos del cristal con sólo dominios de orden a rango molecular.

La regularidad en el agrupamiento de unidades en un cristal es tal que no está confinada únicamente a las vecindades del átomo o molécula, sino que se extiende indefinidamente en el espacio. Las subdivisiones de estructura en unidades más pequeñas que retienen las propiedades y atributos del cristal como conjunto, constituyen lo que se llama celda unidad. Esta celda unidad se define en referencia a ejes tomados desde algún punto escogido como origen, en término de los ángulos interaxiales y de la distancia repetida a lo largo de cada eje.

Es necesario establecer las diferencias que existen entre una red espacial o red de Bravais y una estructura cristalina.

La red de Bravais consiste de un reticulado de puntos en el espacio formado por unidades que se repiten. Si en la red cúbica de la Fig. 18 se reemplazan los átomos por puntos, se obtiene la red de Bravais, la cual es una serie discreta de puntos en el espacio que vista desde cualquier lugar parece idéntica (Brown⁶).

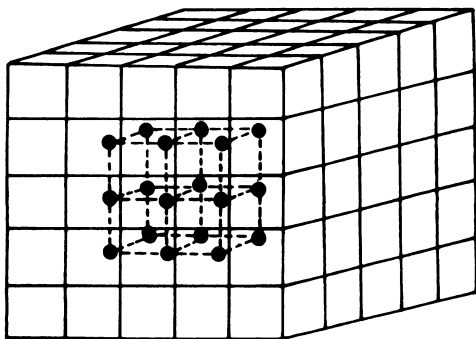


Fig. 18. Cómo una forma externa cúbica se genera por apilamiento de pequeños cubos elementales. En el esquema las líneas de trazos interrumpidos señalan una red estructural que se forma disponiendo átomos en el centro de cada cubo.

Una estructura cristalina se forma al colocar un elemento llamado **base** en cada punto de la red de Bravais. Esta base puede ser un sólo átomo o ión, o un grupo de átomos o una molécula. La base, idéntica en disposición y orientación, se encuentra en cada punto de la red y un cristal se obtiene al repetir la base en el espacio, como lo indica la red espacial o de Bravais, (Brown⁶).

Un aspecto fundamental de la red de Bravais es la simetría o periodicidad de translación. Esto significa que la propia red puede crearse trasladando la celda primitiva en las tres direcciones del espacio, de modo que éste quede lleno. Se verá a continuación el concepto de celda unitaria con más detalle.

REDES Y ESTRUCTURA CRISTALINA

Conviene introducir la idealización geométrica de que un cristal consiste en una ordenación regular de puntos en el espacio, a diferencia del concepto de Haüy, quien consideraba el cristal como originado por agrupación ordenada de unidades elementales. La ordenación regular de tales puntos en el espacio es lo que hemos definido como red. La Fig. 19 presenta un ejemplo bidimensional. Es indudable que un entrelazado de las líneas se puede hacer de distinta forma al unir los puntos de la red, quedando esta dividida en distintas celdas unitarias.

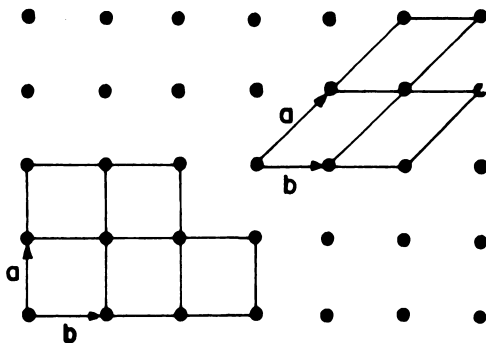


Fig. 19. Red bidimensional cuadrada y celdas elementales.

Para describir cada celdilla se necesitan dos vectores a y b , mientras que para dividir una red espacial tridimensional en celdas unitarias que precisarían tres vectores a , b y c . Tales vectores de translación permiten definir las aristas de la celda primitiva y su periodicidad en el espacio y no substituyendo los puntos o nudos de la red espacial por átomos o grupos de átomos se llega a la estructura cristalina.

Todo plano reticular lo determina un paralelogramo generador, malla o red que puede ser paralelogramo, rectangular, cuadrado o rómbico. El paralelogramo generador queda definido por las dimensiones de sus lados y los ángulos que forman entre sí, como se aprecia en la Fig. 20.

Los elementos constitutivos del cristal al disponerse en las tres dimensiones del espacio, originan una red tridimensional, que se denomina red espacial o estereocristalina. Un ejemplo de red tridimensional puede verse en la Fig. 24. Cristalográficamente, el objeto que se repite se llama **motivo**.

Mientras en la red bidimensional el ritmo de repetición lo determina la retícula paralelogramo, en la red espacial lo determina la retícula paralelepípedica. En la Fig. 1 se muestra la estructura reticular espacial del cloruro de sodio (NaCl), que constituye la red cúbica simple.

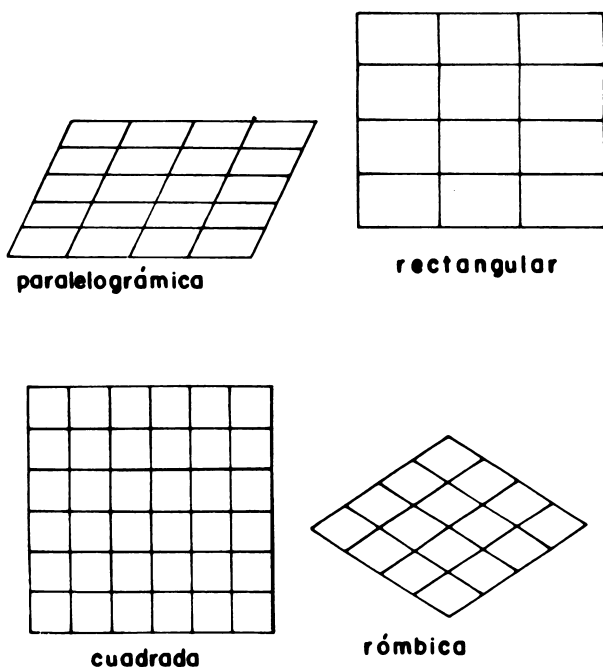


Fig. 20. Tipos de redes bidimensionales: paralelogramo, rectangular, cuadrada y rómbica.

REPRESENTACION DE UNA RED. CONCEPTO DE CELDA UNITARIA

Como se indicó anteriormente, dos translaciones no paralelas definen un plano reticular y tres translaciones no coplanarias definen un espacio reticular. Se requiere conocer qué par o qué trío de translaciones se deben escoger para describir las redes. En realidad existe infinidad de elecciones para cada translación debido a que una línea que una dos puntos de la red es una translación del retículo. En la Fig. 24 se muestra un plano reticular y algunas de las elecciones posibles. Si se escogen pares de translaciones tales como d_1 , d_2 o d_3 , d_4 , se dice que definen una **celda primitiva**, llamada así porque un punto de la red (átomo o grupo de átomos) se asocia con cada celda. Las celdas primitivas pueden dibujarse en dos formas:

- Se considera que cada nudo de la red pertenece igualmente a cuatro celdas adyacentes, como se ve en la Fig. 21. De este modo sólo una parte de cada nudo pertenece a una celda y puesto que tiene cuatro esquinas cada una tiene cuatro de tales partes, cuya área total sumada equivale a un punto completo.
- Alternativamente, al desplazar ligeramente cualquiera de las celdas primitivas en la Fig. 21, es obvio que un punto reticular puede caer dentro del área de cualquier celda primitiva.

Por su parte, la celda definida por d_5 y d_6 contiene un punto reticular dentro de la celda, además del otro punto compartido por las esquinas. Tal arreglo se llama **celda múltiple**, de la cual existen muchas clases, dobles, triples y otras, dependiendo de que contengan dos, tres o más puntos reticulares, contando todos los puntos en las esquinas y en el interior de la celda.

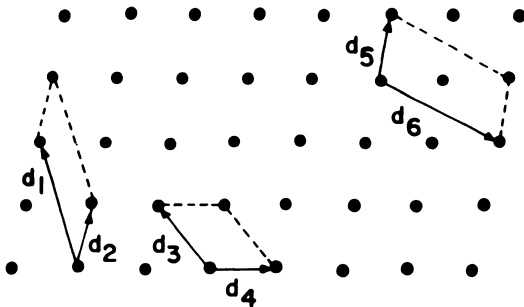


Fig. 21. Algunos ejemplos de celdas primitivas ($d_1 - d_2$; $d_3 - d_4$) y no primitivas ($d_5 - d_6$).

Todas las celdas primitivas tienen la misma área. Aunque la Fig. 21 representa aquellas de dos dimensiones, idénticos principios se pueden aplicar en la construcción de celdas tridimensionales.

Generalmente la celda unitaria se elige de manera tal que su forma revele por sí misma la simetría de la red y puede ser primitiva o no.

Cualquier celda puede ser elegida como unitaria, ya que la red completa puede generarse repitiéndola como una unidad mediante translaciones, siguiendo sus ejes. Todo cristal puede construirse repitiendo un motivo cristalino que contiene un número relativamente pequeño de átomos, una y otra vez en el espacio. La Fig. 19 muestra un ejemplo en dos dimensiones conteniendo dos especies de átomos, uno blanco y otro negro. En este ejemplo el cristal entero se puede construir colocando juntas unidades hexagonales idénticas y tal unidad corresponde a la celda unitaria de esa estructura.

Si se considera que la celda unitaria contiene la información completa referente a la distribución de los átomos, la celda puede usarse para definir una estructura. Una estructura puede, sin embargo, ser descrita por un número infinito de diferentes clases de celdas unitarias (celdas múltiples), como se ve en la Fig. 22.

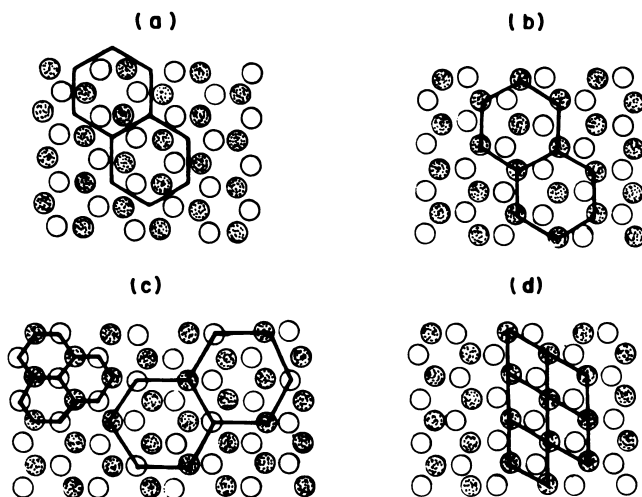


Fig. 22. (a): la estructura ordenada de un cristal descrita por repetición de una celda unitaria única. (b): la celda unitaria después de haber sido trasladada a una nueva posición. (c): celdas unitarias escogidas para la estructura a, más pequeñas o más grandes. (d): una forma de celda unitaria diferente para la estructura a. (Según Holden¹⁵).

La forma mediante la cual la celda unitaria elegida puede variar es moviéndose (Fig. 22b), cambiando su tamaño (Fig. 22c) o variando su forma (Fig. 22d). El único requerimiento para una celda unitaria es que construya la estructura del cristal cuando réplicas de la misma se desplacen de lado a lado, de modo que llenen el espacio cristalino. La celda unitaria es sólo una del infinito número de posibilidades que satisface este requerimiento (Holden¹⁵).

DESCRIPCION DE LOS CRISTALES

La estructura de un cristal de dos dimensiones puede ser descrita a través de dos caminos. El primero permite construir el cristal por repetición ordenada de celdas unitarias, como se indicó anteriormente. El segundo consiste en considerar el cristal como una combinación de muchas translaciones de redes congruentes, dispuestas paralelamente unas a otras y con un sólo tipo de átomos en sus nudos. El cristal en la Fig. 23 se construyó a partir de tales translaciones de redes, un tipo de las cuales está constituida por círculos (átomos de especie A) y los otros dos por cruces (átomos de la especie B).

Los dos métodos, celdas unitarias y translación de redes, se usan en la descripción de cristales y cuando se aplican para definir un cristal se comprueba que no todos los sólidos pueden considerarse como cristales. Así, los vidrios y los plásticos no se pueden formar mediante ciertos desplazamientos paralelos, condición que es satisfecha plenamente por los cristales, en tanto no se considere su tamaño finito.

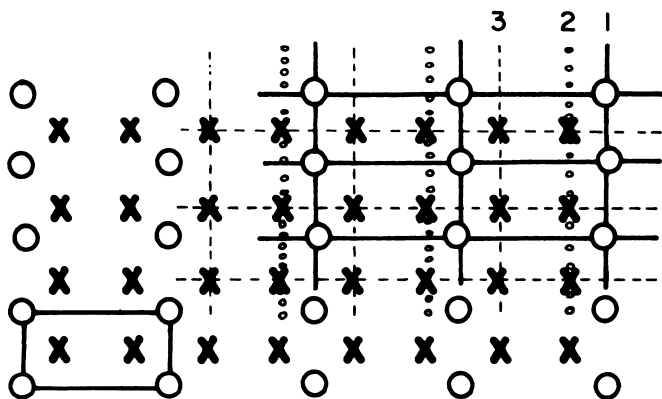


Fig. 23. Estructura de un cristal de dos dimensiones. A la izquierda puede verse una celda unitaria elemental. Las translaciones de la red se señalan arriba, a la derecha.

En la Fig. 24 se muestra una distribución simple tridimensional de átomos. En la Fig. 24a se observa la representación normal de la red, en la cual, trazando planos a través de los centros de gravedad de los átomos se obtienen redes de planos cristalinos. En la Fig. 24b y 24c se nota cómo un cristal puede construirse a partir del agrupamiento de planos cristalinos, siendo d la distancia entre los planos. Como se ve en la Fig. 24b, la distancia d_1 es más grande cuando el grupo de redes cristalinas corre paralelo a una de las tres caras limitantes de la celda unitaria. Cualquier otro conjunto de planos reticulares tiene distancias menores entre ellos, por ejemplo d_2 en la Fig. 24c (Whitte³¹).

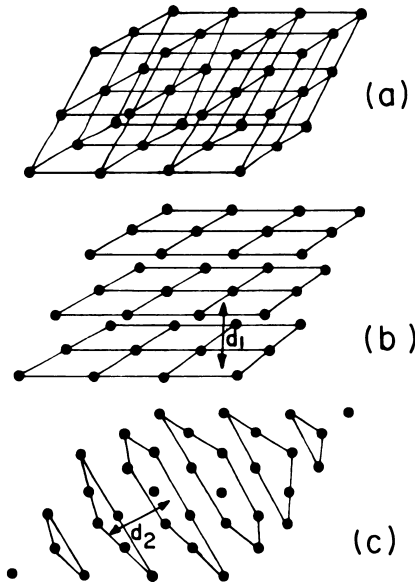


Fig. 24. Una red tridimensional simple (a) y su representación en términos de dos conjuntos de planos diferentes, con distancia interplanares d_1 y d_2 . (Según Whitte³¹).

Las dimensiones de la celda unitaria referida a ejes desde un punto considerado como origen, y el ángulo entre estos ejes, constituyen las constantes reticulares o paramétricas de la celda unitaria. Usualmente en lugar de los ejes X, Y, Z se usan las dimensiones a, b y c de forma que:

- a. es la dimensión de la celda unitaria a lo largo del eje X;
- b. es la dimensión de la celda unitaria a lo largo del eje Y;
- c. es la dimensión de la celda unitaria a lo largo del eje Z.

Con respecto a los ángulos existen algunas convenciones (Fig. 25).

α es el ángulo entre b y c (opuesto al eje a);

β es el ángulo entre c y a (opuesto al eje b);

γ es el ángulo entre a y b (opuesto al eje c).

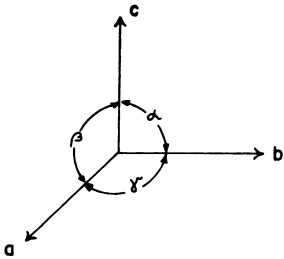


Fig. 25. Convención sobre los ángulos.

Los tres ejes cristalográficos pueden concebirse como tres vectores no coplarios que definen una red. Cualquier otra translación en la red puede, por esta razón, representarse por la suma vectorial de estos tres ejes. En la Fig. 26 se muestran dos de estas translaciones en una red de dos dimensiones:

$$t_1 = 2a + 1b$$

$$t_2 = 1a + 4b$$

Debe notarse que cualquier translación paralela a t_2 es también la translación de t_2 sin importar su punto de origen.

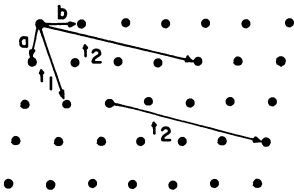


Fig. 26. Representación vectorial de los ejes.

En una red de tres dimensiones, cualquier translación puede ser representada por la suma vectorial:

$$t = ua + vb + wc$$

Puesto que en una red dada a , b y c , no cambian la dirección de translación t puede ser definida por los tres coeficientes enteros de la ecuación anterior, u , v , y w . Es convencional el uso de la notación abreviada $[uvw]$ para especificar una dirección de translación en una red (Azaroff³).

El concepto de celda unitaria es ligeramente diferente en los filosilicatos. En estos minerales la combinación de una hoja octaédrica de alúmina o magnesia con oxígenos e hidroxilos y una o dos hojas tetraédricas de silicio con oxígeno se conoce con el nombre de **capa unitaria**. La mayoría de los minerales de arcilla constan de estas capas unitarias apiladas paralelamente unas con otras.

Dentro de cada capa unitaria, cierta unidad de estructura se repite a sí misma en dirección lateral y, para simplificarlo, esta unidad se llama **celda unitaria**. Cristalográficamente definida, esta celda se extiende desde un plano en una de las capas unitarias hasta el plano correspondiente en otra capa paralela a la anterior. Una disposición de esta naturaleza puede verse en la Fig. 27. Como se verá en la descriptiva de la estructura de los filosilicatos, para definir una celda unitaria, debe considerarse el apilamiento de las capas unitarias. La caolinita, por ejemplo, está constituida por una capa (una hoja octaédrica + una hoja tetraédrica), pero la dickita, consta de dos capas unitarias y la nacrita de seis. El tamaño de la celda unitaria es variable y dependiente de las especies.

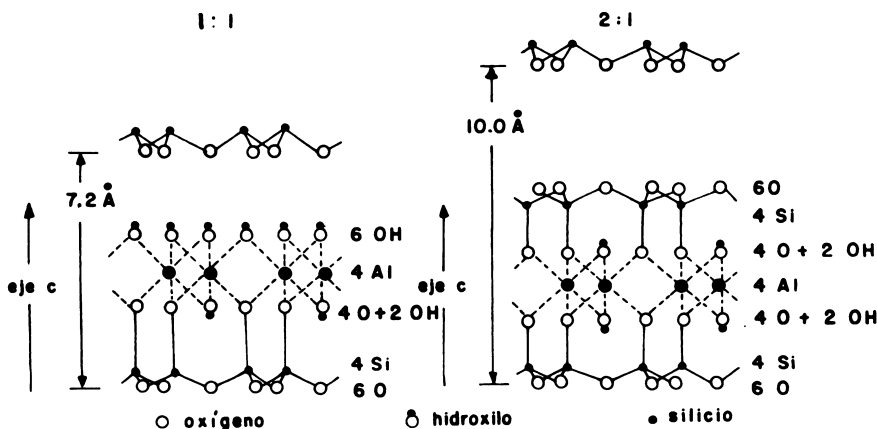


Fig. 27. Representación esquemática de celdas unitarias de minerales de arcilla tipo 1:1 y 2:1.

En la Fig. 27 se representa esquemáticamente, una estructura de la caolinita y otra de la montmorilonita.

Es interesante destacar la cantidad de información que entrega un esquema de celda unitaria. Van Olphen²², incluye las siguientes:

- a. La fórmula de la celda unitaria y su peso molecular;
- b. las distancias entre los planos que pasan a través del centro de los átomos;
- c. las dimensiones de la celda unitaria;
- d. la distancia entre un plano determinado en una celda y el homólogo en la celda unitaria siguiente.

La distancia repetida de las capas apiladas es un parámetro fundamental. Su determinación por rayos X permite distinguir inmediatamente entre un mineral de dos hojas con un espacio respecto al eje c de alrededor de 7.1 a 7.2 Å y un mineral de tres hojas, con un espacio c de al menos 9.2 Å.

SIMETRÍA CRISTALINA

Puesto que los cristales resultan de la ordenación regular de las partículas que los constituyen, aparece una serie de elementos de simetría que se manifiesta no sólo en el desarrollo de las caras sino también en todas las propiedades físicas, incluyendo la conductibilidad térmica y eléctrica, la refracción y otros.

La simetría se expresa a través de las llamadas **operaciones de simetría** las cuales transforman el cristal en una imagen de sí mismo. Estas operaciones de simetría resultan de relacionar los cristales con los **elementos de simetría**, que son: a. ejes de rotación, b. planos de simetría, c. centros de simetría, d. ejes de rotación inversión, esquemáticamente representadas en la Fig. 28 y que se expresan de acuerdo a la simbología de Herman y Maugin, (citado por Brown⁶).

Las operaciones de simetría pueden aplicarse a un cristal particular, a una molécula o a una región en torno a un punto en una red cristalina. Si se aplican a un punto (grupo puntual) del espacio, éste queda fijo y por eso no pueden incluirse dentro de estas operaciones las translaciones.

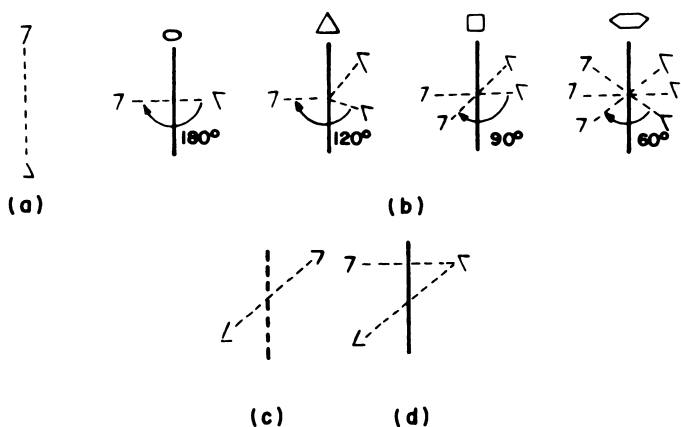


Fig. 28. Ejemplo de elementos de simetría: (a) planos de reflexión, (b) ejes de rotación, (c) centro de simetría, (d) doble eje de rotación e inversión.

Centros de simetría o centro de inversión

Este centro designado por $\bar{1}$, S_2 ó i es un punto situado en el centro del cristal que cumple la propiedad de que toda recta que pasa por ese centro y termina en la superficie del cristal o poliedro, queda dividida en dos partes iguales. Centros de simetría se presentan sólo en los cristales centrados (ver Fig. 28c). Un punto es un centro de simetría si para cada vector de posición d , tomando d desde el centro de simetría, existe otro vector de posición idéntica, de modo que: $d = -d$.

Todo cristal que tenga pares de planos paralelos tiene un centro de simetría. Es el caso de las redes de Bravais.

Eje de simetría

Representa una recta que pasa por el centro del cristal y que tiene la propiedad de que, al girar el cristal en una vuelta, presenta posiciones que se repiten. Considérese, por ejemplo, una celda unitaria de cloruro de sodio (ver Fig. 29) de simetría cúbica. Si se efectúan rotaciones de 90° en torno a las rectas que unen los centros de las caras $A A'$, la disposición de los elementos materiales del poliedro es absolutamente idéntica a la que tenía antes del giro. Si se gira 120° alrededor de $B B'$ o de 180° alrededor de $C C'$, se repite la misma figura y las líneas sobre las cuales rota el cristal son sus ejes. El número de posiciones repetidas da el orden de simetría del eje que

puede ser 2, 3, 4 y 6, es decir, ejes binarios (según CC'), ternarios (según BB') y cuaternarios (según AA'). Ejes senarios se producen por rotaciones de 60° en los poliedros hexagonales.

Los símbolos \circ , \square , Δ , \diamond y \square se usan internacionalmente para representar ejes de simetría bidimensionales que repiten la posición original por giros cada 360° ($2\pi/1$: ejes monarios), 180° ($2\pi/2$: ejes binarios), 120° ($2\pi/3$: ejes ternarios), 90° ($2\pi/4$: ejes cuaternarios) y 60° ($2\pi/6$: ejes senarios) respectivamente.

Los ejes se clasifican en principales (A) y secundarios (E). Entre los primeros se incluye aquellos que tienen dos o más ejes binarios perpendiculares a él y los demás son secundarios.

En el caso del cubo se tienen tres ejes cuaternarios ($3A^4 = \square$) desde el centro de una cara a la opuesta, cuatro ejes ternarios ($4E^3 = \Delta$) desde un vértice a su antípoda y 6 ejes binarios ($6E^2 = \circ$) desde el centro de una arista al centro de su opuesta paralela.

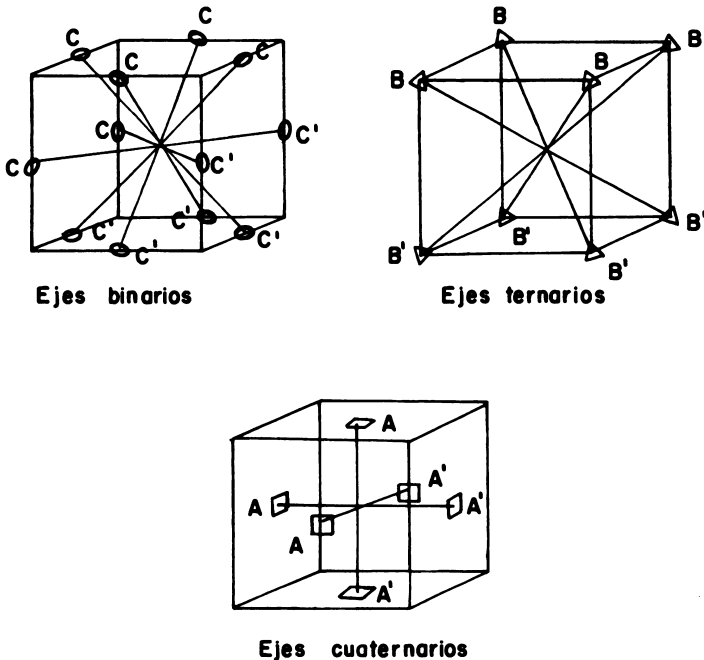
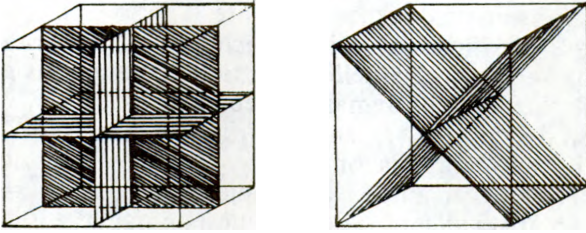


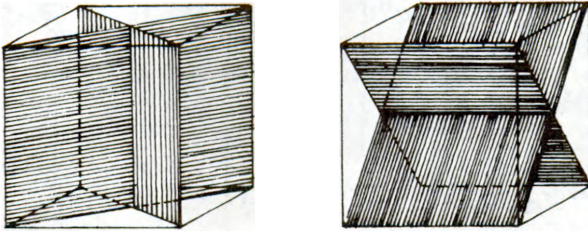
Fig. 29. Ejes de simetría de rotación de un cristal cúbico.

Plano de simetría

Es un plano que divide el cristal en dos porciones que se comportan entre sí como el objeto y su imagen. En la Fig. 30 se ven planos de simetría principales y secundarios, en un cristal del sistema regular o cúbico.



Planos principales



Planos secundarios

Fig. 30. Planos de simetría en un cristal cúbico, sistema regular.

Eje de rotación-inversión

Se llama así a la combinación de una rotación sobre un eje más una inversión, debida a un centro de simetría. Se indica con un trazo sobre el símbolo del eje. Las operaciones posibles son $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ ó $\bar{6}$. Como puede verse en la Fig. 31, el eje vertical es a su vez un eje cuaternario de rotación inversión ($\bar{4}$). La cara superior P_1 se puede hacer coincidir con P_1 por rotación de 90° alrededor de ese eje más una inversión alrededor del punto del centro.

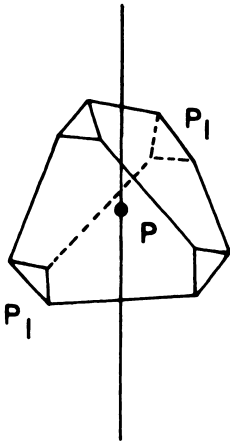


Fig. 31. Doble eje de rotación-inversión. Ejemplo de un cristal de calcopirita, CuFeS_2 .

CONSTANCIA DE LOS ANGULOS DIEDROS

Se conoce que en todo cristal se presentan tres elementos: **caras**, que son superficies planas que los delimitan; **aristas** o ángulos diedros, formados por la intersección de dos caras y **vértices**, que son los puntos donde se cortan tres o más aristas. De estos elementos el más importante es el ángulo diedro ya que las caras, aunque al desarrollarse puedan adquirir formas y tamaños diferentes no cambian su posición relativa, es decir, la arista permanece invariable. Esta ley, enunciada por de Lisle en 1783, expresa que “las caras de un cristal pueden variar en su figura y dimensiones relativas, pero la inclinación de ellas es constante e invariable para cada especie” (Azaroff³). En la calcita, por ejemplo, el ángulo entre las caras del romboedro es de $74^\circ 55'$.

Esta ley puede considerarse como la más fundamental de la cristalografía y es la base de todo cálculo y constante de caracterización específica de los cristales.

EJES CRISTALOGRAFICOS, PARAMETROS Y CONSTANTES CRISTALOGRAFICAS

Para fijar la posición de las caras de un cristal se usa un sistema de ejes de referencia, conocido como sistema de **ejes cristalográficos**, el que se hacen coincidir con los ejes de simetría o con tres aristas concurrentes a un vértice. Establecido este sistema, las distancias en que cada cara corte a cada eje medidas a partir del origen, constitu-

yen los **parámetros**. En la Fig. 32 las distancias OA (a), OB (b) y OC (c) son los parámetros de la cara ABC. Si las caras cortan a los ejes en su prolongación, pueden ser negativos (\bar{a} , \bar{b} , \bar{c}). Si se expresan en forma de relación a:b:c, constituyen el símbolo de la cara (relación axial).

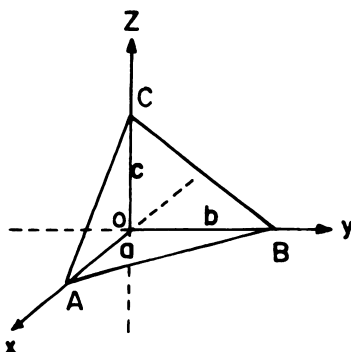


Fig. 32. Ejes cristalográficos.

Las caras que cortan los tres ejes se llaman piramidales (Fig. 33a), las que cortan dos ejes y son paralelas a un tercero, tienen carácter prismático (Fig. 33b) y si sólo cortan un eje, son pinacoidales (Fig. 33c).

A partir de mediciones angulares hechas con goniómetro, y las longitudes (a, b, c) de los interceptos de los planos sobre los ejes del cristal, pueden calcularse sus tres ejes X, Y, Z. Para esto, el parámetro del eje b se hace igual a la unidad y, comparando con él los correspondientes a los ejes a y c, se obtiene la relación paramétrica llamada relación áxica. Por ejemplo, para el iodo, ortorrómbico, y el azufre, se tiene:

$$\text{yodo} = a:b:c = 0.661:1:1.348$$

$$\text{azufre} = a:b:c = 0.813:1:1.904$$

Esto significa que si el parámetro b tiene un centímetro, el de a tendría 8.1 milímetros y c tendrá 19 milímetros en el caso del azufre.

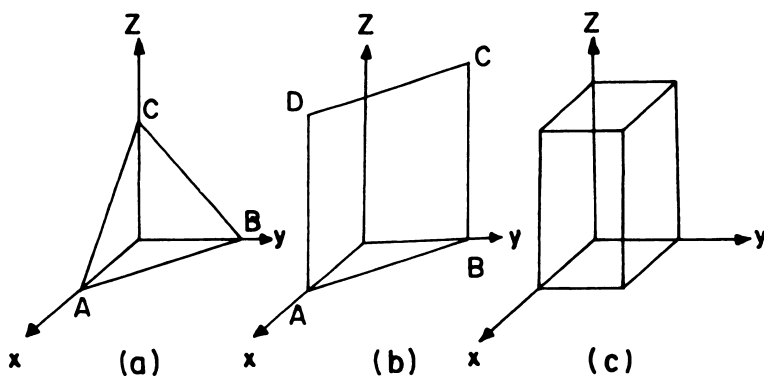


Fig. 33. Cara piramidal (a), prismática (b) y pinacoidal (c).

INDICES DE MILLER

Las caras de un cristal o los planos reticulares de una red cristalina pueden caracterizarse mediante un sistema de coordenadas espaciales. Miller en 1839, (citado por Azaroff³) ideó un sistema, para describir las caras cristalinas, que se continúa usando hasta ahora. Considérese, por ejemplo, un sistema de tres ejes coordenados perpendiculares entre sí OX , OY y OZ , como se muestra en la Fig. 34. Sean a , b , c las distancias sobre dichos ejes que caracterizan una celda unitaria. ABC es el plano unidad de la red espacial y a , b , c son los parámetros. Para definir otro plano cualquiera de la red, por ejemplo el plano LMN , los segmentos de intersección OL , OM y ON se expresan, primero, como múltiplos o fracciones de los parámetros. En la Fig. 34 se ve que $OL = 2$; $OM = 3$ y $ON = 3$ y la notación de la cara es $2:3:3$. Los recíprocos de estos números son $1/2$, $1/3$ y $1/3$ y se encuentran en una relación $3:2:2$. Estos números son los llamados índices de Miller o valores h , k y l del plano LMN , que se designa como plano (322) .

El uso de los recíprocos de las intercepciones evita el uso del concepto de infinito y las obligatorias dificultades de cálculo. Los recíprocos se expresan en primera instancia como fracciones, esto es, se da un valor entero y entonces se refieren como índices de Miller, donde $h = 1/a$, $k = 1/b$ y $l = 1/c$. así, los índices de Miller son inversamente proporcionales a las intercepciones de un plano de una red, con los ejes elegidos.

Siempre se puede encontrar un grupo de ejes en el que los recíprocos de las intercepciones son números enteros pequeños. Para el plano ABC , los índices son (111) , ya que los múltiplos de a , b , c son, en este caso, iguales a la unidad. Esto es equivalente a la llamada "ley de las intercepciones racionales" enunciada por Haüy.

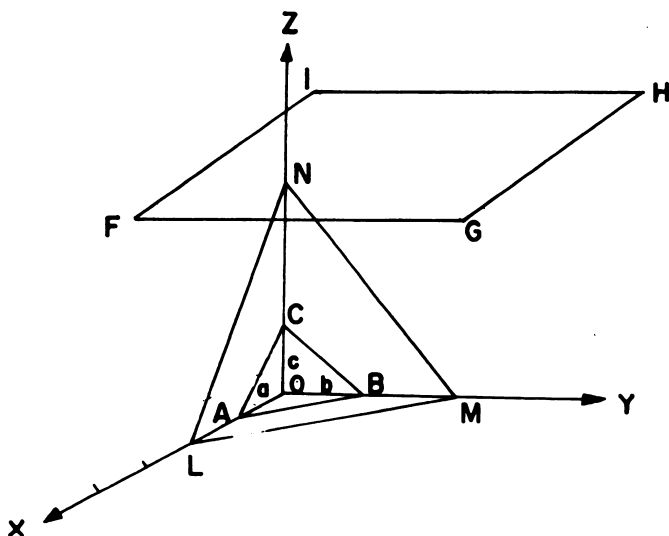


Fig. 34. Ejes cristalográficos. Identificación de los planos mediante índices de Miller.

LMN: plano paramétrico, siendo los parámetros cristalográficos $OL = a$, $OM = b$, $ON = c$.

ABC: cara del cristal que intercepta $\frac{a}{1}$, $\frac{b}{1}$, $\frac{c}{1}$ y cuyos índices de Miller son (111).

Cara FGHI intercepta $\frac{a}{\infty}$, $\frac{b}{\infty}$, $\frac{c}{1}$ y cuyos índices de Miller son (001).

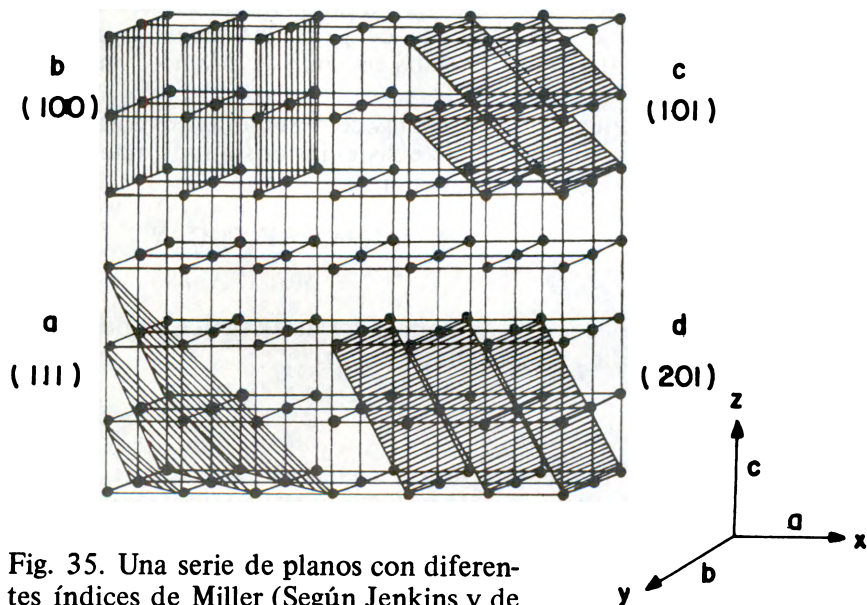
Es evidente que cuando una cara o plano es paralelo a un eje, la intersección se encuentra en el infinito y el índice de Miller se transforma en $1/\infty = 0$.

La notación de Miller se aplica también a los planos trazados en el interior de una red cristalina, como se observa en la Fig. 35 que muestra parte de una distribución cúbica de átomos (Kenkins y de Vries¹⁷). En esta figura se ven:

a. Una serie de planos en que la distancia entre ellos es siempre una unidad así:

longitudes de intercepción	a	b	c
recíprocos de los interceptos	1/1	1/1	1/1
fracciones clarificadas	1	1	1
índices de Miller	(111)		

b. longitudes de intercepción	a	∞	∞
recíprocos de los interceptos	1/1	1/ ∞	1/ ∞
fracciones clarificadas	1	0	0
índices de Miller	(100)		
c. longitudes de intercepción	a	∞	1
recíprocos de los interceptos	1/1	1/ ∞	1/1
fracciones clarificadas	1	0	1
índices de Miller	(101)		
d. longitudes de intercepción	a	∞	2c
recíprocos de los interceptos	1/1	1/ ∞	1/2
fracciones clarificadas	2	0	1
índice de Miller	(201)		



SISTEMAS CRISTALINOS

La agrupación de las formas cristalinas que presentan los mismos elementos de simetría permite obtener un conjunto de formas que constituye una clase de simetría. A su vez esta asociación permite agrupar los cristales de modo que en cada grupo se encuentren aquellos que poseen simetrías del mismo orden. Tales grupos o conjuntos constituyen los siete **sistemas cristalinos** que agrupan 32 clases de simetría o grupos puntuales los cuales dan origen a 230 **formas cristalográficas** o grupos especiales (ver Fig. 36).

Las formas cristalinas provienen de colocar una base de átomos o moléculas en las diferentes redes de Bravais y de las diferentes operaciones de simetría y combinación de ellas que pueden realizarse.

REDES DE BRAVAIS

Una red de puntos en el espacio constituye una red de Bravais. Es posible reducir todas las formas cristalinas a sólo catorce redes sencillas que son las llamadas redes de Bravais, o redes espaciales.

Si los átomos o moléculas constituyentes del sólido se sitúan en los vértices del poliedro, se trata de una red simple; si además contiene átomos en otras posiciones, caras o centro, se forma una red compuesta. Combinando estas redes elementales se pueden obtener cualesquiera de las formas cristalinas.

En las redes de caras centradas hay una partícula situada en cada vértice y una en el centro de cada cara. En las redes de cuerpos centrados hay una partícula en cada esquina y, además, una en el centro del poliedro.

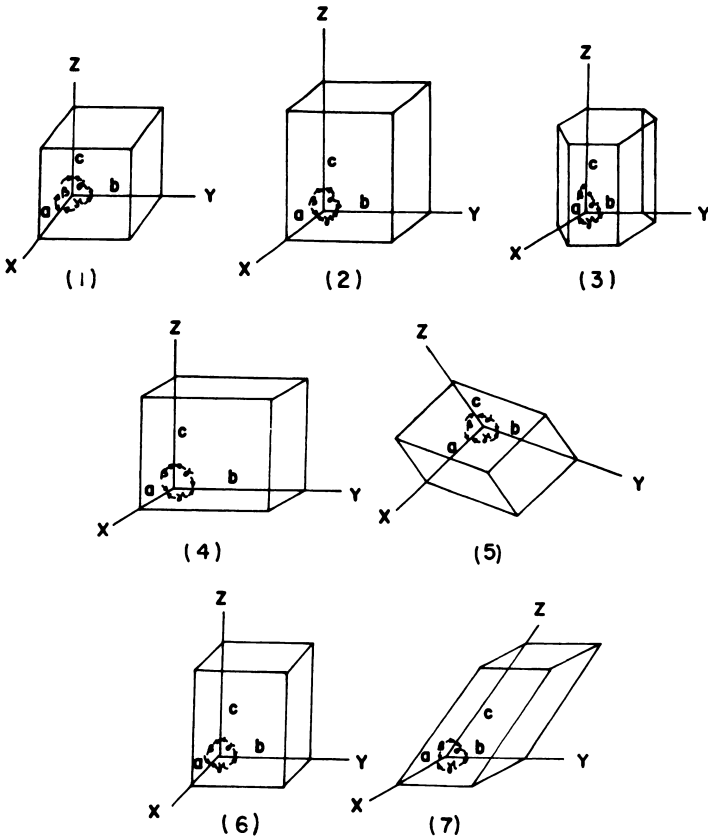
En la Fig. 37 pueden verse las celdas correspondientes a las redes de Bravais, agrupadas según los siete sistemas cristalinos, además de los ángulos y longitudes que las caracterizan.

CONCEPTO DE ISOMORFISMO, POLIMORFISMO Y POLITIPIISMO

Se trata de modificaciones de composición o estructura de mucha importancia en los silicatos cristalinos.

Isomorfismo

Se llama así el fenómeno según el cual, sustancias que aunque tengan composición química diferente, desarrollan cristales que tienen forma y estructura similar. Se dice que se trata de sustancias isoestructurales. Un ejemplo clásico lo constituyen las series de los alumbres.



- (1) sistema regular o cúbico: tres ejes de igual longitud, $a = b = c$, que se cortan entre sí en ángulos rectos. $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$
- (2) sistema tetragonal: dos ejes de igual longitud y el tercero diferente, cortándose entre sí en ángulos rectos. $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$
- (3) sistema hexagonal: dos ejes de longitud igual a la unidad en el mismo plano, otro diferente. $a = b \neq c$. $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\delta = 120^\circ$
- (4) sistema rómbico (u ortorrómbico): tres ejes de distinta longitud, todos cortándose entre sí en ángulos rectos: $a \neq b \neq c$. $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$
- (5) sistema romboédrico (a veces se considera este sistema como una extensión del sistema hexagonal): los tres ejes son iguales, pero los ángulos entre ellos no son rectos: $a = b = c$. $\alpha = \beta = \delta \neq 90^\circ$
- (6) sistema monoclinico: los tres ejes son de distinta longitud, dos de los cuales se cortan en ángulos rectos, mientras que el tercero es perpendicular a uno, pero no al otro. $a \neq b \neq c$. $\alpha = \delta = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$
- (7) Sistema triclinico: los tres ejes son de distinta longitud, ninguno de ellos se corta en ángulos rectos. $a \neq b \neq c$. $\alpha \neq \beta \neq \delta$

Fig. 36. Los siete sistemas cristalinos.

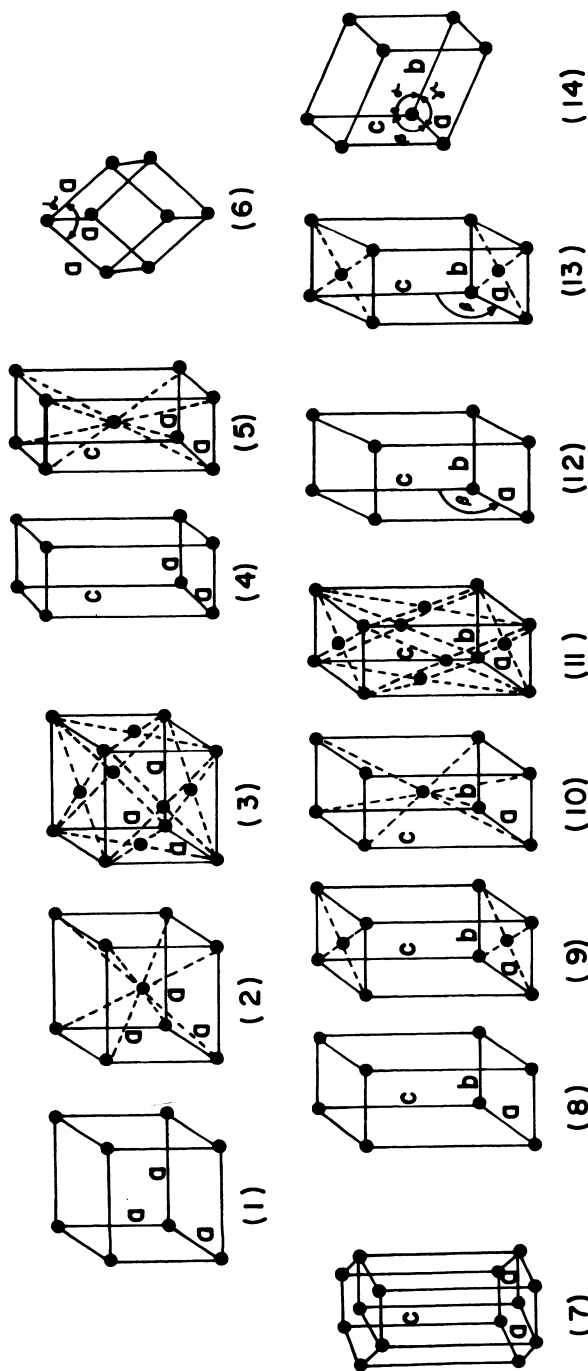


Fig. 37. Las catorce redes de Bravais: (1) cúbica simple, (2) cúbica de cuerpos centrados, (3) cúbica de caras centradas, (4) tetragonal simple, (5) tetragonal de cuerpos centrados, (6) romboédrico simple, (7) hexagonal de caras centradas, (8) ortorrómbico simple, (9), ortorrómbico de bases centradas, (10), ortorrómbico de cuerpos centrados (11) ortorrómbico de bases y caras centradas, (12) monoclínico simple, (13) monoclínico de bases centradas, (14) triclínico simple.

El isomorfismo se presenta con bastante frecuencia entre los filosilicatos, que desarrollan series isomorfas entre dos términos de composición diferente: montmorilonita-beidellita, beidellita-montronita, etc. También se presentan series isomorfas entre silicatos y germanatos.

Si las estructuras son las mismas y su composición química es similar, pero no idéntica, de modo que puedan formar cristales compuestos llamados soluciones sólidas, las posibilidades de formar compuestos isomorfos son grandes.

En los filosilicatos el reemplazamiento de un ión metálico estructural por otro, por ejemplo, Si por Al, Al por Fe, Al por Mg, es un fenómeno muy frecuente que define muchas especies y constituye la causa, entre otras, de hechos tan importantes como el intercambio de cationes.

Polimorfismo

Se llama así al fenómeno según el cual una sustancia química produce diferentes formas cristalinas. Aunque la composición de los polimorfos es igual, sus propiedades físicas son diferentes.

Una modificación polimórfica resulta de cambios en las condiciones, tales como temperatura o presión en el momento de la cristalización de las partículas unitarias (átomos, iones o moléculas), de modo que adoptan una distribución diferente. Un ejemplo lo constituye la calcita (CaCO_3) que cristaliza en el sistema romboédrico y el aragonito (CaCO_3) que lo hace en la singonía rómbica. El cuarzo (SiO_2) tiene dos variedades polimórficas, la tridimita que es hexagonal y la cristobalita que es cúbica. El cuarzo mismo es trigonal con caras romboédricas.

Cuando el polimorfismo se presenta en un sólo elemento, se llama **alotropía**. Ejemplos son el azufre, que puede cristalizar en el sistema rómbico o monoclinico y el oxígeno (O_2) y el ozono (O_3) que son formas alotrópicas del mismo elemento. También son conocidos los estados alotrópicos del fósforo.

Politipismo

Es una forma especial de polimorfismo. La modificación de la estructura implica una diferencia en la distribución del apilamiento de láminas o capas idénticas. Es un fenómeno frecuente en la mayoría de los filosilicatos, tales como micas, caolines, cloritas etc.

CRISTALES IDEALES Y REALES. DEFECTOS O IMPERFECCIONES CRISTALINAS

En las páginas precedentes se discutieron diversos aspectos de simetría cristalina concibiendo a los cristales como entidades perfectas, constituidos por esferas rígidas, indeformables (átomos, iones o moléculas) dispuestas en los nudos de una red tridimensional. En la realidad generalmente esto no es así y se dice que los sólidos **presentan defectos**, en cuanto no exhiben un orden completo. Se considerará brevemente estos defectos, pero antes conviene definir lo que se entiende por cristal ideal y cristal real.

Cristal ideal es aquel en el cual las hileras de partículas que constituyen la red permanecen sin desviarse en todas las direcciones del cristal; es una distribución periódica que adquieren las partículas conforme a la simetría de uno de los 230 grupos espaciales (Azaroff³). La mayor parte de los cristales naturales, aquellos con que se trabaja en el laboratorio, se desvían en alguna extensión de los modelos ideales y se llaman **cristales reales**.

El término imperfección o defecto en los sólidos se usa para describir cualquier desviación que sufra una distribución ordenada. Esta puede ocurrir por irregularidad en la distribución de sus unidades, como sucede con las posiciones vacías, los átomos intersticiales, las dislocaciones y la sustitución de una clase de especies por otra, como son los átomos de impureza o los centros F^* (Sienko y Plane^{2,9}). Aparte de los defectos producidos por desplazamiento atómico en los cristales, es probable que algunas imperfecciones se produzcan a escala subatómica. Estas últimas son llamadas **imperfecciones electrónicas** y son de gran importancia en la explicación de los fenómenos de conductividad eléctrica y otros relacionados en los sólidos (Azaroff³). Algunos autores consideran como **defecto la superficie** misma de los cristales, ya que en ella termina abruptamente la distribución regular infinita de un cristal perfecto, dejando iones o átomos en posiciones estructurales y energéticas anormales. Es un hecho que las superficies en el límite tienen una influencia determinante en el comportamiento del sistema.

Como consecuencia de la entropía, es posible que a cualquier temperatura por sobre el cero absoluto, algunos átomos se desplacen de sus posiciones normales en la red a otras intersticiales y que algunos átomos pasen de sus posiciones normales en el interior del cristal a

(*) Los Centros F (Farbenzentren) se considera que provienen de electrones atrapados en las vacantes aniónicas siendo el número de electrones igual al número de cationes en exceso en las posiciones catiónicas normales. Son responsables de los colores observados en haluros alcalinos no estequiométricos (Sienko y Plane^{2,9}).

otras en la superficie. El primer tipo de defecto se llama defecto Frenkel y el segundo se llama defecto Schottky.

Un defecto Schottky consiste en una posición catiónica y otra aniónica vacantes en la red, como se observa en la Fig. 38. Estos defectos se producen cuando los iones dejan sus posiciones reticulares normales y se sitúan en la superficie del cristal. En un cristal simple de tipo AC, las posiciones vacantes implican el mismo número de cationes y aniones, ya que la neutralidad eléctrica debe mantenerse. Los defectos Schottky se favorecen cuando los iones son de un tamaño parecido.

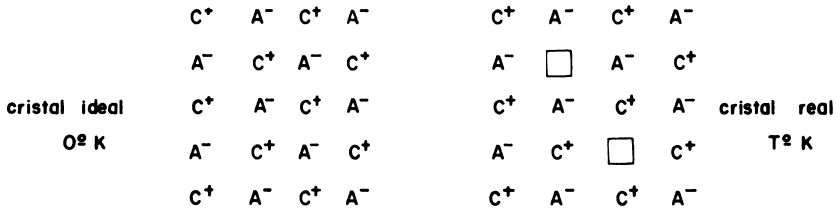


Fig. 38. Defecto Schottky de un cristal CA. En el cero absoluto el cristal es absolutamente regular; por sobre esta temperatura surgen defectos con un mismo número de posiciones vacías tanto en aniones como en cationes.

En general, la concentración de defectos Schottky no afecta la densidad, ya que es demasiado baja. Sin embargo, hay situaciones en que se llega a acumular un 15% de posiciones vacantes, como es el caso del δ -TiO₂, y entonces la diferencia de densidad es medible. (Sienko y Plane²⁹).

Los defectos de Frenkel se considera que constan de un ión intersticial y una posición libre en la red. Ocurre cuando algunos iones dejan su posición normal y se sitúan en posiciones intersticiales, como se observa en la Fig. 39. Para un cristal AC:

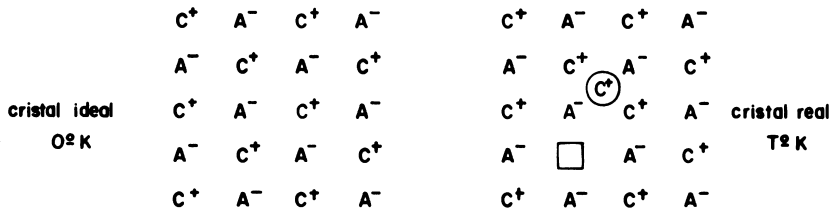


Fig. 39. Defecto de Frenkel. El cristal es absolutamente regular en el cero absoluto. Sobre esta temperatura se desordena; un catión se sitúa en una posición intersticial quedando vacante una posición catiónica equivalente.

- a. Los defectos de Frenkel se estimulan por la existencia de cationes pequeños combinados con aniones fuertemente polarizables.
- b. Los defectos Schottky y Frenkel, por ocurrir en puntos del cristal, se llaman frecuentemente **defectos puntos**.

Otro tipo de defectos son las **dislocaciones**. Estas se producen cuando la periodicidad en una línea de átomos en una red se interrumpe en determinadas direcciones del cristal y se llaman **defectos o imperfecciones de línea**. Ocurre cuando hay un desalineamiento de átomos respecto a los vecinos y las dislocaciones más importantes son las de arista y las de tornillo.

La **dislocación de arista** consiste en una línea recta de átomos, cada una de las cuales tiene un átomo de coordinación menos que el requerido por la estructura del cristal. Este tipo de dislocación se indica por el símbolo \perp y puede considerarse como producida al insertar un plano de la red solamente en una porción del cristal y cerrando el cristal nuevamente. Una vez que el cristal se ha cerrado, no existe nada anormal en la distribución de los átomos cerca de este plano. La estructura es anormal solamente cerca de la línea a lo largo de la cual el plano extra termina, como puede verse en la Fig. 40. Fuera de estos límites, la periodicidad es normal.

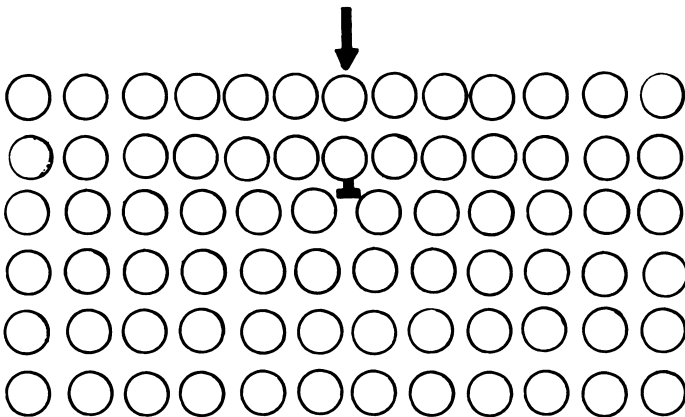


Fig. 40. Representación de una dislocación de arista, señalada por el símbolo. La flecha indica el plano de átomos insertados en el cristal.

En la **dislocación de tornillo**, una fila de átomos, cada uno de los cuales tiene el número correcto de átomos de coordinación del poliedro de coordinación está distorsionado. La línea de átomos desalineados con respecto a los vecinos representa un eje en el cual los planos del cristal están deformados para producir un efecto parecido a la espiral de un tornillo (Sienko y Plane²⁹). Esto puede verse en un cristal de tres dimensiones como se aprecia en la Fig. 41.

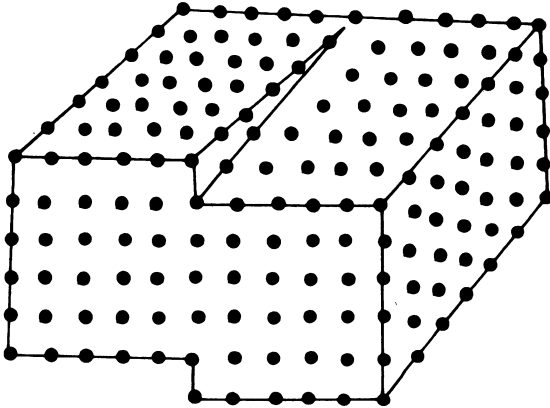


Fig. 41. Representación de una dislocación de tornillo. Una parte del cristal está desplazada respecto al resto del cristal, terminando este desplazamiento dentro del cristal.

Otro tipo de imperfecciones son los llamados **defectos de plano**, referidos a la naturaleza del límite entre regiones de cristales similares o distintos. Se incluyen también, en estos defectos de plano, las fallas de apilamiento.

La mayoría de los materiales comunes consisten en el enlazamiento de cristales muy pequeños, o granos, que tienen una orientación al azar. El límite entre dos granos adyacentes debe entonces tener una estructura que de algún modo conforme a la estructura y orientación de ambos granos. Se deduce que el límite de los granos forma una discontinuidad en la periodicidad de la red de los cristales o granos y es un tipo de **imperfección de red** (Azaroff³).

En los **defectos de apilamiento**, el límite entre dos partes de un apilamiento compacto tiene secuencias de apilamiento alternadas.

En el caso de los minerales de arcilla, y particularmente en las arcillas de los suelos, los cristales son defectuosos principalmente debido a las condiciones de su formación, isomorfismo y politipismo.

Dekeyser y Amelincko⁷ en Bélgica, y Hendricks¹⁴ en Estados Unidos, hicieron una serie de estudios sobre el politipismo e imperfecciones en minerales de arcilla, especialmente en micas. En el grupo de los caolines estos estudios resultan muy dificultosos por la pequeñez de los cristales y por su alto grado de imperfección.

Otros tipos de defectos reticulares, incluyendo fonones, exitones, electrones y huecos positivos no serán considerados en este estudio.

Como lo señala Greenwood¹³, “puede parecer sorprendente que los cristales en equilibrio termodinámico estén expuestos a estos defectos, los cuales surgen por la tendencia espontánea de todo sistema a aumentar su entropía o grado de desorden. Un cristal es una distribución muy ordenada de iones con entropía baja; la desorganización completa de estos iones originaría un fluido con una entropía mucho mayor, pero a esta desorganización se opone al hecho de que la formación de defectos requiere energía, de la misma forma que la fusión o la vaporización. A cualquier temperatura existirá una resultante entre estas dos tendencias opuestas, y en el equilibrio el grado de desorden (número de defectos) será el que haga mínima la energía libre del cristal”.

Un hecho que forma parte del isomorfismo y de trascendencia para la estructura y propiedades de los silicatos, particularmente de los filosilicatos, es la posibilidad de reemplazamiento de un ión por otro ión en sus unidades estructurales, fenómeno conocido como sustitución isomórfica o diadócica.

SUSTITUCION ISOMORFICA O DIADOCICA

Es poco frecuente que se presenten minerales puros en la naturaleza. Por lo general uno o más iones son sustituidos en cierta proporción por otros iones, siendo los reemplazos esencialmente catiónicos. Conocido es el ejemplo de la dolomita, una caliza magnésica similar a la calcita (CaCO_3), pero con algunos iones Mg reemplazando a iones Ca. Tal sustitución de un ión por otro en un cristal, conservando la misma estructura, es lo que se llama reemplazamiento isomórfico.

Al tratar las reglas de Pauling^{23,24}, con referencia a la distribución de los aniones alrededor de un catión determinado, se vio que el número de aniones que participan es solamente función de la razón de los radios del catión y del anión (rC/rA). Dicho de otro modo, la estructura la determina en primer lugar el empaquetamiento de los aniones. Por otra parte, los cationes que se asocian con un grupo de aniones lo hacen en función de su tamaño y del espacio libre que dejan los aniones (número de coordinación). Por eso un grupo aniónico determinado será compatible con cationes de distinta naturaleza siempre que sus tamaños sean parecidos. Tales sustancias, con estructuras iguales y una composición química similar pero no idéntica, pueden formar cristales compuestos llamados **soluciones sólidas**.

Es necesario destacar que la valencia de los cationes isomórficos no constituye un factor que modifique la capacidad de sustituirse unos a otros. Debe, en cualquier caso, mantenerse la electroneutralidad de la estructura y siempre debe compensarse el déficit provocado por la sustitución de un ión de valencia mayor por otro de valencia menor, sea admitiendo iones adicionales a la estructura o cambiando la valencia de algún ión existente. Es decir, deben respetarse las reglas de Pauling.

La sustitución isomórfica ocurre con mucha frecuencia en los silicatos y otros minerales que no muestran constancia en la composición química y puede ser parcial o completa. En general, un ión puede sustituir a otro cuando sus radios iónicos difieren en menos de un 15%. Los cationes sustituyen a otros cationes, pero aniones como OH^- , y F^- y otros podrían entrar a la estructura de un mineral para sustituir oxígeno.

Algunos reemplazos frecuentes en filosilicatos son el de Mg por Ca (siempre que éste tenga número de coordinación seis), Fe^{3+} por Al o Fe^{2+} por Mg. Tales sustituciones no modifican el balance eléctrico. Frecuentemente un catión de valencia menor reemplaza a otro de mayor valencia, lo cual altera el balance eléctrico y debe ser compensado por introducción de cationes adicionales. Si el Al^{3+} sustituye al Si^{4+} , debe compensarse una unidad de valencia positiva. Es el caso de los feldspatos, donde algunos iones silicios están reemplazados por aluminio, y se introduce potasio o sodio para lograr la electroneutralidad. Esto se puede expresar como:



La razón del radio del aluminio al del oxígeno es alrededor de 0.42, la cual es muy próxima al valor 0.414 que es el valor límite para la transición de la coordinación seis a cuatro. Esta es la causa de que el aluminio pueda ocupar posiciones octaédricas y tetraédricas coordinadas por oxígeno e incluso pueda exhibir ambos tipos de coordinación es una estructura.

Loewenstein¹⁹ sugirió algunas reglas que rigen la disposición de aluminios y silicios en coordinación tetraédrica. Se considera que cuando un átomo de oxígeno es común o une a dos tetraedros adyacentes, sólo uno de los tetraedros puede estar ocupado por aluminio. Si dos iones aluminio son vecinos a un oxígeno común, al menos un ión aluminio debe tener un número de coordinación mayor que cuatro. Esta regla explica la limitación a un 50% de la sustitución de silicio por aluminio, apreciable en estructuras con tetraedros polimerizados, exceptuando las clintonitas. El incremento en la carga negativa del tetraedro, derivado del reemplazo del silicio por aluminio, debe quedar compensado en la estructura por un cambio equivalente,

tal como el reemplazamiento de un catión monovalente por otro divalente.

Generalmente el aluminio reemplaza al silicio en los tetraedros, y el hierro, magnesio y unos pocos cationes con tamaño parecido reemplazan el aluminio en los octaedros. Como estos iones son de mayor tamaño que los reemplazados, las estructuras están sometidas a tensiones. Si el ión Al^{3+} (0.55Å) sustituye al ión Si^{4+} (0.39Å) en una disposición tetraédrica, puesto que el Al^{3+} es más grande que el Si^{4+} , los átomos de oxígeno quedarán ligeramente desplazados alrededor del aluminio, y esto significa que un tetraedro de aluminio será, necesariamente, menos estable que uno de silicio. Algo semejante ocurre cuando iones Mg^{2+} (0.65Å) o Fe^{2+} (0.76) reemplazan el Al^{3+} en una disposición octaédrica.

Debe señalarse, finalmente, que los reemplazos isomórficos en los silicatos se producen en el momento de su génesis. Una vez formados, el reemplazo de un ión es un proceso muy lento. No debe confundirse una sustitución diadócica con el intercambio de iones, que es un fenómeno esencialmente externo.

BIBLIOGRAFIA

1. AHRENS, L. H. The use of ionization potentials. I. Ionic radii of the elements. *Geochim. et Cosmochim. Acta* (Londres) 2:155-169. 1952.
2. AMOROS, J. L. *Cristaloquímica*. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1951. 150 p.
3. AZAROFF, L. *Introduction to solids*. Nueva York, McGraw-Hill, 1960. 460 p.
4. BRAGG, W. L. *Atomic structure of minerals*. Oxford, Cornell University Press, 1937. 292 p.
5. ———. *The crystalline state; a general survey*. Londres, Bell, 1949. v. 1 352 p.
6. BROWN, F. C. *Física de los sólidos*. Traducido del inglés. Barcelona, Reverté, 1970. 448 p.
7. DEKEYSER, W. y HOEBECKE, F. Les minéraux micacés et argileux et leur détermination. *Comptes Rendues de Recherches (I.R.S.I.A.)* 14:13-47. 1955.
8. EVANS, R. C. *Introduction to crystal chemistry*. Cambridge University Press, 1939. 399 p.
9. FEBRER CANALS, M. A. *Atlas de química*. Barcelona, Jover, 1969. 88 p.
10. GETMAN, F. H. y DANIELS, F. *Tratado moderno de fisicoquímica*. Buenos Aires, HASA, 1950. 697 p.
11. GLASSTONE, S. *Tratado de química-física*. Traducido de la 3 ed. inglesa por Juan Sancho Gómez. Madrid, Aguilar, 1960. 1118 p.
12. GOLDSCHMIDT, V. M. *Geochemische Verteilung der Elemente*. VIII. Untersuchungen über Gau und Kristalleigenschaften, *Skriften Norsk-Videnstaj-Akademie. Orlo Mat. Naturv. k 1*. 477-489. 1926.
13. GREENWOOD, N. N. *Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría*. Madrid, Alhambra, 1970. 246 p.
14. HENDRICKS, S. B. Polymorphism of the micas with optical measurements by M. E. Jefferson. *American Mineralogist* 24:729-771. 1939.
15. HOLDEN, A. *The nature of solids*. Nueva York, Columbia University Press, 1965. 241 p.
16. HOSEMAN, R. Los paracristales en polímeros biológicos y en los artificiales. *Endeavour* 22(117):99-105. 1973.
17. JENKINS, R. y de VRIES, J. L. *An introduction to X-ray powder diffractometry*. Eindhoven, Philips Gloeilampenfabriken, 1972. 40 p.
18. KOHNKE, H. *Soil physics*. Nueva York, McGraw-Hill, 1968. 224 p.
19. LOEWENSTEIN, W. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist* 39:92-104. 1954.
20. MARON, C. H. y PRUTTON, C. F. *Principles of physical chemistry*. 4 ed. Nueva York, MacMillan, 1965. 886 p.
21. MOORE, W. J. *Química-física*. Barcelona, Marín, 1953. 542 p.
22. OLPHEN, H. VAN. *An introduction to clay colloid chemistry*. New York, Interscience, 1963. 301 p.

23. PAULING, L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals; an introduction to modern structural chemistry. 3 ed. Ithaca, Cornell University Press, 1960. 644 p.
24. _____ . Química general. 6a ed. española. Madrid, Aguilar, 1961. 692 p.
25. PULLMAN, B. La estructura molecular. Buenos Aires, EUDEBA, 1962. 59 p.
26. ROBREDO, O. J. Estudio cristalquímico de algunos materiales cerámicos. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1959. 102 p. (Monografías de Ciencia Moderna, no. 59).
27. SANTAMARÍA, F. Curso de química general. Santiago, Editorial Universitaria, 1971. v. 1. 367 p.
28. SEARLE, A. B. y GRIMSHAW, R. W. The chemistry and physics of clays and other ceramic materials. Londres, Benn, 1960. 942 p.
29. SIENKO, M. J. y PLANE, R. A. Química física inorgánica. Barcelona, Reverté, 1970. 165 p.
30. WASASTJERNA, J. A. Ionic radii. Soc. Sci. Commission Fennica. Comm. Phys. Mat. 1, 38:1-25. 1923.
31. WHITTE, H. Fundamental of absorption, emission and diffraction of X-rays. Science and Industry 8(2):4-10. 1961.

COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DEL SUELO

El estudio del suelo corresponde a la parte más externa de la corteza terrestre, sometida a la acción atmosférica e influencia de la biósfera.

El suelo se definió como un sistema de componentes múltiples constituido por las fases sólida, líquida y gaseosa, siendo la primera la más conveniente para propósitos de caracterización. La fase sólida puede ser policristalina o poliamorfa y, según su origen, los componentes amorfos y cristalinos pueden ser primarios o secundarios, inorgánicos u orgánicos.

La proporción de estos componentes es variable entre sí. Los componentes inorgánicos pueden constituir más del 90% en peso en los suelos de las regiones áridas (aridisoles), o menos del 50% en suelos de turba o suelos de gyttjia (histosoles).

Los constituyentes inorgánicos provienen de la meteorización de las rocas y minerales o de las reacciones siguientes entre los productos de meteorización. Como resultante se forman coloides inorgánicos de suelo.

En volumen los sólidos ocupan alrededor del 50% de la parte superficial del suelo, y el resto está ocupado por la atmósfera y la solución de suelo. La composición de la atmósfera varía con la profundidad y con sus condiciones físicas. En base volumétrica, la composición porcentual del suelo puede verse en la Fig. 42.

Desde un punto de vista geoquímico los suelos son parte del ciclo endógeno o menor de la materia en la parte superior de la litósfera. Este ciclo, que se inicia en las rocas cristalinas sólidas y concluye en las sedimentarias, es parte del ciclo mayor de la materia en la naturaleza. A diferencia de este último, que es cerrado, el ciclo menor es abierto, excepto para las rocas sedimentarias (Rankama y Sahama^{1 13}) y su representación puede verse en la Fig. 43. En este ciclo menor, que es un verdadero agente separador y concentrador de diversos elementos, se puede seguir el curso de la meteorización de las rocas y su transporte, depósito, diagénesis y metamorfosis.

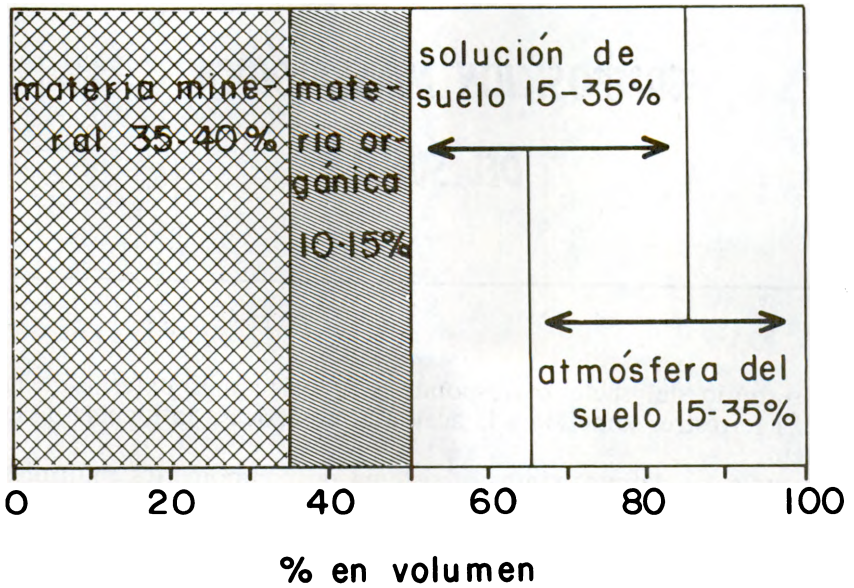


Fig. 42. Composición porcentual del suelo con base en volumen.

Las rocas parentales del suelo pueden tener fuerte influencia sobre sus propiedades y características. Los demás factores de formación —clima, relieve, agentes bióticos y tiempo— influyen fuertemente sobre la composición del suelo controlando las reacciones de meteorización, las cuales alteran los minerales aportados por la roca parental (Jackson^{6,8}). Los factores de formación determinan el movimiento de los elementos en el suelo así como su acumulación y remoción.

A continuación se considerarán someramente la constitución de la corteza terrestre y los diferentes tipos de rocas que la forman, así como la composición mineralógica de estas rocas.

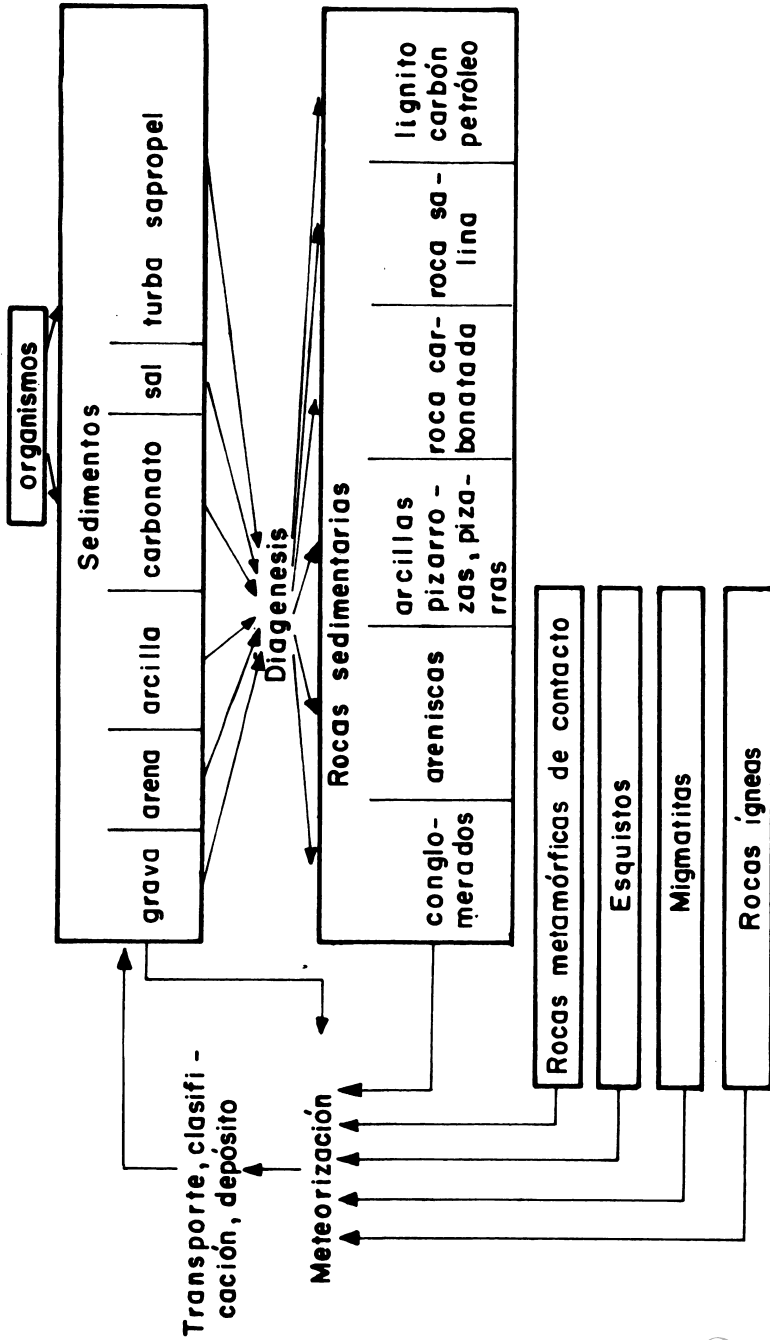


Fig. 43. El ciclo menor de la materia (según Rankama y Sahama^{1,13}).

CLASIFICACION GEOQUIMICA DE LOS ELEMENTOS

Es importante considerar la distribución de los elementos químicos en las distintas capas que constituyen la tierra, además de la atmósfera. Goldschmidt⁵⁵, basándose en su hipótesis sobre la estructura geoquímica de la tierra los distribuye en cinco grupos, de acuerdo al carácter de su unión con otros elementos (Rankama y Sahama¹¹³, Pettijohn¹⁰²):

SIDEROFILOS. Son elementos que se concentran en la siderósfera, o sea, en el núcleo de hierro-níquel de la tierra. Son solubles en hierro fundido y tienen una pequeña afinidad con el oxígeno y el azufre. Forman uniones metálicas verdaderas e incluyen el Fe, Ni, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, Au, Mo, Ge, Re, Sn, P, (W), (Pb), (As).

CALCOFILOS. Son elementos que se concentran en la capa de óxidos sulfurados, la calcósfera. Tienen gran afinidad con el azufre, con el que forman uniones covalentes e incluyen al S, Se, Te, Fe, (Ni), (Co), Cu, Zn, Pb, (Mo), Ag, Sb, (Sn), Cd, In, Tl, As, Bi, Re, (Mn), (Ga), Hg, (Ru).

LITOFILOS. Son los elementos que se concentran en la corteza terrestre silicatada, la litósfera. Tienen gran afinidad con el oxígeno formando oxianiones estables. Incluyen al O, Si, Ti, Fe, Mn, Al, H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Ga, Ge, Sn, Sc, I, F, Cl, Br, Y, C, Hf, Th, P, V, Nb, Ta, Cr, W, U, Zr, (Mo), (Cu), (Sn), (Pb), (Ti), (Sb), (Bi), (S), (Se), (Te), (Ni), (Co), (Ra), y elementos de las tierras raras.

ATMOSFILOS. Son elementos que tienden a permanecer como gases atmosféricos. Incluyen: N, (O), He, Ne, Ar, Kr, Xe, H, C, I, Hg, Rn.

BIOFILOS. Son elementos que tienden a asociarse con los organismos. Incluyen: C, H, N, (O), P, S, Cl, B, Ca, Mg, K, Na, Mn, Zn, Cu, Ag, Mo, Co, Ni, Au, Be, Cd, Se, Tl, Sn, Pb, As, V.

Los elementos entre paréntesis caen en grupos adicionales ya que su unión varía con la temperatura, la presión la oxidación o la reducción y la afinidad bioquímica específica. El oxígeno, por ejemplo, aparece en el grupo atmósfilo a causa de su liberación por fotosíntesis, y el hierro cae en el calcófilo cuando se encuentra en un ambiente reductor (Jackson⁶⁶). En general, si un elemento pertenece preferentemente a un grupo pero, al mismo tiempo, tiene un comportamiento menos pronunciado en otro, se incluye entre paréntesis en ese grupo.

Los elementos litófilos, que forman la corteza terrestre, son alrededor de 80 y constituyen los minerales y las rocas. Se identificaron alrededor de 2500-3000 minerales, pero de estos sólo unos pocos forman la masa de la corteza superficial. Se demostró, por medio de análisis de rocas que sólo unos pocos elementos son los dominantes en su constitución. Rankama y Sahama¹¹³, basadas en valores de Clarke, Washington y Barth, y prescindiendo del agua, calcularon la proporción de los elementos en las rocas ígneas. Como se observa en el Cuadro 11 los principales elementos que constituyen la corteza disminuyen en el orden: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K y Mg, y los otros que se encuentran en proporciones inferiores al 1% en conjunto forman sólo el 1.72% de la masa total de las rocas ígneas. En volumen, el oxígeno constituye el 91.8%, cifra muy grande comparada con la de los demás elementos, de los que sólo el potasio supera el 2.19%. Expresada en óxidos, la composición consiste esencialmente en SiO₂ (59.14%) y Al₂O₃ (15.34%) disponiéndose los demás óxidos en niveles inferiores al 5%.

CUADRO No. 11. Componentes principales de las rocas ígneas (según Rankama y Sahama¹¹³).

Elemento	en peso	Concentración (%) en volumen	como óxido de
O	46.42	91.83	
Si	27.59	0.83	SiO ₂ 59.14
Al	8.08	0.79	Al ₂ O ₃ 13.34
Fe	5.08	0.58	Fe ₂ O ₃ + FeO. 6.88
Ca	3.61	1.50	CaO 5.08
Na	2.83	1.64	Na ₂ O. 3.84
K	2.58	2.19	K ₂ O 3.13
Mg	2.09	0.58	MgO. 3.49

ROCAS QUE CONSTITUYEN LA CORTEZA TERRESTRE

Las rocas que constituyen la corteza de la tierra se clasifican en tres grupos: ígneas, metamórficas y sedimentarias.

ROCAS IGNEAS. Las rocas ígneas, llamadas también endógenas, magmáticas o eruptivas, se forman por enfriamiento y solidificación de una masa silícica, fluida y caliente llamada magma. La materia proviene parcial o totalmente de la profundidad de la corteza terrestre y una manifestación externa del magma lo constituye la lava volcánica. El término endógenas se debe a que la formación de estas rocas se efectúa desde el interior al exterior, pero como inicialmente la materia estaba caliente, se les llama ígneas (Cailleux^{2 3}). Junto con las rocas metamórficas, constituyen alrededor del 95% de la corteza terrestre. Al conjunto se les llama también rocas cristalinas.

De acuerdo a su profundidad y a la forma de la cristalización, las rocas ígneas se subdividen en plutónicas, hipabisales y volcánicas.

ROCAS PLUTONICAS. Son rocas de grano grueso, con asiento en las profundidades de la corteza terrestre y se forman por enfriamiento muy lento del magma. La consolidación y la forma de estas rocas se adquieren en profundidad y es la erosión la que las ha puesto al descubierto. En conjunto se les suele llamar plutonitas y un ejemplo lo constituye el granito.

ROCAS HIPABISALES. Son rocas formadas por cristales de tamaño medio, cuyo enfriamiento es de velocidad moderada y frecuentemente se presentan en pequeñas intrusiones como los diques. Muchas de estas rocas, entre las que se encuentra la diabasa, tienen un gran desarrollo de la estructura porfídica*, por lo que se les llama con frecuencia pórfidos. A menudo estas rocas se presentan como lacolitos y filones.

ROCAS VOLCANICAS. Son rocas que proceden del enfriamiento rápido de las lavas depositadas por los volcanes en la superficie terrestre. Un ejemplo lo constituye el basalto. Las lavas en forma líquida o las proyecciones fragmentarias (piroclásticas), pueden ser expulsadas por el cráter o por grietas o fisuras. Las rocas volcánicas se llaman vulcanitas.

(*) Textura porfídica es aquella que contiene cristales aislados de gran tamaño en una masa microcristalina (pasta), y aun vítrea. Tal textura indica que la consolidación del magma se efectúa en dos tiempos: los fenocristales lo hicieron con lentitud y en profundidad, la pasta mucho más rápidamente por aceleración del enfriamiento, por ejemplo, por ascenso del magma cerca de la superficie (Cailleux^{2 3}).

Las vulcanitas pueden emplazarse en forma de **efusión**, cuando la lava líquida o pastosa se pone en contacto con el suelo, de **extrusión**, si es demasiado compacta y no se extiende pero asciende, y finalmente como **intrusión** si no alcanzan la superficie del suelo y permanecen en el interior. Por proyección en el aire y deposición pueden formarse **camadas**, mientras que por efusión se forman **coladas** o **mantos**.

En el Cuadro 12 se incluye algunas características de las principales rocas ígneas, las que químicamente, según el contenido de SiO_2 , se clasifican en ácidas, semiácidas, semibásicas y básicas. Se observa que el contenido de potasio varía directamente con el contenido de sílice, mientras que el contenido de calcio, magnesio, aluminio, hierro y fósforo lo hace en forma inversa. Estos cambios, que definen variaciones en determinados minerales, son muy importantes en la clasificación de las rocas.

CUADRO No. 12. Clasificación y composición de las principales rocas ígneas.

Clasificación según origen	Clasificación según composición			
	(SiO_2 65%) ácida	(SiO_2 66-62%) semiácida	(SiO_2 62-52%) semibásica	(SiO_2 52-45%) básica
Volcánica	riolita	traquita	andesita	basalto
Hipabisal	pórfido granítico	pórfido sienítico	pórfido diorítico	dolerita (diabasa)
Plutónica	granito	sienita	diorita	gabro
Minerales más frecuentes	ortosa, plagioclasa, cuarzo biotita o muscovita	ortosa + plagioclasa, sanidina, biotita hornblenda; la mayoría sin cuarzo	plagioclasa biotita hornblenda augita andesina	plagioclasa augita olivino
Características	Claras o leucócratas livianas sálicas feldespato potásico	← plagioclasa sólida	← plagioclasa	obscuras o melánócratas pesadas fémicas potásica
	(Muscovita) ← hornblenda augítica ← biotita (dominante) ← augita olivino			
	Aumento en contenido de Ca, Mg, Fe, Al y P			
	Disminución en contenido de Si y K			

En el Cuadro 13 se muestra la composición química de algunas rocas plutónicas y en la Fig. 44 puede verse la composición mineralógica aproximada de las rocas ígneas (Mason⁸⁰).

Aparte de la diferencia en el desarrollo de los cristales, motivada por cambios en la velocidad de enfriamiento, las rocas plutónicas o hipabisales y volcánicas de la misma composición difieren en su antigüedad, siendo las rocas volcánicas las más modernas. Así, en los grupos basalto-diabasa-gabro; riolitapórfido cuarcífero-granito; andesita-porfirita-diorita, el basalto, la riolita y la andesita son los representantes ígneos modernos y su composición mineralógica puede verse en el Cuadro 14 (Besoain¹⁰).

CUADRO No. 13. Composición química porcentual de algunas rocas plutónicas (Según Mason⁸⁰).

	Granito	Sienita	Gabro
SiO ₂	70.20	60.20	48.20
Al ₂ O ₃	14.50	16.30	17.90
Fe ₂ O ₃	1.60	2.70	3.20
FeO	1.80	3.30	6.00
TiO ₂	0.39	0.67	0.97
CaO	2.00	4.30	11.00
MgO	0.88	2.50	7.50
MnO	0.12	0.14	0.13
K ₂ O	4.11	4.50	0.89
Na ₂ O	3.50	trazas	2.60
Co ₂	trazas	trazas	trazas
P ₂ O ₅	0.19	0.28	0.28
SO ₃	trazas	trazas	trazas
S	trazas	trazas	trazas
H ₂ O	trazas	trazas	trazas

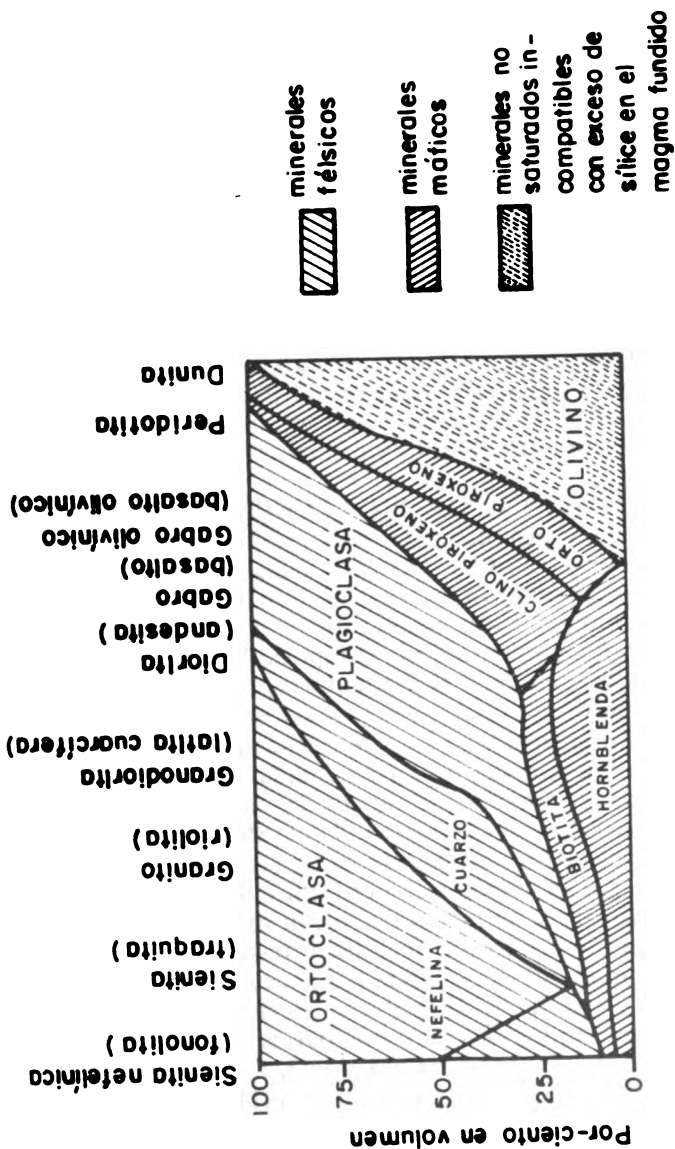


Fig. 44. Composición mineralógica aproximada de los tipos de rocas ígneas más comunes. Las rocas volcánicas están entre paréntesis (Mason 80).

PROCESOS DE CRISTALIZACION Y DIFERENCIACION MAGMATICA

La formación de los minerales y las rocas magmáticas obedece a un proceso de gran importancia que guarda estrecha relación con la susceptibilidad a la meteorización que sufrirá la roca cuando aflore a la superficie.

Los magmas constituyen el material de partida de las rocas ígneas siendo su manifestación externa la lava volcánica. El magma mismo es conceptual pero se puede inferir algunas de sus propiedades a partir del análisis de ondas sísmicas. Tiene la naturaleza físico-química de un líquido ya que está en estado de fusión y el comportamiento fisicomecánico de un sólido, ya que, como el vidrio, es un líquido de viscosidad infinita. Este estado de sólido-líquido es consecuencia de la elevada presión a la que se encuentra sometido, entre 18 000 a 20 000 atm, lo que hace que sus moléculas se encuentren casi inmóviles (Fiorentini y Montrasio⁴⁵).

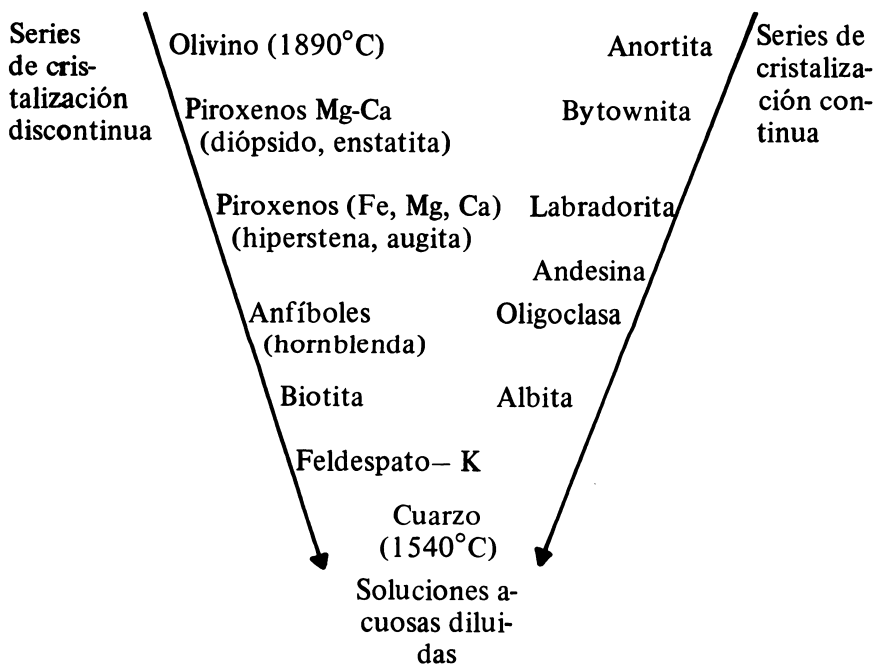
Los minerales —y las rocas— se forman mediante los procesos de cristalización por enfriamiento y diferenciación magmática.

CRISTALIZACION POR ENFRIAMIENTO. El enfriamiento de un magma puede producirse en forma espontánea o al ascender por las fracturas de la corteza terrestre hacia la superficie. Al enfriarse; los minerales comienzan a cristalizar en forma fraccionada, en un intervalo de temperatura entre 1500°C y 500°C, siendo el orden de cristalización dependiente de la composición del magma. El orden de reacción se regula por el llamado “principio de reacción” de Bowen¹⁷, según el cual los cristales separados inicialmente del magma pueden reaccionar en dos formas con el líquido residual en fusión. La primera constituye las llamadas reacciones contínuas que consisten en el cambio continuo de la composición del cristal mediante pequeñísimos incrementos de materia sustraída al líquido residual. Se forma así un cristal mixto (solución sólida) cuya composición varía desde el centro a la periferia del cristal en cuyo centro se encuentra la mezcla de punto de fusión más alto y en la periferia la mezcla de punto de fusión más bajo, pasando en este trayecto por todos los campos de miscibilidad. En estas sucesiones de cristalización continuas se desarrollan dos series fundamentales: la de las plagioclasas, con todos los intermediarios posibles entre la albita ($\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$) y la anortita ($\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$), y la serie de los olivinos entre la fayalita (Fe_2SiO_4) y la forsterita (Mg_2SiO_4).

El segundo tipo de reacción con el líquido se produce por la presencia de un compuesto de fusión incongruente, esto es, que se descompone antes de fundir. Es el caso del piroxeno clinoenstatita (MgSiO_3) que al elevarse la temperatura se descompone en forsterita (sólido) y sílice (fundida) en un tipo de reacción llamada peritéc-

tica*. Contrariamente, al descender la temperatura, la forsterita reacciona con la sílice residual formando de nuevo piroxeno. En una mezcla fundida de sílice y óxido de magnesio (MgO) cristaliza primero el olivino forsterita; al descender la temperatura, la forsterita reacciona, según una serie continua, formando olivino cada vez más férrico, fayalítico. Posteriormente, reacciona en forma discontinua y peritética con la sílice del residuo magmático, formándose clinoenstatita, desapareciendo el olivino formado con anterioridad e iniciándose una nueva reacción continua, lo que conduce a la formación de soluciones sólidas de piroxenos. Toda una serie de ciclos de reacción continuos y discontinuos concluye formando anfíboles, con desaparición total o parcial de los piroxenos, etc.

El orden de cristalización de los minerales fue esquematizado por Bowen¹⁷ en dos ramas, una serie continua y otra discontinua, que se alternan durante la cristalización magmática: todo mineral de la serie discontinua es miembro a su vez de la serie continua. La cristalización del magma está controlada por la cristalización fraccionada de los minerales:



(*) Reacción peritética: reacción entre fases sólidas y porciones aún no solidificadas del líquido o fusión.

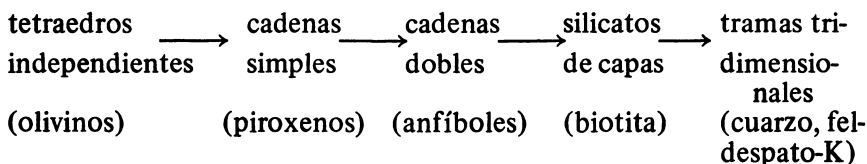
CUADRO No. 14. Minerales más importantes de las rocas efusivas modernas (según Besoain¹⁰).

Clases	I		II		III		IV			V			VI			VII			VIII							
	Riolita	Riolita sódica	Riodacita	Dacita	Cuarzobasalto	Traquita sódica	Traquita alcalina	Traquita	Traquianandesita	Traquibasalto	Andesita	Basalto	Basalto olivínico	Fonolita	Fonolita leucítica	Fonolita tefrítica	Tefrita fonolítica	Tefrita nefelínica	Tefrita leucítica	Nefelinita	Leucita	Picrita*	foidítica*	ultrafámica	Melilita	
Minerales (%)	30	20	29	30	5	-	tr	33	-	5	-	-	-	58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cuarzo	63	18	9	9	-	76	91	75	-	5	-	-	-	-	71	42	18	4	-	-	-	-	-	-	-	-
Ortoclasa	64	-	34	46	35	-	3	11	40	45	44	51	-	-	17	46	35	4	5	8	-	-	-	-	-	-
Plagioclasa	4	-	-	-	-	-	-	c/s	-	-	-	-	-	-	14	-	27	30	30	-	-	-	-	-	-	-
Leucita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	32	6	19	15	3	51	6	-	-	-	-	-	2
Nefelina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sodalita	-	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hauyna	-	-	-	-	-	-	6	-	6	-	-	-	7	c/s	6	c/s	14	30	27	31	50	37	30	40	-	-
Augita	3	-	-	-	25	12	3	15	31	3	49	31	-	8	6	c/s	14	30	27	31	50	37	30	40	-	
Diópsido	14	-	-	-	-	-	10	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hiperstena	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hornblenda	-	-	-	-	-	-	2	-	-	10	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Melilita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Olivino	-	-	-	-	5	-	-	-	-	9	2	c/s	12	-	-	-	-	-	5	14	2	51	9	-	-	-
Biotita	1	16	2	1	-	-	c/s	c/s	5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Magnetita	0.5	-	2	1	1	1	1	c/s	3	2	5	4	4	-	2	1	6	2	2	1	4	3	-	-	-	
Titanita	-	-	-	-	-	1	0.2	c/s	-	-	-	-	-	0.5	1	2	0.5	3	1	2	1	-	-	-	-	
Apatita	0.5	c/s	1	1	1	1	tr	c/s	3	1	2	3	2	0.5	1	1	0.5	3	1	2	1	-	-	-	-	
Clorita	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	5	c/s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vidrios	-	-	-	-	27	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Otros	-	-	-	-	1	-	0.1	-	10	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

tr = trazas; c/s = con o sin.

(*) Picrita y Limburgita de Rosenbuch (San Miguel de la Cámara¹¹).Foidítica o foidespatrítica, según nomenclatura de Johannsen (San Miguel de la Cámara¹²).

De acuerdo al tramado entre el silicio y el oxígeno, puede verse que el orden de cristalización de los minerales de la serie discontinua es el siguiente:



La importancia de estas series es grande ya que de ellas depende la susceptibilidad a la meteorización. En efecto, los minerales que cristalizan primero, a alta temperatura (olivinos), son los más susceptibles a alterarse por meteorización, mientras que los que lo hacen a temperatura bajas (cuarzo) son los más resistentes. Ello se verá en detalle en el Capítulo 7 cuando se estudien los fenómenos de meteorización.

Generalmente los minerales de alto punto de fusión forman cristales de gran tamaño, llamados fenocristales. Si el enfriamiento de un magma extrusivo es muy rápido se forman vidrios, como sucede con los cristales formados a muy alta temperatura durante las erupciones volcánicas, los que están ordinariamente cementados en una fase vítrea.

ETAPAS DE LA CRISTALIZACION. El fraccionamiento de la cristalización determina que el magma pase por algunas etapas intermedias de consolidación según intervalos determinados de presión y temperatura. Niggli⁹⁴ identificó tres fases de cristalización del magma: la ortomagmática, la pegmatítica, neumatolítica y la hidrotermal.

La etapa **ortomagmática** determina la cristalización de los minerales de punto de fusión más elevado, originando la masa de la roca en la que cristalizan los minerales ferromagnesianos. El líquido magmático residual, que se encuentra a temperatura elevada y es rico en componentes volátiles, está sometido a una tensión de vapor elevada, lo que favorece su inyección a través de fisuras y constituye la etapa **pegmatítico-neumatolítica**, en la que cristalizan los minerales de punto de fusión bajo. Cuando el enfriamiento progresa suficientemente y la mayoría de los componentes cristaliza, el líquido residual es una solución acuosa rica en sílice, que constituye la etapa **hidrotermal**.

Durante la cristalización el magma cambia su composición haciéndose más ácido. Esta cualidad hace que un mismo volcán pueda emitir lavas de composición diferente. El proceso por el cual en un magma homogéneo se separan magmas parciales de composición mineralógica y química diferente, originando rocas distintas, se llama **diferenciación magmática** (Font-Altava et al⁴⁷; Fiorentini y Montrasio⁴⁵).

DIFERENCIACION MAGMATICA. Cuando en el curso de la cristalización magmática hay intervención de fenómenos físicos que interfieren con la cristalización fraccionada, las fracciones cristalizadas coexistentes pueden resultar separadas unas de otras a muchos kilómetros. Se producen así las diferencias químicas de la masa magmática, la cual resulta descompuesta en dos o más porciones de composición química más definida y particular. Se conoce alrededor de 30 o 40 factores físicos, fisicoquímicos y geológicos que interfieren con la cristalización fraccionada durante el enfriamiento del magma, pero los principales son la segregación, la diferenciación granítica, la hidrotermal, la convectiva y la diferenciación de asimilación.

DIFERENCIACION POR SEGREGACION en estado fundido: al descender la temperatura, el magma fundido homogéneo puede segregarse en dos o más líquidos magmáticos que resultan no miscibles entre sí por diferencias de viscosidad motivadas por el descenso de temperatura (alrededor de 1200°C).

DIFERENCIACION GRANITICA: si los productos pesados de la cristalización fraccionada (olivinos, espinela, piroxenos y otros) están sumergidos en el residuo fundido de menor densidad, pueden caer al fondo del depósito magmático, empobreciéndose la parte superior de componentes ferromagnesianos. Tal proceso puede ser el origen de algunas olivinitas y dunitas. Del mismo modo se puede separar el Ca, Al y Si formando plagioclasa cálcica, anortita, seguido de los sulfuros fundidos. Casi inmediatamente después de la cristalización del olivino, se separa la mayor parte del Ti en forma de ilmenita (FeTiO_3), del hierro como magnetita (Fe_3O_4) y, con frecuencia, el Cr, en forma de cromita (Rankama y Sahama¹¹³).

DIFERENCIACION POR EXCESO HIDROTHERMAL: ocurre cuando el magma contiene más agua que la necesaria para la cristalización final; se separa así una fase no miscible rica en agua, mientras que el magma residual fundido se satura en agua no incorporada a las redes cristalinas. A medida que el magma cristaliza la concentración y composición del magma residual fluido varía, por lo que se producirá una redistribución continua de elementos entre el magma, las fases sólidas y las hidrotermales, de acuerdo a la ley de acción de masas.

DIFERENCIACION CONVECTIVA POR DIFUSION TERMICA: si la masa magmática está sometida a un gradiente térmico se producen movimientos de transporte de partes del magma que tienden a concentrarse en las zonas de mayor temperatura. Este efecto, llamado efecto Soret, determina que los minerales que cristalizan primero se trasladen a las zonas más frías.

DIFERENCIACION POR ASIMILACION: son efectos químicos que se producen entre el magma y las rocas de la corteza al ser atravesadas por éste. El magma puede fundir parte de las rocas de la cámara e incorporar sus elementos por difusión iónica en una masa fundida, particularmente cuando los elementos de las rocas tienen una mayor concentración que el magma mismo.

ORIGEN DE LOS MAGMAS. Parece ser que todas las rocas se originan de un magma parental único y que existe una transición gradual entre unas y otras, pese a sus diferencias químicas y mineralógicas. Si se considera que los basaltos constituyen alrededor del 98% de las rocas efusivas, puede inferirse que el magma basáltico es este magma parental. Esto se demostró por las perforaciones efectuadas en el fondo de los océanos Atlántico y Pacífico, en el llamado **proyecto Moole**. Esta capa de basalto se sitúa en la capa de sima inmediatamente bajo la capa de sial que incluye la corteza terrestre. La esquematización de la diferenciación del magma basáltico puede verse en la Fig. 45.

ROCAS PIROCLASTICAS

Dentro de las rocas volcánicas se acostumbra a distinguir las piroclásticas. Estas rocas son el producto de erupciones volcánicas explosivas, particularmente intensas en los magmas silíceos, que son los más viscosos. Por su tamaño, los fragmentos expulsados, mayores a 32 mm, se llaman **bombas y bloques**; si el diámetro está entre 32 y 4 mm se denominan **lapilli**, las arenas incluyen partículas entre 4 y 0.2 mm de diámetro y las cenizas tienen menos de 0.2 mm de diámetro.

Por compactación y cementación las eyecciones incoherentes constituyen rocas. Aquellas formadas por bombas se llaman **aglomerados** y las formadas por bloques se denominan **brechas volcánicas**. Las cenizas litificadas generalmente estratificadas, originan las **tobas**, las cuales pueden contener gran cantidad de lapillis y se llaman **tobas de lapilli** (Williams, Turner y Gilbert¹⁶⁸).

Todo material eruptado por los volcanes, sea en estado fundido o sólido, se denomina **piroclastita** (Rittmann¹²⁶). Por su parte, Thorarinsson¹⁵³ usa el nombre colectivo de **tefra** para todo depósito volcánico incoherente.

El material expulsado por los volcanes en el curso de su deposición en la tierra experimenta una clasificación de sus componentes de acuerdo a las condiciones de la explosión, tamaño de los fragmentos, peso y altura a que fue expelido, petrografía de la ceniza.

Las piroclastitas se diferencian de la lava en la riqueza de poros. Petrográficamente el material está escasamente cristalizado y se compone esencialmente de vidrio.

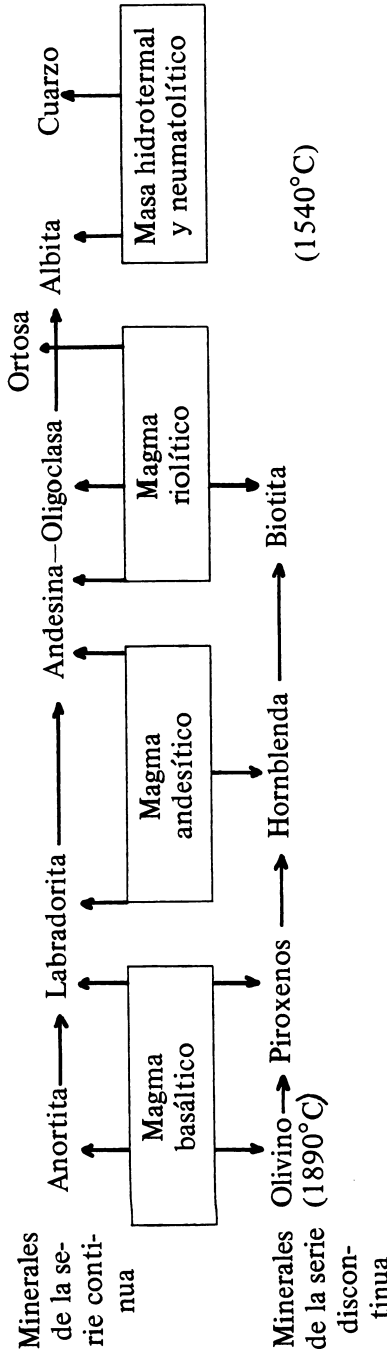


Fig. 45. Transformación de un magma basáltico por diferenciación.

CENIZAS VOLCANICAS

Las cenizas son materiales transportados por el aire y depositados en la tierra, compuestos de partículas con un diámetro menor al límite de las arenas (0.2 mm)*. Esta división de tamaños es arbitraria y muchas veces se toma como límite superior de las cenizas 2 mm de diámetro. Están formadas por magma pulverizado y constituidas esencialmente por vidrio (cenizas vítreas), o por material fragmentado de las paredes del conducto volcánico, sean estos fragmentos de rocas volcánicas, metamórficas o aún sedimentarias (cenizas líticas), o contienen una gran cantidad de cristales de minerales (augita, leucita, sanidina, etc.) separados del magma en un período anterior a la explosión volcánica (cenizas cristalinas). Es frecuente que las cenizas vítreas y líticas se mezclen.

De acuerdo al contenido de sílice, las cenizas volcánicas se subdividen en ácidas, intermediarias y básicas.

CENIZAS ACIDAS. Se producen por la rápida pérdida de gas de un magma muy viscoso, fenómeno que proporciona suficiente energía para hacer explosiva la inyección de lava y lo que conduce a la formación de vidrios con elevado contenido de sílice. Con las cenizas se expulsan con frecuencia bloques o lapilli con textura pumítica o vitroclástica. Las cenizas se componen esencialmente de fibras de vidrio en forma de tubos y de pequeños cristales aislados que se han diferenciado durante el curso del rápido enfriamiento. Estos materiales pueden ser arrojados a gran altura en donde sus partículas pueden condensar gotas de lluvia, de tal modo que es frecuente que se depositen parcialmente en forma de lluvia de barro (pisolitos) sobre la superficie de la tierra.

CENIZAS NEUTRAS. Son de tamaño fino, menos pumíticas y muestran cristales mejor desarrollados que las cenizas ácidas, ya que la lava cristalizó parcialmente en la chimenea del volcán. Sin embargo, una gran parte de los cristales está fragmentada por la acción explosiva y su principal constituyente es un vidrio silícico-magnésico. En los términos más básicos de la serie se encuentra una considerable proporción de hierro.

CENIZAS BASICAS. Son menos frecuentes, provenientes de magmas básicos que pueden tener una elevada cantidad de gases ocluidos. Gran parte de los productos expulsados por el volcán está en forma de lavas escoriáceas, bombas o lapilli vesicular, con un alto

(*) Clasificación independiente de los tamaños de partículas usados en suelos.

contenido de vidrios oscuros. Sólo una parte relativamente pequeña de los fragmentos es expulsada en el aire y yace cerca del volcán. Un enfriamiento súbito del magma conduce a la formación de cenizas vítreas, como sucede por ejemplo con las palagoníticas, compuestas esencialmente por un vidrio verde (sideromelano).

La distribución de las cenizas dependerá de la clase y potencia de la erupción, distancia del cráter, topografía del área de depositación, fuerza y dirección del viento y otros. Es principalmente la dirección del viento lo que determina la repartición de las cenizas, las cuales al caer forman con frecuencia una elipse, en cuyo foco se encuentra el cráter, y el eje principal está en la dirección del viento. Las partículas de las cenizas son transportadas a grandes distancias (cientos de kilómetros) de acuerdo a su diámetro, densidad y fuerza del viento y sus tamaños, en los arcos simétricos al cráter, son generalmente iguales. La clasificación de los fragmentos durante el transporte no modifica sensiblemente la composición química.

VIDRIOS VOLCANICOS

Los vidrios volcánicos son componentes esenciales de las cenizas, las que a su vez constituyen el material parental de algunos suelos como los Andosoles.

En condiciones de enfriamiento brusco, el grado de difusión de los iones en la masa fundida disminuye en forma rápida y la velocidad de cristalización es casi nula. La velocidad de enfriamiento de un magma en solidificación depende principalmente del grado con que el magma difunde su calor, de la temperatura y conductividad térmica ambiental, de la relación entre la superficie externa de la masa magmática y su volumen.

La distinción de los vidrios volcánicos se hace generalmente por su composición, asimilándolos a la roca cristalina correspondiente.

Dentro de los vidrios volcánicos se distinguen como tipos importantes de la obsidiana, el pechstein, la taquilita y su forma hidratada la palagonita y los vitrofiros.

OBSIDIANA. Esta denominación se aplica a vidrios cuya composición varía desde granítica hasta tonalítica. Físicamente se caracterizan por una coloración oscura, brillo vítreo y fractura concoidal típica. La obsidiana fresca tiene alrededor de 1% de azul y es de color casi negro, pero muchas veces la contaminación con hematites la hace adquirir un color rojizo, aunque esta coloración no es persistente. Con frecuencia numerosos microlitos y cristalitos; raramente fenocristales de cuarzo, cristobalita o feldespatos están presentes en la pasta.

PECHSTEIN. Son vidrios de composición riolítica, con brillo resinoso, semejante a brea. El nombre viene de la raíz alemana *pech* que significa brea ó alquitrán. El brillo se atribuye a la presencia de un 6 a 10% de agua. Su coloración puede ser gris, parda, roja o verde.

TAQUILITA. Es un vidrio con la composición química del basalto. Generalmente se presenta en bordes de intrusiones delgadas rápidamente enfriadas o en las costras de masas fundidas. Con escasos fenocristales de olivino y plagioclasa. Se trata de un vidrio prácticamente anhidro.

PALAGONITA. Es también un vidrio basáltico que contiene una considerable cantidad de agua. Se forma por el enfriamiento brusco de una masa fundida en el agua del mar o bajo hielo. Son productos comunes de acciones volcánicas submarinas o de erupciones producidas entre masas glaciares.

VITROFIROS: son rocas vítreas que contienen una considerable proporción de fenocristales. Se nominan de acuerdo a la composición de la roca (vitrofiro riolítico o andesítico), o de acuerdo a los fenocristales que contengan (cuarzo vitrofiro ó feldespato vitrofiro).

ROCAS METAMORFICAS

Rocas ígneas o sedimentarias cuyas cualidades originales de textura y estructura, composición mineralógica y densidad se alteran al someterse a procesos de presión y temperatura; dan origen a las llamadas rocas metamórficas. Los mismos suelos pueden experimentar procesos metamórficos.

En el hundimiento de un geosinclinal, y su compresión y plegamiento posterior, ocurren condiciones de presión y temperatura que causan la **recristalización** de las rocas, es decir, se forman minerales nuevos de estructura diferente. Estos cambios suceden principalmente como reacciones en estado sólido.

Debido a sus condiciones de formación, las rocas metamórficas exhiben una estratificación paralela muy particular, que las asemeja a las rocas sedimentarias, aunque raramente contienen fósiles. El carácter cristalino las acerca a las rocas ígneas. Algunos minerales típicamente metamórficos son el granate, la andalucita, la silimanita y la cordierita.

Existen tres tipos de metamorfismo: de contacto, de dislocación y el regional.

Metamorfismo de contacto: se produce por el contacto de rocas preexistentes con un cuerpo magmático intrusivo. La zona metamórfica varía desde algunos centímetros a cientos de metros y las reac-

ciones químicas son estimuladas por vapores y gases. El estado cristalino original se altera profundamente y se forman minerales nuevos.

Metamorfismo por dislocación (o dinámico): se produce en zonas relativamente angostas sometidas a deformación y dislocación intensa, tales como las fracturas producidas por las fuerzas que originaron las montañas. Las rocas preexistentes son trituradas y modificadas, originando las milonitas y brechas tectónicas.

Metamorfismo regional: las rocas enterradas a 10 ó 20 km de profundidad están sometidas a temperaturas y presiones elevadas, a tracciones y a la acción del vapor de agua, condiciones bajo las cuales se transforman en masas de espesor y extensión considerables (Cailleux²³). Rocas típicas de esta clase de metamorfismo son las migmatitas, ectinitas, micacitas, gneis y anatexitas.

La estructura característica de las rocas metamórficas es la cristalo-blástica, referida al crecimiento simultáneo de cristales durante la recristalización. Generalmente los minerales metamórficos se ordenan en series cristaloblásticas, tales como rutilo, esfena, y magnetita o turmalina, cianita, estauroлита, granate y andalucita, etc.

En el Cuadro No. 15 se muestra la clasificación de las principales rocas metamórficas.

CARACTERISTICAS DE ALGUNAS ROCAS METAMORFICAS

GNEIS. Roca más o menos pizarrosa, constituida por cristales visibles de cuarzo, feldespato, mica u hornablenda, que se disponen en bandas de 1 a 5 mm de grosor. Puede haber gneis de biotita, de muscovita, con ambas micas, de piroxeno, de anfíbol y de granate.

LEPTINITA. Es un gneis sin mica, muy rico en sílice. Probablemente representa areniscas o arcosas metamorfizadas, en un metamorfismo regional muy profundo.

MIGMATITA. Es un gneis de grano grueso, constituido por cuarzo, plagioclasa y ortosa, con carácter entre gneis y granito.

MICACITA. Es una roca formada por cuarzo y mica y algunos minerales pesados, con capas alternadas de biotita y cuarzo. A diferencia del gneis, carece de feldespato. Las micacitas pueden ser de biotita, de muscovita, de ambas micas o con minerales (granate, distena estauroлита).

ANFIBOLITA. Está formada principalmente por un anfíbol verdoso oscuro y plagioclasa, dispuesto o no en capas alternadas. Pueden contener biotita y otros minerales, como epidota y granate.

CUARCITA. Está constituida principalmente por cuarzo (50 o más %) es muy dura y de color blanquecino, con tintes variados según las impurezas que contenga. En su mayoría, las cuarcitas provienen de antiguas areniscas recristalizadas.

CUADRO No. 15. Principales rocas asociadas con los metamorfismos de contacto y regional (según Cailleux^{2 3}).

Roca original	Roca resultante después del metamorfismo		
	de contacto	regional o de contacto	regional
Arcilla Lutita	Esquistos: ojosos nodulosos micáceos con minerales Cornubianitas	Filita*	Esquisto con sericita Esquisto clo- rítico Micacita Paragneis
Gneis Granito			Ortogneis
Arena Arenisca Cuarcita	Grauvacas: ojosas nodulosas micáceas con minerales	Cuarcita	Leptinita
Rocas volcánicas		Anfibolita Esquisto clorí- tico	Esquisto tal- coso Serpentina
Peridotita			Serpentina
Caliza	Caliza con mi- nerales	Caliza cristali- na**	
Marga Lutita calcárea	Esquisto calcá- reo con minera- les Corneanas anfi- bólicas		Anfibolita
Dolomía		Dolomía crista- lina	
Carbones		Grafito	Antracita

(*) Pizarra arcillosa

(**) Mármoles

MARMOLES. Son rocas granosas, compuestas por calcita, que provienen, por metamorfismo, de las calizas. Pueden estar teñidos con variados colores.

FILITAS Y PIZARRAS. Ambas tienen un origen similar, diferenciándose en que el grano de las filitas es más grueso, derivado de un metamorfismo más avanzado. Las pizarras son rocas de grano fino, sin bandeamiento. Son producto del metamorfismo de limolitas, arcillolitas y fangolitas. Las filitas también son de grano fino, pero con cierto bandeamiento primitivo; con viso lustroso dado por la clorita y la mica; aspecto satinado. Existen filitas con granate, con piritita, con cuarzo y otros.

CORNUBIANITAS. Son rocas de grano muy fino, duras, compuestas de cuarzo, biotita, andalucita y cordierita. Su composición mineralógica puede ser muy variable.

ECLOGITAS. Rocas verde oscuras compuestas esencialmente de granate magnésico, almandino-piropero y onfacita. Proviene de la recristalización de rocas basálticas.

ROCAS SEDIMENTARIAS

Las rocas sedimentarias o exógenas se originan en el exterior de la corteza terrestre y se producen por alteración meteórica, química o biológica de las rocas preexistentes. También pueden formarse por acumulación de productos biológicos. Su extensión en profundidad es limitada. Los productos detríticos resultantes de la meteorización son transportados en suspensión o parcialmente disueltos por el agua y finalmente se depositan en cuencas de sedimentación como capas. Los estratos tienen ordinariamente mucha más superficie que espesor y a menudo contienen fósiles.

Las rocas sedimentarias tienen mucha importancia en la formación de los suelos. El 75% de la superficie de la tierra se encuentra cubierto por sedimentos, los que corresponden al 5% del volumen de la corteza si ésta se considera hasta los 16 km de profundidad. Como estas rocas tienen mayor superficie específica que las rocas ígneas o metamórficas, exceptuando lavas muy vesiculares, cineritas y algunas tobas, que están menos consolidadas, los fenómenos de colonización biótica y la meteorización son más rápidos en ellas.

A partir del contenido de sodio de los océanos se ha estimado que el volumen de rocas sedimentarias formadas por meteorización de las rocas ígneas alcanzaría un total de 3.7×10^8 km³. Esta cifra significa que los sedimentos distribuidos uniformemente en la superficie de la tierra formarían una capa de 745 m de grosor (Pettijohn¹⁰²). Si los cálculos se restringen a la plataforma continental esta cifra puede llegar a los 1400 m.

En general, la unión de las partículas de un sedimento fresco para formar una roca coherente se llama **diagénesis**. La diagénesis se refiere

re principalmente a las reacciones que ocurren dentro del sedimento entre un mineral y otro o entre uno o varios minerales y los fluidos intersticiales o flotantes (Pettijohn¹⁰²). Las reacciones diagenéticas se producen a temperatura y presión baja, a diferencia de las metamórficas que se producen a temperaturas y presiones más elevadas.

La diagénesis, en sentido amplio, es un tipo de metamorfismo primario que consiste en la aglomeración de fragmentos y su endurecimiento posterior, proceso que pueda ocurrir por compactación, cementación, recristalización y metasomatosis*. El endurecimiento de sedimento, se llama litificación. La litificación puede ser parcial o incompleta; puede producirse después de la sedimentación, ser simultáneo a ella o producirse después de la sedimentación (Pettijohn¹⁰²).

Un esquema simple del ciclo sedimentario, esto es, las transformaciones sucesivas que experimenta la roca madre hasta constituir una roca sedimentaria, puede verse en la Fig. 46.

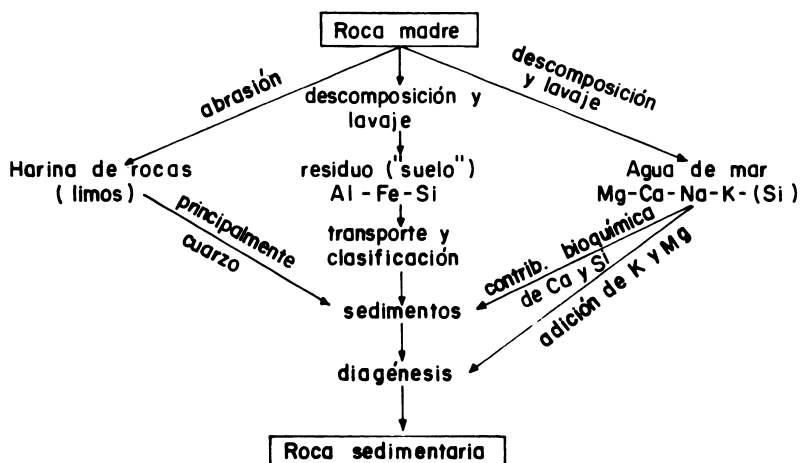


Fig. 46. El ciclo sedimentario (según esquemas de Pettijohn¹⁰²).

(*) Metasomatosis: transformación que experimentan las rocas en su composición, por efecto de soluciones saturadas o altamente mineralizadas; se produce un reemplazo químico sin cambio apreciable de volumen. El nuevo mineral en el sedimento puede tener una composición química parcialmente o totalmente diferente al o a los minerales originales.

Con frecuencia las rocas sedimentarias se clasifican según su génesis en a. clásticas o detríticas, b. de origen químico y c. de origen orgánico. En el Cuadro 16 puede verse el esquema de esta clasificación.

La palabra clástica proviene del griego *klastikos* que significa frágil quebradizo y se usa para designar estructuras en las que se evidencia su origen a partir de rocas preexistentes por fragmentación.

Rocas clásticas o detríticas

Se originan por transporte y sedimentación de fragmentos provenientes de la erosión mecánica de rocas ígneas y metamórficas. De acuerdo al tamaño de los fragmentos estas rocas se subdividen en cuatro subgrupos: psefitas, psamitas, aleuritas y pelitas.

PSEFITAS. Rocas constituidas por elementos gruesos, mayores de 2 mm de diámetro, apreciables a simple vista. En ellas se distinguen dos grupos: las incoherentes y las compactadas, diferenciables entre ellas por el carácter anguloso o redondeado de los fragmentos.

Los fragmentos incoherentes y angulosos incluyen terrones (más de 10 cm), cascajo, grava y otros. Los conglomerados angulosos se llaman brechas y los constituidos por fragmentos redondeados se denominan conglomerados o pudingas. Los cementos de las brechas y pudingas pueden ser silíceos, calcáreos, ferruginosos o arcillosos.

PSAMITAS. Son rocas formadas por fragmentos de 0.1 a 2 mm de diámetro, visibles a simple vista o con lupa. Como en las psefitas se distinguen psamitas incoherentes (arenas) y coherentes.

Las arenas pueden ser monogénicas o poligénicas, según los minerales que las forman. Estas últimas incluyen granos de naturaleza muy variada como mica, hornablenda, piroxenos, feldespatos y clorita. Una arena poligénica se nombrará de acuerdo al mineral predominante, esto es, arena clorítica o arena hornabléndica. Las arenas feldespáticas se llaman arcosas.

Las arenas cementadas constituyen las areniscas que pueden ser cuarcíferas, hornabléndicas, feldespáticas y otras. Según el cemento que une los granos, puede haber areniscas calizas (molasas), ferruginosas, arcillosas o cuarcitas si los granos están unidos por sílice.

ALEURITAS. Son rocas formadas por granos finos, de 0.1 a 0.01 mm de diámetro. Como sedimentos incoherentes se encuentra el limo y el loess. Entre las aleuritas coherentes se encuentran las llamadas limolitas cuando un cemento amarra las partículas.

PELITAS. Son rocas constituidas por fragmentos del tamaño de la arcilla (<0.002 mm diámetro); entre las incoherentes se incluyen las arcillas. Las arcillolitas y pizarras arcillosas son rocas endurecidas, con estructura hojosa o pizarrosa, por efectos de la presión a que han estado sometidas. No se trata de metamorfismo sino de diagénesis.

Las arcillolitas, cuyos gránulos están cementados por sílice, son muy duras.

Rocas orgánicas

Son productos de la actividad biológica de: 1) animales marinos que viven en colonias, 2) restos de animales o plantas cuyas partes duras se acumulan y 3) por la acción de microorganismos que actuaron sobre una masa orgánica (petróleo).

Entre las rocas de origen orgánica se distinguen:

SEDIMENTOS CALCAREOS ORGANICOS. Entre ellas se encuentran la caliza de foraminíferos, caliza de corales, caliza de conchas (lumaquelas) de moluscos cementadas y brechas de huesos, formadas por huesos y dientes de animales cementados.

SEDIMENTOS SILICICOS. Incluyen las radiolarita, de origen marino y muy duras, constituidas por esqueletos de radiolarios, así como el Kieselgur y el trípoli (diatomita) formados por caparazones microscópicos de las unicelulares diatomeas, generalmente pulverulenta y a veces compacta.

SEDIMENTOS BITUMINOSOS O CAUSTOBIOLITOS. Incluyen los carbones (turba, lignito, hulla y antracita), petróleo, asfalto o betún y resina fósil.

ROCAS DE ORIGEN QUIMICO

Son rocas formadas por precipitación de sales a partir de soluciones acuosas o por reacciones químicas que tienen lugar en la superficie de la corteza terrestre. Entre estas rocas se distinguen:

CALIZAS. El componente principal es el CaCO_3 , generalmente en forma de concreciones originadas por el depósito de aguas de infiltración, sin restos orgánicos. Frecuentemente son cristalinas y a menudo su origen puede ser mixto, es decir detrítico, orgánico o químico.

CALIZAS OOLITICAS. Están constituidas esencialmente por oolitos, con capas concéntricas dispuestas en forma esférica, compactadas, de calcita o aragonito.

MARGAS. Son arcillas que contienen caliza. Gran parte proviene de la consolidación de antiguos fangos. Cuando son bandeadas, con alternancia de capas claras y oscuras de pocos milímetros, su deposición fue estacional, como ocurre en algunos lagos glaciares (Cailleux²³).

DOLOMITA. Está constituida por carbonato de calcio o por mezcla de carbonato de calcio y magnesio, en cuyo caso se llaman calizas dolomíticas.

DOLOMIA. Son rocas formadas casi enteramente por carbonato de magnesio.

ROCAS FOSFATICAS. Son rocas formadas principalmente por fosfato de calcio, blandas, de color blanco, rojo, azulino de acuerdo a la presencia de óxidos. Los fosfatos sedimentarios provienen del apatito de las rocas eruptivas. Como fosforita se encuentra en las galerías de calizas.

SEDIMENTOS FERRUGINOSOS. Se considera que un sedimento es ferruginoso cuando el contenido de hierro se eleva sobre un 21% (Pettijohn¹⁰¹). Sobre la base de los minerales de hierro que contienen y los sedimentos de hierro se incluyen: a. los sulfuros (piritas), b. los carbonatos (siderita), c. silicatos (chamoisita, greenalita, glauconita y otros) y d. óxidos (limonita, hematita y magnetita). Existen, además, formas de hierro oolítico y pisolítico.

ROCAS ORIGINADAS POR EVAPORACION DE SOLUCIONES SALINAS O EVAPORITAS. Estos depósitos se forman por precipitación de sales en soluciones concentradas. Debido a que la concentración se produce por evaporación, los depósitos se llaman evaporitas. Las rocas más comunes son la halita (sal de roca), el yeso y la anhidrita.

HALITA. Formada esencialmente por cloruro de sodio.

YESO Y ANHIDRITA. Formados por CaSO_4 y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivamente. Cuando está constituida por grandes cristales laminares, se llama selenita.

SALES POTASICO-MAGNESICAS. Dentro de estas sales se encuentran la: Silvinita, formada principalmente por cloruro de potasio. Carnalita, formada por cloruro de potasio y magnesio ($\text{KCl}-\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Kieserita, formada por sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Kainita, formada por una mezcla de sulfatos de potasio y magnesio y cloruro de potasio ($\text{KCl}, \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$).

Langbeinita, sal formada por mezcla de sulfatos de potasio y magnesio.

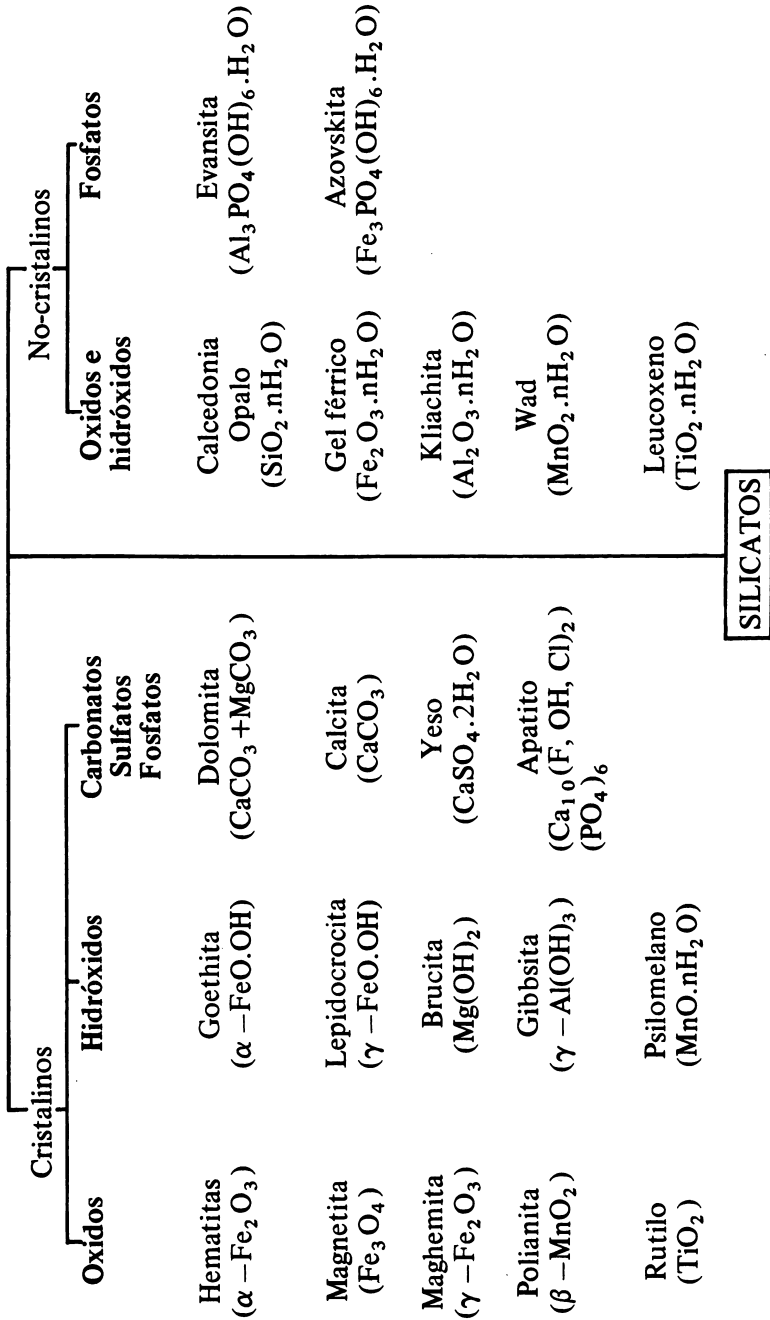
Bischofita, sal formada por cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

MINERALES CONSTITUTIVOS DEL SUELO

Los componentes inorgánicos están representados por un número limitado de especies que en su mayoría tiene estructura definida, aunque en algunas la estructura está vagamente determinada (minerales intermediarios y amorfos). La identificación cualitativa y cuantitativa de los minerales y el conocimiento de su estructura permiten explicar razonablemente las propiedades del suelo y su comportamiento.

Desde el punto de vista de su composición química se distinguen, dentro de los componentes inorgánicos, los óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos y silicatos, tanto cristalinos como no cristalinos. En el esquema siguiente puede verse algunos de estos componentes.

Componentes inorgánicos del suelo



CUADRO No. 16. Clasificación de las rocas sedimentarias según su origen.

	1) Pséfitas (> 2 mm)	Incoherentes: cascajo, grava y gravilla
	2) Psamitas (0.1-2 mm)	Coherentes: brechas y conglomeraos o pudingas (con cementos silíceos, calcáreos, ferruginosos y arcillosos).
a. Detríticas (o elásticas)	3) Aleuritas (0.01-0.1 mm)	Incoherentes: arenas monogénicas y poligénicas (las arenas feldespáticas se denominan arcosas).
	4) Pelitas (<0.002 mm)	Coherentes: areniscas monogénicas y poligénicas con diversos cementos (si es calizo son molasas y si es silíceo son cuarcitas). Incluyen los limos y loess.
b. Organógenas	1) Sedimentos calcáreos (a menudo mezclados con calizas químicas)	Arcillas, arcillolitas, pizarras arcillosas, arcillolitas con cemento silíceo. Caliza de foraminíferos Caliza de corales Schill o lumacaías de moluscos (creta) Brechas de huesos o dientes de animales.
	2) Sedimentos silíceos	Radiolarita y esquisto calizo. Principales componentes, radiolarios.
	3) Sedimentos bituminosos	Kieselgur o tripoli de diatomeas. Principalmente diatomeas. Cautobolitos: carbones, pizarras bituminosas, petróleo, asfalto, gas natural.
c. Químicas	1) Calizas. Principal componente CaCO ₃ cristalino, precipitado a partir de soluciones acuosas.	
	2) Caliza olíticas. Rocas formadas por olitos, en capas concéntricas.	
	3) Margas: calcitas arcillosas.	
	4) Dolomitas: principal componente CaMg(CO ₃). Si tienen mucha arcilla se llaman dolomíticas. Con MgCO ₃ dominante: dolomita .	
	5) Fosfatos. Fosfato metasomático y fosforita olítica.	
	6) Sedimentos ferruginosos: hematites parulas (limonita), hematites ferruginosos.	
	7) Rocas debidas a evaporación de soluciones salinas (evaporitas) a. Yeso y anhidrita (principales componentes (CaSO ₄ y CaSO ₄ ·2H ₂ O); con estructura laminar se llama selenita . b. Halita, sal gema (esencialmente NaCl). c. Sales potásico-magnésicas (silvinita: KCl; Carnalita: KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O; Kieserita: MgSO ₄ ·K ₂ SO ₄ ; Kaimita: KCl·MgSO ₄ ; Langbeinita: MgSO ₄ ·K ₂ SO ₄ ; Bischofita: MgCl ₂ ·6H ₂ O).	

Por su origen, los minerales del suelo pueden clasificarse en: primarios y secundarios:

MINERALES PRIMARIOS. Son minerales que no se alteraron químicamente después de su génesis; formados a temperatura elevada y heredados de las rocas ígneas y metamórficas a veces a través de un ciclo sedimentario.

MINERALES SECUNDARIOS. Son los que resultan de la descomposición de un mineral primario por reemplazo parcial de algunos de sus constituyentes (herencia) o por reprecipitación (neosíntesis) de los productos de meteorización en un orden nuevo, sin relación estructural con el mineral que les dio origen. Esta división no siempre es clara ya que algunos minerales secundarios desde un punto de vista geológico podrían considerarse primarios desde una perspectiva pedológica.

Dentro de los minerales primarios se considerarán esencialmente los silicatos, sean estos cristalinos o no cristalinos, y muy brevemente otros grupos como carbonatos, sulfatos y fosfatos.

Dentro de los minerales secundarios se estudiarán los minerales de arcilla incluyendo las especies cristalinas, paracristalinas y no cristalinas y los minerales acompañantes, esto es óxidos de hierro, aluminio, titanio y manganeso.

Minerales primarios

Minerales primarios son aquéllos que originalmente formaron parte de una roca ígnea o metamórfica y no experimentaron alteración química. Su proporción en el suelo varía de acuerdo al contenido original en el material parental, resistencia a la meteorización, intensidad de la meteorización, acción de agentes bióticos y otros.

Los minerales primarios constituyen gran parte de las fracciones gruesas del suelo (arena y limo). Mientras el contenido de arena (partículas entre 2 a 0.05 mm diámetro) muestra el resultado de la meteorización física y la sedimentación del material parental, el contenido de limo (partículas entre 0.05 y 0.002 mm diámetro) refleja el efecto de la meteorización química y física y sedimentación del mismo. La suma de los contenidos de arena y limo en un suelo determina groseramente su contenido de minerales primarios. Sin embargo, minerales primarios pueden también encontrarse en la fracción arcilla gruesa (partículas entre 2.0 y 0.2 μ de diámetro), especialmente en suelos poco meteorizados, como son aquellos derivados de harina glacial, proveniente de la trituración de rocas del lecho de un glacial en movimiento y los suelos jóvenes derivados de cenizas volcánicas. En la mayoría de los Andosoles chilenos, casi invariablemente se

presenta cuarzo, feldespatos y cristobalita en la arcilla gruesa (Besoain¹⁰).

A nivel mundial los principales minerales primarios del suelo son el cuarzo (SiO_2) y los feldespatos (XAlSi_3O_8) siendo X el catión básico. Estos mismos minerales son los dominantes en las rocas que constituyen la corteza terrestre. Otros minerales, como olivino, anfíboles y piroxenos, se encuentran en mucho menor proporción y se consideran como minerales accesorios.

Por efecto de la meteorización se acumulan los minerales de mayor resistencia, cuarzo, óxidos de hierro, aluminio y titanio. Puesto que la persistencia es también una función del tamaño, o sea, de la superficie específica, su contenido será mayor en las fracciones gruesas que en la arcilla.

SILICATOS

Los silicatos constituyen los minerales más importantes de los materiales parentales del suelo. Alrededor del 95% de la corteza terrestre y casi un 80% de los minerales de las rocas ígneas y metamórficas están constituidos por silicatos. Los feldespatos sólo constituyen un 60%. Su proporción en las rocas sedimentarias es considerablemente inferior.

En las rocas ígneas, los silicatos se forman a temperatura y presión elevadas, tienen estructuras densas y son generalmente anhidros. Un ejemplo se encuentra en los componentes del granito: cuarzo, feldespato, mica.

Los silicatos originados en las condiciones de formación de las rocas metamórficas tienen estructuras menos densas e incluyen generalmente en su estructura redes con grupos hidroxilos o agua, por ejemplo, la serpentina, el talco.

En las acciones sedimentarias, los procesos erosivos destruyen gran parte de los silicatos primarios de las rocas, originándose minerales diferentes, de neoformación, con estructuras de capas, a menudo con elevada cantidad de agua de constitución y absorción. Entre ellos se incluyen los minerales de la arcilla.

Los silicatos primarios pueden separarse en cristalinos y no cristalinos o vidrios. Estos últimos van a ser tratados con cierto detalle por su importancia en la formación de minerales amorfos y paracristalinos en los suelos derivados de materiales piroclásticos.

Silicatos cristalinos

CLASIFICACION DE LOS SILICATOS CRISTALINOS. Debido a lo complicado del grupo de los silicatos, los intentos de clasificarlos desde un punto de vista químico y petrográfico no dan resultado. Una sistemática química basada en fórmulas empíricas clasificaba los

silicatos del mismo modo que las sales de los isopoliácidos, suponiéndolos derivados de los ácidos monosilícicos y polisilícicos, con diferentes contenidos de agua. Las clasificaciones naturales, basadas en propiedades morfológicas y físicas, obtenidas por métodos mineralógico-petrográfico nunca concordaron con las químicas.

El mayor inconveniente para establecer una clasificación química de los silicatos fue el hecho de que se considerase al ácido ortosilícico (H_4SiO_4) como formador de sal, asignado al aluminio un papel opuesto al silicio como catión metálico. Con ello se ocultaba el hecho de que el aluminio puede desempeñar un rol semejante al silicio en la formación de muchas rocas (Robredo^{1 2 7}).

Gracias a los trabajos de Bragg^{2 0}, Machatschki^{7 6}, Schiebold^{1 3 1} y Goldschmidt^{5 5} se estableció una clasificación racional de los silicatos, aplicando el análisis estructural rontgenográfico, con lo que fue posible comprender tanto la gran homogeneidad como la heterogeneidad de este conjunto. La clasificación vigente se debe principalmente a Strunz^{1 4 4} y Bragg^{2 0}, y se basa en la afinidad estructural así como en relaciones genéticas y de isomorfismo.

Frente a las sales heteropolares típicas, el análisis estructural de los silicatos muestra dos diferencias fundamentales (Robredo^{1 2 7}):

- a. ausencia de aniones con estructura simple en oposición a los cationes. No existe en los cristales ningún ión metasilicato (SiO_3^{2-}) o ión ortosilicato (SiO_4^{4-}) análogo a los iones carbonato (CO_3^{2-}) y ortofosfato (PO_4^{3-}) respectivamente.
- b. El silicio, en los silicatos, se encuentra siempre rodeado por cuatro átomos de oxígeno coordinados tetraédricamente a él.

Si bien existen estructuras como el olivino $(Mg,Fe)_2SiO_4$ o el zircón $ZrSiO_4$, en las que se puede separar tetraedros aislados SiO_4 , estos "ortosilicatos" se distinguen de las sales de los ortoácidos verdaderos, como el ácido ortofosfórico, en que el componente catiónico se halla, respecto a los oxígenos, en una situación espacial semejante al silicio. No existe, en consecuencia, un catión elemental como en las sales, ni una fórmula $Mg_2(SiO_4)$ análoga a $Na_2(SO_4)$ (Robredo^{1 2 7}).

La unidad o motivo fundamental en la estructura de los silicatos es el grupo tetraédrico $(SiO_4)^{4-}$ (ver Fig. 48, 65), y las propiedades cristalóquímicas provienen de las características de esta unidad, así como los tipos de unión que induce.

El tetraedro de silicio está formado por un ión silicio situado en el centro de cuatro oxígenos dispuestos simétricamente en la dirección de las valencias del silicio. La unión de estos elementos es de naturaleza covalente-iónica, con predominio del carácter covalente, siendo

la distancia entre los oxígenos de 2.6Å y entre los oxígenos y silicio de 1.62Å.

En el tetraedro de silicio, la fuerza de enlace (valencia del Si dividida por el número de enlace) es de 4/4, igual a uno. Cálculos similares muestran que cada oxígeno satisface la mitad de sus requerimientos de valencia con el silicio al cual se une, y el excedente de carga puede satisfacerse sea con una fuente externa de cationes (K, Ca, Al u otros) o a partir de otro átomo de silicio perteneciente a un grupo tetraédrico adyacente.

CUADRO No. 17. Clasificación de los silicatos cristalinos.

Nesosilicatos ($\nu\eta\sigma\zeta$) = islas	Granate: $R_3^{2+}, R_2^{3+} (SiO_4)_3$
	Olivino: $(Mg, Fe)_2 (SiO_4)$
	Zircón: $ZrSiO_4$
Sorosilicatos ($\sigma\omega\rho\delta\zeta$) = grupos	Akermanita: $Ca_2MgSi_2O_7$
	Melilitas Gehlenita: $Ca_2Al(SiAl)_2O_7$
	Hemimorfita: $Zn_4(OH)_2 Si_2O_7 HOH$
Ciclosilicatos ($\kappa\nu\kappa\lambda\sigma\varsigma$) = anillos	Con anillos de 3 tetraedros: Benitoita: $BaTiSi_3O_9$
	Son anillos de 6 tetraedros: Berilo: $Be_3Al_3Si_6O_{18}$
Inosilicatos ($\iota\iota\zeta, \iota\nu\delta\zeta$) = cadenas	Piroxenos: $(SiO_3)_n^{2-}$
	Anfíboles: $(Si_4O_{11})_n^{6-}$
	Hormitas: paligorskita, sepiolita
Filosilicatos ($\varphi\nu\lambda\lambda\sigma\nu$) = hojas	Micas, talco y otros
Tectosilicatos ($T\epsilon\chi T\omicron\nu\epsilon\iota\alpha$) = redes	Cuarzo y las variedades polimorfas tridimita y cristobalita: $(SiO_2)_n$
	Feldespatos
	Feldespatoides
	Zeolitas

La disposición tetraédrica del silicio es coincidente con la que debiera presentar un enlace enteramente polar, ya que la relación de los radios del catión y el anión ($r_C/r_A = 0.42/1.40$) corresponde con la coordinación tetraédrica (0.225). Sin embargo, "de la resistencia a la destrucción que tiene el cuarzo, la presencia de éste en la configuración del 95% de los minerales de la corteza y sus propiedades físicas y químicas (insolubilidad en agua y ácidos, temperatura de fusión y dureza), se deduce que el tipo de enlace Si-O es casi totalmente covalente" (Font-Altaba^{4,8}).

Más detalles sobre la configuración del tetraedro de silicio y sus propiedades se dan al considerar los elementos estructurales esenciales de los filosilicatos.

Se acepta tanto desde un punto de vista estructural como químico, que los silicatos provienen de la polimerización del grupo tetraédrico $(SiO_4)^{4-}$, siendo su variedad una consecuencia de las posibilidades que estos tetraedros tienen para unirse consigo mismo y con otros grupos. Al aumentar el grado de polimerización se van formando unidades cada vez más complejas entre estos tetraedros (ver Cuadro 17 y Fig. 47).

Según la disposición de los grupos SiO_4 en las estructuras, se distinguen seis grupos fundamentales, que son los mismos establecidos por Bragg²⁰ y Strunz¹⁴⁴. Posteriormente se introdujeron algunas modificaciones, como la de Zoltai¹⁷⁴, las cuales no alteraron en forma substancial el esquema original de Strunz y Bragg.

NESOSILICATOS (del gr. nesos = islas). Constituidos por tetraedros independientes de SiO_4^{4-} ; no comparten vértices u oxígenos con tetraedros adyacentes, siendo la unión entre ellos a través de cationes divalentes. Ejemplos: olivino, granate, zircón. Tienen peso específico e índice de refracción elevado.

SOROSILICATOS (del gr. soros = grupos). Dos tetraedros comparten un átomo de oxígeno, formándose grupos $(Si_2O_7)^{6-}$ con una estructura de tetraedro doble. Un ejemplo lo constituye la akermanita, $Ca_2MgSi_2O_7$, en la que cada tetraedro tiene tres oxígenos activos y uno inerte.

CICLOSILICATOS (del gr. ciclos = anillos). Son silicatos con estructura de anillo cerrado, uniéndose tres, cuatro o seis tetraedros para formar los grupos $(Si_3O_9)^{6-}$, $(Si_4O_{12})^{8-}$ y $(Si_6O_{18})^{12-}$, benitoita, axinita, turmalina. En este grupo, que a veces se asimila a los sorosilicatos, dos oxígenos de cada tetraedro son activos y dos son inertes. Tienen dureza y peso específico elevado. Típicos representantes de este grupo son los minerales benitoita, berilo, turmalina y diopstasa.

INOSILICATOS (del gr. inos = cadena). En este grupo, los tetraedros de SiO_4 se unen entre sí en forma de cadenas simples o dobles. En las cadenas simples, dos oxígenos del tetraedro se unen lateralmente a otros tetraedros para formar la cadena; son oxígenos inertes,






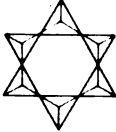

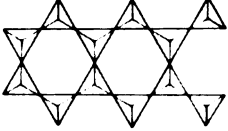
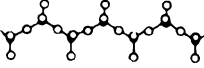
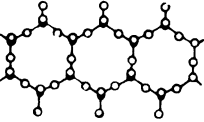
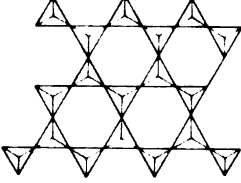
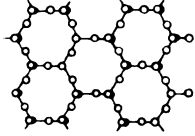
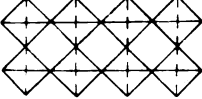
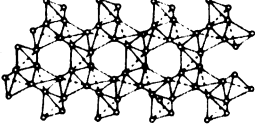
SILICATOS	Grupos Estructurales	REPRESENTACION DIAGRAMATICA DE LA ESTRUCTURA		Relacion O Si	Unidad Si:O y carga	Ejemplos
NEO-SILICATOS	Independientes			4 : 1	$(Si_3O_9)^{4-}$	Olivino
SORO-SILICATOS	Dobles			2	$(Si_2O_7)^{6-}$	Akermanita
CICLO-SILICATOS	Anillos			3	$(Si_3O_9)^{6-}$ $(Si_6O_{18})^{12-}$	Bertrita Berlio
INO-SILICATOS	Cadenas simples Cadenas dobles	 	 	1 : 1 1 : 4	$(SiO_3)_n^{2-}$ $(Si_4O_{11})_n^{6-}$	Piroxenos Anfiboles
FILO-SILICATOS	Hojas			5 : 2	$(Si_4O_{10})_n^{4-}$	Micas
TECTO-SILICATOS	Redes tridimensionales			2 : 1	$(SiO_2)_n^0$	Cuarzo

Fig. 47. Clasificación estructural de los silicatos cristalinos. scanned by Google

en tanto que los restantes son activos. Las cadenas dobles se forman por unión de dos cadenas simples. Las cadenas simples y dobles son características de los piroxenos y anfíboles, siendo su formulación $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$ y $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$ respectivamente.

Los inosilicatos tienen peso específico, índice de refracción y birrefringencia más bajos que los nesosilicatos.

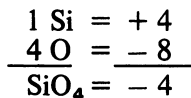
FILOSILICATOS (del gr. filós = hoja). Estos silicatos se forman por polimerización en dos direcciones uniendo tres vértices de cada tetraedro con los vértices de los vecinos. Se forma de este modo una capa plana de anillos hexagonales de tetraedros, cuya unidad estructural es $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4-}$. Estas capas pueden unirse entre sí mediante cationes (Al, Mg, Fe) formando enlaces muy fuertes y originando estructuras características. La distribución interna origina una secuencia en estratos, por lo que su aspecto y exfoliación son decididamente laminares. Las fuerzas de unión dentro de las capas son mucho más fuertes que aquellas entre ellas, por lo que los filosilicatos tienen clivaje intenso en el plano paralelo a las láminas. Dentro de los filosilicatos se incluyen minerales tan importantes como las micas y los minerales de arcilla de suelos. En general son blandos y de peso específico bajo.

TECTOSILICATOS (del gr. tectos = trama, red). Los tetraedros se unen entre sí compartiendo todos sus vértices y originando el grupo estructural $(\text{SiO}_2)_n^0$, de modo que ningún oxígeno es activo: cada ión oxígeno pertenece a dos tetraedros. Algunos tectosilicatos, por ejemplo feldespatos, pueden tener valencias libres, originada por sustitución isomórfica de Si por Al en algunos tetraedros.

Los tectosilicatos tienen peso específico, índices de refracción y birrefringencia bajos. Cuarzo y sus polimorfos (cristobalita y tridimita), feldespatos, feldespatoides y zeolitas forman parte de los tectosilicatos.

NESOSILICATOS

Los nesosilicatos están formados por tetraedros independientes $(\text{SiO}_4)^{4-}$ que se unen entre sí mediante cationes. La unidad estructural básica se muestra en la Fig. 48, cuya formulación y valencia es la siguiente:



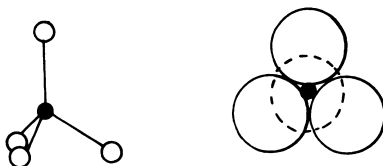


Fig. 48. Unidad estructural básica de los nesosilicatos. A la izquierda el tetraedro de silicio-oxígeno $(\text{SiO}_4)^{4-}$. A la derecha, átomos de oxígeno en agrupamiento compacto, mostrando la cavidad tetraédrica.

La unidad SiO_4 puede considerarse como una unidad aniónica con carga -4 .

GRUPO DEL OLIVINO. $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$. La estructura espacial del olivino puede verse en la Fig. 49 y en proyección en la Fig. 50.

La estructura del olivino la estudió Bragg²⁰. Es aproximadamente un agrupamiento hexagonal compacto de átomos de oxígeno en el que el Si se encuentra en coordinación tetraédrica, formando unidades independientes (SiO_4) mientras que los iones Fe^{2+} o Mg^{2+} están coordinados octaédricamente con los oxígenos a través de enlaces polares. Como los oxígenos coordinados al Fe o Mg reciben sólo 1/3 de unidad de valencia de estos, cada uno debe unirse a tres cationes divalentes y a un Si para satisfacer su carga -2 .

Cuando dos planos de oxígeno se colocan uno sobre otro en agrupamiento compacto, encierran tanto la cavidad tetraédrica que contiene los átomos de silicio, como la octaédrica que acomoda el ión Fe^{2+} o Mg . Los átomos de Si, Mg o Fe se encuentran a ambos lados de los planos de oxígeno y la estructura, en conjunto, está firmemente unida.

Como las cuatro cargas negativas del grupo $(\text{SiO}_4)^{4-}$ están balanceadas por dos cationes divalentes, se originan series isomórficas de composición variable cuyos límites son la forsterita $(\text{Mg}_2 \text{SiO}_4)$ y la fayalita $(\text{Fe}_2 \text{SiO}_4)$. De ahí que el olivino pueda considerarse como una mezcla isomorfa entre ambos términos y como representa una expresión general, su formulación química requiere poner entre paréntesis el Fe y el Mg.

El olivino es un mineral típico de rocas eruptivas, que cristaliza a partir de magmas básicos en las primeras etapas de cristalización. De estructura rómbica, constituye masas verdosas que van desde el verde aceituna al parduzco, según sea la proporción de hierro que contengan.

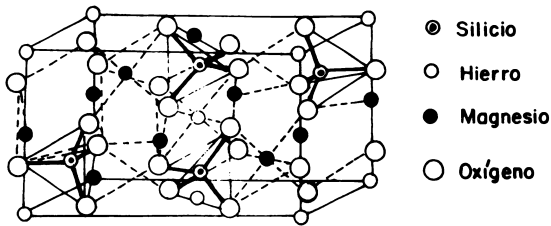


Fig. 49. Estructura espacial del olivino. Los oxígenos de los tetraedros de Si coordinan octaédricamente con cationes Fe y Mg.

Algunos miembros del grupo olivino se encuentran en algunas rocas metamórficas, como pizarras cristalinas, y tienen altos contenidos de calcio y magnesio, pero son más abundantes en las rocas ígneas oscuras (gabros, basaltos y lavas básicas). Se encontró olivino (tortierita) en meteoritos y rocas lunares, incluyendo algunos granos con transformación marginal a clinopiroxeno (Lunar Examination Team⁷⁵, Wood¹⁶⁹).

La estructura del olivino es compacta y fuerte. Sin embargo, la elevada razón de cationes divalentes a silicio, del orden 2:1, estimula el ataque químico a las superficies externas, ya que en esta posición los cationes no se encuentran protegidos por los tetraedros de silicio. El hierro ferroso pasa a hierro férrico y el magnesio tiende a coordinarse con grupos OH. El primer producto de meteorización es, con frecuencia, una mezcla de óxido de hierro y serpentina (mineral 1:1, trioctaédrico). Esta reactividad de la superficie del olivino tiende a que éste desaparezca rápidamente bajo condiciones de meteorización ácida. Goldich⁵⁴ y Pettijohn¹⁰¹ consideran al olivino como el mineral más susceptible a la meteorización en sus escalas de persistencia, dentro de los minerales pesados. Jackson⁶⁸ asigna al olivino un índice de meteorización 3, en su escala de 13 grupos, precedido sólo por el grupo del yeso y la calcita. Antofilita, actinolita y talco pueden ser productos de neoformación de la alteración del olivino.

Como se verá al tratar la meteorización, se presenta una coincidencia importante entre la serie de estabilidad de los minerales de Goldich⁵⁴ y la serie de cristalización de los minerales del magma de Bowen¹⁷ un hecho que indica que la persistencia y el orden de cristalización están íntimamente unidos.

GRUPO DEL GRANATE. Los granates son nesosilicatos de fórmula $R_2^{2+} \cdot R_3^{3+} (\text{SiO}_4)_3$ que pueden acomodar en su estructura cationes trivalentes R^{3+} en coordinación seis (Fe, Al, Cr) y divalentes R^{2+} en coordinación ocho (Ca, Mg, Fe y Mn).

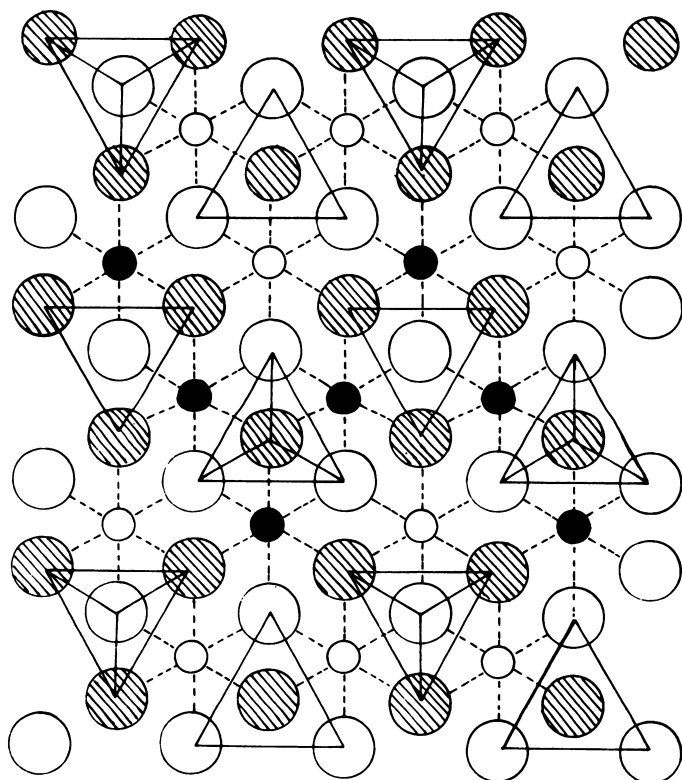


Fig. 50. Estructura del olivino $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$. Los iones Si están situados en el centro de los tetraedros que tienen todos sus lados dibujados. Los iones sombreados son oxígenos que forman un situado en posición Δ respecto al primero. Los iones Mg, Fe, representados por pequeños círculos, están en posición octaédrica (según Dekeyser y Hoebeke³⁹).

La estructura, que puede admitir iones OH, es bastante complicada y está constituida por tetraedros de silicio y octaedros de aluminio con los vértices unidos entre sí por calcio en coordinación 8. Cada átomo de oxígeno se une a uno de silicio, un ión trivalente y a dos cationes divalentes, de modo que el oxígeno recibe una valencia del Si, 1/2 del Al y 1/4 de cada ión divalente. Por eso, los oxígenos están menos compactados que en el caso de los olivinos, pero la estructura es aún bastante firme.

El grupo del granate cristaliza en el sistema cúbico o regular, con fases romboédricas, rombododecaédricas y otras. Petrográficamente son muy importantes, e incluyen variedades o constituye isomorfos como la almandina, melanita y piropo. Se encuentran tanto en rocas ígneas como metamórficas. Químicamente, se distingue el grupo de los granates no-cálcicos (alamandina y piropo) y el de los granates cálcicos (grossularita y andradita).

Como en el caso de los olivinos, la ruptura física es difícil, por lo que la meteorización debe iniciarse en las caras externas. El granate es más resistente que el olivino a la alteración; Pettijohn¹⁰² lo sitúa con índice 4 en el orden de persistencia de 22 minerales pesados. Esta mayor resistencia del granate se debe a que el Al^{3+} y el Fe^{3+} octaédricos, reaccionan más lentamente que el Mg^{2+} y el Fe^{2+} y a que los primeros comprenden el 40% de los cationes metálicos. Los términos más ricos en Ca se meteorizan más rápidamente que los miembros ferromagnésicos y aluminomagnésicos.

Bajo condiciones de meteorización ácida hay evidencia de que los granates desaparecen en un tiempo geológicamente corto. Los productos de alteración pueden originar talco, serpentinas y cloritas.

ZIRCON: $ZrSiO_4$. El zircón es un nesosilicato en el cual la carga negativa del grupo SiO_4 está satisfecha por un átomo cuadrivalente de zirconio. Estructuralmente, dos tetraedros de silicio se unen a un ión zirconio, de modo que éste se encuentra rodeado por ocho oxígenos, cuatro situados a una distancia de 2.05 Å y los otros cuatro a 2.4 Å (ver Fig. 51). El ión zirconio (Zr^{4+}) con un radio iónico de 0.80 Å y una razón de radio catión/oxígeno de 0.57, se encuentra en el límite de coordinación octaédrica (0.414), pero es demasiado pequeño para tener una coordinación ocho típica (0.732), por lo que puede acomodarse a ambas. Su elevada valencia (+4) crea un intenso campo eléctrico que le permite atraer fuertemente los oxígenos. Cada ión Zr^{4+} proporciona 1/2 valencia a los oxígenos coordinados, de manera que estos deben estar unidos a dos zirconios y un silicio para satisfacer su carga.

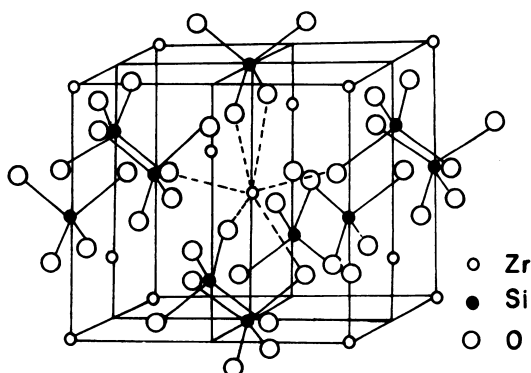


Fig. 51. Estructura del zircón. Las líneas de punto indican que el ión Zr está en coordinación octaédrica con oxígenos de los tetraedros SiO_4 . El ión Zr se encuentra en el límite de la coordinación 8, pero no alcanza a adoptarla por razón de tamaño.

El zircón cristaliza en la holoedria tetragonal, en forma de cristales prismáticos bipiramidados, de color amarillento o rojo vivo, transparente. Las constantes reticulares son $a = 6.58\text{\AA}$, $c = 5.93\text{\AA}$, Grupo espacial 14/amd. Las variedades nobles se llaman jacintos.

El clivaje es pobre y la susceptibilidad a la descomposición muy baja. La gran resistencia a la meteorización de las caras externas se debe parcialmente a la baja razón atómica ($\text{Zr/Si} = 1/1$), pero en especial al hecho de que el zirconio no es ni fuertemente ácido ni fuertemente básico. Su susceptibilidad al ataque por soluciones ácidas es mínima, aunque no a las condiciones alcalinas en las que puede ser atacado, desprendiendo tetraedros de sílice que aparecen en solución como silicatos solubles.

El zircón es un componente accesorio común de rocas magmáticas y metamórficas en las que se presenta en forma de granos microscópicos.

Se considera el zircón como el más resistente de los minerales. Jackson^{6,8} le asigna el índice de meteorización 13, en asociación con la ilmenita, el rutilo y el leucoxeno. Las cualidades de resistencia e inmovilidad del zircón en el perfil de algunos suelos, determinaron que se use como un mineral índice en la evaluación de su desarrollo por análisis mineralógico. Sin embargo, Marshall^{7,9} cita ejemplos de zircons con evidencias de alteración química en cenizas volcánicas de las Indias Orientales Holandesas y Mitchell^{8,9} señala pérdidas de

zirconio elevadas (20-50%) en suelos graníticos de Australia. Este mismo autor considera posible que el zirconio en rocas ígneas básicas puede encontrarse en minerales ferromagnesianos meteorizados. Algunos suelos lateríticos exhiben granos de zircón corroídos; se presume que la corrosión puede haber ocurrido en las primeras etapas de formación de las lateritas, cuando la reacción es aún fuertemente alcalina (Marshall⁷⁹).

Otros nesosilicatos están en el grupo de la epidota, conjunto que responde a la fórmula general $(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Ca}_2$; componentes comunes de rocas metamórficas, y de algunas calizas. Algunos autores incluyen la epidota dentro de los sorosilicatos.

SOROSILICATOS

La estructura de los sorosilicatos consiste en una polimerización de dos tetraedros de sílice con una unión única Si-O-Si, de modo que se forman grupos de composición $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Cada tetraedro tiene tres oxígenos activos y uno inerte. La formulación y valencia de este grupo es la siguiente:

$$\begin{array}{r} 2 \text{ Si} = + 8 \\ 7 \text{ O} = -14 \\ \hline \text{Si}_2\text{O}_7 = -6 \end{array}$$

Un esquema de la estructura del grupo $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ puede verse en la Fig. 52. Estos grupos discretos se unen a otros poliedros mediante átomos diferentes del silicio, saturando las valencias no compensadas con cationes en estados de coordinación seis y ocho. Debido a que los iones aluminio pueden reemplazar parcialmente el silicio en los tetraedros la fórmula general para los sorosilicatos es: $(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$.

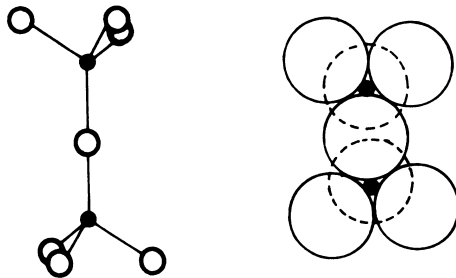


Fig. 52. Estructura de un sorosilicato. A la izquierda, dos tetraedros unidos por un vértice forman la unidad $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. A la derecha, los átomos de oxígeno en empaquetamiento compacto.

En general los sorosilicatos son poco conocidos y su importancia en las rocas es restringida, excepto la melilita, común en algunas rocas ígneas básicas, particularmente basaltos. Su fórmula es compleja y se la representa por $(Ca, Na)_2 (Al, Mg) (Si, Al)_2 O_7$. Cristaliza en el sistema tetragonal.

Otros sorosilicatos son la hemimorfita $Zn_4 Si_2 O_7 (OH)_2 H_2 O$, llamada antiguamente calamina, y la bertrandita $Be_4 Si_2 O_7 (OH)_2$.

CICLOSILICATOS

Estos silicatos se caracterizan por presentar estructuras en forma de anillos, constituidos por tres o más tetraedros de silicio, como se ve en la Fig. 53.

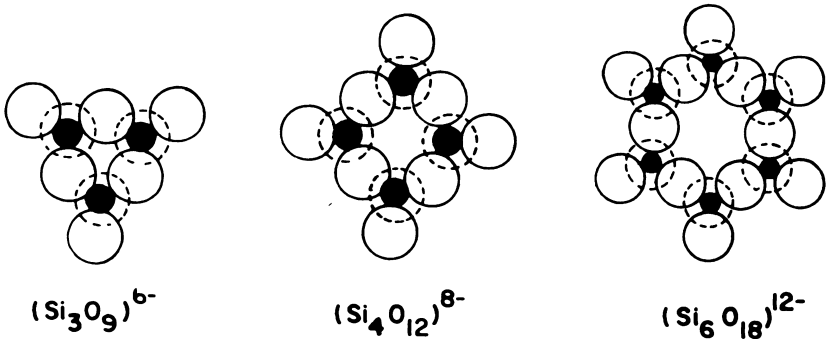


Fig. 53. Estructura de los ciclosilicatos formando anillos de tres, cuatro y seis tetraedros de silicio-oxígeno.

Hay dos grupos de minerales importantes dentro de los ciclosilicatos: el de la turmalina y el del berilo.

GRUPO DE LA TURMALINA: se le asigna una fórmula general de $(Si_6O_{27}B_3)(OH, F)_4XY.Y_8$, representando X los cationes grandes e Y los medianos.

La turmalina es un mineral de fórmula y estructura compleja. Se le señala la fórmula de $(Na, Ca)(Li, Al)_3(Fe, Mn, Al)_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})$. Su estructura se basa en unidades aisladas de anillos formados por seis tetraedros de silicio que se superponen en dirección vertical, de manera que forman columnas con ejes senarios. Estos anillos se unen entre sí, lateral y verticalmente mediante átomos de Al, Mg y Fe en coordinación octaédrica y de B en coordinación equilátera.

Mineral característico de contacto de origen neumatolítico, es accesorio de pegmatitas y granitos. Cristaliza en la hemiedria hemimórfica del sistema hexagonal, formando cristales prismáticos terminados en pirámides trigonales. De diversos colores, rojo (rubelita), verdosa (turmalina noble) y rosada (siberita). Las variedades negras son ricas en hierro. Dureza 7; peso específico 3-3.25; fractura concoidal.

Las turmalinas contienen una elevada cantidad de boro, alrededor de 10% en forma de B_2O_3 , y esta es, probablemente, la única fuente de boro del suelo.

Si bien la estructura es muy compleja, también es muy estable. Pettijohn^{1 02} le asigna el orden 2 precedido por minerales tan resistentes como rutilo y zircon. Es probable que la meteorización más efectiva sea paralela a las columnas de la turmalina, las cuales están unidas por puentes de Al-O, Mg-O relativamente inertes, por lo que el clivaje es mucho menos pronunciado que en los piroxenos.

GRUPO DE BERILO. $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. El berilo es un ciclosilicato formado por anillos con seis tetraedros, superpuestos en la dirección del eje c, formando una columna hexagonal. Los anillos y las columnas se unen entre sí mediante cationes Al^{3+} , en posición octaédrica, y iones Be^{2+} en coordinación tetraédrica. Un esquema estructural del berilo puede verse en la Fig. 54.

El berilo cristaliza en el sistema hexagonal, en forma de prismas o columnas que pueden adquirir gran tamaño. De diferentes coloraciones, se distinguen las variedades verde (esmeralda), verde azulada (agua marina) e incoloro amarillento a verdoso (berilo) que constituyen gemas. Dureza 7.5-8; peso específico 2.6-2.8; fractura concoidal.

El berilo se encuentra preferentemente en asociación con pegmatitas y granitos, pero también con gneis y calizas. En algunas formaciones es evidente su origen hidrotermal, como sucede en los yacimientos de esmeraldas de Colombia. En algunas variedades de berilo se encuentra cierta concentración de rubidio y cesio, especialmente en pegmatitas y en las cavidades microlíticas de los granitos, sin conocerse la causa de esta acumulación. El berilo contiene entre 11.5 y 13.5% de BeO .

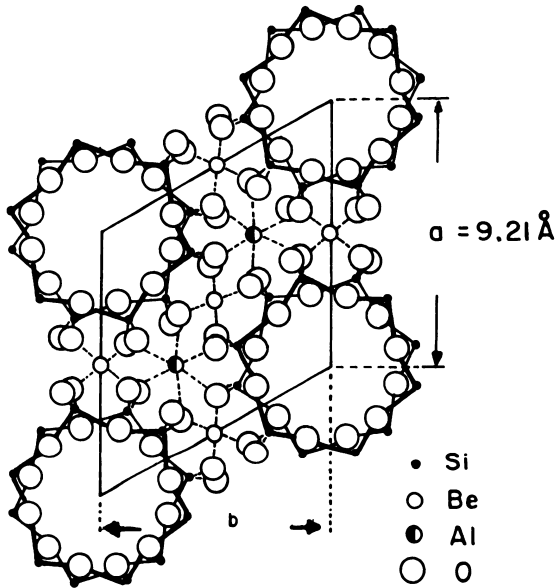


Fig. 54. Estructura del Berilo $\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{Al}_2\text{Be}_3$ (según Bradley y West¹⁹).

Aunque no son esenciales, la composición química del berilo incluye pequeñas cantidades de álcalis que se alojan en los espacios vacíos de la estructura hexagonal.

En la opinión de Rankama y Sahama¹¹³, durante los procesos de la meteorización y formación de los sedimentos, “el berilio sigue los pasos del aluminio concentrándose junto con este metal, en arcillas, bauxitas, depósitos marinos recientes y otros sedimentos hidrolizados”.

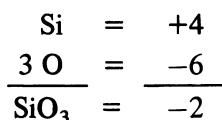
Desde un punto de vista biogeoquímico, el berilio se concentra en algunas plantas; las cenizas de trigo pueden contener hasta 2% de berilio. (Rankama y Sahama¹¹³).

INOSILICATOS

Los inosilicatos constituyen un grupo muy importante ya que incluye los piroxenos y anfíboles, componentes oscuros predominantes en las rocas ígneas. Aunque su composición química es variable, sus estructuras están estrechamente relacionadas.

Los inosilicatos pueden constituir estructuras con cadenas simples (píroxenos) o dobles (anfíboles), como se muestra en las Figs. 55 y 57. Las cadenas se orientan en forma paralela al eje *c*, uniéndose entre ellas mediante cationes; sus planos son perpendiculares al (010). Esta estructura explica la diferencia de exfoliación entre píroxenos y anfíboles, según las caras de prisma vertical, cuyas líneas de cruce forman ángulos distintos en ambos grupos, debido a la anchura de las cadenas, siendo este ángulo 87° en los píroxenos y 124° en los anfíboles (Font-Altaba^{4,8}).

GRUPO DE LOS PIROXENOS. En la Fig. 55 puede verse en (a) y (b) una cadena piroxénica. Se observa que dos oxígenos de cada tetraedro se unen a dos silicios, quedando sus valencias satisfechas, el resto de los oxígenos tiene valencias no saturadas, que les permite unirse a cationes. La formulación de la unidad piroxénica, $(\text{SiO}_3)^{2-}$ es simple:



La composición química puede representarse por la fórmula general $\text{R}^{2+}\text{SiO}_3$, pero el tipo y grado de sustitución complica esta fórmula, ya que el catión R^{2+} (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+ y Li^+) puede ser reemplazado por Al^{3+} y Fe^{3+} . Además, iones Al^{3+} pueden sustituir el Si de los tetraedros en proporción 1:3. Los píroxenos, como cadenas de extensión infinita, se escriben como $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$.

De acuerdo a la singonía de cristalización, los píroxenos se clasifican en monoclinicos y rómbicos, como puede verse en el Cuadro 18. Dentro de los más importantes píroxenos monoclinicos se tienen minerales como la augita y diópsido; entre los rómbicos se encuentra la instatita, hiperstena y broncita.

La augita (Ca , Mg , Ti , Fe^{2+} , Al)(Si , Al) $_2\text{O}_6$ está constituida por cristales columnares cortos, frecuentemente maclados, formando masas granudas y compactas. Según el contenido de hierro, el color varía desde el verde oscuro a negro. Es un mineral fundamental en las rocas magmáticas intrusivas y efusivas, especialmente en los términos más básicos. Muy abundante en las rocas y regolita lunar.

Los parámetros cristalográficos de la red de augita son:

$a = 9.71 \text{ \AA}$ $b = 8.89 \text{ \AA}$ $c = 5.24 \text{ \AA}$ $\beta = 74^\circ 10'$ y el grupo espacial $\text{C}_2^6 \text{H} - \text{C}2/c$.

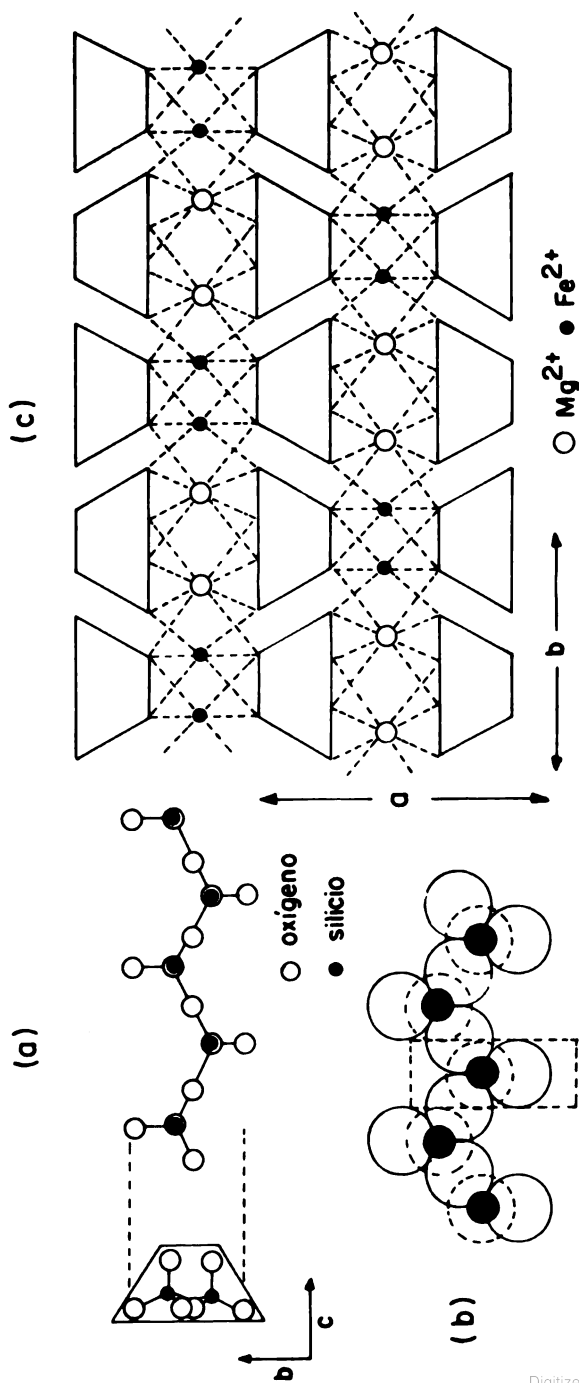


Fig. 55. Estructura de los piroxenos. (a): cadena de tetraedros, plano, elevación y visto de lado, asimilado a un trapecio. (b): cadena piroxénica mostrando la celda unitaria $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$. (c): unión de las cadenas piroxénicas por cationes metálicos.

Otras propiedades son: peso específico 3.3 – 3.5; dureza 6 y fractura concoidal. El diagrama de difracción de rayos X se ve en la Fig. 56(a).

El diópsido, ($\text{Si}_2\text{O}_6\text{CaMg}$) está formado por cristales columnares de base cuadrangular. Muy similar a la estructura de la enstatita, excepto en la posición no simétrica de las cadenas y la simetría monoclinica. Las cadenas adyacentes se unen mediante cationes Ca, coordinado con ocho átomos de oxígeno, y Mg, coordinado con seis oxígenos. Según el contenido de hierro, el color varía desde verdoso claro a masas verde-oliva a negruzcas. Las variedades más ricas en hierro constituyen la llamada dialaga. El diópsido se encuentra como componentes de rocas intrusivas y filonianas, así como mineral de contacto de rocas calcáreas. Ordinariamente forma una serie isomórfica con la hedenbergita, $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$.

Los parámetros cristalográficos de la red del diópsido son:

$a = 9.761\text{Å}$ $b = 8.926\text{Å}$ $c = 5.258\text{Å}$ $\beta = 105^\circ 79'$ y el grupo espacial es el $C2/c$.

Otras propiedades del diópsido son dureza 6 a 7; peso específico 3.3; exfoliación perfecta. El diagrama de rayos X se ve en la Fig. 56(b).

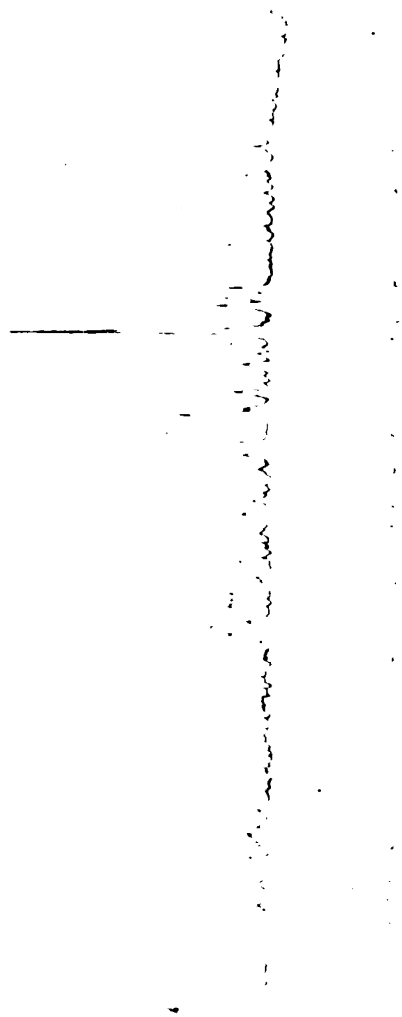
CUADRO No. 18. Principales representantes del grupo de los piroxenos.

Monoclínicos (Ferromagnésicos, calcicos y sódicos)		Rómbicos (Ferromagnésicos)	
Clinoenstatita	: $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Enstatita	: $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$
Clinohiperstena*	: $(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Hiperstena	: $(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$
Diópsido	: $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Broncita	: $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$ con 5 a 13% de $\text{Fe}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$
Augita**	: $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})\text{Si}_2\text{O}_6$		
Jadeita	: $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$		
Espodumeno	: $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$		
Pigeonita	: $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$		

(*) La clinohiperstena monoclinica no se presenta en las rocas terrestres sino que es un componente característico de los meteoritos.

(**) La augita tiene parte del Si de los tetraedros substituido por Al; de ahí que una correcta formulación de la augita debería ser: $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$.





(c)

Fig. 56. Diagramas de difracción de rayos X (polvo al azar) de algunos inosilicatos. (a): augita (Risør, Noruega), (b): diópsido (Near Hull, Quebec, Canadá) y (c): hornblenda (Faraday TWP, Ontario, USA). Radiación K_{α} -Cu; 2θ en grados.

Los piroxenos rómbicos u ortopiroxenos forman una serie isomórfica entre los extremos MgSiO_3 y FeSiO_3 . Los miembros más importantes son la enstatita e hiperstena.

La enstatita constituye cristales columnares rómbicos, prismáticos o tabulares o agregados de color blanco, amarillo o pardo verdoso. La hiperstena, de hábitos cristalinos semejantes, se presenta en forma de masas granudas, pardoverdosas con reflejos metálicos debidos a la inclusión de dialaga.

Los parámetros cristalográficos de estos minerales son:

enstatita: $a = 18.22\text{Å}$ $b = 8.829\text{Å}$ $c = 5.192\text{Å}$ $\beta = -$ grupo espacial P_{BCA}

hiperstena: $a = 18.20\text{Å}$ $b = 8.86\text{Å}$ $c = 5.20\text{Å}$ $\beta = -$ grupo espacial $\text{V}_\text{H}^{15} - \text{P}_{\text{BCA}}$

La enstatita e hiperstena constituyen los términos magnésicos y ferro-magnésicos respectivamente de la serie isomórfica de los piroxenos rómbicos no alumínicos; los términos intermediarios se llaman broncitas. Son componentes fundamentales de las rocas eruptivas ultrabásicas y accesorios de las rocas básicas; se encuentran también en las rocas metamórficas de contacto y meteoritos (Fiorentini y Montrasio⁴⁵).

Algunas propiedades físicas de estos piroxenos son: dureza 5 a 6; peso específico 3.1 (enstatita) y 3.5 (hiperstena); exfoliación neta según (210).

En general los piroxenos son comunes en las rocas intermediarias y básicas. En condiciones de meteorización húmeda su persistencia en los suelos es precaria, ya que la disposición de las cadenas de sílice unidas entre sí por cationes metálicos incrementa la ruptura paralela a las mismas. La meteorización química y física se produce con tendencia al progreso paralelo al eje c , en el sentido de la longitud de las cadenas. Los miembros más ricos en elementos alcalinos, alcalinotérreos o hierro ferroso parecen ser más susceptibles a la meteorización. Jackson⁶⁸ otorga a los piroxenos el índice de meteorización 3, similar al olivino y precedido sólo por el yeso y la calcita.

Desde el punto de vista de la nutrición de las plantas los piroxenos constituyen una fuente de elementos indispensables, especialmente Ca y Mg .

GRUPO DE LOS ANFIBOLES en la Fig. 57 puede verse una unidad de anfíbol. Se observa que, a diferencia de los piroxenos, la cadena doble anfibólica comparte dos y tres oxígenos de tetraedros sucesivos en forma alternada (Fig. 57b), concibiéndose como formada por la unión de dos cadenas piroxénicas que comparten oxígenos alternos. Estas cadenas, como en los piroxenos, se unen a otros poliedros catiónicos mediante compartimiento de oxígenos libres.

Como puede verse en la Fig. 57b, la formulación del grupo anfibólico según su celda unitaria es $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$, ya que el balance de sus cargas es:

$$\begin{array}{r} 4 \text{ Si} = + 16 \\ 11 \text{ O} = - 22 \\ \hline \text{Si}_4\text{O}_{11} = - 6 \end{array}$$

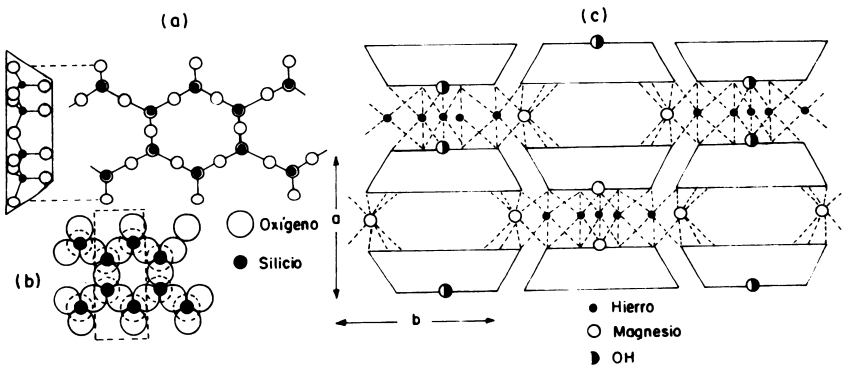


Fig. 57. Estructura de los anfíboles. En (a): cadena doble anfibólica, plano y vista de lado, asimilada a un trapecio, (b): cadena anfibólica mostrando la celda unitaria $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$; (c): unión de las cadenas a través de cationes metálicos.

En esta Figura se nota que los átomos de silicio alternos tienen tres oxígenos compartidos y uno libre (cada oxígeno compartido es 1/2 oxígeno), mientras que el silicio siguiente en la cadena tiene dos oxígenos compartidos y dos libres. De este modo dos átomos de silicio están rodeados por 5 y 1/2 átomos de oxígeno, originando el grupo estructural $(\text{Si}_2\text{O}_{5.5})$ ó, como habitualmente se formula, $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$.

La estructura de los anfíboles incluye la existencia de algunos oxígenos no unidos por silicio, sino coordinados a cationes metálicos. Las reglas de Pauling⁹⁹ imponen que este oxígeno exista sólo en forma de OH. Una expresión general para el grupo anfíbol está dada por la fórmula: $(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}\text{X}_2\text{Y}_5(\text{OH}, \text{F})_2$, en la que $\text{Y} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Mn}$ y $\text{X} = \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}$.

Al igual que los piroxenos, los anfíboles cristalizan en las singonías monoclinicas y rómbicas, originando las series de anfíboles monoclinicos y rómbicos (ver Cuadro 19).

CUADRO No. 19. Principales componentes del grupo de los anfíboles.

Monoclinicos	Rómbicos
Tremolita: $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}$	Antofilita: $(\text{OH})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}$
Actinolita: $(\text{OH})_2\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}$	Antolita: $(\text{OH})_2\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}$
Hornblenda: $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}$	
Glaucofana: $(\text{OH})_2\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$	
Ribeckita: $(\text{OH})_2\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}$	

Actinolita y Tremolita. Son variedades del anfíbol **actinota**, que se presenta en las pizarras cristalinas y en las calizas metamórficas, gneiss esquistos, serpentinas y granitos. La tremolita es de color verdoso o blanco y se presenta en forma de agregados radiados; la actinolita, que incluye una considerable proporción de hierro en su estructura, tiene color verde. Una variedad de alteración de la actinota es el **amianto** o **asbesto**, también llamado **cuero de montaña**, se

presenta en forma de fibras nacaradas, susceptibles de tejerse, siendo muy mal conductor de la electricidad y calor. Algunos amiantos proceden de los crisotilos. Tiene dureza 5 a 6; peso específico 3 a 3.3 y fractura subconcoidal.

Hornblenda se presenta en forma de cristales columnares o masas hojosas de color verde oscuro (hornblenda común) o parda negruzca (hornblenda basáltica) con brillo vítreo. Se asocia a muchos minerales formando parte de diversas rocas ígneas (basalto, granito, tobas volcánicas) y metamórficas (gneiss y anfibolitas). La hornblenda tiene dureza 5 - 6; peso específico 2 - 3.4; fractura subconcoidal. Los parámetros cristalográficos de la red son los siguientes:

$a = 9.88\text{Å}$ $b = 18.02\text{Å}$ $c = 5.33\text{Å}$ $\beta = 105^\circ 30'$ y el grupo espacial es $C_2^3h - C2/M$

El diagrama de difracción de rayos X se ve en la Fig. 56 (c).

Desde un punto de vista químico es imposible diferenciar los piroxenos de los anfíboles, más aún si se considera que el aluminio puede reemplazar isomórficamente al silicio, hecho que ocurre en la hornblenda y que la asemeja a la augita.

Al igual que los piroxenos, los anfíboles son muy susceptibles a la meteorización y están situados con un índice 3 en la escala de meteorización de Jackson^{6 8}.

En las fracciones gruesas de la arcilla de andosoles, con frecuencia en suelos muy jóvenes o que hayan estado sometidos a contaminación de cenizas frescas, se encuentran pequeñas cantidades de anfíboles por difracción de rayos X; los piroxenos, sin embargo, prácticamente no se detectan en estos suelos, a pesar que las cenizas parentales (intermediarias y básicas) los contienen. Aparentemente, los piroxenos son más susceptibles que los anfíboles a la meteorización (Besoain y González^{1 3}).

Anfíboles y piroxenos se alteran rápidamente en regiones húmedas y el grado de meteorización puede ser indicativo del tiempo e intensidad de la meteorización del suelo. Algunos petrógrafos consideran que los piroxenos, y particularmente la augita, se meteorizan más rápidamente que los anfíboles (como la hornblenda), aunque rangos de composición tan amplios como los que existen entre esos componentes pueden introducir alguna modificación a este punto de vista. Pareciera que el factor determinante en la alteración fuese la razón de los metales divalentes al silicio, la cual es 1:1 en el grupo piroxeno y 7:8 en los anfíboles. La hornblenda basáltica, con una elevada proporción de aluminio y hierro férrico, es más resistente que la hornblenda común, bajo condiciones ácidas.

Si se atiende a la estructura, los inosilicatos muestran tendencia a fracturarse en dos direcciones paralelas a la dirección de la cadena. Tales planos de debilidad estructural del cristal facilitan la adsorción de moléculas de agua entre los cationes que unen las cadenas, de manera que los cationes se solubilizan y la ruptura procede rápidamente.

FILOSILICATOS

Los filosilicatos, minerales de capa o minerales de arcilla, se encuentran abundantemente representados en todos los sedimentos y rocas sedimentarias, en los depósitos hidrotermales y en la mayoría de los suelos. Son los minerales más abundantes de las rocas sedimentarias y comprenden, probablemente, alrededor del 40% de los minerales de estas rocas. Weaver y Pollard¹⁶⁵ indican que más de la mitad de los minerales de arcilla de la corteza terrestre son illitas, seguidos en orden de abundancia relativa por la montmorilonita y minerales de capas mixtas de illita-montmorilonita, clorita y minerales de capas mixtas de clorita-montmorilonita, caolinita y septecloritas, attapulgita y sepiolita.

Existen filosilicatos primarios y secundarios. Los primeros se originan bajo las condiciones requeridas para la formación de las rocas ígneas o metamórficas, como algunas micas, cloritas, talco y otros; los segundos, por meteorización o transformación de minerales primarios o secundarios en las condiciones de alteración que existen en la superficie de la tierra. No siempre es posible establecer una clara diferencia de su origen. Las arcillas de suelos son, en gran parte, especies secundarias.

Los filosilicatos, que incluyen numerosas especies, tienen como característica sobresaliente el presentar una estructura organizada principalmente con base en hojas de tetraedros de sílice (SiO_4) y de octaedros de alúmina (AlO_6) o $\text{Al}(\text{OH})_6$. En la mayoría de los filosilicatos, la disposición de los tetraedros es tal que forman una trama hexagonal o, más precisamente, pseudo-hexagonal. Muchas veces, por substitución isomórfica, los tetraedros pueden ser de aluminio (AlO_4), así como los octaedros pueden ser magnésicos, ferrosos o incluir otros metales. Todos los filosilicatos son hidratados.

Por un propósito didáctico, los filosilicatos primarios y los secundarios, esto es, los minerales de arcilla de suelos, se tratarán separadamente. Sin embargo, debido a que los elementos de estructura son los mismos para todos los filosilicatos, estos se estudiarán en conjunto.

DISPOSICION DE LOS IONES OXIGENO EN LOS FILOSILICATOS

Los filosilicatos están constituidos esencialmente por redes de iones oxígeno, hidroxilos y cationes metálicos. Una consecuencia de las diferencias de tamaño entre los aniones, más grandes, y los cationes, más pequeños, es que estos últimos deben ocupar las cavidades dejadas por la agrupación de aniones. Dependiendo de cómo se unan se formarán unidades estructurales características.

En los filosilicatos existen dos distribuciones posibles aplicables, una a los iones oxígeno-hidroxilos e hidroxilos, y otra sólo a los oxígenos. Para ello debe admitirse la idealización de considerar que tanto el ión oxígeno como los hidroxilos constituyen esferas rígidas no deformables.

Los oxígenos-hidroxilos se disponen en líneas paralelas de manera que tres de ellos forman un triángulo equilátero. Tal ordenamiento, como se ve en la Fig. 58, constituye un agrupamiento compacto de esferas en contacto y se aplica tanto a los planos compactos de oxígeno-hidroxilo como a los hidroxilos de los filosilicatos. (Ver Fig. 70).

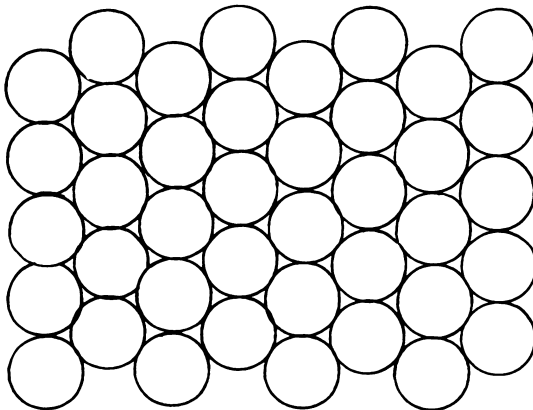


Fig. 58. Plano de esferas dispuestas en empaquetamiento compacto en un filosilicato, aplicable a oxígenos e hidroxilos.

El segundo agrupamiento aplicable sólo a los iones oxígeno se logra, geoméricamente, retirando desde un plano compacto una esfera de cada dos en hileras alternadas. Se obtienen así cavidades limitadas por seis esferas cuyos centros al unirse forman un hexágono regular y por ello se llama “plano hexagonal de oxígenos”, como se ve en la Fig. 59.

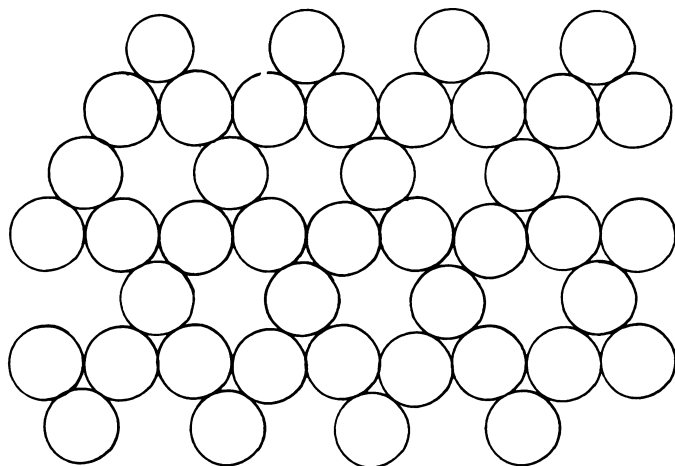


Fig. 59. Plano de esferas dispuestas en una disposición hexagonal en un filosilicato, aplicable sólo a los oxígenos.

La superposición de estos planos permite que los elementos de dos de ellos (planos compacto-hexagonal y plano compacto-compacto) puedan formar elementos de cuatro o seis esferas cuyos centros son vértices de tetraedros u octaedros respectivamente. El radio de la esfera máxima que puede colocarse en el espacio disponible dejado por los átomos en agrupación tetraédrica es de $r = 0.225R$ y el de la agrupación octaédrica es $r = 0.414R$, siendo R el radio del anión. Y puesto que la esfera de referencia corresponde a iones oxígeno ($r = 1.40\text{Å}$), el espacio tetraédrico permite alojar un catión de un radio próximo a 0.315Å y el espacio octaédrico a un catión de radio próximo a 0.579Å , que se aproximan a los radios del silicio (0.39Å) y del aluminio (0.55Å) respectivamente.

Al superponer dos planos compactos de tal manera que tres esferas en disposición equilátera del plano superior cubran tres del plano inferior, estando los vértices de ambos triángulos en posiciones opuestas, se obtienen octaedros (Fig. 60, b). Al superponer dos pla-

nos iónicos, uno hexagonal (oxígenos) y otro compacto (oxígeno-hidroxiolos o hidroxilos), de modo que el centro de la cavidad dejada por tres esferas basales, quede cubierto por una esfera del plano superior, se obtienen tetraedros (Fig. 60, a).

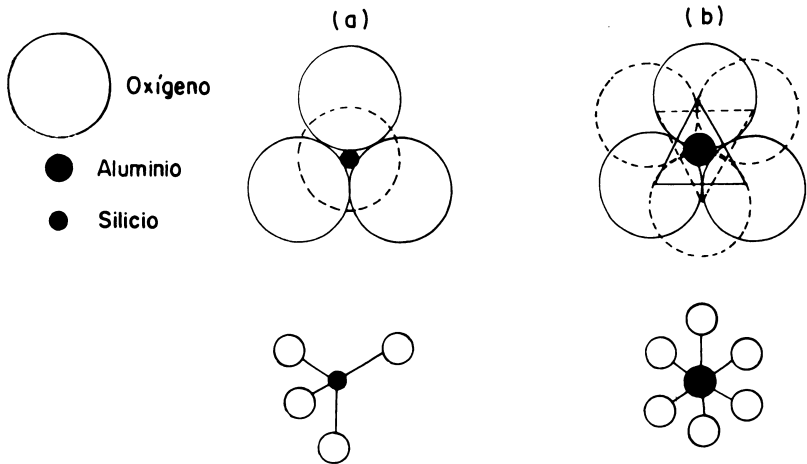


Fig. 60. Constitución de tetraedros y octaedros en los filosilicatos. En (a) se observa un tetraedro. Los tres círculos inferiores (lentos), pertenecen a un plano hexagonal; el círculo superior (punteado), corresponde a un oxígeno del plano compacto. En (b) se observa un octaedro. Los tres círculos superiores (lentos) pertenecen a un plano compacto superior y los tres inferiores (punteados) al plano compacto inferior. En el centro del tetraedro y octaedro se observan cationes silicio y aluminio respectivamente.

La estructura de los filosilicatos se forma, en consecuencia, por apilamiento de planos hexagonales y compactos. Los grupos principales de los filosilicatos se caracterizan por tener un número constante de dichos planos.

Hubo cierta confusión en la nomenclatura de los elementos constitutivos de los filosilicatos. Recientemente, la A.I.P.E.A (1966-67) recomendó una terminología específica para describir la estructura cristalina de los minerales evitando las ambigüedades o confusiones que implica el uso indiscriminado de términos tales como "plano", "hoja" o "capa". De acuerdo a ello, estos términos son:

Plano de átomos: una distribución plana de un grosor atómico. Por ejemplo el plano basal de átomos de oxígeno en una hoja tetraédrica.

Hoja de átomos: una distribución plana de un grosor mayor que un átomo y compuesta de uno o más niveles de poliedros de coordinación unidos. Una hoja es más gruesa que un plano y más delgada que una capa. Por ejemplo una hoja tetraédrica, una hoja octaédrica.

Capa: es una combinación de hojas, en una relación 1:1 o 2:1.

Entrecapa: materiales situados entre las capas incluyendo cationes, cationes hidratados, moléculas orgánicas y grupos u hojas de hidróxidos.

Red (específicamente una red de puntos en el espacio): un entramado tridimensional de líneas que conectan los puntos que representan los centros de los elementos estructurales (átomos o iones) en el cristal.

ELEMENTOS DE ESTRUCTURA FUNDAMENTALES: OCTAEDROS Y TETRAEDROS

OCTAEDROS Y HOJAS OCTAEDRICAS

Se dice que una esfera se encuentra en posición octaédrica cuando es tangente a otras seis esferas dispuestas en forma de un octaedro regular. En los minerales de arcilla, los octaedros están constituidos principalmente de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y oxígenos.

El octaedro incluye un ión (aluminio, magnesio y otros) situado en el centro de seis oxígenos (o hidroxilos) dispuestos según los orbitales híbridos octaédricos. Cada oxígeno tiene dos o tres enlaces de fuerza con los cationes octaédricos (para el Al y Mg respectivamente) y un enlace simple con el Si o el hidrógeno. Estos enlaces están en la dirección de los orbitales híbridos sp_3 . Una representación espacial del octaedro se ve en la Fig. 61 (a) con una esfera central (Al, Mg y otros) coordinada con seis esferas que representan los átomos de oxígeno. En la Fig. 61 (b) se representa el mismo octaedro descansando sobre una de sus caras, con tres esferas en el plano superior y tres en el inferior. Las tríadas de oxígenos o hidroxilos del plano inferior están rotadas 60° respecto a la tríada superior, en torno al eje normal al plano de la hoja.

El espacio dejado por los 6 oxígenos en contacto alrededor del catión octaédrico tiene un radio de 0.578\AA y puesto que el radio del Al es de 0.55\AA puede alojarse perfectamente en ese hueco sin causar mayor distorsión. Sin embargo, un ión Mg^{2+} con un radio de 0.65\AA produce una considerable separación de los oxígenos. Es evidente que un octaedro de Fe^{2+} , cuyo radio es de 0.76\AA , estará fuertemente distorsionado.

Los octaedros se unen entre sí compartiendo aristas. En la Fig. 62 se observa cómo estos octaedros de Al-(o Mg, o Fe)-O-OH comparten oxígenos con octaedros vecinos y forman una hoja que se llama, en general, hoja octaédrica. Los átomos de oxígeno y los grupos hidroxilo-

lo se agrupan en planos paralelos situándose los cationes entre esos planos. La proyección del octaedro (Fig. 62a) muestra que los oxígenos o hidroxilos constituyen una forma de agrupamiento hexagonal casi cerrado.

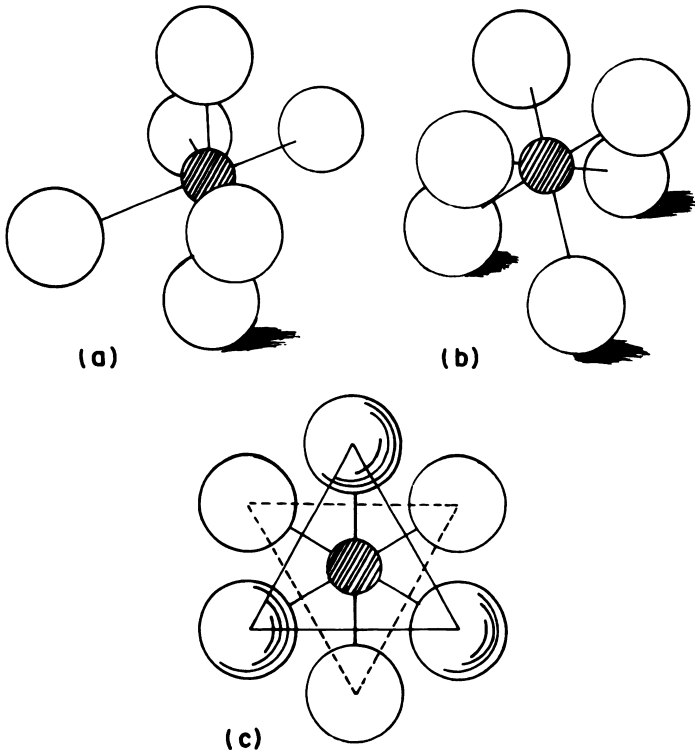


Fig. 61. El octaedro de aluminio. En (a): esfera sombreada en posición octaédrica. Los iones oxígeno se han separado, pero estos iones son tangentes. En (b): el mismo octaedro que en (a), descansando sobre una de sus caras. En (c): proyección sobre el plano A del octaedro dibujado en (b). Las líneas llenas y líneas de puntos forman triángulos equiláteros uniendo esferas situadas en el mismo plano (según Dekeyser y Hoebecke⁴⁰).

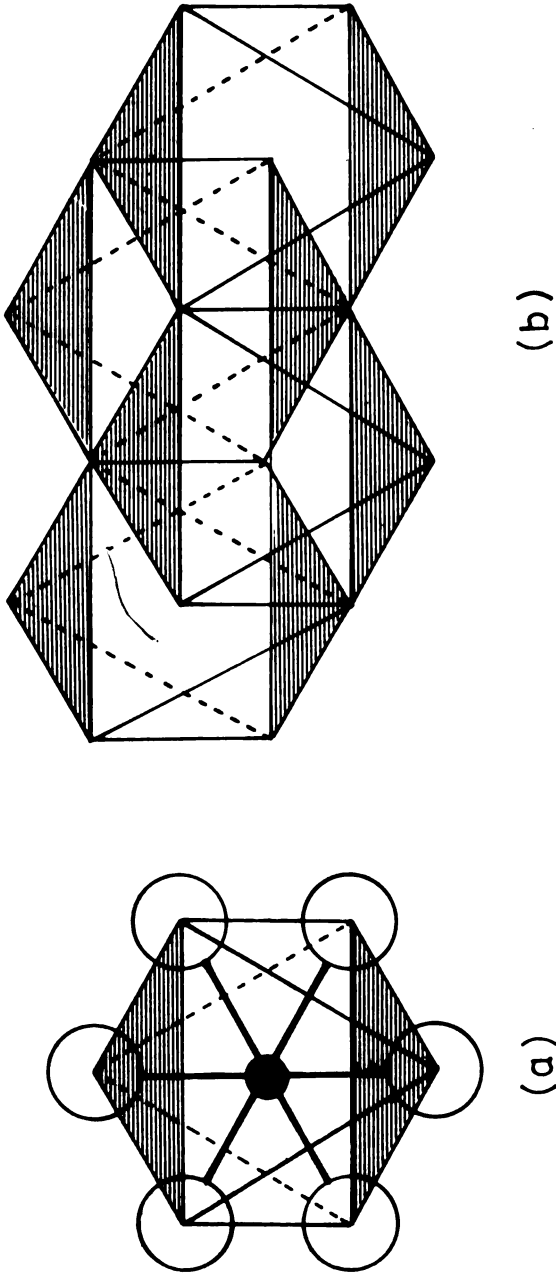


Fig. 62. En (a): proyección del octaedro sobre el plano de la hoja. En (b): diagrama en perspectiva de octaedros unidos por una arista común.

El grosor de la unidad octaédrica ideal es de alrededor de 5\AA . La distancia O-O es de 2.60\AA y la distancia OH-OH es de 2.94\AA , pero ella varía según se trate de estructuras dioctaédricas o trioctaédricas o si las aristas están no compartidas.

La unidad octaédrica es de estructura análoga a la gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$ cuando el catión octaédrico es Al, o a la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ si el catión es Mg; de ahí que, por extensión, frecuentemente se les designe como hojas de gibbsita o brucita.

La gibbsita o hidrargilita y la brucita son estructuras importantes en la constitución de los minerales de arcilla, ya que la hoja octaédrica puede asimilarse a cualquiera de ellas. En las Figs. 63 y 64 puede verse la disposición octaédrica de las hojas hidroxiladas con el catión Al o Mg en coordinación octaédrica. En ambas estructuras los hidroxilos se encuentran en agrupamiento compacto, pero entre ellas existen algunas diferencias fundamentales. Mientras en la gibbsita sólo $2/3$ de las posiciones catiónicas disponibles están ocupadas por el ión Al, en la estructura de la brucita todas las posiciones están ocupadas por el ión Mg. Las primeras se llaman *dioctaédricas* y las segundas *trioctaédricas*. Se trata de una consecuencia de las reglas de Pauling ya que los enlaces de valencia asociados a los iones Al tienen la fuerza de $1/2$ (tres dividido por seis), en tanto que los enlaces asociados al Mg tienen una fuerza de sólo $1/3$ (dos dividido por seis). Por lo tanto cada OH puede unirse a dos aluminios en la gibbsita y a tres magnesios en la brucita. La estructura de esta última se muestra en la Fig. 64.

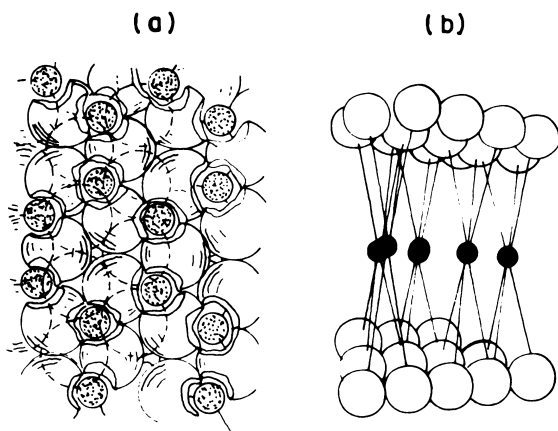


Fig. 63. Estructura de la gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Las esferas negras son átomos de Al. (a) En proyección sobre plano ab; (b) en perspectiva con eje c exagerado.

Recientes desarrollos en la cristalografía de los minerales de arcilla destacan la importancia de la hoja octaédrica en la determinación de la estructura resultante. Hay consenso actual de que la hoja octaédrica y su red de enlaces controla, en gran medida, las uniones de los grupos SiO_4 y su geometría de articulación con la red octaédrica. Como lo indican Radoslovich y Norrish¹⁰⁹, la hoja octaédrica constituye el elemento estructural determinante, o al menos con un status igual al de la hoja tetraédrica en la estructura de los minerales de arcilla, contrastando con el rol secundario que se le asignó originalmente.

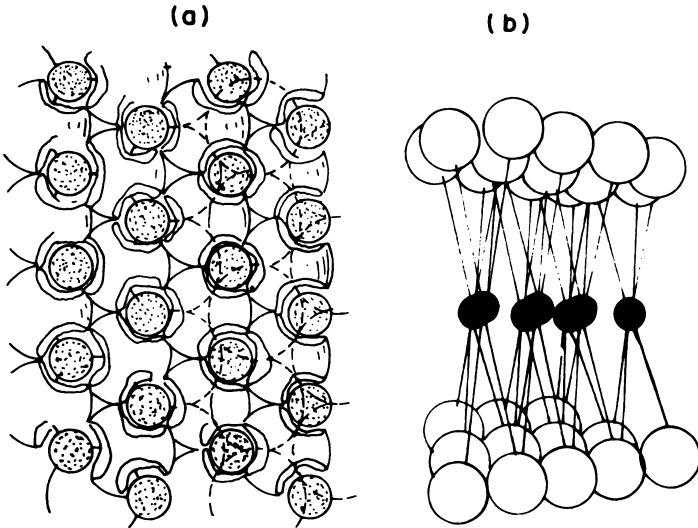


Fig. 64. Estructura de la brucita. Las grandes esferas son iones OH, las pequeñas, iones magnesio. En (a) puede verse una proyección en corte; en (b) una representación en perspectiva, con la dirección del eje *c* exagerada.

TETRAEDRO DE SILICE Y HOJA TETRAEDRICA

En todos los filosilicatos la otra unidad de estructura fundamental es el tetraedro de sílice, constituido por un ión silicio situado en el centro de cuatro oxígenos colocados simétricamente en forma de un tetraedro regular. Tal unidad química se designa como $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Tres de los cuatro oxígenos de cada tetraedro se comparten con tres tetraedros vecinos, de modo que constituyen una hoja (Fig. 65 a). La proyección del tetraedro sobre el plano de la hoja se muestra en la Fig. 65 (b). Puede verse que la hoja tetraédrica tiene simetría hexagonal observándose en ella los anillos de seis oxígenos.

Puesto que el ión Si es tetravalente y tiene cuatro oxígenos divalentes situados en los vértices de un tetraedro formado a su alrededor, cada oxígeno recibe una valencia del silicio, de modo que cada uno debe adquirir otra unidad de carga positiva desde alguna fuente externa. En efecto, como ya se explicó, los requerimientos de valencia pueden ser satisfechos por cationes externos, tal como K, Ca, Al y otra, o a partir de otro silicio de un grupo tetraédrico adyacente idéntico. Es esto último lo que ocurre en las hojas de sílice, llamadas también **hojas tetraédricas**.

Las hojas tetraédricas consisten en agrupaciones de tetraedros regulares unidos a través de los vértices basales, para formar una red hexagonal. Todos los oxígenos apicales, están orientados en la misma dirección, sea arriba o abajo, y las bases se sitúan en un mismo plano. En la Fig. 66 se muestra una hoja de sílice como se presenta en los minerales de arcilla.

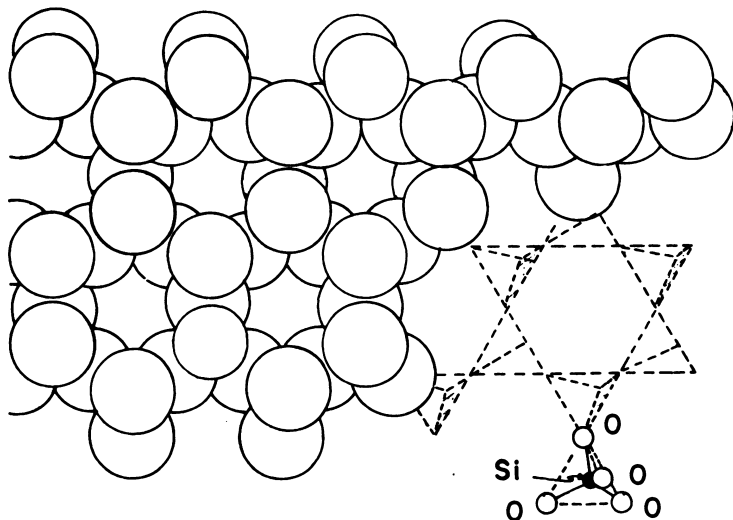


Fig. 65. Parte de una capa infinita de tetraedros en los filosilicatos, tal como se presenta en el talco y otros minerales de estructura laminar (según Pauling⁹⁹).

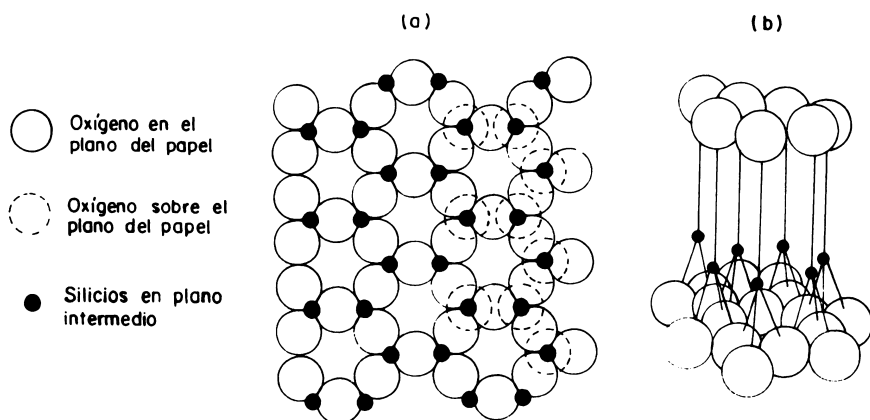


Fig. 66. (a): capa de átomos de Si-O en una distribución hexagonal con todos los Si al mismo lado de la hoja, típica de los minerales de arcilla. La hoja se representa por $(\text{Si}_2\text{O}_3)^{2+}$ o por $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ según no se considere o se considere el oxígeno apical del tetraedro. (b): hoja de tetraedros en perspectiva, con la distancia c exagerada.

Cada oxígeno, unido a dos iones silicio, recibe una valencia de cada uno y satisface así su carga. Este tipo de unión permite la extensión de las estructuras de los minerales de arcilla en el espacio en una forma análoga a lo que ocurre con el carbono, en la química orgánica. El ángulo Si-O-Si en los filosilicatos tiene casi 140° . Consideraciones teóricas sugieren que los máximos de densidad electrónica están dispuestos según la configuración de los respectivos orbitales híbridos sp_3 y que el enlace Si-O tiene un elevado porcentaje de covalencia. El enlace simple Si-O tiene una longitud de 1.62\AA . El silicio puede ser reemplazado isomórficamente por aluminio, en cuyo caso la distancia Al-O del tetraedro es de 1.77\AA . La distancia entre los oxígenos del tetraedro tiene, casi invariablemente, un valor de 2.55\AA de arista, siendo el espacio disponible para el catión tetraédrico de 0.32\AA de radio y el grosor de la unidad no distorsionada de 4.65\AA . Puesto que el átomo de Si tiene 0.39\AA de radio, es evidente que los átomos de oxígeno que rodean el catión no están en contacto sino algo desplazados. Al ser substituido el Si por Al, el espacio

interno se modifica en forma considerable, con lo que la estabilidad del tetraedro disminuye.

Los tetraedros de sílice forman una red hexagonal de composición $(\text{Si}_2\text{O}_3)_n^{2-}$ cuando no se considera el oxígeno apical, como se ve en la Fig. 66. Si se considera este oxígeno, entonces la composición de la red es $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$. Esta distinción se hace ya que los oxígenos que satisfacen la cuarta valencia del Si forman un segundo plano de composición $(\text{O}_2)_n^{4-}$, algo menos compacto que el primero. Esta segunda "unidad" se presenta normalmente incluida en un plano común de oxígenos e hidroxilos en agrupamiento compacto, formada por los oxígenos apicales de los tetraedros de sílice y los grupos OH pertenecientes a los octaedros. La unidad $(\text{Si}_2\text{O}_3)_n^{2+}$ puede adoptar dos formas. En una, la más frecuente, todos los átomos de silicio se sitúan al mismo lado del plano de oxígenos, es decir, sobre o bajo ese plano, como ocurre en las kanditas, esmectitas o cloritas. En la otra, los átomos de silicio se sitúan alternadamente a ambos lados del plano de oxígeno, en forma de bandas. Esta última disposición se presenta en los minerales fibrosos attapulgita (paligorskita)—sepiolita, hecho que estructuralmente las emparenta con los anfíboles. Una disposición de tal naturaleza obliga a la hoja octaédrica, sea esta gibbsítica o brucítica, a situarse de la misma manera, en líneas de correspondencia, razón por la cual la estructura de cadena de la sepiolita-attapulgita es porosa.

Existen numerosos antecedentes, derivados en especial del análisis estructural de las micas, que indican que la hoja tetraédrica juega un papel más bien secundario en la determinación del eje b de los silicatos de capa y no tiene la importancia decisiva que se le había atribuido (Radoslovich¹⁰⁸). Las dimensiones de las celdas de las micas, por ejemplo, están fuertemente controladas por sus hojas octaédricas y los cationes de entrecapas. Se sabe, además, que la hoja tetraédrica está sometida a fuertes distorsiones, lo que las aparta del modelo geométrico ideal, y en general que es de mayor dimensión que la hoja octaédrica.

PLANO COMUN DE OXIGENOS E HIDROXILOS. UNION DE LAS HOJAS TETRAEDRICAS Y OCTAEDRICAS

Los oxígenos apicales de los tetraedros SiO_4 constituyen, junto a hidroxilos octaédricos, el plano común de O-OH en agrupamiento compacto al cual se hizo referencia (ver Figs. 58, 69). Los oxígenos apicales de la hoja octaédrica actúan como puentes de unión entre tetraedros y octaedros, permitiendo una verdadera fusión entre ellos y los hidroxilos, lo que amarra fuertemente ambas unidades. Una hoja de sílice continua satisface otra de brucita o gibbsita, ya que la cuarta valencia del silicio puede ser neutralizada por un oxígeno perteneciente a un octaedro de alúmina o magnesia. Por este mecanis-

mo las hojas pueden unirse fuertemente entre sí, fusión que puede ocurrir una vez, como en el caso de las kanditas, o dos veces en el caso de los minerales 2:1 (García Vicente⁵²). En la Fig. 67, (a) se presenta una proyección de la hoja de tetraedros de sílice, compartiendo tres oxígenos basales, con un oxígeno apical sobre el plano que delimitan. En la Fig. 67 (b) puede verse la disposición en agrupación compacta de los oxígenos en una estructura octaédrica (omitiéndose la representación del ión OH). En este esquema, la separación de los átomos de oxígeno (señalados por II) no difiere mayormente de la de los oxígenos de la Fig. 67 (a) (también señalados por II). Al superponer la hoja tetraédrica (Fig. 67 (a)) de forma tal que los oxígenos señalados por II sean comunes, se forma una capa compuesta, como aquella que se ve en la Fig. 67 (c) y que corresponde a la estructura de caolinita.

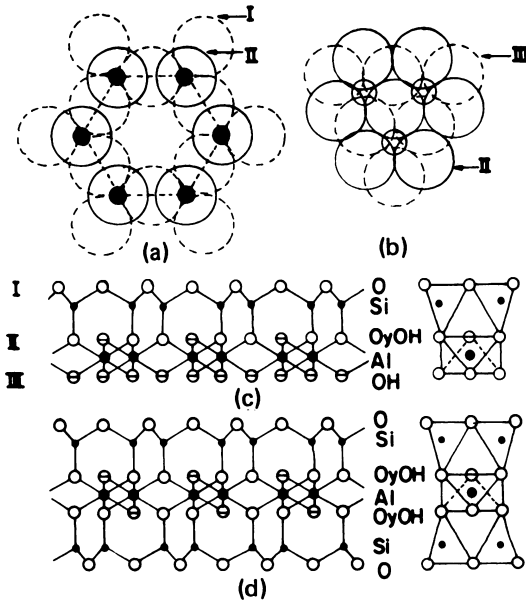


Fig. 67. Formación de capas compuestas de (Si-Al-O) o (Si-Mg-O).

Los grupos OH octaédricos que ocupan vértices no compartidos se sitúan en el centro de los anillos hexagonales dejados por los oxígenos basales de los tetraedros de sílice (Fig. 67, a) y así se produce la red 1:1. Al repetir este proceso en el otro lado de la hoja octaédrica, se obtiene una red de tipo 2:1, como se muestra en la Fig. 67 d).

CRITERIOS CRISTALOGRAFICOS DE LOS FILOSILICATOS

Los cristales son distribuciones periódicas de una unidad representativa, un grupo de átomos o moléculas, a intervalos regulares en el espacio. Esta unidad representativa es la que conduce a la definición de la **red elemental** o **celda unitaria**, que es el volumen más pequeño que puede exhibir todas las características del cristal, siendo la fórmula química la expresión simple de su composición. Por translaciones repetidas de esta celda en las tres direcciones del espacio, puede derivarse la **red completa**. Debe escogerse la celda que mejor represente la simetría del cristal.

Los minerales de arcilla están constituidos por combinaciones, en diferente proporción, de hojas tetraédricas y octaédricas en relación 1:1 en las kanditas, 2:1 en las esmectitas, vermiculitas y micas y 2:2 en las cloritas. Tales combinaciones de hojas constituyen lo que se llama una **capa unitaria**. La mayoría de los minerales de arcilla consisten en estas capas apiladas paralelamente unas sobre otras. En cada capa unitaria hay una unidad de estructura que se repite a sí misma en sentido lateral, aunque cristalográficamente la celda unitaria se extiende desde un plano, en la capa unitaria, al plano correspondiente en otra capa unitaria paralela del cristal.

En volumen, los minerales de arcilla son agrupaciones de aniones, formados por apilamiento de tres, cuatro o seis planos de oxígenos o hidroxilos, como ocurre en las kanditas, esmectitas y cloritas respectivamente, y cada uno de estos apilamientos es un componente estable que puede existir en forma independiente de los otros y constituye una **capa elemental**. Las fuerzas que asocian los constituyentes de estas capas (cationes, oxígenos e hidroxilos) son de naturaleza iónica-covalente, de manera que el conjunto es muy estable (Caillere y Henin²²).

Por el contrario, las fuerzas intermoleculares que unen **capas sucesivas**, fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno son mucho menos intensas, hecho que permite separar las diferentes capas como las páginas de un libro. Bajo la acción de ciertos tratamientos puede constatarse que, en algunos minerales micáceos (muscovita, biotita, flogopita y otros) las capas pueden separarse unas de otras y se dice que se exfolian (Caillere y Henin²²).

Es importante la manera como estas capas se superponen, ya que de acuerdo a ello se permite o no la coincidencia o sucesión regular de redes en capas sucesivas. Complejos problemas de orden/desorden están ligados a esta circunstancia.

Si se toma el plano hexagonal de oxígenos como la base de un cristal de un filosilicato, puede definirse en él la celda unitaria que exhibe las propiedades de esa red, en este caso el rectángulo trazado en la Fig. 68. Esta celda es prácticamente la misma para todos los minerales de arcilla y las determinaciones de rayos X indican que sus dimensiones son $a = 5 \text{ \AA}$ y $b = 9 \text{ \AA}$. En las Figs 69 y 70 se observan las celdas unitarias de los planos compactos de oxígeno-hidroxilo e hidroxilo respectivamente.

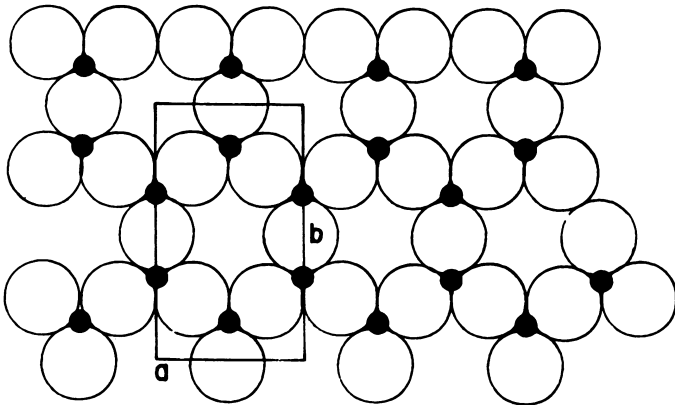


Fig. 68. Plano hexagonal de oxígenos basales de un filosilicato. El rectángulo representa la base de la celda unidad sobre el plano de una red hexagonal Si-O. La longitud del lado pequeño constituye el parámetro a ; el del lado mayor, el parámetro b . El parámetro c depende del modo de superposición y del número de planos de oxígeno que constituyen la capa unitaria. El eje c se dirige hacia arriba. (Según Caillère y Hénin²²)

La tercera dimensión de la capa, llamada distancia 001 ó distancia c , es característica y específica en cada especie y corresponde, como se dijo, a la distancia entre un cierto plano de la capa unitaria y el plano correspondiente en la unidad siguiente. Su valor dependerá del número de planos de oxígeno o hidroxilo que constituya la capa elemental y que es en forma aproximada de $7.1-7.2 \text{ \AA}$ para tres planos (dos hojas o minerales 1:1), de $9.2-9.5 \text{ \AA}$ para cuatro planos (3 hojas o minerales 2:1) y de 14 \AA para seis planos (cuatro hojas o minerales 2:2), como ocurre en las kanditas, esmectitas y cloritas respectivamente.

En la caolinita, por ejemplo, la capa elemental está formada por tres planos: uno hexagonal de oxígenos, otro compacto de oxígenos e hidroxilos y otro compacto de hidroxilos. En la cavidad tetraédrica se alojan silicios y en la octaédrica aluminios. Trazando las celdas elementales en cada plano y contando sus componentes, se encuentra que el plano hexagonal tiene seis oxígenos y cuatro silicios; que el plano compacto siguiente tiene cuatro oxígenos, dos hidroxilos y cuatro aluminios, mientras que el último plano está constituido por seis hidroxilos. Sumando todos estos elementos y expresándolos en forma de óxidos, se obtiene, para la celda unitaria, una composición de $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ y $4\text{H}_2\text{O}$, la cual corresponde al doble de la fórmula usual de la caolinita que es $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Procediendo de un modo análogo, la composición de las celdas unitarias para otras especies 1:1 y 2:1 serán:

$\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5^2$	crisotilo (1:1, trioctaédrico)
$\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	pirofilita (2:1, dioctaédrico)
$\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	talco (2:1, trioctaédrico)

Estos minerales serán aluminicos o magnésicos según sea si el esquema (b), en la Fig. 67, representa la estructura de la gibbsita o la brucita.

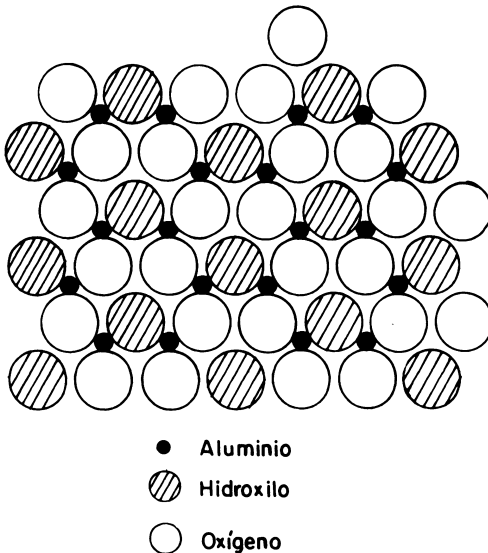


Fig. 69. Plano compacto de hidroxilos y oxígeno como se presenta en los filosilicatos.

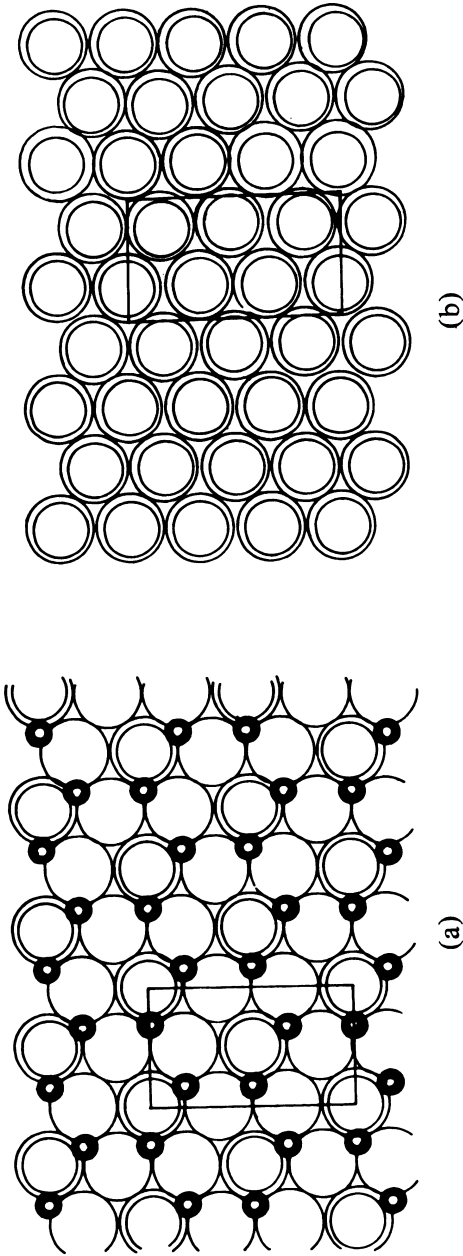


Fig. 70. El rectángulo base de la celda unitaria se ha trazado sobre este segundo plano y el siguiente. Se pueden superponer las figuras (a) y (b) sobre la 68, encontrando la correspondencia de los distintos elementos. Círculos simples corresponden a oxígeno, círculos dobles a OH, puntos negros con centro blanco a Al; círculos negros, Si. (Según Caillère y Hénin²²).

DISTORSION DE LAS ESTRUCTURAS DE LOS MINERALES DE ARCILLA CON REFERENCIA A MODELOS IDEALES

Investigaciones llevadas a cabo en los últimos 18 años (Radoslovich¹⁰⁸, ¹¹⁰; Radoslovich y Norrish¹⁰⁹, Bailey⁵) permitieron establecer que en los filosilicatos en particular en los minerales de arcilla de suelos, las estructuras difieren fuertemente de los modelos ideales. Las dos unidades fundamentales, las hojas tetraédricas y octaédricas, como se describen en los textos (Deer et al³⁹; Bragg²⁰) están lejos de constituir una estructura regular. Se sabe que, dependiendo de su composición, las dimensiones de las hojas tetraédrica y octaédrica no son iguales y que la unión o articulación de estas hojas para constituir las capas unitarias de los minerales debe atenerse a algunos principios que armonicen sus tamaños. Ello se logra modificando las dimensiones, lo que implica desviarse de los modelos geométricos ideales. Es por ello que la determinación exacta de las dimensiones de las hojas es importante.

La forma y estructura de los minerales de arcilla es consecuencia directa de la manera como se agrupan los grandes aniones entre sí con los cationes situados en los intersticios, para preservar o casi preservar la neutralidad. Debido a que las dimensiones de las hojas dependen fuertemente de la composición química, se intentó relacionar composición y dimensiones a través de algunas fórmulas empíricas que expresan el eje b de acuerdo a la proporción iónica. Tales fórmulas, pese a la buena concordancia que dan para la articulación de las hojas tetraédrica y octaédrica, no son por completo adecuadas (Radoslovich y Norrish¹⁰⁹).

Se considera que existen fuerzas dentro de las hojas octaédricas que controlan las características más sobresalientes de la estructura de los minerales de arcilla, que estas fuerzas tienden a producir un ordenamiento de los cationes octaédricos y que, como consecuencia, los octaedros individuales, no pueden tener regularidad geométrica. De acuerdo a Radoslovich y Norrish¹⁰⁹, las dimensiones de una hoja octaédrica se deben a un equilibrio entre tres clases de fuerzas: a. repulsión catión-catión a través de aristas octaédricas compartidas, b. repulsión anión-anión a través de aristas compartidas y, c. uniones catión-anión dentro de los octaedros. La evidencia disponible indica que estas fuerzas provocarán una severa deformación en todas las hojas octaédricas con excepción de aquellos minerales en los cuales están compensadas por fuerzas externas. Todo ello indica que el balance de fuerzas dentro de la hoja octaédrica es dominante en los silicatos de capa, y entre ellas la repulsión catión-catión tiene la mayor influencia como factor de distorsión en la estructura ideal. Se verá con cierto detalle lo que acontece en las hojas dioctaédricas y trioctaédricas.

La hoja dioctaédrica, con seis cationes Al^{3+} distribuidos en un hexágono alrededor de cada posición vacante, tiene fuerzas atractivas y repulsivas que la distorsionan por las siguientes vías (Bailey⁵):

a. Repulsión de cationes adyacentes de Al. Los aniones compartidos en la arista octaédrica protegen parcialmente los iones Al moviéndose unos a otros en la dirección de las flechas, como se ve en la Fig. 71. Como el catión es empujado sólo en una dirección en las aristas compartidas, se produce un acortamiento extremo. La longitud de las aristas compartidas O-O y OH-OH está en el rango de 2.3 a 2.5 Å contrastando con los valores de 2.7 a 2.9 Å de las aristas no compartidas.

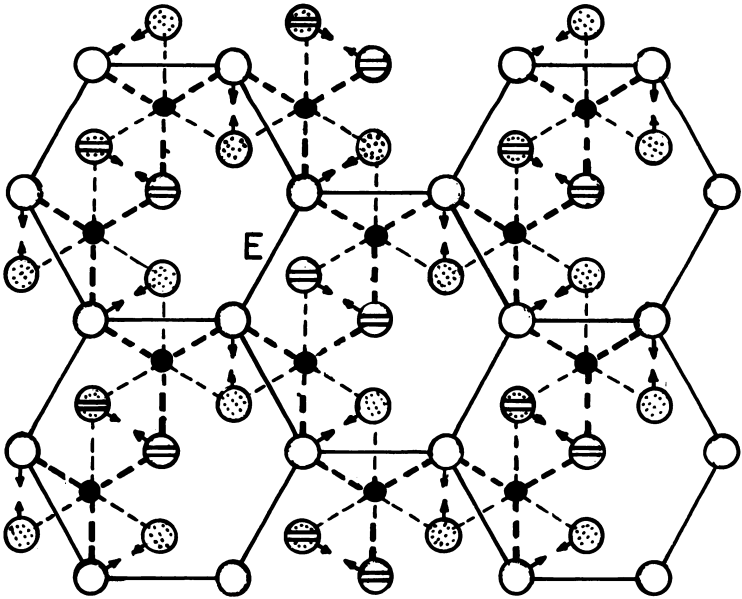


Fig. 71. Hoja dioctaédrica idealizada de una capa 2:1. Los círculos punteados son aniones situados en el plano inferior, los círculos gruesos abiertos son aniones del plano superior, y los pequeños círculos sólidos son iones Al octaédricos. Los aniones en aristas octaédricas compartidas se mueven en la dirección señalada por las flechas para minimizar la repulsión cationica. E señala la arista lateral de un hexágono en una posición vacante (Takeuchi¹⁴⁹).

b. Una consecuencia de lo anterior es que la hoja octaédrica se contrae en dirección a la normal a la hoja y se expande a lo largo de X e Y dentro de la hoja. Para una composición aluminica los grosores típicos son 2.04 a 2.10Å.

c. Otra consecuencia es que las aristas laterales de las tríadas alrededor de las posiciones vacantes están expandidas debido al movimiento hacia fuera de los aniones, lo que es consecuencia del acortamiento de las aristas compartidas. Estas aristas, señaladas con la letra E en la Fig. 71, miden 3.2 a 3.4Å en las arcillas dioctaédricas. En la Fig. 72 se observa, en la nacrita, el tamaño de las posiciones vacantes en relación a las ocupadas.

d. La dirección del movimiento de los aniones en las aristas compartidas ocurre como si las tríadas superior e inferior de los octaedros rotasen en direcciones opuestas. Tal movimiento distorsiona la disposición hexagonal de los aniones por giros alternados en el sentido y en contra de los punteros del reloj, en 2/3 de las aristas hexagonales. En el caso de la margarita, la red distorsionada (Fig. 84, a) contiene cuatro aristas giradas cortas y dos aristas largas dentro de cada hexágono. Tal distorsión afecta la geometría de la hoja tetraédrica y el politipismo de los minerales.

En las arcillas trioctaédricas el efecto de repulsión de los cationes octaédricos laterales es inferior al de los dioctaédricos debido a la menor carga del catión. Además, como cada anión está tirado en las tres direcciones a lo largo de tres aristas compartidas, en lugar de serlo en una sola, como se ve en la Fig. 71, no pueden moverse a lo largo de estas aristas sino sólo internamente en dirección de la normal a la hoja. Por ello las hojas trioctaédricas son casi tan delgadas como las dioctaédricas. En el caso de la cloritas, que tienen dos hojas octaédricas, la hoja brucítica tiende a ser más delgada que la octaédrica de la porción 2:1 debido a la presencia, en la primera, de suficientes cationes R^{3+} para mantener su carga positiva. Esto causa una mayor repulsión de los cationes laterales en la hoja brucítica y de ahí la expansión lateral y adelgazamiento en la dirección normal a la hoja. En las arcillas trioctaédricas, las aristas compartidas (2.6 a 2.9Å) son sólo ligeramente más cortas que las no compartidas (3.0 a 3.2Å). Los octaedros trioctaédricos son más regulares que los dioctaédricos y no tienen aristas inclinadas. En la Fig. 84 (a), se observa la red octaédrica de hexágonos de oxígeno de la xantofilita, que es trioctaédrica (Bailey⁶).

La hoja octaédrica es más pequeña que la tetraédrica. La tensión entre ambas hojas se aminora por expansión de la hoja octaédrica, con su correspondiente contracción del grosor y, además, por contracción de la hoja tetraédrica, por rotación de las tríadas basales de oxígeno. Al respecto, Radoslovich y Norrish¹⁰⁹ indicaron cómo a partir de las dimensiones del eje b y conociendo la cantidad de substi-

tución de silicio por aluminio puede calcularse la rotación que experimentan los tetraedros en base a un modelo de simetría hexagonal ideal.

Aunque es difícil medir individualmente las dimensiones de las hojas tetraédrica y octaédrica, existen antecedentes que dan, para el parámetro b de la hoja tetraédrica no comprimida, un valor de 9.04\AA para una composición Si_4Al_0 y de 9.50\AA para la composición Si_2Al_2 . Estos valores pueden compararse con los parámetros equivalentes de 8.65\AA para la gibbsita y bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y de 9.36\AA para la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Esta comparación sugiere que la hoja tetraédrica es más grande que la octaédrica en todas las especies dioctaédricas ricas en Al y en las trioctaédricas que tienen sustitución tetraédrica apreciable. Sin embargo, las hojas tetraédricas con poca o ninguna sustitución, serán más pequeñas que las octaédricas ricas en Mg o Fe^{2+} .

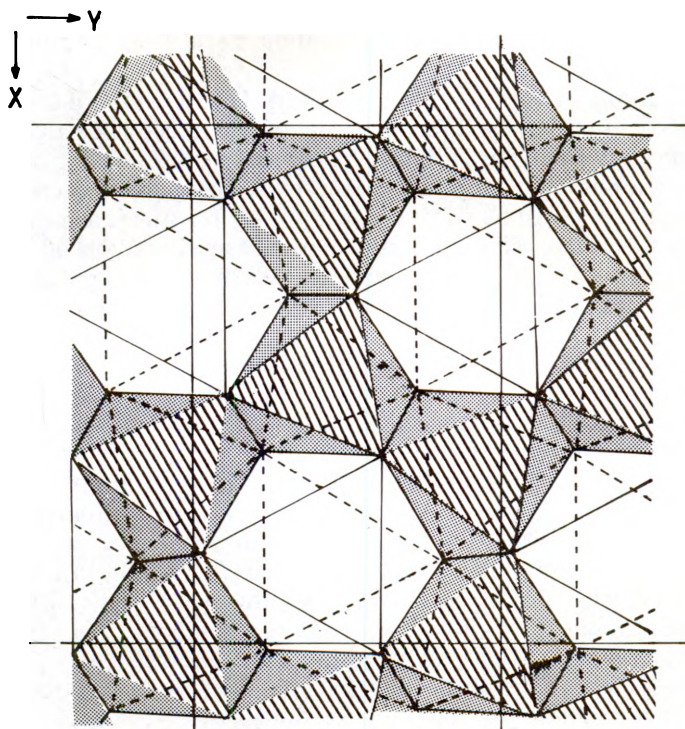


Fig. 72. Tamaños relativos de las posiciones octaédricas vacías y ocupadas en la nacrita (según Bayley⁵).

Bailey⁵ indica que un movimiento alternante de estos tetraedros, unos en un sentido y otros en contra de los punteros del reloj, alrededor de ejes normales al plano de la hoja, reducirá las dimensiones laterales de la hoja tetraédrica según la expresión:

$$\cos \alpha = b_{(\text{obs})}/b_{(\text{tetr})}$$

en la cual α es ángulo de rotación, $b_{(\text{obs})}$ es el parámetro b resultante u observado y $b_{(\text{tetr})}$ el parámetro original en la hoja no comprimida. Este autor precisa que la reducción lateral varía desde 1.5% para $\alpha = 10^\circ$ a 6.0% para $\alpha = 20^\circ$ llegando a un máximo de 13.4% para $\alpha = 30^\circ$.

La rotación de los tetraedros en direcciones opuestas determina que la simetría de la red cambie desde una hexagonal a otra aproximadamente ditrigonal. Radoslovich y Norrish¹⁰⁹ creen en la conveniencia de descartar el modelo hexagonal y formular una estructura ideal más general, ditrigonal, la cual podría ser hexagonal sólo en circunstancias particulares.

Fue establecida (Bailey⁵) una relación directa entre la composición y la cantidad de rotación tetraédrica, demostrándose que, para una red hexagonal

$$b_{(\text{tetr})} = (A + B)\sqrt{3} \quad (\text{para } \alpha = 0^\circ)$$

en la cual A y B indican distancias promedios oxígeno-oxígeno basales en tetraedros de diferentes tamaños.

La dirección de la rotación tetraédrica parece influida por diferentes factores en los distintos minerales. En las micas, los oxígenos basales de las dos hojas tetraédricas se mueven en dirección de los cationes más próximos en la misma capa. En las estructuras de 14Å hay influencia adicional de las largas uniones de hidrógeno a los oxígenos basales a partir de las entrecapas adyacentes de OH y H₂O. En las cloritas y vermiculitas se comprobó el desplazamiento de los oxígenos basales hacia el catión de entrecapas más cercano. En los minerales de 7Å, en las especies trioctaédricas hasta ahora estudiadas, la influencia del catión octaédrico sobre la hoja tetraédrica siguiente es el factor dominante. Los oxígenos basales están más próximos a los cationes octaédricos inferiores que a los superiores. Se observa así que los oxígenos basales rotan hacia el catión octaédrico de la hoja superior en la amesita-2H₂, en la cronstedita-1T y en las dos formas de 6 capas de la amesita y cronstedita. La dirección de la rotación es siempre alejándose de los OH inferiores más cercanos. En la cronstedita-3T los cationes tetraédricos están sobrepuestos sobre los cationes octaédricos inferiores, de modo que la rotación de los oxígenos basa-

les hacia estos últimos es físicamente imposible. En esta situación los oxígenos rotan hacia la dirección de los hidroxilos más cercanos y del catión octaédrico superior, los cuales también están superpuestos verticalmente. En los caolines dioctaédricos la dirección de la rotación es siempre hacia la capa inferior de hidroxilos y cationes octaédricos superiores. En la nacrita la dirección es siempre alejándose de los cationes de la capa inferior y en la caolinita y dickita la rotación hacia el catión octaédrico inferior es físicamente imposible por las mismas razones señaladas para la cronstedita-3T (Bailey⁵).

En las arcillas trioctaédricas, los octaedros tienden a ser regulares y las tríadas laterales de igual tamaño (Fig. 84, b); la desviación en la longitud de las aristas (\sim es 2%) considerablemente inferior al de las especies dioctaédricas (\sim 10%). El mayor tamaño de la hoja tetraédrica en la mayoría de las arcillas trioctaédricas puede ajustarse sobre la superficie octaédrica con un mínimo de tensión mediante el mecanismo de comprensión lateral uniforme por rotación tetraédrica. Puesto que la comprensión tiende a aproximar los cationes tetraédricos, es muy probable que la hoja octaédrica se extienda para articular con la hoja tetraédrica y mantener la repulsión catiónica a un mínimo (Bailey⁵). Sin embargo, en las arcillas dioctaédricas, ricas en Al, debe hacerse un ajuste estructural adicional ya que, cualquiera que sea su composición, tienen dimensiones laterales inferiores a la hoja tetraédrica. Puede verse en la Fig. 84, a) que cada hexágono en la hoja tetraédrica está distorsionado, de modo que hay cuatro aristas cortas rotadas y dos largas; cada oxígeno del hexágono es ápice de un tetraedro. Los tetraedros unidos a las aristas cortas pueden ajustarse por rotación tetraédrica. En el caso de las aristas largas del hexágono, debido a que son más largas que la distancia oxígeno-oxígeno apical correspondiente en la hoja tetraédrica, el ajuste puede hacerse solamente por inclinación de los tetraedros de modo que los ápices de los tetraedros adyacentes apunten en direcciones contrarias uno del otro. La inclinación determina que los oxígenos basales de los tetraedros se hagan no coplanarios. Los puentes de oxígeno entre dos tetraedros inclinados con sus ápices hacia abajo están deprimidos 0.1 a 0.2Å respecto a los otros dos oxígenos basales, de modo que se forma una corrugación o ribete. En el caso de la margarita éste puede verse en la Fig. 73.

En el caso de que la hoja octaédrica sea más grande en todas sus dimensiones laterales que la hoja tetraédrica habrá una tendencia a la inclinación de los tetraedros a lo largo de las aristas del hexágono, produciéndose una curvatura de la capa, con la hoja octaédrica sobre el lado convexo y los oxígenos basales sobre el lado cóncavo, como en los tubos de asbesto-crisotilo (Bailey⁵).

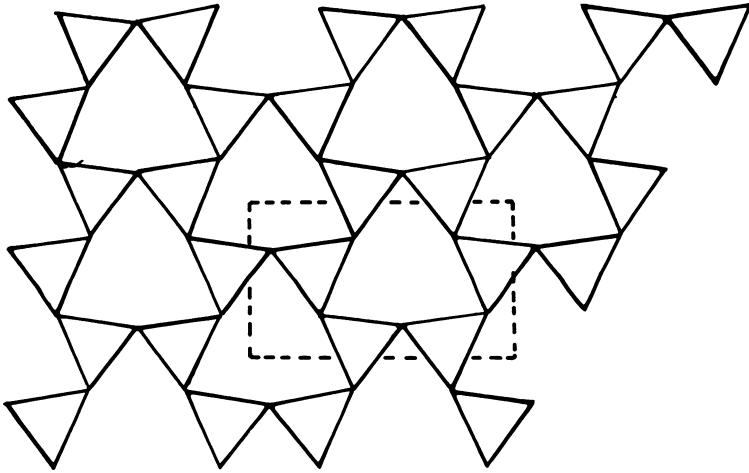


Fig. 73. Corrugación de la superficie de oxígenos basales en la margarita (dioc-taédrica). Las líneas gruesas representan las aristas tetraédricas elevadas (ápices hacia abajo) de la hoja tetraédrica superior de la capa 2:1. Corrugaciones alternadas paralelas a $[110]$ y $[110]$ en capas sucesivas (Takeuchi¹⁴⁹).

En la antigorita la tendencia a adoptar una curvatura similar está interrumpida periódicamente por inversión de los tetraedros, creando una superestructura a lo largo de la dirección X. Para satisfacer el desajuste de tamaños entre las hojas tetraédrica y octaédrica se presentan algunos modelos diferentes en la sepiolita, paligorskita, stipnomelano, pirosmalita y zeofilita (Bailey⁵).

Como lo expresan Radoslovich y Norrish¹⁰⁹, una visión realista demuestra que los silicatos de capa no son simples agrupaciones de aniones en agrupamiento compacto, con cationes de un tamaño adecuado en los intersticios, manteniendo pasivamente la neutralidad. Cada mineral representa, según estos autores, un equilibrio estable a la energía interna más baja posible, con uniones sometidas a tensión o compresión, con átomos desplazados hacia una estrecha proximidad en contra de su mutua repulsión y, aunque no frecuentemente, con enlaces sometidos a torsión. Los intersticios tienen el tamaño adecuado sólo para ciertos cationes, en el sentido de que con tales cationes el incremento de las tensiones sobre los otros enlaces, las distancias y los ángulos, no conducen a una evidente inestabilidad.

FUERZAS QUE INTERVIENEN EN LA UNIÓN DE LAS CAPAS DE LOS FILOSILICATOS

Se estudió cómo se unen entre sí las hojas tetraédricas y octaédricas para constituir una capa 1:1 o 2:1 y los factores que distorsionan su geometría ideal. Se verá ahora cómo se unen estas capas entre sí. Muchas propiedades de los filosilicatos son función de la forma en que las capas estructurales se unen, y bastantes de las propiedades fisicoquímicas, incluyendo la estabilidad específica, son consecuencias de la forma de unión. Para analizar este problema considérense capas de extensión infinita en la dirección de los ejes a y b, limitadas unitariamente en la dirección c.

a. Una fuerza atractiva que se desarrolla entre los átomos de cristales de arcilla es la atracción de Van der Waals. Como se sabe se trata de fuerzas muy pequeñas, de 10^{-12} a 10^{-19} erg. cm y de rango corto, ya que se manifiestan sólo a distancias inferiores de 5 Å. La intensidad de estas fuerzas depende del tamaño y forma de las partículas y, en cierto modo, del medio dispersante. Puesto que son fuerzas dependientes de los átomos, también lo son de la composición mineralógica de la arcilla.

Cristales de silicatos neutros y planos, como el talco y la pirofilita, se unen superpuestos por medio de fuerzas de Van der Waals. En la caolinita y las cloritas, debido a que las capas 1:1 enfrentan planos de oxígeno contra planos de hidroxilo, la unión entre las capas se produce parcialmente por fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno.

En todos los filosilicatos las capas estructurales (1:1 y 2:1) son fácilmente separables, debido a que las fuerzas que las unen son débiles, exfoliables, blandas al tacto y jabonosas. Las micas, sin embargo, aunque poseen una estructura hojosa, contienen capas que no son eléctricamente neutras sino que se unen mediante iones K^+ (micas verdaderas) o Ca^{2+} (micas "brittle", xantofilita, margarita). La separación de las capas de mica supone la ruptura de algún enlace iónico, más fuerte que los enlaces de Van der Waals, y por eso las micas son más tenaces que el talco o la pirofilita.

Fuerzas de Van der Waals unen también las capas de algunas especies 1:1 trioctaédricas, como el crisolito o el anfíbol monoclinico tremolita, y por esa razón tienen una naturaleza fibrosa definida.

b. Otro tipo de fuerza atractiva se produce entre los cationes y la superficie de los cristales de arcilla cargados negativamente por substitución isomórfica cuando las caras planas se aproximan a otras. Varias ideas se plantearon acerca de la naturaleza de estas fuerzas.

Low⁷⁴ (citando a Norrish), considera que si la relación del catión a la superficie es similar a la de un punto de carga respecto a un grueso conductor plano, la fuerza atractiva E_A , en ergs. cm.⁻², está determinada por la siguiente ecuación:

$$E_A = \frac{\tau v e}{2 d \epsilon}$$

siendo τ la densidad de carga superficial, v la valencia iónica, e la carga electrónica, d la distancia entre los iones y la superficie y ϵ la constante dieléctrica. Sin embargo, si los cationes entre las partículas y las superficies cargadas se consideran como las láminas de un condensador de placas paralelas, la fuerza atractiva será:

$$E_A = \frac{2\pi \tau^2 d}{\epsilon}$$

aunque en realidad la fuerza atractiva es un compromiso de ambas ecuaciones.

Algunos autores (MacEwan^{84, 85} y Jordine⁶⁹) tienen respecto a la atracción cationes-superficie arcillosa, conceptos algo diferentes.

De acuerdo a las reglas de Pauling, las cargas eléctricas que surgen deben ser compensadas por todo el cristal, y la compensación deberá hacerse a la distancia más corta posible. En la muscovita la carga negativa proviene de la sustitución de Si por Al en hojas tetraédricas, y el ión K^+ compensa esta carga. Los iones K^+ se disponen geoméricamente entre dos anillos distorsionados sucesivos de 6 oxígenos cada uno, estando un grupo de seis oxígenos más próximo y otro grupo de 6 oxígenos más alejado (ver Fig. 83). La rotación e inclinación de tetraedros determina una estructura ditrigonal, reduciéndose el número de coordinación de oxígenos alrededor de K, de 12 a 6. La carga positiva del catión, que une estas capas cargadas negativamente, podría considerarse como un cemento electrostático o cemento iónico. Existen ejemplos más complicados de este tipo de unión, como lo presentan las cloritas, o el caso de iones multivalentes, cuyas cargas unen simultáneamente dos o más cristales de arcilla.

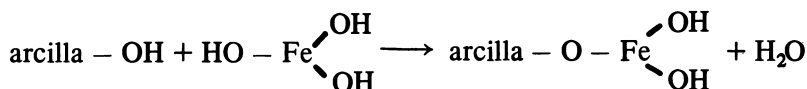
c. Otra fuerza atractiva de rango corto proviene de los enlaces de H^+ que se establecen entre un plano de oxígenos y un plano de OH^- sobre él, como se presenta en la estructura de algunos filosilicatos. Es el caso de las cloritas y caolinitas, cuya red hexagonal de oxígeno coincide bastante bien con la red de hidroxilos, determinando la formación de los enlaces o puentes de hidrógeno. Como la energía está influida por la carga, polarizabilidad, y acción polarizante de los cationes a los cuales se coordina, tanto oxígenos como hidroxilos, esta energía de unión está influida por la composición mineralógica (Low⁷⁴).

d. Las moléculas polares intercaladas pueden ejercer fuerzas atractivas. Capas de agua orientadas entre superficies de un cristal de arcilla pueden originar fuertes enlaces de hidrógeno si su grosor es de sólo pocas moléculas, tal como sucede en la haloisita hidratada. Algunas moléculas polares orgánicas podrían actuar del mismo modo.

e. También pueden producirse atracciones electrostáticas entre partículas o entre sectores de partículas de carga opuesta. Si bien como consecuencia de los reemplazos isomórficos la superficie plana de los filosilicatos adquiere carga negativa (carga permanente) los cantos (o bordes de fractura) pueden adquirir cargas positivas o negativas (carga variable). Schofield y Samson¹⁴⁶ concibieron la variación de la carga en las arcillas como una función del pH. En la estructura de un filosilicato convencional, constituido por Al o Mg en posición octaédrica y Si en posición tetraédrica, la coordinación de los aniones sería dependiente del pH. Por efecto de acción de masas, el H⁺ tiende a asociarse con átomos de oxígeno de los bordes a pH bajos y a disociarse a valores de pH elevados. Bajo condiciones ácidas o alcalinas surgen en estos bordes diferencias de carga, lo que significa que, bajo condiciones ácidas es posible una atracción entre los bordes positivos y superficies planas negativas y viceversa. Un tratamiento más detallado sobre este punto de vista se presenta al tratar los aspectos químicos, de los minerales caoliníticos.

Parece probable que todas fuerzas antes señaladas actúan simultáneamente en los filosilicatos del suelo.

Cementos químicos y orgánicos también pueden unir partículas entre sí. Del mayor interés son las uniones Fe-arcilla. Un hidróxido, Fe(OH)₃, podría unirse a partículas de arcilla a través de la deshidratación de grupos OH de ambos, arcilla e hidróxido, un hecho que podría concebirse como una verdadera unión química:



Los hidróxidos podrían cubrir los cristales de arcilla y unirse a ellos hasta un límite, sobrepasado el cual hay individualización de gránulos del hidróxido (Segalen¹³⁵).

Uniones ferrohúmicas, de naturaleza más complicada, probablemente complejos de coordinación, actúan como enlaces entre cristales de arcilla.

ESTABILIDAD DE LAS REDES DE LOS FILOSILICATOS

Los elementos estructurales de los filosilicatos son esencialmente agrupaciones de oxígeno-hidroxilo, iones con carga negativa con tendencia a repelerse. Son las cargas positivas de los cationes situados en cavidades tetraédricas y octaédricas, las que determinan que el cristal sea eléctricamente neutro y mecánicamente estable internamente*. Caillère y Henin²² visualizan la red de esferas negativas (aniones)

(*) Internamente, ya que en la superficie la neutralidad se logra por compensaciones externas: cationes, grupos orgánicos, etc.

jugando el papel de un tamiz, de tal modo que sólo los elementos positivos (cationes) de un diámetro determinado, podrán situarse en una de esas cavidades. Se trata de una consecuencia del número de coordinación ($e = r_c/r_a$).

La estabilidad de los cristales está gobernada por los principios de Pauling⁹ y por el grado de substitución isomórfica. Esta última, que es dependiente del potencial iónico Z/R (Carga/radio), está limitada por las reglas de Loewenstein⁷³.

Debe recordarse que en los cristales iónicos la distancia entre dos iones corresponde a la separación de equilibrio en que se igualan las fuerzas atractivas y repulsivas. Tal distancia se presume ser igual a la suma de los radios, y en una unión covalente entre dos constituyentes tiene un valor particular correspondiente al nivel de equilibrio que resulta de la distribución de los iones periféricos. Es importante destacar estos hechos ya que con frecuencia se cree que los filosilicatos son cristales iónicos perfectos, lo que no es cierto ya que los enlaces interatómicos son parcialmente iónicos y parcialmente covalentes (aproximadamente 50% de uniones iónicas y 50% de uniones covalentes). El principio de la aditividad de los radios no se verifica sino de forma aproximada y esto explica las pequeñas deformaciones de los cristales en las especies de filosilicatos. Si se mantiene la noción de cristal iónico, hay una intervención del potencial iónico, la cual señala la intensidad de la unión producida entre el catión y el anión adyacente. El catión silicio, por ejemplo, con un diámetro pequeño (0.39Å) y carga elevada (4^+), impone una fuerte atracción sobre los oxígenos que le rodean, de modo que el tetraedro de silicio presentará una estabilidad muy grande.

Considerando diversos cationes, la estabilidad de una disposición tetraédrica con oxígeno decrecerá a medida que el diámetro del catión aumente y la valencia disminuya. El tetraedro de aluminio ($r=0.57\text{Å}$; carga 3^+) es más estable que uno de hierro ($r=0.67\text{Å}$; carga 3^+) y mucho menos estable que el formado por Si. Las reglas de Loewenstein⁷³ imponen sus limitaciones.

FILOSILICATOS PRIMARIOS

Talco y Pirofilita

La estructura de estos minerales está constituida por la agrupación de una hoja octaédrica de gibbsita o brucita entre dos hojas de tetraedros de silicio. Por esta razón se designan, al igual que las micas, vermiculitas y montmorilonitas, como minerales 2:1, y por estar constituidas por tres hojas se llaman trifórmicas.

El talco y la pirofilita constituyen buenos ejemplos de la forma como se unen las hojas de tetraedros y octaedros para formar estructuras más complejas. Una hoja de hidróxido, tal como gibbsita o

brucita se condensa sobre una red hexagonal de sílice, formándose una estructura que tiene planos de O —OH comunes.

Como se ve en las Figs. 74 y 75 los ápices de las hojas tetraédricas apuntan en la misma dirección. Al ser iguales los planos de OH superior e inferior en la brucita o gibbsita, cada uno tiene la posibilidad de condensar una hoja de sílice (Si_2O_5)²⁻ de forma tal que se forma un “sandwich” de dos unidades de sílice hexagonal con una del hidróxido situada en el medio. Puede verse como los OH se disponen en el mismo plano que los oxígenos apicales de los tetraedros. Tal estructura es capaz de una extensión infinita en las direcciones a y b y limitada en la dirección c, unida por enlaces de tipo iónico-covalente.

Como se indicó en la sección anterior, cuando los iones de aluminio están presentes (pirofilita) sólo 2/3 de las posiciones posibles de la hoja octaédrica están llenos (Fig. 75), con lo que resulta una estructura dioctaédrica y los filosilicatos se llaman dioctaédricos. Cuando el magnesio está presente (o iones Fe^{2+}) todas las posiciones posibles de la red octaédrica están llenas (Fig. 74) resultando una estructura trioctaédrica. Los filosilicatos se llaman trioctaédricos.

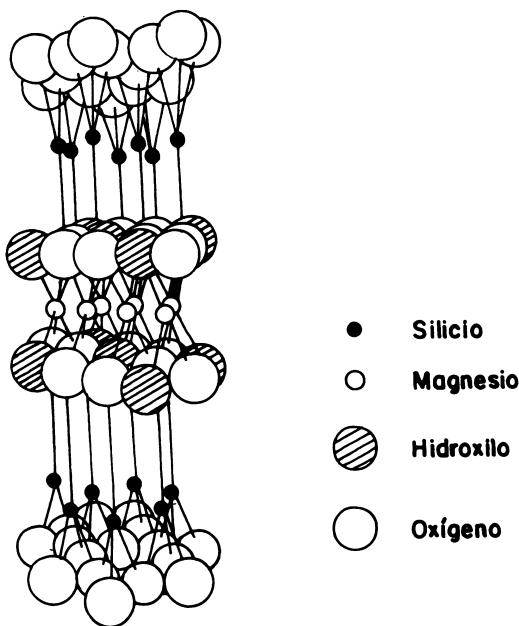


Fig. 74. Estructura del talco. Esquema en perspectiva, con la distancia c exagerada. (Según Robredo¹²⁷).

Químicamente, la fórmula base de la unidad de pirofilita, expresada en óxidos, es: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Estructuralmente corresponde a $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$.

La fórmula base del talco, expresada en óxidos es 3MgO , $4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y, estructuralmente $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$.

La pirofilita y el talco tienen su estructura eléctricamente balanceada, como puede deducirse si se suman sus cargas aniónicas y catiónicas. De este modo:

Pirofilita

Iones	Al_2^{3+}	Si_4^{4+}	O_{10}^{2-}	$(\text{OH})_2^{1-}$
Carga	+ 6	+ 16	- 20	- 2
	<hr/>		<hr/>	
	+ 22		- 22	

Talco

Iones	Mg_3^{2+}	Si_4^{4+}	O_{10}^{2-}	$(\text{OH})_2^{1-}$
Carga	+ 6	+ 16	- 20	- 2
	<hr/>		<hr/>	
	+ 22		- 22	

Se considera que el talco y la pirofilita no tienen substitución isomórfica. Sin embargo, la unión del $\beta\text{-FeO.OH}$ coloidal a las superficies basales de la pirofilita (Beutelspacher y van der Marel¹⁴) se semeja a la adsorción de partículas de AgI, cargadas positivamente, a la superficie basal de la caolinita, según el experimento de Thiessen¹⁵¹, hecho que sugiere la existencia de puntos activos de carga negativa, causado por reemplazos isomórficos. Trabajos de Okuda, Inoue y Williamson⁹⁶ demostraron que las cargas negativas basales en estos minerales, particularmente en la pirofilita, independientemente de los cambios de pH, son probablemente debidos a reemplazos isomórficos.

La pirofilita, con estructura muy relacionada al talco, puede derivarse en la misma forma que éste, esto es, por condensación de dos hojas de sílice $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ con una de gibbsita.

Ambos minerales presentan buenos planos de fractura debido a que los paquetes de capas sucesivas están unidos sólo por débiles fuerzas de Van der Waals. En las Figs. 74 y 75 se ve que entre capas sucesivas sólo se enfrentan oxígenos.

Se puede considerar a ambos minerales como especies genéricas de la serie de los minerales de arcilla 2:1, que se diferencian de estos en diversos grados de substitución isomórfica, y consecuentemente, en carga.

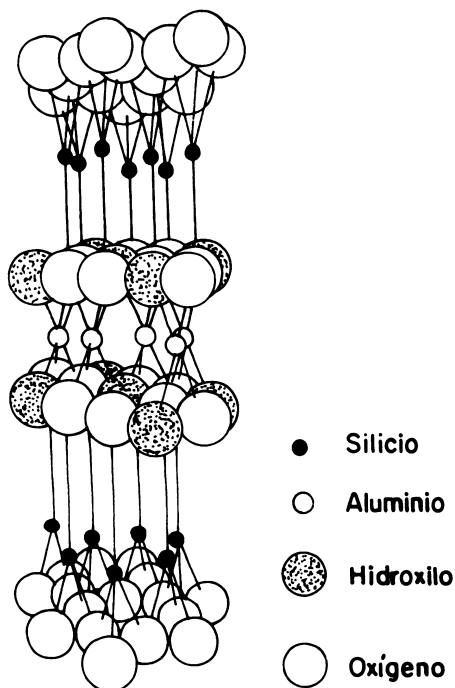


Fig. 75. Estructura de la pirofilita en perspectiva, con las distancias c exageradas.

Propiedades de la pirofilita. El nombre de este mineral proviene de que, por calentamiento, se destruye en forma de laminitas muy finas (Pyros = fuego; phillos = hoja).

CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRAFICAS Y ESTRUCTURALES

La pirofilita es monoclinica, pertenece al grupo espacial $C2/c$ o Cc . Las constantes cristalográficas de la red elemental según Rayner y Brown¹¹⁵ son las siguientes:

$$a = 5.17\text{Å} \quad b = 8.92\text{Å} \quad c = 18.66\text{Å} \quad \beta = 99.8^\circ$$

El parámetro c corresponde al apilamiento de dos capas.

Investigaciones recientes indican que la pirofilita tiene una estructura parcialmente desordenada (Rayner y Brown¹¹⁵). Además, los tetraedros Si-O están rotados $10-10.5^\circ$ respecto a la disposición ideal, lo que conduce a una distribución ditrigonal de los oxígenos sobre las superficies de las capas.

PROPIEDADES RÖNTGENOGRAFICAS

El diagrama de rayos X de la pirofilita muestra reflexiones agudas y difusas. Debido a la ausencia de elementos entre las capas 2:1, el valor $d(002)$ es de 9.16\AA , circunstancia que permite diferenciarla de otros minerales de tres capas. Comparada con el talco, la pirofilita exhibe un valor $d(060)$ de 1.488\AA y además una reflexión 004 relativamente intensa. Los valores de difracción y el difractograma de la pirofilita se muestran en el Cuadro 20 y la Fig. 76.

CUADRO No. 20. Valores de difracción de rayos X, intensidad, distancias e índices (hkl) de la pirofilita (según Gruner⁵⁷).

d (Å)	I	(hkl)			
9.16	40	002			
4.58	13	004			
4.46	40	020			
4.13	25 b*	111	112	021	11 $\bar{1}$
3.86	6 b	11 $\bar{3}$	022		
3.35	30	113			
3.05	100	006			
2.529	25 b	132	200		
2.406	40 b	204	132		
2.292	25 b	008			
2.146	20 b	20 $\bar{6}$	134		
2.075	13	204			
2.048	13	13 $\bar{6}$			
1.885	6	136			
1.832	40	0,0,10			
1.639	30	138			
1.624	20	2,0,10			
1.570	4 b	208			
1.488	30 b	060	33 $\bar{2}$		
1.466	10	33 $\bar{4}$	062		
1.435	6	1,3,10			
1.422	6	2,0,12			

(*) (b = banda).

Fig. 76. Diagrama de difracción de rayos X, en forma de polvo al azar, de pirofilita (Robbins, North Carolina, USA). Contiene cuarzo como contaminante. Radiación $K\alpha^{Cu}$.

PROPIEDADES TERMICAS

El análisis térmico diferencial (ATD) de la pirofilita exhibe un efecto endotérmico único, cuyo máximo es variable entre 650 y 780°C; junto al pico principal es frecuente que se manifiesten pequeños efectos secundarios. Se cree que el tamaño de los cristales influye sobre tal comportamiento. La Fig. 77 muestra el termograma diferencial de la pirofilita.

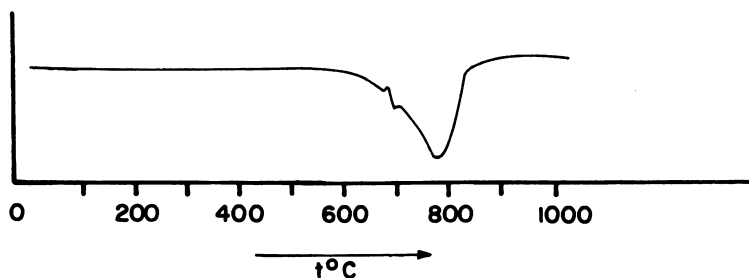


Fig. 77. Curva de ATD de una pirofilita.

OCURRENCIA

La pirofilita se encuentra en diversos yacimientos como producto de acción hidrotermal sobre rocas eruptivas ácidas. Es muy probable, aunque no hay muchas pruebas al respecto, que se presente como componente común de pizarras arcillosas metamórficas. Como mineral de suelos es raro. Frecuentemente se presenta en calidad de masas blanquecinas, en forma de abanico.

PROPIEDADES DEL TALCO

Características cristalográficas. El talco cristaliza en el sistema monoclínico, perteneciendo al grupo de simetría C_{2h}^6-C2/c o C_s^4-Cc Caillère y Hénin²². Los parámetros cristalográficos de la celda unitaria son, según Deer et al³⁸:

$$a = 5.27\text{Å} \quad b = 9.12\text{Å} \quad c = 18.85\text{Å} \quad \beta = 100^\circ$$

El parámetro c corresponde al apilamiento de dos capas.

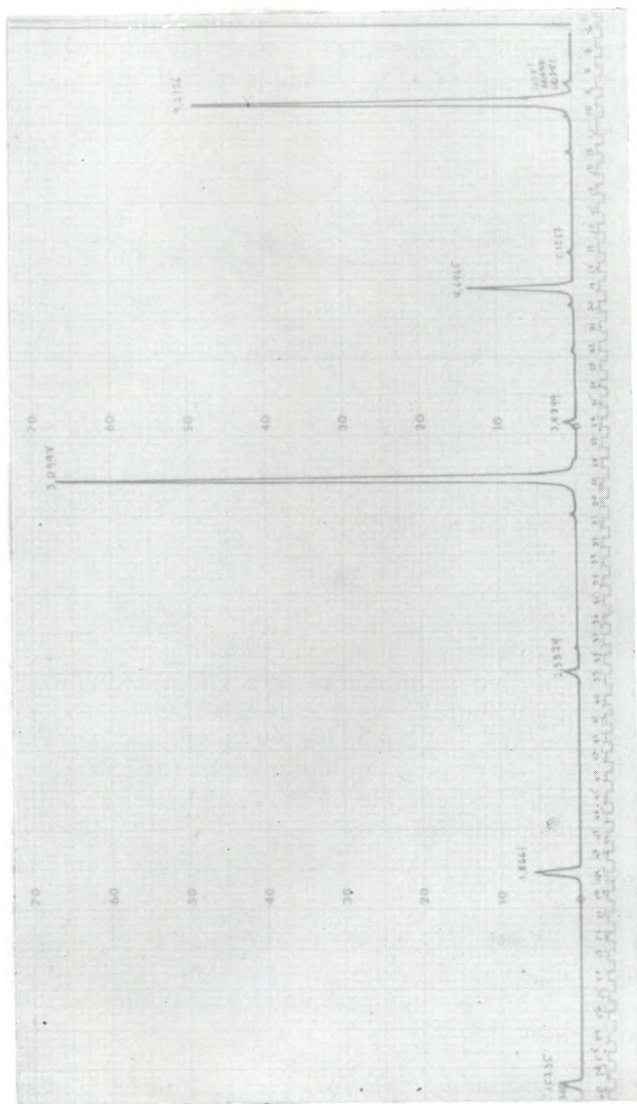


Fig. 78. Diagrama de difracción de rayos X, en forma de polvo al azar, del talco (Fowler, St. Lawrence, USA).

PROPIEDADES RONTGENOGRAFICAS

Los valores de distancias (\AA), intensidad e índices para el talco se presentan en el Cuadro 21 y el diagrama de difracción en la Fig. 78.

CUADRO No. 21. Valores de difracción de rayos X del talco: distancia (en \AA), intensidad e índices (hkl) (Según Gruner^{5 7}).

d (\AA)	I	(hkl)		
9.30	70	002		
4.65	10	004		
4.57	80	020	(11 $\bar{1}$)	
3.10	70	006		
2.60	60	200	13 $\bar{2}$	
2.48	100	132	20 $\bar{4}$	
2.20	20	134	20 $\bar{6}$	
2.10	10	222	204	13 $\bar{6}$
1.92	5	136		
1.86	20	0,0,10		
1.67	5	138		
1.56	10	0,0,12		
1.52	70	060	33 $\bar{2}$	
1.51	10	330	062	33 $\bar{4}$
1.46	10	1,3,10		

PROPIEDADES TERMICAS

La deshidroxilación del talco se manifiesta mediante un pico endotérmico a alta temperatura, alrededor de 850 a 1000°C, como se ve en la Fig. 79.

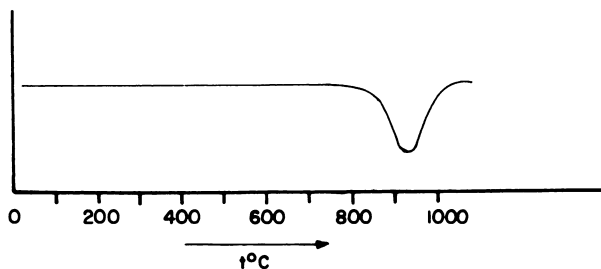


Fig. 79. Curva de análisis térmico diferencial (ATD) del talco. (Fowler, St. Lawrence, USA).

OCURRENCIA

El talco se forma preferentemente en la epizona de los esquistos cristalinos, por metamorfismo de contacto o metasomatosis de minerales carentes, o con muy bajo contenido de aluminio, como las dolomitas silíceas. También se forma por acción hidrotermal sobre rocas ultrabásicas ricas en magnesio. Este mineral es un componente habitual de los minerales arcillosos acompañantes de las rocas salinas pérmicas. Como mineral de suelos su importancia es muy reducida.

El talco se presenta como masas blancas o verde pálidas, densas o finamente granuladas. Tiene estructura hojosa y al tacto es blando y jabonoso. Tiene brillo madreperla, es muy blando, de dureza 1 y densidad 2.7 a 2.8.

MINERALES MICACEOS

Las micas tienen mucha importancia como minerales constitutivos de rocas, especialmente sedimentarias, calculándose que alrededor del 4% de la corteza terrestre está constituida por micas. Por meteorización de rocas ígneas y metamórficas, las micas originan diversos minerales de arcilla heredados o transformados, tales como hidromicas, illitas, cloritas vermiculitas y esmectitas de gran importancia en los suelos agrícolas. Junto a los feldespatos potásicos, las micas constituyen la principal fuente de potasio del suelo indispensable para la alimentación de las plantas. De ahí que el estudio de las micas en pedología sea fundamental.

Existen numerosas especies de mica con diversas formas polimórficas, incluyendo términos dioctaédricos y trioctaédricos, con diversas variedades determinadas por diferencias en grados de sustitución isomórfica.

Pese a la variación de las propiedades químicas y físicas, todas las micas se caracterizan por una morfología laminar, foliar y un clivaje basal perfecto, lo cual es una consecuencia de su estructura atómica.

ESTRUCTURA

Las primeras determinaciones estructurales y químicas de las micas fueron efectuadas por Maugin⁸¹ en 1927-1928. Posteriormente, Pauling⁹⁸, estableció la naturaleza de las redes cristalinas en una serie de silicatos, incluyendo las micas. Hendricks y Jefferson⁶⁴ y Smith y Yoder¹³⁹, en una extensa investigación sistemática con más de 100 muestras, establecieron la naturaleza y existencia de polimorfos complejos basándose en la orientación y alternancia de capas iguales sucesivas. Trabajos recientes son las investigaciones de Radoslovich^{108, 109, 110} sobre la muscovita y los estudios de McCauley⁸³ sobre problemas de distorsión en las micas, varios trabajos de

Rich^{123, 124}, sobre la mineralogía del potasio, y de Reichenbach¹¹⁸, sobre micas de suelos.

Las micas verdaderas* son minerales de tres capas de tipo 2:1, no hidratados**. Entre las hojas tetraédricas de silicio con reemplazamiento parcial de aluminio (Si, Al)O₄ se dispone una hoja octaédrica de composición Y-O, OH, siendo Y = Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺ o aún Li⁺. Dos grupos OH y cuatro oxígenos apicales de los tetraedros coordinan cada catión en posición octaédrica. Deficiencias de carga determinadas por reemplazamientos isomórficos, permiten a las micas introducir cationes (cationes X) entre sus capas estructurales. En algunos casos, puede haber sustitución de hidroxilos octaédricos por F⁻. De este modo la estructura de las micas puede verse como una hoja central de brucita, Mg₃(OH)₆ (flogopita) o gibbsita, Al₂(OH)₆ (muscovita) en la cual 4 de los 6 iones OH están reemplazados por oxígenos apicales (O_A en Fig. 80) de las hojas tetraédricas. Los iones OH restantes se sitúan en el centro del hueco hexagonal dejado por los vértices de los tetraedros.

Características de las micas es la presencia de iones alcalinos o alcalinotérreos (cationes X) entre sus capas unitarias, esto es, entre los planos hexagonales de oxígenos basales de capas sucesivas. Así, la paragonita contiene iones Na, la margarita Ca y las mayoría de las micas (muscovita, flogopita, biotita, politionita etc.) iones K. La Fig. 80 muestra un esquema de las micas referido, en este caso, a la flogopita trioctaédrica.

La estructura idealizada de las micas corresponde a una celda unitaria cuyas dimensiones aproximadas son a = 5Å; b = 9Å y c = 10Å, monoclinica, con β = 95°. Este modelo tiene simetría superficial hexagonal, pero los cristales reales son siempre pseudohexagonales o, más probablemente, ditrigonales (Radoslovich¹¹⁰).

(*) Las micas se diferencian de sus homólogos de alteración (hidromica, illita, glauconitas) en que en estos últimos, los cationes situados entre las capas unitarias están reemplazados parcialmente por iones H₃O⁺. De ahí que las primeras se llaman micas verdaderas, para diferenciarlas de las últimas conocidas como micas hidratadas o parcialmente desbasificadas.

(**) Sin embargo, todas las micas, excepto aquellas con elevado contenido de F⁻, contienen alrededor de 4-5% de H₂O.

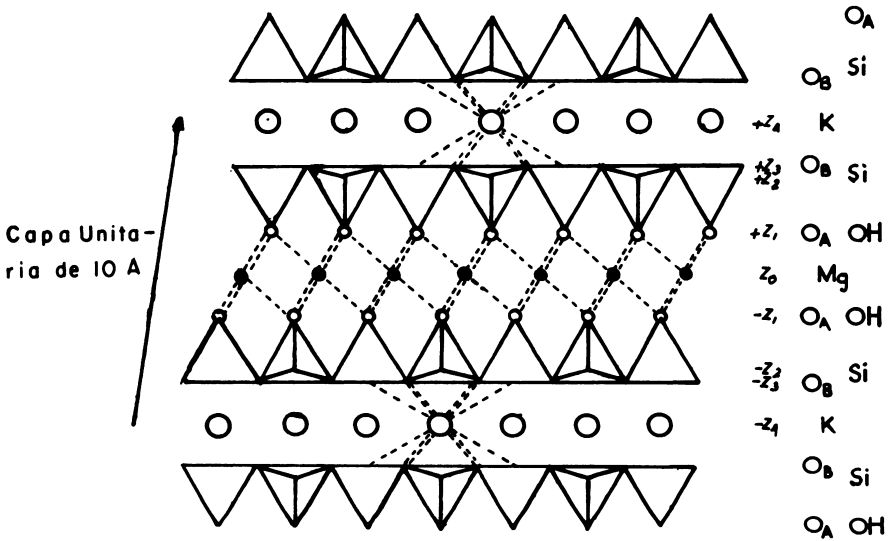


Fig. 80. Proyección sobre (010) que muestra una capa de flogopita junto con planos adyacentes de otras dos capas superpuestas. O_A y O_B corresponden a los vértices de los tetraedros. Los oxígenos de O_A forman parte del plano común de O-OH octaédrico. z designa los niveles de posición de los planos iónicos en referencia al eje z (según Smith y Yoder¹³⁶).

CLASIFICACION DE LAS MICAS

Según la carga aproximada de las capas por celda unitaria ($X =$ carga) se sugirió* una división de las micas en dos grupos: $X \sim 2$ y $X \sim 4$, incluyendo ambos subgrupos dioctaédricos y trioctaédricos.

a. Grupo con $X \sim 2$

El subgrupo dioctaédrico tiene una estructura fundamental semejante a la pirofilita, en la cual $2/3$ de los espacios dioctaédricos posibles están ocupados por un catión trivalente, Al^{3+} o Fe^{3+} , e incluye:

(*) Ver, en Capítulo 4 la clasificación de los minerales de arcilla.

Muscovita (mica blanca):	$K(Al_2)^{VI}(AlSi_3)^{IV}O_{10}(OH)_2^*$
Paragonita:	$Na(Al_2)^{VI}(AlSi_3)^{IV}O_{10}(OH)_2$
Lepidolita:	$K(LiAl)_3^{VI}(AlSi)_4^{IV}O_{10}(OH,F)_2$

El subgrupo trioctaédrico, con semejanza estructural al talco y con todas las posiciones octaédricas posibles ocupadas por un ión divalente (Mg^{2+} , Fe^{2+}), incluye las siguientes especies:

Biotita (mica negra):	$K(Mg, Fe)_3^{VI}(AlSi_3)^{IV}O_{10}(OH)_2$
Flogopita:	$K(Mg)_3^{VI}(AlSi_3)^{IV}O_{10}(OH)_2$

b. Grupo con $X \sim 4$

Este grupo, conocido con el nombre colectivo de micas frágiles (micas brittle), se caracteriza porque dos o tres de los cuatro silicios de la hoja tetraédrica están reemplazados por aluminio.

El subgrupo dioctaédrico incluye:

Margarita:	$Ca(Al_2)^{VI}(Al_2Si_2)^{IV}O_{10}(OH)_2$
------------	--

El subgrupo trioctaédrico incluye:

Clintonita: o Sibertita	$Ca(Mg_2Al)^{VI}(Al_3Si)^{IV}O_{10}(OH)_2$
----------------------------	--

Xantofilita :	$Ca(Mg, Al)_{3.2}^{VI}(Al_2Si_2)^{IV}O_{10}(OH)_2$
---------------	--

La lepidolita corresponde a un intercrecimiento de muscovita y biotita, con reemplazamiento parcial de Al^{3+} por Li^+ en posición octaédrica.

En la flogopita, hay algo de Si substituido por Al en las hojas tetraédricas, y en la biotita hay substitución parcial de Mg^{2+} por Fe^{2+} en posición tetraédrica y substitución parcial de Al por Si en posición octaédrica.

Formas intermediarias de biotita entre especies dioctaédricas y trioctaédricas, se producen como términos de oxidación durante el proceso de alteración de las micas a clorita-vermiculita (Rim-saite¹²⁵).

La condición de la illita, glauconita, sericita y otros minerales afines es tal que no pueden incluirse en la clasificación de las micas

(*) VI indica coordinación octaédrica y IV coordinación tetraédrica.

de la AIPEA, ya que estos minerales se consideran semi-interestratificados.

POLITIPISMO DE LAS MICAS

Los minerales de marcada morfología laminar como las micas exhiben politipismo o polimorfismo, un hecho que significa que en estos minerales la distancia en el eje *c* debe ser un múltiplo de 10Å. Radoslovich¹¹⁰ cita el ejemplo de la muscovita, que se encuentra comúnmente como una mica monoclinica de 2 capas, con una distancia *c* de 20Å. La estructura de estos cristales puede concebirse como una unidad de una capa, a la que se adiciona una segunda capa cuya porción octaédrica tiene una dirección de "giro monoclinico" rotada en 120° respecto a la primera. Una tercera capa, perteneciente a otra unidad sucesiva, está girada, a su vez, en 120° respecto a la anterior y coincide, por lo tanto en su dirección con la primera capa. Por ello es que la distancia repetida tiene una altura de 2 capas o 20Å. Radoslovich¹¹⁰ pone énfasis en el hecho de considerar como muy improbable que ocurra una rotación física de una capa respecto a la otra, ya que tales "rotaciones", en referencia a los polimorfos de la mica, son realmente rotaciones de vectores, que representan la dirección monoclinica de cada capa considerada por separado. Tal rotación de vectores puede lograrse por movimientos relativamente pequeños de los átomos Y octaédricos (o aún de los protones de grupos OH⁻) sin requerir ninguna transformación reconstructiva importante del cristal total de mica.

Smith y Yoder¹³⁹ introdujeron una útil notación, en base a designaciones cortas, para clasificar las micas tomando en cuenta el polimorfismo de estos minerales. Se trata de una notación vectorial para representar las distribuciones probables de capas sucesivas en politipos micáceos de estructura distinta. El número de capas asociadas se designa por un número inicial 1, 2, . . . y el sistema cristalino a que pertenece por una letra mayúscula, siendo T triclinico, M monoclinico, etc. Un pequeño número después de la letra indica que la mica es, por ejemplo, una especie monoclinica de una capa. La notación 2M₂ señala que es monoclinica, de dos capas y con dos combinaciones posibles; la notación 3T indica una mica monoclinica de tres capas. Este sistema de notación, llamado convención de la mica, también se utilizó para nominar los polimorfos de los caolines.

En las micas dos capas sucesivas (capas 2:1) se unen mediante cationes K⁺ situados en el centro de los hexágonos basales de las hojas de tetraedros (aunque esto no es rigurosamente exacto, como se verá en las páginas siguientes). La superposición es exacta y sin desplazamiento. Sin embargo, los hexágonos pueden superponerse en forma coincidente, de seis maneras distintas, conforme a que roten desde múltiplos de 60°, esto es: 0°, 60°, 120°, 180°, 240° y 300°.

Para el plano hexagonal de oxígenos de la hoja tetraédrica cada una de estas posiciones es equivalente, pero no lo es para el conjunto de capas. En la Fig. 81 se ve que las posiciones de 60° y 300° y las de 120° y 240° son equivalentes, por lo que existen cuatro posibilidades de superposición de una capa sobre otras. Ahora, si se consideran apilamientos de más de dos capas, se obtienen varias posibilidades que corresponden a los polimorfos posibles:

Todas las hojas están apiladas en la misma dirección.	1M
La rotación es alternativamente $+120^\circ$ y -120°	$2M_1$
La rotación es siempre 120°	3T
La rotación es alternativamente $+60^\circ$ y -60°	$2M_2$
La rotación es siempre $+60^\circ$	6H (Hexagonal)
La rotación es 180°	2O (Ortorrómico)

Además de estos seis casos existe uno en el cual cada capa rota en un ángulo cualquiera respecto a sus vecinos en un desorden completo, y la forma que se obtiene es $1M_d$. Para las muscovitas se encontraron las formas polimorfas $1M_d$, $1M$, $2M_1$ y 3T, esto es, ángulos de rotación son cero y 120° , lo cual Radoslovich^{108,110} atribuye a la estructura ditrigonal.

Las variaciones estructurales de las micas pueden evidenciarse a través de las interferencias hkl de los diagramas de rayos X, como puede verse en la Fig. 82 que muestra una moscovita $2M$ y otra $1M$. Según el valor de la distancia las especies pueden ser atribuidas a formas dioctaédricas ($d_{060} = 1.50\text{Å}$) o trioctaédricas ($d_{060} = 1.53\text{Å}$). Además, según la intensidad relativa de la línea 001, puede inferirse el tipo de ión predominante en la hoja octaédrica, sea éste $(Al, Fe)^{3+}$ ó $(Mg \text{ o } Fe)^{2+}$ así:

$I_{002} \sim I_{001} \sim I_{003}$ predominantemente Al^{3+}

$I_{002} < I_{001} \sim I_{003}$ predominantemente Fe^{3+}

$I_{003} \sim I_{005}$ predominantemente Mg^{2+}

$I_{003} > I_{005}$ predominantemente Fe^{2+}

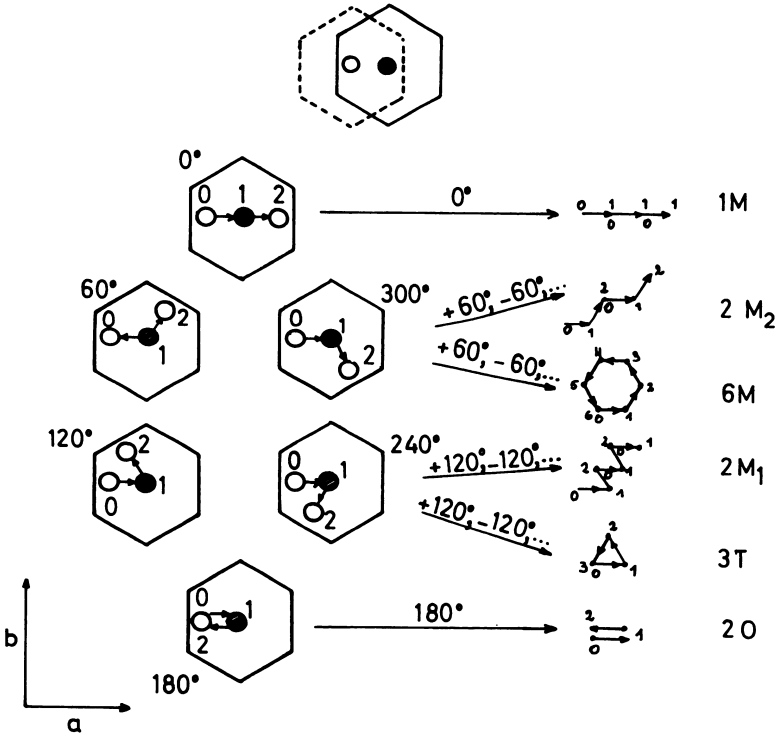


Fig. 81. Polimorfismo de la muscovita. Los círculos representan iones K⁺ de entrecapas. a): el círculo blanco representa el ión K situado entre el hexágono superior (línea continua) y el hexágono inferior (línea quebrada); el círculo sombreado representa el ión K situado sobre el hexágono superior. En los otros esquemas, el círculo 0.1 y 2 representa tres iones K superpuestos, con el ión O como el ión más bajo (según Smith y Yoder³⁹).

DISTORSION DITRIGONAL DE LAS MICAS. COORDINACION POTASIO-OXIGENO

Un carácter distintivo de las micas es que la deficiencia de carga originada por sustituciones isomórficas se compensa generalmente, por iones K^+ , situados entre las capas 2:1 entre los espacios dejados por el reticulado hexagonal de los oxígenos de los tetraedros de silicio. La coordinación del K^+ con los aniones es un problema complejo.

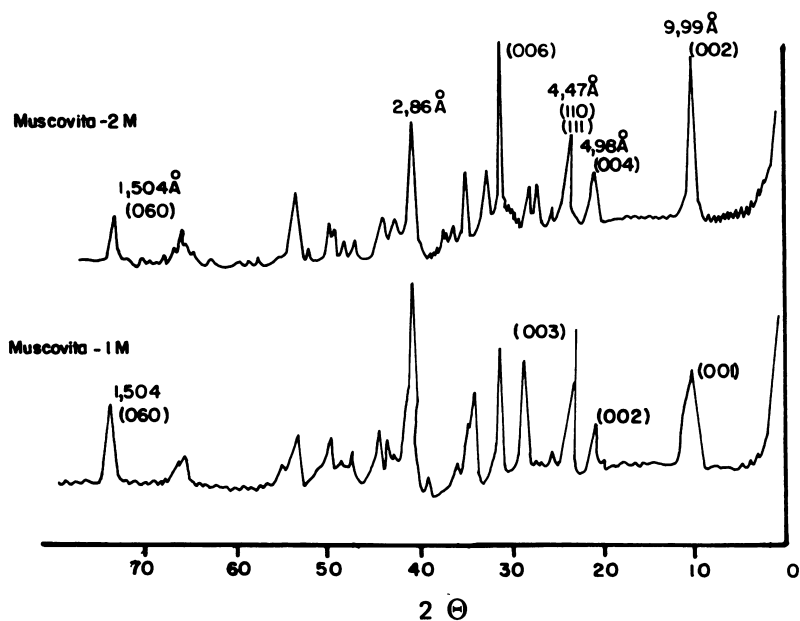


Fig. 82. Diagramas de difracción de rayos X en muestras de muscovita 1M y 2M. Agregados no orientados. Radiación $Co-K_{\alpha}$.

El K^+ está retenido por cargas negativas, provenientes de un déficit de carga positiva en los cationes tetraédricos y octaédricos, para poder balancear la carga negativa de los aniones O^{2-} y OH^- y en forma eventual F^- . En las micas, la deficiencia de carga en la hoja tetraédrica de oxígenos, proviene de la substitución de Si^{4+} por Al^{3+} o, a veces, Fe^{3+} . Rich^{1, 2, 2, 1, 2, 3, 1, 2, 4} señala que en una disposición hexagonal ideal de los oxígenos basales, el K debiera estar coordinado con 12 oxígenos, 6 sobre él y 6 bajo él; en tal cavidad de coordinación, el radio del catión debería ser de 1.68Å, lo cual excede de manera considerable el radio del ión K, que es de 1.38Å. El análisis de cristales aislados de muscovita y otras micas indica que el K^+ en las entrecapas se encuentra próximo sólo a 6 oxígenos basales, tres arriba y tres abajo de él, situándose los otros seis oxígenos a una distancia mayor. Los oxígenos de la superficie no adoptan un plan hexagonal, sino uno ditrigonal (Fig. 83) motivado por rotación de los tetraedros. Asimismo, una inclinación de los tetraedros determina que los oxígenos se sitúen no sobre un plano (figura no distorsionada) sino en planos diferentes. Se considera que el tamaño de la hoja tetraédrica excede al de la hoja octaédrica, y para que pueda efectuarse el ajuste entre ellas las hojas tetraédricas deben contraerse. Esta contracción se logra al girar o rotar sus tetraedros de forma tal que se origina una estructura ditrigonal. Simultáneamente, la hoja octaédrica se extiende. Como consecuencia, el número de los oxígenos coordinados en torno al K se reduce de 12 (hexágono ideal) a 6 (estructura ditrigonal) y el enlace K — O se acorta y fortalece.

En opinión de Rich^{1, 2, 2, 1, 2, 3, 1, 2, 4}, la magnitud en la rotación de los tetraedros es controlada por la población de cationes octaédricos. En una estructura dioctaédrica, en la que en cada grupo de tres posiciones octaédricas hay dos átomos de Al y una vacante, el grado de rotación de los tetraedros es grande. Por ejemplo, en la muscovita, la rotación a partir de una posición hexagonal ideal es de $13^\circ 7'$, mientras que la rotación en micas trioctaédricas, como la biotita, se reduce en varios grados. Como el incremento en la rotación provoca un acercamiento del enlace K — O y una acentuación de la coordinación seis, la unión del K^+ es más fuerte en las micas dioctaédricas que en las trioctaédricas. Es esta también la causa de predominio de micas dioctaédricas en los suelos ácidos.

Como consecuencia de la mutua repulsión de cationes en la hoja octaédrica, se produce un acortamiento de la distancia aniónica respecto a los cationes. Esto determina un movimiento diferencial en los oxígenos apicales de los tetraedros, haciendo que éstos se inclinen de tal modo que su superficie no tenga la misma longitud en el mismo plano. Los oxígenos se disponen en planos diferentes, en lugar de hacerlo en uno sólo, como debiera ocurrir en una configuración ideal no distorsionada. Rotación e inclinación de los tetraedros determina que varían simultáneamente las distancias entre cationes y aniones.

De ahí que la unión de los cationes en las entrecapas de las micas deban tener valores muy diferentes.

En la opinión de McCauley y Newnham⁸³ la principal causa de rotación de los tetraedros es el desajuste de las hojas tetraédrica y octaédrica y no al catión de la entrecapa. El valor de la contribución del catión de la entrecapa y el desajuste de tamaños varía en las diferentes micas.

Diferencias geométricas determinadas por rotaciones de tetraedros Si-O con giros levógiros y dextrógiros y el acortamiento de las aristas compartidas Al-O, (OH) por los octaedros, son bastante comunes en los minerales de arcilla. Se presentan tanto en las micas como en otros minerales, incluyendo miembros del grupo kandítico.

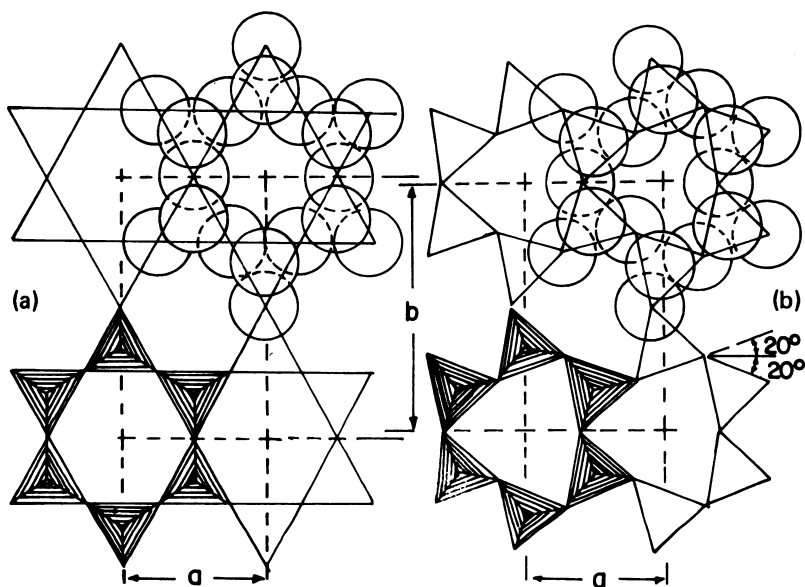


Fig. 83. Red de tetraedros proyectada sobre (001). Círculos grandes son oxígenos. (a) Disposición hexagonal ideal. (b) Disposición ditrigonal ideal obtenida por rotación de los tetraedros en $\pm 20^\circ$. (Según McCauley y Newnham⁸³).

CLIVAJE

Es interesante considerar el clivaje de las micas. Existe una variación, o mejor dicho una gradación en la facilidad de clivaje y en la dureza pasando de la pirofilita al talco, a través de la vermiculita y finalmente al grupo de las micas frágiles (micas brittle) que es el reflejo de la forma como se unen entre sí las unidades de estructura. Se vio anteriormente que la unión entre capas sucesivas de talco y pirofilita se efectúa esencialmente por fuerzas de Van der Waals. En la moscovita y la biotita el desbalance de carga, determinado por el reemplazamiento de 1/4 de los átomos de Si por Al en hojas tetraédricas, se compensa mediante átomos de potasio, lo cual proporciona una unión electrostática adicional de fuerza moderada. En las micas frágiles, la mitad de los átomos de silicio es reemplazada por aluminio y las capas se unen entre sí por cationes divalentes, especialmente calcio. La separación de las capas, en orden de facilidad, seguirá el orden talco, pirofilita, vermiculita, micas hidratadas, micas verdaderas, micas frágiles.

NOMENCLATURA Y CLASIFICACION DE LAS MICAS

Las relaciones químico-estructurales que se establecen entre las micas verdaderas y otros grupos, incluyendo micas hidratadas y esmectitas, son complejas y una adecuada corroboración experimental no se encuentra aún disponible. La existencia de interestratificaciones entre estos minerales es bastante común y algunas de estas relaciones entre micas y montmorilonita y micas e illita serán tratadas con más precisión en el capítulo sobre Minerales de Arcilla (esmectitas e illitas).

Una nomenclatura de las micas (con exclusión de las micas frágiles) y minerales estructuralmente relacionados, según el criterio de Bradley y Grim¹⁸ puede verse en el Cuadro 22. A la izquierda se encuentran los prototipos micáceos, micas verdaderas diocta y trioctaédricas, las que se diversifican a través de la interestratificación, hasta llegar a los prototipos no micáceos que se encuentran a la derecha del Cuadro 22.

CUADRO No. 22. Nomenclatura de las micas y minerales estructuralmente relacionados (según Bradley y Grim^{1 8}).

Serie Dioc-taédrica	Micas	Micas Hidratadas	Vermiculita y Montmorilonita
		Illitas Minerales de capas mezcladas	
	Muscovita Illita	{ Sarospatita Bravaisita Bentonita-K }	Vermiculita Dioctaédrica
	Hidromuscovita		Montmorilonita Dioctaédrica
	Sericita		
	Paragonita	Brammalita	Metabentonita-Na
	*Celadonita	Glaucionita	Glaucionita
			Glaucionita
Serie Trioc-taédrica	Flogopita		Vermiculita
		Illitas	
		Trioc-taédrica	Hidrobiotita
		Biotita	Montmorilonita Trioc-taédrica

* Casi-homólogo de la glauconita.

OCURRENCIA DE LAS MICAS EN LA NATURALEZA

En general, la asociación de los diferentes tipos de micas en las tres categorías de rocas: ígneas, metamórficas y sedimentarias, de acuerdo a Deer, Howie y Zussman^{3 8} es la siguiente:

ROCAS IGNEAS:

Muscovita: granito y pegmatita granítica

Flogopita: peridotita

Biotita: gabros, noritas, dioritas, granitos, pegmatitas

Lepidolita y zinwaldita: pegmatitas y venas de alta temperatura.

ROCAS METAMORFICAS:

Muscovita, paragonita y biotita: filitas, esquistos y gneises
Flogopita: calizas y dolomitas metamórficas

ROCAS SEDIMENTARIAS:

Muscovita y paragonita: sedimentos detríticos y autigénicos
Glauconita: arenas verdes.

En los suelos, dado el carácter principalmente detrítico de las micas, podrían encontrarse todas las especies micáceas componentes de las rocas. En un suelo dado la proporción cuantitativa de las micas varía según la influencia de los factores de formación. A gran escala, hay evidencia que en la corteza terrestre hay predominio de las micas trioctaédricas respecto a las dioctaédricas, pero en los suelos ocurre exactamente lo inverso, hecho que es consecuencia de la susceptibilidad a la meteorización (Reichenbach y Rich¹¹⁹). Las micas predominantes en los suelos se adscriben al tipo dioctaédrico, v.gr., muscovita; la biotita y flogopita siguen probablemente en abundancia pero sólo se encuentran en suelos poco meteorizados.

La glauconita, a igualdad de tamaño, es más resistente que la biotita, pero la presencia de glauconita en los suelos es rara.

El paso de una especie trioctaédrica a una dioctaédrica, con liberación de cationes divalentes en posiciones octaédricas, cambio en el nivel de potasio de entrecapas, expansión de la red y reducción de la carga total, debe necesariamente pasar por un estado vermiculítico o aún esmectítico. La reconstrucción de la mica dioctaédrica, posteriormente, sólo puede ocurrir bajo un cambio drástico de las condiciones ambientales, que implique fijación de potasio y ganancia de carga total. Por ello, en la opinión de Reichenbach y Rich¹¹⁹, en las condiciones del suelo, vermiculita y/o esmectitas son generalmente los productos finales de la transformación de las micas trioctaédricas, en tanto que la formación de las micas dioctaédricas implica procesos como transporte de productos de meteorización terrestre en ambientes marinos o diagénesis que actúan en un tiempo geológico. La transformación de la biotita en caolinita o haloisita en ambientes tropicales es un hecho bien conocido, en tanto el medio sea bien drenado; si el ambiente favorece la acumulación de bases, entonces vermiculita y montmorilonita son los productos de alteración (Eswaran y Yeow Yew Heng⁴⁴).

La transformación de las micas primarias en minerales micáceos de suelos o la neoformación de éstos se tratará detalladamente en el Capítulo 4, sobre minerales de arcilla cristalinos del suelo.

Existe muy poca información sobre la determinación de politipos micáceos en los suelos y ello por la razón de que frecuentemente

incluyen componentes interestratificados de mica y minerales expansibles, son mezclas de varios componentes, tienen pequeño tamaño o presentan desorden en el plano a-b, todas ellas limitantes de identificación mineralógica. Sin embargo, MacLean y Brydon⁸⁶ encontraron en suelos de Canadá que todas las micas eran dioctaédricas. En tres suelos, la mica correspondía al polimorfo muscovita 2M, siendo las restantes semejantes a la mica 1Md. En la opinión de Ross et al¹²⁸, entre las micas comunes en los suelos, la biotita parece tener el polimorfismo más complejo, mientras que las micas detríticas dioctaédricas, tienen predominio del politipo 2M.

PROPIEDADES DE LAS MICAS

MICAS VERDADERAS

Muscovita. La muscovita es, después de la biotita, la mica más común en la litósfera. Se encuentra en una gran variedad de ambientes geológicos y junto con la flogopita, son las más transparentes de las micas. Su relativamente bajo contenido de hierro las hace tener excelentes propiedades aisladoras.

ESTRUCTURA

Aunque las micas en general tienden a cristalizar en muchas formas (polimórficas), la muscovita muestra la menor variación respecto a las demás especies. Adopta una forma; cuya celda unitaria se caracteriza según Deer et al³⁸ por los siguientes parámetros (polimorfo 2M₁):

$$a = 5.19\text{\AA} \quad b = 9.04\text{\AA} \quad c = 20.08\text{\AA} \quad \beta = 95^\circ 30'$$

Grupo espacial C2/c

El polimorfismo de la muscovita ha sido estudiado *in extenso* y la mayoría de ellas (Hendricks y Jefferson⁶⁴; Heinrich y colaboradores⁶²) corresponden al tipo 2M₁. Algunos pocos ejemplares adoptan estructuras 1M y 1Md. Estas variedades estructurales dan reflexiones hkl a los rayos X que permiten el distinguir unas de otras, particularmente a través de los espaciados entre 4.4Å y 2.6Å. (Ver Fig. 82).

COMPOSICION QUIMICA

De acuerdo a las informaciones de Deer, Howie y Zussman³⁸, los principales reemplazos isomórficos que se presentan en la muscovita son los siguientes:

Para K: Na, Rb, Cs, Ca, Ba

Para Al octaédrico: Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn, Li, Cr, Ti, V

Para (OH): F

(Si₆Al₂) puede variar a (Si₇Al).

El contenido de óxido de potasio (K₂O) varía entre 6 y 11%, el de SiO₂ entre 46 y 53%, y el de Al₂O₃ entre 26 y 37%.

La muscovita fue sintetizada en el laboratorio a partir de soluciones de Al(OH)₃, SiO₂ y KCl a 400°C (Gruner⁵⁹). Este mismo autor logró producir muscovita a partir de la caolinita tratándola con un exceso de KCl en solución ácida. Usando una amplia variedad de materiales iniciales, tales como vidrios, minerales sintéticos, materiales naturales y vidrios de composición de feldespato, con composición K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, se logró la síntesis hidrotermal de la muscovita (Yoder y Eugester¹⁷¹), comprobándose su existencia por difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Ocurrencia

La muscovita es un constituyente primario de numerosas rocas intrusivas. En formación secundaria constituye un componente de las rocas pertenecientes a las zonas de metamorfismo regional progresivo. Es también un producto frecuente de acciones hidrotermales y pneumatolíticas. En rocas ígneas ácidas es menos común que la biotita, pero se encuentra en los granitos muscovíticos. Es común en las aplitas y en algunas riolitas porfiríticas y es muy frecuente que se presente en fisuras y venas de reemplazo en algunas granodioritas. También es constituyente común en pegmatitas asociadas al granito y la granodiorita.

La existencia de muscovita en sedimentos y suelos es mucho menos frecuente de lo que se cree. Mucho del material micáceo atribuido a muscovita, corresponde a formas alteradas, o hidratadas, o estructuras interestratificadas de muscovita y otras especies.

Puesto que la mica de 1 capa desordenada (1Md) se estima que indica un origen autigénico, en tanto que el politipo 2M evidencia la muscovita detrítica, la razón 1Md/2M, en un sedimento, fue propuesta como criterio para medir el grado de metamorfosis (Reynolds¹²¹).

BIOTITA

Es la más frecuente de las micas, con un espectro mineralógico amplio. Se encuentra como componente principal o accesorio de numerosas rocas magmáticas y metamórficas. A diferencia de la muscovita, presenta siempre coloraciones oscuras o negras. Es fácil-

mente alterable en los suelos, originando hidrobiotita y una serie de minerales intermediarios para llegar a vermiculita o esmectita, por lo que es poco frecuente encontrar biotita pura en los suelos y sedimentos, pero sí biotita alterada.

Estructura

Como en la flogopita, las posiciones octaédricas están llenas. Se dan los siguientes parámetros cristalográficos para las celdas unitarias de los diferentes polimorfos de la biotita (Hendricks y Jefferson^{6,4}):

1M $a = 5.3\text{Å}$ $b = 9.2\text{Å}$ $c = 10.2\text{Å}$ $\beta = 100^\circ$. Grupo espacial Cm

2M $a = 5.3\text{Å}$ $b = 9.2\text{Å}$ $c = 20.2\text{Å}$ $\beta = 95^\circ$. Grupo espacial C2/c

3T $a = 5.3\text{Å}$ $c = 30.0\text{Å}$ Grupo espacial
C₃₁12 o C₃₂12

Se describe también algunas celdas triclínicas de 6, 16 y 24 capas.

Los polimorfos 1M y 3T no pueden diferenciarse por rayos X como los polimorfos correspondientes de la muscovita. Sin embargo, pueden establecerse diferencias röntgenográficas entre las micas dioctaédricas y trioctaédricas.

Composición química

La composición de las biotitas revela una considerable cantidad de hierro estructural. Comparadas con la flogopita, en la biotita el Mg es reemplazado por Fe²⁺ y también por iones trivalentes (Fe³⁺ y Al); además, el aluminio reemplaza silicio en posiciones tetraédricas más allá que la razón Al: Si=2:6.

A veces a las biotitas con muy poco magnesio o carentes de él, elevada cantidad de hierro ferroso y baja proporción de hierro férrico se les llama siderofilitas. Aquellas con elevado contenido de hierro ferroso y férrico se llaman lepidomelanos.

Algunas sustituciones isomórficas comunes en la biotita son:

Para K: Na, Ca, Ba, Rb, Cs

Para Fe²⁺: Mn en muy pequeña proporción

Para Al: Li, como en la zinnwaldita.

El F⁻ puede reemplazar grupos OH⁻. Generalmente esta sustitución de flúor está acompañada por contenidos de Ti elevados.

La composición química de las biotitas da en promedio, los siguientes valores:

SiO ₂	34 – 38%	K ₂ O	7 – 8%
Al ₂ O ₃	13 – 16%	MgO	10 – 13%
Fe ₂ O ₃	3 – 13%	F	1 – 2%
TiO ₂	3 – 5%		

Las biotitas fueron sintetizadas en el laboratorio usando un sistema básico de SiO₂-Al₂O₃-MgO, al cual se adicionan diversas proporciones de hierro y diversas variables como temperatura, presión del vapor de agua, presión parcial del oxígeno y presión total. También se sintetizó usando sistemas como hematita-sanidina-vapor ó magnetita-sanidina-vapor. La identificación de la biotita se hizo usando la línea 060 del diagrama de difracción.

OCURRENCIA

Igual que la vermiculita, la biotita se encuentra en una gran variedad de ambientes geológicos. En rocas metamórficas se forma bajo un amplio rango de temperatura y presión y es particularmente abundante en muchos sedimentos sometidos a metamorfismo regional y de contacto. Entre las rocas ígneas intrusivas se presenta en los granitos y pegmatitas-granitos, granodioritas, tonalitas, dioritas, noritas, sienitas nefelínicas y cuarcíferas además de las monzonitas cuarcíferas. Con menos frecuencia se encuentran en rocas extrusivas ígneas, como riolitas, traquitas, dacitas, latitas, andesitas y algunos basaltos. En los suelos se presenta preferentemente como hidrobiotita.

FLOGOPITA. La flogopita es una mica trioctaédrica, con reemplazo parcial de OH⁻ por F⁻. Su formación se encuentra fuertemente unida con las rocas metamórficas y el metasomatismo de contacto. Es muy abundante en calcitas y dolomitas, así como en esquistos cristalinos y en la zona de contacto de las rocas intrusivas.

ESTRUCTURA

Todas las posiciones octaédricas están llenas. El polimorfo más común es el 1M, pero fueron descritos polimorfos de tipo 2M y 3T. Mientras en las micas trioctaédricas, los polimorfos 2M dan un diagrama característico a los rayos X, los polimorfos 3T y 1M en la serie flogopita-biotita no las dan.

Los parámetros cristalográficos para los tres polimorfos de la flogopita son, según Yoder y Eugester¹⁷⁰:

1M	a = 5.13Å	b = 9.204Å	c = 10.31Å	$\beta = 99^\circ 54'$	Grupo espacial Cm
3T	a = 5.314Å		c = 30.48Å		Grupo espacial P3 ₁ 12
2M ₁	a = 5.347Å	b = 9.227Å	c = 20.252Å	$\beta = 95^\circ 1'$	Grupo espacial C2/c

COMPOSICION QUIMICA. La composición media de algunas flogopitas, es dada por los siguientes valores:

SiO ₂	37 – 41%
Al ₂ O ₃	12 – 19%
Fe ₂ O ₃	0 – 5%
FeO	0 – 7%
TiO ₂	0 – 3%*
K ₂ O	7 – 10%
MgO	15 – 27%
F	0 – 3%**

OCURRENCIA

Este mineral se presenta asociado principalmente a calizas metamórficas y rocas ultrabásicas (Kimberlitas) y muy frecuente con calcitas y dolomitas. Como mineral primario se encuentra en algunas rocas ricas en leucita y en algunas lavas se presenta como fenocristales y en la pasta fundamental.

MICAS FRAGILES (BRITTLE)

En las micas frágiles (brittle), el calcio es el principal catión de entrecapas y su incorporación está compensada por un incremento en la relación Al/Si, es decir, hay mayor sustitución isomórfica de Al por Si en posición tetraédrica. La apariencia de estos minerales es de mica, aunque son más duros y menos elásticos que ellas y por eso se llaman micas frágiles. Incluyen especies dioctaédricas (margarita) y trioctaédricas (clintonita y xantofilita).

MARGARITA

ESTRUCTURA. La margarita es una mica dioctaédrica, cuya celda unitaria tiene las siguientes constantes cristalográficas y reticulares (Takéuchi^{1 4 9}):

a = 5.12Å	b = 8.886Å	c = 19.221Å	$\beta = 95^\circ 5'$	Estructura tipo 2M ₁
-----------	------------	-------------	-----------------------	---------------------------------

(*) Hay muestras con contenidos que alcanzan a más de 8% de TiO₂.

(**) Se ha descrito flogopita con contenidos de 9% de F.

Aunque se reconoce que las dimensiones de la capa octaédrica son ligeramente inferiores a la de la muscovita, las características generales de la hoja octaédrica son las comunes a todos los silicatos de capas.

Al igual que en las xantofilitas, las hojas tetraédricas son deformadas de una simetría hexagonal a una ditrigonal. La rotación de los tetraedros es alrededor de 21° y el parámetro z de los oxígenos basales de los mismos muestra una desviación de 0.01 correspondiente a 0.19\AA . De este modo, los oxígenos basales no constituyen una superficie plana, sino corrugada, que corre paralela a (110) y (1 $\bar{1}$ 0). La inclinación y la rotación de los tetraedros son responsables de esta corrugación (ver Fig. 84. a).

COMPOSICION QUIMICA. Se ha comprobado que se puede reemplazar los iones Ca de entrecapas por pequeñas cantidades de Ba, Sr, K y otros, y en mayor extensión por Na.

La composición química promediada es la siguiente:

SiO ₂	= 29 - 35%
Al ₂ O ₃	= 46 - 50%
Fe ₂ O ₃	= 0 - 3%
CaO	= 10%
Na ₂ O	= 1 - 5%

Otros elementos como K₂O, TiO₂, FeO y BaO, se encuentran en ocasiones en baja proporción.

OCURRENCIA

Con frecuencia la margarita se asocia a depósitos metamórficos junto a diaspora y corindón, de los cuales probablemente deriva (Deer y Colaboradores^{3 8}). Es común en facies metamórficas de esquistos verdes de rocas ricas en aluminio. No se tienen referencias de su presencia en suelos.

XANTOFILITA Y CLINTONITA

ESTRUCTURA. Xantofilita y clintonita son micas trioctaédricas, con una o dos capas cuyas celdas unitarias se caracterizan por los siguientes parámetros (Takéuchi^{1 4 9}):

Xantofilita*	a = 5.215 \AA	b = 9.013 \AA	c = 9.853 \AA	$\beta = 100^\circ 4'$.	Estructura tipo 1M
	Grupo espacial Cm o C2/m				
Clintonita**	a = 5.19 \AA	b = 9.003 \AA	c = 9.802 \AA	$\beta = 100^\circ 1'$.	Estructura tipo 1M
o sibertita	Grupo espacial C2/c.				

(*) Xantofilita de Crestmore (Forman^{4 9})

(**) Clintonita Chichibu (Sadanaga y Takéuchi^{1 2 9})

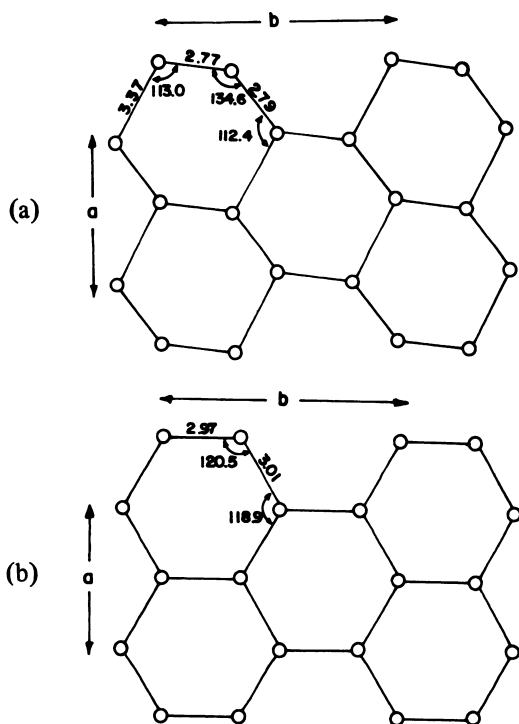


Fig. 84. Red de oxígenos de los hexágonos en la hoja octaédrica en micas frágiles. En (a) red de hexágonos de oxígeno en la margarita (dioctaédrica). En (b) red de hexágonos de oxígeno en la xantofilita (trioctaédrica). (Según Takeuchi¹⁴⁹).

La Xantofilita exhibe la más alta deformación observada en las capas tetraédricas entre los silicatos de capas. Pese a ellos, la desviación máxima del parámetro z de los oxígenos basales de los tetraedros es de sólo $0.06 \pm 0.02 \text{ \AA}$ y por esto los oxígenos definen una superficie prácticamente plana (Takéuchi¹⁴⁹). Esto sugiere que la deformación es determinada principalmente por la rotación de los tetraedros alrededor de un eje perpendicular a (001), siendo el ángulo de rotación alrededor de 23° con un máximo de 30° . Los cationes tetraédricos en una capa están más encerrados que en las micas ordinarias. Las capas compactadas forman octaedros casi regulares alrededor de las posiciones de los cationes de entrecapas y el tamaño del octaedro es justamente el adecuado para los iones Ca. (Ver Fig. 84. b).

COMPOSICION QUIMICA

La clintonita y la xantofilita se caracterizan por presentar un contenido de SiO_2 bajo, por lo que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es también baja.

	Clintonita	Xantofilita
SiO_2	17 – 18%	16 – 17%
Al_2O_3	40 – 43%	40 – 43%
Fe_2O_3	0 – 2.5%	1 – 3%
FeO	0 – 2.5%	0.5 – 1%
MgO	20 – 21%	20 – 21%
CaO	11 – 13%	13%

Pueden incluir pequeñas cantidades de Na_2O , K_2O y MnO.

OCURRENCIA

La clintonita y la xantofilita se encuentran asociadas a las calizas de alteración metasomática y a algunos esquistos metamórficos. Se trata de minerales muy raros en los suelos.

MICAS HIDRATADAS

Existe un grupo de minerales que se conoce con el nombre de micas hidratadas o hidromicas, con el que se designa a las micas en las que se produjo una penetración de agua entre sus capas, con solubilización parcial de potasio y aquellas en vías de alteración. En tal sentido, incluyen todas las facies de tipo illítico, incluyendo interes-tratificaciones de mica-vermiculita o mica-montmorilonita.

El término mica hidratada es vago y a veces se usa con sentido contradictorio, aunque en el transcurso de la degradación de la mica a illita, existen términos intermedios que satisfacen el concepto original (hidromuscovita, hidrobiotita o hidroparagonita).

HIDROMUSCOVITA

La hidromuscovita se diferencia de la muscovita en su menor contenido de K_2O . En efecto, mientras en la muscovita éste alcanza de un 10 a un 12%, en la hidromuscovita no sobrepasa el 9%. El K^+ se reemplaza parcialmente por iones H_3O^+ , por lo que el contenido de agua alcanza alrededor del 9%.

Se le atribuye la fórmula: $(K, H_2O(Al_2))^{VI}(AlSi_3)^{IV}O_{10}(OH, H_2O)_2$.

Las relaciones con la illita son muy estrechas y, en apariencia, sólo una condición de tamaño las diferencia. Por lo general la hidromuscovita tiene partículas mayores que 20 $m\mu$, mientras que la illita tiene partículas menores a ese tamaño. Existe también una diferencia en el contenido de K_2O , el cual es menor en la illita.

La sustitución de K^+ por H_3O^+ determina una expansión del espacio entre las capas, el que se abre desde 10Å (muscovita) a 10,5Å (hidromuscovita).

La hidromuscovita se forma por meteorización intensa de la muscovita en medios muy hidratados, pero bien drenado. Es bastante común en suelos y sedimentos.

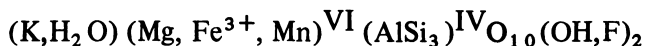
En agregados de algunos milímetros de grosor, la hidromuscovita adquiere una coloración plateada, cremosa y brillante. Al tacto ofrece una sensación grasosa.

Hidroparagonita

Al reemplazar iones Na^+ por H_3O^+ , la paragonita se transforma en la especie llamada hidroparagonita o **bramalita**.

Hidrobiotita

A través de la meteorización química la biotita se altera muy rápidamente. El potasio se disuelve en forma parcial y entre las capas de biotita penetran moléculas de agua. El Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} y, simultáneamente se disuelven pequeñas cantidades de hierro y manganeso. Así, la biotita se transforma en hidrobiotita, a la cual se atribuye la siguiente fórmula química:



A causa de su baja estabilidad, la hidrobiotita no se encuentra con frecuencia como producto de meteorización. A veces se da como

sinónimo de la hidrobiotita el de **ledikita**, y toda esta gama de minerales micáceos hidratados evoluciona hacia vermiculita o esmectitas.

GLAUCONITAS

Las glauconitas constituyen un grupo usualmente rico en hierro cuya composición varía desde una especie esencialmente monomineral, con ninguna o pocas capas mixtas, hasta otra formada principalmente por capas mezcladas. Se trata de un grupo intermedio entre las micas verdaderas, no expansibles y la montmorilonita expansible. Todas son desordenadas en alguna extensión, siendo las menos desordenadas aquellas con menos capas expansibles y con estructura 1M. El desorden aumenta con la proporción de capas expansibles hasta que existe desorden completo a lo largo del eje b, originando el politipo 1Md (Weaver y Pollard¹⁶⁵).

La glauconita es un mineral que se encuentra casi exclusivamente en sedimentos marinos, especialmente en las arenas verdes.

ESTRUCTURA. Las constantes reticulares de la celda unitaria son para la especie $2M_1$:

$$a = 5.23\text{Å} - 5.25\text{Å} \quad b = 9.09\text{Å} \quad c = 20.06\text{Å} \quad \beta = 95^\circ$$

En las especies de una capa ($1M_1$), la distancia $c = 10.0\text{Å}$

Se determinaron tipos estructurales de glauconita 1M ó 1Md. El uso de la reflexión 060 para identificar subespecies dioctaédricas y trioctaédricas no es adecuado en las glauconitas, cuya difracción de rayos X de una muestra es la Fig. 85.

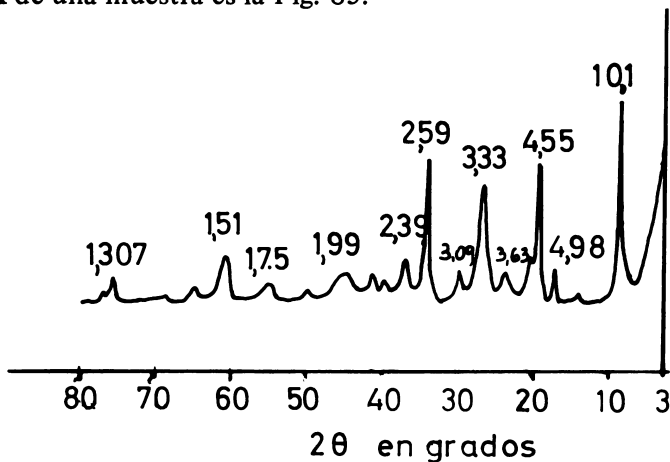
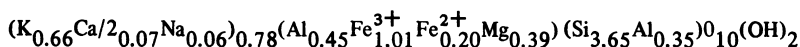


Fig. 85. Diagrama de difracción de una muestra de glauconita (radiación $C_{\mu}K_{\alpha}$).

COMPOSICION QUIMICA. La glauconita presenta un fuerte reemplazo de Al^{VI} por Fe^{2+} y Fe^{3+} y algo de Mg. La compensación del exceso de carga negativa se efectúa por admisión de iones Ca^{2+} entre las capas, las que pierden potasio. A veces el potasio se substituye en forma parcial por sodio, cuyo contenido es siempre bajo. Los análisis promedio de glauconita obtenidos como promedio de 69 muestras dan los siguientes valores (Weaver y Pollard¹⁶⁵).

SiO_2	49.215
Al_2O_3	9.148
Fe_2O_3	17.951
FeO	3.427
MgO	3.584
CaO	0.644
Na_2O	0.460
K_2O	6.884
$\text{H}_2\text{O} +$	8.482

Weaver y Pollard¹⁶⁵ a través del análisis de 82 muestras de glauconita dedujeron la siguiente fórmula promedio:



La capacidad de intercambio de cationes es similar a la de las micas.

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (ATD)

La glauconita se caracteriza por un termograma que exhibe tres efectos endotérmicos y dos exotérmicos definidos (McRae y Lambert⁸⁸), como se observa en la Fig. 86.

1. endotérmico debido a agua absorbida;
2. exotérmico por oxidación de Fe^{2+} estructural, asociado con pérdida de algunos grupos OH;
3. endotérmico producido por deshidroxidación de OH estructurales;
4. hidroxilos residuales interconectados con inicio de recristalización;
5. exotérmico debido a la formación de una fase espinela.

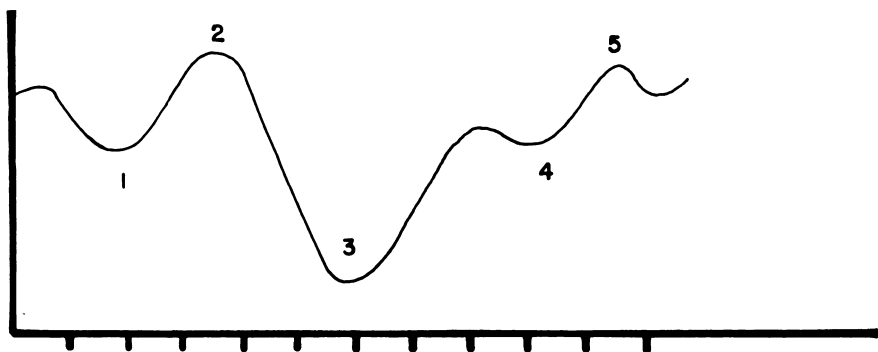


Fig. 86. AID de la glauconita (según McRae y Lambert⁸⁸). (Earth Science Review, 1972. 8:397-440).

FORMACION Y OCURRENCIA

Deer y colaboradores³⁸ resaltan que “el marco de composición química relativamente estrecho de la glauconita está en correspondencia con su formación dentro de un ambiente geológico y fisicoquímico muy restringido”. Se acepta que las glauconitas se originan a partir de diversos materiales de partida, principalmente por diagénesis marina, en aguas poco profundas y con tiempos de sedimentación muy lentos. El ambiente debe ser reductor y con presencia de sustancias orgánicas. También la glauconita se forma en ambientes lacustres y aluviales.

La glauconita se encuentra en todos los océanos, excepto en los límites determinados por los hielos árticos y antárticos (MacRae y Lambert⁸⁸).

En materiales sedimentarios las glauconitas se encuentran en calizas, areniscas y limolitas impuras. Parte de la glauconita que se encuentra en estos sedimentos puede ser autógena y parte de ella detrítica. Las arenas verdes deben su color a su elevado contenido de glauconita.

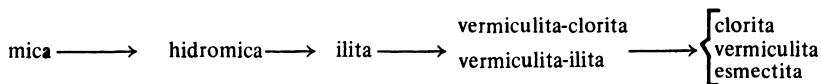
Si bien las condiciones de formación son en general aceptadas, existen diferencias de opinión respecto a los materiales parentales. A veces la glauconita se encuentra junto a la biotita alterada, pero otros materiales detríticos (feldespatos, piroxenos, sílice opalina y vidrios volcánicos) pueden ser materiales parentales de las glauconitas. Por ejemplo, una mica glauconítica, de apariencia semejante a la glauconita, se encontró en una formación no-marina, llamada Formación Morrison. Keller⁷⁰ sugirió que esta glauconita se deriva de ceniza volcánica, la cual, a través de montmorilonita, evolucionó a glauconita por adición de potasio y hierro.

La glauconita fue sintetizada en el laboratorio (Birsdall¹⁵).

Diversos suelos contienen glauconita, estando su origen unido, en alguna forma, a la influencia marina. Ahmad, Jones y Beavers¹ encontraron glauconita en suelos provenientes de la arenisca glauconítica de Trinidad. También MacRae y colaboradores⁸⁸ encontraron glauconita en formaciones del cretáceo y terciario en el sureste de Inglaterra. Cloos y colaboradores²⁶ describieron las características químicas y mineralógicas de un suelo glauconítico de la región de Hagiland, en Bélgica.

PROCESOS DE ALTERACION EN LAS MICAS

Se considera que las micas siguen una secuencia de meteorización que, con las variantes propias del medio ambiente y la clase mica implicada, es la siguiente:



Desde el punto de vista químico, el proceso de alteración de las micas es esencialmente pérdida de potasio y otros cationes alcalinos o alcalinotérreos con hidratación.

La pérdida de K^+ en las micas fue objeto de numerosas investigaciones en las que la mayoría de los autores concibe que el mecanismo de alteración de la mica a vermiculita es principalmente cambio de cationes con reducción de carga. Se sugirió también que el mecanismo en el cambio del K^+ es un proceso de difusión dependiente de la concentración de sales que actúan en el reemplazo (Summer y Bolt¹⁴⁷; Reed y Scott¹¹⁶).

Existen algunos hechos contradictorios. Si bien el K^+ puede ser reemplazado por lavaje con soluciones salinas acuosas en biotita y flogopita, esto no ocurre en el caso de la muscovita (Leonard y Weed⁷²). Los trabajos de Reed y Scott¹¹⁶ muestran que, para fracciones de igual tamaño de partículas, el K^+ liberado con sodio-tetrafenilboro ($NaTPB$) es el doble más bajo en la muscovita que en la biotita. Los experimentos de Rausell y colaboradores¹¹⁴ señalan la falta de relación entre la estabilidad de las micas y variables de composición, tales como contenido de hierro ferroso, atribuyendo a los grupos OH^- un rol preponderante en la estabilidad de las micas.

Como lo indican Leonard y Weed⁷², las nuevas ideas sobre la estructura de las micas probablemente puedan explicar la variabilidad en la susceptibilidad de meteorización de estos minerales.

Se verán brevemente el mecanismo de intercambio de K^+ en las micas y luego la influencia que sobre la alteración tiene a. la clase de mica, b. el tamaño y la morfología, c. la pérdida de la carga negativa, d. la orientación de los grupos OH^- y contenido de F^- y e. las longitudes de la unión K-O.

MECANISMOS DEL INTERCAMBIO DE POTASIO EN LAS MICAS EN LOS SUELOS

Se acepta que la liberación de iones K^+ situados entre las capas de mica consiste en una reacción de cambio que se progresa desde los bordes laterales hacia el centro de las partículas (Reichenbach^{1 17}). Este autor considera que el intercambio tiene lugar en una interfase móvil, con separación del K^+ y expansión de la zona externa respecto a la región no alterada de la partícula. Tal reacción implica difusión de iones K^+ de cambio desde la interfase, a través de la parte expandida, hacia la solución y una difusión equivalente en sentido inverso de contraiones. La difusión iónica es afectada por la interacción mutua de los contraiones, agua en las entrecapas y superficies cargadas de la mica.

El intercambio del potasio de entrecapas en la mica se diferencia del intercambio normal que se produce en las superficies externas en varios aspectos:

- a. El intercambio está conectado inevitablemente con una transición estructural del intercambiador (por ejemplo, mica).
- b. Sólo una parte del potasio total de las entrecapas, es decir, sólo aquel situado en la interfase y en el sector expandido de las capas, interviene en la reacción de cambio.
- c. La zona expandida en el borde de la partícula de mica impone una acción amortiguadora sobre el equilibrio entre la fase solución y el frente de cambio, la magnitud de la cual está condicionada por la selectividad del potasio y la capacidad de intercambio relativa de esta zona.
- d. Diversos parámetros afectan el equilibrio y la cinética del intercambio de potasio, lo que conduce a una variación sistemática en relación al progreso de la reacción. Estas variaciones son:
 - 1) disminución de la superficie en la muestra de mica inalterada;
 - 2) incremento de la capacidad de cambio en la zona expandida del intercambiador, y
 - 3) aumento de la difusión entre el frente de cambio y la solución.

La magnitud de la liberación de K^+ en las micas es determinada por el balance de fuerzas que retienen el K^+ , particularmente en el frente de cambio y la zona expandida. El mecanismo es tan complejo, que la determinación de constantes de intercambio es prácticamente imposible. De ahí que en la caracterización del equilibrio de intercambio de K^+ de entrecapas de mica se usen criterios relativos, tales como concentración de K^+ o razones de actividad en soluciones de equilibrio.

Es probable que, según el concepto de Rich^{123, 124} el intercambio de K^+ no sea uniforme. Algunas capas de la mica podrían estar semi-cerradas, otras cerradas y algunas completamente abiertas. Esto originará verdaderas interestratificaciones, regulares o al azar, entre las capas o podrían producirse "cuñas" entre las capas cerradas y aquellas abiertas.

EFECTO DE LA CLASE DE MICA

Las micas tienen grados de meteorización diferentes. Se considera que la biotita se altera más fácilmente que la muscovita, la cual parece ser la mica más resistente del suelo. A su vez, la muscovita secundaria se altera más rápidamente que su homóloga primaria, lo que es probable se deba a consecuencias de tamaño, desorden, oclusiones y otros (Rich¹²²). La flogopita tiene un grado de meteorización similar a la biotita, por las estrechas analogías estructurales entre ambas especies.

La lepidolita, sometida a las mismas condiciones de meteorización, se encontró ser 1000 veces más estable que la biotita (Leonard y Weed⁷²).

Partículas grandes, bien cristalizadas de muscovita pueden alterarse por disolución y llegar a formar pseudomorfos de muscovita-caolinita. En cambio, la muscovita finamente granulada, tal cual existe en los esquistos, puede originar vermiculita dioctaédrica por reemplazamiento acelerado de K^+ , debido a la mayor pérdida de carga negativa en estas micas, las que ordinariamente contienen una apreciable cantidad de Fe^{2+} .

La paragonita es una mica sódica que contiene también K^+ . Un estudio de meteorización en esta especie (Cook y Rich³⁰) indica que el K^+ y Na^+ se liberan a un grado equivalente.

Por su parte la illita, especie degradada, usualmente dioctaédrica, visualizable como una interestratificación de mica-montmorillonita, y en consecuencia desordenada, podría perder su potasio (esto es, su componente micáceo) de forma más rápida que una mica verdadera no interestratificada.

La glauconita, usualmente dioctaédrica, con elevado contenido de Fe^{2+} y bastante desordenada, se presume que debe meteorizarse muy rápido bajo condiciones de suelos bien drenados y que pierde su potasio más rápidamente que la illita.

TAMAÑO DE PARTICULAS Y MORFOLOGIA

Algunos estudios indican que una misma mica con el tiempo pierde más potasio a partir de fracciones gruesas que de fracciones finas (Rich¹²³, ¹²⁴). Usando soluciones de BaCl₂ para eliminar potasio de la muscovita, Reichenbach y Rich¹¹⁷ comprobaron que la fracción del tamaño del limo (50 – 2μ) se transformó en vermiculita trioctaédrica, mientras que la fracción del tamaño de arcilla (<2μ) exhibió fuertes reflexiones de mica (a los 10Å).

Reichenbach¹¹⁸ considera que al disminuir el tamaño de las partículas se produce un incremento en el intercambio de K⁺, ya que los pasos de difusión son más cortos y las superficies específicas mayores. Sin embargo, una coordinación definida entre el grado de difusión y tamaño está limitada por las irregularidades morfológicas de las partículas. Además, las imperfecciones estructurales permiten a los cationes de reemplazo penetrar en las entrecapas, no sólo a través de aperturas laterales, sino a través de fisuras y grietas normales al plano ab. Tales irregularidades pueden estimularse por procesos de disolución parcial, por meteorización, o por inclusión de minerales no micáceos, como el cuarzo, que producen disturbios en la estructura de las capas durante la apertura de las entrecapas de la mica. La penetración de soluciones a través de fisuras es un factor que dificulta el poder establecer una relación entre el potasio liberado y un modelo de difusión simple.

REDUCCION DE LA CARGA NEGATIVA

Se sabe que las vermiculitas y las montmorilonitas que provienen de las micas tienen una carga negativa inferior a la mica original*. La clasificación e identificación de estos productos dependen, indirectamente, de la carga negativa ya que sus propiedades de expansión son función de la densidad de carga (Rich¹²³). La reducción de la carga puede considerarse como un índice de la transformación de las micas y existen varios criterios al respecto.

Gruner^{58;59}, en 1934, estimó que la carga positiva perdida durante la liberación de K⁺ en las micas trioctaédricas se compensaba por oxidación de Fe²⁺ octaédrico a Fe³⁺, o por sustitución de OH⁻ por O hipótesis también sustentada por Foster⁵⁰ y otros autores.

Aceptando que la reducción de la carga en las micas proviene de la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺, Newman y Brown⁹³ explicaron este mecanismo mediante una secuencia de cinco reacciones:

(*) La carga de las "micas brittle" es de 400 meq/100 g. Las otras micas tienen una carga fluctuante entre 200-250 meq/100 g. En la vermiculita, la carga varía entre 100-150 meq/100 g., y en la montmorilonita, entre 50-70 meq/100 g.

- a. El K^+ de las entrecapas situado en el borde de la lámina de mica es cambiado por cationes de la solución.
- b. Al perderse K^+ , algunos OH^- estructurales que quedan descubiertos pasan a la solución; tal pérdida de carga negativa provoca una apertura de las capas.
- c. Esta apertura permite que se introduzcan más cationes de la solución al espacio entre las capas y sean cambiados por K^+ , con lo que la apertura se hace continua.
- d. El oxígeno atmosférico penetra entre las capas y oxida el hierro ferroso a hierro férrico, de acuerdo a la reacción:

$$O_2 + 4Fe^{2+} + 4(OH^-) \text{ (estructurales)} \longrightarrow 4Fe^{3+} + 4(O^{2-}) \text{ (estructurales)} + 2H_2O$$
- e. Se liberan iones octaédricos divalentes, posiblemente desde posiciones descubiertas, por pérdida de OH^- estructurales.

Existen, sin embargo, algunos hechos contradictorios. Experimentos recientes (Leonard y Weed⁷²) sobre pérdida de K^+ y cantidad de Fe^{2+} demuestran que no existe ninguna relación clara para el grupo de la biotita y la muscovita. La reducción de la carga no es paralela a la oxidación del Fe^{2+} octaédrico y consecuentemente no existe relación entre el contenido de Fe^{2+} y el grado de remoción de K^+ . Según estos autores, es probable que la reducción de la carga se relacione más con la incorporación de protones a la red cristalina de la mica, asociándose a tetraedros de aluminio, en la forma como lo propusieron Raman y Jackson¹¹¹. Tal mecanismo conduciría a una considerable reducción de la carga. Por su parte Reichenbach¹¹⁷ considera que la falta de equivalencia entre la oxidación del hierro y la reducción de la carga es demostración de que otras reacciones están en juego. Un análisis del trabajo de Newman y Brown⁹³ llevó a Reichenbach¹¹⁷ a formular dos conclusiones:

- a. la pérdida de H^+ a partir de grupos OH^- estructurales, debe incrementar la unión del K^+ debido a la eliminación de la repulsión potasio-protón; y
- b. la distribución de carga heterogénea en la hoja octaédrica inducida durante la meteorización, sea por oxidación del Fe^{2+} o liberación de cationes octaédricos, afecta la orientación de los dipolos O-H, lo cual conduce a incrementar la selectividad del potasio.

EFEECTO DE LA ORIENTACION DE OH^- Y EL CONTENIDO DE F^-

Numerosas micas (flogopita, lepidolita, algunas biotitas y otros) contienen F^- que está reemplazando OH^- octaédricas. Se reconoce que cuando el F^- se encuentra en las micas, la fuerza atractiva para el K^+ , situado sobre aperturas hexagonales o ditrigonales en la capa de oxígeno, es mayor que la fuerza entre $\text{OH}^- - \text{K}^+$. La presencia de F^- parece ser que adiciona una estabilidad suplementaria por incremento de la energía de unión del ión K^+ (Leonard y Weed^{7 2}).

Se demostró por estudios de fotometría infrarroja que el momento dipolar de la vibración OH^- es perpendicular a los planos basales en los minerales trioctaédricos, en los cuales la población octaédrica es idéntica (por ejemplo 3Mg). En las especies dioctaédricas, el momento dipolar se encuentra a un ángulo que los aproxima al plano de las hojas de sílice. Basset⁹ sugirió que la estabilidad del K^+ en las micas está relacionado a la orientación de los grupos OH. Cuando el OH^- es perpendicular al plano de la hoja, como en la flogopita (cuya población octaédrica es 3 Mg), el K^+ es repelido por el OH^- . En la muscovita, el OH^- no está dirigido hacia el K^+ , y por esto la estabilidad del K es mayor (Rich^{1 2 4}).

DISTANCIA DE UNION O - K

En las micas la configuración de la región entre capas y la longitud de la unión K - O depende de la forma como las fuerzas interatómicas están balanceadas dentro del cristal, considerándose que la distancia K - O es variable y afecta la estabilidad de las micas. Se demostró que la distancia K - O en las biotitas es mayor que en las flogopitas y que esta es la razón por la cual la flogopita es más estable que la biotita (Leonard y Weed^{7 2}). En las micas dioctaédricas el K está en una disposición octaédrica respecto al O y la distancia K - O es de 2.85Å. En las micas trioctaédricas la interacción entre grupos OH y iones K aumenta la distancia K - O a 3Å, hecho que se relaciona directamente con la estabilidad de las micas dioctaédricas comparadas con las trioctaédricas.

Algunos conceptos complementarios en relación a la meteorización de las micas serán tratados en el Capítulo 4 y sobre los minerales cristalinos de arcilla de suelos y en el Capítulo 7.

CLORITAS

Se considerará brevemente algunas propiedades y características de las cloritas macroscópicas, geológicas; las cloritas de suelos serán tratadas en el Capítulo 4.

Las cloritas constituyen un grupo de minerales cuyo nombre deriva del griego *chlorós*, que significa verde, y ello por el color verde dominante en muchas de estas especies.

Las cloritas son minerales de cuatro capas (2:1:1) o tetrafórmicos, la mayoría dioctaédricas. Tienen una morfología cristalina próxima a la geometría romboédrica o hexagonal, pero frecuentemente, como consecuencia de giros de sus tetraedros constitutivos, muestran una simetría monoclinica o triclinica. Tiene clivaje basal perfecto paralelo a (001).

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES CRISTALOGRAFICAS

La estructura de las cloritas la estudiaron originalmente Maugin⁸² y Pauling⁹⁸. Este último determinó una celda unitaria monoclinica con $a = 5.2-5.3\text{\AA}$, $b = 9.2-9.3\text{\AA}$ y $c = 13.3-14.4\text{\AA}$ y $\beta = 96^\circ 50'$, siendo el grupo espacial C2/m. La celda elemental de Pauling contiene dos fórmulas unitarias de composición aproximada $\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Se determinó que, teóricamente, son posibles cuatro diferentes unidades estructurales, de acuerdo a cuatro diferentes distribuciones de las capas 2:1 y la hoja octaédrica de entrecapas (Bailey⁴). Estas cuatro unidades tipo pueden apilarse en una secuencia regular para formar 12 politipos diferentes de clorita de una capa o, en una secuencia 50% al azar, para formar seis estructuras distintas. Zvyagin¹⁷⁵ y Zvyagin y Mishchenko¹⁷⁶ confirmaron tanto la secuencia de una capa como las estructuras 50% al azar de Bailey.

En la Fig. 87 puede verse un esquema de la estructura de la clorita en proyección sobre el eje XZ: una hoja octaédrica, de naturaleza variable pero predominantemente brucítica, $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, se dispone entre capas 2:1 similares al talco. Sin embargo, la composición de esta hoja octaédrica intercalada puede ser: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Se sabe que una solución continua existe entre las variedades Mg y Fe.

CLASIFICACION. De acuerdo al contenido de Al^{IV} por fórmula unitaria (= X) y a la relación de Fe^{2+}/Mg por fórmula unitaria ($\text{Fe}/\text{Fe}+\text{Mg} = \text{R}$), Hey⁶⁵ propuso un sistema de clasificación de las cloritas como se ve en el Cuadro 23.

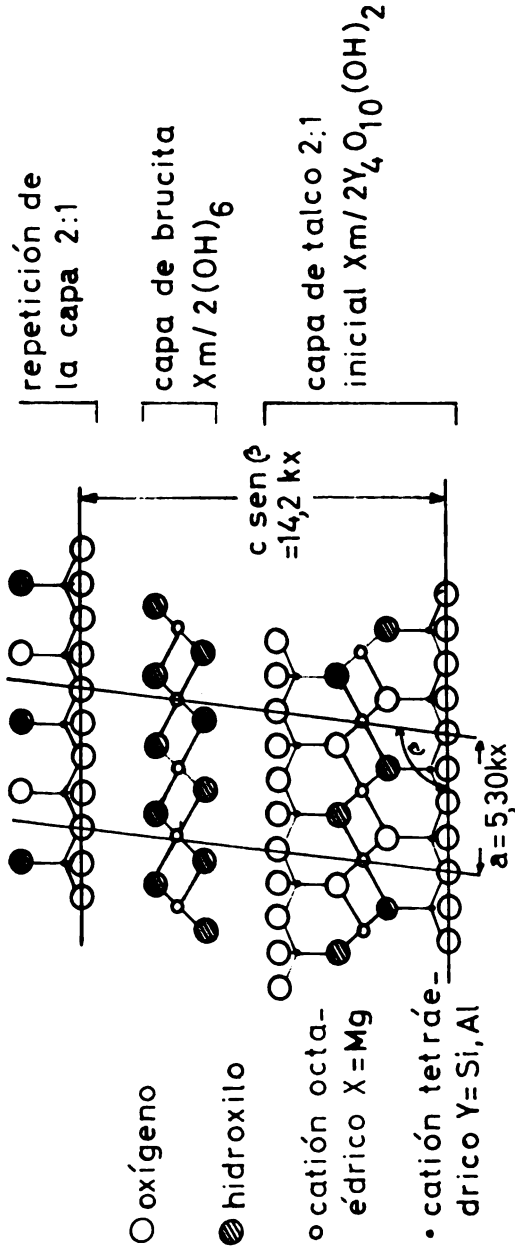


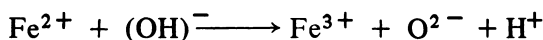
Fig. 87. Proyección de la estructura de la clorita sobre el plano ab (según McMurphy^{8 7}).

CUADRO No. 23. Clasificación de las cloritas, según Hey^{6 5}.

X	R	0 < R < 0.2	0.2 < R < 0.5(0.8)	0.8 < R < 1
2.0		amesita	corundofilita	pseudoturingita
2.0 – 1.5		corundofilita	ripidolita	dafnita
1.5 – 1.2		sheridanita	picnoclorita	braunsvigita
1.2 – 0.9		clinocloro	diabantita	
0.9 – 0.5		pennita		
0.5 – 0.2		talco-clorita		

Diversos reemplazos isomórficos pueden ocurrir en las cloritas. Foster^{5 1} calculó la fórmula de estructura en más de 150 análisis seleccionados. Sus fórmulas indican que el contenido de Si varía desde 2.34 a 3.45 por cada cuatro posiciones tetraédricas. La mayoría de las cloritas tiende a poseer un contenido mucho mayor de Al^{IV} que las arcillas 2:1. La carga tetraédrica es balanceada por sustitución de Al y Fe³⁺ en la hoja de hidróxido intercalada y en la hoja octaédrica de la capa 2:1.

De acuerdo al contenido y relación de los elementos, la nominación de las cloritas varía. Así, cloritas con una relación Mg/Fe²⁺ > 1 se llaman talcochloritas. Ferrocloritas son aquellas con una relación Mg/Fe²⁺ < 1. Las cloritas que contienen Fe³⁺ se denominan ferri-cloritas. Cuando parte de los hidroxilos se reemplazan por H⁺ para compensar las cargas:



se llaman leptocloritas.

Se conoce la existencia de cloritas dioctaédricas cuyas características estructurales no fueron suficientemente estudiadas, pero que se ordenan en tres categorías (Bailey⁴):

- cloritas con una hoja dioctaédrica y una trioctaédrica. Los cationes octaédricos son cerca de 5.0 por fórmula unitaria y el espaciado d(060) varía entre 1.49 y 1.51 Å. La cookeita y la sudoita, esta última se encuentra en suelos, son ejemplos de este grupo;
- cloritas con dos hojas dioctaédricas. El total de cationes octaédricos, principalmente aluminio, es poco mayor que 4.0 por

fórmula unitaria y el espaciado $d(060)$ se mide entre 1.49 y 1.50Å. Ejemplo, la donbasita;

- c. silicatos con capas menos cristalizadas comparables a (1) y (2), pero con desarrollo incompleto del material de entrecapas. Se les designa como “minerales semejantes a la clorita”, minerales de 14Å, cloritas expansibles, cloritas dioctaédricas e intergradientes de clorita-vermiculita.

Muchas de las cloritas de suelos son dioctaédricas, particularmente las llamadas “minerales semejantes a cloritas”.

IDENTIFICACION DE LAS CLORITAS

La identificación de estos minerales se efectúa esencialmente por rayos X. Tratándose de cloritas bien cristalizadas, es característica la presencia de reflexiones agudas siguiendo una secuencia de la línea 001 basada en la distancia repetida $d = c \sin \beta = 14.2\text{Å}$. Por solvatación con glicol o glicerol, no se produce expansión alguna de la red ni hay contracción por calentamiento a 550°C. Sin embargo, a esta temperatura, en tanto la intensidad de la reflexión 001 se incrementa de 2 a 5 veces, las reflexiones 001 de orden elevado, disminuyen fuertemente. El incremento de la línea 001, es característico aún en presencia de pequeñas cantidades de clorita, siempre que se tome la precaución de protegerla contra la rehidratación de la humedad atmosférica (Bailey⁴).

Los valores de difracción de rayos X y el diagrama correspondiente de la clorita-Mg se muestran en el Cuadro 24 y Fig. 88*.

A menudo se presentan problemas de identificación entre la caolinita y la clorita, especialmente si esta última tiene su hkl 001(14.2Å) débil.

Ello se debe a la superposición de las reflexiones 001, 002 y otras de la caolinita ($d = 7.16\text{Å}$; 3.57Å) con las 002, 004 y otras de la clorita ($d = 7.02\text{-}7.18\text{Å}$; $3.52\text{-}3.55\text{Å}$). A menudo se ha usado el tercer orden (003, 020) a 4.7Å como indicativo de las cloritas, pero tal criterio no es útil para las cloritas ricas en Fe, cuyo tercer orden es débil. El calentamiento a 500-550°C puede ser un elemento de identificación útil, por la fuerte disminución de la intensidad de los picos de la caolinita respecto a los de la clorita. La técnica de intersalinación*, por ejemplo, con acetato de potasio, seguido por lavaje con NH_4NO_3 , desplaza el pico 001 de la caolinita desde 7.16Å a 11.6Å (Andrew et al²). La resolución alrededor de 3.5Å de la caolinita (002) y la clorita (004) mediante la técnica de barrido lento del

(*) Intersalation original inglés.

difractómetro es simple y efectiva, pero está restringida a la cristalinidad y composición de la clorita.

El uso de los complejos de intercalación con hidrazina (N_2H_2) fue exitosamente utilizado por Wada y Yamada^{1 6 3} para diferenciar minerales caoliníticos y cloritas; el complejo hidrazina-caolinita produce un pico a 10.4Å. Este procedimiento puede ser o no seguido por la técnica de intersalinación.

La eliminación selectiva, sea de la clorita o la caolinita, estando ambas en mezcla, favorece la determinación de estos componentes. La clorita trioctaédrica es soluble en HCl diluido, en tanto que la clorita dioctaédrica y la caolinita son poco solubles. Por otra parte, la caolinita deshidratada y deshidroxilada a 500°C se hace amorfa y puede disolverse selectivamente con tratamientos de NaOH (Dixon y Jackson^{4 1}).

Los espaciados (001) y (060) se usan para determinar la población de cationes tetraédricos y octaédricos en las cloritas. A mayor sustitución de Si por Al en la hoja tetraédrica, disminuye el grosor de la capa, medida por $d(001) = c \sin \beta$. El incremento de la sustitución de Mg o Al en la hoja octaédrica por Fe^{2+} incrementa la dimensión lateral de las hojas, medida por el valor $d(060)$ (Bailey⁴). Este último autor, sobre la base de un gráfico de Brindley que relaciona el espaciado (001) entre límites de 14.0 y 14.6Å (en ordenadas) y el número de átomos de Al por cuatro posiciones tetraédricas siendo $x = Al^{IV} + Al^{VI}$ (en las abscisas), deduce la ecuación de la recta:

$$d(001) = 14.55\text{Å} - 0.29x$$

Brindley sugiere que parece necesitarse una corrección para las leptocloritas que tengan más de 4.0% de Fe_2O_3 , y da para ello la ecuación:

$$d(001) = 14.55\text{Å} - 0.29x - 0.05Fe^{3+}$$

Se estudió la relación entre $d(060)$ o el parámetro b respecto a la composición octaédrica. Shirozu^{1 3 7} estableció un gráfico que relaciona el parámetro b(A) con los contenidos de Fe-Mn de las cloritas, deduciéndose la ecuación de la recta:

$$b = 9.210\text{Å} + 0.039 (Fe^{2+}, Mn)$$

Otros autores sugirieron relaciones y ecuaciones que se ajustan bien a la población catiónica octaédrica.

CUADRO No. 24. Valores röntgenográficos en diagramas de polvo de cloritas.

		1		2		3	
hkl	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	
001	14.1	7	14.2	8	14.7	41	
002	7.07	9	7.12	10	7.14	90	
003	4.72	8	4.75	8	4.75	57	
020	4.59	1					
004	3.54	10	3.56	10	3.56	90	
005	2.84	5	2.85	4	2.840	23	
					2.652	2	
131; 202	2.58	3	2.58	3			
132; 201	2.53	6	2.55	5	2.54	6	
132; 203	2.43	5	2.44	4	2.462	6	
133; 202	2.37	4	2.38	2	2.398	5	
006							
133; 204	2.25	3	2.27	3			
134; 205	2.06	1					
007	2.026	2	2.04	2	2.027	10	
135; 204	2.000	6	2.01	4	2.014	11	
135; 206	1.883	3	1.891	2	1.895	5	
136; 205	1.825	3	1.833	2			
					1.824	4	
136; 207	1.73	$\frac{1}{2}$ B	1.732	1	1.713	5	
137; 206	1.660	1	1.672	1			
137; 208	1.562	4	1.577	2	1.578	8	
060; 331	1.534	7	1.541	6	1.549	5	
062; 331	1.500	2	1.507	2	1.514	4	
063 +	1.458	1					
0,0,10	1.417	2	1.429	1	1.425	8	
064 +	1.407	$\frac{1}{2}$					
208 +	1.392	5	1.403	4	1.397	8	
065 +	1.349	$\frac{1}{2}$					
262 +	1.317	2	1.323	2			
2,0,10+							
263 +	1.297	$\frac{1}{2}$					
066 +	1.287	2	1.294	3			
2,0,11 +					1.220	2	1.228
266 +	1.190						
2,0,10+	1.190	$\frac{1}{2}$					
0,0,12	1.182	1	1.192	1			
Si	2.730		3.096				
Al ^{IV}	1.270	4.0	0.904	4.0			
Al ^{VI}	1.155		0.791				
Fe ³⁺	0.074	6.019	0.113	6.002			
Fe ²⁺			0.553				
Mn	0.054		0.008				
Mg	4.736		4.537				
Ca							

Muestras 1 y 2: cloritas monoclínicas, según Shirozu¹³⁷; muestra 3, corresponde probablemente a la variedad delesita o ripidolita, según Sato y Sudo¹⁴⁶

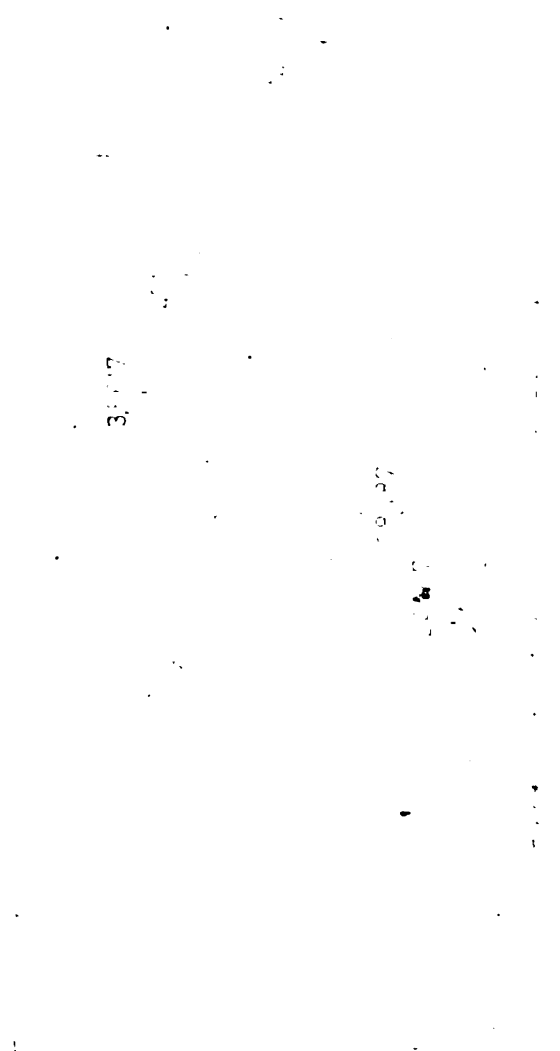


Fig. 88. Diagrama de difracción de rayos X (polvo al azar) de la clorita-Mg (Calaveras, California, USA). Radiación $K\alpha$ -Cu; 2θ en grados.

EXPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA (IR)

Varios autores estudiaron el espectro IR de las cloritas (Stubican y Roy¹⁴⁵, Tuddenham y Lyon¹⁵⁸). Los estudios de Hayashi y Oinuma⁶¹, efectuados en el rango de 3800 a 450 cm^{-1} en numerosas cloritas, permitieron precisar algunos rasgos analíticos y estructurales. Según estos autores, la clorita dioctaédrica se identifica por tener bandas de absorción pronunciadas entre 475 a 555 cm^{-1} y a 692, 3340, 3520 y 3620 cm^{-1} y por la ausencia de una banda alrededor de 760 cm^{-1} , banda que aparece en las cloritas trioctaédricas magnésicas y es fuerte en las cloritas ricas en Fe. También determinaron un desplazamiento de la banda de absorción desde 540 a 560 cm^{-1} según el incremento en la población del Al octaédrico, y un corrimiento hacia las bajas frecuencias con el aumento del Mg y Fe. Con el incremento en el contenido de Fe, Hayashi y Oinuma⁶¹ notaron una disminución en la frecuencia de vibración de las dos bandas de absorción de los grupos OH en la región de 3400 a 3436 cm^{-1} y 3560 a 3686 cm^{-1} , atribuyendo tal comportamiento a una disminución de la distancia O - OH de la entrecapa para las cloritas ricas en Fe.

En la Fig. 89 puede verse el espectro IR de la clorita-Mg.

COMPOSICIÓN QUÍMICA Y OTRAS PROPIEDADES

Las cloritas tienen una composición química sumamente variable, pero, en promedio, las especies trioctaédricas Mg tienen la composición siguiente: 36.1% MgO, 18.4% Al_2O_3 , 32.5% SiO_2 y 13.0% de H_2O (Pough¹⁰⁶). Para una clorita dioctaédrica Sudo y Sato¹⁴⁶ dan la composición 35.63% SiO_2 , 34.87% Al_2O_3 , 5.01% Fe_2O_3 , 0.43% FeO, 0.05% MnO, 8.63% MgO, 1.13% CaO, 0.24% Na_2O , 0.46% K_2O , $\text{H}_2\text{O}(-)$ 1.91% y $\text{H}_2\text{O}(+)$ 12.24%.

Si bien el color verde es el más común, también se encuentran cloritas de color negro, pardo y amarillo. Su dureza es de 2 a 2.5. La densidad depende del contenido de Fe, y varía entre 2.6 y 3.2. Clivaje perfecto según plano 001.

OCURRENCIA

Las cloritas tienen una amplia distribución entre las rocas metamórficas, siendo un mineral característico de los esquistos verdes. Las cloritas son constituyentes ocasionales de las rocas ígneas, en las cuales se originan en forma secundaria por alteración hidrotermal o deutérica de minerales ferromagnesianos primarios como micas, piroxenos, anfíboles, granate y olivino. Como residuo de meteorización, las cloritas se encuentran en muchos suelos.

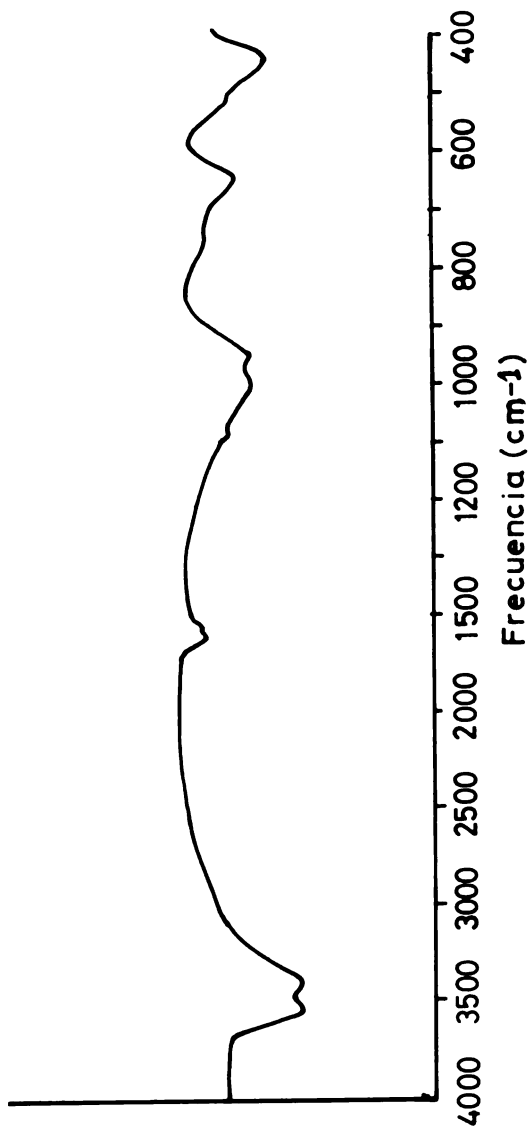


Fig. 89. Espectro infrarrojo de la clorita-Mg (Calaveras, California, USA).

La proclorita (ripidolita) y el clinocloro son los principales constituyentes de los esquistos cloríticos. La pennita se asocia especialmente a los depósitos hidrotermales.

Las leptocloritas, turingita y chamosita, se presentan con frecuencia en formaciones sedimentarias y en series de rocas débilmente metamorfoseadas.

Investigaciones de Carroll²⁴ comprobaron que los sedimentos de la plataforma oceánica del Pacífico Norte contienen illita y clorita correspondiente a las variedades leuchtenbergita, sheridanita, ripidolita, turingita y chamosita.

Sudoita fue el nombre propuesto por Müller⁹¹ para el grupo o subgrupo de las cloritas dioctaédricas. La sudoita se encontró como un producto de alteración hidrotermal de una toba riolítica en Japón, pero también se le localizó en suelos y en diferentes rocas sedimentarias (Sudo y Sato¹⁴⁶). En los suelos, la génesis de la sudoita procede, probablemente, por alteración de la clorita trioctaédrica en medio ácido. En las rocas sedimentarias la formación de la sudoita parece provenir de la transformación de la caolinita o por incorporación de hidróxido de aluminio en la montmorilonita neoformada. Se cree que la existencia de sudoita en los materiales sedimentarios es mucho más frecuente de lo que se espera.

ALTERACION DE LAS CLORITAS

Las cloritas de 14Å trioctaédricas brucíticas que se encuentran en las rocas no son estables en el perfil de meteorización, particularmente bajo condiciones de oxidación, pero las cloritas alumínicas, que se encuentran con frecuencia en los suelos son comunes aún en ambientes ácidos. (Velde¹⁶¹).

Los procesos de alteración y formación de las cloritas de suelos se verán con más detalle en los Capítulos 4 y 7.

TECTOSILICATOS

Los tectosilicatos son estructuras muy complejas en las que los tetraedros de sílice constituyen un edificio tridimensional y en el que todos los oxígenos de un tetraedro están compartidos con los otros tetraedros de SiO₄. Esta trama se extiende indefinidamente, con una relación Si:O = 1:2.

Los tectosilicatos incluyen el cuarzo y sus polimorfos, los feldespatos, los feldespatoides y las zeolitas.

La importancia de los tectosilicatos en los suelos, en particular el cuarzo y los feldespatos, es muy grande.

Cuarzo y sus formas

La sílice, SiO_2 , puede cristalizar en varias formas polimórficas: cuarzo, tridimita y cristobalita, incluyendo cada una modificaciones α^* , de baja temperatura y β^* de alta temperatura. Polimorfos como la keatita o la coesita (sílice K y G respectivamente), que son fases de síntesis a presión y temperatura elevadas, no tienen significación en suelos. La calcedonia es una forma criptocristalina constituida por cristales sub-microscópicos de cuarzo.

El cuarzo es uno de los minerales más abundantes de la corteza terrestre y es un constituyente principal de las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. La tridimita y la cristobalita se asocian especialmente a rocas volcánicas silíceas y ambas especies suelen coexistir. Las rocas piroclásticas y en consecuencia los suelos derivados de estas rocas, son abundantes en ambos minerales.

De todas las formas de sílice, el cuarzo es la de mayor importancia.

ESTRUCTURA

Las tres formas de sílice (cuarzo, tridimita y cristobalita) tienen estructuras diferentes con campos de estabilidad definidos bajo condiciones de equilibrio y todas son metaestables.

Todo tetraedro tiene sus vértices compartidos con otros tetraedros, siendo cada oxígeno común a dos de ellos y su carga (-2) repartida mitad a mitad. De las 8 cargas negativas que tiene cada tetraedro, 4 pertenecen a uno y un cuarto a cada tetraedro vecino. Estas cargas compensan la carga del silicio, con lo que las reglas de Pauling se satisfacen.

La estructura del cuarzo β puede verse en la Fig. 90. De los cuatro oxígenos que rodean el átomo de Si en el tetraedro, dos se encuentran situados más abajo y dos más arriba del Si. Al proyectar el cuarzo β sobre (1120) se aprecia la existencia de ejes helicoidales. El cuarzo β tiene simetría hexagonal.

El cuarzo α tiene simetría trigonal, y su estructura en proyección (0001) puede verse en la Fig. 91. Los oxígenos de los tetraedros también se encuentran siguiendo una distribución en espiral pero en forma de tríadas, a diferencia del cuarzo β que son héxadas, ambas en torno al eje c.

Ambas formas de cuarzo, α y β tienen enantiomorfos de acuerdo a que los tetraedros estén girados a la izquierda (cuarzo levógiro) o a la derecha (cuarzo dextrógiro), debido a la distribución helicoidal de los tetraedros.

(*) Sistema británico.

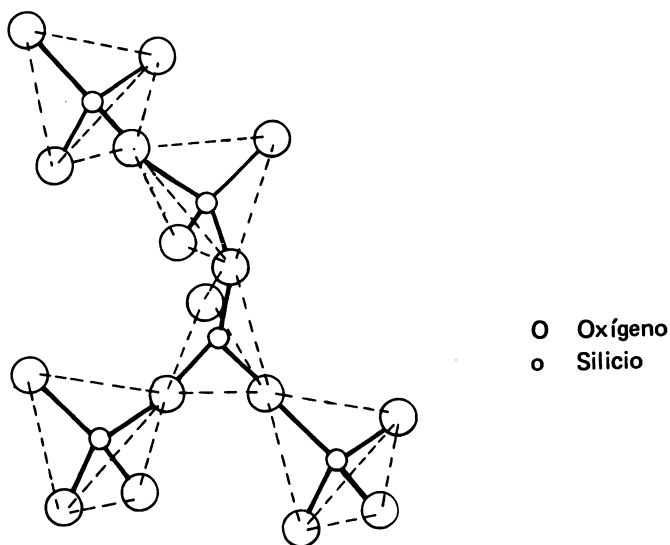


Fig. 90. Disposición de los tetraedros de SiO_4 en el cuarzo β . Puede verse la distribución en espiral. (Según Robredo¹²⁷).

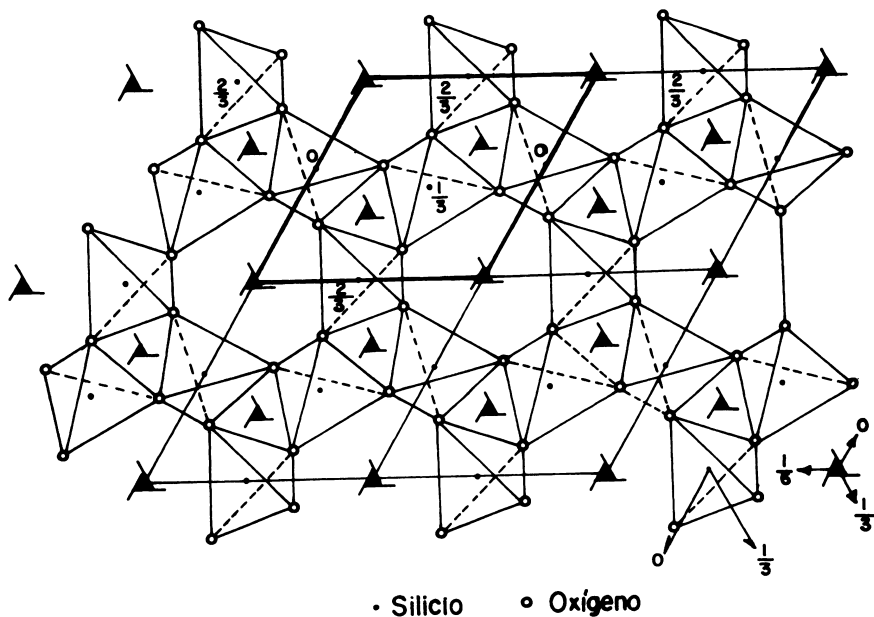


Fig. 91. Estructura del cuarzo α proyectado sobre (0001) (según Wei¹⁶⁶).

El esquema de la estructura de la tridimita y cristobalita puede verse en la Fig. 92.

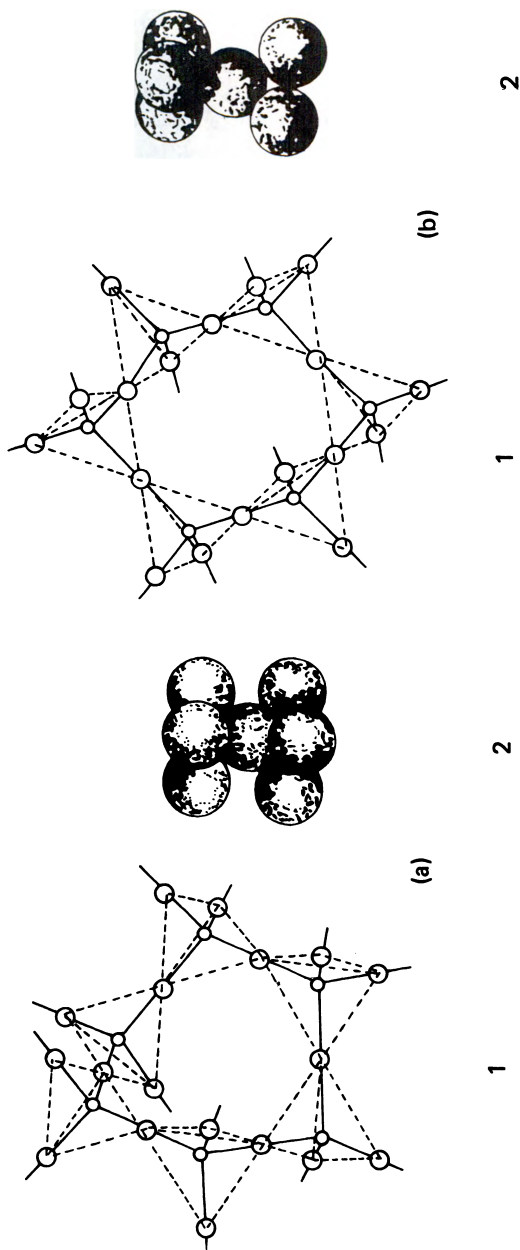


Fig. 92.a) Estructura de la tridimita β . Obsérvense los espacios hexagonales dejados por los tetraedros de sílice. Al lado, átomos de oxígeno en agrupamiento compacto. b) Estructura de la cristobalita β . A la derecha, un grupo de átomos de oxígeno en agrupamiento hexagonal compacto. Los círculos pequeños son átomos de Si (según Robredo¹²⁷).

Existen otras formas de sílice criptocristalinas (calcedonia) y no-cristalinas e hidratadas (ópalo o sílice opalina, hialita y otras). Se estudiará estas últimas variedades dentro de los minerales amorfos.

La forma criptocristalina calcedonia es frecuente en la naturaleza. Contrariamente a la opinión generalizada, se demostró que la calcedonia no es una mezcla de sílice amorfa y cuarzo, sino que está constituida por microcristales de cuarzo que originan una estructura porosa, con canales. La fase amorfa en la calcedonia no es superior a un 10% y los diagramas de rayos X son similares a los del cuarzo.

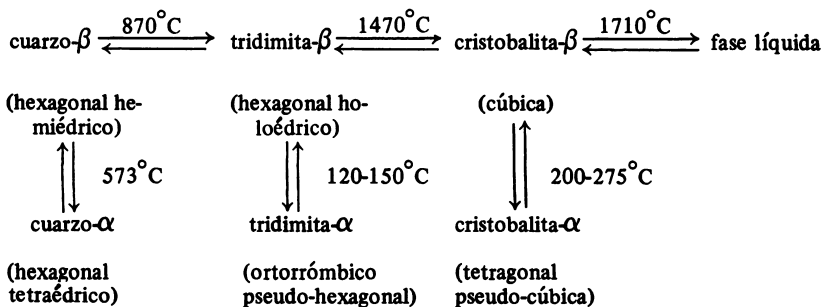
PROPIEDADES CRISTALOGRAFICAS

Las tres especies, cuarzo, tridimita y cristobalita, cada una con sus modificaciones a alta y baja temperatura, constituyen seis estructuras. Los parámetros de las celdas unitarias pueden verse en el Cuadro 25 de acuerdo a lo señalado por Deer, Howie y Zussman³⁸.

La tridimita, especial la forma α , y la cristobalita, tienen una estructura más abierta que la densa estructura del cuarzo. Contienen canales a través de los cuales pueden introducirse cationes relativamente grandes, susceptibles de quedar atrapados en el momento de su cristalización. Se supone que estas estructuras más abiertas se producen por agitación térmica a temperaturas elevadas y que su persistencia a bajas temperaturas se determina por la influencia de cationes extraños.

La sílice cristaliza como cuarzo por debajo de 870°C , como tridimita entre 870 y 1470°C y como cristobalita por encima de esa temperatura. A la temperatura ambiente, la cristobalita y la tridimita son metaestables y tienden, en forma espontánea, a reunirse en un agrupamiento compacto similar al cuarzo. Este debe ser un proceso muy lento.

Basado en los trabajos de Moseman y Pitzer⁹⁰ el esquema siguiente muestra la simetría de los cristales y temperaturas de equilibrio de las interconversiones de los polimorfos estables de sílice, bajo condiciones de temperatura y presión normales.



CUADRO No. 25. Simetría, parámetros de la celda unitaria y otras propiedades de los polimorfos de sílice.

Nombre	Rango de estabilidad (°C)	Sistema	Grupo espacial	Parámetros de la celda unitaria			Densidad g/cm ³	Dureza	Índice de refracción
				a	b	c			
Cuarzo- α	< 573	Trigonal	P ₃ ₁ 21 o P ₃ ₂ 21	4.913	—	5.405	2.65	7	1.544
Cuarzo- β	573-870	Hexagonal	P ₆ ₂ 22 o P ₆ ₄ 24	5.01	—	5.47			
Tridimilita- α	< 117	Ortorrómico (pseudohexagonal)	?	9.88	17.1	16.3	2.27	7	1.469
Tridimilita- β	163-1440	Hexagonal	P ₆ ₃ /mmc	5.03	—	8.22			
Cristobalita- α	< 200	Tetragonal	P ₄ ₁ 2 o P ₄ ₃ 2 ₁	4.971	—	6.199	2.33	6-7	1.487
Cristobalita- β	1470-1720	Cúbica	Fd3m	7.13	—	—			

El cuarzo, la tridimita y la cristobalita se diferencian en la forma como se unen los tetraedros de SiO_4 entre sí, hecho que determina las estructuras romboédrica (cuarzo), hexagonal (tridimita) y cúbica (cristobalita). Las transformaciones de las formas α y β en cada una de las especies, implica sólo pequeños movimientos atómicos. En cambio, el paso de una forma (cuarzo) a otra (tridimita) significa alteraciones profundas.

La transformación de una forma α a otra β es rápida y reversible. Las formas de alta temperatura son más simétricas que las de baja temperatura, pero, en cualquier caso, este cambio no implica un reajuste de los grupos sino una pequeña alteración de longitud y dirección de los enlaces. Ambas formas caben en un esquema único. Tal cambio se conoce con el nombre de **inversión**.

El paso de cuarzo a tridimita o a cristobalita, supone la ruptura de enlaces Si-O-Si y el reagrupamiento de los tetraedros en una orientación nueva. Tales cambios son lentos y presentan **histéresis**. La relación entre tridimita y cristobalita es más estrecha entre ellas que con respecto a cualquiera de ellas y el cuarzo, y ocurre por medio de cambios conocidos como **conversiones**. Aunque se trata de reacciones reversibles, el cambio es muy lento. Un cristal de cuarzo puede llegar a su punto de fusión, a 1680°C sin que ocurra una conversión importante a tridimita y cristobalita. En el caso inverso, la cristobalita, que en teoría es metaestable a temperatura ordinaria, puede transformarse en cuarzo tan sólo en tiempos equivalentes a una edad geológica, aunque tales cambios pueden ser acelerados por catalizadores.

Conversiones e inversiones se acompañan con cambios de densidad. Las transformaciones de una forma en otra, así como las relaciones entre ellas (inversiones), son parte de los fenómenos generales del polimorfismo. Estos cambios polimórficos pueden considerarse como reacciones de estado sólido.

PROPIEDADES RONTGENOGRAFICAS. Un esquema del diagrama de rayos X del cuarzo puede verse en la Fig. 93; en el Cuadro 26 se da informaciones de las distancias, índices (hkl) e intensidad de las reflexiones.

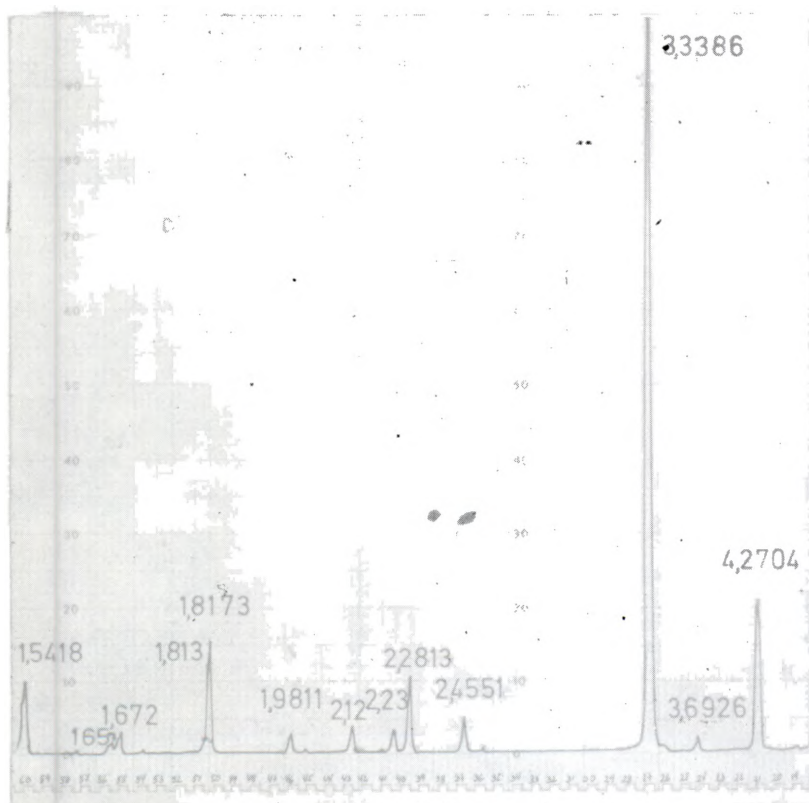


Fig. 93. Diagrama de difracción de rayos X (polvo al azar) del cuarzo, (cristal de roca transparente). Radiación $K\alpha$ - Cu ; 2θ en grados.

CUADRO No. 26. Difracción de rayos X del cuarzo y cristobalita.

cuarzo (α)			cristobalita (α)		
d(A)	I	hkl	d(A)	I	hkl
4.26	35	100	4.04	100	101
3.343	100	101	3.138	12	111
2.458	12	110	2.845	14	102
2.282	12	102	2.489	18	200
2.237	6	111	2.468	6	112
2.128	9	200	2.342	1	201
1.980	6	201	2.121	4	211
1.817	17	112	2.024	3	202
1.801	1	003	1.932	4	113
1.672	7	202	1.874	4	212
1.659	3	103	1.756	1	220
1.608	1	210	1.736	3	004
1.541	15	211	1.692	3	203
1.453	3	113	1.642	1	104
1.418	1	300	1.612	5	301
1.382	7	212	1.604	2	213
1.375	11	203	1.574	1	310;222
1.372	9	301	1.535	2	311
1.288	3	104	1.495	3	302
1.256	4	302	1.432	2	312
1.228	2	220	1.423	1	204
1.1997	5	213	1.401	1	223
1.1973	2	221	1.368	1	214
1.1838	4	114	1.353	1	321
1.1802	4	310	1.345	1	303
1.1530	2	311	1.336	1	105
1.1408	1	204	1.301	2	313
1.1144	1	303	1.282	2	322
1.0816	4	312	1.235	1	224
1.0636	1	400	1.224	1	401
1.0477	2	105	1.207	1	410
1.0437	2	401	1.1842	2	323
1.0346	2	214	1.1762	1	215
1.0149	2	223	1.1659	1	314
0.9896	2	402-115	1.1556	1	331
0.9872	2	313	1.1112	1	420
0.9781	1	304	1.0989	3	421;116

El cuarzo y la cristobalita presentan reflexiones características que permiten una identificación relativamente fácil en suelos y sedimentos (3.34\AA hkl 100 del cuarzo y 4.04\AA hkl 101 de la cristobalita). Es usual utilizar estas líneas, o la de 4.26\AA del cuarzo, para efectuar determinaciones cuantitativas. Sin embargo, en mezcla con feldspatos plagioclasas, la distinción se hace dudosa, ya que estos minerales dan reflexiones intensas a $d(A)$ 4.04\AA (hkl 20 $\bar{1}$), y a $3.35 - 3.37\text{\AA}$ (hkl $\bar{1}12$).

PROPIEDADES TERMICAS: en el análisis térmico diferencial, la inversión $\alpha\text{-}\beta$ del cuarzo se produce casi invariablemente a la temperatura de $572.5\text{-}573.5^\circ\text{C}$, en condiciones de presión normal. Tal temperatura puede experimentar variaciones según cual fuera la historia térmica previa. Puesto que el cuarzo presenta un pico endotérmico reversible en el mismo rango de temperatura de la caolinita, se le puede detectar calentando la muestra por sobre la temperatura máxima del endotérmico de la caolinita y registrando la curva de enfriamiento, la cual aparece como una reacción endotérmica aguda (Makenzie y Caillère⁷⁸).

El diagrama de ATD del cuarzo, como puede verse en la Fig. 94, implica sólo un fenómeno endotérmico. La evolución de esta reacción es muy rápida pero definida, y generalmente se usa como punto de calibración importante en los aparatos de ATD.

La inversión $\alpha\text{-}\beta$ de la tridimita es difícil de detectar. Se sabe que exhibe dos picos endotérmicos débiles a aproximadamente 117°C y 163°C correspondientes a la transición $\alpha\rightarrow\beta_1$ y $\beta_1\rightarrow\beta_2$.

En la cristobalita, la inversión $\alpha\text{-}\beta$ conduce a la aparición de un pico endotérmico agudo, pero de poca energía, muy difícil de observar. Se demostró que la inversión $\alpha\text{-}\beta$ se produce a 219.7°C y 274.6°C y que la transición $\beta\text{-}\alpha$ ocurre de 198.1°C a 240.5°C , dependiendo de la historia térmica previa y de la presencia de impurezas. Estas diferencias de temperatura señalan la existencia de una histeresis de alrededor de 30°C .

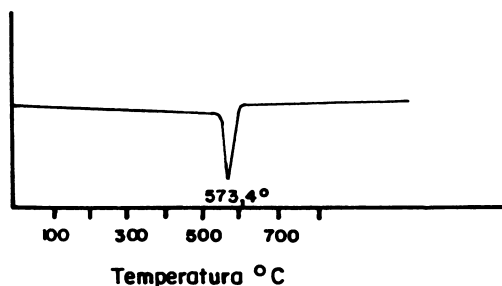


Fig. 94. Curva termo-diferencial del cuarzo, obtenida con termopares de Pt-Pt/Rh, sensibilidad de 0.5 mV y velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

COMPOSICION QUIMICA Y SINTESIS

El cuarzo tiene una composición muy cercana al 100% SiO_2 . En general la presencia de otros elementos es mínima, del orden de 1:100.000 – 1:10.000. Las especies coloreadas son más impuras. Se considera que en el cuarzo incoloro las pequeñas porciones de Li y Na que se encuentran provienen de alguna substitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , que se compensa por esos iones alcalinos.

La tridimita y la cristobalita contienen más impurezas que el cuarzo por lo que su composición puede apartarse algunas unidades del 100% de SiO_2 . La estructura más abierta de estas especies les permite alojar iones alcalino o alcalinotérreos más grandes en el momento de su cristalización. En la mayoría de estos minerales algo de Si^{4+} es reemplazado por Al^{3+} y en algunas cristobalitas la substitución isomórfica de Si por Al conduce a la introducción de Na, con una fórmula $(\text{Na}, \text{Al}, \text{Si})\text{O}_2$ en la que el Na es de intercambio.

Al cuarzo se le sintetizó en el laboratorio ya en el siglo pasado, tanto a partir de sílice precipitada como a base de soluciones de ácido silícico $\text{Si}(\text{OH})_4$, mediante acción de temperatura y presión. También se sintetizó la cristobalita por calentamiento de vidrio silícico o $\text{Si}(\text{OH})_4$ a 1300-1400°C.

OCURRENCIA

El cuarzo, particularmente la variedad polimórfica es, después de los feldspatos, el mineral más abundante de la corteza terrestre. Es un constituyente importante de las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas y cemento de numerosos sedimentos. Se trata de una consecuencia de que es termodinámicamente estable a la temperatura y presión ordinarias.

En las rocas ígneas se le encuentra como constituyente de las rocas ácidas, granitos, pegmatitas, dacitas y riolitas. Las rocas ígneas intermedias contienen menos cantidad de cuarzo y las básicas cantidades inferiores al 5%. Venas de cuarzo son comunes en depósitos hidrotermales y manifestaciones neumatolíticas.

En las rocas metamórficas (gneis y esquistos) es el cuarzo un componente común y en las cuarcitas es el constituyente fundamental. A menudo se encuentra asociado a serpentinatas.

En las rocas sedimentarias detríticas, dada la resistencia de los granos de cuarzo a la meteorización, éste es muy abundante. Concentrado por procesos de sedimentación, es el constituyente mayoritario de arenas y areniscas. Como cuarzo secundario es material cementante de sedimentos. Soluciones silíceas pueden reemplazar capas de calizas en forma de cuarzo criptocristalino llamado **pedernal** autigénico.

La tridimita y la cristobalita son minerales típicos de rocas volcánicas como riolitas, traquitas y dacitas; a veces se encuentran también en andesitas y basaltos. La cristobalita se asocia frecuentemente a la obsidiana. Tridimita y cristobalita fueron descritas en areniscas y arcosas metamórficas (grauvacas, cuarcita, leptinitas).

La calcedonia, que es un cuarzo criptocristalino, se encuentra comunmente rellenando las cavidades de las rocas, hecho que concuerda con su origen a partir de soluciones de rocas en sílice. Según las coloraciones que pueda adquirir, se conocen numerosas variedades: roja (cornalina), blanca con bandas negras o pardas (sardónica), verde (crisoprasa), con bandas de colores variados, ordinariamente concéntricas (ágatas), verde con puntuaciones rojas (heliotropo) y otras.

SILICE EN LOS SUELOS

Todas las formas de sílice (cristalinas, criptocristalinas y no cristalinas) pueden encontrarse presentes en los suelos. La forma más común es el cuarzo y su abundancia depende de la riqueza en el material parental. Casi invariablemente se encuentra cuarzo en los horizontes del suelo y por ello se usa como un índice de estabilidad de los minerales del suelo.

El cuarzo se concentra preferentemente en las fracciones gruesas (arena y limo), en las que puede alcanzar concentraciones de 50 a 90%; su presencia es frecuente en los suelos derivados de cenizas volcánicas y a menudo se le identifica aún en la fracción arcilla gruesa (Besoin¹⁰, Besoin y González¹³, Cortez y Franzmeier³⁴, Sieffermann y Millot¹³⁸).

La cristobalita, en sus modificaciones α y β , es común en suelos provenientes de materiales piroclásticos, especialmente cenizas. Cortez y Franzmeier³⁴ identificaron la cristobalita en las fracciones arena, limo y arcilla en suelos de cenizas volcánicas de la cordillera Central de Colombia; Colmet-Daage et al^{27, 28, 29}, la detectaron en numerosos suelos de las Antillas y Ecuador; Hardjoesastro⁶⁰, las identifica en arcilla de suelos volcánicos de Indonesia; y Besoin^{10, 11} y Besoin y González¹³ la describen en numerosos andosoles de Chile y Costa Rica.

En los suelos se estima que la cristobalita es un mineral residual, primario, componente no alterado de piroclastitas originales. Sin embargo, algunos autores (Henderson et al⁶³) postularon que la cristobalita- α puede tener un origen secundario (autigénico) hecho que es sin duda demostrable en el caso de cristobalitas asociadas a bentonitas. Sostienen también esos autores que la cristobalita no es un componente común en las cenizas volcánicas inalteradas. Un análisis de la abundancia del isótopo $\delta^{18}\text{O}$ en cristobalitas asociadas a bentonitas y diatomita confirmó a esos autores la génesis secundaria de la

crystalita, con concurso de agua meteórica, hecho que no sucede cuando se comparan estas relaciones isotópicas con cristobalitas α de origen hidrotermal o asociadas a obsidiana.

El origen autigénico de la cristobalita no debe descartarse y puede, como lo confirman los experimentos de Henderson y colaboradores⁶³, originarse así en sedimentos. Esto no excluye que su origen en suelos de cenizas volcánicas sea esencialmente primario. Las cenizas volcánicas finamente pulverizadas tienen parte de sus componentes en el tamaño del limo y la arcilla y muchas cenizas frescas contienen cristobalita (Cortez y Franzmeier³⁴, Besoain¹⁰). Si se toma en cuenta que la edad de los andosoles varía desde recientes hasta alrededor del límite de la edad holocénica (10-20.000 años) la cristobalita, aún en el tamaño de la arcilla, posee condiciones de persistencia bajo las condiciones de meteorización andosólica. Su origen primario en estos suelos parece ser imperativo.

Los fenómenos de alteración del cuarzo y sus formas polimórficas serán tratados en el Capítulo 7, al referirnos a la formación de los minerales de arcilla y meteorización de los minerales primarios.

Es interesante señalar que en el suelo de la luna, de naturaleza basáltica, en tanto la abundancia relativa de la tridimita y cristobalita es moderada, el cuarzo es muy raro.

FELDESPATOS

Los feldespatos son los tectosilicatos más abundantes e importantes de la litósfera. Alrededor del 60% en peso de las rocas ígneas, con excepción del grupo ultrabásico, está constituido por feldespatos. Además son constituyentes importantes de las rocas metamórficas y sedimentarias.

Marshall⁷⁹ sugiere que “el predominio de los feldespatos entre los minerales de la litósfera hace que su desaparición por meteorización sea, cuantitativamente, la reacción química más importante desde la solidificación de la corteza terrestre”. Este fenómeno aún prosigue.

La importancia de los feldespatos en la formación de los suelos es enorme. Sin embargo, los procesos cinéticos o energéticos ligados a la alteración de los feldespatos no se conocen perfectamente y los antecedentes experimentales sobre la formación de filosilicatos a partir de los feldespatos son relativamente limitados. Existe una serie de trabajos fundamentales al respecto que incluye los de Correns^{32, 33}, y Devore⁴⁰ sobre descomposición experimental de feldespatos y los de Parham⁹⁷, sobre la formación de haloisita a partir de feldespatos.

ESTRUCTURA

Desde un punto de vista estructural los feldespatos son aluminosilicatos constituidos por redes tridimensionales de tetraedros de SiO_4 en los cuales parte del silicio se encuentra substituido por aluminio lo que origina una deficiencia de carga. Sin embargo, no debería considerarse el aluminio tan sólo con un ión isomórfico, ya que en realidad es un catión fundamental en la estructura de los feldespatos. Los cationes que compensan el déficit de carga positiva son exclusivamente aquellos de número de coordinación elevado, en especial K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y ocasionalmente Ba^{2+} y Sr^{2+} . Un tetraedro de AlO_4 tiene una carga negativa adicional comparada con un tetraedro de SiO_4 . Un ión monovalente puede satisfacer un tetraedro de AlO_4 , ya que la contribución del Al a cada oxígeno es de $3/4$ de carga (+) y la contribución del ión monovalente es de $1/4$ de carga (+); un catión divalente puede compensar dos tetraedros de AlO_4 . La estructura de los feldespatos es lo suficientemente abierta como para poder acomodar cationes de tamaño grande entre los tetraedros.

En los feldespatos potásicos y sódicos, alrededor del 25% del silicio se encuentra substituido por Al; en los feldespatos cálcicos, como la anortita, el reemplazo llega alrededor del 50%. La proporción de Al:Si puede llegar a límites de 1:3 y 1:1.

El rasgo estructural más característico de los feldespatos es la presencia de anillos de cuatro tetraedros, unidos entre ellos, de manera que forman una cadena doble (en zig-zag) de tetraedros paralela al eje b (ver Fig. 95 y 96). La unión de los anillos entre sí se efectúa a intervalos regulares.

El espacio disponible para los cationes dentro de su estructura es variable en los diversos feldespatos. El modelo estructural de la ortoclase, por ejemplo, muestra que los átomos de K tienen poco espacio libre dentro de las cavidades. El ión Ba (1.35\AA) como, por ejemplo, en las celsianas dispondría de un espacio considerablemente limitado. En la serie de las plagioclasas, el Na y Ca se acomodan en huecos más pequeños aún que en la ortoclase. En esta última, los átomos de K están rodeados por seis oxígenos a una distancia de 2.85\AA y por otros cuatro a una distancia de 3.1\AA . En la albita, el átomo de Na tiene a su alrededor seis átomos de oxígeno cercanos (entre $2.5 - 2.9\text{\AA}$) y otros cuatro más alejados (alrededor de $2.9 - 3.8\text{\AA}$). En la anortita, el ión Ca tiene siete u ocho vecinos próximos y en la albita se encuentran sólo seis a la distancia mínima. En la sanidina el átomo de K tiene ocho oxígenos vecinos a distancias entre 2.919\AA y 3.129\AA y uno a una distancia más cercana a 2.698\AA (ver Fig. 96).

Químicamente los feldespatos se dividen en tres grupos: feldespatos potásicos, feldespatos calcosódicos (plagioclasas) y feldespatos báricos. Este último grupo, que incluye minerales como la celsiana y la hialofana, tiene un interés muy restringido en los suelos.

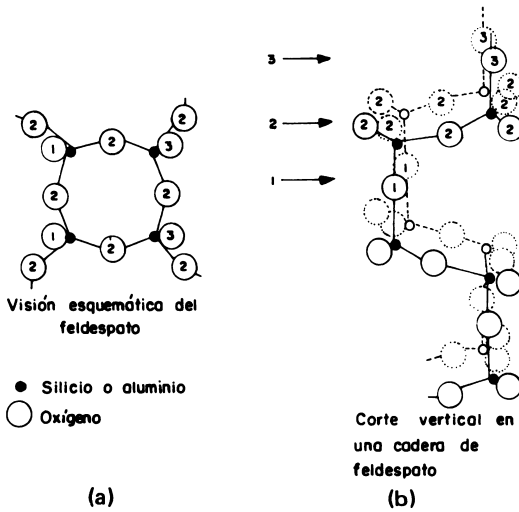


Fig. 95. Esquema idealizado de la estructura en cadena zig-zag de los feldespatos.

(a): anillo de cuatro tetraedros.

(b): la cadena formada por unión de anillos horizontales. La distancia repetida en la dirección de la cadena es cuatro veces la altura de un tetraedro. (Según Taylor¹⁵⁰).

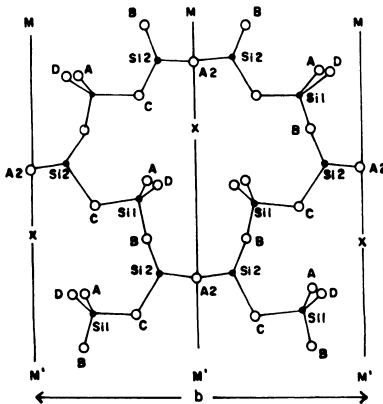


Fig. 96. Vista parcial de la estructura de la sanidina, normal al plano (001). Los planos MM' son planos especulares (según Taylor¹⁵⁰).

Feldespatos	{	potásicos	{	ortoclasa u ortosa:	KAlSi_3O_8
				microclina	
				adularia	
				sanidina	
		calcosódicos o plagioclasas	{	albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
				oligoclasa	
				andesina	
				labradorita	
				bytownita	
				añortita	
				$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	
		báricos	{	celsiana	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
				hialofana	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ba})\text{AlSi}_3\text{O}_8$

PROPIEDADES CRISTALOGRAFICAS DE LOS FELDESPATOS. Si bien una diferencia entre feldespatos, y otros tectosilicatos o grupos de silicatos se puede efectuar mediante difracción de rayos X, las distinciones entre miembros de un grupo de feldespatos es complicada por la coincidencia de líneas. Sin embargo, los feldespatos potásicos muestran una fuerte reflexión ($i = 10$) alrededor de 3.21Å , mientras que los calcosódicos muestran esta reflexión ($i = 10$) alrededor de 3.18Å . Además, la reflexión alrededor de 6Å es más intensa en las plagioclasas ($d = 6.34\text{Å}$) que en los feldespatos potásicos ($d = 6.42\text{Å}$).

POLIMORFISMO DE LOS FELDESPATOS. Los feldespatos tienen modificaciones de alta y baja temperatura. En las formas de alta temperatura, los tetraedros de aluminio se distribuyen al azar; en las formas de baja temperatura, los tetraedros de AlO_4 y SiO_4 tienen una distribución regular y ordenada. En las plagioclasas, las formas de alta temperatura de anortita y albita son considerablemente desordenadas, con los tetraedros en distribución aleatoria. Dentro de los feldespatos potásicos, la sanidina es la forma desordenada de alta temperatura, la microclina es una forma ordenada a baja temperatura y la ortosa es parcialmente ordenada.

CUADRO No. 27. Propiedades cristalográficas de los feldespatos (según Deer, Howie y Zussman^{3 8}).

	Parámetros de la celda unitaria			β	grupo espacial	sistema cristallino
	a	b	c			
	(Å)					
Feldespatos potásicos:						
ortosa	8.56	12.99	7.19	116°09'	C2/m	monoclínico
microclina	8.57	12.98	7.22	115°59'	C $\bar{1}$	triclínico
adularia					C $\bar{1}$	monoclínica
sanidina	8.56	13.0	7.17	116°	C2/m	monoclínica
Feldespatos calcosódicos o plagioclasas:						
albita	8.13	12.88	7.10	116°18'	C $\bar{1}$	triclínica
anortita	8.18	12.88	7.08	115°51'	P $\bar{1}$	triclínica
Feldespatos báricos:						
celsiana	8.62	13.045	2x7.20	115° ₂ '	I2 ₁ /C	monoclínico
hialofana	8.52	12.95	7.14	116°		monoclínico

OCURRENCIA

Dentro de los feldespatos potásicos la microclina y la ortosa son componentes comunes de las rocas plutónicas, especialmente granitos y sienitas y en rocas metamórficas como gneis y diversas pegmatitas*. En estas últimas se cree que se formó por acción hidrotermal. Es posible que el feldespato se forme también por cristalización a partir de soluciones saturadas a baja temperatura. En las rocas sedimentarias los feldespatos potásicos pueden ser autigénicos o primarios y detríticos, muy comunes en rocas como areniscas, limolitas y sedimentos calizos. Como feldespato autigénico cristaliza durante la formación de la roca sedimentaria a la temperatura existente en la

(*) **Pegmatita:** roca filoniana, es decir, que rellena grietas, diasquística, o sea de composición muy diferente al macizo plutónico o volcánico en que se encuentran, con grandes cristales de ortosa e inclusiones caprichosas de cuarzo. Asociada preferentemente al granito.

superficie terrestre y por lo general tiene una forma redondeada característica. Como feldespato primario se le encuentra en numerosas arcosas y areniscas.

La sanidina (Fig. 96) es un feldespato de brillo vítreo que se encuentra de preferencia en rocas volcánicas ácidas como riolitas y traquitas.

La adularia se presenta comúnmente en venas hidrotermales y muy frecuentemente en grietas alpinas.

Entre la ortosa (KAlSi_3O_8) y la anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) se establece una serie de solución sólida a alta temperatura. El extremo sódico se llama **anortoclasa** y el extremo potásico se incluye dentro de la sanidina.

Es interesante destacar que los feldespatos nunca son minerales puros, como lo indican las fórmulas químicas, ya que aparte del catión alcalino (Na, K) o alcalinotérreos (Ca, Ba) que compensa la deficiencia de carga, existen otros cationes en proporción más o menos considerable. Sin embargo, hay restricciones de tamaño y carga para la admisión de estos iones extraños. La sanidina suele contener un porcentaje relativamente alto de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Aunque la ortosa (KAlSi_3O_8) y la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) forman una solución sólida continua a alta temperatura, por enfriamiento se produce una escisión o desmezcla de la parte sódica y potásica y la separación de la serie isomórfica se incrementa con la disminución de la temperatura. El crecimiento paralelo que resulta se llama **pertita**. De este modo los feldespatos alcalinos consisten generalmente en dos fases, una rica en potasio y otra rica en sodio, describiéndose las estructuras resultantes como **criptopertítica**, **micropertítica** o **pertítica**. Las capas de albita tienden a disponerse paralelamente al plano (100).

Las plagioclasas o feldespatos calcosódicos constituyen una serie isomórfica de solución sólida entre los términos extremos **albita**, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y **anortita** $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Los términos intermedios (oligoclasa, andesina, labradorita y bytownita) se nominan de acuerdo a la proporción existente entre la albita y anortita. Por ejemplo, el término $\text{Ab}_5:\text{An}_5$ corresponde a una mezcla de 50% de albita (Ab) y 50% de anortita (An) que señala aproximadamente al feldespato andesina.

Como minerales formadores de rocas las plagioclasas son más abundantes que los feldespatos potásicos, tanto en las rocas ígneas como en las sedimentarias y metamórficas.

La **albita** y la **oligoclasa** se encuentran preferentemente en pegmatitas y rocas metamórficas. El grado de descomposición por meteorización es muy bajo.

La **bytownita** y la **labradorita** son más abundantes en rocas básicas, como el basalto. En suelos poco meteorizados la labradorita constituye una abundante fuente de calcio.

La **andesina** es un feldespato que se encuentra en algunas rocas ígneas, pero particularmente en la andesita, donde constituye el feldespato fundamental.

La **anortita** es bastante rara; se encuentra como constituyente de rocas básicas y ultrabásicas, en bombas volcánicas y en rocas de metamorfismo de contacto. La anortita es muy susceptible a la meteorización y bajo las condiciones de alteración prevalescentes en climas templados tiende a desaparecer rápidamente.

Por estudios detallados de rayos X se comprobó recientemente que en la familia de las plagioclasas los términos intermedios entre la albita y la anortita consisten en laminillas finamente interestratificadas de albita y anortita, y que las diferencias estructurales son mínimas. No se trataría entonces de una serie en **solución sólida**.

Los feldespatos báricos incluyen, como representantes principales, la celsiana y la hialofana. Se considera que entre la ortoclasa (KAlSi_3O_8) y la celsiana ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) se constituye una serie isomórfica, en la cual la hialofana [$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ba})\text{AlSi}_3\text{O}_8$] es un término intermedio.

La celsiana contiene una elevada cantidad de BaO, fluctuante entre 38-41%. La hialofana tiene un contenido mucho menor, alrededor del 4%. La paragénesis de estos feldespatos es muy restringida y frecuentemente están asociados con depósitos de manganeso; en algunos lugares (Broken Hill, Nuevo Gales del Sur, Australia) encontraron lentes de celsiana en gneis ácidos (Deer y colaboradores^{3 8}).

FELDESPATOS Y SUELOS. Los fenómenos de alteración de los feldespatos serán tratados en el Capítulo 7 sobre formación de minerales de suelos y meteorización de minerales primarios.

Para los edafólogos, los feldespatos tienen mucha importancia si se considera que son minerales parentales fundamentales de los cuales se forman componentes del suelo, especialmente minerales de arcilla, durante los ciclos de meteorización; los feldespatos constituyen también una fuente potencial de nutrimentos (K, Ca) para las plantas. Su presencia en las fracciones gruesas del suelo puede proporcionar informaciones útiles en relación a su génesis.

Los feldespatos potásicos se encuentran con frecuencia en las fracciones gruesas del suelo (arena y limo). Sin embargo, en la fracción arcilla ($<2\mu$) de andosoles chilenos y costarricenses (Besoain^{10, 11}; Besoain y González^{1 3}) se determinó la existencia de pequeñas cantidades de feldespatos potásicos por difracción de rayos X. Esto puede parecer paradójico, si se considera que existe una relación directa entre la susceptibilidad a la meteorización y el tamaño del mineral. Pero, por ser suelos de cenizas volcánicas muy jóvenes, y que reciben aportes de material fresco con cierta periodicidad, no sorprende la presencia de feldespatos ni de otros minerales (piroxenos) altamente susceptibles. También Cortez y Franzmeier^{3 4}, determinaron la presencia de feldespatos en la fracción arcilla de suelos de cenizas volcánicas de la Cordillera Central de Colombia.

La química de las plagioclasas proporciona una relación interesante entre el grado de meteorización y la fertilidad del suelo. Por ser los feldespatos fácilmente destruidos por soluciones ácidas, constituyen una fuente de potasio y calcio para las plantas. En el caso de las plagioclasas, a medida que la intensidad de la meteorización y el tiempo se incrementan, la fuente cálcica se desplaza progresivamente hacia la plagioclasa más albitica. Jackson⁶⁶ considera que la presencia o ausencia de plagioclasa en la roca parental diferencia un suelo productivo de uno no productivo.

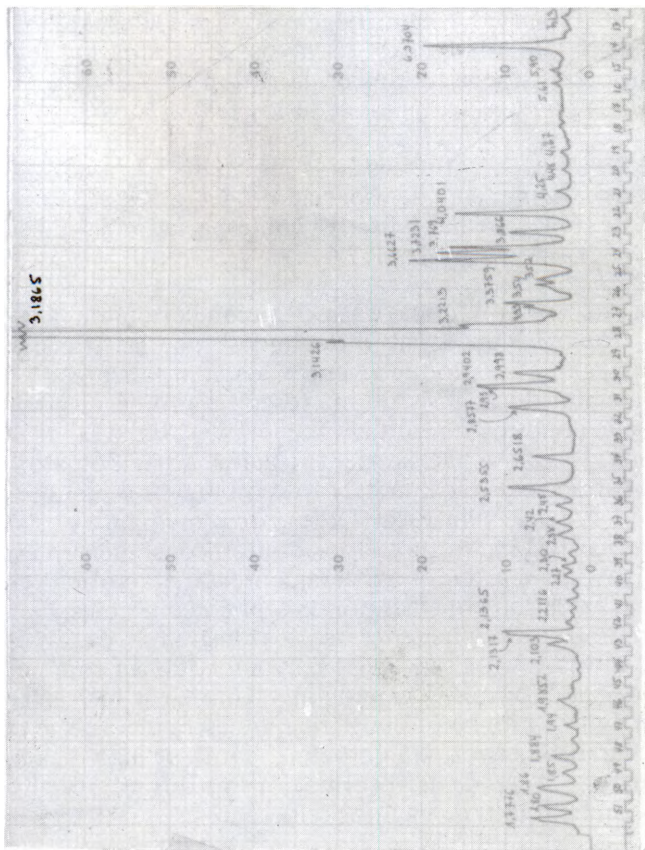
IDENTIFICACION. La identificación de los feldespatos se efectúa con frecuencia por difracción de rayos X. Todos los feldespatos exhiben dos o tres líneas fuertes en la región de 3.28 – 3.16Å, pero las plagioclasas pueden distinguirse de los feldespatos alcalinos, por:

- a. dos reflexiones muy fuertes en la región de 3.17 – 3.22Å;
- b. una reflexión mediana de espaciado 6.4 – 6.5Å;
- c. tres reflexiones medias a fuertes con espaciados a 4.03 – 4.05Å, 3.74 – 3.378Å y 3.61 – 3.67Å.

Sin embargo, en la práctica una distinción certera de la especie de feldespato tropieza con serias dificultades por las transiciones de solución sólida que se producen entre los componentes de la serie. Una combinación de análisis de microscopía óptica y difracción de rayos X puede conducir a resultados aceptables. En el laboratorio del autor se intentó combinar la identificación de feldespatos usando técnicas de difracción y fotometría IR, con mayor o menor éxito. El uso de rayos X para cuantificar feldespatos, mediante el sistema de mezclas binarias, estándares externos o internos, si bien en especímenes geológicos da resultados groseramente satisfactorios, en suelos muchas veces estos son contradictorios o poco confiables.

En la Fig. 97 y 98 pueden verse los diagramas de rayos de las plagioclasas albita, oligoclasa, andesina y anortita, así como el diagrama del feldespato potásico microclina. Uno de ellos, la andesina, proveniente de una monzonita porfírica, muestra una fuerte contaminación de cuarzo. A su vez, la microclina contiene algo de albita.

En el Cuadro 28 se da la información de difracción (distancias, intensidad e índices hkl) de algunos feldespatos.



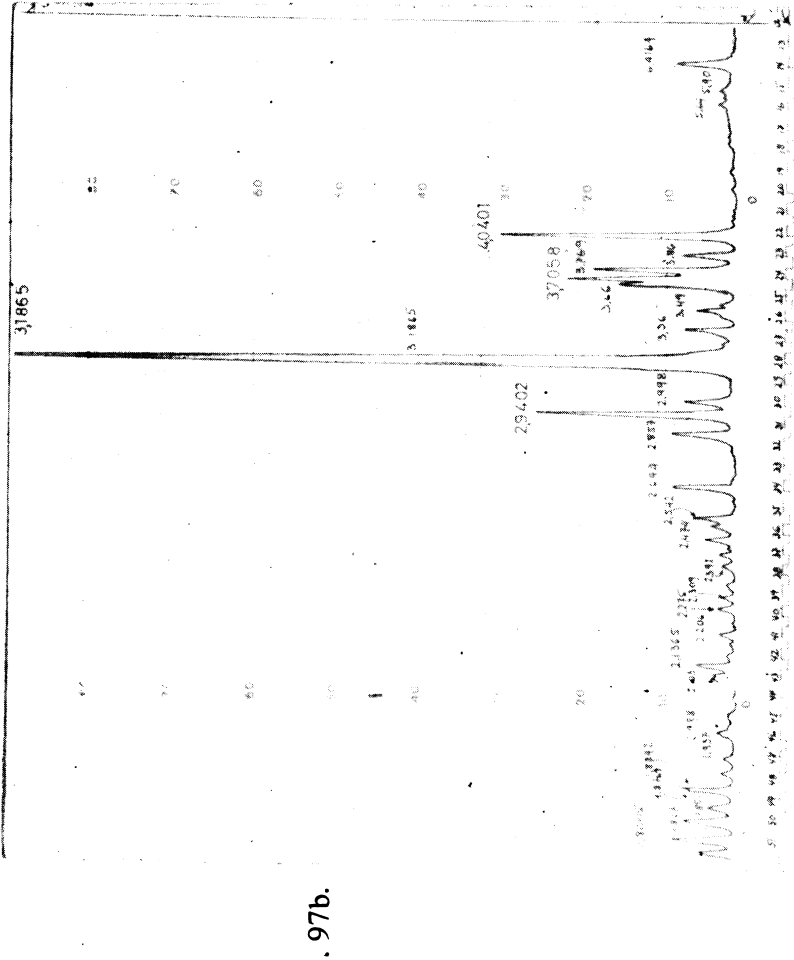
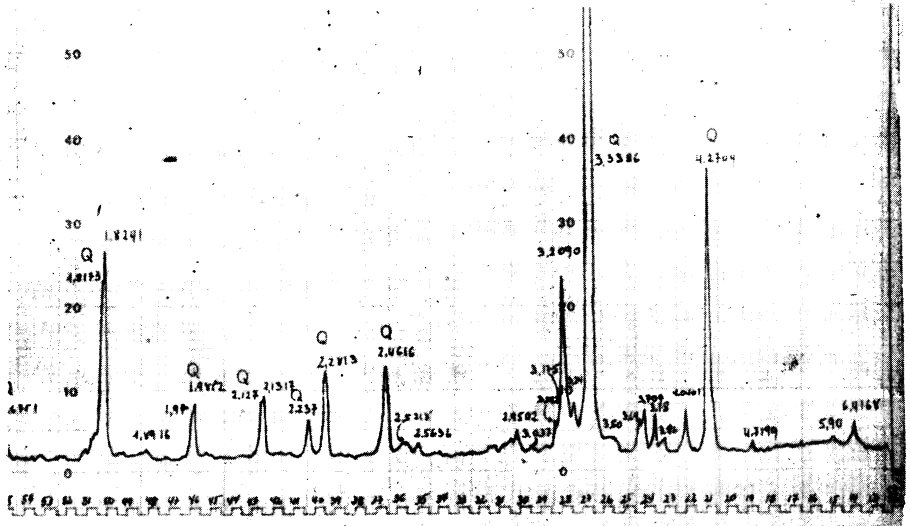
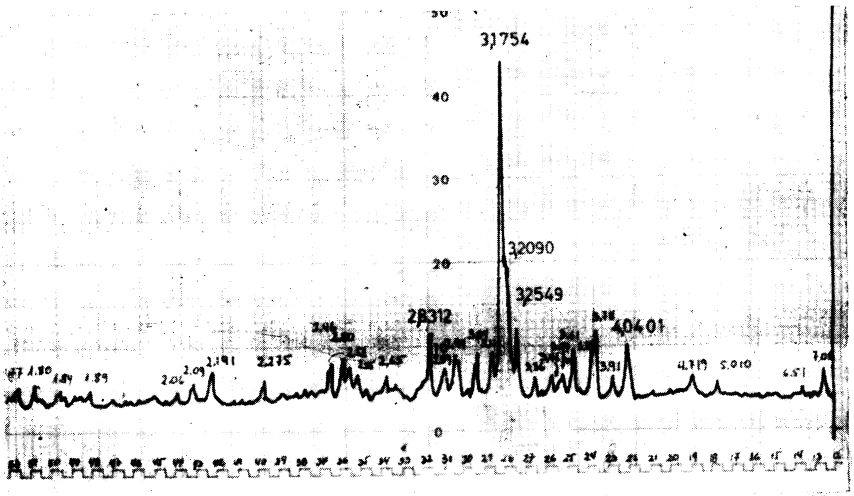


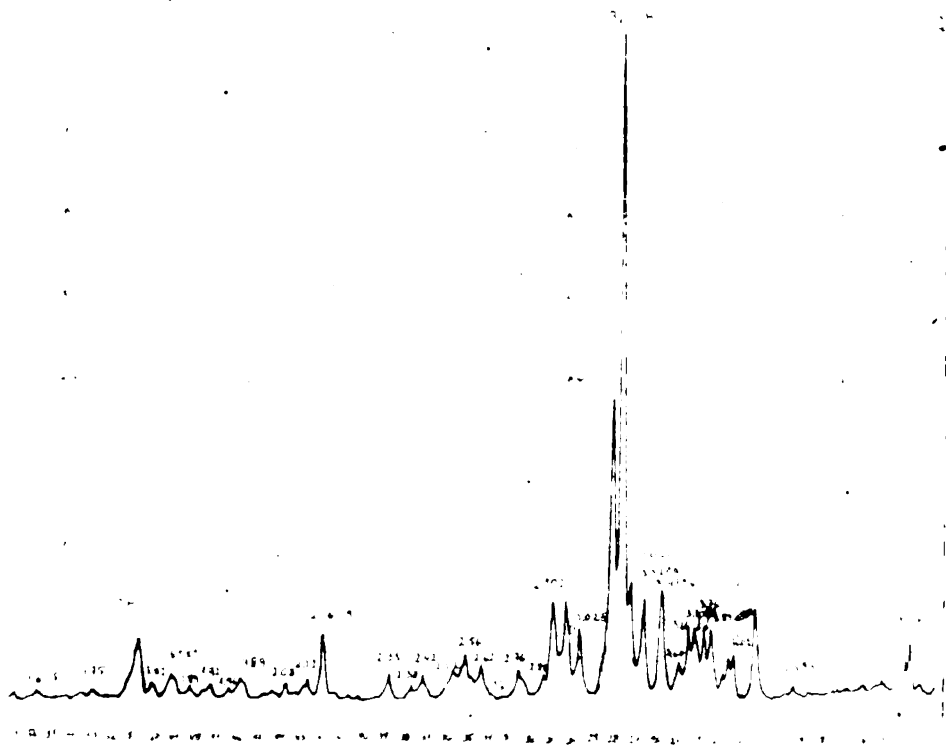
Fig. 97. Diagramas de difracción de rayos X (polvo al azar) de las plagioclasas (a) albita (Bancroft, Ontario, USA) y (b) oligoclase (Mithcel Co., North Carolina, USA). Radiación $K\alpha\text{-Ca}$; 2θ en grados.



98a.



98b.



98c.

Fig. 98. Diagrama de difracción de rayos X (polvo) de las plagioclasas (a) andosina (Judith Basin, Montana, USA), (b) anortita (Grass Valley, California, USA) y (c) del deldespato potásico microclina (Crystal Peak, Colorado, USA). Radiación $K\alpha$ - Cu ; 2θ en grados.

CUADRO No. 28. Información de difracción de rayos X de algunos feldespatos.

Albita		Oligoclasea		Andesina		Anortita		Microclina	
d(Å)	hkl	d(Å)	hkl	d(Å)	hkl	d(Å)	hkl	d(Å)	hkl
6.39	6 001	6.38	6 001	6.41	5 110	6.561	4 110	6.46	2 001; 110; 020
5.94	4 111	5.94	2 111	5.86	1	3.919	5 111	5.92	1 111
5.61	4 111	5.62	2 111	5.66	1	3.778	7 130		
						3.748	5 111		
								4.66	1 021
4.024	8 201	4.03	8 201	4.04	8 201	4.041	7 201	4.21	6 201
3.851	5 111	3.86	5 111	3.878	5 111	3.919	5 111	3.97	3 111
						3.778	7 130	3.92	1 111
								3.83	5 130
3.775	7 111	3.76	7 111	3.759	7 111	3.618	7 131	3.71	4 130
						3.64	4 131	3.71	4 130
3.667	8b 130; 131	3.69	6 130	3.723	6 130	3.459	5 112	3.577	2 131
						3.475	5 112	3.478	5 112; 221; 112
3.502	6 112	3.49	5 112	3.647	7 131	3.397	3 221	3.364	5 220
						3.437	3 221		
3.371	5 112	3.36	5 112	3.366	6 112	3.361	6 112	3.288	4 201
						3.256	8 220	3.245	10 220; 002; 040
3.212	8 201	3.20	8 201	3.205	10 040; 202	3.203	10 040		
3.185	10 002; 040	3.18	10 040	3.175	9 002	3.170	8 002		
3.147	5 220	3.15	5 220	3.140	7 220	3.120	7 220		
2.958	7 131; 222	2.98	6 131	3.005	6 131	3.036	6 131	3.025	4 131
2.925	6 022; 041	2.93	7 041	2.934	7b 041	2.950	7 041	2.964	5 222; 131
		2.93	7 041			2.933	5 021	2.902	5 022; 041; 222
						2.886	5 222		1022; 041
2.862	6 131	2.84	6 131	2.839	6 131				
2.643	5 132	2.65	5 132	2.652	5 132; 311; 311	2.654	6 112; 311		
2.566	6 241	2.55	6 241	2.533	7 112; 241; 312	2.524	7 241; 112		
2.514	2 112	2.52	3 121	2.494	6 312; 241	2.502	7 312; 241		
2.448	5 241	2.47	5 241						

Los datos referentes a albita, oligoclasea, andesina y anortita se obtuvieron del trabajo de Goodyear, J. y Duffin, W.J. "Identification of plagioclase feldspars by the X-ray powder method" Mineralogical Magazine, 30:306-326, 1954.

Los datos de la microclina se obtuvieron del trabajo de Goldsmith, J.R. y Leaves, F. "Microcline-sanidine stability relations". Geochimica et Cosmochimica Acta, 4: 1-19, 1954.

ZEOLITAS

Otro grupo de tectosilicatos son las zeolitas. Tienen mucha afinidad estructural con los feldspatos y feldespatoideos, pero se diferencian de estos en que su red estructural es considerablemente más abierta y en que los tetraedros están dispuestos de modo que originan cavidades y un sistema de canales interconectados. Aunque sin conexión estructural a los alofanos, las zeolitas mantienen con éstos ciertas relaciones genéticas, establecidas sobre bases experimentales y teóricas. Sticher^{1 4 3} considera que, según las condiciones ambientales, las cenizas volcánicas podrían alterarse a alofán o zeolitas. Las zeolitas pueden ser sintetizadas a partir de geles de sílice-alúmina, que corresponden al modelo de alofán natural. A su vez, los alofanos pueden transformarse en zeolitas por tratamiento alcalino. Muchos aspectos de sus propiedades físico-químicas y genéticas son bastante enigmáticas (Velde^{1 6 1}).

Las zeolitas son aluminosilicatos que incluyen en su composición elementos alcalinos y alcalino, con una razón $O:(Al+Si) = 2$. Su característica más notable es la posibilidad de adsorber agua en forma reversible y exhibir una fuerte capacidad de intercambio de cationes. Su origen puede ser primario (analcima), pero generalmente es secundario. Se encuentran con frecuencia, rellenando cavidades en rocas volcánicas básicas y en ambientes hidrotermales.

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES. La estructura de las zeolitas es una trama de tetraedros SiO_4 y AlO_4 en la que cada oxígeno situado en un vértice está compartido entre dos tetraedros. La red tiene una deficiencia de carga neta, la cual es balanceada por cationes de gran tamaño (Ca, Na o K) que se disponen dentro de los espacios reticulares. Al contrario de lo que sucede en los feldspatos y feldespatoideos, estos cationes no se encuentran retenidos con firmeza en una estructura rígida, sino que pueden desplazarse libremente dentro del sistema de huecos y canales y pueden ser intercambiados. En los feldespatoideos hay mayor libertad de desplazamiento que en los feldspatos, pero mucha menor que en las zeolitas. Si se compara las densidades de estos grupos, surgen diferencias significativas (feldspatos 2.6-2.7; feldespatoideos 2.3-2.5; zeolitas 2.0-2.3). Otra diferencia entre estos grupos es la presencia de moléculas de agua en las zeolitas. El agua puede eliminarse y volver a incorporarse reversiblemente, de manera continua, e incluso ser substituida por otras moléculas polares, como amoníaco, alcoholes y mercurio, sin que la red sufra modificaciones. En la Fig. 99 puede observarse un entramado de los tetraedros de las zeolitas en distribución tridimensional, que permite ver las grandes cavidades que dejan entre ellos. La unión de las cavidades origina el sistema de canales.

Una red de zeolita podría concebirse como si cuatro cadenas dispuestas paralelamente una al lado de la otra en la dirección del eje c , se uniesen formando anillos. Esta agrupación de las cadenas en la dirección c es característica, como se observa en la Fig. 100. La unidad que se repite en cada cadena tiene una altura de alrededor de 6.6\AA y consta de 5 tetraédros. Cuatro de estos tetraédros forman un anillo con vértices que se dirigen alternativamente hacia arriba y hacia abajo. Los oxígenos libres constituyen puntos de unión lateral para enlazar cadenas vecinas. En la Fig. 100 que corresponde a la natrolita se observa que en cada grupo de cinco tetraédros dos son de AlO_4 y tres son de SiO_4 .

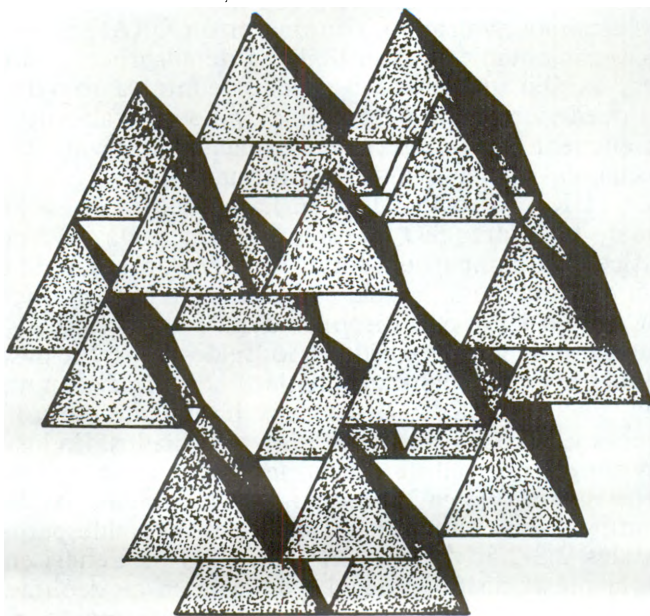


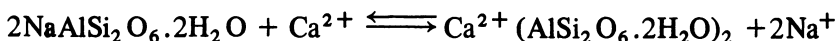
Fig. 99. Entramado tridimensional abierto como se encuentra en algunas zeolitas.

Deer y colaboradores^{3 8} subdividen las zeolitas de acuerdo a su estructura y morfología en tres grupos:

- 1) grupo de la **natrolita**, incluyendo natrolita, mesolita, scolecita, y otros;
- 2) grupo de la **heulandita**, incluyendo heulandita, estilbita y episilbita;
- 3) grupo de la **phillipsita**, incluyendo phillipsita, chabazita, faujasita, analcima y otros.

De acuerdo a las combinaciones de unión de los tetraedros el sistema de canales de las zeolitas es variable. Mientras mayor sea el número de tetraedros que constituye un anillo, mayor será el diámetro del canal. Por ejemplo, la analcima tiene anillos formados por 4 y 6 tetraedros y un diámetro mínimo del canal más ancho de 2.2Å; la chabazita, con anillos formados por 4, 6 y 8 tetraedros tiene canales con un diámetro mínimo de 3.9Å y el diámetro mínimo del canal para la faujasita es de 9Å.

El intercambio de cationes (CIC) está muy ligado a la amplitud del canal; mientras más ancho sea el canal en su parte más angosta, mayor diámetro podrá tener el catión que se introduzca en él. La CIC de las zeolitas es alta y varía entre 100 y 300 meq/100 g. En esta propiedad se funda el sistema de ablandamiento de agua por **permutitas**. Una zeolita sódica puede intercambiar iones Ca^{2+} desde una solución mediante el siguiente mecanismo:



PROPIEDADES CRISTALOGRAFICAS DE LAS ZEOLITAS. Los parámetros de la celda unitaria, el grupo espacial y el sistema cristallino, según Deer y colaboradores^{3 9} pueden verse en el Cuadro 29.

CUADRO No. 29. Propiedades cristalográficas de las zeolitas.

Mineral	Parámetros de la celda unitaria (Å)			β	Grupo espacial	Sistema cristallino
	a	b	c			
Natrolita	18.30	18.63	6.60	—	Fdd2	ortorrómbico, monoclinico
Chavazita	13.78	—	15.01	—	$\bar{R}3m$	hexagonal
Analcima	13.7	—	—	—	Ia3d	cúbico
Heulandita	15.85	17.84	7.46	$91^{\circ}26'$	12/m	pseudo-monoclinico
Phillipsita	10.02	14.28	8.64	$125^{\circ}40'$	$P2_1/m$ ó $P2_1$	monoclinico (u ortorrómbico)

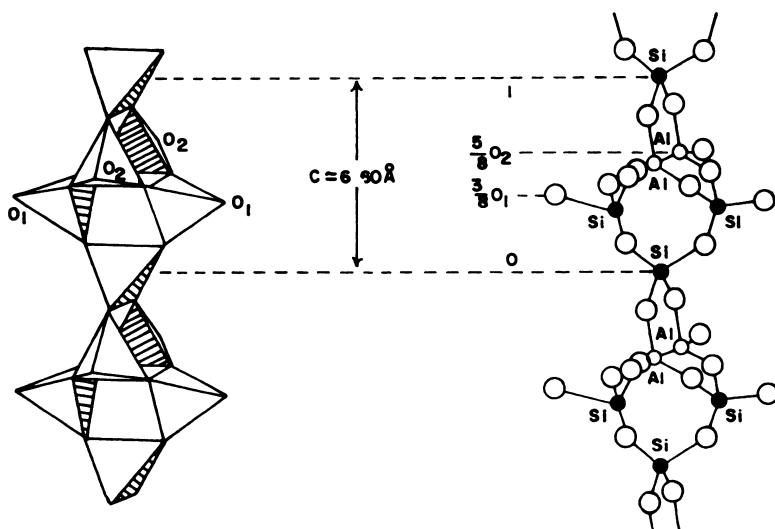


Fig. 100. Cadena de tetraedros comunes al grupo de zeolitas de la natrolita. Las cadenas se unen lateralmente a otra cadena mediante los oxígenos O_1 y O_2 los cuales se encuentran a alturas de $3/8$ y $5/8$ de la distancia repetida c respectivamente. (Según Bragg²⁰).

PROPIEDADES QUIMICAS. Las zeolitas forman un grupo que se caracteriza por tener una relación molecular $Al_2O_3(Ca, Sr, Ba, Na_2, K_2)O = 1$, y una relación $O(Al + Si) = 2$ (Deer y colaboradores^{3 8}). Se considera que la variable más importante es la razón Al/Si y el número de moléculas de agua asociadas.

Muchas zeolitas fueron sintetizadas en el laboratorio.

OCURRENCIA Y FORMACION. Las zeolitas se encuentran con frecuencia rellenando cavidades, grietas o fisuras de rocas volcánicas básicas; a menudo se las encuentra en ambientes hidrotermales. En algunas rocas ígneas (tefrita leucítica), las zeolitas pueden ser primarias (analcima), pero en la mayoría de los casos son secundarias, productos de alteración de feldspatos o feldspatoides o productos de neosíntesis. Como especie autigénica existen también en algunas rocas sedimentarias en particular en las areniscas.

Sticher^{1 4 3} señala que las condiciones ambientales más favorables para la neoformación de las zeolitas son: una relación elevada de iones alcalinos respecto a la actividad del hidrógeno, y una elevada actividad de la sílice. Tales condiciones se presentan en varios am-

bientes geológicos. Coombs, citado por Sticher¹⁴³, estima que las zeolitas se forman principalmente:

- a. en sedimentos de cuencas oceánicas profundas;
- b. como producto de la diagénesis de depósitos no marinos;
 - 1) en productos de reacción entre tobas vítreas y agua subterránea alcalina;
 - 2) en productos de reacción entre agua de lagos altamente alcalina y sedimentos, sean estos tobíferos o no tobíferos.
- c. en secuencias metamórficas enterradas;
- d. como productos del metamorfismo hidrotermal en campos geotérmicos;
- e. en rocas y brechas volcánicas.

En el Capítulo 7 al tratar la meteorización de las cenizas volcánicas se ve con más detalle la alteración diagenética de estas zeolitas.

Los mecanismos de formación de las zeolitas fueron estudiadas profundamente. Se acepta en la actualidad que las zeolitas no se forman por alteración del material parental sólido, como ocurre en los minerales de arcilla heredados, sino por disolución del material parental y posterior cristalización (Zhdanov¹⁷³). Se sugiere (Barrer et al⁸) que una vez que el material parental se disuelve, los grupos tetraédricos (Al, Si)O₄ se reagrupan alrededor de un ión alcalino (Na, K, Ca. . .) para formar el poliedro unitario fundamental, el cual, por condensación y polimerización, puede llegar a producir distribuciones más complejas.

ANALCIMA

La analcima [Na(AlSi₂O₆).H₂O] puede tener origen primario o secundario. Como constituyente primario existe en numerosas rocas ígneas; como mineral autigénico se encuentra en cavidades de rocas volcánicas y sedimentarias. Varios autores incluyen la analcima dentro del grupo de las zeolitas (Dana y Hurlbut³⁵), otros (Deer y colaboradores³⁸) aunque reconocen a la analcima como un miembro válido para el grupo de las zeolitas la sitúan junto a los feldespatoides por sus estrechas analogías estructurales, químicas y paragénesis.

La estructura de la analcima consiste en anillos de seis y de cuatro tetraedros, los cuales dejan un sistema de canales paralelos por los cuales puede circular agua (ver Fig. 101).

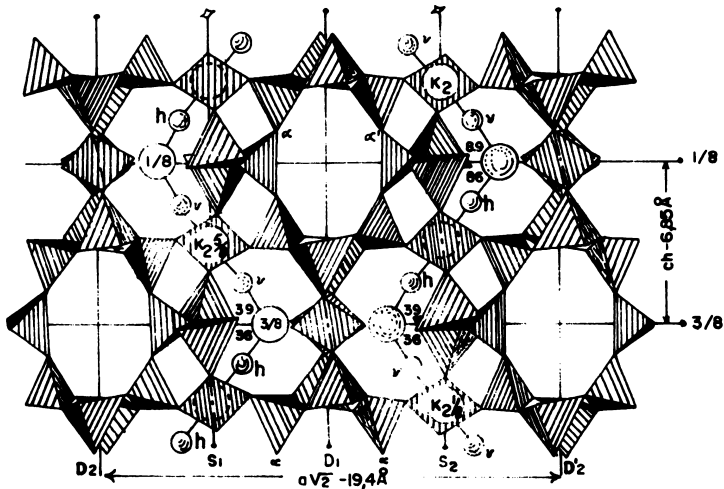


Fig. 101. Estructura de la analcima en proyección (110). Las cadenas de los grupos $(Si, Al)_2O_4$ están distribuidas paralelamente al eje c. La posición espacial de los iones Na y moléculas de agua son idénticas a las de la natrolita (según Bragg²⁰).

La analcima es sódica pero puede haber reemplazo parcial de Na por Ca (wairakita). Se le sintetizó en el laboratorio (Noll⁹⁵) por varios autores, utilizando como materiales de partida gel de sílice, gibbsita en proporción 4:1 y exceso de NaOH, a 87 atmósferas de presión y 300°C.

La analcima se encuentra como especie primaria en rocas plutónicas, hipabisales y volcánicas. En estas últimas se encuentra preferentemente en el basalto y traquibasalto. Se sabe de la existencia de analcima en rocas sedimentarias, como mineral autigénico, así como en algunos sedimentos lacustres.

La analcima se encuentra en algunos suelos. Kelley⁷¹ informó que en algunos suelos salino sódicos, en el valle de San Joaquín, California, existen cantidades considerables de analcima. Baldar y Wittig⁵ detectaron la presencia de analcima en varios suelos alcalinos derivados de un aluvión granítico, también en el valle de San Joaquín. La presencia de analcima está restringida a suelos que contienen Na_2CO_3 y pH sobre 9.0. Por su parte Schulz y colaboradores¹⁴⁷, en la misma área de San Joaquín cerca de la localidad de Magna, encontraron arcillas que contenían alrededor de 35% de analcima, lo cual podía explicar razonablemente los fuertes valores de sodio de intercambio. Recientemente El-Nahal y Whittig⁴³ determinaron la exis-

tencia de 22% de analcima en el suelo salino-sódico Ponds (Delano, Korn County, California). Demostraron que las propiedades de cambio de la analcima están determinadas por el diámetro mínimo de los canales, que es de 2.2\AA , y, además, que el intercambio de Na procedía bien con cationes K, NH_4 , Ag, Ti o Rb, pero que éste era insignificante para el Li, Cs, Ca, Mg o Ba. Besoain¹⁰ comprobó la existencia de analcima en suelos y arcillas derivadas de lavas leucíticas (tobas leucítica-basáltica), entre Orvietto y Bagnoregio, en la Toscana, Italia. En la Fig. 102 pueden verse los diagramas de rayos X de agregados de analcima, exhibiendo fuertes reflexiones (221) a 5.59\AA y otras a 6.87\AA , 3.43\AA y 2.93\AA .

Por analogías con la formación de la zeolita tipo A a partir de caolinita, Takahashi y Nishimura¹⁴⁸ sintetizaron una zeolita sometiéndola a un tratamiento con NaOH a 70°C y 16-24 horas.

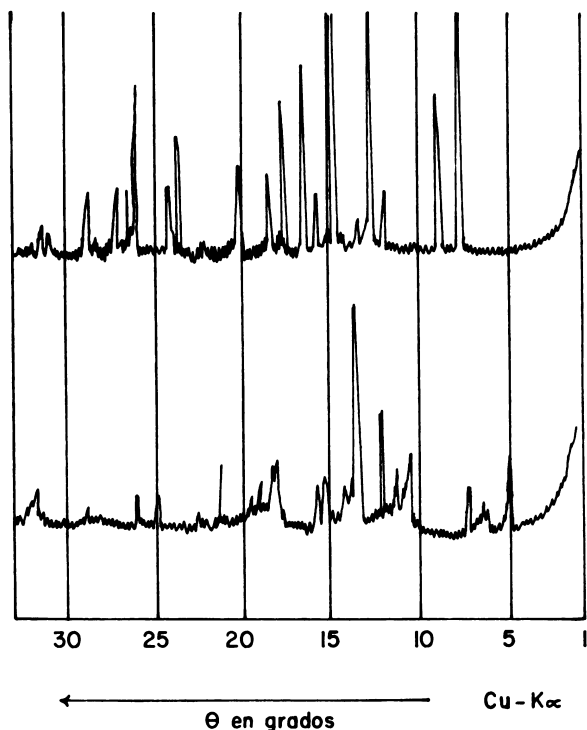


Fig. 102. Diagramas de difracción de rayos X en dos muestras de agregados blancos, conteniendo una elevada proporción de analcima. Suelo derivado de una toba leucítica, Orvietto-Bagnoregio, Italia. (Besoain¹⁰). Digitized by Google

Recientemente, Barticevic y colaboradores⁷, investigando los altos valores de intercambio de cationes en algunos vertisoles de Colina, en Chile central, (alrededores de Santiago), determinaron que una parte considerable de esta capacidad reside en la fracción arena del suelo y que ésta contiene minerales de elevado valor CIC: montmorilonita macroscópica, algo de vermiculita y una asociación de zeolitas incluyendo mordenita-leonardita, clinoptilolita y analcima. Consideran que todos estos minerales no son autigénicos, en sentido pedológico, sino que provienen de sedimentos transportados desde venas hidrotermales, frecuentes en esta zona, en los que se encuentran rocas con los mismos componentes. Más aún, los autores han generalizado estas conclusiones para un considerable número de suelos chilenos del sector central y norte, independientemente de su tipología, y que parecen ser bastante estables en condiciones semiáridas.

NATROLITA:

Por lo general la natrolita $[\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ tiene algunos reemplazos isomórficos de Na por K y Ca. Se le encuentra como elemento de relleno de cavidades de basalto; genuinamente de origen secundario y a menudo se encuentra junto a la chabazita.

CHABAZITA

La chabazita $[(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ se encuentra en grietas y amígdalas de basaltos y andesitas o rocas afines, por lo general asociada a otras zeolitas. También se le describe como un producto de acción hidrotermal.

PHILLIPSITA:

La estructura de la phillipsita $[(1/2\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_3\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ es tal que los canales dejados por agrupaciones de ocho tetraedros no son bloqueados por cationes y permiten el paso de pequeñas moléculas como NH_3 y CO_2 . Exhibe sensibles propiedades de tamices moleculares y el agua puede circular libremente por su estructura. Es muy común en cavidades del basalto y se asocia con la chabazita y la analcima.

Se describe phillipsita autigénica formada a partir de vidrio basáltico de alrededor de 60 millones de años en Sylvania Guyot, islas Marshall, océano Pacífico por contacto con agua de mar (Rex¹²⁰). Este autor considera que la phillipsita es un producto de desvitrificación del vidrio volcánico en ambiente marino. La presencia de phillipsita (y de montmorilonita) en tal ambiente, revela una considerable resistencia a la erosión marina; prácticamente son silicatos estables.

FELDESPATOIDES

Los feldespatoides son tectosilicatos que guardan muchas analogías estructurales con los feldespatos y las zeolitas. Con los feldespatos difieren en su contenido de sílice, ya que poseen alrededor de 30 a 40% de sílice menos que los feldespatos. Se forman en ambientes pobres en sílice y son ricos en álcalis. Guardan también analogías estructurales con la tridimita.

Los principales feldespatoides están representados por la nefelina, la leucita y la sodalita.

PROPIEDADES CRISTALOGRAFICAS

Las propiedades cristalográficas de los fedespatoides se presentan en el Cuadro 30.

CUADRO No. 30. Propiedades cristalográficas de los feldespatoides.

	Parámetros de la celda unitaria (Å)			β	Grupo espacial	Sistema cristalino
	a	b	c			
Nefelina	$\simeq 10.0$	—	$\simeq 8.4$	—	$P6_3$	hexagonal
Leucita	$\simeq 13.0$	—	$\simeq 13.8$	—	$14_1/a$	pseudo-cúbico
Sodalita	8.91	—	—	—	$P\bar{4} 3m$	cúbico

NEFELINA

La nefelina $(Na, K)AlSiO_4$ basa su estructura en la de la tridimita. Contiene 32 átomos de oxígeno por celda unitaria y la mitad de los iones silicios están reemplazados por Al en los tetraedros. Todos los tetraedros cuyos vértices apuntan en una sóla dirección a lo largo del eje z están ocupados por Si, en cambio los que apuntan en dirección opuesta están ocupados por Al. La carga negativa que se origina está balanceada por átomos alcalinos (Na, K) que se alojan en las cavidades dejadas por los tetraedros.

Generalmente la alteración de la nefelina conduce a la formación de zeolitas, analcima y variedades fibrosas, o sodalita. Se le observó entre los productos de alteración de la mica paragonita y por acción hidrotermal moderada de natrolita y muscovita.

La nefelina es un mineral característico de rocas alcalinas y el más común de los feldespatoides. A menudo se asocia a rocas ígneas,

como fonolitas, sienitas nefelínicas y a rocas básicas y ultrabásicas, incluyendo el basalto nefelínico. Es muy frecuente en algunas lavas recientes.

LEUCITA

Es un feldespatoide rico en potasio y pobre en sílice (KAlSi_2O_6) que se encuentra en rocas ígneas, volcánicas y rara vez en rocas plutónicas e hipabisales. Parece ser que se origina en magmas tan deficientes en sílice que son incapaces de formar feldespatos.

Su estructura, como se observa en la Fig. 103, se basa en una trama de (Si, Al)-O semejante a la analcima en la que los tetraedros se unen entre sí compartiendo vértices de modo que se forman anillos de 6 y de 4 tetraedros. Las grandes cavidades que se originan están ocupadas por iones K. La facilidad para la penetración de agua y cualidades de intercambio de iones pueden transformar la leucita en la zeolita analcima.

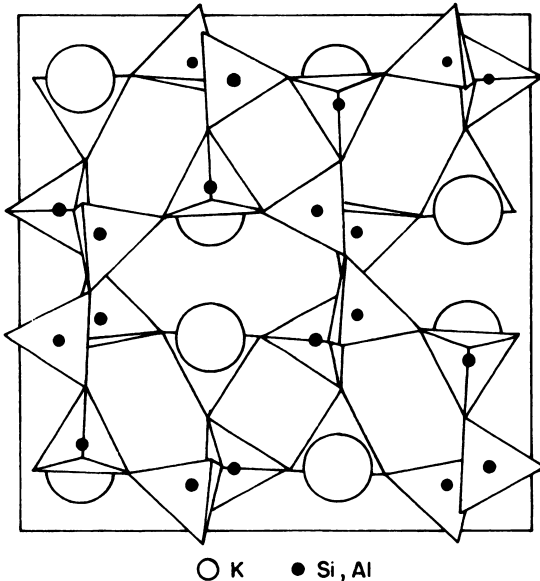


Fig. 103. Mitad inferior de la celda unitaria de leucita (según Naray-Szabó⁹²).

La leucita es un típico mineral de lavas básicas, ricas en potasio, como la tefrita, leucítica, basalto, leucito-melilítico y otras. Es muy frecuente en Italia central, en la región de Toscana y Ferento. (Be-soain¹⁰).

SODALITA:

La sodalita ($\text{Na}_4\text{AlSiO}_4\text{Cl}$) es un feldespatóide que tiene una estructura constituida por un número similar de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . En las cavidades que dejan estos tetraedros se alojan iones Cl^- y Na^+ . Otros feldespatóides como la noseana haüyna tienen una estructura similar.

La sodalita es muy rica en sodio (24-25% Na_2O) y contiene una apreciable cantidad de cloro (6-7% Cl). Se le encuentra principalmente en sienitas nefelínicas, traquitas, fonolitas, muchas veces asociada a otros feldespatóides.

En general, los feldespatóides son muy inestables; su alto contenido de álcalis y su estructura bastante abierta hace que su persistencia no sea duradera. Las tobas y lavas pierden estos constituyentes rápidamente y son muy raros como minerales primarios en los suelos. En experimentos de descomposición artificial de diversos grupos de silicatos, Correns³³ demostró que la leucita en polvo $<1\mu$ tratada con agua destilada en circulación, pierde en un comienzo una gran cantidad de K^+ hasta que se forma una capa protectora gelatinosa que frena esta migración del potasio.

SILICATOS NO CRISTALINOS

Dentro de los silicatos no cristalinos se debe considerar principalmente los vidrios volcánicos, aunque conviene revisar previamente algunos conceptos generales sobre los sólidos amorfos y el estado vítreo.

SOLIDOS AMORFOS. Con el descubrimiento de los rayos X, el concepto de sólido amorfo, asociado a coloides y vidrios, cambió en forma radical. Muchas sustancias descritas como amorfas son criptocristalinas, esto es, están formadas por cristales demasiado pequeños para ser detectados röntgenográfica o microscópicamente.

Se considera que entre los límites del estado cristalino y el estado amorfo existe un ámbito de continuidad. Sustancias cristalinas típicas, como el BaSO_4 o el NaCl pueden precipitarse como coloides cuando la concentración de los reactivos y solventes se eligen en forma adecuada. El silicato de torio, ThSiO (Torita) es un cristal bien constituido si se observa a simple vista; sin embargo, su diagrama de rayos X lo señala como una sustancia amorfa, pese a su claro diseño cristalino. De ahí que el término amorfo se use, aún hoy día, en el sentido de X-amorfo, esto es amorfo a los rayos X.

Todos los cristales reales tienen imperfecciones de estructura (aparte de las impurezas), y aunque los defectos, puntiformes o intersticiales, son termodinámicamente estables (en el sentido que la energía necesaria para crearlos está sobradamente compensada por la entropía de configuración correspondiente a su presencia), las dislocaciones son termodinámicamente inestables. De ahí que la mayoría de los sólidos, incluso los cristalinos, no estén en equilibrio verdadero (Thomas^{1 5 2}).

Como lo establecen Weyl y Marboe^{1 6 7} “en contraste con la estructura de los líquidos, las de los sólidos amorfos no son estructuras en equilibrio debido a que pueden tener tiempos de relajación muy largos. De ahí que un sólido amorfo pueda permanecer metaestable por tiempos geológicos (por ejemplo, la obsidiana)”. Más aún, dando suficiente tiempo, los átomos tienden a adoptar una estructura cristalina más estable y simétrica aún considerando el estado altamente viscoso de un vidrio. Este proceso de cristalización a partir de un vidrio sólido se llama **desvitrificación**.

Si un sólido amorfo se define como un cuerpo carente de regularidad en períodos largos en su trama atómica, resultan sinónimos los términos vítreo, vitroide, no cristalino, desordenado y amorfo. Esto no excluye que pueda haber ordenaciones en períodos cortos, a nivel molecular.

EL ESTADO VITREO. Algunas sustancias, después de fundirse a elevadas temperaturas no cristalizan cuando se enfrían y el producto resultante tiene algunas propiedades de los líquidos superenfriados*. Existe una transición gradual de las propiedades desde el estado líquido al sólido sin que se pueda establecer ninguna temperatura de demarcación entre ambas fases y las sustancias así formadas se llaman vidrios. Cuando se calientan, los vidrios se reblandecen en forma gradual, en lugar de fundirse abruptamente como en los cristales, sin que haya acompañamiento de calor latente, ni de densidad, ni calor específico. Puede admitirse que un vidrio es un líquido que ha sido enfriado tan rápido que los átomos no tienen oportunidad de redistribuirse en una forma simétrica, antes de que su movimiento se detenga. Un vidrio no puede concebirse *sensu stricto* como un líquido subenfriado debido a que estas sustancias tienen propiedades muy definidas a presiones y temperaturas fijas, mientras que las propiedades de vidrios con idéntica composición están determinadas en particular por su historia térmica previa. Así, puede definirse un vidrio como un líquido cuya viscosidad se incrementa tan fuertemente por enfriamiento que se hace sólido; el líquido solidifica pero no cristaliza. Un vidrio es metaestable, esto es, inestable respecto al cristal

(*) Líquidos superenfriados: cuando la temperatura del fundido es mucho más baja que el verdadero punto de fusión de la sustancia, como es el caso de los vidrios.

correspondiente y sólo existe por la extrema dificultad del cambio a esa fase estable (Spice¹⁴¹).

Se considera a los vidrios como productos de fusión de materiales exclusivamente inorgánicos, y para algunos autores incluyen sustancias orgánicas. Se dice que los vidrios son sustancias amorfas de naturaleza mixta, que incluyen microzonas ordenadas o gérmenes cristalinos. Son concebidos como productos integrados por fases ordenadas en una matriz desordenada y, también como constituyen macromoléculas.

Mackenzie⁷⁷, con un enfoque más amplio, sostiene que un vidrio puede ser descrito como "cualquier material isotrópico, sea este orgánico o inorgánico, en el cual esté ausente una periodicidad tridimensional y cuya viscosidad sea mayor que 10^{14} poises".

ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS

Estructuralmente, la diferencia entre un cristal y un vidrio radica en la forma cómo se unen los tetraedros constitutivos. Considérese, por ejemplo, la forma vítrea de la sílice, de composición SiO_2 . En la sílice cristalina (cuarzo, tridimita, cristobalita), los tetraedros se unen de forma que constituyen un entramado regular, periódico, tridimensional. En la sílice vítrea existe también una red tridimensional pero la unión de los tetraedros no se efectúa según un esquema ordenado, sino desordenado. En ambas formas, amorfa y cristalina, las fuerzas que mantienen unidos a los átomos son las mismas; las distancias interatómicas son virtualmente iguales, las posiciones atómicas, de átomos inmediatos o contiguos permanecen invariables. Pero los ángulos de enlace Si-O-Si entre tetraedros son distintos. Son interesantes, al respecto, por su relación con los vidrios, las investigaciones que Davis³⁷ efectuó con silicio amorfo y cristalino. Este autor estableció mediante análisis de función radial, las diferencias existentes entre una película de silicio amorfo y otra de silicio cristalino, como se ve en la Fig. 104. Las curvas (transformadas de Fourier y obtenidas por datos de difracción de electrones), dan el número de átomos que debe hallarse a cierta distancia (r) de cualquier átomo elegido arbitrariamente en el material. El primer pico a 2.35Å, que es la separación más probable del vecino inmediato, es idéntico en los estados amorfos y cristalinos y su área da el número de coordinación, que en ambos casos es igual y tiene un valor de cuatro (coordinación tetraédrica). El segundo pico de las funciones de distribución radial se presenta a la misma distancia (3.86Å) y su ensanchamiento en el caso del silicio amorfo se debe a discrepancias del orden de $\pm 20\%$ en el ángulo de enlace, respecto al valor de $109^\circ 28'$ del tetraedro. El área del pico es la misma que para el cristal y da el mismo valor para el número de vecinos contiguos. Pero el tercer pico de coordinación en el cristal, correspondiente a 12 átomos, falta en el silicio amorfo, lo

cual se atribuye a una rotación relativa de las unidades tetraédricas vecinas alrededor del enlace común. La rotación arbitraria de los tetraedros conduce a una red desordenada de átomos donde todos los enlaces pueden completarse, pero no tienen regularidad de período largo.

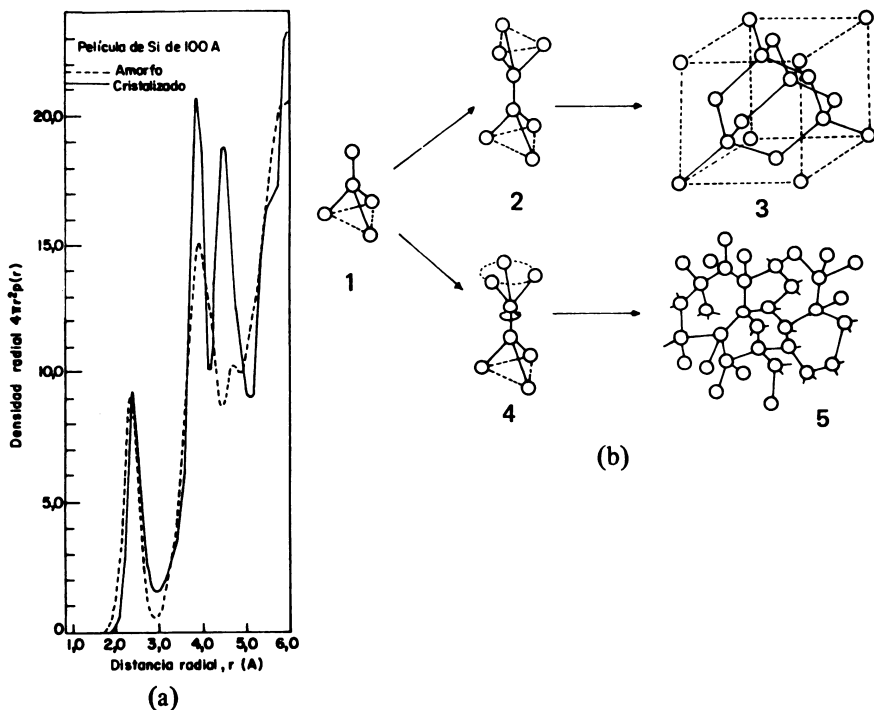


Fig. 104. Características estructurales de películas de silicio amorfo y cristalino.

- (a) Funciones de distribución radial en películas de silicio cristalizado y amorfo. La analogía del primer pico prueba la pequeña variación en el enlace Si-Si de vecinos inmediatos. El aumento de anchura del segundo pico se atribuye a distorsiones del ángulo de enlace. La falta de un tercer pico de coordinación en la película amorfa se atribuye a una rotación relativa entre tetraedros vecinos.
- (b) Unidades estructurales en silicio cristalino. El apilamiento de la unidad tetraédrica: 1) en una configuración de enlaces alternos; 2) conduce al cristal (estructura del diamante); 3) el apilamiento de unidades tetraédricas vecinas con giros arbitrarios en torno al enlace común; 4) origina un modelo; 5) de estructura desordenada. (Según Davis³⁷).

Se acepta universalmente que en un silicato vítreo binario, a pesar de las diferencias de composición, son los tetraedros de sílice los que constituyen las unidades estructurales fundamentales, pero existen discrepancias respecto a la forma como estos tetraedros se unen entre sí para organizar la estructura del vidrio.

Se propusieron varias hipótesis acerca de la formación y la estructura del vidrio, entre otras las de Zachariassen¹⁷² (teoría del azar), las de Randall, Roobsky y Cooper¹¹² (teoría de los cristallitos), la de Valenkov-Porai-Koshits¹⁶⁰ (teoría de las fases) y, la de Stevels¹⁴² que identifica los vidrios como macromoléculas similares a los polímeros orgánicos. A continuación se hará referencia particularmente a las tres primeras.

Zachariassen¹⁷² constató una serie de analogías entre las propiedades mecánicas de los vidrios y los cristales. De consideraciones geométricas y evaluaciones de la energía contenida en los vidrios y sólidos cristalinos, se formularon varias reglas sobre la formación de los vidrios a partir de sistemas de óxidos inorgánicos. Warren y colaboradores¹⁶⁴ dieron soporte experimental a la teoría de Zachariassen mediante análisis röntgenográficos.

La "teoría del azar" de Zachariassen-Warren, considera que los vidrios están constituidos por una red continua y desordenada de tetraedros de SiO_4 , unidos por vértices comunes de oxígeno, que constituyen una red tridimensional, aperiódica, que deja espacios vacíos entre los tetraedros. En esta estructura, cuando se consideran conjuntos de dos o más tetraedros consecutivos, el orden no existe, ya que existe un orden sólo a ámbitos cortos, para distancias de sólo algunas unidades Angström. Si de un conjunto de átomos se escoje uno como centro, los átomos que lo rodean no se sitúan a distancias fijas, sino a distancias que conforman una distribución de probabilidad. (Ver esquema d, en Fig. 105).

La ausencia de un punto de fusión definido en los vidrios fue interpretada por Zachariassen-Warren con base en las consideraciones anteriores: en contraste con los cristales, los ángulos formados por el enlace Si-O-Si en la red continua de vidrio no son constantes y, por eso, la energía de unión varía. Sin embargo, la distancia Si-O es fija. Uniones con diferentes energías se rompen a distintas temperaturas, de modo que habrá un ámbito de temperatura en el cual el vidrio se reblandece en lugar de fundir abruptamente, como en los cristales, a una temperatura definida.

Existen varios hechos que no son adecuadamente explicados por la teoría de Zachariassen-Warren, tales como la variación con la temperatura de algunas propiedades como la viscosidad, conductividad, resistencia química, volumen específico y coeficientes de expansión térmica, así como la volatilización de los álcalis a temperatura elevada.

En la opinión de Andreev (citado por Botvikin¹⁶) un defecto capital en la teoría de Zachariassen-Warren está en que se omite la

acción de los cationes alcalinos, y otros que son reconocidos como modificadores. "Si los iones están distribuidos estadísticamente entre los huecos de una red, esto significa que no hay interacción química entre ellos y los tetraedros de Si-O. Si los iones se unen a la sílice por fuerzas químicas deben distribuirse uniformemente entre los tetraedros, ya que si hay un número suficiente de ellos no hay razones de preferencia para ningún tetraedro en particular. Si la distribución fuese aleatoria no se saturan las fuerzas de afinidad química". Porai-Koshits¹⁰⁴ criticaron también los puntos de vista de Zachariasen-Warren.

La teoría de los "cristalitos" la formularon inicialmente Lebedev (1921) (citado por Trichet¹⁵⁷) y Randall, Roobsky y Cooper¹¹² posteriormente, y recibió un considerable soporte experimental en las últimas décadas.

Se trata de una hipótesis que pretende explicar la constitución de los vidrios como si fuese un **supermosaico cristalino**. Supone que en los vidrios hay regiones microheterogéneas, con cierto grado de orden (**cristalitos**), cuya organización contrasta con el carácter completamente desorganizado de la materia que les rodea. Así los vidrios estarían formados por sustancias interconectadas de composición química diferente, con una estructura desordenada-ordenada que hace que el vidrio sea termodinámicamente inestable e internamente contradictorio. (Ver esquema b, en Fig. 105).

La teoría de Valenkov y Porai-Koshits¹⁶⁰ considera que los vidrios están constituidos por fases que presentan grados de orden variable. La transición se produce desde regiones o núcleos de orden máximo, situadas en el centro de microuniformidades (o microheterogeneidades) hacia zonas de distribución desordenada (medio interparticular) de orden mínimo, entonces retorna a dominios de orden. La transición entre zonas de orden máximo y mínimo ocurre de modo progresivo, contrariamente a lo sostenido en la teoría de los cristalitos. Las zonas amorfas ejercen una influencia dominante sobre algunas propiedades de los vidrios tales como la ausencia de un punto de fusión definido, las relaciones viscosidad-temperatura, deformación mecánica y otras. A su vez los dominios de orden influirían en forma decisiva fenómenos como las variaciones a baja temperatura de los índices de refracción, coeficientes de expansión y otras (ver esquema c, en Fig. 105).

La hipótesis de una estructura nucleada para los vidrios fue sostenida por otros autores (Vogel¹⁶²; Botvikin¹⁶) y además confirmada por trabajos en microscopía electrónica (Prebus y Michener¹⁰⁷). Estudios más recientes demuestran la existencia de la separación de fases en vidrios industriales (Sella y colaboradores¹³⁶, y Tran¹⁵⁴).

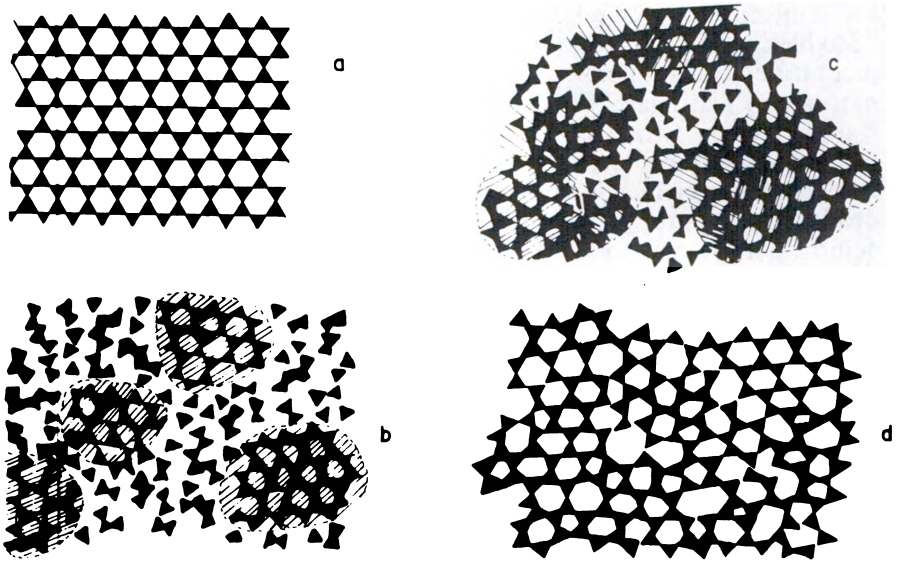


Fig. 105. Esquema bidimensional de la estructura vítrea. (Según Peyches¹⁰³).

- a. Una red cristalina;
- b. red vítrea en la teoría de los "cristalitos" (Randall y colaboradores¹¹²);
- c. estructura vítrea según la teoría de Porai-Koshits¹⁰⁴;
- d. estructura del vidrio según la teoría de la red continua (Zachariasen-Warren¹⁷²).

PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS EN RELACION A SU ESTRUCTURA. La importancia de los vidrios es grande ya que como consecuencia de sus propiedades químicas y estructurales son responsable, en gran medida, de la formación de los componentes amorfos de los suelos volcánicos, bajo adecuadas condiciones ambientales. Los minerales amorfos imparten propiedades muy peculiares a los suelos.

Pocos trabajos hay consagrados al estudio de los vidrios volcánicos. La mayoría se hizo sobre vidrios industriales, los que han servido para deducir sus propiedades por las analogías existentes entre ellos.

Trabajos recientes (Trichet^{155, 156, 157}) permiten establecer algunas conclusiones importantes, no sólo en relación a la morfología y estructura de los vidrios volcánicos sino respecto a su alteración y relaciones con los alofanos del suelo.

Trichet estudió una serie de vidrios (basálticos, andesíticos, obsidiana, vidrios artificiales de composición albítica y otros) directamente por microscopía electrónica y análisis químico en los produc-

tos sintetizados y residuos obtenidos mediante la técnica del "Soxhlet". (Ver Capítulo 7) usado en estudios de alteración experimental de rocas minerales. Según Trichet la estructura de los vidrios naturales y artificiales parecería estar compuesta de dos fases diferenciadas, una en forma de esferas y la otra en forma de un cemento poroso, más transparente a los electrones. Esta estructura también fue puesta en evidencia en vidrios industriales. Las partículas redondeadas que aparecen claramente en los vidrios naturales básicos y ácidos permiten suponer que se trata de una característica propia del estado vítreo. El tamaño de las partículas es variable en los diferentes vidrios (100-1000Å) y depende, entre otras cosas, del modo de enfriamiento de la lava después de su emisión, y de su composición química. Al admitir la existencia de segregación de fases en los vidrios, se puede explicar convenientemente las propiedades reológicas, geoquímicas, ópticas, y otras.

Desde el punto de vista químico, la repartición de los elementos en los vidrios por efecto de la segregación de fases es heterogénea y desigual entre las partículas y el cemento. Las partículas redondeadas son más ricas en sílice que el cemento, el cual contiene la totalidad del hierro y titanio existente en el vidrio. El aluminio se reparte por igual entre ambas fases, pero los cationes alcalinos tienen una distribución diferente. Esta repartición diferencial de los elementos debe interpretarse como una función del comportamiento químico a alta temperatura.

Desde el punto de vista de formación de suelos a partir de cenizas volcánicas (vidrios volcánicos) tiene mucho interés el papel que juega el aluminio. Todos los vidrios naturales incluyen un alto porcentaje de aluminio (15% - 25% Al_2O_3), el cual aumenta considerablemente después de las primeras etapas de meteorización de las cenizas por solubilización parcial de la sílice. Se considera que los iones Al en los vidrios se encuentran en estados de coordinación cuatro, y esta es justamente una circunstancia de mucha importancia como un factor de "herencia" para los alofanos del suelo, que son los aluminosilicatos inmediatos en la meteorización de los vidrios. Se sabe que estados de coordinación tetraédrica del aluminio existen en los alofanos (alrededor del 50%) y una de las razones que justifica tales estados de coordinación es la preexistencia en el vidrio de ese estado de coordinación. Un tetraedro de aluminio implica, necesariamente, un retículo lábil e inestable, pese a la protección que le otorga la matriz sílice. Es un factor que, sin duda propicia la susceptibilidad a la meteorización de los vidrios volcánicos, especialmente los términos más básicos, estimulada por la fragmentación extrema que alcanza en las cenizas. Un tetraedro de aluminio tiene una energía potencial elevada, y de ahí su tendencia a adquirir estados de coordinación octaédricos, que corresponden a un estado energético más degradado y más estable.

En el Capítulo 7 se trata el tema sobre meteorización de las cenizas volcánicas y allí se verá con mayor precisión los procesos de alteración de los vidrios volcánicos en la formación de suelos.

MINERALES NO-SILICATOS DEL SUELO

Dentro de estos minerales se considerará en forma breve a los carbonatos, sulfatos y fosfatos.

CARBONATOS. Los carbonatos constituyen un grupo de minerales cuya estructura incluye el anión $(\text{CO}_3)^{2-}$. Se conoce alrededor de 60 especies de carbonatos, pero en los suelos tiene importancia un conjunto relativamente restringido.

Se acostumbra establecer una distinción entre los carbonatos en dos grupos polimórficos: el grupo de la calcita y el del aragonito, ambos compuestos por CaCO_3 cristalizado en forma diferente.

En ambos grupos se establece series isomórficas. En el grupo de la calcita la limitante se da por los tamaños de los iones. El hierro ferroso (0.83Å), el manganeso divalente (0.91Å) y el magnesio (0.65Å) pueden substituirse mutuamente originando intermediarios entre las especies puras siderita, rodocrocita y magnesita, cuyas propiedades varían en proporción a las cantidades de los tres iones (Dana y Hurlbut^{3 5}). La substitución del Ca en la calcita por esos iones (Fe^{2+} , Mg, Mn) es mucho más problemática por la diferencia de radios iónicos. En la dolomita, entre el ión Ca y el Mg no se origina un compuesto isomórfico sino cristales estratificados formados por capas alternadas de carbonato de calcio y de magnesio.

En la serie del aragonito la posibilidad de series isomórficas es más limitada que en la calcita.

PROPIEDADES CRISTALOGRAFICAS DE LOS CARBONATOS (según Deer y colaboradores^{3 8})

Las propiedades cristalográficas de los carbonatos se muestran en el Cuadro 31.

CUADRO No. 31. Propiedades cristalográficas de los carbonatos.

Nombre	fórmula	Parámetros de la celda unitaria (Å)				Sistema cristalino	Grupo espacial	Densidad
		a	b	c				
Calcita	CaCO_3	4.99	—	17.06	—	trigonal	$\bar{R}3c$	2.72
Magnesita	MgCO_3	4.633	—	15.016	—	"	$\bar{R}3c$	2.98
Siderita	FeCO_3	4.69	—	15.30	—	"	$\bar{R}3c$	3.96
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	4.807	—	16.01	—	"	$\bar{R}3c$	2.86
Aragonito	CaCO_3	4.95	7.95	5.73	1.68	ortorrómbico	Pm $\bar{c}n$	2.94

CALCITA. La calcita es el constituyente principal de las calizas. Se le encuentra **principalmente** en rocas calcáreas metamórficas, como mármoles y gneises y es raro encontrarla en rocas ígneas, como algunas sienitas nefelínicas. También se presenta en venas hidrotermales.

DOLOMITA. La domita es un carbonato de calcio y magnesio que se presenta frecuentemente en las rocas sedimentarias, como producto metasomático o diagenético de calizas. También se encuentra en sedimentos metamórficos y a menudo asociada a la calcita. Muchas dolomitas muestran pequeñas cantidades de Fe^{2+} , el que reemplaza al ión Mg.

MAGNESITA. Comúnmente la magnesita se encuentra como producto de alteración de la serpentina por acción de aguas ricas en carbonatos; el talco y la clorita también pueden ser alteradas en esta forma a magnesita. Muchas veces se presenta la magnesita con vetas de sílice opalina, otras veces con talco. Su asociación con el talco, la clorita o las micas indica un origen metamórfico.

SIDERITA. La siderita se presenta en capas de hierro sedimentario, como mineral hidrotermal y en algunos depósitos metasomáticos; con frecuencia se encuentra mezclada con materiales arcillosos y a menudo como cubierta envolvente concéntrica de nódulos de arcilla o como concreciones puras de siderita. En calizas puede formarse siderita por metasomatosis de soluciones ferrosas.

ARAGONITO. El aragonito es un mineral menos estable y menos común que la calcita; es un típico mineral sedimentario. Muchos organismos con esqueleto calcáreo tienen sus conchas hechas a base de aragonito o parcialmente con aragonito y calcita. En grutas de materiales calizos, el aragonito puede formar estalactitas. Como mineral secundario, se encuentra en cavidades de rocas volcánicas.

CARBONATOS EN LOS SUELOS

De todos los carbonatos, el de calcio y magnesio son muy frecuentes en los suelos, especialmente el primero. Pueden encontrarse aislados o en combinación con diversas sales solubles. Su solubilidad relativa en agua con dióxido de carbono disuelto, los hace distribuirse rápidamente en el suelo. En los climas áridos y semiáridos hay tendencia a que se acumulen carbonatos, especialmente carbonato cálcico, hasta constituir un horizonte Ca. Cuando forman un horizonte endurecido por carbonato de calcio (en parte por carbonato de magnesio) impenetrable por las raíces o barreno, constituyen el llamado horizonte petrocálcico (7a aproximación U.S.D.A.).

El isómero de la caliza aragonito también puede encontrarse en los suelos, aunque es menos frecuente.

La calcita es una fuente de calcio en el suelo y la aprovechan las plantas cuando se disuelve al estado de $Ca(HCO_3)_2$ de acuerdo a la

presión del CO_2 y pH existentes. Como fertilizante se aplica en grandes cantidades al suelo.

La magnesita, MgCO_3 raramente se encuentra en el suelo debido a su mayor solubilidad en agua.

La dolomita constituye una fuente de calcio y magnesio en los suelos al ser disuelta por agua con dióxido de carbono en solución. Hay informaciones acerca de la existencia de dolomita pedogenética.

SULFATOS

Los sulfatos constituyen un grupo de sales bastante comunes, asociados principalmente a evaporitas, cuya característica es la de incluir el radical SO_4^{2-} en su estructura. Frecuentemente se les clasifica en los grupos anhidros e hidratados. Entre los primeros destaca la anhidrita (CaSO_4) y entre los hidratados el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Propiedades cristalográficas de los sulfatos

Las propiedades cristalográficas de los sulfatos se presentan en el Cuadro 32.

CUADRO No. 32. Propiedades cristalográficas de los sulfatos (según Deer y colaboradores^{3 8}).

Nombre	Fórmula	Parámetros de la celda unitaria (Å)				β	Sistema cristalino	Grupo espacial	Densidad g/ml
		a	b	c					
Anhidrita	CaSO_4	6.991	6.999	6.238	—	ortorrómbico	Amma	2.9–3.0	
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.68	15.18	2.29	$113^\circ 50'$	monoclínico	A2/a	2.3–2.7	

ANHIDRITA. Es uno de los principales minerales de los depósitos de evaporación de lagos (evaporitas). También se le encuentra como accesorio en dolomitas y calizas, como producto de acción hidrotermal. Fue descrito en amígdalas de rocas efusivas, junto al cuarzo. Frecuentemente se asocia al yeso.

YESO. Es el más abundante de los minerales de sulfatos. Se encuentra en grandes yacimientos junto con calizas y en depósitos de evaporitas. Se considera que el yeso puede originarse por cuatro medios: a. evaporación directa del agua del mar; b. concentración de yeso mediante aguas en movimiento; c. alteración de calizas por aguas sulfúricas y; d. alteración de anhidrita (Deer y colaboradores^{3 8}). Es un mineral frecuente en regiones volcánicas.

SULFATOS EN LOS SUELOS

La forma estable del sulfato de calcio en los suelos es el yeso. Es más soluble que la calcita y en consecuencia es más móvil. Es poco frecuente en los suelos ya que su existencia está condicionada por la humedad local y se encuentra en suelos de ambientes áridos y semiáridos, por lo general en un horizonte situado algo más abajo que el horizonte de acumulación de carbonato de calcio. En términos de la clasificación de suelos americana (7a. Aproximación), se describe el horizonte gípsico como aquel horizonte enriquecido con sulfato de calcio secundario, con más de 15 cm de grosor y con 5% o más yeso que el horizonte C. En algunos subsuelos se encuentra yeso como un producto de meteorización de las piritas (FeS_2), aún en suelos de regiones húmedas (Jackson^{6,6}). La oxidación de las piritas conduce a la formación de H_2SO_4 , el cual disuelve los carbonatos y ataca la superficie de los silicatos.

La acción del ácido sulfúrico sobre materiales calcáreos conduce a la formación de yeso. La reacción de este ácido con minerales de hierro conduce a la formación de la jarosita, $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ un sulfato cuya existencia en los suelos es rara (Fitzpatrick^{4,6}).

En suelos desérticos de la provincia de Atacama, Chile, suelen presentarse contenidos de yeso elevados, e incluso, en muchos lugares, se encuentran cristales de yeso muy puros (selenita) en la superficie. Formas de epsomita, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ son también frecuentes.

FOSFATOS

Los fosfatos constituyen un grupo numeroso pero la mayoría de sus miembros es escasa y rara. El mineral más importante es el apatito.

Los fosfatos se caracterizan estructuralmente por presentar un grupo tetraédrico $(\text{PO}_4)^{3-}$. Con el arsénico y el vanadio, que forman configuraciones similares con oxígenos en coordinación tetraédrica, pueden substituirse isomórficamente entre ellos.

APATITO

El apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ se caracteriza por tener una celda unitaria cuyos valores son: $a = 9.33\text{Å}$; $c = 6.76 - 6.88\text{Å}$. Cristaliza en el sistema hexagonal, siendo su grupo espacial $\text{C6}_3/\text{m}$. Su densidad varía entre 3.1 - 3.35. (Deer y colaboradores^{3,8}).

El apatito forma un grupo de minerales, muy frecuentes como constituyente menor en rocas ígneas, aunque también se encuentran en rocas metamórficas y sedimentarias. Las variedades más comunes de este grupo son:

fluorapatito:	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
clorapatito:	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
hidroxiapatito:	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

El más común de estos minerales de el fluorapatito.

En los suelos, la fuente natural de fósforo es el apatito, especialmente en los suelos poco meteorizados. Como hidroxiapatito, se le encuentra constituyendo huesos y dientes. En esta forma se halla en las rocas sedimentarias llamadas rocas de huesos.

BIBLIOGRAFIA

1. AHMAD, N., JONES, R. L. y BEAVERS, A. H. Genesis, mineralogy and related properties of Western Indian soils. I. Montserrat series derived from glauconitic sandstone, Central Trinidad. *Journal of Soil Science* 19(1):1-8. 1968.
2. ANDREWS, R. W., JACKSON, M. L. y WADA, K. Intersalation as a technique for differentiation of kaolinite from chlorite minerals by x-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24:422-424. 1960.
3. APOLLO 15 LUNAR SAMPLES: a preliminary description. *Science* 175:363-375. 1972.
4. BAILEY, S. W. The status of clay minerals. In *National Conference on Clays and Clay Minerals, 14th.* pp:1-23. Proceedings. Nueva York. Pergamon, 1966.
5. ———. Chlorites (Chapter 7): 191-263. In *Soil Components. Vol. 2. Inorganic Components.* Edited by J. E. Gieseking, Berlin. Springer, 1975.
6. BALDAR, N. A. y WHITTING, L. D. Occurrence and synthesis of soil zeolites. *Soil Science Soc. Amer. Proc.* 32(2):235-238. 1968.
7. BARTICEVIC, E. D., GONZALEZ, S. M. y AOMINE, S. Cation exchange capacity of sand fractions of some Chilean soils. *Soil Sci. Pl. Nutr.* 22:247-255. 1976.
8. BARRER, R. M. *et al.* Hydrothermal chemistry of silicates. VIII: Low temperature crystal growth of aluminosilicates and some gallium and germanium analogues. *Journal of the Chemical Society:* 195-208. 1959.
9. BASSET, W. A. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. *Bulletin of the Geological Society of America* 71:449-456. 1960.
10. BESOAIN, E. Untersuchungen von Böden und Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italien. Inaug. Diss. Bonn, Rheinische Friedrich-Wilhelm Universität. Hohe Landwirtschaftliche Fakultät, 1969. 334 p.
11. ———. Mineralogía de arcillas de suelos volcánicos de Costa Rica. In *Panel de Suelos volcánicos de América Latina, 2do.,* Pasto, Colombia. 1972. Serie "Informes de Conferencias, Cursos y Reuniones" no. 82. Universidad de Nariño, IICA-OEA. pp. 249-278. 1972.

12. BESOAIN, E., y GONZALEZ, M.S. Estudio mineralógico de muestras del yacimiento de cobre "Sagasca", Prov. Antofagasta, Chile (Informe no-impreso, CODELCO). 1975.
13. _____ y _____. Mineralogía, génesis y clasificación de algunos suelos derivados de cenizas volcánicas de las regiones centro-sur de Chile. *Ciencia e Investigación Agraria*. 4(2):109-130. 1977.
14. BEUTELSPACHER, H. y MAREL, H. W., VAN DER. Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures; a picture atlas. Nueva York, Elsevier, 1968. 333 p.
15. BIRSDALL, M. Recherches sur les conditions de formation des aluminosilicates ferreux d'origine secondaire. *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences (Francia)* 233:1371. 1951.
16. BOTVIKIN, O. K. The vitrification process and structure of glass; aggregation hypothesis. In *Structure of Glass: proceedings of a conference*. Leningrad, 1953. Trad. del ruso por E. B. UVAVOR. Nueva York, Consultants Bureau, v.1. 1958. pp. 22-24.
17. BOWEN, N. L. Evolution of the igneous rocks. Nueva York, Dover, 1965. 332 p.
18. BRADLEY, W. F. y GRIM, R. E. Mica clay minerals. In Brown, G. The x-ray identification and crystal structures of clay minerals. 2 ed. Londres, Mineralogical Society, 1961. pp. 208-241.
19. _____ y WEST, J. A. The structure of beryl, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. *Proc. Roy. Soc. (Londres) A* 111: 691-714. 1926.
20. BRAGG, W. L. Atomic structure of minerals. Oxford, Cornell University Press. 292 p. 1937.
21. BRINDLEY, G. W. The kaolin minerals. In Brown, G. The X-ray identification and structures of clay minerals. 2 ed. Londres. Mineralogical Society, 1961. pp. 51-131.
22. CAILLIERE, S. y HENIN, S. *Minéralogie des argiles*. París, Masson, 1963. 355 p.
23. CAILLEUX, A. Las rocas. Buenos Aires, Eudeba, 1970. 138 p.
24. CARROLL, D. Chlorites in central north pacific ocean sediments. *Proc. Intern. Clay Conf. (Tokio)*. 1:335-338. 1969.
25. CLARKE, F. W. The data of geochemistry. U.S. Geological Survey. Bulletin no. 770. 1924. 841 p.
26. CLOOS, P., FRIPIAT, J. J. y VIELVOYE, L. Mineralogical and chemical characteristics of a glauconitic soil of Hageland region (Belgium). *Soil Science* 91:55-65. 1965.
27. COLMET-DAAGE, F. y LAGACHE, P. Caracteristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles francaises. *Cahiers ORSTOM (Serie Pedologie)* 3(2):91-121. 1965.
28. _____ *et al.* Caractéristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques. II. Conditions de formation et d'évolution. *Cahiers ORSTOM (Serie Pedologie)* 5(4):353-382. 1967.
29. _____ *et al.* Caracteristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques. III. Comparaison de l'évolution de quelques sols de régions tropicales chaudes et tempérées froids d'altitude. *Cahiers ORSTOM (Serie Pedologie)* 7(4):495-560. 1969.

30. COOK, M. G. y RICH, C. I. Negative charge of dioctahedral micas as related to weathering. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 11th, Ottawa, Ontario, 1962. Proceedings. Nueva York, McMillan, 1963. pp. 47-64.
31. COOMBS, D. S. Present status of the zeolite facies. Molecular sieve zeolites. *Advances in Chemistry Series* 1:317-327. 1971.
32. CORRENS, C. W. Die chemische Verwitterung der Silikate. *Die Naturwissenschaften* 24:369-376. 1940.
33. ————. Experiments on the decomposition of silicates and discussion of chemical weathering. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 10th, Austin, 1961. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1963. pp. 443-459. (*International Series of Monographs on Earth Sciences*, v.12).
34. CORTEZ, A. y FRANZMEIER, D. P. Climosequence of ash-derived soils in the Central Cordillera of Columbia. *Soil Science Society of America. Proceedings* 36(4):653-659. 1972.
35. DANA, J. D. y HURLBUT, C. S. *Manual de Mineralogía*. 2 ed. Traducido del inglés por José Luis Amorós. Barcelona, Reverté. 1960. 600 p.
36. DAYLY, R. A. Average chemical composition of igneous-rock types. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 45:211. 1910.
37. DAVIS, E. A. Los semiconductores amorfos. *Endeavour* 30(10):55-61. 1971.
38. DEER, W. A., HOWIE, R. A. y ZUSSMAN, J. Rock-forming minerals. *Longmans* 3:270, 4:235, 5:371. 1963.
39. DEKEYSER, W. y HOEBECKE, F. Les minéraux micacés et argileux et leur détermination. *Comptes Rendus de Recherches (I.R.S.I.A.)* 14:13-47. 1955.
40. DEVORE, G. H. The surface chemistry of feldspars as an influence on their decomposition products. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 6th, Berkeley, 1957, Proceedings. N. York, Pergamon 1959:21-41. (*International Series of Monographs on Earth Science*, V.2).
41. DIXON, J. B. y JACKSON, M. L. Mineralogical analysis of soil clays involving vermiculite-chlorite-kaolinite differentiation. *Clays and Clay Min.* 8th Conf. N. York, Pergamon: 274-286. 1960.
42. EITEL, W. *Silicate Science*. Nueva York. Academic, 1964. 666 p.
43. EL-NAHAL, M. A. y WHITTIG, L. D. Cation exchange behaviour of a zeolitic sodic soil. *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.* 37(6):956-958. 1973.
44. ESWARAN, H. y HENG, Y. Y. The weathering of biotite in a profile on gneiss in Malaysia. *Geoderma* 16:9-20. 1976.
45. FIORENTINI, M. P. y MONTRASIO, A. *Minerales y rocas: 65-336*. In *Guía de Minerales y Rocas Fósiles*. Editado por G. Montalenti y G. Marcuzzi. Madrid, Aguilar, 1974. 552 p.
46. FITZPATRICK, W. A. *Pedology*. Edinburgh, Oliver, 1971. 306 p.
47. FONT-ALTABA, M. y SAN MIGUEL ARRIBAS, A. *Atlas de geología*. Barcelona, Jover, 1964. 66 p.
48. ————. *Atlas de mineralogía*. Barcelona, Jover, 1965. 85 p.

49. FORMAN, S. A. Xantophyllite. *Amer. Mineralogist* 36:450-463. 1951.
50. FOSTER, M. D. Interpretation of the composition of vermiculites and hydrobiotites. In *National Conference on Clays and Clay Minerals*, 10th, Austin, Texas, 1961. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1963:70-89. (International Series of Monographs on Earth Science. v. 12).
51. ———. Interpretation on the composition and classification of the chlorite. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 414 A:1-33. 1962.
52. GARCIA VICENTE, J. Estructura cristalina de los minerales de arcilla. Madrid, C.S.I.C., 1951. 107 p.
53. GILLOT, J. E. Clay in engineering geology. Amsterdam, Elsevier, 1968. 296 p.
54. GOLDICH, S. A. A study of rock weathering. *Journal of Geology* 46:17-58. 1938.
55. GOLDSCHMIDT, V. M. The geochemical background of minor elements distributions. *Soil Science* 60:1-7. 1945.
56. GRIM, R. E. Applied clay mineralogy. Nueva York, McGraw-Hill, 1962. 422 p.
57. GRUNER, J. W. The crystal structure of talc and pirophyllite. *Zeitschrift für Kristallographie* 88:412-419. 1934.
58. ———. Vermiculite and hydrobiotite structures. *American Mineralogist* 19:557-575. 1934.
59. ———. Formation and stability of muscovite in acid solutions at elevated temperatures. *American Mineralogist* 24:624-628. 1939.
60. HARDJOSOESTASTRO, R. R. Preliminary note on cristobalite in clay fraction of volcanic ashes. *Journal of Soil Science* 7:185-188. 1956.
61. HAYASHI, H. y OINUMA, K. Si-O absorption band near 1000 cm^{-1} and OH absorption bands of chlorite. *Am. Mineralogist* 52:1206-1210. 1967.
62. HEINRICH, E. W. y LEVINSON, A. A. Studies in the mica group; mineralogy of the rose muscovites. *American Mineralogist* 40:983. 1953.
63. HENDERSON, J. H., JACKSON, M. L. y SYERS, J. K. Cristobalite authigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites. *Clays and Clay Minerals* 19:229-238. 1971.
64. HENDRICKS, S. B. y JEFFERSON, M. Polymorphism of the micas with optical measurements. *American Mineralogist* 24:729-771. 1939.
65. HEY, M. H. A new review of the chlorites. *Mineral Magazine* 30:227-292. 1954.
66. JACKSON, M. L. Chemical composition of soils. In Bear, F. E., ed. *Chemistry of the soil*. 2 ed. Nueva York, Reinhold, 1964. pp. 71-141.
67. ———. Soil chemical analysis. Englewood Cliffs, N. J. Prentice-Hall, 1965. 498 p.
68. ———. Weathering of primary and secondary minerals in soil. 9th. International Congress of Soil Science, Adelaide, 1968. Transactions. Sydney, Angus. 4:281-292. 1968.
69. JORDINE, E. S. A. A note on "The Effect of Surface Ions on the Mutual Interaction of Montmorillonite Particles". *Soil Science* 96:149-151. 1963.
70. KELLER, W. D. Principles of chemical weathering. Columbia, Mo., Lucas, 1957. 111 p.

71. KELLEY, W. P. Adsorbed Na^+ cation-exchange capacity and percentage Na^+ saturation of alkali soils. *Soil Science* 84:473-478. 1957.
72. LEONARD, R. A. y WEED, S. B. Effect of the potassium removal on the bidimension of phlogopite. *Clays and Clay Minerals* 18:197-202. 1970.
73. LOEWENSTEIN, W. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist* 39:92-104. 1954.
74. LOW, P. F. Mineralogical data requirements soil physical investigations. In *Mineralogy in Soil Science and Engineering*. Soil Science Society of America. Special Publication no. 3:1-34. 1968.
75. LSPT (Lunar Sample Preliminary Examination Team). The Apollo lunar samples. A preliminary description. *Science* 175:363-375. 1972.
76. MACHATSCHKI, F. Die Struktur und Instand des Feldspaten. *Mineralogical Abstract* 1:97-101. 1928.
77. MACKENZIE, J. D. Modern aspect of the vitreous state. Londres, Butterworth, 1962. v.1. pp. 1-10.
78. MACKENZIE, R. C. y CAILLÈRE, S. The thermal characteristics of soil minerals and the use of this characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay minerals in soil. Chapter 16:529-567. In *Soil Components*, vol. 2, Inorganic Components. Edited by J. E. Gieseking, Berlin, Springer, 1975.
79. MARSHALL, C. E. The physical-chemistry and mineralogy of soils. Nueva York, Wiley, 1964. 388 p.
80. MASON, B. Principles of geochemistry. Nueva York, Wiley, 1952. 310 p.
81. MAUGIN, C. Etude des micas au moyen de rayons X. *Comptes Rendues de l'Academie de Sciences (Francia)* 185:288-314. 1927.
82. ———. La maille cristalline des chlorites. *Bull. Soc. Franc. Mineral.* 53:279-300. 1930.
83. McCAULEY, J. W. y NEWNHAM, R. E. Origin and prediction of ditrigonal distortions in micas. *Amer. Mineralogist* 56:1626-1638. 1971.
84. McEWAN, D. M. C. Adsorption by montmorillonite and its relation to surface adsorption. *Nature* 162:935-936. 1948.
85. ———. Short-range electrical forces between charged colloidal particles. *Nature* 174:39-40. 1954.
86. McLEAN, A. J. y BRYDON, J. E. Release and fixation of potassium in different size fractions of some Canadian soils as related to their mineralogy. *Can. J. of Sci.* 93:123-134. 1963.
87. McMURCHY, R. C. The structure of chlorites. *Zeitschrift für Kristallographie* 88:420-432. 1934.
88. McRAE, S. G. y LAMBERT, J. L. A study of some glauconites from Cretaceous and Tertiary formations in south-east England *Clay Minerals* 7:431-440. 1968.
89. MITCHELL, R. L. Trace elements in soils. In Bear F. E., ed. *Chemistry of soils*. Nueva York, Reinhold, 1964. pp. 320-368.
90. MOSEMAN, M. A. y PITZER, K. S. Thermodynamic properties of the crystalline forms of silica. *J. Am. Chem. Soc.* 63:2348-2354. 1941.
91. MULLER, A. Zur Kennits di-oktaedrischer Vierschichtphyllosilikate (Sudoit-Rehie) der Sudoit-Chlorit Gruppe. *Int. Clay Conf. (Stokholm)*, 1:121-130. 1963.

92. NARAY-SZABO, S. V. Die Struktur des Pollucit $CsAlSi_2O_6 \cdot xH_2O$. *Zeitschrift für Kristallographie* 99:277-296. 1938.
93. NEWMAN, A. C. D. y BROWN, G. Chemical changes during alteration of micas. *Clay Minerals* 6:297-309. 1966.
94. NIGGLI, P. *Gesteine und Minerallagerstätten*. 2 Bände, Basel, Birkhäuser, 1948/1952. I:514 p; II:557 p.
95. NOLL, W. Synthese von Montmorilloniten. Ein Beitrag zur Kenntnis der Bildungsbedingungen und des Chemismus von Montmorillonit. *Chemie der Erde* 10:129-154. 1936.
96. OKUDA, S., INOUE, K. y WILLIAMSON, W. O. Negative surface charges of phyllophillite and talc. In *International Clay Conference, Tokyo, 1969*. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, 1:31-41. 1969.
97. PARHAM, W. E. Halloysite-rich tropical weathering products of Hong-Kong. In *International Clay Conference, Tokyo, 1969*. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, 1:403-416. 1969.
98. PAULING, L. The structure of chlorites. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 16:578-582. 1930.
99. _____. *The nature of the chemical bond*. 3th. ed. Cornell University Press, 1960. 544 p.
100. PERFENOVA, E. y YARILOVA, E. A. *Mineralogical investigations in soil science*. Traducido del ruso. Jerusalem, Israel. Program for Scientific Translations, 1965. 177 p.
101. PETTIJOHN, F. J. *Sedimentary rocks*. 2 ed. Nueva York, Harper, 1957.
102. _____. *Rocas sedimentarias*. Traducida por J. Turner. Buenos Aires, Eudeba, 1963. 685 p.
103. PEYCHES, I. Théories modernes et technique d'étude de l'état vitreux. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 77:369-378. 1954.
104. PORAI-KOSHITS, E. A., LEVIN, D. I. y ANDREEV, N. S. *Isvetiya Akademii Nauk SSSR (Otdel'mie Himicheskik Nauk)* 1:31-38; no. 3:395-402. 1955.
105. _____. The possibilities of X-ray methods for investigations of glassy substances. In *Structure of glass: proceedings of a conference*. Leningrad, 1953. Traducido del ruso por E.B. Uvavor. Nueva York, Consultants Bureau, 1958. 1:25-35.
106. POUGH, H. F. *A field guide to rocks and minerals*. 2th. edition. Boston, The Riverside Press Cambridge, 1957. 349 p.
107. PREBUS, A. F. y MICHENER, J. W. Electron microscope investigations of glass. *Industrial and Engineering Chemistry* 46(1):147-153. 1954.
108. RADOSLOVICH, E. W. The structure of muscovite, $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$. *Acta Crystallographica* 13:919-932. 1960.
109. _____, y NORRISH, K. The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates. I. Some structural considerations. *American Mineralogist* 47:599-616. 1962.
110. _____. Micas in macroscopic forms. Chapter 2:27-57. In *Soil Components, vol. 2, Inorganic Components*, edited by J. E. Gieseking, Berlin, Springer, 1975. 684 p.

111. RAMAN, K. V. y JACKSON, M. L. Vermiculite surface morphology. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 12th, Atlanta, Georgia, 1963. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1964. pp. 423-429. (International Series of Monographs on Earth Science v. 19).
112. RANDALL, J. T., ROBSKY, H. P. y COOPER, B. S. X-ray diffraction and the Structure of vitreous solids. *Zeitschrift für Kristallographie* 75:196-205. 1930.
113. RANKAMA, K. E., y SAHAMA, G. T. *Geoquímica*. Trad. del inglés por Ignacio Bolívar Izquierdo. Madrid, Aguilar, 1954. 862 p.
114. RAUSELL-COLOM, J. A., SWEATMAN, T. R., WELLS, C. B. y NORISH, K. Studies in the artificial weathering of mica. In *Experimental Pedology Proceedings*. 11th. Easter School in Agricultural Science, Londres, University of Nottingham, 1964. Butterworth, 1965. pp. 40-72.
115. RAYNER, J. H. y BROWN, G. Structure of pyrophyllite. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 13th, Madison, Wisconsin 1964. Proceedings. Oxford, Pergamon, 1966. pp. 73-84.
116. REED, M. G. y SCOTT, R. D. Kinetics of potassium release from biotite and muscovite in sodium tetraphenylboron solutions. *Soil Science Soc. of America Proc.* 26:437-440. 1962.
117. _____, y RICH, C. I. Potassium release from muscovite as influenced by particles size. *Clays and Clay Minerals* 17:23-29. 1969.
118. REICHENBACH, H., GRAF VON. Factors of mica transformation. In *Colloquium of the International Potash Institute*, 9th, Landshut, Federal Republic of Germany, 1972. Proceedings. Potassium in Soil. s.l. International Potash Institute, 1972. pp. 33-42.
119. _____, y RICH, C. I. Fine-grained micas in soils. Chapter 3:59-95. In *Soil Components*, vol. 2. Inorganic Components. Edited by J. E. Gieseking, Berlin, Springer, 1975. 684 p.
120. REX, R. W. Authigenic silicates formed from basaltic glass by more than 60 millions year's contact with sea water, Sylvania Guyot, Marshall Islands. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 15th, Pittsburgh, Pa., 1966. Nueva York, Pergamon, 1967. pp. 195-203. *International Series of Monographs on Earth Science*, v. 27).
121. REYNOLDS, R. C. Potassium-rubidium ratios and polymorphism in illites and microclines from clay size fractions of proterozoic carbonate rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 27:1097-1112. 1963.
122. RICH, C. I. Applications of soil mineralogy in soil chemistry and fertility investigations. In *Mineralogy in soil science and engineering*. Soil Science Society of America. Special Publication no. 3, 1968. pp. 61-90.
123. _____ *Mineralogy of soil potassium*. In Kilmer, V. J., Younts, S. E. y Brady, N. C. eds. *The role of potassium in agriculture*. Proceedings of a symposium. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy, 1968. pp. 79-108.
124. _____ . Potassium in soil minerals. In *Colloquium of the International Potash Institute*, 9th, Federal Republic of Germany, Landshut, 1972. Proceedings. Potassium in Soil. s.l. International Potash Institute, 1972. pp.15-31.

125. RIMSAITE, J. Biotites intermediate between dioctahedral and trioctahedral micas. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 15th, Pittsburgh, Pa., 1966. Nueva York, Pergamon, 1967. pp. 375-393. (International Series of Monographs on Earth Science, v. 27).
126. RITTMANN, A. Les volcans et leur activité. París, Masson, 1963. 461 p.
127. ROBREDO, O. J. Estudio cristalográfico de algunos materiales cerámicos. Madrid, CSIC, 1959. 102 p. (Monografías de Ciencia Moderna no. 59).
128. ROSS, H., TAKEDA, H., y WONES, D. R. Mica polytypes: systematic description and identification. *Science* 151:191-193. 1966.
129. SADANIAGA, R. y TAKEUCHI, Y. Polysynthetic twinning of micas. *Zeitschrift für Kristallographie* 116:406-429. 1961.
130. SAN MIGUEL DE LA CAMARA, M. Diccionario petrográfico. Tomo I, Rocas Eruptivas. Madrid, CSIC, 1944. 174 p.
131. SCHIEBOLD, E. Über die Isomorphie des Feldspatmineralien. *Baitagebän (Abteilung A). Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie*, 1931. 251 p.
132. SCHOFIELD, R. K. y SAMSON, H. R. The deflocculation of kaolinite suspensions and the accompanying change-over from positive to negative chloride adsorption. *Clay Minerals Bulletin* 2:45-51. 1953.
133. SCHULZ, R. K., OVERSTRÉET, R. y BARSHAD, I. Some unusual ionic exchange properties of sodium in certain salt-affected soils. *Soil Science* 99:161-165. 1964.
134. SEARLE, A. B. y GRIMSHAW, R. W. The chemistry and physics of clay and other ceramic materials. 3ed. Londres, Benn, 1960. 942 p.
135. SEGALEN, P. Le fer dans le sol. París, ORSTOM, 1964. 150 p.
136. SELLA, C., TRAN, T. L., NAVEZ, M. y TRILLAT, J. J. La structure fine des verres étudiée par microscopie et diffraction électroniques. 6o. cong. Int. Cristallog. Rome. Session 9, 1963. pp. 3-11.
137. SHIROZU, H. X-ray patterns and cell dimensions of chlorites. *Mineral Journ. (Tokyo)* 2:209-223. 1958.
138. SIEFFERMANN, G. y MILLOT, G. Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroon: allophanes, halloysite, metahalloysite, kaolinite and gibbsite. In International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, 1969. v.1., pp. 417-430.
139. SMITH, J. V. y YODER, H. S. Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. *Mineralogical Magazine* 31:206-235. 1956.
140. SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. Glossary of soil science terms. Wisconsin, 1970. 27 p.
141. SPICE, J. E. Enlace químico y estructura. Madrid, Alhambra, 1967. pp. 247-266.
142. STEVELS, J. M. The glass considered as polymers. *Glass Industry* 35(2):69. 1954.
143. STICHER, H. Potassium in allophane and in zeolites. Potassium in soil. In Proceedings of the 9th. Colloquium of International Potash Institut. Germany, Landshut, 1972. pp. 43-51.
144. STRUNZ, H. Mineralogische Tabellen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1957. pr. irr.
145. STUBICAN, V. y ROY, R. Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *American Mineralogist* 46:32-51. 1961.

146. SUDO, T. y SATO, M. Dioctahedral chlorites. *Int. Clay Conference Jerusalem*, vol. 1:33-39. 1966.
147. SUMMER, M. E. y BOLT, G. H. Isotopic exchange of potassium in an illite under equilibrium conditions. *Soil Sci. Society of America. Proceedings* 26:541-544. 1962.
148. TAKAHASHI, H. y NISHIMURA, Y. Formation of zeolite type A from halloysite and allophane. In *National Conference on Clays and Clay Minerals, 15th, Pittsburgh, Pa., 1966. Proceedings. Londres, Pergamon, 1967. pp. 185-186. (International Series of Monographs on Earth Sciences. v. 27).*
149. TAKEUCHI, Y. Structures of brittle micas. In *National Conference on Clays and Clay Minerals, 13th, Madison, Wisconsin, 1964. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1966. pp. 1-25. (International Series of Monographs on Earth Science v. 25).*
150. TAYLOR, W. H. The structure of sanidine and other feldespars. *Zeitschrift für Kristallographie* 85:425-447. 1933.
151. THIESSEN, P. A. Wechselseitige Adsorption von Kolloiden. *Zeitschrift für Elektrochemie* 48:657-681. 1942.
152. THOMAS, J. M. La química de los cristales deformados o imperfectos. *Endeavour* 29:149-155. 1970.
153. THORANINSSON, R. W. Tefrokronologiska Studier pa Island. *Geografisca Annaler Copenhagen*. Ejnar Munksgaard, 26:1-92. 1944.
154. TRAN, T. L. Contribution a l'étude de la séparation de phase dans certains verres. PH.D. Tesis, París, Ecole Normale Superievre, Lab. Geologie. Institut du Verre, 1969. 232 p.
155. TRICHET, J. Etude pétrographique de la structure des verres volcaniques. *Bulletin de la Société Géologique de France* 11:762-769. 1969.
156. ———. Study of the structure of volcanic glass and its relation to the alteration of vitreous rocks. In *International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, 1969. v.l., pp. 443-453.*
157. ———, Contribution a l'étude de l'altération experimentale des verres volcaniques. (Theses de Doctorat) (*Travaux du Laboratoire de Géologie* 4). 1970. pp. 1-152.
158. TUDDENHAM, W. H. y LYON, R. J. Relation of infra-red spectra and-chemical analysis for some chlorites and related minerals. *Anal. Chem.* 31:377-380. 1959.
159. URNES, S. X-ray diffraction of glass. In McKenzie, J. D., ed. *Modern aspects of the vitreous state.* Londres, Butterworth, 1960. pp. 10-38.
160. VALENKOV, N. y PORAI-KOSHITZ, E. A. Physicochemical properties of ternary systems. *Zeitschrift für Krystallographie* 95:195-207. 1936.
161. VELDE, B. *Clays and clay minerals in natural and synthetic systems.* Elsevier, 1977. 218 p.
162. VOGEL, W. Neue Erkenntnisse über die Glasstrukturen. *Silikattechnik*, 10(5):241-250. 1959.
163. WADA, K., y YAMADA, H. Hydrazine intercalation-intersalation for differentiation of kaolin minerals from chlorites. *American Mineralogist* 53:334-339. 1968.
164. WARREN, B. E. X-ray determination of structure of liquids and glass. *Journal of Applied Physics* 8(10):645-655. 1937.

165. WEAVER, C. E., y POLLARD, L. D. The chemistry of clay minerals. Elsevier, 1973. 213 p.
166. WEI, P. The structure of α -quartz. *Zeitschrift für Kristallographie* 92:355-376. 1935.
167. WEYL, W. A. y MARBOE, E. C. The constitution of glasses; a dynamic interpretation. Nueva York, Interscience, 1963. v.l. 427 p.
168. WILLIAMS, H., TURNER, F. J. y GILBERT, C. M. Petrography; an introduction to the study of rocks in thin section. San Francisco, Freeman, 1953. 406 p.
169. WOOD, J. The lunar soil. *Scientific American* 223(2):14-23. 1970.
170. YODER, H. S. y EUGSTER, H. P. Phlogopite synthesis and stability range. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 6:157-172. 1954.
171. _____ y _____. Synthetic and natural muscovites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 8:225-280. 1955.
172. ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society* 54:3841-3851. 1932.
173. ZHDANOV, S. P. Some problems of zeolite crystalization. *Advanced Chemistry Series* 1:20-43. 1971.
174. ZOLTAI, T. Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structure. *American Mineralogist* 45:960-973. 1960.
175. ZVYAGIN, B. B. Theory of the polymorphism of chlorites. *Soviet Phys. - Crystallogr.* 8 (Engl. Trans.): 23-27. 1963.
176. _____ y MISHCHENKO, K. S. Identification of single-packet semi-disordered plimorphic modification of chlorites. *Soviet Phys. - Crystallogr.* 10 (Engl. Trans.): 463-465. 1966.

MINERALES SECUNDARIOS DEL SUELO: SILICATOS CRISTALINOS

Dentro del proceso de alteración de la capa más superficial de la corteza terrestre (pedósfera) se producen en forma permanente destrucciones y construcciones; la alteración mecánica o física desintegra las rocas y la química las descompone, mientras que de los residuos surge la síntesis de los minerales secundarios o de neo-formación.

Este esquema, sin embargo, no es tan simple, ya que en los suelos existen arcillas detríticas, heredadas de minerales primarios, y su presencia crea el problema de situar, desde un punto de vista genético, una arcilla determinada. En adición a las arcillas heredadas o neoformadas, existen también arcillas transformadas durante el ciclo sedimentario (Millot²⁰⁰), proceso que corresponde a la diagénesis. Este autor considera que “el material degradado por alteraciones continentales es capaz de transformarse y reconstruir nuevos minerales de arcilla bajo la influencia de las condiciones ambientales”. Se trata de un tercer camino que puede modificar químicamente los minerales detríticos. Los mecanismos de formación son difíciles de demostrar; en ciertos casos los autores se inclinan más hacia la herencia mecánica y otros a la neoformación, campos con centros bien definidos pero cuyas márgenes se confunden.

Dentro del ciclo geoquímico, que consiste en la alteración, transporte, sedimentación, diagénesis, metamorfismo y génesis de rocas cristalinas, las arcillas se producen y concluyen en las primeras cuatro etapas, las cuales son superficiales.

Millot²⁰⁰ distingue para las arcillas, cinco orígenes dentro del ciclo geoquímico:

a. **Arcillas de alteración y de suelos.** En la zona de alteración y en los suelos ocurre la formación de arcillas debido al:

- 1) nacimiento por fragmentación o por alteración directa y esencialmente mecánica o física de las rocas continentales, produciendo **arcillas heredadas**;

2) nacimiento por pedogénesis, al formarse los suelos. En este caso se mezclan arcillas heredadas de la roca parental con **arcillas transformadas o neoformadas** en el suelo mismo.

- b. **Arcillas sedimentarias detríticas.** Se depositan después del transporte en las grandes cuencas de sedimentación y son el producto de la erosión directa de rocas continentales o restos de suelos con todos los intermediarios y mezclas posibles. En este proceso domina la herencia.
- c. **Arcillas sedimentarias transformadas.** Las arcillas acumuladas en cuencas de sedimentación pueden ser objeto de una clasificación o de modificaciones fisicoquímicas. Tales modificaciones, a menudo suaves pero geoquímicamente importantes, se denominan **transformaciones** y originan las arcillas transformadas en el curso de la sedimentación.
- d. **Arcillas sedimentarias neoformadas.** En las etapas químicas de las series sedimentarias con frecuencia ocurren neoformaciones químicas y bioquímicas de carbonatos, sílice, fosfatos, etc. Existe también la neoformación de silicatos y en particular de las arcillas. Los minerales arcillosos se edifican a partir de productos disueltos en el agua. En este proceso domina la **neoformación**.
- e. **Arcillas diagenéticas.** Una vez depositados, continúa la evolución de los sedimentos por medio de diagénesis precoces o tardías. Las arcillas pueden sufrir neoformaciones y se conocen como arcillas de diagénesis.

De estas cinco categorías de arcillas interesa principalmente aquellas que se originan por fenómenos de alteración en el suelo. En el Capítulo 7 sobre Meteorización de los minerales primarios y Formación de arcillas se verá con cierta extensión las causas concurrentes a su génesis por herencia o por síntesis. En el curso del estudio de los diversos grupos de minerales de arcillas serán considerados sólo incidentalmente algunos aspectos de génesis o alteración.

Las arcillas no son los únicos minerales secundarios del suelo. Toda una serie de productos de alteración, principalmente óxidos e hidróxidos, se presentan junto a los minerales de arcilla. De ahí que dentro de los minerales secundarios del suelo pueden distinguirse dos grupos:

- a. Los minerales de arcilla, es decir, aluminosilicatos parcialmente férricos o magnésicos, cristalinos, paracristalinos o amorfos, y

- b. los minerales acompañantes, constituidos por óxidos o hidróxidos, cristalinos o amorfos, de hierro, aluminio, titanio, manganeso y silicio.

En el grupo de los minerales de arcilla se verá algunos principios fundamentales de clasificación y luego se estudiará su estructura y propiedades, siguiendo el orden de minerales cristalinos, amorfos y paracristalinos. Posteriormente se estudiará los minerales acompañantes.

MINERALES DE ARCILLA DE SUELOS

Como se vio en el Capítulo 1, el concepto de **arcilla** es general y no tiene especificidad. Puede definirse con base en su tamaño como partículas menores a 2μ , como la **fracción activa** del suelo de acuerdo a sus propiedades y como **minerales secundarios**, de neoformación, heredados o detríticos según su origen.

El concepto de arcilla en cuanto a tamaño es el más familiar y extendido; bajo 2μ predominan partículas de origen secundario que exhiben propiedades coloidales. Sin embargo, se trata de un material que contiene aún mucho material primario, por lo que Albareda¹ y Robinson y Holmes^{2,3,7} restringieron el tamaño de la arcilla a partículas $< 1\mu$ y $< 0.3\mu$ respectivamente, Jackson y colaboradores^{1,3,9} sugirieron que el concepto de tamaño de arcilla debe extenderse hacia fracciones más gruesas, incluyendo cierta extensión de la fracción limo fino ($5-2\mu$), ya que entre estos límites se encuentra también cierta proporción de minerales secundarios.

No obstante que los argumentos de actividad, tamaño y origen sirven para caracterizar las arcillas, sus límites no son ni exactos ni definidos ni claros. En parte es un problema conceptual, pero también es consecuencia de las dificultades de caracterización de los minerales arcillosos, particularmente las arcillas de los suelos. Las arcillas se mezclan, casi invariablemente, con minerales accesorios, hidróxidos u óxidos hidratados cristalinos o amorfos, con coloides orgánicos y minerales primarios que, al caer dentro de los límites de tamaño señalados para la arcilla, acarrea serias dificultades de análisis. Arcilla es un término general que al aplicarse a los suelos implica principalmente un tamaño ($< 2\mu \phi$). No debe confundirse con los **minerales de arcilla** que, como se explicó en el Capítulo 1, se refiere esencialmente a las silicoalúminas, sean estas cristalinas o amorfas.

CLASIFICACION DE LOS MINERALES DE ARCILLA

Se conoce varios esquemas de clasificación de los minerales de arcilla. Algunos son más generales, otros más restringidos, pero todos se refieren, principalmente, a la clasificación de los filosilicatos, con base en la disposición de las hojas estructurales constitutivas (tetraédricas, octaédricas) en capas características (1:1, 2:1, 2:2) y en la población catiónica de la hoja octaédrica (di o trioctaédrica). Algunos sistemas incluyen los minerales fibrosos (paligorskita, sepiolita), o los minerales interestratificados regulares, otros los excluyen. Ciertos autores aceptan la inclusión de silicatos amorfos (alofanos). Al respecto, Grim¹¹¹ sostiene que aún existen considerables diferencias de opinión respecto a cuáles son las bases más adecuadas para establecer una clasificación y una nomenclatura de los minerales de arcilla. Criticaba el hecho de que algunas especies que fueron definidas con mucha rigidez, o que son de difícil caracterización por su comportamiento peculiar, tienen un uso restringido y limitado sólo a circunstancias favorables. Considera que en la actualidad es prácticamente imposible determinar si un mineral de arcilla cualquiera, mezclado en forma íntima con otro mineral, es dioctaédrico o trioctaédrico; en la misma forma —agrega— es casi imposible determinar la estructura polimórfica de un mineral de arcilla complejo.

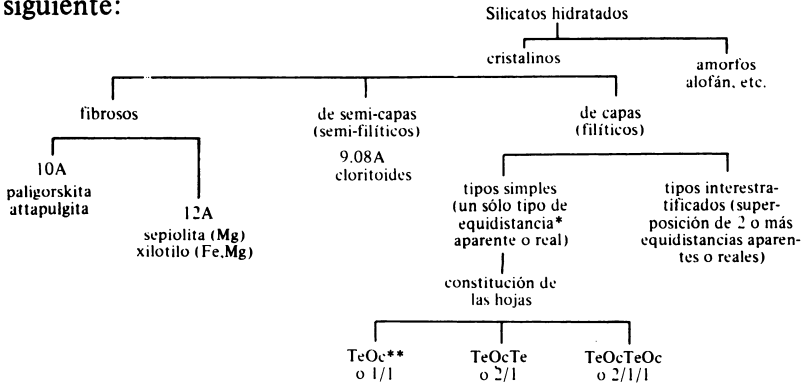
Otro problema lo constituye la nomenclatura. La generosa proliferación de nombres podría tornarse anárquica. Afortunadamente existe el Subcomité de Nomenclatura de la AIPEA* que se encarga, a través de reuniones periódicas, de dar recomendaciones con el fin de lograr una clasificación y nomenclatura con bases internacionales además de aceptar o rechazar nuevas especies, precisar terminología mineralógica, etc. La labor de este Sub-Comité ha sido muy valiosa.

Una consecuencia, probablemente, del perfeccionamiento de los métodos de investigación, que permitió una caracterización muy precisa de los minerales finamente granulados, lo fue el aumento del interés en la clasificación y nomenclatura de los minerales de arcilla (Mackenzie¹⁸⁰). Sin embargo, y como no hay ninguna reglamentación al respecto, surgieron muchos nombres de minerales, sin pruebas muchas veces de si se trata realmente de nuevos minerales o simplemente variedades de otros ya establecidos. Todo esto ha producido cierta confusión. En los últimos años, y particularmente debido a los esfuerzos de la AIPEA, se logró algunos acuerdos entre los investigadores en pro de una clasificación y nomenclatura universal.

(*) AIPEA: Association International Pour l'Etude des Argiles; trabaja en estrecha colaboración con la Comisión de Nuevos Minerales y Nombres de Minerales de la IMA (International Mineralogical Association).

Muchos sistemas de clasificación fueron propuestos, por ejemplo los de Mackenzie¹⁸⁰, Brown⁵¹, Caillère y Henin⁶³, Grim¹¹¹, AIPEA (Bailey *et al*¹⁰). Se considerarán, muy brevemente, algunos de ellos.

El sistema de clasificación de Caillère y Henin⁶³ utiliza como criterios los conceptos de estructura y las características propias de las hojas di o trioctaédricas, determinantes del espesor de la capa. Además establece divisiones de acuerdo al reemplazamiento isomórfico y la carga octaédrica. De este modo obtiene grupos bien diferenciados, tanto en propiedades como constitución. Se trata de un excelente sistema, aceptado por el Grupo Francés de las Arcillas, pero muy detallado para exponerlo completo en una obra como ésta. El esquema de la clasificación general, resumió de Caillère y Henin⁶³ es el siguiente:



* Equidistancia: distancia desde un plano basal de $O\mu OH$ de una capa hasta el homólogo en la capa siguiente. Para caolinita es $\sim 7A$, para micas $\sim 10A$, etc.

** Te: Tetraédrica; Oc: Octaédrica.

Mackenzie¹⁸⁰ propuso una clasificación de los filosilicatos basada en la distribución de los anillos séxtuples de tetraedros de SiO_4 . Contiene esencialmente minerales que se encuentran en los suelos, aunque para efectos de completarla incluyó otros minerales. Esta clasificación, propuesta en 1959, fue modificada de acuerdo a las sugerencias del subcomité de nomenclatura de la CIPEA, en 1965 (Mackenzie¹⁸²). La clasificación original puede verse en el Cuadro 33. Los filosilicatos se dividen en dos clases generales, según la constitución de la red: minerales con red de capas y minerales con red de cadena. Los primeros se subdividen, de acuerdo a la composición de las capas en minerales 1:1 o difórmicos, 2:2 o tetrafórmicos y 2:1 o trifórmicos*. Esta clase general incluye también minerales interstratificados.

(*) En esta relación, por ejemplo 2:1, la cifra a la izquierda indica el número de hojas tetraédricas y la de la derecha, el número de hojas octaédricas.

tificados. De acuerdo a la población catiónica octaédrica, sea di o trioctaédrica, se obtienen los **grupos**: kanditas, septecloritas* , cloritas, micas, esmectitas, vermiculitas, minerales interestratificados, hormitas. Variaciones particulares dentro del grupo determinan las especies. La clasificación de Mackenzie excluye los minerales amorfos y paracrystalinos, aunque su autor reconoce que, al menos los primeros, debieran estar presentes en cualquier sistema de clasificación. Los minerales constituyentes del grupo de la caolinita se denominan **kanditas**, nombre derivado de la combinación de las primeras sílabas de kaolin, dickita y nacrita, según la nomenclatura de Brown⁵¹. Los antiguos montmorilonoides de acuerdo a la nomenclatura de McEwan¹⁷⁶, pasan a llamarse esmectitas, nombre ya usado por Cronstedt en el siglo XVIII para designar un material similar a la montmorilonita pero que quedó durante mucho tiempo en desuso (Grim¹¹¹).

Mackenzie¹⁸² recientemente introdujo varias modificaciones a su clasificación original:

- a. los grupos se ordenan según la densidad de carga ($= x$), de acuerdo a los siguientes valores: pirofilita-talco, $x \sim 0$; montmorilonita-saponita, $x \sim 0.5 - 1$; vermiculita, $x \sim 1 - 1.5$; illita, $x \sim 2$; micas frágiles, $x \sim 4$; cloritas, x variable; caolinita-serpentina, $x \sim 0$; hormitas, $x \sim 0.2$;
- b. las hormitas se subdividen en dos subgrupos: mixoditrioctaédricos (paligorskita) y trioctaédrico (sepiolita y xilotilo);
- c. se diferencian grupos para las illitas y las micas, aunque reconoce la falta de argumentos que permitan decidir si las illitas deben o no incluirse junto a las micas. Las illitas, como grupo separado, se incluyen debido a la importancia que los minerales micáceos finamente divididos tienen en los suelos;
- d. se introduce el grupo de las micas frágiles (“brittle mica”);
- e. se substituye el nombre de septecloritas por serpentinas.

(*) Septecloritas: minerales 1:1 de 7A, trioctaédricos. Nombre de derivación químico-genético, por la proximidad de composición con las cloritas. Además, por calentamiento, en una atmósfera hidratada y a temperatura elevada, se transforman en cloritas. Las septecloritas son monómeros y las cloritas dímeros y el paso de una forma a otra forma ocurre por polimerización simple. Sin embargo, genéticamente y en relación a sus propiedades, no existe mayor vinculación entre ambos grupos (Caillère y Hénin⁶³). El nombre de septecloritas fue introducido por Nelson y Roy²¹².

CUADRO No. 33. Clasificación de los filosilicatos, propuesta por MacKenzie¹⁸⁰

Clase general	Composición de las capas	Población de capa octaédrica	Nombre del grupo	Minerales	Fórmula
Tipo red de capas	Difórmicos (1:1)	Dioclaédricas	Kanditas	Nacrita Dickita Caolinita-Tc Caolinita-ψM Metahaloisita Haloisita Anauxita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ $Al_2Si_2O_7(OH)_4(?)$
		Trioclaédricas	Septectoritas	Antigorita Crisotilo Ameisita Cronstedita Berthierina	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_8$ $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_8$ $(Mg,Fe)_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8$ $Fe_4(Si_2Fe_2)O_{10}(OH)_8$ $(Fe,Mg,Al)_4(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$
	Tetrafórmicos (2:2)	Dioclaédricas, trioclaédricas o mixtas	Cloritas	Cloritas	variable
	Trifórmicos (2:1)	Dioclaédricas	Micas	Illita Glauconita	$(K,H_3O)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ $(K,H_3O)(Al,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
			Esmeclitas	Montmorionita Baidellita Nontronita Volkonskita	$0.33M+(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$ $0.33M+Al_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$ $0.33M+Fe_2(Si_{2.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$ $0.33M+(Fe,Cr,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Trioclaédricas	Vermiculita	Vermiculita dioclaédrica	$0.67M+(Al,Fe,etc.)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
			Micas	Ledikita	$(K,H_3O)Mg_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
			Esmeclitas	Saponita Sauconita Hectorita	$0.33M+Mg_3(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$ $0.33M+(Mg,Zn)_3(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$ $0.33M+(Mg,Li)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
			Vermiculita	Vermiculita	$0.67M+(Mg,Fe,etc.)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Di, tri, tetrafórmicos o mezclados	Minerales interstratificados		Rectorita	variable, según composición
Tipo red de cadenas	(Trifórmicos)	(Trioclaédricas)	Hormitas	Sepiolita Faligorskita	$H_6Mg_5Si_{11}O_{30}(OH)_{10} \cdot 6H_2O$ $H_4Mg_5Si_8O_{20}(OH)_8 \cdot 6H_2O$

En la clasificación de Grim¹¹¹ (Cuadro 34) los minerales se dividen en dos conjuntos: amorfos y cristalinos. Dentro de los amorfos incluye el alofán. Entre los minerales cristalinos distingue cuatro grupos: 1) minerales de dos capas, 2) minerales de tres capas, 3) minerales de capas mezcladas regularmente y 4) minerales con estructura de cadenas.

En el grupo 1. (minerales 1:1), conforme a un criterio morfológico, se establecen dos categorías: minerales equidimensionales (p. ejem. caolinita) y minerales elongados (p. ejem. haloisita). En el grupo 2. se establecen divisiones según si la red es expansible o no-expansible. Además, de acuerdo a la morfología, se subdividen los minerales expansibles en equidimensionales (p. ejem. montmorilonita) y elongados (p. ejem. nontronita). Dentro de la categoría no-expansible se incluye el grupo único illita. En el grupo 3. se consideran sólo los interestratificados regulares, con el grupo clorítico como exponente único. Finalmente, en el grupo 4. se incluyen tres minerales: attapulgita, sepiolita y paligorskita. La clasificación de Grim¹¹¹ omite los interestratificados regulares así como los minerales paracrystalinos (imogolita).

Como resultado de las numerosas discusiones y deliberaciones de especialistas de 32 países, la AIPEA elaboró un esquema de clasificación de los filosilicatos, hecho que constituye el intento más positivo de uniformar una clasificación y nomenclatura (Brindley^{45, 46, 48}, Pedro²²², Bailey et al¹⁰). Este sistema (Cuadro 35) es una clasificación de filosilicatos, ya que una exclusiva para minerales de arcilla no puede desarrollarse independientemente de ellos. Los filosilicatos se dividen en grupos, cada uno de los cuales contiene subgrupos dioctaédricos o trioctaédricos. Cada subgrupo se divide, a su vez, en especies minerales. Estas subdivisiones corresponden a estados sucesivos de refinamiento en los procesos de identificación, de modo que la definición precisa de los grupos, subgrupos y su nomenclatura podrá evolucionar y cambiar con el tiempo. En el Cuadro 35 de izquierda a derecha, se avanza en una secuencia de lo general a lo particular, que va desde el Tipo, Grupo, Subgrupo y Especie. Como designación de tipos de capa, se acepta la relación 2:1, 2:1:1 y 1:1. La división de los Grupos se hace con base en la carga de la capa por celda unitaria (carga = x), pero indicando con el símbolo \sim el ámbito de variación. De acuerdo al número de cationes en la hoja octaédrica, se establecen las subdivisiones de los Grupos en Especies.

Algunos problemas no resueltos en este sistema son los siguientes:

- a. Con referencia a los minerales del grupo del caolín, se acepta que los politipos deben ser descritos por un símbolo que indique el orden de apilamiento de las capas, por ejemplo para la caolinita: 1 Tc [1M₀]; para la dickita: 2 M [1M₀] y para la

nacrita 2 M [6R₀]. Utiliza la convención de la mica de Smith y Yoder²⁶⁶ y la asocia a la estructura verdadera. El símbolo exacto a ser usado a la izquierda no está resuelto. Tampoco está resuelto la nomenclatura a ser usada para designar las formas de caolín laminar, tubular y prismática, con o sin agua de entrecapas.

- b. Concerniente a las illitas, surge el problema de que no está claro si este grupo debe entrar, y a que nivel, en dicho esquema de clasificación. Si se razona que estos minerales son de composición intermedia entre la muscovita y montmorilonita y que existen antecedentes para creer que muchas illitas pueden ser interstratificados de mica y montmorilonita, las illitas de Grim¹¹¹ (carga interfoliar $0.5 < K < 1$) no existirían, desde un punto de vista mineralógico, en este sistema.
- c. Existen diferencias de criterio sobre el uso del nombre esmectita respecto al de montmorilonita-saponita.
- d. Los minerales interstratificados y minerales fibrosos no se incluyen en el sistema.

Como se vio al tratar los filosilicatos en el Capítulo 3, la AIPEA (Bailey et al¹⁰) a fin de evitar ambigüedades o confusiones definió la terminología correspondiente a plano de átomos, hoja de átomos, capa, entrecapa, red y estructura. También definió las dos condiciones fundamentales de los filosilicatos:

- a. la hoja de tetraedros debe ser continua, y
- b. la estructura de las capas debe ser evidente en la naturaleza de las uniones entre las capas, uniones que deben ser más débiles que los enlaces dentro de ellas mismas. Ello determina la aparición de propiedades características como un clivaje basal pronunciado.

Finalmente, el Comité considera incorrecto usar como sinónimos los conceptos de red (lattice) y estructura (structure). Una red es una distribución uniforme de puntos en el espacio, un entramado tridimensional de líneas que unen puntos que representan los centros de los elementos estructurales (átomos o iones) en el cristal, sin referirse al material estructural real; un ejemplo de red la constituyen las 14 redes de Bravais. El término red de capas (layer lattice) aplicado a los minerales de arcilla se considera de uso incorrecto, ya que capa es un término que se aplica a estructuras, pero no a una red cristalina.

CUADRO No. 34. Clasificación de los minerales de arcilla (Grim¹¹¹).

Clasificación	Tipo	Características estructurales	Grupo
Amorfos			Grupo de la alófana
	Tipo de dos hojas (estructura de capas, compuesta de unidades de una hoja de tetraedros de sílice y una hoja de octaedros de alúmina).	Equidimensional	Grupo de la caolinita Caolinita, nacrita, etc.
		Elongado	Grupo de la haloisita
Cristalinos	Tipo de tres hojas (estructura de capas compuestas de dos hojas de tetraedros de sílice y una hoja central dioctaédrica o trioctaédrica de alúmina).	Red expansible	Equidimensional. Grupo de la montmorilonita. Montmorilonita sauconita, etc. Vermiculita
			Elongado. Grupo de la Montmorilonita. Nontronita saponita hectorita
		Red no expansible	Grupo de la illita
	Tipo de capas mezcladas regularmente (apilamiento ordenado de capas alternadas de diferentes tipos).		Grupo de la clorita.
	Tipo de estructura de cadena (cadena de tetraedros de sílice semejante a la hornablenda, unidos entre ellos por grupos octaédricos de oxígeno y oxhidrilo conteniendo átomos de Al y Mg).		Attapulgita. Sepiolita. Paligorskita.

CUADRO No. 35. Esquema de clasificación de los filosilicatos relacionado a los minerales de arcilla, propuesto por la AIPEA (Bailey et al¹⁰).

Tipo	Grupo (x = carga por fórmula unitaria)	Sub-grupo (n = número de cationes en la hoja octaédrica)	Especies*
1:1	Caolinita-serpentina (x~0)	Caolinitas (n~2) Serpentinas (n~3)	Caolinita, haloisita Crisotilo, lizardita, antigorita.
	Pirofilita-talco (x~0)	Pirofilitas (n~2) Talcos (n~3)	Pirofilita Talco
2:1	Esmectita o Montmorilonita-saponita (x~0.25-0.6)	Esmectitas dioctaédricas o montmorilonitas (n~3) Esmectitas trioctaédricas o saponitas (n~3)	Montmorilonita, beidellita, nontronita Saponita, hectorita, saucónita
	Vermiculita (x~0.6-0.9)	Vermiculitas dioctaédricas (n~2) Vermiculitas trioctaédricas (n~3)	Vermiculita dioctaédrica Vermiculita trioctaédrica
	Mica** (x~1)	Micas dioctaédricas (n~2)	Muscovita, paragonita
	Mica frágil (x~2)	Micas trioctaédricas (n~3) Micas frágiles dioctaédricas (n~2) Micas frágiles trioctaédricas (n~3)	Biotita, flogopita Margarita Clintonita
		Clorita (x variable)	Cloritas dioctaédricas (4 < n < 5) Cloritas di, trioctaédricas Cloritas trioctaédricas (5 < n < 6)
2:1:1			

(*) Se dan sólo unos pocos ejemplos.

(**) El status de la Illita (o hidromica), sericita, etc. debe, al presente, dejarse abierto, debido a no estar claro a que nivel deberían entrar en este Cuadro; muchos materiales así designados podrían ser interestratificados.

GRUPO DE LOS MINERALES CAOLINITICOS

Los minerales caoliniticos son, probablemente, el grupo de minerales de arcilla de mayor expansión y frecuencia en los suelos del mundo. Constan de especies dioctaédricas y trioctaédricas. Los primeros están representados básicamente por cuatro especies polimórficas: dickita, nacrita, caolinita y haloisita. Incluye, además, una especie altamente desordenada conocida como *fire-clay*, que corresponde a una forma imperfecta de caolinita. Los segundos, llamados colectivamente serpentinas o septecloritas en la nomenclatura de Mackenzie¹⁸⁰, constituyen un grupo de minerales con mucha analogía estructural a los caolines, pero que incluyen magnesio o hierro en posiciones octaédricas; algunas especies de este grupo son el crisotilo, lizardita y antigorita, minerales poco frecuentes en suelos, excepto obviamente en aquellos derivados de serpentina.

El nombre de *caolín*, o *minerales del grupo del caolín*, lo usan especialmente los autores de habla inglesa, como colectivo para los representantes dioctaédricos, o para nominar un representante del grupo sin identificar su especie.

Dentro de los minerales caoliniticos se verá primeramente algunas propiedades generales, como estructura, cristalografía, clasificación, aspectos químicos, formación y yacimiento, y, a continuación, el estudio específico de cada especie. Las serpentinas se consideran separadamente.

ESTRUCTURA DE LOS MINERALES CAOLINITICOS. El elemento estructural característico de todos estos minerales es una capa como la que se ve en la Fig. 106. Las capas son continuas en la dirección a y b, pero limitadas en la dirección c. Esta capa, constituida por una hoja tetraédrica y una octaédrica (capa 1:1), comprende cinco planos que, desde arriba hacia abajo, incluyen: O, Si, (O,OH), Al, (OH) de los cuales el (O,OH) y el (OH) son planos compactos. Los iones Al toman posiciones dioctaédricas entre estos últimos planos, de modo que sólo 2/3 de los lugares disponibles para los cationes están ocupadas. Para la celda unitaria, la fórmula de la capa es $(\text{OH})_8 \text{Al}_4 \text{Si}_4 \text{O}_{10}$, con equilibrio entre las cargas negativas y positivas.

Caolinita, dickita y nacrita se diferencian entre sí en la forma como se apilan las capas estructurales. La haloisita se diferencia, además, por el desorden de la posición de las capas y la existencia de agua entre los paquetes de capas. Es por ello que también se le llama *caolín hidratado*.

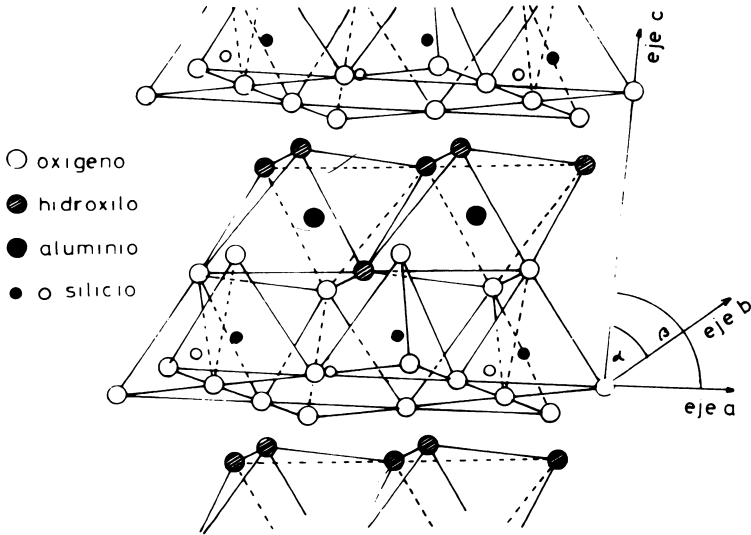


Fig. 106. Diagrama de la estructura de la caolinita. Puede verse la capa unitaria constituida por una hoja de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alúmina. Se han señalado los ejes cristalográficos (Basado en el modelo de Gruner¹¹³).

En los caolines deshidratados, el apilamiento de unidades $(OH)_8(Al)_4Si_4O_{10}$ es tal que los iones oxígeno, que constituyen el plano inferior de una capa, se aproximan estrechamente y se aparean con iones hidroxilo del plano superior de la unidad subyacente. Esto facilita el que se formen uniones O-OH, puentes de hidrógeno, lo que permite la cohesión de las capas entre sí. Un ejemplo de la relación entre capas sucesivas se ve en las Figs. 107 y 109.

Brindley y Robinson³⁴ determinaron los índices de todas las reflexiones de rayos X de la caolinita sobre la base de la celda unitaria deducida originalmente por Gruner¹¹³ ($a=5.14\text{Å}$; $b=8.90\text{Å}$, $c=14.51\text{Å}$; $\beta=100.12^\circ$) y demostraron que la celda unitaria de la caolinita es triclínica, con valores de $a=5.15\text{Å}$; $b=8.95\text{Å}$ y $c=7.39\text{Å}$; $\alpha=91.8^\circ$, $\beta=104.5^\circ$ y $\gamma=90^\circ$. A diferencia de aquella calculada por Gruner¹¹³, esta caolinita consta sólo de una capa.

Al considerar sólo una capa ideal, hay tres alternativas posibles de distribución para dos posiciones $(Al)^6$ equivalentes. Si se considera una segunda capa superpuesta a la primera, se producen estructuras diferentes de acuerdo a la dirección de su desplazamiento respecto a

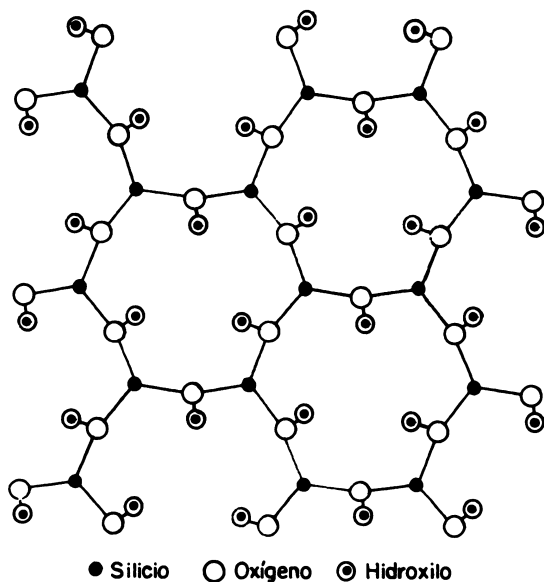


Fig. 107. Proyección sobre el plano (001) de la red de Si-O y los grupos OH sucesivos. Puede verse el apareamiento de los oxígenos e hidroxilos y la distorsión de los anillos de seis tetraedros en la dickita (según Newnham y Brindley^{213, 214}).

la primera. Se determinó que de las numerosas combinaciones posibles por desplazamiento y ocupación de posiciones octaédricas, existe sólo una combinación con buena concordancia entre las intensidades de los rayos X calculadas y observadas. El apareamiento de los iones O y OH de planos superior e inferior de capas sucesivas de caolinita se logra por ciertos desplazamientos en cada una o ambas direcciones x e y , las cuales son $\pm (0, 1/6, 1/3$ o $1/2)$ de las distancias repetidas pertinentes. Tales desplazamientos conducen a un valor específico de los ángulos α y β . En la estructura ideal de la caolinita, α y β valen 90° y 103.5° respectivamente, como resultado del desplazamiento de las capas de $-a/3$ a lo largo del eje x y cero a lo largo del eje y . (Deer y colaboradores⁷⁷).

La estructura de las capas de los minerales caolíníticos difiere del modelo ideal geométrico. La desviación de los ángulos α y β del modelo ideal fue propuesta por Brindley y Nakahira⁴⁰, quienes sugirieron que la estructura de la caolinita implica distorsión de las capas tetraédricas y octaédricas similares a las encontradas en la dickita por Newnham y Brindley^{213, 214, 215}. La distorsión de las capas de caolinita modifica el desplazamiento de una capa estructural respecto

a su vecina, hecho necesario para hacer posibles las uniones O – OH, distorsión que explica los valores experimentales determinados para los ángulos α y β de 91.6° y 104.8° respectivamente. El análisis hecho por Newnham y Brindley²¹³ indica que la distorsión de las capas se debe a la rotación de los tetraedros Si-O, los cuales están girados alternativamente hacia la izquierda y derecha. Esto mismo determina un acortamiento de las aristas Al-O(OH) compartidas por los octaedros, como puede verse en la Fig. 108. El período del eje ortogonal b, que para la red silíceo es de 9.05\AA , por efectos de la rotación de los tetraedros se reduce, en la dickita, a 8.9\AA (Bradley³⁰). Se considera que los tetraedros en la dickita están rotados alrededor de 7.5\AA en direcciones opuestas y que, además, una característica de la hoja de sílice es un encogimiento en el plano basal de oxígenos (Newnham²¹⁵). Uno de cada tres oxígenos tiene una altura de 0.17\AA mayor que los otros dos, hecho que determina una corrugación a lo largo del plano (1100) y (110) en capas alternadas de caolinita. Tal corrugación provendría del acortamiento de las aristas compartidas por los octaedros de alúmina. (Ver, en el Capítulo 3: Filosilicatos, los concerniente a “Distorsión de la estructura de los minerales de arcilla en referencia a los modelos ideales”).

El análisis de la secuencia de apilamiento en minerales caoliníticos llevó a Bailey⁸ a la conclusión de que la caolinita y la dickita tienen un desplazamiento de capas similar, de $-\frac{1}{3}a_1$, comparado con la orientación de una capa standard. La diferencia entre ambas estructuras radica en la distribución de las posiciones catiónicas vacantes en hojas octaédricas sucesivas, y en las consecuencias de esta distribución en cuanto a simetría, distorsión de las capas y periodicidad del eje z, como se aprecia en la Fig. 109.

PROPIEDADES CRISTALOGRAFICAS DE LOS MINERALES CAOLINITICOS. En el Cuadro 36 se resumen algunas características cristalográficas de los minerales caoliníticos.

En la caolinita la celda unitaria está constituida por sólo una capa. La dickita y nacrita son químicamente idénticas a la caolinita, el apilamiento de capas sigue una secuencia regular y ambas tienen una celda unitaria constituida por dos capas, por lo que el parámetro c de estos minerales es 7.38\AA (caolinita), 14.42\AA (dickita) y 15.69\AA (nacrita). La haloisita incluye una capa de moléculas de agua entre sus capas estructurales y tiene una secuencia desordenada de apilamiento. La metahaloisita, que perdió gran parte del agua de entre capas, tiene un espacio c similar a la caolinita (7.4\AA), pero el desorden de apilamiento persiste.

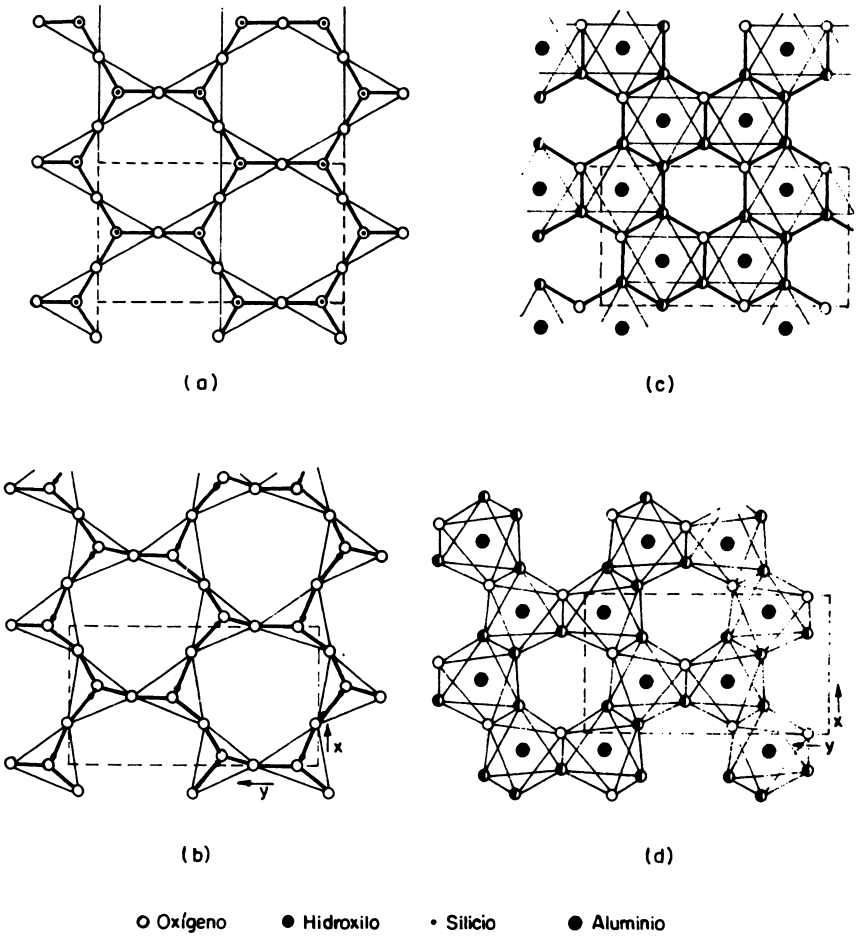


Fig. 108. Hojas tetraédricas (a) y octaédricas (c) en la dickita y las modificaciones que estas hojas experimentan (b) y (d) respecto a una estructura ideal, como consecuencia de las rotaciones en la base de los tetraedros (Según Newnham y Brindley^{213,214}).

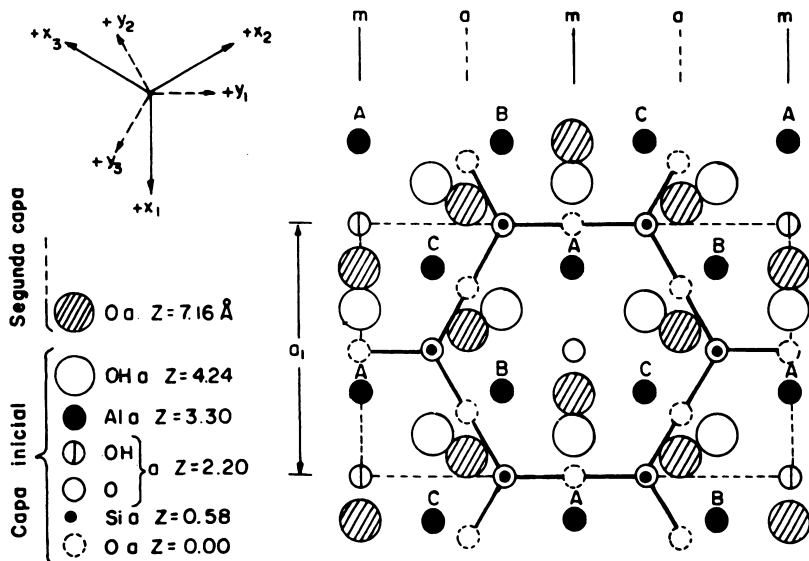


Fig. 109. Proyección normal sobre el plano (001) de una capa no distorsionada de 7A de grupo espacial Cm. De las tres posiciones octaédricas posibles, señaladas como A, B y C, sólo dos están ocupadas en los caolines. La segunda capa ha sido desplazada en $-\frac{1}{3} a_1$, como en la caolinita y dickita, para proporcionar largas uniones de hidrógeno entre los átomos pareados OH y O en la interfase de las capas. (Según Bailey⁸).

CLASIFICACION DE LOS MINERALES CAOLINITICOS

La clasificación de minerales caoliniticos ofrece muchas dificultades y son numerosos los esquemas de clasificación propuestos. El problema es encontrar una adecuada designación para los politipos que conforme la periodicidad de apilamiento con la simetría de la red.

Brindley y Robinson³⁴ propusieron un esquema de clasificación de los caolines que abarca desde una caolinita con superposición de capas ordenadas hasta una haloisita con apilamiento desordenado. En este sistema se admite una transición continua desde caolinita hasta haloisita y viceversa, con cabida para todos los intermediarios posibles. Una serie de consideraciones estructurales y genéticas no permite seguir usando este esquema simple de clasificación.

McKenzie¹⁸⁰ propuso una clasificación (ver Cuadro 33) de los politipos caoliniticos adaptando las consideraciones de Smith y Yoder²⁶³ para las micas y conservando el mismo simbolismo. La nominación es la siguiente:

nacrita	= caolinita-6M*
dickita	= caolinita-2M
caolinita	= caolinita-Tc (se trata de la especie ordenada)
caolinita	= caolinita-ψM (es la forma b/3, desordenada)
metahaloisita	= caolinita-ψH

En esta clasificación, el número indica cuantas capas unitarias forman la unidad estructural (6 para la nacrita, 2 para la dickita, 1 para la caolinita); la letra se refiere al sistema cristalino de la red (M monoclinico, Tc triclinico, O ortorrómbico, T(R) ternario o romboédrico, H hexagonal) y los índices 1, 2, 3... indican que las capas adyacentes no corresponden al mismo tipo de apilamiento, si bien el período de la red resultante tiene la misma dimensión y simetría.

La clasificación adoptada por la AIPEA (Brindley⁴⁸, Bailey et al¹⁰) que puede verse en el Cuadro 35, mantiene la misma simbología preconizada por Smith y Yoder²⁶³ para las micas, con las limitantes de notación respecto a las especies trioctaédricas, los cambios de la distancia c de la red y la reducción de la simetría motivada por la localización de las posiciones vacantes. Otro sistema de notación específico para los politipos caoliníticos, fue elaborado por Zvyagin³²⁰.

Existen aún discrepancias en lo referente a la clasificación y la nomenclatura, especialmente de las caolinitas y haloisitas. Desde hace varios años se discute acerca de la nomenclatura de la haloisita, de la cual se conocen dos formas con grados de hidratación y cristalinidad variables. Originalmente Mehmel¹⁹¹, llamó metahaloisita al mineral de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ó $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ mientras que Alexander y colaboradores² designaron como haloisita al mineral de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La diferencia entre la haloisita y demás miembros del grupo kandítico, incluyendo la metahaloisita, es esencialmente dos moléculas de agua. La forma hidratada se llama usualmente haloisita hidratada o endelita, nombre propuesto por Faust⁸⁹ quien junto con otros autores sugiere el uso del nombre haloisita para designar el mineral de composición $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o sea la metahaloisita de Mehmel¹⁹¹. Indudablemente estas coincidencias de nombres en minerales diferentes crean confusión.

Los criterios usados para clasificar y nominar los minerales caoliníticos están sometidos a revisión pues existen incongruencias morfológicas y estructurales que no permiten mantener un esquema de clasificación tan simple como los indicados anteriormente. La existencia

(*) Para la nacrita, la simbología 6M de McKenzie¹⁸⁰ fue substituida por 2 M₂, de acuerdo a los trabajos de Threadgold²⁸⁵, ya que son sólo dos las capas que conforman la celda unitaria y no seis, como se creía.

de minerales laminares con características de haloisita, tales como propiedades expansibles y espaciados basales de 10\AA y 7\AA en röntgenografía, así como la existencia de caolinita con partículas fibrosas posiblemente tubulares, con un orden estructural mayor del que se asigna habitualmente a la haloisita, determinan la necesidad de reconsiderar profundamente la clasificación y nomenclatura de estos minerales.

Una idea implícita en la clasificación de los caolines propuesta por Brindley y Robinson³⁴ y Brindley⁴⁴ es que entre la caolinita y la haloisita pueden existir todos los intermediarios posibles, formando una secuencia más o menos continua en función del grado de cristalinidad, con términos más o menos metaestables*. Sin embargo, autores como Fleurence y Nicolás⁹⁷ demostraron, que muestras de ciertos caolines no tienen cabida en esa secuencia.

Recientemente, Brindley y Souza-Santos⁴⁷ propusieron una nueva solución basándose en la paradoja morfológica de que algunas caolinitas laminares exhiben comportamiento de haloisitas ($d = 10.5\text{\AA}$), mientras que algunos minerales con propiedades fibrosas y tubulares exhiben características de caolinita bien cristalizada ($d = 7.2\text{\AA}$). Esto les llevó a pensar que no existe, necesariamente, una relación de obligatoriedad entre las facies morfológicas y el factor orden-desorden en el apilamiento de las capas, como hasta ahora se admite. Aceptan la existencia de dos series distintas, diferenciadas morfológicamente según el estado actual de las investigaciones (láminas y tubos), las cuales toleran todas las posibilidades de orden-desorden en el apilamiento de las capas, incluyendo los diversos estados de hidratación. Por su parte Chukhrov y Zvyagin⁷² concluyeron, a partir de consideraciones cristalográficas, que las caolinitas y las haloisitas representan dos series independientes, dos modelos estructuralmente distintos más o menos ordenados, convergentes en un término común conocido como "fire-clay".

Brindley y Souza-Santos⁴⁷ sugirieron un esquema de clasificación con base en propiedades físicas mensurables, como el estado de hidratación, la morfología y grado de orden-desorden cristalino (Cuadro 37). Dividen primero los minerales en tres grupos según sus espaciados basales en aquellos con 10\AA y 7.2\AA y un grupo intermedio para términos con capas mezcladas. Establecen una segunda división según la morfología, reconociendo la existencia de formas laminares, curvo-laminares y tubulares. El grado de orden se introduce en los minerales con espaciado basal de 7.2\AA y, en sucesión vertical, se presentan secuencias de minerales ordenados y desordenados uni y bidimensionales.

(*) Algunos autores (Fieldes⁹⁴; Besoain¹⁹), por consideraciones de orden genético y estructural, conciben una secuencia continua desde alofán a caolinita, pasando por haloisita. Este aspecto se verá en detalle en los Capítulos sobre génesis de los minerales de arcilla y sobre la frecuencia y distribución de los minerales de arcilla de suelos.

CUADRO No. 36. Parámetros de la celda unitaria de los minerales caolíníficos.

Mineral	Sistema cristalino	Parámetros de la celda unitaria			Grupo espacial			
		α	β	γ		a (Å)	b (Å)	c (Å)
Nacrita	Monoclínica	90°	113.42°	90°	5.15	8.96	15.69	C _s ⁴ , Cc
Dickita	Monoclínica	90°	96.8°	90°	5.15	8.95	14.42	C _s ⁴ , Cc
Caolinita	Triclínica	91° 8'	104° 5'	90°	5.15	8.95	7.39	C ₁ ¹ , P1
Fire-clay	Pseudo-monoclínico	(90°)	104° 30'	90°	5.2	8.9	7.39	
Metahaloisita	Pseudo-hexagonal	90°	90°	90°	5.15	8.3	7.2	C _s ³ , Cm
Haloisita	Pseudo-hexagonal	(desplazamiento de capas al azar en direcciones x e y)			5.20	8.9	10.1	C _s ³ , Cm
		desplazamiento en una o más direcciones						

Referencias: Nacrita: Hendricks y Jefferson^{1,2,6}; Threadgold^{2,8,5}
 Dickita: Newnham y Brindley^{2,13,21,4}
 Caolinita: Brindley y Robinson^{4,6}
 Fire-clay: Brindley^{3,5}
 Metahaloisita: Caillère y Hénin^{6,1}
 Haloisita: Brindley^{3,5}

CUADRO No. 37.

Esquema de clasificación de los minerales de arcilla caolinita-haloisita, con base en propiedades mensurables. (Según Brindley y Souza-Santos^{4,7}).

Espaciado basal	Grado de orden estructural	Morfología de las partículas		
		Formas laminares	Capas curvo/laminares	Formas tubulares enrolladas
10Å		Mineral de Poços de Caldas		Principalmente haloisitas
Minerales de capas mixtas		Mineral del suelo Texas		
~7.2Å	Estructuras bien ordenadas	Principalmente caolinita bien ordenada		Mineral de Piedade*
	Desorden 1-D	Caolinitas desordenadas		
	Desorden 2-D	Mineral de Poços de Caldas*		Principalmente haloisitas

(*) En la clasificación de Brindley y Souza-Santos^{4,7}, los minerales del suelo Texas, Poços de Caldas y de Piedade, corresponden a la siguiente descripción:

- a. **Mineral del suelo Texas:** mineral tubular del grupo de la caolinita, con propiedades próximas a la haloisita hidratada, expansible con glicol etilénico de 7.56Å a 7.76Å.
- b. **Mineral de Poços de Caldas:** mineral laminar, del grupo del caolin, con comportamiento de haloisita. Expansible con glicol etilénico de 10.05Å a 10.9Å.
- c. **Mineral de Piedade (São Pablo):** mineral macroscópicamente fibroso, formado por fibras finas, probablemente tubos, al microscopio electrónico. Rayos X y difracción de electrones dan espaciados de 7.2Å.

Sobre esta misma base, Brindley y Souza-Santos⁴⁷ propusieron tres esquemas de nomenclatura, de los cuales, el más satisfactorio para ellos es aquel que se presenta en el Cuadro 38. En todo caso reconocen que existen aún muchas inconsistencias que deberán ser subsanadas en el futuro. El esquema se basa en facies morfológicas con los casos laminar y tubular y los estados de hidratación (hidratado, anhidro y deshidroxilado).

CUADRO No. 38. Esquema de nomenclatura de los caolines. (Según Brindley y Souza-Santos⁴⁷).

Morfología Estado de hidratación	Láminas o formas laminares	Rollos y formas tubulares
La fase más hidratada o fase de 10 Å	Hydrocaolinita	Hydrohaloisita
La fase de 7 Å (anhidra)	Caolinita-1Tc Caolinita-pM Caolinita-D	Haloisita
La fase deshidroxilada	Metacaolinita	Metahaloie

En este esquema los prefijos *hidro* y *meta* se usan para las formas más hidratadas, con *d* (001) de 10Å, y para las fases deshidroxiladas respectivamente. A fin de evitar confusiones con el uso previo de *metahaloisita*, se sugiere una forma breve, *metahaloie*, análoga a la del *metacaolín*. El grado de orden estructural establecido para las caolinitas se indica adicionando 1 Tc para las caolinitas triclinicas, bien ordenadas, con una capa por celda unitaria; pM o 1pM, principalmente para las formas pseudomonoclinicas, unidimensionales desordenadas; y D, principalmente para formas desordenadas bidimensionales.

Recientemente Hughes y Foster¹³⁵ determinaron la existencia de una correlación entre el contenido de humedad (a humedad relativa fija de 64%) y las propiedades de disolución (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) de haloisitas y caolinitas, entre las que existe una transición no estructural pero si de continuidad de comportamiento. Tal continuidad se produce en el sentido de la reactividad química y está ligada a los fenómenos de orden-desorden. Basados en esta correlación sugieren

una jerarquización de los minerales caoliníticos, incluyendo haloisita hidratada, metahaloisita, caolinita y probablemente alofán. Estos autores confirman la deducción de Chukhrov y Zvyagin⁷² en cuanto a la correlación entre la energía libre de las haloisitas y su contenido de humedad en las entrecapas.

ASPECTOS QUIMICOS DE LOS MINERALES KANDITICOS. La composición de estos minerales es muy semejante y las principales variaciones se advierten en la razón $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Básicamente están formados por alúmina, sílice y, en el caso de la haloisita, agua. La proporción de elementos alcalinos o alcalinotérreos que penetran la estructura son mínimos y el contenido de hierro no sobrepasa el 1 a 2%. En la caolinita, la razón $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ varía entre 1.8 y 2.9 y en la anauxita*, el término más silíceo llega alrededor de 3.0. En la haloisita esta razón tiene valores menores y oscila entre 1.6 y 2.0 más bajo aún que los valores teóricos. Es probable que esto se deba a la sustitución isomórfica de aluminio por silicio en la hoja tetraédrica, pero también puede deberse a un reemplazo parcial de tetraedros de SiO_4 por tetraedros de $(\text{OH})_4$, como lo sugieren Chukhrov y Zvyagin⁷².

Generalmente los caolines sedimentarios están contaminados con titanio, el cual puede alcanzar valores de 1.3 a 3.5% expresado como TiO_2 . Por el contrario los caolines primarios tienen un contenido de titanio inferior al 0.5%. El titanio que se asocia a los caolines sedimentarios se identifica como anatasa, aunque puede existir en forma de otros minerales, en pequeñas cantidades, como leucoxeno y brookita (Maynard y colaboradores¹⁹⁰).

La capacidad de intercambio de cationes (CIC) de las kanditas varía entre 5 y 25 meq/100g, valores bajos si se los compara con otros de minerales de arcilla de igual tamaño. Esto es una consecuencia de la forma como adquieren su capacidad de cambio. Se considera que los cationes de cambio se localizan en uniones o enlaces rotos situados en los bordes de los cristales de caolinita, en planos verticales paralelos al eje c y compensan las deficiencias de carga surgidas por estas rupturas. Esta explicación no es absolutamente convincente, pero es plausible.

En los minerales de capas expansibles, con elevada carga derivada de sustitución isomórfica, como por ejemplo la montmorilonita, los fenómenos de cambio son internos y externos. En las kanditas, por el contrario, estos son principalmente externos. Sin embargo, la capacidad de intercambio en estos minerales no es un fenómeno tan simple ya que se probó fehacientemente la existencia simultánea de cargas negativas y positivas, que permiten absorción de cationes y aniones, en medio alcalino y ácido. Conocidos son los experimentos y teorías

(*) Anauxita: especie cuestionada, obsoleta.

de Schofield y Samson²⁵¹ y Fieldes y Schofield⁹⁵ al respecto. Estos autores estiman que cierta proporción de la carga negativa debe provenir de sustitución isomórfica, sea en hojas octaédricas o tetraédricas, pero una parte importante se desarrolla en los bordes o límites de fractura de las partículas, donde existen enlaces rotos de tipo Al-O-Si y en los cuales el pH juega un rol muy importante. La existencia de cargas negativas en la caolinita, en las caras planas pero no en los cantos, demostrada por la retención de partículas de óxido de hierro de carga positiva, es una prueba de la existencia de carga negativa permanente en la caolinita (Robertson y colaboradores²³⁶, Follet⁹⁸). La retención de micelas de oro con carga negativa en los bordes laterales de los cristales de caolinita, según el experimento clásico de Thiessen²⁸¹, pero no en las superficies planas, es prueba de la existencia de cargas positivas, en este mineral.

El efecto del pH sobre la carga existente en los enlaces rotos situados en los bordes de las partículas puede apreciarse claramente de acuerdo a la teoría de Schofield y Sampson²⁵¹, en la Fig. 110. Si bien en la mayoría de los minerales el reemplazo isomórfico implica superficies planas con carga negativa, los enlaces rotos de los bordes pueden tener o adquirir cargas positivas y negativas. En realidad, estas consideraciones tienen validez general, ya que otros minerales no caoliníticos (vermiculitas, cloritas y otros) también deben tener bordes fracturados con átomos de oxígeno capaces de protonizar o desprotonizar hidrógeno. En el esquema se ven los cationes octaédricos Mg y Al de los bordes de fractura en cristales de estructura 1:1; en ambas el Si está en posición tetraédrica. La coordinación de los aniones está regida esencialmente por el pH. Por efectos de la ley de acción de las masas, el H tiende a asociarse a átomos de oxígeno de los bordes a pH bajos y tiende a disociarse a valores de pH elevados. Los enlaces que unen los cationes a los aniones coordinados tienen una fuerza de enlace igual a la valencia del catión dividida por el número de coordinación. Para que se mantenga el principio de la electroneutralidad la suma de los enlaces a cada anión debe tener un valor igual a sus valencias.

La haloisita posee una CIC más elevada que las caolinitas bien cristalizadas, y a medida que disminuye el tamaño de las partículas aumenta proporcionalmente la capacidad de cambio de estos minerales. Así, haloisitas con tamaño menor a 50 μ m tienen un valor próximo al de las illitas y con tamaños menores se aproxima al de las montmorilonitas. En general, la CIC de las haloisitas de suelos no sobrepasa los 20-25 meq/100 g.

Son interesantes los experimentos efectuados por Takahashi^{278, 279} sobre el efecto de la molienda en seco de minerales kandíticos y el efecto que esto tiene sobre el valor CIC, el cual aumenta a medida que el tamaño de partículas disminuye.

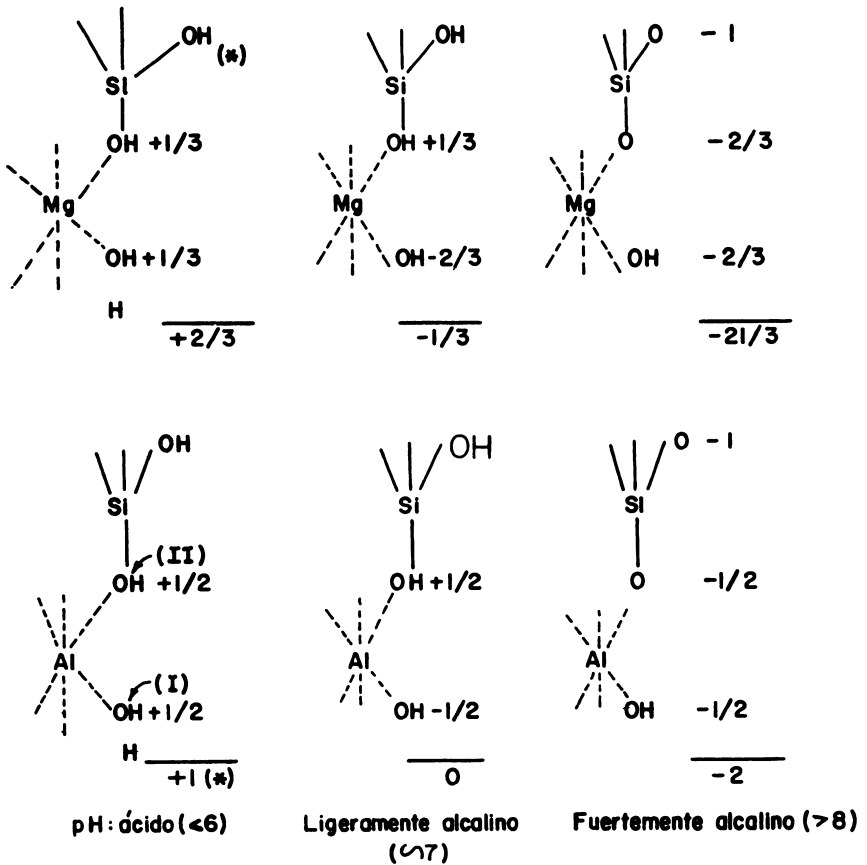


Fig. 110. Mecanismo de formación de cargas en los minerales 1:1. En los enlaces situados en los bordes de los cristales (bordes límites), la carga está influida por la composición mineralógica y es fuertemente dependiente del pH. En la parte superior se ve especies trioctaédricas, con Mg^{2+} ocupando las posiciones octaédricas; en la parte inferior, especies dioctaédricas con Al^{3+} ocupando posiciones octaédricas, tal como se presenta en la caolinita. (Diagrama modificado, basado en el trabajo original de Schofield y Sampson²⁵¹).

Respecto a la diferencia en el contenido de agua entre la haloisita y otras kanditas, no existen argumentos que aclaren satisfactoriamente este problema. A pesar de la estructura simple de estos minerales las investigaciones röntgenográficas no son suficientes para demostrar en forma conclusiva por qué se disponen capas de agua entre capas caoliníticas para constituir haloisita. Respecto a cómo se disponen, se sugiere (Hendricks y Jefferson^{1 2 5}) que las moléculas de agua se distribuyen según un reticulado hexagonal, con algunos átomos formando puentes de hidrógeno entre moléculas de agua adyacentes y otros formando enlaces similares con los átomos de oxígeno de la capa Si_2O_3 . Tal disposición de las moléculas de agua puede verse en las Figs. 124 y 125.

FORMACION Y YACIMIENTO DE LOS MINERALES CAOLINITICOS EN EL SUELO. Como se deduce de las fórmulas y composición de estos minerales, sus condiciones de formación implican un medio que estimule el lavaje de cationes alcalinos, alcalinotérreos y hierro, y que permita la introducción de hidrógeno en el proceso. Es de la mayor importancia que los iones alcalinos y el hierro ferroso sean eliminados del sistema para que la caolinización pueda ocurrir. Dos razones existen para ello:

- a. Los iones divalentes son floculantes activos de la sílice soluble y su presencia preservaría un contenido de sílice muy elevado respecto a la alúmina en el sistema en meteorización. Si la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fuese mayor que 2.0, que es la relación de la caolinita, se formaría un mineral diferente de un caolín, probablemente una esmectita.
- b. Si existiese Ca y Mg en el sistema, su presencia podría interferir en la formación del caolín, debido a que la red de las kanditas no contiene dichos iones. Ca y Mg podrían introducirse en la red y originar minerales diferentes a los caolines, probablemente esmectitas.

En general, las condiciones que favorecen la síntesis de los caolines en el suelo son precipitación abundante, desbasificación, desilicatación y exceso de H_3O^+ . Los materiales parentales que los originan son muy variados en su naturaleza petrográfica y estado de fragmentación o cohesión, p. ejem. una roca, una ceniza volcánica, un sedimento glacial, etc. Factores físicos, como pendiente pronunciada y buen drenaje, estimulan y muchas veces son decisivos para su formación.

En los suelos los caolines (caolinita, haloisita, metahaloisita) se presentan en los oxisoles (lateritas, latosoles), en los ultisoles y espodosoles, y menos frecuentemente en los alfisoles.

La génesis de los minerales caoliníticos será tratada en el Capítulo 7, sobre Formación de los minerales de arcilla, y en el Capítulo 8, sobre Meteorización de las cenizas volcánicas. En el mismo Capítulo 8 se verá su distribución y frecuencia en los suelos.

CAOLINITA. La estructura de la caolinita fue propuesta originalmente por Pauling²²¹ y luego la estudiaron en detalle y en orden cronológico creciente por Gruner^{113, 114}, Brindley y Robinson³⁴ y Brindley³⁹. Estudios más recientes han sido llevados a cabo por Brindley y Nakahira⁴⁰, Zvyagin³¹⁷, Bailey⁸, Chukrov y Zvyagin⁷², Brindley y Souza-Santos⁴⁷, Weiss y colaboradores³⁰³, Range y colaboradores²²⁸, Kittrick^{153, 154} y otros.

Puede concebirse la estructura de la caolinita como originada por la superposición de una hoja de $[(\text{SiO}_3)^2]_n$ sobre una hoja octaédrica de composición $\text{OHO}_2\text{Al}_2(\text{OH})_3$, en la cual, átomos de oxígenos octaédricos, satisfacen la cuarta valencia del silicio. Un diagrama en perspectiva de la caolinita se ve en la Fig. 111.

Al igual que en otros minerales kandíticos las capas estructurales sucesivas se unen mediante puentes de hidrógeno, ya que los hidrógenos del plano hidroxílico forman uniones de valencia parcial (enlaces de hidrógeno) con los átomos de oxígeno de la hoja SiO_3 siguiente. La superposición de las capas sucesivas de caolinita puede verse en las Figs. 111 y 112.

El espesor total de la capa de caolinita es 4.31Å, y el grosor desde el plano basal de oxígenos al de la capa siguiente es de 7.2Å. En la Fig. 111 pueden verse algunas dimensiones parciales entre diversos planos atómicos de la caolinita.

En la Fig. 112 se observa la disposición de los átomos de aluminio; sobre cada anillo hexagonal de átomos de Si (o de oxígenos basales) se encuentran dos átomos de Al. Puede verse que en cada anillo existen tres posiciones posibles que podrían ser llenadas con cationes octaédricos. Sin embargo, por razones de carga, estos no pueden ser ocupados por cationes trivalentes, ya que la estructura no sería neutra. De ahí que sólo 2/3 de las posiciones octaédricas posibles estén ocupadas y la estructura sea dioctaédrica. Los átomos de aluminio están dispuestos de tal modo que dos Al están separados por un OH situado arriba y otro abajo, determinando una distribución hexagonal en un plano único en el centro de la hoja octaédrica. Los grupos OH están situados de manera que cada uno queda colocado bajo la perforación de la red hexagonal de oxígenos en la hoja tetraédrica.

COMPOSICION QUIMICA. La composición ideal de la caolinita difiere poco de la fórmula de estructura $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ y contiene 46.5% de SiO_2 , 39.5% de Al_2O_3 y 14.0% de H_2O . Sin embargo, en las caolinitas naturales tal composición raramente puede ser encontrada.

El contenido de impurezas generalmente no sobrepasa el 1% y está determinado principalmente por pequeñas cantidades de Fe_2O_3 ,

MgO, CaO, K₂O y TiO₂. En ciertos casos la concentración de TiO₂ puede sobrepasar el 1 a 3.5%, en forma de rutilo o anatasa. Es probable que los iones Ti, Fe y Mg substituyan isomórficamente el Al octaédrico, en tanto que los iones Ca, Na y K se encuentran como cationes de cambio. La alúmina, presente en algunos casos en exceso de 1-2%, podría, en parte, substituir al Si en la hoja tetraédrica, pero también es probable que se encuentre como partículas de hidróxido en las superficies y bordes de la caolinita o actuar, aún, como un cemento (Weaver y Pollard³⁰¹). Algunos análisis de caolinitas se muestran en el Cuadro 39.

CUADRO No. 39. Composición química de algunas caolinitas.

	(1)	(2)	(3)	(4)*
SiO ₂	42.42	43.84	41.76	44.59
Al ₂ O ₃	38.74	38.85	37.86	38.12
Fe ₂ O ₃	0.69	0.46	0.99	1.43
TiO ₂	0.88	1.03	2.01	1.38
MgO	0.46	0.36	0.28	0.06
CaO				0.10
Na ₂ O				0.12
K ₂ O				0.08
H ₂ O(+)	13.68	13.54	13.28	13.91
Otros	2.60	0.77	2.53	0.09

(1): Caolinita de Mesa Alta (USA). Según Van der Mare¹⁸⁵

(2): Caolinita de Macon (USA). Según Van der Mare¹⁸⁵

(3): Fire-clay, de New Jersey. Según Van der Mare¹⁸⁵

(4): Caolinita de Pagu (Tanganyika), bien cristalizada. Según Robertson et al²³⁶

(*) Debe agregarse, además H₂O(-): 0.71%. La cifra de 0.09, debe adscribirse a SO₃.

PROPIEDADES. La caolinita se presenta en forma de partículas muy finas con tamaño generalmente inferior a 1 μ , de coloración blanca o ligeramente perlada. En forma de agregados, se presenta con característica de masas vermiformes, fácilmente exfoliables según el plano (001). Tiene una densidad variable entre 2.5-2.6 g/ml y un índice de dureza de 2.6. La condición no expansible de las capas 1:1, determinada principalmente por el desarrollo de enlaces de hidrógeno, desarrolla una superficie específica (superficie externa) muy baja, alrededor de 12-16 m²/g.

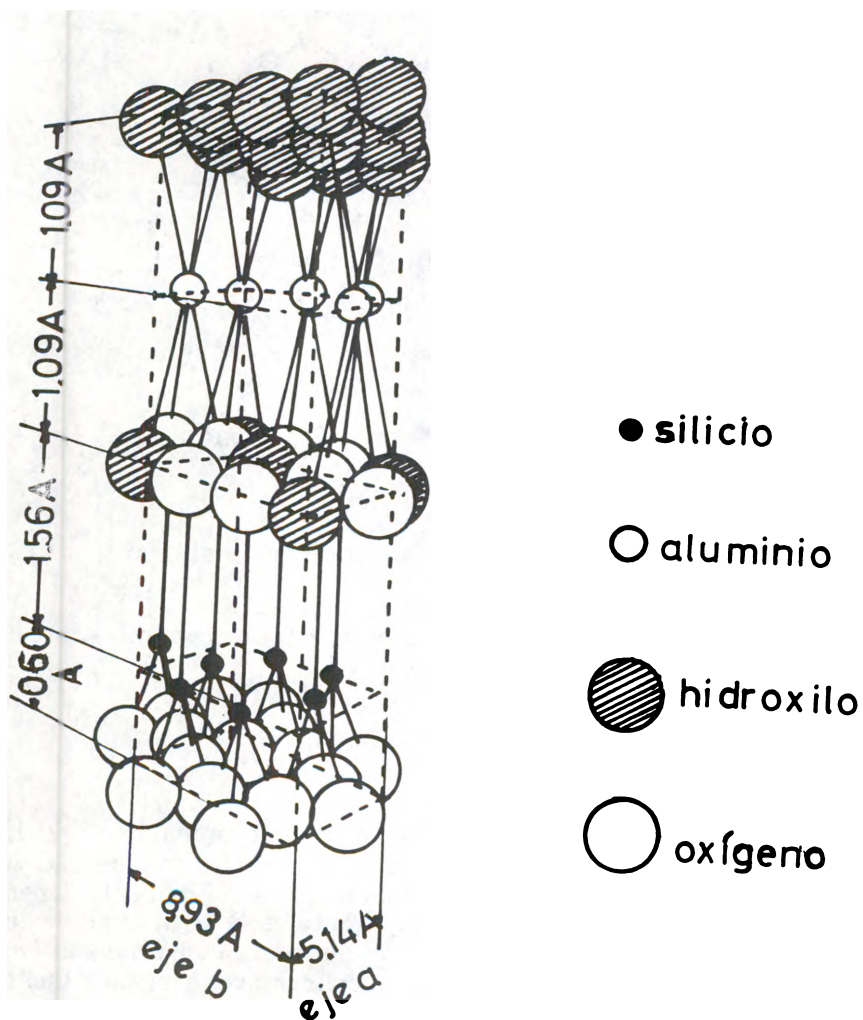


Fig. 111. Perspectiva de una capa de caolinita, con la distancia c exagerada. (Según Robredo²³⁸).

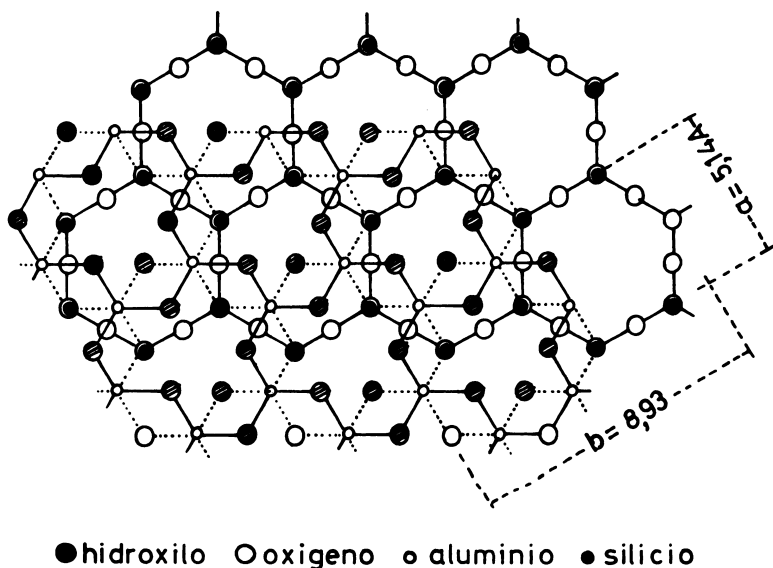


Fig. 112. Diagrama en proyección de la capa 1:1 de caolinita sobre el plano (001).

La caolinita tiene un valor CIC bajo, del orden de 5 a 15 meq/100g. Gran parte de este valor se produce en las uniones Si-O-Al situadas en los bordes de fractura del cristal; es fuertemente dependiente del pH y reversible, de modo que la carga es negativa en medio básico, positiva en medio ácido y cero entorno a la neutralidad (ver Fig. 109). El bajo valor CIC puede incrementarse a medida que el tamaño de las partículas disminuye y el desorden de la red aumenta, y por ello las caolinitas con desorden en el eje b ("fire-clay", caolinita pM) tienen un valor CIC algo mayor que la caolinita ordenada (caolinita T). La caolinita es también capaz de fijar el anión fosfato PO_4^{3-} , probablemente por intercambio de este con un grupo tetraédrico de hidroxilos situado en un borde. Es probable, sin embargo, que parte del anión PO_4 se fije por unión química directa.

La caolinita exhibe propiedades plásticas que son influidas por los cationes de cambio.

CARACTERÍSTICAS RONTGENOGRAFICAS. En la Fig. 113 puede verse el diagrama de difracción de rayos X de una caolinita ordenada (Lewiston, Montana, USA), obtenida con radiación

$K\alpha$ -Cu. Las reflexiones a 12.4° (= 7.1379 Å) 19.9° (= 4.46 Å) y 24.9° (= 3.57 Å) usualmente sirven para diferenciarlas de otras kanditas. Las reflexiones a 7.13 Å y 3.57 Å son específicas para distinguir las de otros minerales no-caoliníticos. Sin embargo, esto no siempre es posible. Las reflexiones de la caolinita normalmente son agudas, y el fondo ("background") bajo.

En la Fig. 114 puede verse una representación diagramática de fotografías de rayos X para caolinitas bien y mal cristalizadas y una metahalosita. Con este diagrama pueden apreciarse fácilmente las diferencias entre estas kanditas.

Las mayores dificultades para identificar caolinitas de suelos se presentan por las analogías de los máximos de difracción con la clorita y la metahalosita, particularmente cuando ésta última se asocia a la caolinita. Si se trata de halosita tubular, entonces el microscopio electrónico puede proporcionar un criterio diagnóstico valioso.

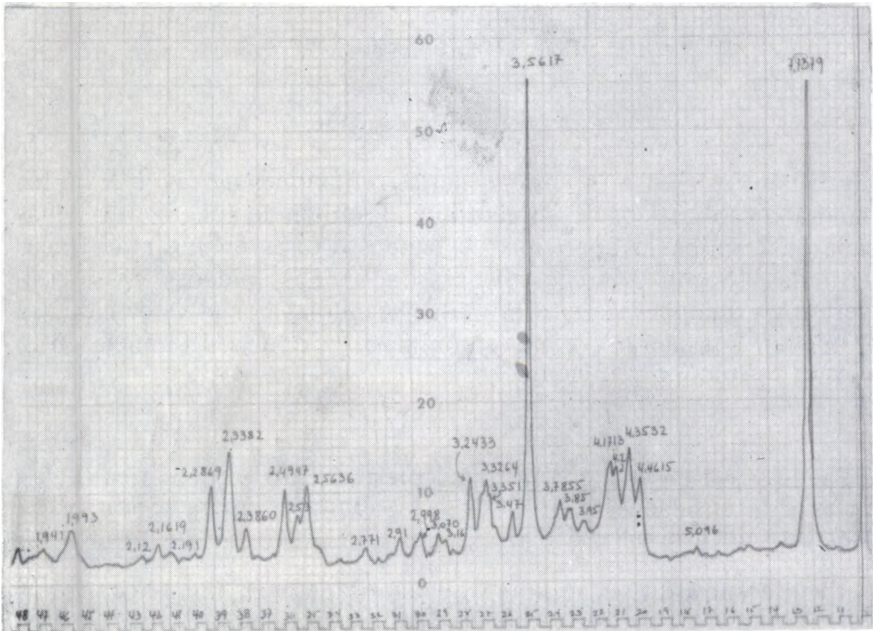


Fig. 113. Diagrama de difracción de rayos X de una caolinita estándar (Lewiston, Montana, U.S.A) (radiación $K\alpha$ -Cu).

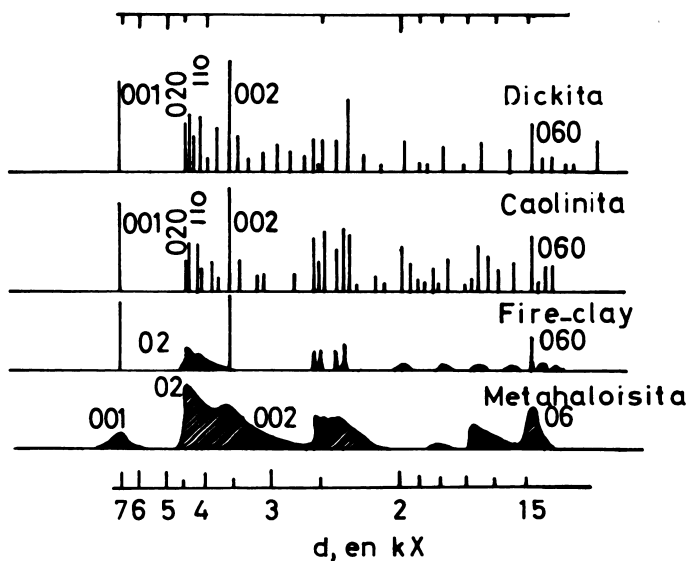


Fig. 114. Posición e intensidad de las reflexiones de rayos X en los minerales caoliníticos. El aumento del desorden de apilamiento de las capas determina la aparición de bandas difusas en lugar de líneas definidas. (Según Brindley y Robinson³⁶). Las unidades kX se convierten en unidades Angstrom multiplicándolas por el valor 1.00202 y pueden considerarse como sinónimas, ya que la diferencia entre ellas es de sólo 0.5 por ciento.

Puede verse en la Fig. 114 una representación esquemática de las líneas e intensidades relativas de la caolinita comparada con otros miembros del grupo kandítico.

La diferencia de la caolinita de la clorita, especialmente cuando la reflexión de 14A de esta última es débil, como ocurre con las cloritas ricas en hierro, es bastante difícil y requiere recurrir a tratamientos adicionales. Por ejemplo, un tratamiento con HCl en caliente, solubiliza fuertemente la clorita eliminándola de una mezcla con caolinita, que es más resistente a la acción ácida. Por otra parte, el calentamiento a 600°C, durante tres horas, deshidroxila la caolinita perdiendo gran parte de su naturaleza cristalina y, consecuentemente, sus re-

flexiones propias, mientras que la clorita calentada a esa temperatura, se deshidrata sólo parcialmente y la reflexión a (001), de 14\AA , es fuertemente incrementada. Andrews y colaboradores usaron la facilidad que tiene la caolinita para complejar acetato de potasio y su posterior reemplazo por lavaje con cloruro o acetato de amonio. Se obtiene así una reflexión de primer orden a 11.6\AA que es exclusiva de la caolinita, lo que permite distinguirla de la clorita.

En el Cuadro 40 se dan los valores de las reflexiones de difracción de rayos X para la caolinita bien ordenada, según los trabajos de Brindley y Robinson³⁴.

El análisis de rayos X permite identificar los productos que se originan por calentamiento de la caolinita. Uno de ellos, la fase de metacaolinita, se produce por calentamiento de la caolinita alrededor de $550\text{--}650^{\circ}\text{C}$, y origina un diagrama de rayos muy pobre que señala un producto de bajo grado de cristalinidad, prácticamente amorfo a los rayos X. Por calentamiento sobre los 900°C se origina sucesivamente las fases γ – alúmina, mullita y probablemente espinela.

Es posible efectuar una evaluación cuantitativa de la caolinita a través de mediciones de la intensidad de las líneas de difracción. Generalmente se usa para ello la reflexión del plano (060), ya que la intensidad es independiente del grado de orden y del tamaño de las partículas.

ESPECTROS INFRARROJOS. En la Fig. 115 puede verse en espectro IR de una caolinita ordenada. En la región de las altas frecuencias se produce una serie de bandas de absorción, alrededor de 3690 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} , 3650 cm^{-1} , 3620 cm^{-1} y 3440 cm^{-1} . Las tres primeras se deben a la vibración de los grupos OH basales (hidroxilos libres). La banda a 3620 cm^{-1} se atribuye a la vibración de OH estructurales internos (OH unidos). La banda a 3440 cm^{-1} parece estar influida por moléculas de agua y la banda a 1620 cm^{-1} se debe a la deformación del momento dipolar del H-O-H. En la región de las bajas frecuencias, una banda alrededor de 1100 cm^{-1} y el doblete a 1040 y 1010 cm^{-1} son características, y se deben a vibraciones de enlace Si-O. Otra serie de bandas a 940 , 918 , 800 , 860 , 700 , 525 , 475 , y 435 cm^{-1} se deben a vibraciones de enlace Si-O-AlVI.

CUADRO No. 40. Difracción de rayos X en diagramas de polvo para caolinita. (Según Brindley y Robinson³⁴).

d (Å)	I	d (Calc.)	hkl	d (Å)	I	d (Calc.)	hkl
7.16	10+	7.15	001	1.707	2	1.711	22̄2
4.46	4	4.469	020	1.685	2	1.687	24̄T
4.36	5	4.370	110			1.666	204+
		4.332	110	1.662	7	1.662	133+
4.18	5	4.172	11̄1				
4.13	3	4.125	11̄T	1.619	6	1.617	133+
				1.584	4	1.587	134+
3.845	4	3.849	021̄	1.542	5B	1.542	134+
3.741	2	3.736	021			1.490	060
3.573	10+	3.573	002	1.489	8	1.487	33T
		3.423	11̄1			1.486	33T̄
3.372	4	3.370	111			1.467	061̄
3.144	3	3.148	112̄	1.467	2	1.467	332+
3.097	3	3.098	112̄	1.452	4B	1.455	330+
		2.838	022̄	1.429	4	1.430	005
2.753	3	2.748	022	1.403	2	1.404	205̄
		2.566	130	1.390	2	1.391	333+
2.558	6	2.563	20T̄	1.371	2		
		2.548	130	1.338	4		
2.526	4	2.530	13T̄	1.305	6B		
		2.520	112̄	1.292	2		
		2.500	131̄	1.282	5		
2.491	8	2.490	200	1.264	3		
		2.483	112	1.246	3		
2.379	6	2.383	003	1.235	3		
2.338	9	2.342	202̄	1.217	1		
		2.341	131̄	1.200	3		
		2.335	113̄				
				1.190	3	1.190	006
2.288	8	2.301	131̄	1.168	2		
		2.288	131	1.124	1		
2.247	2	2.248	132	1.094	3		
		2.234	040	1.082	2		
2.186	3	2.182	220+	1.057	1		
2.131	3	2.130	023+	1.049	2		
2.061	2	2.063	222+	1.039	2		
1.989	6	1.994	203̄	1.021	2	1.021	007
		1.989	132̄	1.013	2		
1.939	4	1.936	132+				
1.896	3	1.897	133+				
1.869	2	1.869	042				
		1.845	133̄				
1.839	4	1.836	202				
		1.835	223̄				
1.809	2	1.810	114+				
1.781	4	1.786	004				

d (calculada), basada en una celda triclinica: $a = 5.15\text{Å}$, $b = 8.95\text{Å}$, $c = 7.39\text{Å}$ $\alpha = 91.9^\circ$, $\beta = 104.5^\circ$ $\gamma = 90^\circ$.
B Significa reflexiones anchas (del inglés broad)

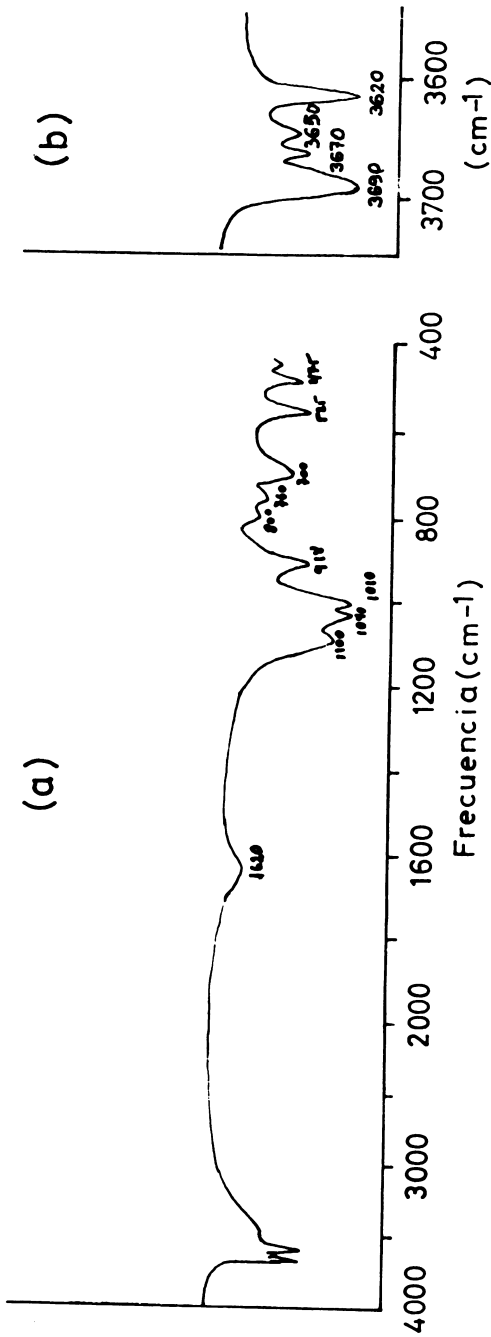
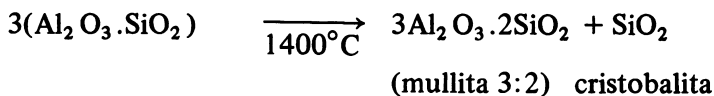
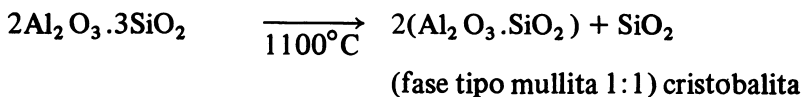
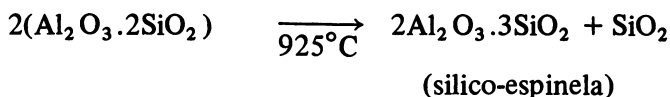
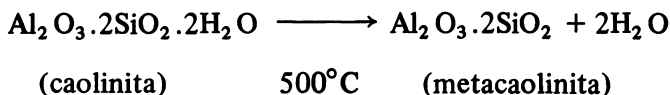


Fig. 115. Espectro de absorción infrarroja de una caolinita ordenada, Lewiston Montana (USA). En (a) el espectro completo; en (b) el detalle de las bandas debidas a vibraciones de grupos OH en el rango 3700-3600 cm^{-1} .

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL. La Fig. 116 muestra una curva típica de análisis térmico diferencial (ATD) de una caolinita standard. La curva se caracteriza por una reacción endotérmica pronunciada, simétrica, en forma de V, que se inicia alrededor de 530°C y concluye alrededor de 680°C, con un máximo agudo entre 580-610°C. Alrededor de 950°C se produce un máximo exotérmico pronunciado. La reacción endotérmica se debe a la deshidroxilación, con producción de una fase semicristalina (metacaolinita). Variaciones intrínsecas de la caolinita, p. ej. bajo grado de cristalinidad, reducido tamaño de partículas, etc), la temperatura de los máximos se desplaza hacia valores inferiores con un ensanchamiento y asimetría de los picos. Si bien la reacción de deshidratación culmina con el máximo alrededor de 600°C, la deshidroxilación completa se alcanza sólo alrededor de 800°C. La reacción exotérmica se origina por la formación de una nueva fase mineral, γ -Al₂O₃ y mulita juntas, —o espinela— a partir de metacaolinita aunque existen algunas opiniones diferentes. Por ejemplo Brindley y Nakahira⁴¹ estiman que en ninguna fase de calentamiento de la caolinita se desarrolla γ —alúmina, y que la substancia descrita como γ —alúmina, es una espinela con defectos estructurales, que dependen de la relación Si:Al. Según estos autores, el calentamiento de la caolinita desarrolla las siguientes reacciones:



Parece ser que a temperaturas demasiado bajas para la formación de cristobalita, la sílice permanece como sílice amorfa.

En todo caso hay certidumbre de que la fase de metacaolinita, conserva una red residual (Planz y Muller-Heese²²³). Brindley y Nakahira^{40, 41} lograron construir un modelo de metacaolinita con

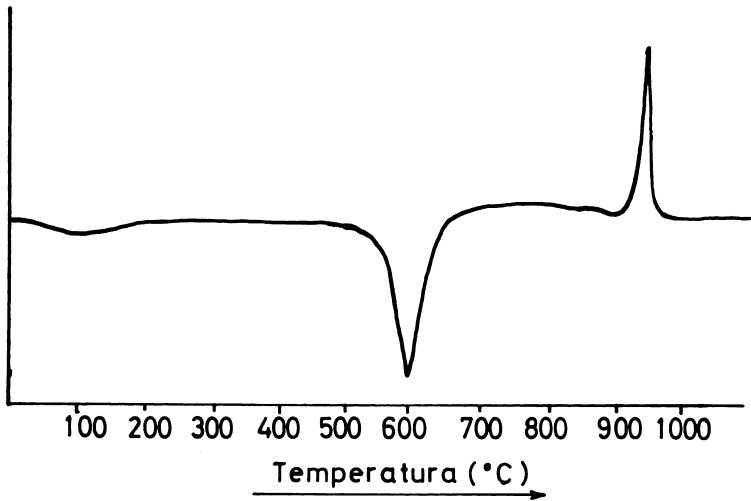
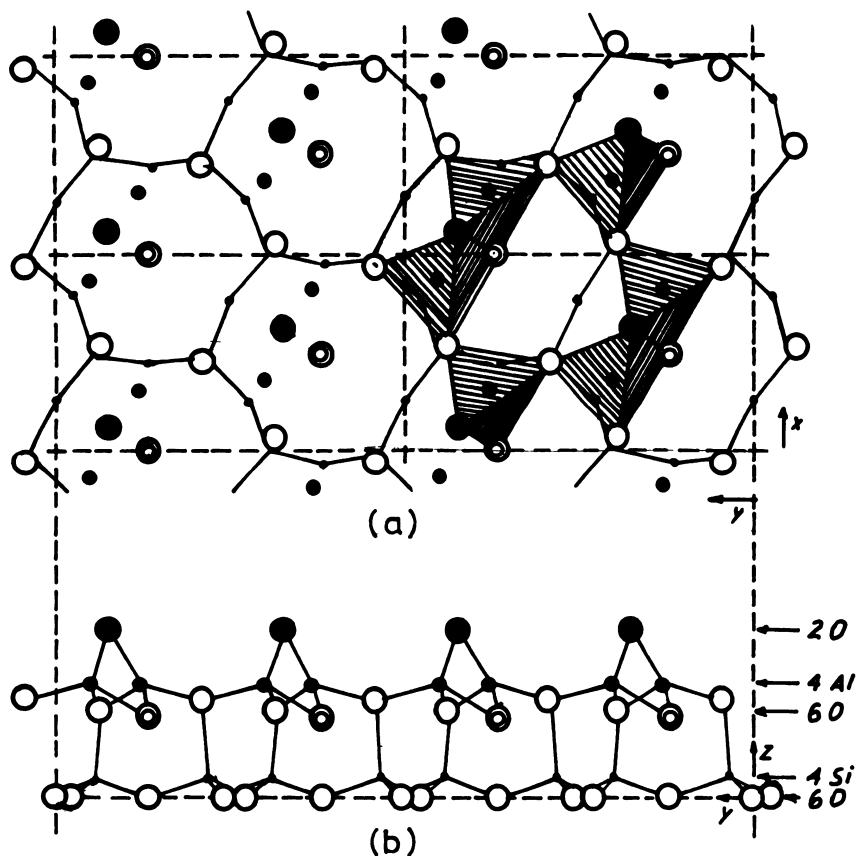


Fig. 116. Curva de análisis térmico diferencial de una caolinita ordenada —caolinita T— (Lewiston, Montana, USA. Ward's Establishment). Pares termoeléctricos de Pt-Pt/Rh; velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; sensibilidad 0.25 mV.

base en determinaciones de rayos X. Parece ser que la red Si-O no sufre modificaciones substanciales excepto acentuación de distorsión tetraédrica; sin embargo, al red de aluminios sufre modificaciones muy profundas ya que, debido a la disminución de la cantidad de oxígeno disponible, éste adopta configuraciones tetraédricas. Tales tetraedros de aluminio comparten vértices, en lugar de aristas, como los octaedros. Un esquema de la estructura de la metacaolinita puede verse en la Fig. 117. La estructura tiene desorden en la dirección del eje c. Contrariamente a su punto de vista inicial, estos mismos autores obtuvieron evidencias de que en efecto sobre 900°C la metacaolinita evoluciona hacia γ —alúmina. La reacción exotérmica alrededor de 950°C de la caolinita se debe a la formación de γ —alúmina, la cual, posteriormente recombinada con la sílice, origina mullita. Hay evidencia de que a temperaturas superiores se desarrolla una fase de cristobalita.



○ ◎ ● iones oxígeno en varias posiciones
● aluminio • silicio

Fig. 117. Probable estructura de la metacaolinita. En (a) se ve una proyección sobre el plano (001). En (b) plano de elevación a lo largo del eje a. (Según Brindley y Nakahira⁴⁰).

Otras propiedades térmicas de la caolinita, tales como su análisis térmico integral (ATI), pueden verse en el Capítulo 10, sobre métodos de análisis usados en mineralogía de arcillas.

MICROSCOPIA ELECTRONICA

La caolinita bien cristalizada presenta un característico diseño pseudo-hexagonal, con elongación en una dirección, paralela a (010) o (110). En las caolinitas mal cristalizadas este diseño pseudo-hexagonal es menos definido. Las partículas individuales suelen tener dimensiones de 0.5 a 5 μ de ancho y 0.05 hasta 2 μ de grosor. Algunas microfotografías electrónicas de la caolinita pueden verse en el Capítulo 10.

OCURRENCIA

Las condiciones de formación y yacimiento de la caolinita en los suelos está tratada en los Capítulos 8 y 9. Se señala solamente que la caolinita es una especie muy frecuente en suelos y sedimentos, generalmente producto de la descomposición de las rocas o de acciones hidrotermales. En este último proceso, la caolinita a menudo se encuentra en contacto zonal con otros minerales como sericita y clorita. Puede la caolinita producirse *in situ*, por ejemplo, en condiciones hidrotermales, pero frecuentemente es producto de meteorización y transporte (Deer y colaboradores^{7 7}). Las condiciones de formación implican un medio ácido con fuerte desbasificación y pérdida parcial de sílice.

Caolinitas desordenadas. Desde hace bastante tiempo se tienen antecedentes de la existencia de caolinitas desordenadas (Brindley^{3 8}; Brindley y Robinson^{3 4, 3 6}; Bailey⁸). Se trata de minerales poco definidos, identificados con los llamados *fire-clays* con la caolinita pM de McKenzie^{1 8 0}. Brindley y Robinson^{3 6} sugirieron el nombre de *melorita* para estas caolinitas desordenadas, y Grimshaw, Heaton y Roberts^{1 1 2} propusieron el nombre de *livesita*.

El diagrama de difracción de rayos X de las caolinitas desordenadas muestra supresión y debilitamiento de algunas reflexiones, hecho que depende del grado y naturaleza del desorden. Usualmente, el diagrama de difracción muestra menos reflexiones que el de las caolinitas bien cristalizadas (ver Figs. 113 y 118).

(*) El índice k , de los tres índices de Miller hkl , se refiere al intercepto del plano cristalino sobre el eje y .

Los desplazamientos son desordenados en cuanto a que no se producen en ninguna secuencia predecible, pero la cantidad de desplazamiento controlada por la configuración de la superficie de la caolinita es siempre $+ nb/3$, siendo n un número entero. De este modo la periodicidad regular de la estructura a lo largo del eje z , está interrumpida para todos los planos cristalinos para los que $k \neq 3$ y las reflexiones de estos planos son, ya sea destruidas o fuertemente atenuadas o ensanchadas.

Una característica de estas caolinitas desordenadas es que las reflexiones con un índice k^* que no es múltiplo de 3, tienden a ser débiles o a perderse, mientras que aquellas que tienen un $k = 3n$ prácticamente no son afectadas. Brindley³⁸ interpreta estos resultados en términos de desplazamientos desordenados de capas paralelas al eje b en $\pm nb/3$. En la estructura idealizada, los iones OH del plano de hidroxilos se sitúan en líneas paralelas al eje b a intervalos de $b/3$ por lo que las capas estructurales pueden desplazarse paralelamente al eje b por $\pm 3nb/3$ sin alterar las uniones de OH-O de capas adyacentes. Debido a la facilidad con que tales desplazamientos ocurren, no implican cambios marcados de energía. El resultado de estos desplazamientos es que los átomos de Si y Al ocupan posiciones distribuidas estadísticamente en la celda unitaria promedio. El desplazamiento $b/3$ de las capas, determina un cambio de $k \times 120^\circ$, de modo que si k no es múltiplo de 3 se producen cambios de fase desordenados a 0 , 120 y 240° , suprimiéndose las correspondientes reflexiones hkl . Si k es múltiplo de 3, los cambios de fase son entonces múltiplos de 360° sin que se afecten las reflexiones hkl . Sin embargo, como lo indica Brindley, cuando no se produce la coherencia de tres dimensiones de los rayos X dispersados, es posible aún una coherencia de dos dimensiones, y en lugar de las reflexiones hkl agudas se obtendrían bandas de dispersión hk , suficientemente fuertes para ser visibles. Si N_1 , N_2 y N_3 son los números de las celdas unitarias paralelas a a , b y c en el cristal ordenado, las intensidades reflejadas se relacionan a N_1^2 , N_2^2 y N_3^2 , pero si las capas son desordenadas, entonces la intensidad se relaciona a N_1 , N_2 y N_3 . Usualmente se ve que sólo una banda hk tiene los índices 02 , 11 , o 11 . Esta banda se encuentra en el ámbito de valores de 2Θ en que se presentan las reflexiones 021 y 111 de la caolinita bien cristalizada.

Brindley y Robinson³⁴, demostraron que el ángulo $\alpha = 91.6^\circ$ en la caolinita bien cristalizada triclinica se hace de 90° en las formas desordenadas, que son por esto, al menos, pseudo-monoclinicas. Tal comportamiento lo interpretan en términos de la posición que toman los átomos de Al, que determinan la deformación de la parte octaédrica de la capa.

El nombre de **fire-clay** es inespecífico y no debiera usarse. Brindley y Robinson³⁶ quienes propusieron el término, se oponen al empleo de ese nombre, cuyo uso se generalizó por que estudiaron esos caolines desordenados en depósitos de **fire-clay** o arcillas de uso cerámico en Inglaterra. Debiera preferirse el nombre de **caolinita desordenada** o **caolinita desordenada en el eje b**.

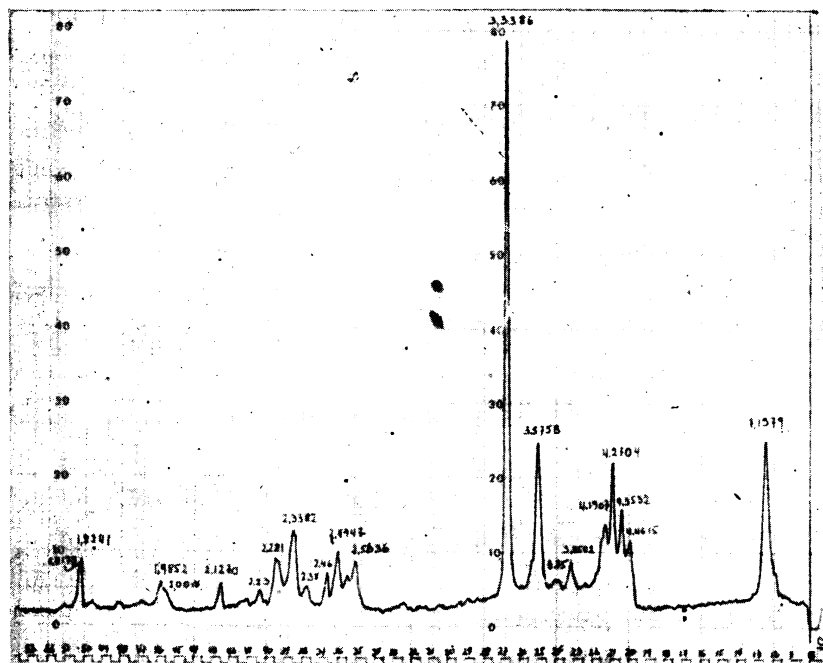


Fig. 118. Diagrama de difracción de rayos X de una caolinita desordenada en el eje b, caolinita pM, "fire-clay" (Golden, Colorado, USA). Radiación $K\alpha$ -Cu.

La posibilidad de la existencia de series polimórficas entre los minerales caoliníticos es considerada por varios autores. La posición de los fire-clay en la serie kandítica puede ser la de enlace entre caolinita y la haloisita (Brindley y Robinson³⁶) o, como lo sugieren Chukhrov y Zvyagin⁷², enlaces entre las series independientes de haloisita y caolinita.

Si se acepta que en el grupo de la caolinita desordenada existe un ámbito de orden-desorden, con términos parcialmente ordenados, próximos a la caolinita T y otros más desordenados, se entenderá la dificultad de su análisis y caracterización dada la dificultad de establecer los límites entre los términos.

Range y colaboradores²²⁸ consideran como posibles transiciones entre los fire-clay y la caolinita. Estos autores lograron formar hidratos de caolinita, con un espaciado basal de 10.04Å, mediante solvatación previa con hidracina (H_2N-NH_2) y lavando posteriormente con agua. Sin embargo, los fire-clay no reaccionan con la hidracina, hecho que permite establecer distinciones entre estos y la caolinita.

Range y colaboradores²²⁸ estiman sobre la base de las variaciones en composición y propiedades químicas, que un mineral fire-clay es una entidad separada, con considerable substitución isomórfica a través de toda la red que contiene además algunas capas de agua entre las láminas.

Se intentó precisar algunas denominaciones para las caolinitas desordenadas. De acuerdo con Bailey⁸, la caolinita con variación de las capas respecto al eje b y desorden no constante de los átomos de Al, de simetría pseudomonoclínica, se designa como caolinita 1 pM (caolinita desordenada en el eje b); la caolinita D sería aquella con desorden en la dirección de los ejes a y b; para transiciones entre ambas formas no existe denominación. La caolinita con substitución de iones Al por Fe y Ti, se denominó caolinita 1 Tc.

CARACTERÍSTICAS RONTGENOGRAFICAS. En la Fig. 118 puede verse el diagrama de difracción de rayos X de una caolinita pM o caolinita desordenada en el eje b. Algunas diferencias respecto a la caolinita T (ordenada) son el ensanchamiento y la disminución de la intensidad de las interferencias, la desaparición de otras a distancias angulares grandes, la variación de las distancias y que algunas líneas se transforman en bandas.

La línea a 7.15\AA (d_{001}) se desplaza a 7.20\AA por efecto de moléculas de agua situadas entre las capas estructurales. Las seis interferencias entre (001) y (002) se fusionan. En el Cuadro 41 se dan los índices de los valores d de una caolinita desordenada.

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL. La curva de ATD de una caolinita desordenada pM, (fire-clay) puede verse en la Fig. 119, la cual es semejante a la de la caolinita ordenada (caolinita T), pero los efectos térmicos son menos acusados y se obtienen a temperaturas más bajas. El endotérmico de deshidroxilación se produce alrededor de 570°C y es ligeramente asimétrica, con acceso lento y retorno rápido a la línea base. La reacción exotérmica se produce a unos $15\text{-}20^{\circ}\text{C}$ menos que la temperatura de la caolinita ordenada, alrededor de 950°C . Además, alrededor de 150°C se produce una breve, pero definida reacción endotérmica, determinada por las capas de agua situada entre las capas.

INTERCAMBIO DE CATIONES DE LA CAOLINITA DESORDENADA. Es interesante constatar que el valor CIC es mayor que el de la caolinita ordenada, y fluctúa entre 12-20 meq/100g. Se trata de una consecuencia del desorden de las capas y de cierto grado de reemplazos isomórficos del ión aluminio por otros cationes de menor carga.

DICKITA. La dickita es una especie monoclínica, de estructura semejante a la caolinita, pero diferente en cuanto al orden de apilamiento de las capas estructurales y a la disposición de los átomos de aluminio en posiciones octaédricas.

CUADRO No. 41. Difracción de rayos X en diagramas de polvo para caolinita desordenada en el eje b. (Según Brindley⁴⁴).

d(R.,B.,M*)	I	Perfil de la línea	d(Cal.)***	hkl	d(E.,G**)
7.18	10	aguda	7.159	001	7.30
4.48	8	banda	4.466	021	4.42
3.584	10+	aguda	3.579	002	3.56
2.565	8	aguda	2.565	20 $\bar{1}$	2.57
			2.557	130	
2.502	8	aguda	2.512	13 $\bar{1}$	2.51
			2.496	200	
2.386	8	aguda	2.387	003	2.374
2.341	9	ancha	2.341	20 $\bar{2}$	2.34
			2.316	131	
2.206	1	ancha	2.219	13 $\bar{2}$	
			2.192	201	
1.989	4	ancha	1.992	20 $\bar{3}$	1.99
			1.965	132	
			1.869	13 $\bar{3}$	
			1.843	202	
1.789	4	aguda	1.789	004	
1.666	5	ancha	1.665	20 $\bar{4}$	1.68
			1.642	133	
1.541	1	ancha	1.563	13 $\bar{4}$	
			1.543	203	
1.488	10	aguda	1.489	060	1.49
			1.488	33 $\bar{1}$	
			1.462	33 $\bar{2}$	
1.458	3	ancha	1.457	061	
			1.453	330	
1.432	2	aguda	1.432	005	
			1.382	33 $\bar{3}$	
1.375	1	ancha	1.375	062	
			1.367	331	
1.339	1		1.324	13 $\bar{5}$	
1.310	1	ancha	1.308	204	
1.287	3	aguda	1.287	26 $\bar{1}$	
			1.285	40 $\bar{1}$	
			1.272	33 $\bar{4}$	
1.265	1	ancha	1.263	063	
			1.256	26 $\bar{2}$	
			1.254	332	
1.250	$\frac{1}{2}$		1.248	400	
			1.241	40 $\bar{3}$	
1.237	3	ancha	1.231	261	
1.194	1		1.193	006	

* Robertson, Brindley y Mckenzie²³⁶. Caolín de Tanganyika.

** Engelhardt y Goldschmidt⁸⁶. Caolín de Proviens (Francia)

*** d (calc): basado sobre a = 5.157Å; b = 8.933Å, c = 7.394Å, $\beta = 104.5^\circ$.

El perfil de la línea indica si ésta es aguda o difusa, las flechas indican la dirección en la cual las líneas son difusas. El espaciado se da en unidades Å.

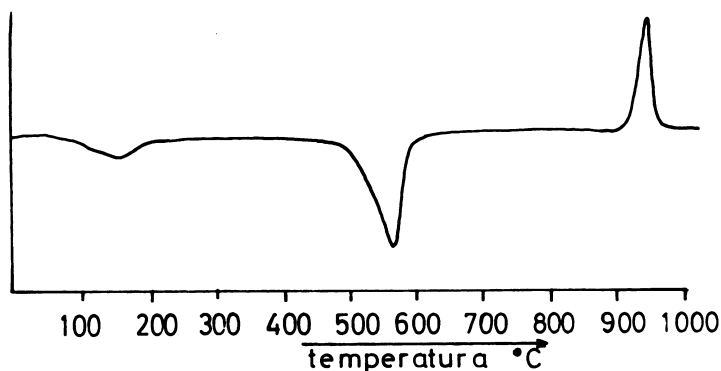


Fig. 119. Curva de análisis térmico diferencial de una caolinita desordenada en el eje b (caolinita pM, "fire-clay"), Golden, Colorado (USA). Velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Su importancia como mineral de arcillas de suelos es muy restringida y se considera una rareza. Sin embargo, es posible que tenga una significación edafológica importante que pasa inadvertida, si se encuentra en pequeña cantidad junto a minerales caoliníticos.

Su formación parece estar ligada a procesos hidrotermales, ya que se la ha encontrado asociada con cuarzo fluorita y sulfuros hidrotermales. Se considera que la formación de la dickita procede de la sericitización de los feldespatos. También se le encuentra como producto de diagénesis profunda de rocas sedimentarias, particularmente en areniscas. Jasmund y colaboradores¹⁴³ comprobaron la formación de dickita a partir de alteración de la muscovita en una arenisca triásica cerca de Colonia, Alemania.

Generalmente la dickita se presenta como cristales de color blanco, o parcialmente coloreado de marrón o amarillo. Los cristales pueden adquirir dimensiones megascópicas, de 2.5 a $8\ \mu$ (a veces hasta $1\ \text{mm}$) lo que permite su estudio por microscopio óptico; tienen forma de agregados, generalmente son de tipo vermiforme, exfoliable según el plano (001). La dureza tiene un índice 2.5 y la densidad $2.6\ \text{g}/\text{ml}$.

Al microscopio electrónico la dickita exhibe partículas pseudo-hexagonales muy bien delineadas. La celda unitaria de las capas de la dickita, $a = 5.15\ \text{Å}$; $b = 8.96\ \text{Å}$; $c = 14.45\ \text{Å}$, $\beta = 96.50^{\circ}$ la determinó Gruner¹¹³.

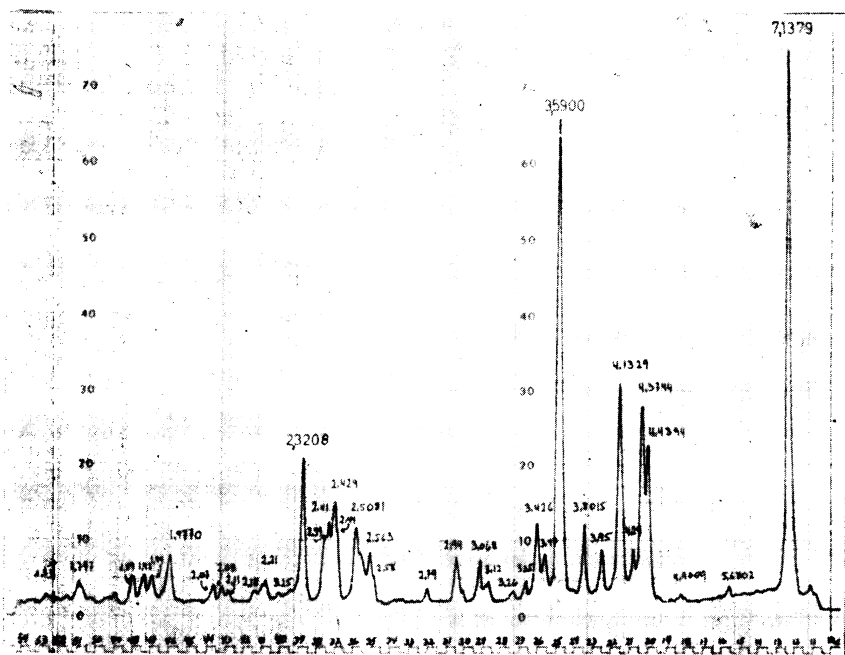


Fig. 120. Diagrama de difracción de rayos X de una dickita. (San Juanito, Chihuahua, México). Radiación $K\alpha$ -Cu.

El análisis de difracción de rayos X diferencia este mineral de los demás del grupo de la caolinita. En la Fig. 120 puede verse un diagrama de difracción de la dickita y en el Cuadro 42 la posición e intensidad de las líneas de difracción.

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL. El diagrama de ATD de la dickita puede verse en la Fig. 121. La dickita presenta una reacción endotérmica entre 550-730°C con un máximo alrededor de 665-700°C, y un pico exotérmico agudo máximo a 980°C. La reacción endotérmica es asimétrica, con aproximación lenta al máximo y retorno rápido a la línea base.

NACRITA. Al igual que la dickita, la nacrita es un mineral sumamente raro entre los minerales de arcilla de suelos. De origen hidrotermal, se le describe en asociación con tobas porfíricas en asociación a criolita y micas.

Su estructura y composición son similares a la dickita, pero se diferencia en cuanto al número de capas que constituye la celda elemental. Hendricks y Jefferson^{1 2 5} determinaron las dimensiones

unitarias como $a = 5.15\text{\AA}$; $b = 8.96\text{\AA}$, $c = 43\text{\AA}$ y $\beta = 90.0^\circ$ con estructura aproximadamente romboédrica y una celda unitaria constituida por seis capas. Los trabajos de Threagold²⁸² demostraron que la nacrita corresponde al politipo caolinita $2M_2$, monoclinico y que la distribución de las posiciones octaédricas vacantes es tal que una celda unitaria de dos capas puede describir la estructura. Los tetraedros están rotados alrededor de 7.8° , lo que provoca fuerte distorsión estructural.

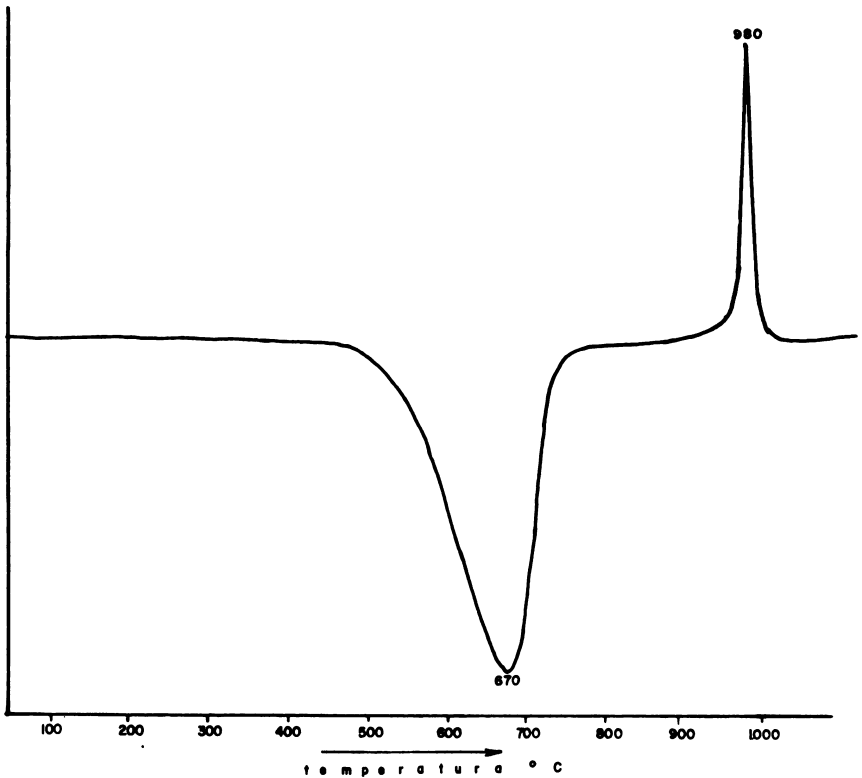


Fig. 121. Curva de análisis térmico diferencial de la dickita (San Juanito, Chihuahua, México. Ward's Establishment). Pares termoeléctricos de Pt-Pt/Rh; velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min}$; sensibilidad 0.25 mV.

CUADRO No. 42. Difracción de rayos X en diagramas de polvo para la dickita. (Según Newnham y Brindley²¹³ y Smithon y Brown²⁶⁵).

d(N.,B**)	I	d(Calc.)	hkl	d(S.,B**)
7.16	10	7.153	002	7.153
4.462	$\frac{1}{2}$	4.475	020	4.451
4.439	4	4.439	110	
4.370	4	4.369	11 $\bar{1}$	4.366
4.270	3	4.271	021	4.254
4.131	7	4.122	111	4.118
3.950	2	3.959	11 $\bar{2}$	3.953
3.795	6	3.794	022	3.790
		3.610	112	
3.587	10	3.579	004	3.578
3.427	3	3.431	11 $\bar{3}$	3.428
3.272	2	3.264	023	3.262
3.101	2	3.096	113	3.094
2.938	2	2.938	11 $\bar{4}$	2.936
2.794	2	2.795	024	2.794
		2.656	114	2.650
2.560	4	2.562	13 $\bar{1}$	2.558
		2.556	200	
		2.527	11 $\bar{5}$	2.524
2.510	5	2.510	131	2.503
2.400	1	2.503	20 $\bar{2}$	
2.376	2	2.386	006	2.383
		2.380	132	
2.322	9	2.326	13 $\bar{3}$	2.322
		2.322	202	
2.212	2	2.213	133	2.210
		2.207	204	
2.106	1	2.106	026	2.105
2.025	$\frac{1}{2}$	2.026	043	
1.975	5	1.975	13 $\bar{5}$	1.974
		1.973	204	
1.937	1	1.938	223	1.935
		1.935	11 $\bar{7}$	
1.898	2	1.897	044	1.896
1.859	3	1.861	13 $\bar{5}$	1.862
		1.857	20 $\bar{6}$	
		1.849	22 $\bar{5}$	1.850
1.805	1	1.805	13 $\bar{6}$	1.803
		1.805	224	

CUADRO No. 42. Cont.

d(N.,B**)	I	d(Calc.)	hkl	d(S.,B**)
1.785	1	1.790 1.789	008 117	1.789
1.762	$\frac{1}{2}$	1.763	045	1.761
1.720	1	1.722 1.715	118 226	1.717
1.686	1	1.687 1.670	241+ 151+	1.686 1.669
1.652	5	1.651 1.650	137 206	1.651
		1.641 1.628	311+ 243	1.644 1.626
1.613	1	1.612 1.611	153 242	1.610
1.586	1	1.589 1.573	314+ 153	1.589 1.574
1.555	4	1.557 1.555	137 208	1.558
		1.548 1.525	226+ 313	1.548 1.525
		1.524	315	
1.508	$\frac{1}{2}$	1.510 1.503	047 245+	1.509 1.502
1.489	5	1.491 1.488 1.469	060 331 228	1.488 1.469
1.458	3	1.460 1.456 1.457	062 333+ 331	1.457
1.429	2	1.432 1.430	0.0.10 138	1.433
1.395	1	1.391	208+	1.392
1.374	3	1.377 1.374	064 333	1.376
1.318	5		065+	1.319 1.296
1.287	2			1.289 1.270
1.263	1			1.264
1.253	1			1.254
1.236	2			1.238

* d(Calc.): Newnham y Brindley^{2,3}, basada en a = 5.15Å; b = 8.95Å; C = 14.42Å
 $\beta = 96.8^\circ$

* El signo + significa la posibilidad de otros índices

CUADRO No. 43. Difracción de rayos X en diagramas de polvo para la nacrita. (Según Brindley⁴⁴).

1	2	3	4	5	6	7	8
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
7.17	10	7.23	10	7.09	10	7.17	10
4.414	7	4.38	7	4.413	8	4.413	8
4.123	3	4.12	6	4.134	3	4.17	6
		3.96	1				
3.577	10+	3.59	9	3.586	9	3.60	10
		3.44	2B				
3.061	1	3.07	3	3.048	1B	3.08	2
2.917	$\frac{1}{2}$	2.93	1				
2.578		2.59	2	2.542	1B	2.54	6
2.502	3B	2.52	3				
2.438	7	2.43	6	2.423	10	2.423	10
2.397	7			2.398	1-2		
2.330	2	2.34	1			2.310	1
		2.29	1				
2.237	$\frac{1}{2}$	2.26	1	2.267	1B		
2.099	1B	2.09	2B	2.073	1B	2.104	6
1.982	$\frac{1}{2}$	1.95	2				
1.921	2B	1.93	2	1.906	2B	1.926	6
		1.897	1				
1.818	2	1.800	1	1.799	1	1.801	6
1.792	3	1.772	1				
		1.735	1				
		1.685	2	1.678	2	1.679	2
1.668	3B	1.660	1				
1.617	$\frac{1}{2}$	1.619	2B	1.619	2B	1.621	2
		1.584	1B				
1.488	5	1.489	8	1.489	8	1.492	8
1.462	1	1.463	4	1.458	4B	1.469	2
1.435	$\frac{1}{2}$	1.435	2	1.437	1		
		1.417	1				
		1.369	3				
		1.340	1				
1.319	$\frac{1}{2}$	1.312	1	1.317	$\frac{1}{2}$		
1.285	$\frac{1}{2}$	1.283	2	1.287	1	1.284	1
1.266	$\frac{1}{2}$	1.268	3	1.265	3	1.272	2
1.228	$\frac{1}{2}$	1.237	2B	1.232	2B		
		1.210	2	1.210	1		
		1.195	2				

Ref. 1.2: Nacrita de Hirvivaara, Finlandia; cámara de difracción de $r = 10.0$ cm. Knorring, Brindley y Hunter¹⁵⁵.

3.4: Nacrita de Leicestershire, Inglaterra; cámara de difracción de $r = 3$ cm Claringbull⁶⁶.

5.6: Nacrita de Brand, Sajonia; cámara de radio 2.88 cm. Gruner¹¹⁴.

7.8: Nacrita de Freiberg, Sajonia; cámara de radio 2.88 cm. Nagelschmidt²⁰⁸.

Brindley y Hunter³⁹ confirmaron la estructura indicada por Hendricks¹²⁶. Como se deduce de la comparación de los parámetros de la celda unitaria con la de la caolinita, los ejes x e y están invertidos en relación a la caolinita y dickita; cada capa se desplaza en $-b/3$ y rotada en 180° una respecto a la otra, lo que significa una secuencia de capas diferente a aquellas de la caolinita y dickita. Contrariamente a lo que supuso Hendricks originalmente, la celda unitaria de nacrita no está constituida por apilamiento de 6 capas caolínicas sino sólo por dos capas. Ello no significa que el modelo de Hendricks sea incorrecto sino que sólo puede describirse con base en una celda unitaria más pequeña (Newnham²¹⁵, Bailey⁸) con una dirección distinta del eje z. Bailey sugiere un valor de $\beta = 100^\circ$ y 114° , prefiriendo este último.

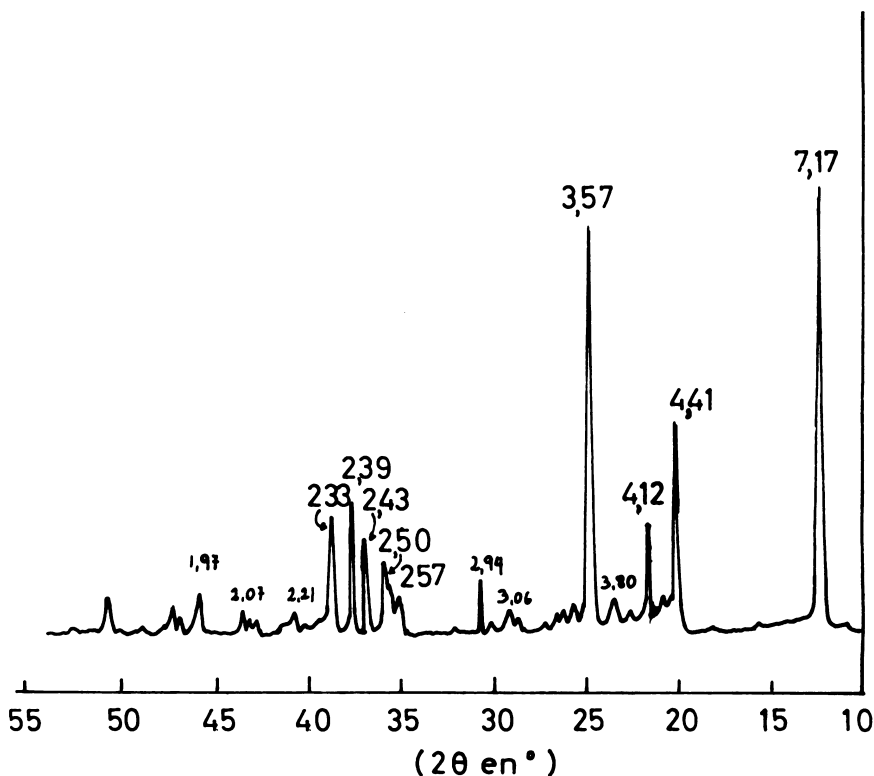


Fig. 122. Diagrama de difracción de rayos X de una nacrita standard (Schlagenwald, Checoslovaquia). Radiación $K\alpha$ -Cu; diagrama de polvo, al azar).

La nacrita es un mineral bastante raro que hasta ahora nunca se describió en suelos. Se presenta en forma de masas escamosas, exfoliables según el plano (001), pudiendo desarrollar cristales hasta de 5 mm, de diseño hexagonal. La dureza es alrededor de 2.0 y la densidad llega a 2.6 g/ml.

Al microscopio electrónico exhibe láminas de un diseño poligonal o hexagonal, de espesores de 0.02 a 0.15 μm , formando, a veces, estructura de mosaico. Algunas especies, como la nacrita de Schlaggenwald (Checoeslovaquia) muestra líneas de interferencia debido a tensiones internas en los cristales (Beutelspacher y Van der Marel²²).

En la Fig. 122 puede verse un diagrama de difracción de rayos X de la nacrita, el cual permite observar algunas diferencias que esta especie tiene respecto a la caolinita y dickita, especialmente por la intensidad de las líneas a 4.41Å, 4.12Å, 2.42Å y 2.40Å. Estas reflexiones, junto a las líneas base a 7.17Å, 3.58Å y 1.489Å corresponden a las interferencias principales. En el Cuadro 43 se presenta los datos de difracción de rayos X de la nacrita.

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL. El diagrama de ATD de la nacrita puede verse en la Fig. 123. Semejante al diagrama de la caolinita y dickita, presenta el máximo endotérmico de deshidroxilación alrededor de 630-640°C y un exotérmico máximo alrededor de 970-980°C. En algunos casos, el pico de deshidroxilación pareciera ser doble, con un máximo a 660°C, hecho que parece estar conectado con la asociación frecuente de esta especie con dickita, lo que explicaría este pico doble (Kerr, Kulp y Hamilton¹⁵¹).

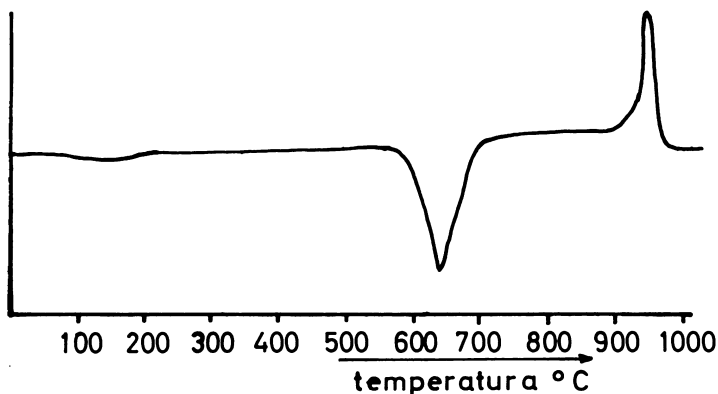


Fig. 123. Diagrama de análisis térmico diferencial de una nacrita (Schlaggenwald, Checoeslovaquia). Pares termoeléctricos de Pt-Pt/Rh, velocidad de calentamiento de 10°C/min; sensibilidad 0.5 mV.

Anauxita. Desde hace bastante tiempo se consideró la anauxita como un mineral adscribible al grupo de los caolines. Isotípica con la caolinita, se diferencia de ésta en su composición química, ya que la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanza a 3.0, en tanto que en los minerales caoliniticos es de sólo 2.0, y ello debido a su mayor proporción de sílice.

Hendricks y Jefferson¹²⁵ formularon la hipótesis de la estructura de la anauxita concibiéndola como formada por capas elementales idénticas a las de la caolinita y dispuestas de modo similar, pero con intercalación de capas de sílice a intervalos espaciados irregularmente, en forma de una doble hoja de tetraedros de sílice unidos por un vértice común. La fórmula de estructura de este mineral, según estos autores, es $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_6\text{O}_{14}$, la que expresada en óxidos es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se trata de un mineral hidratado.

El conocimiento actual descarta la anauxita como especie. Los trabajos de Langston y Park¹⁶¹ demostraron que la "anauxita" estaba constituida esencialmente por un material cristalino de la composición química de la caolinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) junto a sílice amorfa. Bailey y Langston⁹ comprobaron que los diagramas de difracción de rayos X son idénticos a los de la caolinita y que tanto en composición como en estructura estas especies se identifican. Para estos autores, la sílice amorfa puede actuar como un cementante de los cristalitos individuales, permitiendo la formación de agregados. Es probable que gran parte de las anauxitas descritas hasta el presente sean simplemente mezclas discretas de caolinita y finos gránulos de sílice amorfa, que no forman parte de la estructura. Los contenidos de sílice amorfa en las muestras estudiadas por Bailey y Langston⁹ variaban entre 0.2 y 27.5%.

GRUPO DE LA HALOISITA

Las haloisitas constituyen un grupo difícil. Tanto su nomenclatura y clasificación, como sus particularidades estructurales, morfológicas y genéticas originaron y continúan originando controversias. Su extensa distribución como minerales de arcilla de suelos, las califica como un grupo de importancia edafológica preponderante.

La haloisita fue descrita como especie distinta de la caolinita por Berthier en 1826 (Grim¹¹¹) con base en el mayor contenido de agua frente a esta última.

Las haloisitas representan politipos de estructura semejante a la caolinita, que se caracteriza por una secuencia repetida de capas 1:1 y que producen reflexiones basales alrededor de 7 Å. La mayoría de las haloisitas es altamente desordenada a lo largo de los ejes a y b y alrededor de la circunferencia (eje c radial) en las especies tubulares. Sin embargo, estudios más recientes indican que algunas haloisitas tubulares tienen un grado de regularidad estructural elevada (De Souza Santos y colaboradores^{266, 267}, Honjo y colaboradores¹³³).

Se conocen dos miembros bien definidos: la **haloisita hidratada**, llamada también **endelita** o **hidrohaloisita**, cuya composición es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y su fórmula de estructura $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y la **metahaloisita**, de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con fórmula de estructura $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$. En este libro se seguirá esta nomenclatura, que es la de MacEwan¹⁷⁰.

Cuando las fórmulas se expresan en óxidos, la haloisita tiene cuatro moléculas de agua, pero, de éstas, dos deben ser adscritas a hidroxilos; en cambio la metahaloisita tiene dos moléculas de agua que se adscriben íntegramente a hidroxilos. Desde este punto de vista, la diferencia entre la haloisita y la metahaloisita, incluyendo los demás miembros del grupo kandítico, son dos moléculas de agua.

Como se vio al tratar la nomenclatura de los minerales caoliníticos, la nominación de las haloisitas es objeto de muchas discusiones. El uso del término haloisita en diferentes sentidos, contribuyó a aumentar esta confusión. Por eso MacEwan¹⁷⁰ recomienda la conveniencia de usar el nombre de **haloisita** como expresión general, reservando el de **haloisita hidratada**, para la forma más hidratada, el de **metahaloisita** para la forma menos hidratada (con 2.2 a 2.3 moléculas de agua estructural) y el de **haloisita deshidratada** para la forma cuyo contenido de agua estructural se aproxima estrechamente al valor de $2\text{H}_2\text{O}$. [= cero H_2O para la fórmula de estructura $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$]

Recientemente Churchman y Carr⁷⁵ revisaron los problemas de definición y nomenclatura de las haloisitas. Consideran que los intentos de diferenciación entre caolinitas y haloisitas se basan principalmente en el mayor contenido de agua de estos últimos minerales y que su definición se hizo usando técnicas instrumentales o químicas particulares, lo que complica y confunde su real diferencia, conduciendo a distinciones empíricas sutiles. Para estos autores, las definiciones originales de Ross y Kerr²⁴⁰, Hofmann et al¹³¹ Mehmel¹⁹¹ son las que posibilitan una distinción clara de estos minerales. Churchman y Carr⁷⁵ señalan que no es clara la distinción de las dos formas de haloisita situadas en los extremos de la serie de hidratación, ya que los análisis revelan la posibilidad de existencia de todas las formas posibles de haloisita entre 0 y 2 moléculas de agua por celda unitaria $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Concuerdan con la nomenclatura propuesta por MacEwan¹⁷⁰ exceptuando el nombre de metahaloisita, es decir, el nombre de haloisita sería general, con un prefijo asociado para indicar el estado de hidratación del mineral. Tal sistema, con base en la existencia de una serie continua de estados de hidratación concuerda con el concepto de que la forma de haloisita completamente deshidratada es la única forma termodinámicamente estable de este mineral.

Aunque hay certidumbre de que realmente existen transiciones continuas entre el grado de hidratación y estructura de las haloisitas,

dentro de los términos de las estructuras convencionales son difíciles de establecer.

La metahaloisita no es un término completamente deshidratado, ya que frecuentemente tiene una proporción de agua que va de 2.2 a 2.3 en lugar de $2\text{H}_2\text{O}^*$. Esta agua de exceso se pierde, sin embargo, muy rápidamente a temperaturas tan bajas como $50\text{-}60^\circ\text{C}$ y en condiciones de vacío (Brindley⁴⁴). Considerando los estudios de equilibrio de Bates¹⁶ y los de Roy y Osborn²⁴⁴ que indican sólo dos formas estables, las haloisitas naturales con 2.2 a 2.3 moléculas de agua deben considerarse como formas metaestables muy persistentes.

Las dos moléculas de agua adicionales las pierde la haloisita hidratada con facilidad pasando a metahaloisita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Si se deshidrata la haloisita a una temperatura de $300\text{-}400^\circ\text{C}$ tiene un contenido de agua similar a la caolinita. Por eso, si se da a las haloisitas la fórmula general de $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot m(\text{H}_2\text{O})$, m variaría entre 0 y 2. Según el valor de m se tendría:

a. **Haloisita hidratada**

o haloisita $m = 1.5$ a 2.0

b. **Metahaloisita** $m = 0.25 - 0.75$

c. **Haloisita deshidratada** $m = 0$

Estados intermediarios en los cuales m varía entre 0.5 a 1.5 no fueron observados hasta ahora en haloisitas naturales.

MORFOLOGIA Y ESTRUCTURA DE LAS HALOISITAS. El espaciado basal de la forma deshidratada es alrededor de 7.2\AA , casi igual que el espaciado basal de la caolinita, mientras que el de la forma hidratada es de $10.1\text{\AA} - 10.2\text{\AA}$. La diferencia de espaciado entre ambas formas es alrededor de 2.9\AA lo que equivale al grosor de una capa de moléculas de agua. Este hecho llevó a Hendricks y Jefferson¹²⁵ a considerar que la forma hidratada consiste simplemente en capas de caolinita separadas por una capa monomolecular de agua, distribuida según un reticulado hexagonal, y unidas a los grupos OH de la hoja octaédrica y a la red de oxígenos de la hoja tetraédrica mediante enlaces de hidrógeno. En la Fig. 124 se muestra un esquema de la haloisita hidratada en proyección y en la Fig. 125 la disposición de la capa única de moléculas de agua entre las hojas estructurales límites de la haloisita.

(*) Se refiere, por supuesto, a la fórmula de la haloisita expresada en óxidos, con $2\text{H}_2\text{O}$. Si se refiriese a la fórmula $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$, entonces la proporción de agua de exceso de la metahaloisita sería 0.2 a 0.3 en lugar de H_2O .

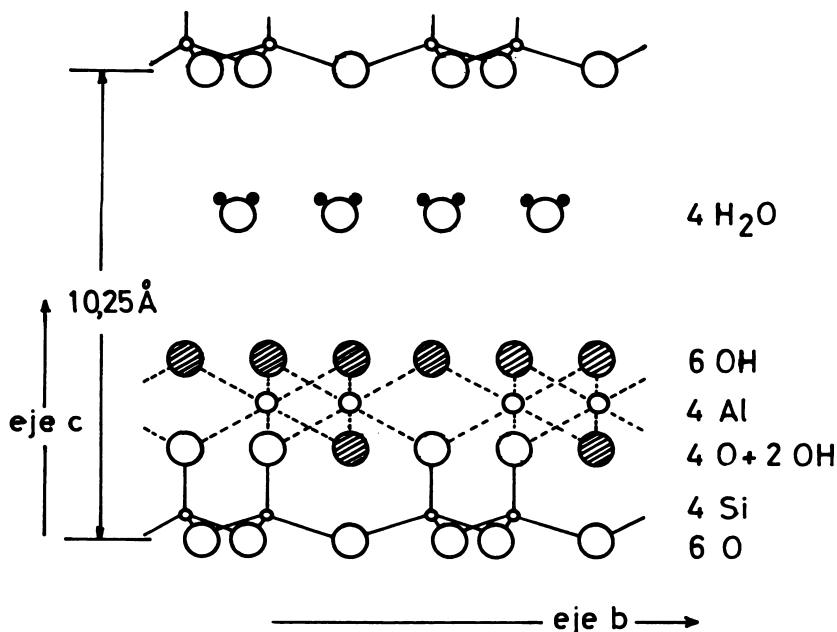


Fig. 124. Esquema de la haloisita hidratada, en proyección, sobre plano (100).

Estudios detallados de Brindley y Robinson³⁶ y Brindley⁴⁴ demostraron que a baja temperatura (60-75°) se produce sólo una deshidratación parcial de la haloisita hidratada y que para producir una deshidratación total, con colapso del espaciado 001 de 10.1 Å a 7.2 Å, se requiere una temperatura de alrededor de 400°C. Tales cambios, bajo vacío, son casi instantáneos. Manteniendo una temperatura de 60-75°C, o aún más baja por más tiempo, se desarrolla una forma parcialmente hidratada, persistente y estable. Esta forma tiene un espaciado basal variable entre 7.36 y 7.9 Å y corresponde a la deshidratación de 0.5 a 1.5 moléculas de agua. Esta haloisita parcialmente deshidratada, concuerda con una estructura de capas hidratadas y otras no hidratadas distribuidas al azar en el cristal. Hendricks y Jefferson¹²⁵ y Brindley y Robinson³⁶ llegaron a la conclusión de que las capas de agua, en la forma hidratada, se disponen a intervalos regulares entre las capas.

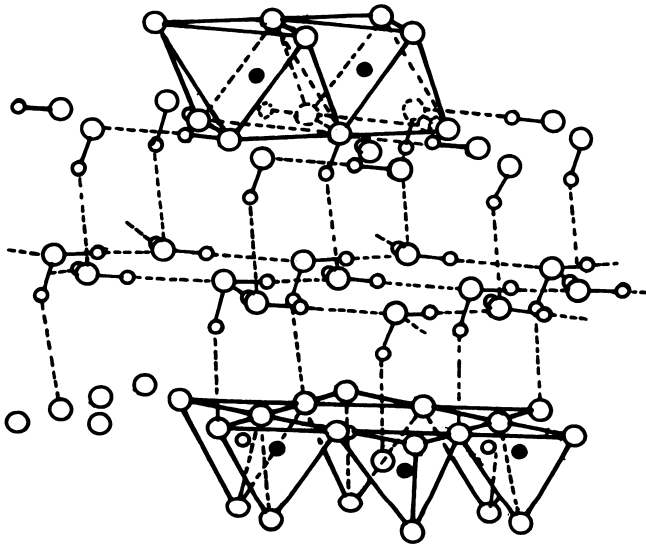


Fig. 125. Diagrama parcial de la estructura de la haloisita hidratada, mostrando la disposición de una capa única de moléculas de agua entre los planos de oxígenos e hidroxilos de capas 1:1 superpuestas (Según configuración sugerida por Hendricks y Jefferson^{1 2 5}).

La morfología de las haloisitas, así como las relaciones entre la morfología y estados de hidratación, son temas que estuvieron sometidos a controversias. El hecho de que la haloisita se deshidrata irreversiblemente, si bien en forma incompleta, a la temperatura ambiente y con humedad relativa bajo 100%, hace extremadamente difícil estudiar este material sin alteración (Diamond y Bloor^{8 0}).

Un aspecto de relevante importancia, la morfología de la haloisita, es estudiado desde hace aproximadamente 30 años, desde que Bates et al^{1 6} en 1950 demostraron, por microscopía electrónica, las formas tubulares de estos minerales. Posteriormente se comprobó que, aparte de la morfología tubular, la haloisita puede presentarse en forma laminar y esferoidal, formas todas que están estrechamente ligadas a problemas de orden estructural y procesos genéticos. Se verá con cierto detalle estos aspectos morfológicos.

Bates y colaboradores^{1 6} describieron la morfología de la metahaloisita como esencialmente tubular, con el eje c radial. Sugirieron que tal morfología de tubos era heredada de su antecesor, la haloisita hidratada. Posteriormente, Bates y Comer^{1 7} y Comer y Turley^{7 0} demostraron que la morfología de la haloisita hidratada también era

tubular. Para esto usaron técnicas de réplica y reemplazamiento del agua de entrecapas mediante la formación de complejos haloisita-glicerol. De este modo se evitaron los inconvenientes del alto vacío y del calentamiento por efectos del bombardeo electrónico sobre la muestra. La evidencia de la morfología tubular fue incontestable.

La relación longitud:ancho de los tubos varía entre 2:1 y 20:1 y el eje del tubo parece ser paralelo tanto al eje a como al b o a cualquier dirección intermedia al plano de las hojas.

Se sabe que existen diferencias de distancia del oxígeno asociado al silicio y del hidroxilo asociado al aluminio. La distancia Si-O es de 1.62Å y la distancia Al-O es de 1.77Å (Smith y Bailey²⁶⁴). Bates y colaboradores¹⁶ atribuyen la formación de los tubos en la haloisita a la diferencia de dimensiones del plano inferior de oxígenos de la hoja tetraédrica y el plano de hidroxilos de la hoja octaédrica. Estos autores asignan un valor de 5.14Å a la dimensión a del plano de oxígenos y 5.06Å a la dimensión b del plano de OH. La dimensión b tiene un valor de 8.93Å en el plano de oxígeno y 8.62Å en el plano de hidroxilos. En consecuencia, la hoja octaédrica de cada capa estructural 1:1 está distendida. En presencia de capas de agua situada entre las capas elementales, el plano de hidroxilos no es capaz de mantener su condición de mayor alargamiento y tiende a retornar a su dimensión de 8.62Å. Se desarrolla así una tensión entre la hoja de sílice y el plano de hidroxilos de la hoja gibbsítica, induciéndose un encurvamiento en toda la hoja, una especie de invaginación, de manera que el plano de (OH)₃ se sitúa en el interior y la hoja (Si₂O₃) en la periferia. El radio de curvatura puede calcularse, y se comprobó que corresponde a la mitad del diámetro de los tubos más pequeños encontrados. Un esquema de la estructura propuesta por Bates et al puede verse en la Fig. 126.

En la caolinita, la hoja tetraédrica se encuentra a una distancia de 2.80-2.99Å de la hoja de octaedros de la capa subyacente. Por eso los paquetes se mantienen planos, amarrados por los enlaces de hidrógeno que se crean entre ellas. En la haloisita esta distancia es doble, 5.74Å, lo cual permite la introducción de capas de agua que son las que determinan este encurvamiento.

Hay aspectos que no están suficientemente claros respecto a la morfología tubular de la haloisita, pese a que este es un hecho indudable ya que al microscopio electrónico las formas dominantes son tubulares lo cual implica necesariamente la existencia de tensiones a diferentes niveles en las capas estructurales caoliníticas. Aunque la argumentación de Bates y colaboradores¹⁶ es plausible, existen algunos antecedentes que limitan su comprensión. Por ejemplo, determinaciones de densidad en las formas hidratadas y deshidratadas de haloisita llevadas a cabo por Pundsack²²⁵ no son concordantes con la morfología tubular. Este autor considera que la forma hidratada debería consistir en láminas y no en tubos, y que la deshidratación de

las láminas, con extrusión de agua y distorsión es la que produce las formas tubulares al microscopio electrónico. Posiblemente estas conclusiones no son correctas.

Chukhrov y Zvyagin⁷² obtuvieron microfotografías de cristales de metahaloisita prismáticos, con secciones poligonales más bien que secciones circulares, e incluso algunas muestran bordes dentados, lo cual sugiere rotaciones o giros. Por otra parte, los estudios de Honjo, Kitamura y Mihama¹³³ en cristalitas individuales, sugieren que las láminas de caolinita podrían enrollarse en diferentes ejes para constituir tubos, como es el caso del caolín de Hong-Kong estudiado por ellos.

Dekeyser y Degueldre⁷³ describieron por microscopía electrónica un material en Les Eyzies, Francia, constituido por tubos, pero a los rayos X mostraba ser caolinita con alto grado de cristalinidad. En Brasil, Visconti, Nicot y Andrade²⁸⁸, describieron la morfología tubular de algunas caolinitas.

Bates¹⁸, en un completo estudio sobre la composición química de caolinitas y haloisitas, llegó a la conclusión de que la única diferencia significativa es que la haloisita contiene más agua que la caolinita y que este exceso es el que determina que la unión entre las capas 1:1 sea lo suficientemente débil como para impedir que se supere la desadaptación en la distancia *b* entre los planos de oxígeno e hidroxilo en las hojas tetraédricas y octaédricas, y ello implica la formación de tubos. En la caolinita, en cambio, de morfología laminar, la unión entre las capas estructurales debe ser lo suficientemente fuerte como para extender la hoja octaédrica, mantenerla extendida y adaptarla a la hoja de Si-O subyacente. Así se superaría la diferencia de tamaños y se originarían cristales laminares de tamaño limitado.

Radoslovich²²⁶ discrepa de las ideas de Bates y estima que el desajuste de dimensiones entre las hojas tetraédricas y octaédricas, como causal de encurvamiento, puede ser compensado por simples rotaciones de los tetraedros alrededor de las normales a las bases (reducción de la distancia *b* por contracción de la hoja tetraédrica), lo cual generaría una superficie de simetría ditrigonal más bien que una hexagonal. De este modo, no se produciría un desajuste entre las hojas tetraédricas y octaédricas de la capa 1:1. Si existiesen tensiones debidas a un desajuste, en la opinión de Radoslovich, éste tendría una importancia muy secundaria y no explicaría la morfología tubular. Una conclusión obvia es que la haloisita puede presentarse en forma no-tubular.

Varios trabajos de microscopía electrónica (Bates y Comer¹⁷, Beutelspacher y Van der Mare²², Dixon y McKee⁸²) permiten constatar que, en muchos casos, los extremos de los tubos de haloisita no concluyen en secciones circulares, como debiera suceder tratándose de verdaderos tubos, sino en secciones poligonales, pseudo-hexagona-

les, observaciones que se relacionan estrechamente con los trabajos efectuados por Chukhrov y Zvyagin⁷². Estos autores sostienen la opinión de que en la naturaleza las partículas de haloisita cristalizan como policristales de hábito prismático, consistentes en numerosas fajas o zonas, con un eje de elongación común, el cual coincide con el eje del prisma. Tales partículas poligonales no son completamente sólidas sino que tienen espacios entre zonas individuales que posibilitan una rápida deshidratación por calentamiento. El eje del cristal está usualmente cerca del eje cristalográfico *b*. Las caras del cristal prismático son paralelas a *a* o *b*; las caras externas se consideran como (001). Algunos de estos cristalitos muestran clivaje laminar.

Para Chukhrov y Zvyagin⁷² la formación de partículas tubulares huecas (observables, según este autor, sólo a partir de suspensiones), es un proceso secundario, asociado a la dispersión de la muestra y a condiciones experimentales de alto vacío y elevada temperatura; laminillas o zonas radiales que se separan de los policristalitos, son las que se hacen huecas. La estructura zonal característica de estos policristalitos, como a menudo se observa en sección transversal, favorece la liberación repetida de las envolturas zonales. Chukhrov y Zvyagin⁷² estiman que la presencia de moléculas de agua en la estructura no puede asociarse a ninguna propiedad particular de las capas de haloisita, por el simple hecho que no se encuentra agua en otras estructuras caoliníticas (caolinita, nacrita, dickita), las cuales constan, sin embargo, de capas similares. Por la misma razón, las moléculas de agua se pierden irreversiblemente cuando se calienta la haloisita. Sugieren que la presencia de agua en la haloisita debe asociarse a condiciones específicas de formación las cuales determinan también la naturaleza de los cristalitos. Para estos autores todas las características de la haloisita, tales como el agua en la estructura, la zonalidad radial en los cristales prismáticos y la estructura monoclinica característica en estado anhidro, no son factores independientes sino íntimamente conectados y consecuencia de las condiciones de formación.

La existencia de haloisita de morfología laminar es un hecho bien conocido y particularmente frecuente en suelos derivados de cenizas volcánicas. Kunze y Bradley¹⁶⁰ describieron la existencia de una haloisita laminar en el suelo Texas, Fort Bend Country (USA). Ese material mostró características químicas y físicas de la metahaloisita, exceptuando un pequeño exceso de agua. En suelos derivados de cenizas volcánicas antiguas de Chile (Haplohumults Fresia y Cudico, Prov. de Osorno), de edad Riss-Würm, en tanto los horizontes profundos predomina la haloisita tubular, los horizontes superficiales contienen arcillas constituidas casi exclusivamente por metahaloisita laminar (Besoin¹⁹). En arcillas de suelos volcánicos de Nueva Zelanda, Birrell y colaboradores²³ describieron haloisita de morfología laminar.

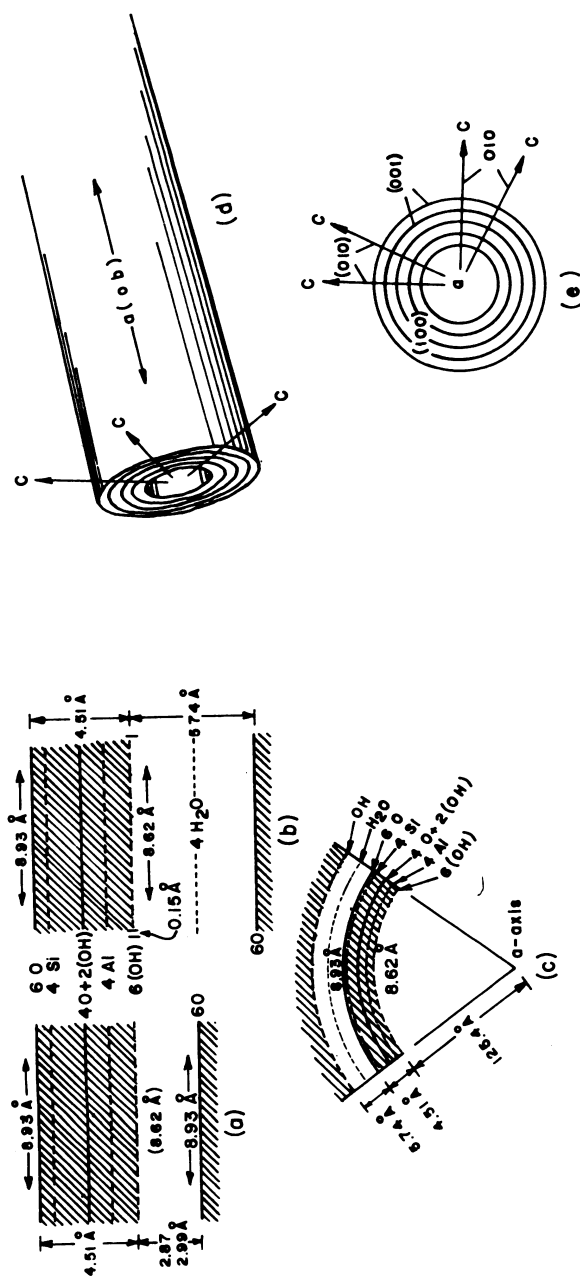


Fig. 126. Representación esquemática de la estructura de la caolinita y haloisita ($4\text{H}_2\text{O}$). En (a): distribución de las capas de caolinita. (b): distribución de las capas en la haloisita. (c): disposición de los planos atómicos y encurvamiento de la capa estructural de la haloisita. (d): Morfología sugerida para la estructura tubular de la haloisita, con una perspectiva del tubo, y (e): sección de un tubo mostrando los ejes cristalográficos y planos. (Según Bates, Hildebrand y Swineford¹⁶).

Formas de haloisita esferoidal fueron descritas en numerosas formaciones de suelos, especialmente aquellos formados por alteración de cenizas volcánicas y pomez, como lo indican las observaciones de Sudo²⁷², Askenasy et al⁶, Sieffermann²⁶⁴, Dixon y McKee⁸², Wada y Harward²⁹³, Wada Akoi y K. Wada²⁹⁴, etc.

Askenasy et al⁶ examinaron la estructura interna de partículas de haloisita esferoidal de un suelo proveniente de rocas volcánicas de edad cuaternaria en Alotenango, Guatemala, mediante microscopio electrónico combinado con técnicas de disolución selectiva con NaOH. Observaron que los esférulos de haloisita estaban constituidos por una serie de capas groseramente concéntricas, a veces con separación de entrecapas en torno al núcleo, de naturaleza amorfa, un hecho que sugería que las partículas provenían de la formación alterada de alofán y haloisita. Por su parte, Sieffermann²⁶⁴, en su exhaustivo estudio sobre los suelos de cenizas volcánicas de Moungo, Camerum, encontró numerosas manifestaciones de haloisita esferoidal o glomerular, según su nominación. Considera que esta morfología se relaciona directamente a la herencia a partir de alofán, ya que en todos los perfiles estudiados, hay disminución de la proporción de alofán en los horizontes superiores y aumento de la haloisita glomerular en profundidad. Sudo también consideró, a partir del análisis de las fotografías electrónicas, que la haloisita esferoidal se relaciona estrechamente a las partículas de alofán, llegando incluso a referirse a partículas "alofano-haloisíticas". Concibe la aglomeración de pequeñas partículas alofánicas en partículas esféricas más grandes y la posterior cristalización hacia haloisita.

Dixon y McKee⁸² estudiaron la morfología interna y externa de partículas de haloisita tubular y esferoidal, la primera de Wagon Wheel, Colorado y la segunda de Redwood County, Minnesota (USA), mediante microscopía electrónica de transmisión, a través de réplicas de carbón-platino-paladio, secciones finas de arcilla en resina epoxy o directamente sobre soportes de carbono. Ambas haloisitas deshidratadas están constituidas por paquetes muy finos, a veces de 5 capas, las cuales revelan, en corte seccional, una configuración interior enrrolladas. Comparada con la forma tubular, observaron que las esferas de haloisita tenían un apilamiento de capas más irregular y discontinuo y que la cavidad en el centro de la esfera era más grande que la cavidad de los tubos. Una observación interesante era que las formas esferoidales se caracterizaban por tener láminas tangenciales externas con un diseño hexagonal que sugería caolinita.

Wada y Harward²⁹² en su estudio sobre los constituyentes amorfos de las arcillas de suelos, presentaron fotografías electrónicas de alta resolución de partículas de haloisita esferoidal, proveniente de un suelo de cenizas volcánicas de Japón. En estas esferas, desarrollos de órdenes de rango largo siguiendo el eje c y dentro del plano ab están evidenciadas por la presencia de separaciones de 7 o 4.4Å,

según la orientación, en la imagen de la red, lo cual indica un apilamiento concéntrico de capas unitarias de caolín, al menos en su envoltura más externa. Un trabajo reciente de Shin-Ichiro Wada et al²⁹⁴ sobre haloisita esferoidal proveniente de pomez alteradas de Choyo y Togeyama (Japón) se llevó a cabo usando microscopía electrónica de elevada resolución (JEM de 1 000 kV) y tratamientos con acetato de potasio para aflojar la estructura. Los resultados indican que las partículas de esta haloisita consisten en una superposición concéntrica de capas unitarias de caolín intercaladas con capa monomolecular de agua. Aunque no se localizó ninguna cantidad apreciable de alofán, algunos defectos estructurales, intermediarios entre alofán y haloisita, se encuentran probablemente en las partículas esféricas. Los autores señalan que la discontinuidad en el apilamiento de las capas unitarias de caolín en el plano ab así como también a lo largo del eje c, y la presencia de una cavidad en el centro, son consecuencia, probablemente, de un límite impuesto a la curvatura de las capas unitarias de caolín. Las observaciones anteriores junto a la gran variación en el tamaño de las partículas, sugiere a los autores un crecimiento, capa a capa, hacia afuera, de las partículas esféricas y semiesféricas el cual se inicia posiblemente a partir de la formación de una capa única de caolín.

Las transiciones morfológicas, así como las transiciones en el contenido de humedad referidos estrechamente, a energías y, consecuentemente, a problemas de orden-desorden (Hughes y Foster¹³⁵), su directa relación genética con los alofanos de suelos y su relación estructural con las caolinitas a través de términos de enlace como los **fire-clay**, llevan a suponer que las haloisitas podrían ser un estado de cristalización inicial de los caolines, al menos en algunos suelos de cenizas volcánicas.

Chukhrov y Zvyagin⁷² mostraron evidencias de que las haloisitas pueden existir en muchos estados desordenados, hecho que también se aplica a las caolinitas (Brindley y colaboradores³⁴).

Entre la caolinita y la haloisita parecen existir algunas transiciones indudables. Engelhard y Goldschmidt⁸⁶ describieron un caolín, pobremente cristalizado, intermediario de estos minerales. Desde el punto de vista de orden-desorden, el desorden se incrementa desde la caolinita hacia la metahaloisita y haloisita, con desplazamientos desordenados en las direcciones a y b hasta llegar al alofán, que representa el desorden extremo. Sin embargo, hay razones para creer que la formación de la caolinita a partir de la haloisita implica, probablemente, procesos de disolución y recristalización más bien que un proceso simple de reordenamiento e incremento del orden en la estructura, por reacción en estado sólido. La transformación de haloisita a caolinita, basado en el estudio de asociaciones minerales, fue concebida como posible durante largo tiempo, y una transformación de esta naturaleza fue propuesta por Kittrick¹⁵⁴ a partir de datos de

solubilidad. Se trata, evidentemente, de un problema muy complejo e interesante sobre el cual se adelantaron algunas hipótesis especulativas. Mayores antecedentes se dan en el Capítulo 5 (Minerales no cristalinos y paracristalinos del suelo) y Capítulo 7 (Principios de meteorización de las rocas y minerales de silicatos).

De Souza Santos et al²⁶⁶ describieron una haloisita fibrosa-tubular en Piedade, São Pablo (Brasil) con un elevado grado de orden estructural, siendo el eje b el eje de la fibra. Estos mismos autores describieron también una haloisita laminar, llegando a la conclusión de que no había relación entre la morfología, el grado de orden estructural y las propiedades de hinchamiento y contracción de estos minerales.

CARACTERISTICAS DE LAS HALOISITAS

Generalmente las haloisitas geológicas se presentan constituyendo masas blancas, a veces teñidas de marrón o amarillo, con fractura concoidal característica, dureza 1 a 2 y densidad alrededor de 2.2 g/ml (haloisita) y 2.6 g/ml (metahaloisita).

QUIMICAS Y FISICO-QUIMICAS. Las haloisitas tienen una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ teórica similar a la caolinita, con un contenido de agua más elevado. Los análisis muestran una composición química más variable que la de la caolinita debido muchas veces, a la presencia de impurezas. La composición química de algunas haloisitas se muestra en el Cuadro 44.

Se conocen numerosas referencias a haloisitas ricas en hierro. Kunze y Bradley¹⁵⁰, por ejemplo, encontraron contenidos de 8.25% de Fe_2O_3 en una haloisita del suelo Katy, Texas (USA), la arcilla contenía, además, 1.01% de MgO , 1.52% de CaO , 0.88% de TiO_2 , 42.79% de SiO_2 , 29.28% Al_2O_3 y 16,63% de H_2O . Otros análisis muestran contenidos fluctuantes de Fe_2O_3 entre 8 y 24% (Weaver y Pollard³⁰¹) especialmente en especímenes rusos. Los autores rusos frecuentemente las denominan ferrihaloisitas.

Chukhrov y colaboradores⁷⁴ informaron de la existencia de haloisitas cúpricas, asociadas estrechamente a crisocolas. Estas haloisitas se caracterizan por su fragilidad, dureza 3 y color azul; no forman masas plásticas con agua pero se adhieren a la lengua. Son isotrópicas o muestran pequeña birrefringencia; el índice de refracción es 1.566 algo más elevado que las haloisitas normales. Chukhrov et al⁷⁴ consideran que con contenidos inferiores a 5% de CuO , el Cu substituye el Al en la estructura de la haloisita, pero que a medida que el Cu se incrementa, aparecen fragmentos de crisocola, la cual forman intercrecimientos epitáxicos repetidos con la haloisita. Si la concentración de Cu se incrementa más aún, la crisocola se desarrolla independientemente.

CUADRO No. 44. Composición química de las haloisitas.

	(1)	(2)	(3)
SiO ₂	44.51	44.35	44.3
Al ₂ O ₃	39.90	40.35	39.1
Fe ₂ O ₃	0.21	0.21	0.4
TiO ₂			
MnO			
MgO	0.05	0.04	
CaO			
K ₂ O			
Na ₂ O			0.1
H ₂ O ⁻			4.0
H ₂ O ⁺	15.44	15.54	13.4

- (1) Haloisita hidratada, calentada a 110°C, Anamosa, Iowa (USA) (Según Alexander, Faust y Hendricks³).
- (2) Haloisita hidratada, calentada a 110°C, Eureka, Utah (USA) (Según Alexander, Faust y Hendricks³).
- (3) Haloisita de Bedford. Ind. (USA) (Según Loughnan¹⁶⁵).

La capacidad de intercambio de cationes (CIC) en la metahaloisita, alcanza a un valor entre 8 a 15 meq/100g, en tanto que en la haloisita hidratada este varía de 10-50. Garrett y Walker¹⁰⁶ comprobaron que los cationes de cambio se localizan en la superficie externa de los cristales y no entre las capas de haloisita. Si bien parte de esta capacidad es permanente y debida a reemplazamientos isomórficos, por ejemplo, Si por Al en la hoja tetraédrica, gran parte es dependiente del pH y radica en las uniones Si-O-Al en los bordes laterales de los cristales, sobre los cuales operan los fenómenos de protonación-desprotonación (ver Fig. 110) señalados por Schofield y Samson²⁵¹ en la caolinita. Es posible que también concurren reemplazamientos de H en los grupos OH expuestos. La haloisita y caolinita tienen la hoja de hidroxilos en un lado del plano de clivaje basal la cual es una fuente potencial de posiciones de intercambio. Por otra parte, los trabajos de Fripiat^{102,103} indican que los OH unidos al silicio son térmicamente más estables que los unidos al aluminio. Consideran de que las partículas caolínicas poseen un recubrimiento, de naturaleza de gel, que incluye aluminio tetraédrico, el cual podría explicar la capacidad de cambio de estos minerales.

DIFRACCION DE RAYOS X. Los diagramas de rayos X de la haloisita y metahaloisita puede verse en la Fig. 127 y los datos de

difracción en los Cuadros 45 y 46. Características de la haloisita hidratada es la línea alrededor de 10.1\AA (001) y la fuerte reflexión (003) a 3.40\AA , además de la reflexión (060) a 1.48\AA . La metahaloisita exhibe la reflexión (001) a 7.4\AA y la (002) a 3.50\AA , las cuales la diferencian de la haloisita hidratada; las otras reflexiones son semejantes. Sin embargo, no siempre es fácil establecer una distinción entre metahaloisita y caolinita, especialmente en arcillas de suelos. La coincidencia de líneas y la variación en el grado de cristalinidad puede hacer muy difícil esta distinción. Buen resultado dio el tratamiento con acetato de potasio (**Intersalation**) de caolinitas según la técnica de Wada²⁹⁷. Este autor logra producir un complejo con espaciado (001) a 14\AA , moliendo caolinita, metahaloisita o haloisita con acetato de potasio. Lavadas y secadas las muestras, el espaciado se contrae nuevamente en la caolinita y permanece a 10\AA en la haloisita y metahaloisita. El hecho de que estos últimos minerales den respuestas similares al tratamiento de intersalinación es una confirmación del concepto de que la haloisita es progenitora de la metahaloisita en la naturaleza, según Miller y Keller¹⁹⁸.

CUADRO No. 45. Datos de difracción de rayos X para la haloisita hidratada ($4\text{H}_2\text{O}$), diagrama de polvo al azar. (Según Mehmel¹⁹⁷).

d (Å)	I	Indices	d (Å)	I	Indices
10.1	10	001	2.23	3	04
4.46	8	02	1.67	3	24
3.40	5	003	1.48	5	06
2.56	5	20	1.28	1	40
2.37	3	?	1.23	1	42

ESPECTROS DE ABSORCION INFRARROJA. Los espectros IR de la haloisita y la metahaloisita (Fig. 128) son muy semejantes entre sí, aunque presentan ligeras diferencias. Por ejemplo, en la región de altas frecuencias, la banda a 3696 cm^{-1} y a 3630 cm^{-1} de la metahaloisita tienen, generalmente, el mismo porcentaje de transmisión; en cambio en la haloisita la banda a 3696 cm^{-1} es más corta que aquellas a 3630 cm^{-1} . Ésto, por supuesto, no es rigurosamente exacto, pero sí frecuente en las haloisitas de suelos. Comparado con el espectro de las caolinitas, el de las haloisitas es más difuso, hecho que concuerda con la estructura más desordenada de las haloisitas. La intensidad relativa de las bandas es también distinta. Dentro de las haloisitas mismas, se encuentran algunas diferencias acentuadas (Chukhrov y Zvyagin⁷²).

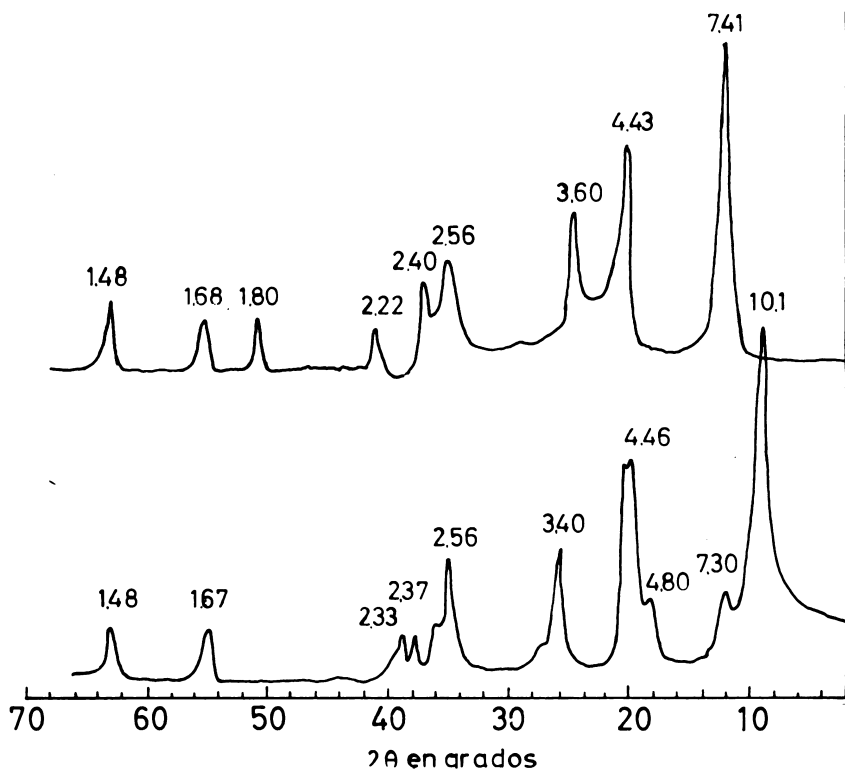


Fig. 127. Diagramas de difracción de rayos X de (A): haloisita hidratada (de Maaza, Marruecos), ligeramente contaminada con montmorillonita y gibbsita y, (B): metahaloisita (de Bedford, Indiana, USA). Radiación $K\alpha$ -Cu. Diagramas de polvo no-orientados.

CUADRO No. 46. Datos de difracción de rayos X, para la metahaloisita ($2\text{H}_2\text{O}$), diagrama de polvo al azar. (Según Brindley⁴⁴).

d (1)	I	d (Calc.)	Indices	d (2)	d (3)
7.41	6	7.21	001	7.70	7.56
4.432	10	4.460	02	4.43	4.43
3.603	4	3.007	002	3.585	3.67
2.562	4	2.575	20	2.564	2.56
2.493	?				
2.405	1	2.405	003	2.408	
2.340	?				2.36
2.222	$\frac{1}{2}$	2.229	04	2.222	2.23
1.805	$\frac{1}{2}$ *	1.803	004		
1.680	2	1.685	24	1.681	1.681
1.484	5	1.487	06	1.484	1.484
1.283	$1\frac{1}{2}$	1.287	40	1.283	1.285
1.233	$1\frac{1}{2}$	1.236	42	1.233	1.234
1.203	$\frac{1}{2}$ *	1.202	006		
1.110	$\frac{1}{2}$	1.114	08		1.107
1.023	$\frac{1}{2}$	1.023	28		1.023
0.970	$\frac{1}{2}$	0.973	46		0.970
					0.960
0.858	$\frac{1}{2}$	0.859	60		0.857
0.842	$\frac{1}{2}$	0.843	2.10		0.840

(1): Lawrence County, Missouri (Brindley y Robinson⁴⁵, (2): Simla, India (Brindley y Robinson³⁶, (3): Hungría (MacEwan¹⁷²). d(Calc): basadas sobre $a = 5.15\text{Å}$; $b = 8.92\text{Å}$; $d_{001} = 7.21\text{Å}$. = observada después de tratamiento a 300°C .

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL. En la Fig. 129 pueden verse los termogramas correspondientes a la haloisita hidratada y metahaloisita.

La haloisita hidratada presenta tres fenómenos térmicos: una reacción endotérmica pronunciada, máxima alrededor de 140°C , debida a la deshidratación por pérdida de la capa de moléculas de agua situada entre las capas estructurales; otra reacción endotérmica muy pronunciada, asimétrica, máxima a $555\text{-}560^\circ\text{C}$ que alcanza un tamaño similar a la primera reacción, determinada por la deshidroxilación de la red, y una reacción exotérmica, máxima alrededor de 940°C . La reacción de deshidroxilación es asimétrica por descenso lento y retorno rápido a la línea base.

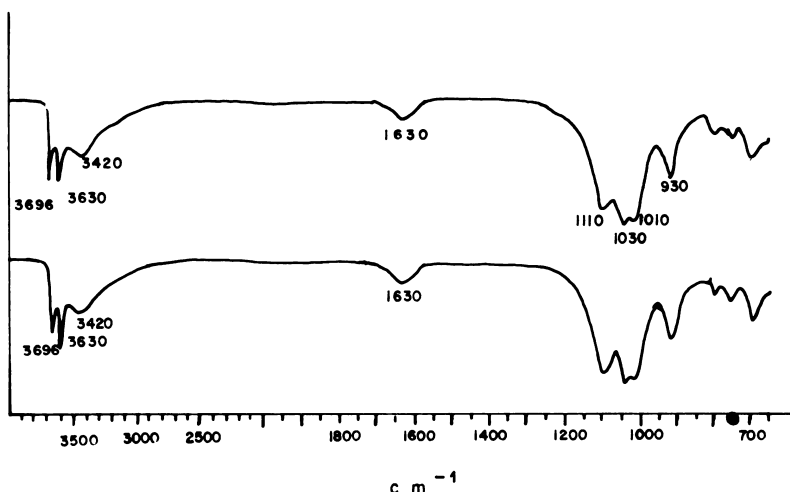


Fig. 128. Espectros de absorción infrarroja de (a): metahalosita (2H₂O) (Bedford, Indiana, USA), (b): haloisita hidratada (4H₂O) (Maaza, Melilla, Marruecos). Celda de absorción de KBr, con una relación sal:muestra de 300:1.5.

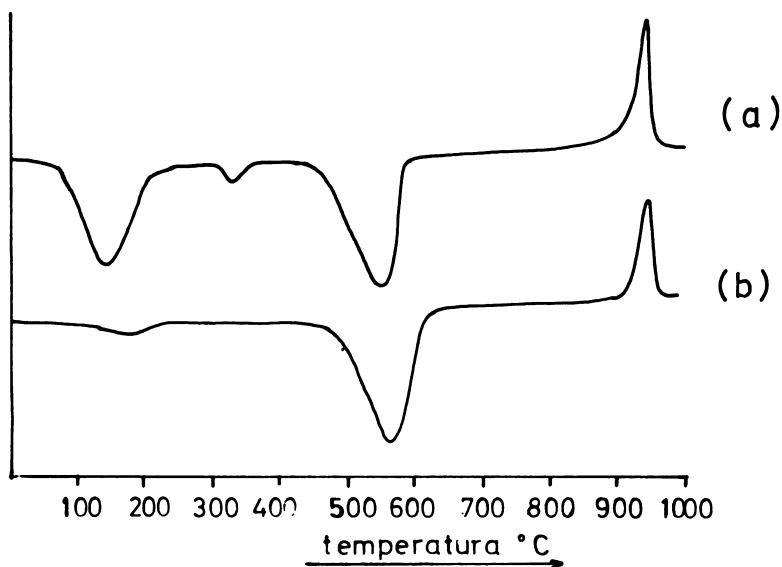


Fig. 129. Diagramas de análisis térmico diferencial de (a): haloisita hidratada (4H₂O) (Maaza, Melilla, Marruecos), (b): metahalosita (2H₂O) (Bedford, Indiana, USA). Pares termoelectrónicos de Pt-Pt/Rh, velocidad de calentamiento 10°C/min. sensibilidad 0.5 mV.

La metahaloisita exhibe una fuerte reacción de deshidroxilación también asimétrica, pero con un máximo alrededor de 570°C y la reacción endotérmica es máxima alrededor de 960-965°C. La reacción de deshidratación es muy poco desarrollada, como corresponde a una especie con un contenido mínimo de agua. Se considera que la asimetría del pico de deshidroxilación podría originarse en hidroxilos unidos débilmente a la estructura. Chukhrov y Zvyagin^{7,2} sugieren que estos grupos OH podrían provenir de moléculas de agua residuales de las entrecapas.

MINERALES 1:1 TRIOCTAEDRICOS O SERPENTINAS

Estos minerales se originan al reemplazar 2 Al por 3 Mg o 3 Fe²⁺ en la hoja octaédrica de la estructura de la caolinita. Suelen distinguirse dos grupos: las **septecloritas*** incluyendo minerales como la chamosita, amesita, greenalita, cronstedita y las **serpentin**as, con minerales como el crisotilo, lizardita antigorita. Sin embargo, es más frecuente su nominación colectiva de serpentinas. Su fórmula general es $X_2^+(Si_4O_{10})(OH)_8$, siendo X²⁺ hierro ferroso, magnesio u otros cationes. El Si puede ser parcialmente substituido por Al. El nombre de septecloritas, introducido por Nelson y Roy^{2,12} para exaltar las relaciones que estos minerales tienen con las cloritas, y aunque es un buen nombre no tuvo mucha aceptación, pese a lo cual se usará en esta obra.

Las septecloritas se caracterizan por tener una sucesión de capas estructurales semejantes a las serpentinas propiamente tales, con $d_{001} = 7\text{Å}$. Se relacionan químicamente a las cloritas, pero estructuralmente están muy distanciadas, ya que mientras las septecloritas constan de un elemento de estructura de dos hojas, ya que son minerales 1:1, las cloritas tienen un elemento estructural de 4 hojas, ya que son 2:1:1 (tetraédrica-octaédrica, tetraédrica, octaédrica). Como en las kanditas y serpentinas, las capas pueden apilarse de acuerdo a varias distribuciones, conduciendo a diferentes celdas unitarias.

Muchas de las septecloritas se consideraron como cloritas o variedades de clorita. Generalmente se encuentran en forma de agregados, asociados a otros minerales de arcilla, óxidos de hierro, en depósitos de lateritas y otros. No tienen importancia como minerales de suelos y los parámetros de su celda unitaria y algunas de sus características químicas pueden verse en el Cuadro 42.

Las serpentinas constituyen un grupo importante de minerales 1:1 trioctaédricos, aunque su incidencia en suelos es restringida. Están representados por el crisotilo, la lizardita, y la antigorita. Su fórmula colectiva es $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$.

(*) Septecloritas: proviene de **septe**, que indica el valor del espaciado 001 de 7Å y **clorita**, para indicar que se trata de un mineral de 7Å relacionado a las cloritas.

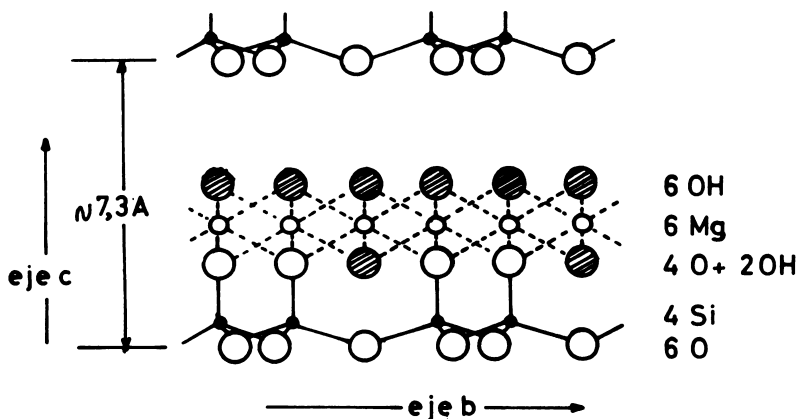


Fig. 130. Estructura, en proyección, (100) de una serpentina.

La estructura básica consiste en una red pseudo-hexagonal de tetraedros de SiO_4 , unida a una hoja de brucita, un lado de la cual tiene dos, de cada tres hidroxilos, reemplazados por oxígenos apicales de los tetraedros. El hecho de que en los minerales serpentínicos todas las posiciones octaédricas posibles se encuentran llenas, elimina en ellos una de las fuentes de distorsión estructural de los caolines. Brindley⁴⁴ considera que el acortamiento de la distancia O-O en grupos octaédricos compartidos, no distorsiona la simetría hexagonal de la hoja octaédrica de la serpentina, en contraste con la acentuada deformación que ocurre en los minerales caoliníticos. Puesto que los cationes octaédricos son divalentes, a cada catión adyacente entregan sólo $1/3$ de su valencia; por eso, los oxígenos apicales de los tetraedros de sílice, dirigidos todos hacia arriba, deben unirse a tres cationes para satisfacer su valencia, estando la otra valencia del oxígeno satisfecha por el silicio. Por su parte cada grupo OH, sea que pertenezca al plano común de oxígeno-hidroxilos (bajo el elemento divalente) o al plano compacto de hidroxilos (sobre el elemento divalente), se encuentran unidos a tres cationes divalentes, como se observa en la Fig. 130.

Apilamientos desordenados de las capas, que conducen a polimorfos adicionales, se producen en estos minerales. Deer y colaboradores⁷⁷ señalan tres caminos por los cuales se logra el apareamiento de las capas estructurales: a. sustitución de Si por iones grandes, en hojas tetraédricas o de iones Mg por iones más pequeños en hoja octaédrica, b. distorsión de la hoja octaédrica ideal y c. curvatura de la capa compuesta, con su componente tetraédrico en el interior de la

cavidad. El crisotilo, como se observa al microscopio electrónico, adopta la forma de tubos cilíndricos huecos. La lizardita es laminar. El crisotilo constituye el componente principal de los amiantos.

Muchos minerales serpentínicos provienen de la alteración de rocas ultrabásicas y se forman en condiciones hidrotermales o por alteración del olivino, piroxenos o anfíboles. Se les encuentra tanto en rocas ígneas como metamórficas. Existen algunas especies de serpentinas niquélicas, como la garnieritas y otras cobálticas, como aquella descrita por Feitknecht y Berger⁹⁰.

Los minerales 1:1 trioctaédricos son poco frecuentes en los suelos y no se consideran dentro de los minerales de arcilla con significación edafológica. Sin embargo, se conoce varios ejemplos de su presencia en suelos. Arimura y Kanno⁵ describieron dos suelos Pardo Forestales (suelos Akamatsu y Sasaguri) en Kyushu (Japón) derivados de serpentina — antigorita — bajo condiciones de clima subtropical. Eswaran y Sys⁸⁸, en un oxisol derivado de rocas ultrabásicas en Sabah (Borneo), en condiciones de clima tropical húmedo, encontraron entre el horizonte B₃ (600 cm prof.) y el horizonte CR (700 cm prof.), una asociación mineralógica formada por talco, antigorita, nontronita, clorita y algo de goethita. Hay antecedentes de que en suelos derivados de serpentinas en el norte de Hokkaido las arcillas constituyen una asociación de antigorita, lizardita y crisotilo.

Rimsaite²³⁵ estudió la génesis de la clorita, vermiculita, serpentina, talco y óxidos secundarios en rocas ultrabásicas asociadas a depósitos de níquel y otros minerales, en Canadá. Encuentra que el olivino se altera a serpentina por pérdidas de Mg y Fe, mientras que la flogopita, un mineral de cristalización temprana en las rocas ultrabásicas, se altera a vermiculita y clorita por pérdida de álcalis, titanio y, usualmente, aluminio. En las rocas examinadas se forma talco a partir de serpentinas y vermiculita por deshidratación. La clorita también cristaliza a partir de las serpentinas durante el metamorfismo de baja intensidad. Los iones liberados de los minerales primarios cristalizan en los mismos minerales y rocas parentales o se sacan por soluciones acuosas y redepositados constituyendo depósitos de Mg, Fe o Ni.

En la Fig. 131 se presenta el diagrama de rayos X de una serpentina constituida esencialmente por antigorita. En el Cuadro 47 se presentan algunas características químicas y cristalográficas de estos minerales.

Trabajos recientes sobre el politipismo de los filosilicatos 1:1 trioctaédricos fueron presentados por Bailey⁸ quien calculó la existencia de 12 politipos (más cuatro enantiomorfos) con periodicidades entre 1 y 6 capas.

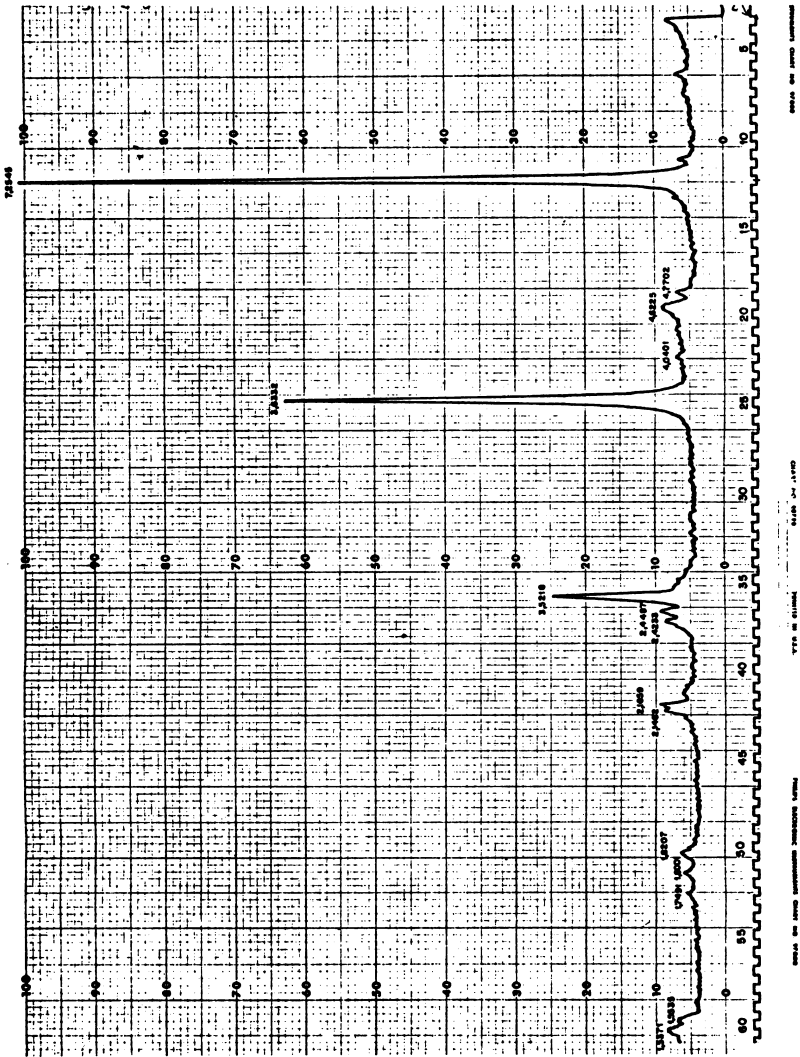


Fig. 131. Diagrama de difracción de rayos X de la serpentina antigorita, proveniente de un yacimiento de Llancacura, Cordillera Pelada, Valdivia, Chile. Radiación K α -Cu. Preparación: polvo al azar.

CUADRO No. 47. Características químicas y cristalográficas de las septecloritas y serpentinas (basado en datos de Brindley^{4,4}).

Minerales	Cationes por celda unitaria		Carga iónica neta	Grosor de las capas \AA	Parámetro de las capas			
	Tetraédricos	Octaédricos			Oxígeno e hidroxilos	a \AA	b \AA	c \AA
Caolinita y variedades polimórficas	Si ₂	Al ₂	0	7.15	5.15	8.95	7.37	
Serpentinas	Si ₂	Mg ₃		7.28/ 7.31				
Crisotilo (1)	Si ₂	Mg ₃			5.34	9.20	14.6	93° 16'
Crisotilo (2)	Si ₂	Mg ₃			5.34	9.20	14.6	90°
Lizardita (3)	Si ₂	Mg ₃			5.31	9.20	7.31	90°
Serpentina orto de 6 capas	Si ₂	Mg ₃			5.32	9.22	43.60	90°
Antigoritas	Si ₂	Mg ₃			43.48	9.26	7.28	91.6°
Septecloritas								
Greenalita	Si ₂	(Fe _{2,2} ²⁺ Fe _{0,5} ³⁺)	0	7.20	5.55	9.61	7.20	90°
Chamosita (ferrosa) (4)	(Si _{1,4} Al _{0,5})	(Fe ²⁺ Mg) ₂ (Fe ³⁺ Al) _{0,7}	1.4	7.11	5.41	9.38	(7.11)	90°
Cronstedtita	(Si,Al)	(Fe ²⁺ Fe ³⁺)	2.0	7.09	5.49	9.51	21.29	90°
Amesita	(Si,Al)	(Mg ₃ .Al)	2.0	7.02	5.31	9.19	14.01	90°

(1) = clino-crisotilo

(2) = orto-crisotilo

(3) = orto-serpentina de una capa

(4) = berthierina

GRUPO DE LAS ESMECTITAS O MONTMORILONITAS

El nombre de montmorilonita proviene de que el material original fue descrito en la localidad de Montmorillon, Vienne, Francia, por Damour y Salvétat en 1847 (Caillère y Hénin⁶³). El mineral original tenía una composición parecida a la pirofilita, pero se diferenciaba en el contenido de agua. La fórmula base para el grupo es $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$. Variaciones químicas, dentro de una estructura esencialmente similar, diferencian un grupo de minerales que conservan una serie de propiedades comunes conocido como grupo de las esmectitas o montmorilonitas. Este grupo incluye especies dioctaédricas como la montmorilonita, la nontronita, la beidelita y trioctaédricas como la sauconita, la saponita y la hectorita.

Frecuentemente las partículas de estos minerales son de tamaño muy pequeño (100-200Å) y hasta ahora fue casi imposible obtener datos de difracción de rayos X en un cristal único. Sin embargo, estudios de difracción de electrones en áreas seleccionadas permitieron su estudio en cristales únicos con diámetros máximos de alrededor de 1000Å (Mering y Oberlin¹⁹⁵), con lo cual se precisó los parámetros de las celdas unitarias.

Se puede considerar que mientras las especies triotaédricas se basan en la estructura del talco, las esmectitas dioctaédricas se basan en la estructura de la pirofilita.

Las esmectitas son minerales expansibles. La admisión de moléculas polares entre las capas, determina una expansión en la dirección del eje c, que es función del tamaño de la molécula introducida. En el caso del agua, el catión de saturación influye fuertemente las propiedades expansibles, hecho que ya se detectó luego de la aplicación de la difracción de rayos X por Hofmann et al¹³¹, en 1933.

A diferencia de la pirofilita y el talco, las unidades de esmectita no son neutras. Existe una deficiencia de carga positiva (o exceso de carga negativa) por sustitución parcial de iones Al por cationes divalentes en posición octaédrica o sustitución parcial de iones Si por Al en posición tetraédrica. Este déficit de carga es la base de la elevada capacidad de intercambio de cationes de las esmectitas que fluctúa entre 80-150 meq/100g, en la montmorilonita y entre 120-220 meq/100g en la vermiculita.

Las esmectitas son importantes minerales de suelos, exceptuando la saponita y hectorita que son constituyentes raros. Se encuentran también en depósitos sedimentarios, metamórficos y de origen hidrotermal.

La descripción de las especies de esmectitas se basa en la estructura y composición de la capa elemental. Cada capa es semejante a un cristal biperiódico. Los dos períodos, a y b son ortogonales y la relación $b/a = 3$ casi siempre ocurre. La celda unitaria de las esmectitas es, por eso, siempre orto hexagonal (Mering¹⁹⁷).

MONTMORILONITA

ESTRUCTURA. La estructura de la montmorilonita la determinó un grupo de investigadores alemanes, Hofmann, Endell y Wilm¹³¹, quienes describieron el modelo que, con ligeras modificaciones (Marshall¹⁸⁷, Maegdefrau y Hofmann¹⁶⁸, Hendricks¹²⁶), se acepta universalmente. Un esquema estructural de este modelo puede verse en las Figs. 132 y 133 en las que se observa dos hojas de tetraedros de sílice, cuyos oxígenos apicales apuntan hacia la misma dirección y encierran una hoja octaédrica de aluminio. Las hojas tetraédrica y octaédrica se combinan de forma que las puntas de los tetraedros de cada hoja de sílice y los dos planos de OH de la hoja octaédrica forman planos comunes. Obsérvese que los átomos comunes a ambas hojas tetraédrica y octaédrica son oxígenos. Sin embargo, tal modelo es eléctricamente neutro y no explica satisfactoriamente ni el hinchamiento en presencia de agua ni la capacidad de cambio de cationes. El modelo en proyección de la estructura de Hofmann, Endell y Wilm¹³¹ se muestra en la Fig. 132 y un modelo en perspectiva en la Fig. 133.

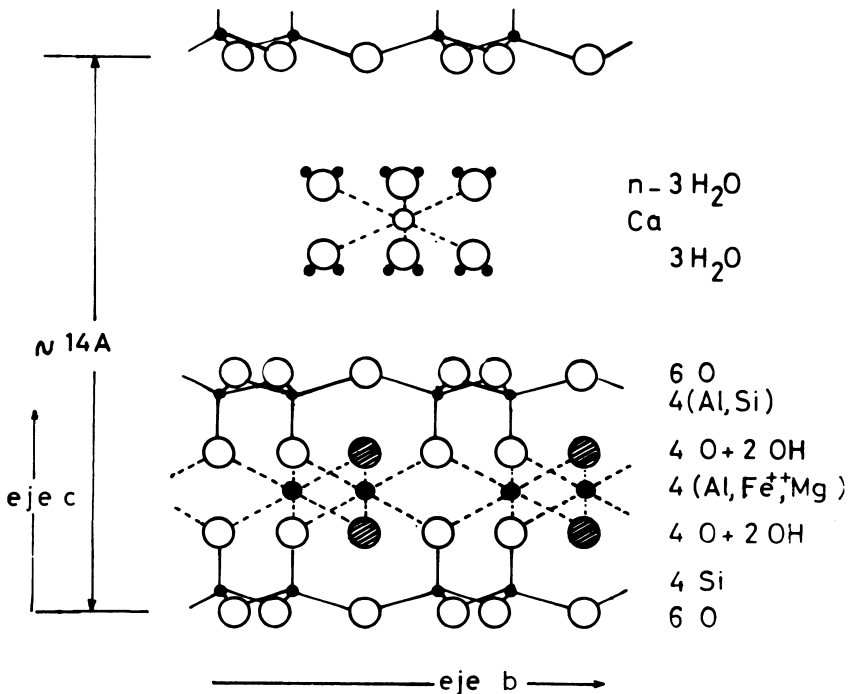


Fig. 132. Esquema de la estructura de la montmorilonita, vista a lo largo del eje a, basada en el modelo de Hofmann, Endell y Wilm¹³¹.

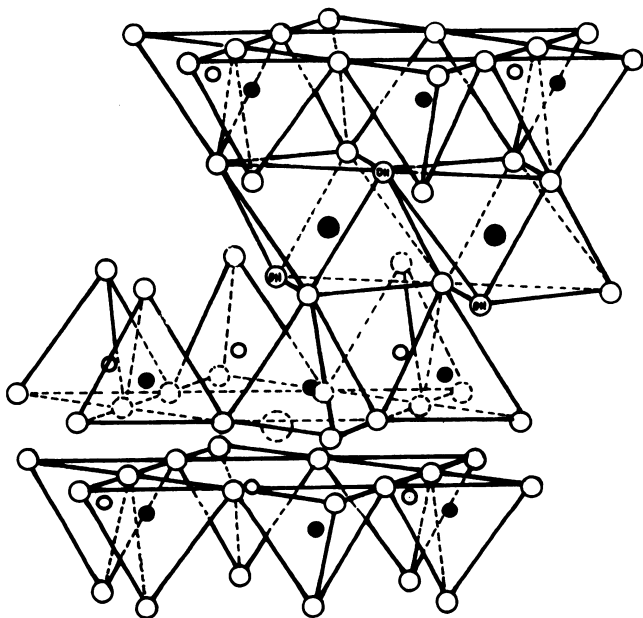


Fig. 133. Modelo en perspectiva de la estructura de la montmorilona de acuerdo al modelo sugerido por Hofmann, Endell y Wilm¹³¹ con modificaciones de Maegdefrau y Hofmann¹⁶⁸ Marshall¹⁸⁷ y Hendricks¹²⁶.

Para superar este problema, Edelman y Favejee⁸⁵ presentaron un modelo de estructura (Fig. 134) que explica la elevada capacidad de intercambio catiónico de este mineral. La diferencia con el modelo de Hofmann et al¹⁶⁸ consiste en que los tetraedros SiO_4 se encuentran alternativamente invertidos y se substituye el oxígeno libre, que queda sin neutralizar, por grupos OH. En este modelo la hoja tetraédrica tiene una composición $\text{O}_2\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_2$ y la del mineral total es: $(\text{OH})_{12}\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. El valor CIC, de acuerdo a Edelman y Favejee⁸⁵, se debe a la disociación de H^+ desde los grupos OH libres. Sin embargo, en este modelo, el valor CIC excede seis veces el valor que normalmente exhibe la montmorilona (80-120 meq/100g). Además, los análisis de difracción de rayos X y mapas de densidad electrónica por cuidadosas síntesis de Fourier rechazan el modelo categóricamente. La Fig. 134 presenta en proyección el esquema estructural de Edelman y Favejee⁸⁵.

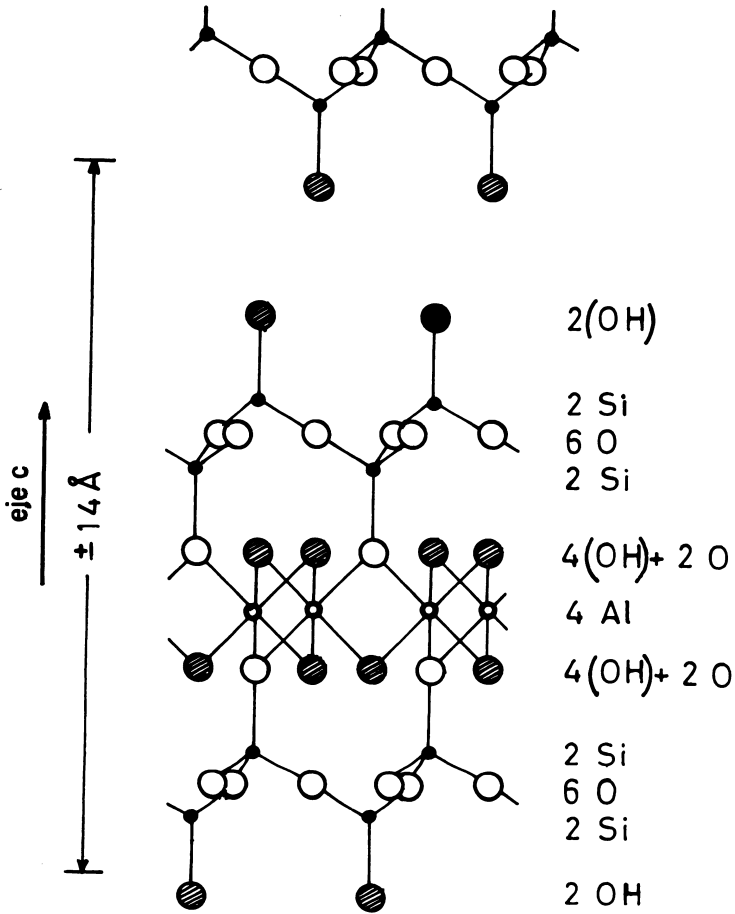


Fig. 134. Modelo de estructura de la montmorillonita, según la concepción de Edelman y Favejee⁸⁵.

Es interesante considerar una solución al problema de la estructura propuesta por Franzen y colaboradores¹⁰⁰, quienes criticaron tanto el modelo de Hofmann y colaboradores¹³¹ como el de Edelman y Favejee⁸⁵ por las razones expuestas anteriormente. Franzen y colaboradores¹⁰⁰ admiten una estructura formada por dos hojas tetraédricas sucesivas, sobre las cuales se dispone la hoja octaédrica. Así, el agua puede disponerse directamente entre una hoja tetraédrica y una octaédrica, de capas sucesivas, a través de enlaces de hidrógeno, abandonándose el modelo original de base pirofilítica. Los reemplazos de Si por Al no se restringen a la hoja tetraédrica más externa sino a la hoja tetraédrica central. Este modelo satisface el problema de la capacidad de intercambio, pero tiene críticas fundadas de Hofmann¹³¹, ya que se trata de un modelo no simétrico que contradice los valores de difracción de rayos X.

COMPOSICION QUIMICA Y CARGA. Sin considerar las substituciones isomórficas y basándose en el modelo de Hofmann y colaboradores¹³¹, la distribución de las cargas, siguiendo el esquema de la Fig. 132 es la siguiente:

6 O ²⁻	-12	
4 Si ⁴⁺	16	
4O ²⁻ + 2(OH) ⁻	-10	(plano de O - OH común a hojas tetra y octaédricas)
4 Al ³⁺	12	
4O ²⁻ + 2(OH) ⁻	-10	(plano de O - OH común a hojas octaédricas)
4 Si ⁴⁺	16	
6 O ²⁻	-12	

Sumando estas cargas se tiene:

total de cargas negativas = 44

total de cargas positivas = 44

Ahora, ateniéndonos a la composición teórica de la montmorilonita, y expresada en óxidos es: SiO₂ = 66.7%; Al₂O₃ = 28.30%; H₂O = 5.0% la cual corresponde a la fórmula (OH)₄Si₈Al₄O₂₀.nH₂O*. Sin embargo la composición de la montmorilonita difiere siempre de la fórmula teórica y la red se encuentra siempre desbalanceada por reemplazos isomórficos. La fórmula ideal se refiere a una especie dioctaédrica, pero siempre existe alguna substitución de

(*) El H₂O corresponde al agua de entrecapas.

Mg^{2+} o Fe^{2+} (o incluso Ni, Li, Zn o Cu) por Al^{3+} en las hojas octaédricas y Al^{3+} por Si^{4+} en hojas tetraédricas. La sustitución de Si por Al en coordinación tetraédrica está limitada alrededor de un 15%. Por ello, la fórmula de estructura de la celda unitaria, considerando reemplazo de Al octaédrico por Mg es: $[Si_8]^{IV} [Al_{4-x}Mg_x]^{VI} Mx$

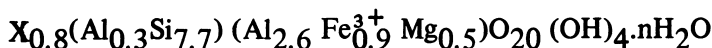
$[OH]_4$ Los números IV y VI indican posiciones tetra y octaédricas y Mx es el catión de compensación siendo x la carga.

Puede notarse que el déficit de carga de una hoja puede compensarse parcialmente por superávit de otra. Así, sustituciones de Si por Al pueden balancearse, en parte, llenando ligeramente más que 2/3 de las posiciones octaédricas. También la compensación puede lograrse por sustitución de O por grupos OH de la capa octaédrica. Esto significa que las sustituciones isomórficas en la red y las compensaciones internas determinan que siempre exista una carga negativa más o menos constante. Muchos análisis demuestran pese a la variación de la composición química, que la carga es alrededor de 0.67* por celda unitaria (en base a 20 oxígenos en la red unitaria), entre límites de 0.5 a 1.0. Ello significa un valor CIC teórico de 91.5 meq/100g*.

Esta carga es balanceada por cationes de cambio situados entre las capas estructurales y parte en los bordes del cristal. La carga de la montmorilonita es esencialmente permanente y derivada de la sustitución isomórfica, pero una parte pequeña de la carga es dependiente del pH. Alrededor de pH 5, con la elevación del pH, se liberan protones posiblemente a partir de monómeros de aluminio trivalente, polímeros de hidroxil-Al o grupos H_3O^+ conectados con los bordes de fractura, lo cual crea un pequeño déficit adicional de carga positiva.

La densidad de carga superficial, esto es, el número de posiciones cargadas por unidad de superficie alcanza a $0.8 \text{ e}/\mu\mu^2$.

Se asigna a la montmorilonita la fórmula promedio siguiente para la celda unitaria:



En esta fórmula, X indica la carga de la celda unitaria; el paréntesis de la izquierda, la red de sílice con Al reemplazando parte del Si; el paréntesis de la derecha, átomos de Al octaédricos parcialmente

(*) La capacidad de intercambio de cationes (CIC) para una celda unitaria de montmorilonita de fórmula $(Si_8)(Al_{3.33}Na_{0.67})O_{20}(OH)_4$, cuyo peso es 734 y su carga 0.67 es según Van Olphen²¹⁷.

$$CIC = \frac{0.67}{734} \times 1000 \times 100 \text{ meq}/100g = 91.28 \text{ meq}/100g$$

reemplazados por Mg^{+2} y Fe^{3+} . Si se establece una ecuación sólo de cargas, partiendo de la fórmula dada anteriormente se tiene:

$$[(0.9^+, 30.8^+) (7.8^+, 2.7^+, 1.0^+) 40^- (4^-)]$$

Entonces:

Hoja octaédrica + hoja tetraédrica	=	+ 43.2
Oxígenos y grupos hidroxilos	=	<u>- 44.0</u>
Diferencia de carga = X	=	- 0.8

La composición química real de la montmorilonita es variable. Algunos análisis de montmorilonitas y otras esmectitas se presentan en el Cuadro 48.

EXPANSION DE LAS REDES DE MONTMORILONITA. Parece evidente que la naturaleza de los iones en posición octaédrica influye las dimensiones a_o , b_o , c_o de la red. MacEwan^{1 7 8} estudió sistemáticamente estas variaciones y encontró que la dimensión b_o puede representarse por la fórmula siguiente:

$$b_o = 8.90 - 0.06r - 0.33s - 0.047t$$

en la cual 8.90 es el parámetro b_o de la pirofilita, r el número de iones Al^{3+} en posición tetraédrica, s y t corresponden al número de iones Mg^{2+} y Fe^{3+} en posición octaédrica, respectivamente.

La longitud de los ejes se incrementa en el orden montmorilonita-nontonita-saponita. En el apilamiento de unidades de sílice-alúmina-sílice, planos de oxígeno de cada unidad de estructura (2:1) se encuentran superpuestos a planos de oxígeno basales de unidades vecinas, lo cual determina que la unión entre ellas sea muy débil, por fuerzas de Van der Waals, y presenten buen clivaje. De ahí también la facilidad de penetración de moléculas polares entre capas unitarias y es también por esta razón que la dimensión del eje c varía de acuerdo al tamaño de las moléculas en las entrecapas. Este fenómeno está también muy ligado a la magnitud de la carga de la capa, a la presión de vapor relativa y, por supuesto, al tipo de cationes comprometidos.

La expansión de las redes por efectos de la adsorción de moléculas de agua fue cuidadosamente estudiado por Bradley, Clark y Grim^{2 6} en una bentonita de Wyoming (USA). La hidratación incrementa el espaciado basal en valores enteros definidos, desde 12.4 a 21 Å, aproximadamente, que corresponde a un número entero de moléculas de agua (1, 2, 3 ó 4 capas monomoleculares de agua según el catión de cambio) y permite obtener una configuración más o menos

estable de montmorilonita (hidratos de montmorilonita) por la presencia de una a cuatro moléculas de agua. En una isoterma de adsorción de vapor de agua, puede observarse una hidratación escalonada de una a cuatro moléculas, lo cual puede ponerse de manifiesto en diagramas de difracción de rayos X procediendo de acuerdo a una técnica que incluya diferentes presiones de vapor de agua. La Fig. 135 muestra los "hidratos" de bentonita, sin considerar el catión asociado.

Experimentos efectuados por Norrish²¹⁶, por métodos de difracción de rayos X en ángulos bajos, con referencia a la hidratación de la montmorilonita usando diversos cationes, demostraron que cuando la expansión de las capas en el eje *c* supera aproximadamente los 19Å, hay una marcada disminución de la regularidad.

Cuando el catión de saturación es Ca o Mg, las esmectitas anhidras adsorben agua expandiéndose desde 10Å, aproximadamente, hasta un máximo alrededor de 20Å, lo que significa la admisión de cuatro capas monomoleculares de agua entre las capas unitarias 2:1 de la esmectita. Con una montmorilonita-Na, la expansión es más pronunciada, pudiendo llegar hasta 160Å. Una expansión sobre esta dimensión determina que la sucesión de superposición de capas se pierda. La diferencia de expansión entre las montmorilonitas saturadas con iones Ca, Mg o Na radica en el grado de hidratación de estos iones, más fuerte en el Na que en el Ca o Mg.

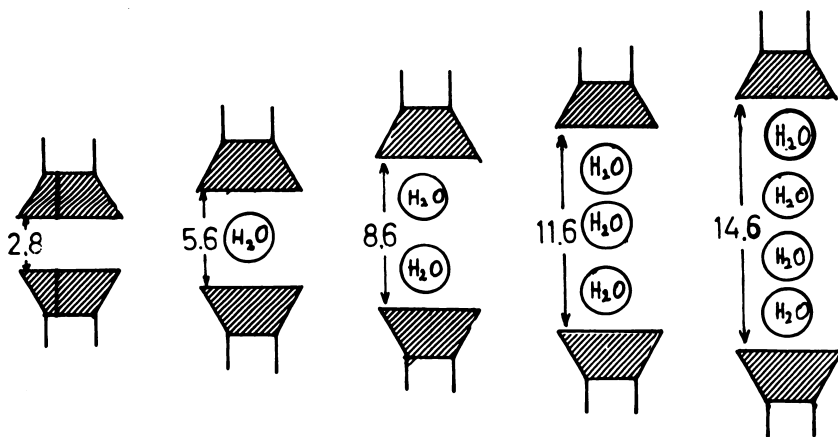


Fig. 135. Hidratos de bentonita. Expansión de la red por adsorción de moléculas de agua, según el esquema de García Vicente¹⁰⁴ (Basado en el trabajo de Bradley, Clark y Grim²⁶).

CUADRO No. 48. Análisis elemental de algunas esmectitas di y trioctaédricas.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
SiO ₂	53.98	51.14	49.90	59.30	41.38	53.95	43.62
Al ₂ O ₃	15.97	19.76	19.17	36.11	9.84	0.14	5.50
Fe ₂ O ₃ *	0.95	0.85	2.24	0.50	27.47	0.03	0.66
FeO	0.19		0.01				
MgO	4.47	3.22	0.01	0.10	tr ?	25.89	24.32
CaO	2.30	1.62	3.22	0.02	tr ?	0.16	2.85
Na ₂ O	0.13	0.04	0.47	3.98		3.04	0.08
K ₂ O	0.12	0.11	1.34	0.11	tr ?	0.23	0.04
TiO ₂	0.08		0.12				0.49
H ₂ O ⁺	9.12	7.99	0.21		9.25	5.61	0.24
H ₂ O ⁻	13.06	14.81	15.69		12.10	9.29	6.72
Total	100.62	99.75	100.09	100.12	100.04	98.34	100.03
							99.95*

- (1) Kerr et al⁵¹: montmorilonita derivada de una toba riolítica y andesítica alterada, Santa Rita, New Mexico, USA, (incluye 0.06% de MnO).
- (2) Ross y Hendricks²⁴¹: montmorilonita, Montmorillon, Francia (incluye 0.01% CuO).
- (3) Whitehouse y McCarter³⁰⁷: montmorilonita, suelo Santa Saba, Texas USA.
- (4) Weir y Green-Kelley³⁰²: baidellita, mina Black Jack, Baidell, Colo, USA.
- (5) Kerr et al⁵¹: nontronita, Sandy Ridge, North Carolina, USA. (Fe₂O₃ incluye FeO).
- (6) Kerr et al⁵¹: hectorita, Hector, Calif., USA. (Fe₂O₃ incluye FeO).
- (7) Mackenzie¹⁷⁹: saponita, vesículas en basalto, Allt Ribhein, Fiskavaig, Skye.
- (8) Ross²⁴²: sauconita, Friedensville, Pa., USA.

(*) Debe agregarse ZnO = 23.10% que no figura en la tabla de componentes.

(**) Incluye el F de las moléculas de agua (H₂O) está fuertemente influida por los cationes situados entre las capas. Así la montmorilonita Mg, Ca e H, aún a contenidos relativamente bajos de humedad, se caracteriza por tener una doble capa de moléculas de agua; en cambio la montmorilonita con Na o K muestra sólo una capa de agua monomolecular, aún a contenidos de humedad elevados.

El fenómeno de la hidratación en la montmorilonita no es simple y aún subsiste la pregunta de por qué la montmorilonita puede absorber agua entre sus hojas y la pirofilita no. Van Olphen²¹⁷, sin terminar de aclarar el problema, presenta dos alternativas:

- a. Los cationes situados entre las capas se hidratan, y su mayor energía de hidratación sobrepasa las fuerzas de atracción entre las hojas unitarias. Como en la pirofilita no hay cationes, no existe energía de hidratación catiónica para separar las hojas.
- b. El agua no hidrata los cationes situados entre las hojas unitarias sino que se adsorbe entre las superficies de oxígeno por formación de puentes de hidrógeno. Se propuso algunas distribuciones geométricas especiales de las moléculas de agua en las capas de agua que podrían estimular estos enlaces. La razón para que esto no ocurra en la pirofilita, es que la energía de la superficie de hidratación es demasiado pequeña para vencer las fuerzas de atracción de van de Waals entre las hojas unitarias. La atracción de van der Waals es mayor en la pirofilita que en la montmorilonita debido a la menor distancia entre las capas unitarias del mineral prototipo.

La montmorilonita puede absorber moléculas orgánicas, polares formando complejos orgánicos-montmoriloníticos. La admisión de estas moléculas modifica sensiblemente el espaciado basal y se usa como un criterio de identificación. El uso del glicerol y el etilenglicol, en muestras saturadas de Mg, dan espaciados a 17.4Å y 16.9Å respectivamente, por cambio en el eje c debido a la variación del tamaño y la geometría de la molécula orgánica. Los complejos órgano-montmoriloníticos los estudió McEwan^{172, 176}.

PROPIEDADES Y CARACTERIZACION. La montmorilonita se presenta en forma de masas compactas, de color gris, blanco, teñido a veces, con coloraciones marrones, verdosas o amarillentas. Su fractura es concoidal y es una arcilla muy pegajosa y plástica, su densidad varía desde 1.6 a 2.7, de acuerdo al grado de hidratación.

Al microscopio electrónico se reconoce con cierta facilidad su morfología característica. Conforman laminillas muy delgadas (0.002m μ de espesor y 0.2 a 0.02m μ de largo aproximadamente) que dobladas o curvadas se agrupan en un conjunto nuboso. Probablemente las laminillas no constituyen cristales individuales sino conjuntos de láminas dispuestas en series paralelas, como un paquete de hojas. Algunas fotografías electrónicas de montmorilonitas pueden verse en el tema sobre Microscopía Electrónica, Capítulo 10.

Las constantes cristalográficas de la celda unitaria de la montmorilonita son, en condiciones de vacío, según Zvyagin³²¹ las siguientes: a = 5.17Å; b = 8.92-8.99Å, c = 10.0-10.4Å, β = 100.0-100.5°. Siste-

ma cristalino monoclinico; grupo espacial C2/m. Los datos del parámetro b fueron calculados con gran precisión, por difracción de electrones (muestra perpendicular al haz de electrones) para dos montmorilonitas standard, Wyoming y Camp-Betraux, por Mering y Oberlin¹⁹⁵, y el valor que dan es: $b = 9.02 \pm 0.02 \text{ \AA}$. El grosor del parámetro c depende del material que se encuentra entre las capas. El valor de 15.2 \AA corresponde a un espaciado definido por una doble capa de moléculas de agua, como ocurre con las montmorilonitas alcalino-térreas. El parámetro c en las montmorilonitas alcalinas, que contienen sólo una capa de moléculas de agua, es de 12.5 \AA . Con mayor cantidad de capas de agua puede llegarse a dimensiones c de 18.5 \AA y 21.5 \AA . La absorción de agua o líquidos orgánicos resulta más fácil mientras más pequeños sean los cationes de las entrecapas y mientras mayor sea su carga ya que los cationes de cambio se sitúan en el medio de las capas estructurales con sus correspondientes moléculas de agua coordinadas.

Se considera que las moléculas de agua se disponen de acuerdo a una trama hexagonal, con aristas de alrededor de 3 \AA , con seis moléculas de agua por celda unitaria. De acuerdo a Barshad¹³ la disposición de los anillos hexagonales de moléculas de agua puede ser más suelta o más compacta, según el estado de hidratación de la montmorilonita.

En la opinión de Grim¹¹¹ las moléculas de agua adsorbidas directamente sobre la superficie de un mineral de arcilla ocurren en forma organizada, con propiedades diferentes de las del agua líquida teniendo en muchos casos la estructura del hielo. Por razones de estructura (las superficies de los minerales no son planas) y de los cationes adsorbidos, la red de agua puede describirse como casi cristalina.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X. La Fig. 136 representa un diagrama de montmorilonita, usando radiación $K\alpha\text{-Cu}$, en forma normal, colapsada por calentamiento y glicerolada. La reflexión (001) es dependiente del estado de hidratación o de la acción de otras moléculas polares. Otras reflexiones basales son escasas y anchas (hk0) y son, en posición e intensidad, independientes de la población catiónica de entrecapas. En el Cuadro 49 se dan los índices de las reflexiones (hkl) su intensidad y la distancia en unidades angström, para la montmorilonita y otras esmectitas.

Las características de expansión de la red con tratamiento de moléculas orgánicas polares pueden verse en el Capítulo 10 (Difracción de rayos X).

ESPECTROS DE ABSORCIÓN INFRARROJA. El espectro de la montmorilonita muestra una banda de absorción fuerte entre 3600 y 3700 cm^{-1} , relacionada con grupo OH (Fig. 137). Algunas muestras exhiben una banda muy ancha alrededor de 3400 cm^{-1} y todas una banda de agua alrededor de 1620 cm^{-1} . Entre 950 y 650 cm^{-1} muestran una serie de bandas propias de los filosilicatos (Si-O-Al) destacando la banda a 915 cm^{-1} .

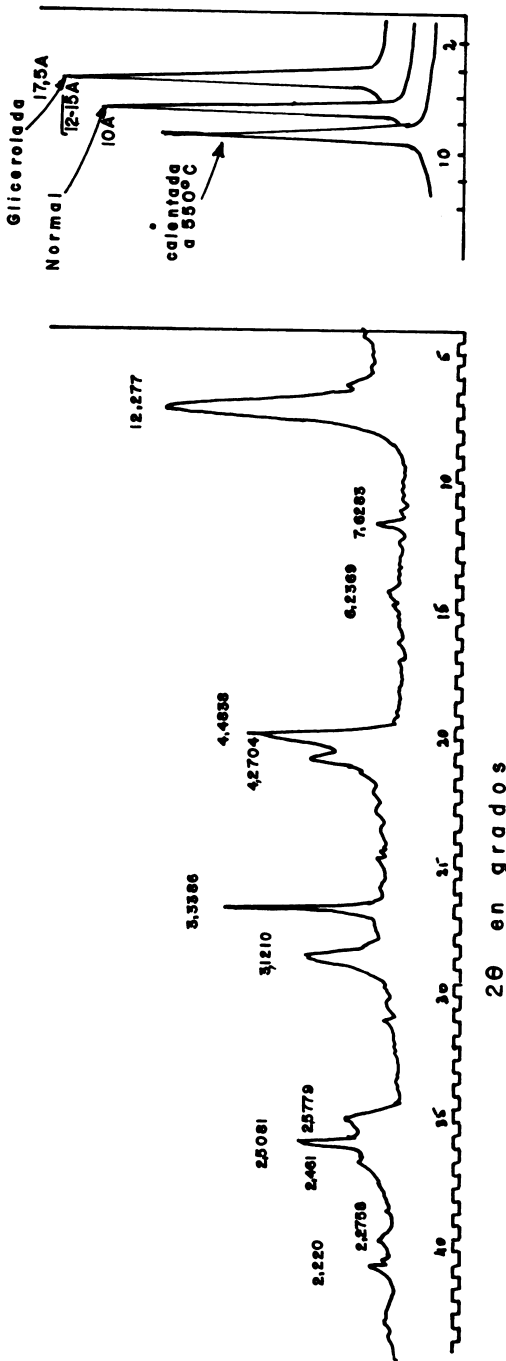


Fig. 136. Diagrama de difracción de rayos X de una montmorilonita "standard" (bentonita Chambers, Arizona, USA). En (a): muestra normal, sin orientación, con un espaciado (001) variable entre 12.5-15.5Å. En (b): detalle del espaciado (001) en una muestra orientada calentada a 550°C, normal y glicerolada.

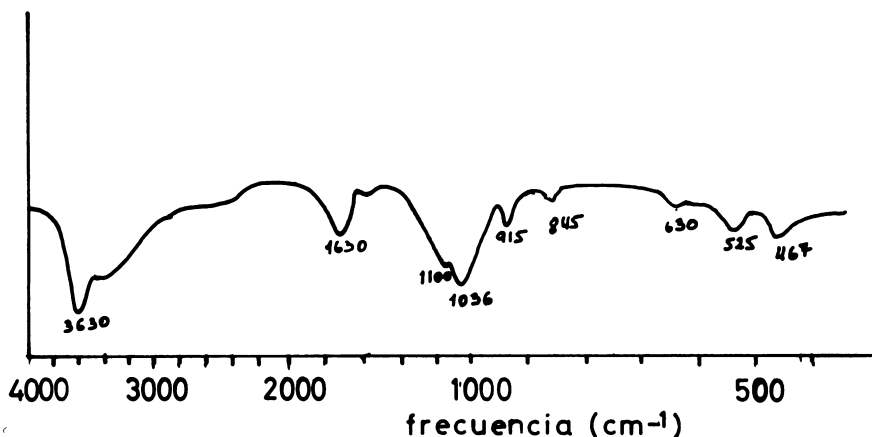


Fig. 137. Espectro de absorción infrarroja de una montmorilonita (Wyoming, Upton, USA. Ward's Establishment). Celda de absorción de KBr, con una relación sal:muestra de 1.5:300.

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL. La montmorilonita exhibe varios efectos térmicos. A baja temperatura presenta un efecto endotérmico pronunciado y variable, debido a la pérdida del agua entre las capas. El pretratamiento a que es sometida la muestra tiene mucha influencia en esta reacción. Muchas veces es una reacción doble, con un máximo alrededor de 130°C y otro alrededor de 200°C , lo cual se interpreta como pérdida de capas de agua retenidas con distinta energía. Probablemente la primera se debe a capas de agua ligadas a la red de oxígenos basales y la segunda a agua de hidratación de los cationes de cambio. La segunda reacción endotérmica se debe a la pérdida de grupos OH, se inicia alrededor de 500°C y culmina en un máximo alrededor de 700°C . A veces esta reacción es doble, lo que se atribuye a la expulsión de hidroxilos a temperaturas diferentes. Reemplazos isomórficos modifican sensiblemente la posición del máximo. En montmorilonitas de suelos se produce generalmente a menor temperatura un tercer pico endotérmico (endo-exotérmico) observable en montmorilonitas bien cristalizadas, se produce alrededor de $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$ y se considera debido a OH residuales, con desintegración completa de la red. Algunos hechos experimentales parecen indicar que esta reacción no implica expulsión de OH residuales sino sólo colapso estructural (Earley y colaboradores^{8,4}). Una reacción exotérmica, poco definida con un máximo variable alrededor de $900\text{-}980^{\circ}\text{C}$, se debe a la síntesis de productos como silimanita, enstatita, cuarzo- β , mulita, o espinela. Probablemente, la síntesis de estos productos depende de la composición original de la montmorilonita.

CUADRO No. 49. Difracción de rayos X, en diagramas de polvo, para la motmorilonita, y otras esmectitas (según McEwan¹⁷⁶).

Índices	(1)		(2)		(3)		(4)		(5)		(6)		(7)		
	d(A) calc.	Montmorilonita d(A)	Montmorilonita I	S d(A)	Beidellita d(A)	Monttronita d(A)	Saponita d(A)	Hectorita d(A)	Sauconita d(A)	I	S	I	S		
11:02	4.50	4.51	10	4.61	10 vbr	4.46	10	4.56	10	4.52	8	4.58	10	4.62	6
13:20	2.60	2.62 2.56 2.42	0	2.56	8 vbr	2.61	10	2.63	8	(3.02) 2.55	6	2.66	8	2.67	6
22:04	2.25	2.24	3	2.221	3 br	2.244	4	2.257	3	2.46	4	2.49	6	2.584	6
31:15:24	1.706	1.711	6	1.692	6 br	1.697	6	1.719	3	2.289	3	1.721	6	1.757	3
33:06	1.503	1.500	10	1.492	10 vah	1.491	10	1.522	10	1.74	6	1.692	8	1.547	8
26:40	1.301	1.295	6	1.289	6 br	1.287	6	1.319	3	1.32	6	1.323	8	1.330	5
35:17:42	1.252	1.250	6	1.244	6 sh	1.244	6	1.269	3	1.304	6	1.270	2	1.288	2 br
08:44	1.127			1.120	3 sh					1.157	4		4	1.136	2 br
37:28:51	1.036			1.029	3 br					1.052	4		4	1.069	2 br
19:53:46	0.984			0.972	4 br	0.972				0.992	4		4	1.008	2 br
0:10:55	0.902														
39:60	0.8683	0.865	3	0.8642	4 sh	0.864	3			0.880	4		4	0.893	2 br
2:10:48:62														0.846	1 br
1:11:57:64														0.823	2 br

- (1) Montmorilonita de Rhon, Unter-Rupsroth. Según Nagelschmidt²⁰⁸.
 - (2) Montmorilonita de Wyoming, según datos de McEwan¹⁷⁶.
 - (3) Beidellita de Idaho, Black Jack Mine, Carson Country. Según Nagelschmidt²⁰⁸.
 - (4) Nontronita de Madagascar, Behenijy, según Nagelschmidt²⁰⁸.
 - (5) Saponita, según Kerr¹⁵⁰.
 - (6) Hectorita de California, Hector, San Bernardino, según Nagelschmidt²⁰⁸.
 - (7) Sauconita, de Colorado, Leasville, Yankee Doodle Mine, según Ross²⁴².
- I = Intensidad relativa; S = forma de la banda; v = muy; sh = aguda; br = ancha.

La montmorilonita mal cristalizada de suelos omite, generalmente, la presencia del tercer pico endotérmico y la reacción exotérmica es reducida o pasa desapercibida. En la Fig. 138 se muestra el termograma diferencial de una montmorilonita standard.

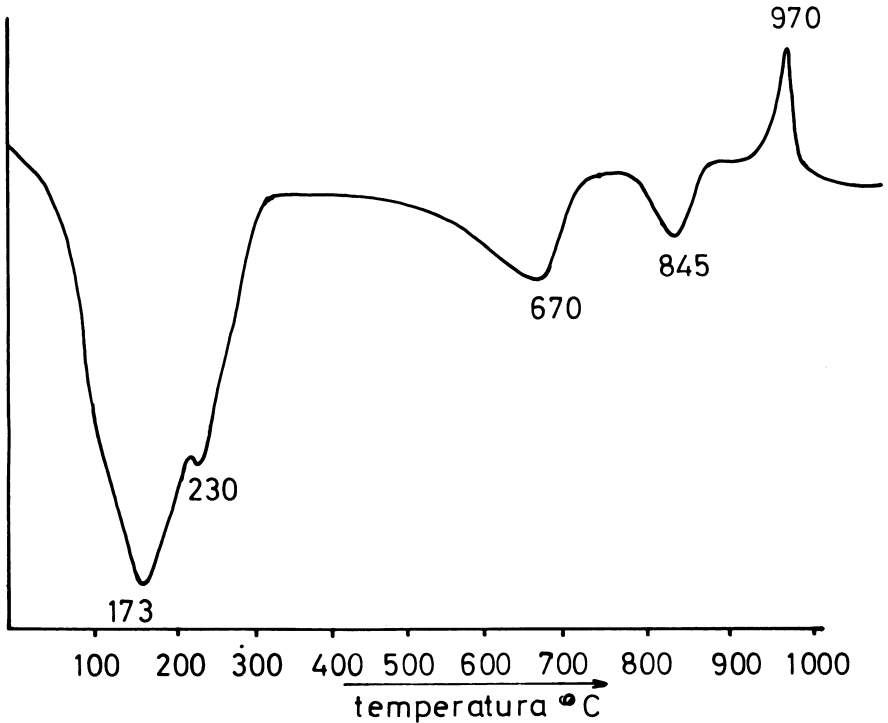


Fig. 138. Análisis térmico diferencial de una montmorilonita (Chambers, Arizona, USA, Ward's Establishment). Pares termoeléctricos de Pt-Pt/Rh; velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Sensibilidad 0.25 mV .

SUPERFICIE ESPECIFICA. La montmorilonita posee una elevada superficie específica, de alrededor de $800\text{ m}^2/\text{g}$. Cuando la superficie se determina por adsorción de molécula no-polares, por ejemplo nitrógeno, los valores son pequeños, de alrededor de $15\text{-}20\text{ m}^2/\text{g}$, por cuanto las moléculas de nitrógeno son inaccesibles a los espacios entre las capas. Tal medición representa la superficie externa. (S_{Ex}) por el contrario, cuando la superficie se determina con moléculas

polares, por ejemplo, agua, glicerol, glicol etilénico, EGME* y otras, se obtienen valores muy elevados y próximos a los $800 \text{ m}^2/\text{g}$, como se indicó, lo que señala la accesibilidad de estas moléculas a los espacios entre las capas. Esa medición corresponde a la superficie total (S_T). La diferencia entre ambas se identifica con la superficie interna (S_i).

Existe buena concordancia entre los valores de superficie experimentales y teóricos**.

YACIMIENTO Y FORMACION. La formación de la montmorilonita en los suelos se trata con más detalle en el Capítulo 7.

En otros sedimentos, la montmorilonita se forma principalmente por alteración de rocas eruptivas básicas, tobas volcánicas y cineritas. También se conoce como producto hidrotermal, como zona marginal de alteración de las plagioclasas, a veces mezclada con otros minerales como caolinita e illita. Usualmente se da el nombre de bentonita a la montmorilonita derivada de la alteración de cenizas volcánicas.

Las condiciones de formación se limitan a ambientes con adecuado abastecimiento de iones alcalinotérreos (Ca, Mg) o hierro, drenaje limitado y pendiente muy suave.

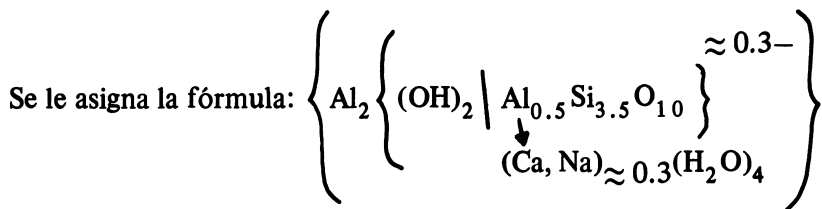
La montmorilonita también se origina a partir de la meteorización de las micas, siguiendo probablemente una secuencia que comprende la mica hidratada, illita, vermiculita. La transformación inversa, de montmorilonita a hidromica, tal como la transformación postsedimentaria autoepigenética, con intercalado regular de potasio en la estructura de la montmorilonita fue evidenciada por Shutov y colaboradores^{2 6 3}.

Como lo señalaron Ross y Hendricks^{2 4 1} y otros investigadores, para la formación de la montmorilonita el ión Mg es esencial. Parece ser que el Mg aumenta el tamaño y la carga de la hoja octaédrica, tendiendo a disminuir la tensión de la capa. Para Weaver y Pollard^{3 0 1} la principal acción del Mg sería la de posibilitar al ión Al a tomar coordinación 6 en condiciones básicas. Como se sabe, el Al a baja temperatura, tiende a tomar coordinación 6 en ambiente ácido y 4 en medio básico, en cambio el Mg adquiere sólo coordinación 6. En ambientes básicos, en los que se forman montmorilonita e illita, es probable que el Al tienda a resistir la coordinación 6, y por ello el Mg podría ser indispensable para nuclear la coordinación octaédrica.

(*) EGME = etilenglicolmonometil eter.

(**) Para montmorilonita de partículas de 100\AA de espesor (10 hojas de 10\AA y 0.5μ de diámetro medio) con un peso molecular de alrededor de 360 y una superficie basal de la celda unitaria de $5.15 \times 9.05 = 45.8\text{\AA}^2 = 45.8 \times 10^{-20} \text{ m}^2$. En 360 g , la superficie será: $[N \times 45.8 \times 10^{-20}] \text{ m}^2$ siendo N el número de Avogrado, lo que, para un gramo es: $6.02 \cdot 10^{23} \times 45.8 \times 10^{-20} = 800 \text{ m}^2/\text{g}$. (Según Van Olphen^{1 7}).

BEIDELITA. La beidelita es una especie que se sitúa entre la montmorilonita y la vermiculita. Su composición es variable, pero en promedio contiene 45-50% de SiO_2 . 20-27% de Al_2O_3 , además de pequeñas cantidades de Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O y K_2O . (Ver Cuadro 48 y 50).



Es un mineral relativamente frecuente en los suelos y sedimentos. Se origina al igual que las montmorilonitas, principalmente por meteorización en ambiente básico de rocas volcánicas básicas y cenizas volcánicas. Frecuentemente las bentonitas contienen apreciables cantidades de beidelita.

La beidelita representa el término límite de la serie isomórfica que constituye con la montmorilonita, por lo cual no tiene diferencias fundamentales con este mineral. Algunos estudios recientes dudan de la existencia de la beidelita como especie, ya que se demostró que muchas beidelitas son mezclas o interstratificaciones de illita y esmectita. El nombre de beidelita proviene del lugar Beidell, Colorado, USA.

Una distinción por difracción de rayos X entre montmorilonita y beidelita se obtiene por tratamiento con sales de litio. La montmorilonita-Li por calentamiento de algunas horas a 250°C pierde sus propiedades expansibles con moléculas polares y su estructura se muestra colapsada con un espaciado (001) de 9.5-9.8Å. En cambio la beidelita y la nontronita, tratadas en la misma forma, se expanden con glicerol a 17.5Å.

Las constantes cristalográficas de la red de beidelita, según Zvyagin³²¹ son las siguientes: $a = 5.14\text{Å}$; $b = 8.90\text{Å}$; $c = 10.4\text{Å}$; $\beta = 100^\circ$; monoclnica.

La beidelita tiene su carga exclusivamente en las hojas tetraédricas. Debido a la sustitución de Si por Al, la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es alrededor de 3.0, más baja que la de la montmorilonita, que es cercana a 4.0.

En las Figs. 139 y 140 puede verse el diagrama de difracción de rayos X y el termograma diferencial de una muestra de beidelita de Pakistán. Se trata de una muestra impura, con contaminación de una fase interstratificada (mica-montmorilonita? mica-beidellita?) y cuarzo. Además, la reflexión a 4.48Å (hkl 020; 110) no se presenta, existiendo en su lugar una reflexión fuerte a 4.8Å .

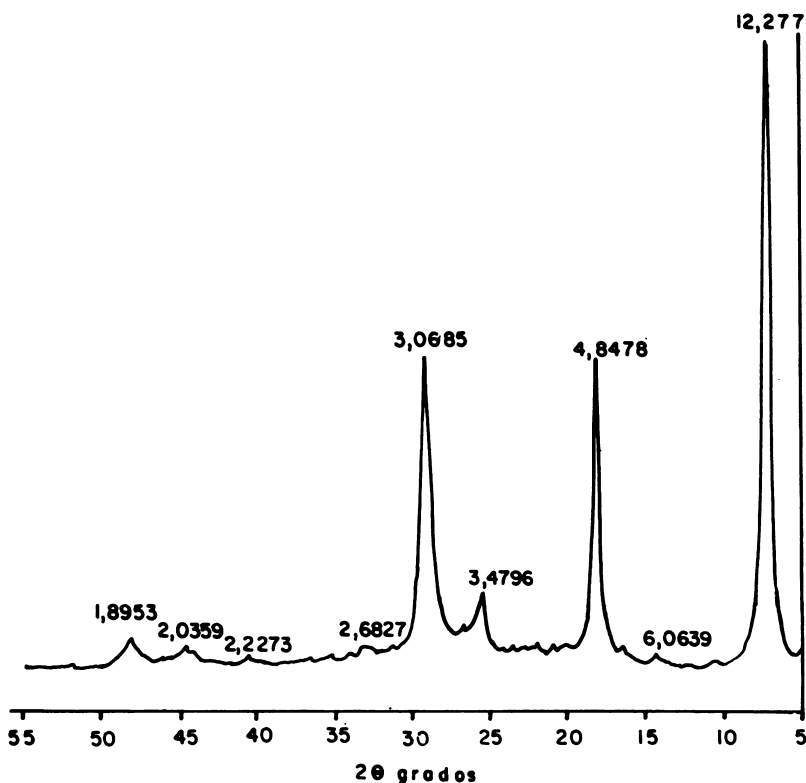
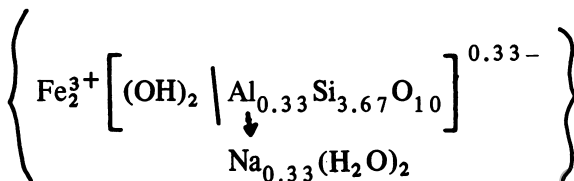


Fig. 139. Diagramas de difracción de rayos X de una beidellita (Fort-Sandeman, Pakistan, Ward's Establishment, USA). Radiación $K\alpha$ -Cu. Preparación orientada.

NONTRONITA. La nontronita es similar a la beidellita pero rica en hierro, el cual puede alcanzar hasta cerca del 30% de Fe_2O_3 . Hay sustitución casi completa del Al octaédrico por Fe férrico y además, sustitución parcial de Si por Al o Fe en hojas tetraédrica. La introducción de hierro distorsiona y debilita la red.

Generalmente la nontronita tiene una coloración amarillo verdosa, o parduzca. Su dureza es 2 a 2.5 y su densidad 1.7 a 1.9 g/ml.

Se asigna a la nontronita la siguiente fórmula:



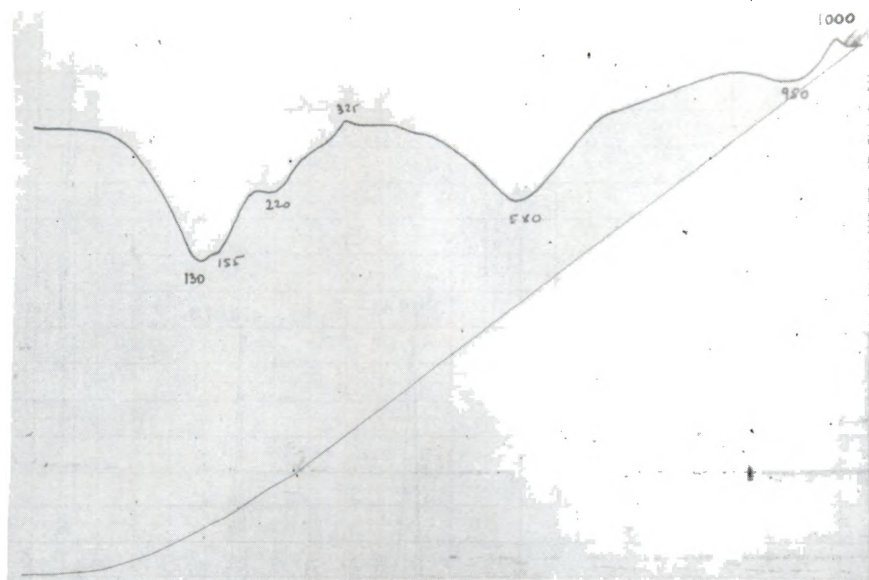


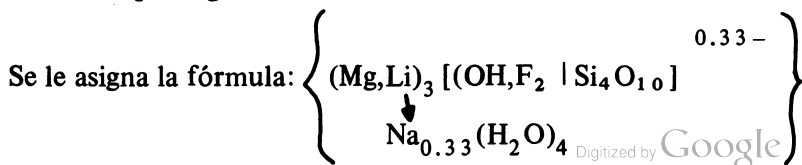
Fig. 140. Curva de análisis térmico diferencial de una beidellita (Fort-Sandeman, Pakistan, Ward's Establishment, USA). Pares termoeléctricos de Pt-Pt/Rh, velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sensibilidad 0.25 mV .

Se describió una nontronita aluminica que tiene una mayor proporción de Si substituido por Al en la hoja tetraédrica y que en lugar de 0.33, como en la nontronita común, alcanza a 0.83.

Un diagrama de rayos X se muestra en la Fig. 141 y el termograma diferencial en la Fig. 142.

La dimensión b de la celda unitaria de la nontronita, determinada por Mering y Oberlin¹⁹⁵ es $b = 9.18 \pm 0.04\text{ \AA}$. Las constantes cristalográficas de la celda unitaria son, según Zvyagin³²¹, $a = 5.20\text{-}5.24\text{ \AA}$, $b = 9.00\text{-}9.08\text{ \AA}$, $c = 10$, $\beta = 100^{\circ}$.

HECTORITA. La hectorita es una esmectita trioctaédrica que no contiene aluminio ya que este se encuentra reemplazado por Mg, y éste a su vez por algo de Li.



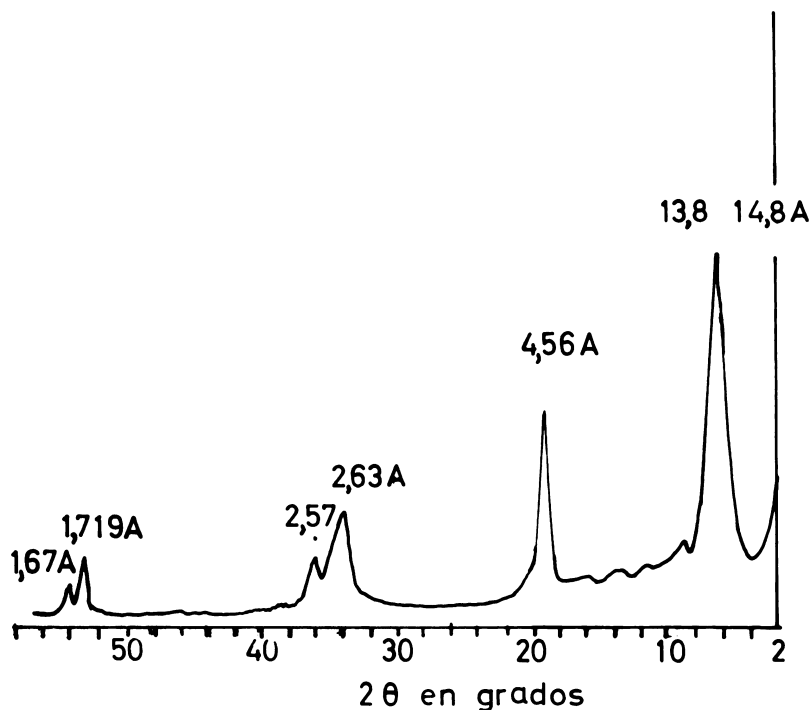


Fig. 141. Diagrama de difracción de rayos X de una nontronita no orientada, Radiación $K\alpha$ -Cu. (Muestra obtenida en el Institut Für Bodenkunde, der Universität Bonn, Alemania).

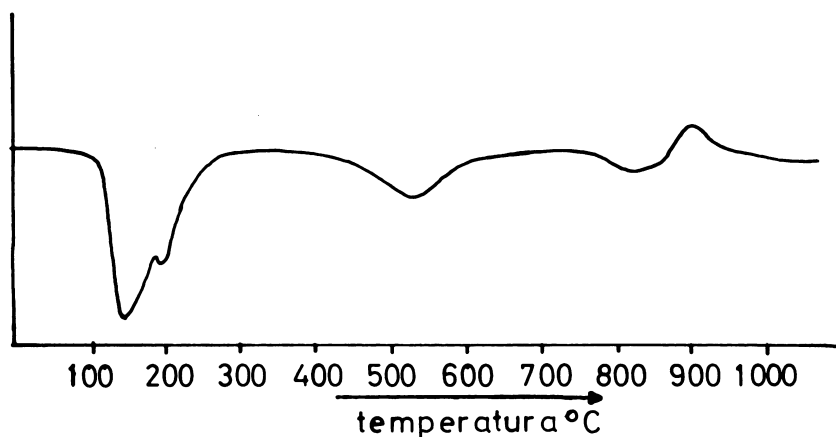


Fig. 142. Análisis térmico diferencial de la nontronita. (Muestra obtenida en el Institut für Bodenkunde, Universität Bonn, Alemania). Pares termoelectrónicos de Pt-Pt/Rh, velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. sensibilidad 0.25 mV.

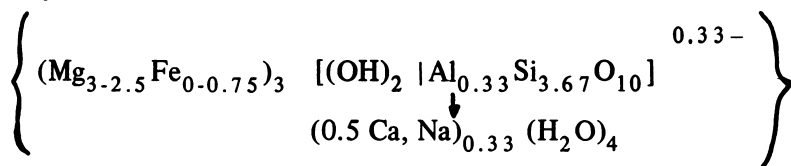
De coloración blanco amarillenta, su nombre proviene del lugar Hector, California. Su composición, expresada en óxidos es $\text{SiO}_2 = 57.54\%$ $\text{MgO} = 25.90\%$ $\text{Li}_2\text{O} = 0.8\%$. La capacidad de intercambio catiónico alcanza alrededor de 80 meq/100g.

Los parámetros cristalográficos de la hectorita son $a_0 = 5.24\text{\AA}$; $b_0 = 9.07\text{\AA}$ y $c_0 = 9.60\text{\AA}$. Mering y Oberlin¹⁹⁵ recalcularon para el parámetro b_0 el valor de $9.09 \pm 0.02\text{\AA}$.

Generalmente su formación está relacionada a actividad hidrotermal o alteración de cenizas volcánicas con alto contenido de vidrios (Deer y colaboradores⁷⁷). Su importancia como mineral de suelos es limitada.

En las Figs. 143 y 144 puede verse el diagrama de difracción de rayos X y el termograma diferencial de esta especie.

SAPONITA. La saponita es un mineral trioctaédrico, al cual se le atribuye la fórmula:



El nombre deriva de la palabra griega $\sigma\alpha\pi\omega = \text{sapos}$ que significa jabón, término que lo usó originalmente Svanberg, en 1840 y lo redefinieron Ross y Hendricks²⁴¹.

En la fórmula se ve que hay reemplazo parcial de Si por Al en la hoja tetraédrica. Se conoce también una saponita alumínica en la cual el reemplazo de Al por Mg no es total y la substitución de Si por Al en la hoja tetraédrica es mayor ($\text{Al}_{0.57}\text{Si}_{3.43}$) que en la saponita corriente.

La saponita se encuentra constituyendo agregados de color gris-blanco o teñidos de marrón. Su dureza es de 1.5 y su densidad 2.3-2.4 g/ml.

En el Cuadro 49 se dan las reflexiones e índices de la saponita. Como en los minerales de tres capas trioctaédricos, la reflexión (060) a 1.52-1.54 \AA es característica, comparada con aquella de los minerales dioctaédricos que la dan a 1.49-1.50 \AA . Los tratamientos con glicerol, glicol y calentamiento exhiben el mismo comportamiento que la montmorilonita. Las constantes de su red cristalina son: $a = 5.29\text{\AA}$, $b = 9.19\text{\AA}$, $c = 10.3\text{\AA}$, $\beta = 100^\circ$ (Zvyagin³²¹).

La curva de análisis térmico diferencial se caracteriza por tener cuatro reacciones endotérmicas alrededor de 140°C, 610°C, 815°C y 870°C. A veces, la primera reacción conforma un pico doble, como en otras esmectitas. A menudo, la reacción a 600°C pasa inadvertida, en tanto que aquella a 870°C es la reacción principal.

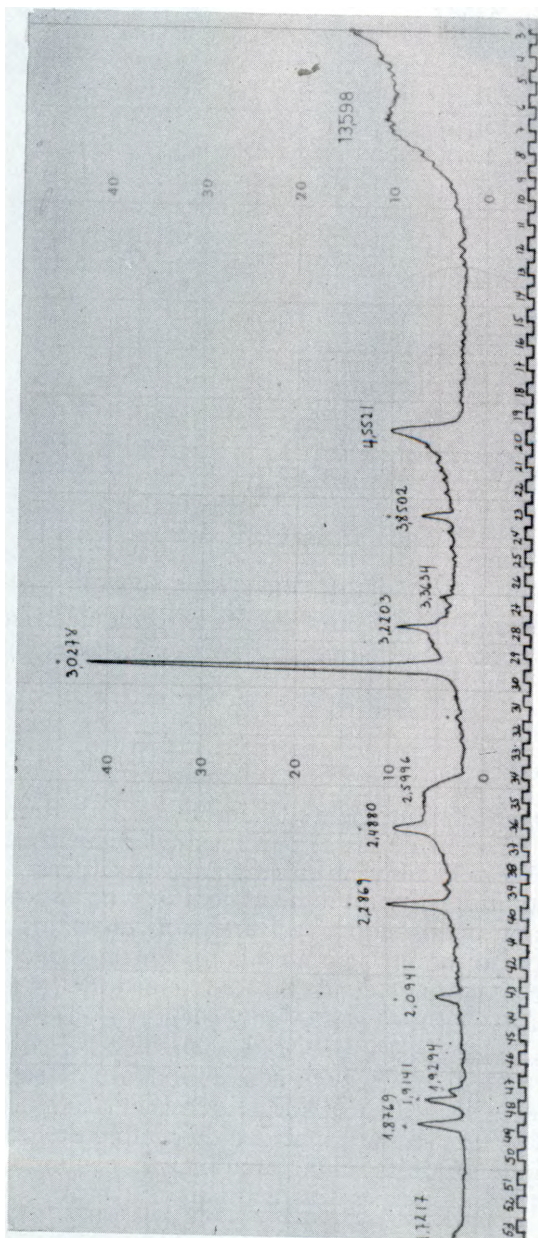


Fig. 143. Diagrama de difracción de rayos X de la hectorita (Hector, California, USA. Ward's Establishment). Radiación $K\alpha$ -Cu. Preparación de polvo al azar.

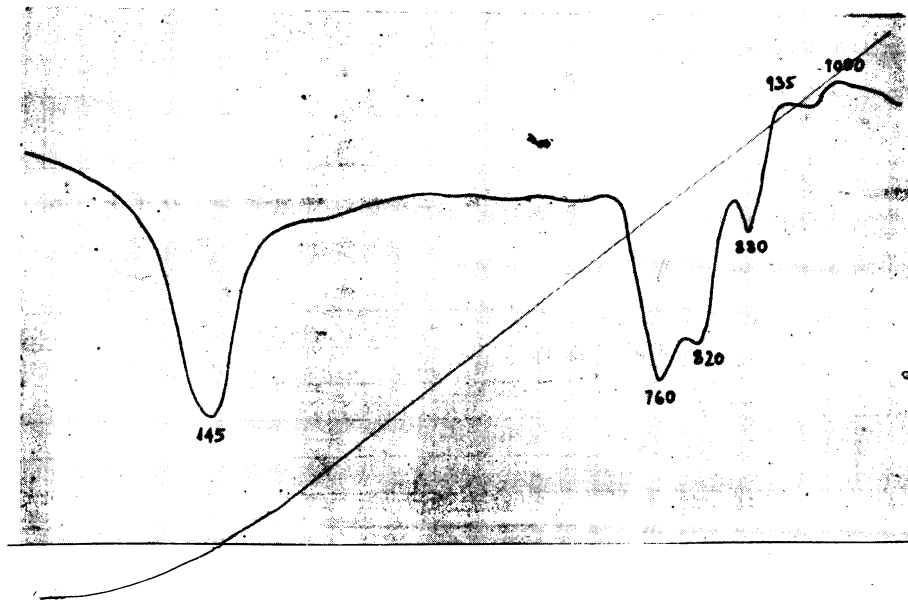


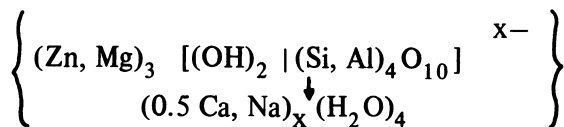
Fig. 144. Curva de análisis térmico diferencial de una hectorita (Hector, California, USA. Ward's Establishment). Pares termoelectrónicos de Pt-Pt/Rh, velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; sensibilidad 0.25 mV .

La saponita se forma preferentemente en ambientes hidrotermales, como producto de alteración de las serpentinas. Se encuentra relleno de fisuras o huecos y se le describe en amígdalas basálticas.

En los suelos la saponita no es un mineral común y no se conocen referencias de formación pedogenética. Su presencia en suelos implica que el mineral se preformó en otro ambiente. En un suelo de till derivado de basalto y andesita de edad Old Red Sandstone (= arenisca roja antigua: clasificación inglesa, equivalente al Devónico), Wilson^{3 12} identificó, en todas las fracciones del suelo así como en los fragmentos de lava no alterada, presencia abundante de saponita de origen hidrotermal o de última etapa deutérica. Este mineral se considera responsable de la elevada capacidad de cambio de todas las fracciones. Además de la saponita el material incluye caolinita, illita y una variedad de interstratificados dioctaédricos.

SAUCONITA. La saucónita es una especie de composición química compleja, ya que el Al octaédrico se encuentra principalmente

reemplazado por Zn, pero incluye, además, Mg y Fe. En la hoja tetraédrica hay reemplazo parcial de Si por Al. Se atribuye a la sauconita la siguiente fórmula:



La síntesis de la sauconita exige cierta abundancia de iones Zn, condición que se encuentra en algunos ambientes hidrotermales.

Sus características analíticas, particularmente difracción de rayos X y comportamiento al infrarrojo, son similares a las de la montmorilonita. Sin embargo el ATD, posiblemente debido a la acción del Zn, es algo diferente, ya que exhibe endotérmicos múltiples alrededor de 200°C, 280°C, 430°C, 580°C, 720°C y 980°C, además de reacciones exotérmicas alrededor de 840°C y otra próxima a 1000°C. Aquellas a 280°C y 430°C son muy pequeñas.

ASPECTOS QUÍMICOS DE LAS ESMECTITAS. Dentro de las esmectitas existen minerales dioctaédricos y trioctaédricos, un resumen de cuyas fórmulas se muestra en el Cuadro 50, en el cual se separó la parte octaédrica de la tetraédrica, compensando la deficiencia de carga convencionalmente con el ión Na⁺.

Ross y Hendricks²⁴¹ llevaron a cabo gran parte de los análisis químicos de las esmectitas, calculando las fórmulas correspondientes así como el grado de sustitución isomórfica, composición interna de la red y otros. En el Cuadro 45 puede verse que bajo cada fórmula, existe una flecha que indica el sitio de carga deficiente, compensado por Na⁺, omitiéndose el agua u otras moléculas polares entre las capas estructurales.

Entre la beidellita y la nontronita se desarrolla una serie isomórfica en la cual el Al³⁺ está substituido por el ión Fe³⁺. De la misma forma, entre la montmorilonita y la beidellita se produce otra serie isomórfica, estudiada por Gutiérrez y González¹¹⁷ en arcillas del Marruecos Español.

La nomenclatura de los miembros del grupo de las esmectitas depende principalmente de la sustitución isomórfica. Todos los nombres tienen vigencia actual excepto, tal vez, el de la beidellita que, para algunos investigadores, no tiene identidad mineralógica.

Greene¹⁰⁹ sugiere la conveniencia de que el nombre de beidellita se aplique a minerales cuya deficiencia de carga radica en la hoja tetraédrica y que la montmorilonita se limita a minerales cuya carga provenga de sustituciones en la hoja octaédrica. La verdad es que aún existe mucha incertidumbre sobre la naturaleza de los cristales del grupo de las esmectitas.

Las relaciones entre la illita y la montmorilonita son dudosas. Ambas especies corresponden a una estructura de pirofilita (o talco)

CUADRO No. 50. Minerales esmectíticos (basado en el trabajo de Ross y Hendricks²⁴¹).

Composición y Coordinación

Mineral	Dioctaédrico	Tetraédrico	
	<u>DIOCTAEDRICOS</u>		
Montmorilonita	$(Al_{1.67}Mg_{0.33})$ ↓ $Na_{0.33}$	$(Si)_4$	$O_{10}(OH)_2$
Beidellita	$(Al_{2.17})$	$(Al_{0.83}Si_{3.17})$ ↓ $Na_{0.33}$	$O_{10}(OH)_2$
Nontronita aluminica	$(Fe_{2.17}^{3+})$	$(Al_{0.83}Si_{3.17})$ ↓ $Na_{0.33}$	$O_{10}(OH)_2$
Nontronita	$(Fe_{2.00}^{3+})$	$(Al_{0.33}Si_{3.67})$ ↓ $Na_{0.33}$	$O_{10}(OH)_2$
	<u>TRIOCTAEDRICOS</u>		
Hectorita	$(Mg_{2.67}Li_{0.33})$ ↓ $Na_{0.33}$	(Si_4)	$O_{10}(OH)_2$
Saponita	(Mg_3)	$(Al_{0.33}Si_{3.67})$ ↓ $Na_{0.33}$	$O_{10}(OH)_2$
Saponita aluminica	$(Mg_{2.67}Al_{0.33})$	$(Al_{0.67}Si_{3.33})$ ↓ $Na_{0.33}$	$O_{10}(OH)_2$
Sauconita	$(Zn_{1.48}Mg_{0.14}Al_{0.74}Fe_{0.4})$	$(Al_{0.99}Si_{3.01})$ ↓ $Na_{0.33}$	$O_{10}(OH)_2$

(Las fórmulas expuestas son las fórmulas simplificadas. Al trabajar con la red completa, esto es con base en 20 oxígenos, se llega a una carga de 0.66).

y es razonable estimar que la diferencia fundamental entre ambos minerales radica en la existencia de potasio que balancea el déficit de carga en las illitas. Esto no es completamente cierto ya que existen argumentos experimentales de que las illitas que han perdido parte del potasio se expanden en la misma forma que la montmorilonita, pero que al agregar suficiente potasio la estructura se colapsa irreversiblemente a una distancia c de 10\AA , regenerando illita. Si, por el contrario, una montmorilonita se satura con K^+ , hay colapso parcial, permaneciendo aún mucho material expansible.

Las propiedades de intercambio de cationes de las esmectitas, y de la montmorilonita en particular, son interesantes. La CIC se debe a reemplazos isomórficos de Al^{3+} por Mg^{2+} en la hoja octaédrica, (caso de la montmorilonita) que alcanza a 0.66 Mg por celda unitaria. Alrededor de un 80% de las posiciones de cambio se localizan entre las capas unitarias, situándose los iones en forma interlaminar. En general, la CIC medida experimentalmente es similar a la calculada sobre la base de los reemplazos isomórficos. Sin embargo, la reactividad de los iones que se encuentran en la superficie externa de las partículas ($\approx 20\%$) debe ser, en la opinión de Dekeyser y Hoebecke^{7,9} diferente a la reactividad de los iones interlaminares, debido a que la intensidad del campo eléctrico es diferente en estos lugares. A veces parte de estos cationes de cambio se sitúan en los lugares vacantes de las capas de gibbsita dejando de ser, en tales casos, iones cambiables. Es necesario considerar, además de los iones intercambiables, los iones OH^- ligados a los átomos de aluminio y silicio.

YACIMIENTO Y CONDICIONES DE FORMACION EN SUELOS. Las esmectitas, en particular la montmorilonita, la beidelita y la nontronita, son muy comunes en los suelos, especialmente la primera. Existe una extensa literatura sobre sus yacimientos y condiciones de edafogénesis. Los minerales saponita y hectorita (trioctaédricos) se determinaron en suelos en pocas ocasiones.

Esmectitas con magnesio e hierro en coordinación octaédrica (montmorilonita y nontronita) se presentan frecuentemente en los vertisoles, tales como los suelos negros algodoneros de la India. En algunas arcillas obscuras magnésicas de Hawaii, las montmorilonitas, $\text{X}_{0.7}(\text{Al}_{0.7}\text{Si}_{7.3})(\text{Fe}_4^{3+}\text{O}_{20})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, constituyen el miembro férrico final de la serie. Un incremento del aluminio octaédrico conduce a un término tal como la bentonita de Wyoming (hoja octaédrica: $\text{Al}_{3.1}\text{Fe}_{0.4}^{3+}\text{Mg}_{0.5}$) (Jackson^{14,1}).

Aunque no es un componente frecuente, se describió la presencia de nontronita en los suelos. Por ejemplo Schuylenborgh^{2,5,3} determinó la presencia dominante de nontronita en las arcillas de suelos derivados de tobas volcánicas ácidas bajo condiciones de trópico húmedo, al sur de Sumatra. Krzweil^{15,8} también informó de la existencia de nontronita en arcillas de suelos relictos tipo pseudogley, en

el territorio llamado **Der Wild** en Austria. Este mineral se presentaba asociado a montmorilonita, goethita y geles férricos. Besoain¹⁹ determinó en algunas tierras pardas (Braunerde) derivadas de toba traquítica, en Monte Amiata, (Italia), una esmectita que probablemente era nontronita, en baja proporción.

La montmorilonita es un mineral muy abundante en los suelos. Es descrita como proveniente de materiales parentales básicos, desarrollados en ambientes alcalinos, en condiciones semi-áridas, o en situaciones de drenaje restringido. Las cenizas volcánicas son materiales muy aptos para formar montmorilonita, bajo condiciones de alteración *in situ* siempre que se encuentre en los ambientes antes señalados. Fueron descritas en Hawaii y Nueva Zelandia en suelos derivados de basalto, asociadas, en ciertos casos, a nontronita. En Chile Besoain y González²¹ encontraron montmorilonita en numerosos suelos, pero particularmente en vertisoles de las provincias centrales del país, Santiago, Colchagua, Curicó, Talca. En Alemania, en la región de Siebengebirge y Laacher-See, en la cuenca del río Rin, Besoain¹⁹ determinó en diversos suelos —Braunerde, Pseudogley y Pseudogley/Braunerde— derivados de piroclastitas básicas (tobas traquíticas, basálticas, y fonolíticas y lava basáltica) predominio de montmorilonita e illita, asociadas a cantidades menores de otros minerales (ver Cuadro 52).

Si se considera la extensión que los vertisoles y mollisoles tienen en el mundo, suelos a los cuales se asocia usualmente la montmorilonita, podrá comprenderse la importancia edafológica que estos minerales tienen.

Las montmorilonitas son minerales comunes en sedimentos, especialmente en sedimentos jóvenes situados cerca de la superficie. Parece que en sedimentos muy profundos la estabilidad del mineral es afectado por la gradiente geotérmica y se transforma en otras especies. Diversos estudios demostraron que la montmorilonita dioctaédrica no es estable sobre 100°C. Lo que acontece con montmorilonitas trioctaédricas es muy poco conocido (Velde²⁸⁴). Se cree que la mayoría de los sedimentos oceánicos contiene cantidades importantes de montmorilonita.

Ni el isomorfo crómico de la montmorilonita, la volkonskoita ni el isomorfo cúprico, la medmontita*, fueron encontrados en suelos. Besoain et al²⁰ determinaron en arcillas de zonas de alteración de sedimentos cupríferos en los yacimientos de Chuquicamata y Exóti-

(*) La medmontita, como especie, está excluida, ya que se comprobó que se trata de mezclas de crisocola alargada y partículas laminares de mica (Chukhrov et al⁷⁴).

ca, Provincia de Antofagasta (Chile), una esmectita que, probablemente, corresponde a medmontita.

ASPECTOS MORFOLOGICOS. Fotografías electrónicas del grupo de las esmectitas pueden verse en el Capítulo 10 (Métodos de Análisis, Microscopía Electrónica). Se considerarán aquí sólo algunas características muy generales.

La montmorilonita presenta, en general, forma de láminas muy finas e irregulares, parcialmente dobladas. Las partes curvadas o dobladas de las partículas se revelan como zonas más oscuras. La extrema finura y flexibilidad de las partículas es el origen de las excelentes cualidades plásticas de la montmorilonita. Las especies de suelos no tienen una morfología característica y están mezcladas, a menudo, con cierta proporción de componentes amorfos, los cuales en las microfotografías electrónicas se ven como agregados de gránulos muy pequeños con apariencia suelta (Beutelspacher y Van der Mare²²). Las partículas muestran una fuerte tendencia a exhibir asociaciones borde a borde; diámetros variables entre 2000 a 5000Å fueron determinados con cierta frecuencia (Mering y Oberlin¹⁹⁵).

La saponita frecuentemente tiene la apariencia de tablas; otras veces es idéntica a la montmorilonita; la beidelita se presenta como partículas irregulares mezcladas con material amorfo; la sauconita es enteramente semejante a la montmorilonita; la hectorita presenta láminas más o menos desarrolladas y bandas sin ninguna definición morfológica con una fuerte tendencia a asociación borde a borde y la nontronita se presenta en forma de tablas como partículas estriadas, que a veces se disponen como abanico del tamaño de 2000Å.

ALGUNAS ANOMALIAS DEL GRUPO ESMECTITAS. Existe una serie de hechos no suficientemente explicados en los minerales esmectíticos. Keeling¹⁴⁷, por ejemplo, refiriéndose a la montmorilonita en particular, sostiene que al considerar la montmorilonita como una pirofilita con considerable sustitución isomórfica de Al por Mg, debiera existir una serie continua de minerales entre pirofilita y la montmorilonita, con un cambio gradual de las propiedades entre una y la otra. Pero esta serie no existe y no hay relación genética entre ellas, ya que cada mineral se forma en ambiente completamente diferente. Este autor se refiere también al problema de la adsorción e hinchamiento por moléculas de agua que se admite, por lo general, como debido a la hidratación de los iones, sin ver claramente de qué fuerzas se trata y además el por qué cuando el catión es K, como en la mica, este fenómeno no se produce. Keelling¹⁴⁷, con base en estas reflexiones, supone la posibilidad de que la montmorilonita tenga una estructura esencialmente diferente de la que se le adscribe. Tal razonamiento podría estar de acuerdo con la estructura preconizada por Franzen, Muller-Heese y Schwiete¹⁰⁰.

GRUPO DE LAS ILLITAS

Desde hace largo tiempo se sospechó la existencia de un grupo de minerales estrechamente emparentados a las micas verdaderas, pero con algunas propiedades diferentes de estas. Hofmann, Endell y Wilm¹³¹ hicieron notar que, dentro de un mismo esquema de cristalización, existían dos grupos de minerales: un grupo expansible (montmorilonita) y otro no expansible (minerales de arcilla semejantes a la mica). Las investigaciones de Grim, Bray y Bradley¹¹⁰ sobre la naturaleza de los minerales tipo mica y las dificultades para encontrar un nombre adecuado les hicieron concluir que era necesario un término general para esos minerales y al sugerir el nombre de illita dijeron "no se propone el nombre de un mineral específico sino un término general para los minerales de arcilla constituyentes de los sedimentos arcillosos pertenecientes al grupo de la mica".

El sentido que dieron Grim, Bray y Bradley¹¹⁰ a la illita fue el de un término general, con afinidad estructural con las micas de las rocas ígneas y metamórficas pero de diferente composición y comportamiento. Aunque en la actualidad se enfoca la identidad de la illita bajo una perspectiva muy crítica, es un hecho que es un término de uso y vigencia universal para designar minerales de arcilla micáceos, con un espaciado de 10Å del eje c y que no exhibe propiedades de expansión.

ESTRUCTURA. Al igual que las micas verdaderas (ver Capítulo 3. Minerales primarios del suelo. Filosilicatos), las illitas constan de una capa unitaria integrada por una hoja de octaedros de alúmina en medio de dos hojas de tetraedros de sílice cuyos vértices apuntan en la misma dirección, como puede verse en la Fig. 145. La celda unitaria es la misma que la de la montmorilonita excepto que algunos silicios están siempre reemplazados por aluminio y que la deficiencia de carga está balanceada por iones K^+ . El grosor de la capa unitaria de la illita tiene un valor ligeramente superior a 9Å, pero como existen iones potasio entre las capas se produce una expansión adicional entre éstas, de modo que el grosor es de aproximadamente 10Å, como se ve en la Fig. 146, que muestra un esquema de la illita en proyección.

Diferencias en el apilamiento de las capas de illita determinan polimorfismo. Se identificó cuatro estructuras que corresponden a una illita de tres capas trigonales (3T), una de dos capas monoclinicas (2M), una illita monoclinica de una capa (1M) y una illita monoclinica de una capa desordenada (1Md) que es el polimorfo más común. Bohor (citado por Grim¹¹¹) estudiando cinco illitas identificó en cada caso los polimorfos 1Md, 1M y 2M, con una cantidad relativa de los polimorfos variando de muestra a muestra. Los politipos se nombran de acuerdo a la convención de Smith y Yoder²⁶³ para las micas.

Las illitas se clasifican en **dioctaédricas** y **trioctaédricas** considerándose derivados de la muscovita y flogopita, diocta y trioctaédrica respectivamente.

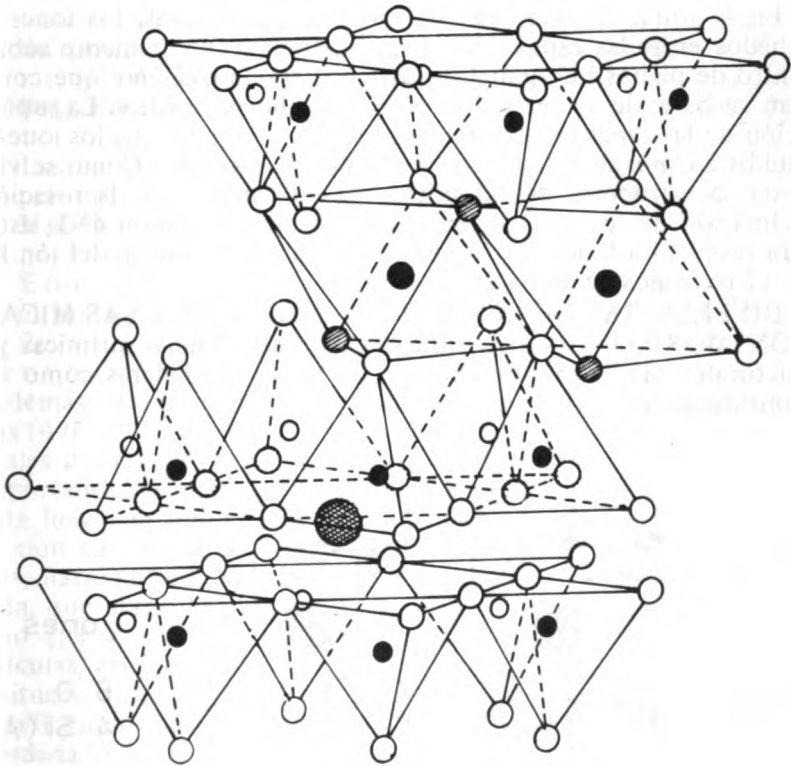


Fig. 145. Diagrama de la estructura de la muscovita, vista a lo largo del eje a.

La estructura de la illita de suelos tiene mucha semejanza, usualmente, con las micas verdaderas, pudiendo asimilarse a la estructura de la muscovita (Fig. 145). Las analogías con las esmectitas y vermiculitas, como minerales 2:1, son también muy grandes. Se admite que entre la mica e illita se desarrolla una serie de transición mineralógica continua.

En la illita, al igual que en las micas verdaderas, los iones K^+ , situados entre las capas unitarias, se disponen directamente sobre el centro de planos hexagonales (ditrigonales) de oxígeno que conforman las bases de los tetraedros Si-O de las hojas de sílice. La superposición de las capas estructurales se hace en forma tal que los iones K^+ equidistan, no de 12 sino de 6 átomos de oxígeno. Como se vio al tratar la estructura de las micas, en el Capítulo 3, la rotación e inclinación de los tetraedros determina una distorsión de la estructura respecto a la ideal y la pérdida de la equidistancia del ión K^+ a los 12 oxígenos de las bases.

DIFERENCIAS DE LAS ILLITAS RESPECTO A LAS MICAS Y MONTMORILONITA. Las illitas exhiben diferencias químicas y estructurales tanto en referencia a las micas verdaderas como a las montmorilonitas.

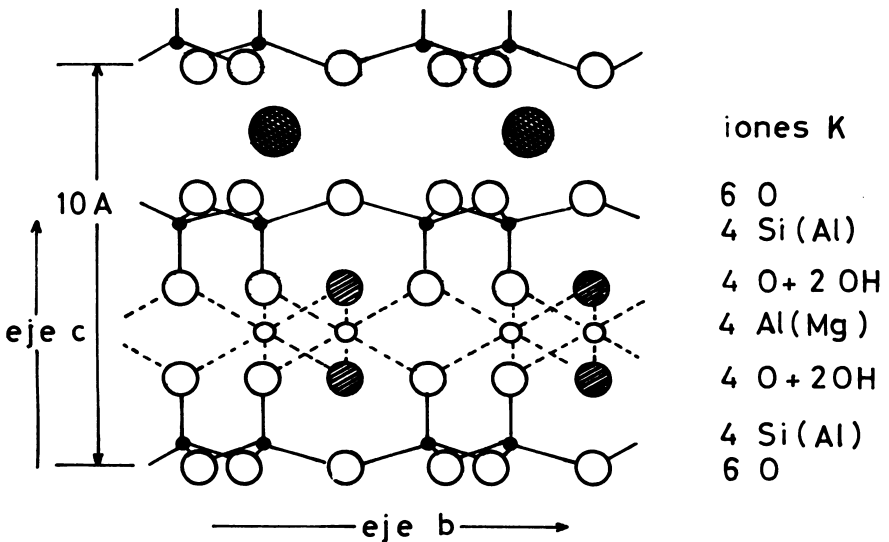


Fig. 146. Esquema de la estructura de la illita en proyección sobre el plano (100).

Con respecto a las micas verdaderas, Grim¹¹¹ considera que las illitas se diferencian en varios aspectos:

- a. Tienen una menor sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} . En las micas tal sustitución llega 1/4, mientras que en la illita llega 1/6.
- b. Consecuencia de esta menor sustitución es que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la illita es más alta que la de las micas verdaderas, y la deficiencia de carga por celda unitaria, que en las micas llega alrededor de 2.0, alcanza sólo alrededor de 1.3 en la illita.
- c. Los cationes situados entre las capas pueden ser reemplazados por otros cationes tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} e H^+ (en forma de H_3O^+).
- d. Existe cierto desorden en el apilamiento de las capas unitarias y el tamaño de las partículas es muy pequeño, del orden de 1 a 2μ .

Además, el contenido de K_2O es más bajo que en las micas verdaderas (4-6%) y la proporción de agua adsorbida mayor.

Tales diferencias respecto a las micas verdaderas condicionan un comportamiento distinto frente a los métodos de identificación. Desde luego, la reflexión a 10\AA (hkl 001) de las micas, que es una reflexión característica, aguda, de base estrecha, se modifica en las illitas, haciéndose menos intensa y más ancha, con semejanza a una banda, que deriva ligeramente hacia la región de los ángulos bajos, un hecho que se relaciona directamente con el pequeño tamaño de las partículas, así como con las variaciones cuantitativas del catión potasio situado entre las capas y a veces también a su ligera hidratación. Las reflexiones basales de la illita no son afectadas por el apilamiento desordenado de las capas.

Jackson¹⁴¹ presentó algunas evidencias de que las illitas son, en realidad capas de micas entremezcladas con algunas capas expansibles. Los iones H^+ suplementarios y la deficiencia en K^+ se explican satisfactoriamente. Muchos tipos de illita, así como micas desordenadas, exhiben algunas capas mezcladas con fases de vermiculita, montmorilonita y clorita, existiendo intergradados entre ellos. Estos últimos contienen cationes hidratados, agua e hidróxidos intercalados entre capas de silicatos expansibles, distribuidos a su vez entre capas de mica. Tal es el origen del agua e hidroxilo que se encuentran por análisis en la illita.

Respecto a la montmorilonita, Grim¹¹¹ admite que la illita manifiesta tres diferencias importantes:

- a. Las deficiencias de carga, debidas a substituciones isomórficas por celda unitaria alcanzan en la illita entre 1.30 y 1.50, mientras que en la montmorilonita ésta varía entre 0.65 y 0.80. En la illita la deficiencia de carga radica en las capas de sílice, o sea en sitios más próximos a la superficie de la capa unitaria; en la montmorilonita, en cambio, la substitución isomórfica se produce en la hoja octaédrica, es decir en el centro de la capa unitaria.
- b. En las illitas la compensación de la carga se efectúa por iones K^+ por lo que las capas unitarias de la illita se encuentran en posición más o menos rígida, sin que haya acceso a moléculas polares que puedan expandir estas capas o lo hagan en forma lenta.
- c. Los iones K^+ situados entre capas unitarias no son cambiables, o son difícilmente cambiables.

Puesto que las illitas son usualmente minerales heredados por alteración de las micas, no existen razones que impidan la existencia de una gradación o transición completa entre las micas bien cristalizadas (muscovita y biotita), illitas y montmorilonita u otras esmectitas. Grim¹¹¹ admite que tal transición existe. Se trata, en todo caso, de un aspecto complicado y no muy claro.

Se conoce dos series de minerales intermediarios o de transición entre micas verdaderas y montmorilonita: las llamadas **mica-like** y las **hidromicas**. Su posición sistemática no es clara y a veces se usan como sinónimos de illita.

Los minerales semejantes a las micas (**mica-like**), son minerales no expansibles, con especies dioctaédricas (glauconitas o micas férricas) y trioctaédricas (ledikitas) y se conectan a las esmectitas a través de varios intermediarios, como las **bentonitas-K** o **metabentonitas**. Minerales "semejantes a las micas" pueden ser preparados artificialmente por fijación de K en esmectitas, considerados como una verdadera especie intermediaria entre mica y montmorilonita. Grim¹¹¹ las considera como una variedad de illita.

La posición de los minerales llamados **hidromicas** es mucho más incierta, y es muy difícil precisar su verdadera relación con las micas en el curso de su alteración, o las illitas. Para algunos autores (Mackenzie¹⁸²) hidromica es sinónimo de illita. Para otros es un nombre parcialmente sinónimo para describir las partículas finas de mica del suelo. Mica hidratada sería simplemente una mica que contiene moléculas de agua entre sus láminas (MacEwan y Ruiz-Amil¹⁷⁸). El término "illidromica" de autores italianos correspondería también a una hidromica. La alteración lenta de las micas por metasomatosis hidrotermal conduce, algunas veces, no sólo a la for-

mación de caolinita y haloisita sino de mica hidratada o illidromica*. Algunas **ledikitas**, nominadas así por Brown⁵¹, se identifican con las hidromicas. En general, las hidromicas tienen un contenido alcalino menor que las micas parentales, y puesto que se forman principalmente durante el curso de la alteración de las micas debieran considerarse simplemente como intermediarios entre las micas verdaderas e illitas.

Burst⁵⁶ señaló en un esquema (Fig. 147) las correlaciones diagenéticas generales entre las illitas y glauconitas, con mica dioctaédrica y montmorillonita en los extremos, como función de la variación del contenido de K^+ . La glauconita representa el término ferrífero de las series. Burst encuentra que las glauconitas, como las micas, presentan diversos grados de ordenamiento. Todas las glauconitas descritas por este autor son dioctaédricas y mantienen estrecha concordancia con los grados de desorden conocidos entre las illitas.

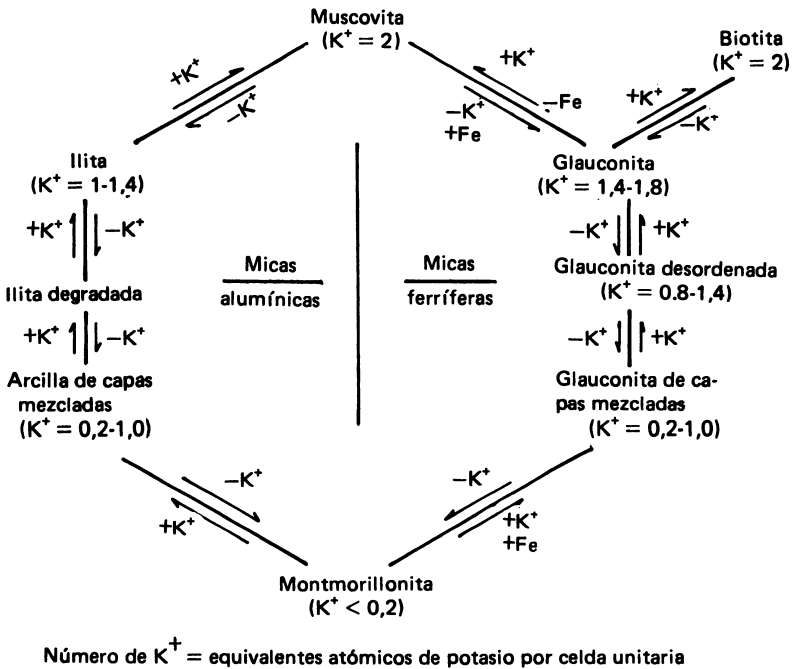


Fig. 147. Relación entre la glauconita, illita y otros minerales de arcilla (según Burst⁵⁶).

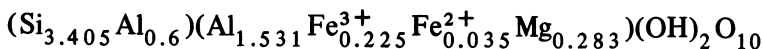
(*) Terminología de Andreatta, citado por MacEwan y Ruiz-Amil¹⁷⁸.

MORFOLOGIA DE LAS ILLITAS. La pequeñez de las partículas de illita limita su estudio por microscopía óptica. Al microscopio electrónico se presentan como láminas de grosor variable, pero con ejes bien definidos, a veces con diseño hexagonal o poligonal. Algunas muestras se presentan agregadas en forma de bastones. Las partículas laminares alcanzan un diámetro de 2.0 a 0.2μ siendo su grosor considerablemente menor. En los últimos años se iniciaron investigaciones muy interesantes con el microscopio electrónico de transmisión así como con la aplicación de la sonda microscópica para determinar la composición química. Algunas fotografías electrónicas de illitas se presentan en el tema de Microscopía Electrónica (Capítulo 10).

ASPECTOS QUIMICOS DE LAS ILLITAS. Las illitas son minerales de composición química variable, cuyos límites no están bien definidos. Este problema reside, al menos en parte, en que es muy difícil aislar del suelo la mica de los componentes no-micáceos acompañantes, así como encontrar muestras monominerales de illita. Como ocurre prácticamente con todas las arcillas de suelos o sedimentos, las illitas se encuentran más o menos contaminadas. En todo caso, el principal catión de entrecapas es el potasio, el cual, en suelos carentes de feldespato, mantiene estrecha correlación con el contenido de illita. Sodio y calcio son los cationes de entrecapas que siguen en importancia, pero se sabe que también existen otros cationes en pequeña cantidad (Cs, Rb, Mg. . .). Weaver y Pollard³⁰¹ calcularon un valor medio de las illitas, a través de 24 análisis químicos, obteniendo los siguientes resultados (%):

SiO ₂	=	49.780	CaO	=	0.321
Al ₂ O ₃	=	26.346	Na ₂ O	=	0.245
Fe ₂ O ₃	=	4.304	K ₂ O	=	7.019
FeO	=	0.611	TiO ₂	=	0.424
MgO	=	2.753	H ₂ O ⁺	=	7.120
			H ₂ O ⁻	=	1.481

La fórmula de estructura, para el análisis promedio anterior es la siguiente:



incluyendo Ca 0.046, Na 0.032 y K 0.615. La carga de la capa es de 0.716 y el contenido de H₂O variable.

Los análisis químicos de algunas illitas provenientes de diferentes sedimentos se muestran en el Cuadro 51.

CUADRO No. 51. Análisis químicos de algunas illitas.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
SiO ₂	51.22	49.21	44.01	52.23	54.09	52.87
Al ₂ O ₃	25.91	28.91	26.81	25.85	26.30	24.90
Fe ₂ O ₃	4.59	2.31	11.99	4.04	1.50	0.78
FeO	1.70	0.02	—	—	1.49	1.19
MgO	2.84	3.33	2.43	2.69	2.00	3.60
CaO	0.16	0.24	0.11	0.60	0.49	0.69
Na ₂ O	0.17	0.16	0.07	0.33	0.22	0.22
K ₂ O	6.09	7.21	4.78	6.56	6.87	7.98
TiO ₂	0.53	0.51	0.64	0.37	0.68	1.02
H ₂ O ⁺	7.14	8.02	8.08	7.88	6.89	6.73
H ₂ O ⁻	1.45	1.22	2.33	1.13	1.32	2.56
Total	101.80	101.14	101.25	101.68	101.85	102.54

- (1): Grim et al¹¹⁰. Depósito Pennsylvania, cerca de Fithian, Ill. USA.
- (2): Whitehouse y McCarter³⁰⁷. Fangos marinos recientes, Atchafalaya Bay, La, USA.
- (3): Grim et al¹¹⁰. Arcillolitas pensilvánicos, cerca de Petersburg, Ill. USA.
- (4): _____¹¹⁰. Arcillolita cretácica, cerca de Thebes, Ill. USA.
- (5): Gaudette et al¹⁰⁷. Bolsones en calizas ordovicenses, cerca de Geneseo, Ill. USA.
- (6): _____. Bolsones laminados en dolomitas silúricas, en Marblehead, Wis. USA.

La illita tiene elevada carga, no obstante lo cual los valores de capacidad de intercambio de cationes, CIC, es baja. A menudo se citan valores CIC de la illita fluctuantes entre 20 a 50 meq/100g, pero se considera que cuando la CIC de estos minerales supera los 10-15 meq/100g es que contiene cierta proporción de capas expansibles, probablemente esmectitas. Se demostró también que con la disminución del tamaño de partículas se produce sólo un incremento moderado de la CIC, ya que esta disminución afecta sólo la superficie externa.

No existe mucha información respecto a la descomposición química de las illitas. Desde luego la acción de ciertos ácidos diluidos a temperaturas bajo 100°C determina pérdidas de K⁺ de la red junto

con una disolución parcial de la alúmina. En general, se considera que el grupo de las illitas trioctaédricas es más soluble que el de las illitas dioctaédricas.

OCURRENCIA Y CONDICIONES DE FORMACION DE LAS ILLITAS. Las condiciones de alteración de las micas fueron tratadas en el Capítulo 3 (Filosilicatos primarios).

Se notó que la alteración de la mica en los suelos determina una difusión (intercambio) de K, desde los espacios entre las capas unitarias hacia la solución de suelo, con lo cual se produce una progresiva apertura de las entrecapas que se inicia en los bordes fracturados de las láminas micáceas (ver Figs. 148 y 149). El potasio difundido deriva a potasio de cambio y como tal lo usan las raíces de las plantas. Jackson¹⁴¹ considera que como el potasio de las micas está sometido a disminución por el equilibrio químico con la solución de suelo, iones de cambio y agua, debe producirse en los suelos un proceso de transformación del tipo:



El desplazamiento de esta ecuación hacia la derecha, por disminución de la actividad del ión K^+ , que determina la expansión de la red en dirección del eje c, fue demostrada en experimentos de laboratorio. El desplazamiento hacia la derecha también fue logrado introduciendo iones alquilamonio entre las capas, iones estos que son fuertemente adsorbidos.

Jackson¹⁴¹ sugirió que los procesos de secamiento o congelamiento de los suelos aceleran la liberación de K^+ desde las micas si el nivel del potasio de cambio es suficientemente bajo. La acción de palanca que ejerce el ión Na^+ hidratado determina el encurvamiento de las capas de mica, hecho que fue revelado por estudios de microscopía electrónica (Vankata-Raman y Jackson²⁸³). Inversamente, la adición de un alto nivel de K^+ al suelo tiende, por acción de la ley de masas, a invertir la ecuación Jackson hacia la izquierda. También el secado y congelamiento del suelo pueden facilitar el desplazamiento a la izquierda siempre que el nivel de K^+ soluble y de cambio sea elevado, debido a que los iones K^+ están fuertemente unidos a dos capas unitarias y permanecen retenidos por la mica (ver, por ejemplo, parte izquierda de la Fig. 148 (b)).

El proceso de alteración de las micas —e illitas— consiste básicamente en el intercambio de cationes K^+ desde las entrecapas por otros cationes, por ejemplo Mg, Na, Ca e H, con introducción simultánea de agua y el incremento, consecuente, de la capacidad de intercambio de cationes. Este intercambio de K^+ , que se inicia en los bordes de los cristales, determina la formación progresiva de capas expansibles. En la Fig. 148 se muestra esquemáticamente lo que ocurre en un mineral micáceo en vías de alteración, cuyo K va siendo substituido progresiva y continuamente sea por iones Al^{3+} o Mg^{2+} .

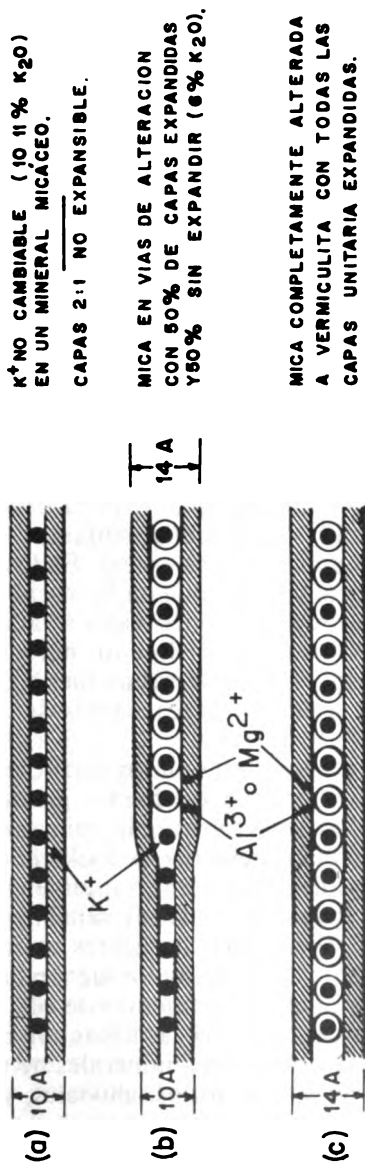


Fig. 148. Esquema de la alteración de un mineral micáceo a vermiculita. Se produce un cambio continuo de cationes K^+ por Mg^{2+} (vermiculita trioctaédrica, en ambiente alcalino) o por Al^{3+} (vermiculita dioctaédrica, ambiente ácido o ácido-neutro). Los cationes Mg o Al hidratados actúan como cuñas que expanden las capas unitarias facilitando la liberación del potasio. En (a) se observa el mineral micáceo no alterado; en (b) se produjo una alteración parcial con 50 por ciento de entrecapas de vermiculita; en (c) la mica se transformó completamente en vermiculita.

Keller¹⁴⁸ sugiere que la formación de la illita es favorecida por las condiciones siguientes: adecuada disponibilidad de sílice, condiciones de medio alcalinas, presencia de cationes Ca, Mg y Fe^{2+} , potasio en solución y en concentración suficientemente elevada como para incluirse como catión de cambio y que existe un déficit de carga positiva. Un ambiente de esa naturaleza es semejante al requerido para la formación de la montmorilonita, exceptuando el requerimiento de potasio. Weaver y Pollard³⁰¹ consideran que el ambiente de formación de las illitas implica que las aguas tengan una elevada relación K^+/H^+ condición ésta que puede existir tanto en los continentes como en los océanos. También destacan la importancia de las relaciones K/Na y K/Mg, ya que si estas relaciones son bajas se favorece el desarrollo de materiales montmoriloníticos y cloríticos. Parece ser que relaciones elevadas de K/Na y K/Mg se encuentran más probablemente en ambientes continentales que marinos. Weaver y Pollard creen que en la actualidad se forma más illita en la tierra por alteración del feldespato-K que en los océanos.

La presencia de illita en grandes cantidades en los sedimentos oceánicos fue estudiada por Zen³¹⁶, especialmente frente a las costas de Chile y Perú.

Sin duda que las illitas son los minerales de arcilla más abundantes en los sedimentos y suelos. Su abundancia se explica debido a que muchos materiales parentales del suelo son abundantes en micas, cuya fuente primaria la constituyen las rocas ígneas. En los sedimentos las micas tienen mayor concentración que en las rocas ígneas, lo que es una consecuencia de su resistencia intrínseca a la alteración. En los suelos la mica es un mineral esencialmente heredado, pero puede formarse pedogénicamente a partir de soluciones o por alteración de minerales no micáceos a través de reacciones de estado sólido.

Las illitas se encuentran preferentemente en los vertisoles (grumsoles), alfisoles (planosoles, suelos podsólicos pardo, grises y otros), entisoles (suelos aluviales), mollisoles (chernozem, rendzinas, suelos de pradera y otros) y aridisoles (suelos desérticos). Jackson¹⁴⁰ indica que illita se ha detectado en cantidades importantes en suelos de Tundra y otras regiones frías. Este mismo autor señala que en los Estados Unidos central las illitas heredadas de lutitas se encuentran abundantemente representadas en algunos suelos de pradera, chernozem y suelos pardo-grises podzólicos provenientes de till.

En las regiones de clima tropical húmedo las illitas son muy poco frecuentes ya que rápidamente se degradan a minerales no micáceos. En cambio son muy comunes en suelos áridos, aluviales, y en cualquier suelo derivado de un material parental rico en mica (esquisto micáceo, granito, granodiorita, diorita cuarcífera, etc.) en tanto las condiciones de alteración no sean muy drásticas.

En los andosoles se detectó las illitas con cierta frecuencia pero siempre en pequeña cantidad. La razón debe ser la poca importancia que las micas primarias tienen como componentes de las cenizas y demás piroclastitas. Se detectó illita en algunos suelos de cenizas volcánicas de Japón. Por ejemplo Mizota y Aomine²⁰³ determinaron la presencia de pequeñas cantidades de illita, asociada con vermiculita, clorita, caolinita, cuarzo, además de limonita, geles de alúmina y componentes alofánicos, en el suelo Kawatabi, derivado de cenizas cuarzo-andesíticas, en Kawatabi-machi, Miyagi (Japón). Bajo condiciones de trópico húmedo, Schuylenborgh²⁵³ comprobó la existencia de biotita y/o muscovita en calidad de componentes misceláneos, en suelos derivados de tobas ácidas dacíticas, de edad pleistocena, en el sur de Sumatra. En América, Hawando y Carlisle¹²¹ determinaron la existencia de pequeñas cantidades de illita en suelos volcánicos del valle de Zapotitlán (El Salvador). En Chile se identificó con cierta frecuencia pequeñas cantidades de illita o mica en la fracción arcilla gruesa de suelos de cenizas volcánicas. Este mineral es más abundante en algunos durandepts y duraqualf (series Alhué, Caleuche, Culiprán y Pudahuel) derivados de toba riolítica pumicítica situados en la región central del país y bajo un régimen de precipitación escaso (375-450 mm anuales de pp) (Besoain y González²¹).

En Chile, con excepción de los suelos de cenizas volcánicas, las illitas están ampliamente representadas en las arcillas de suelos. Son particularmente abundantes en los suelos aluviales del valle central (33-42°l.s.), en los cuales se asocia a vermiculita o a montmorilonita en los vertisoles. Muy abundante en alfisoles derivados de granito (series San Pedro de Alcántara, Piuchén*), o en ultisoles derivados de micaesquistos (serie Alto Colorado*), suelos en los cuales se encuentra asociada a caolinita o metahalosita.

En suelos derivados de piroclastitas en la región de Siebengebirge y Neuwieder Becken, (Laacher-See Gebiet), Alemania, bajo una precipitación media anual entre 600 a 750 mm, Besoain¹⁹ determinó una asociación mineralógica en la arcilla, en la cual dominaba la illita, como puede verse en el Cuadro 52. La presencia de illita en los suelos de Siebengebirge se explicaba, en parte, como un proceso de herencia a partir de las micas primarias componentes de la toba original o del loess que, posteriormente, se mezcló con ella. Respecto a la montmorilonita se supuso que ya que había formado en el suelo original, (relicto) producto del volcanismo terciario (mioceno, plioceno) y que parcialmente provenía de la alteración hidrotermal de los feldespatos. En los otros suelos (Roddeberg, Andernach y Neuwiederbecken), la presencia de estos minerales se concebía en parte por herencia y en parte por la existencia de un medio alcalino con abundancia de catio-

(*) Provincia de Colchagua.

nes alcalinos y alcalino-térreos. Es claro que bajo condiciones en que los cationes tiendan a ser retenidos por el suelo, se estimula la formación pedogenética de montmorilonita e illita, pero si el medio se empobrece en cationes K, Mg o Ca, por efectos de un lavaje intenso y acelerado, habrá tendencia a que se formen caolines.

Con excepción de los climas extremos tropicales, desérticos, subpolares o árticos, la secuencia de transformación de la mica primaria en los suelos, (mica \rightleftharpoons illita \rightleftharpoons illita expandida \rightleftharpoons vermiculita \rightleftharpoons esmectita \rightleftharpoons clorita secundaria etc.) tiende a cumplirse. Sin embargo, no puede tomarse como un esquema de validez general para todos los suelos, ya que el desarrollo de los minerales de arcilla está fuertemente influido por las condiciones particulares del desarrollo de los suelos.

CONSIDERACIONES ACTUALES SOBRE LA POSICION DE LA ILLITA DENTRO DE LOS FILOSILICATOS. Si se resumen las ideas actuales sobre el grupo de las illitas, se nota que existen situaciones confusas y aún contradictorias en torno a estos minerales. Illita es un término que, como bien lo señala Keelling¹⁴⁷, se usa indiscriminadamente para referirse a minerales primarios o secundarios. Al comparar los análisis químicos de las illitas se observa una variación muy amplia de composición que, en muchos casos, se aproxima a la de la muscovita. Keelling admite la posibilidad, sobre la base de análisis por difracción de rayos X y análisis químico, de que la illita sea realmente una mezcla de mica con un mineral hidratado de composición variable; de ahí que el diagrama de rayos X de la illita sea similar al de la mica.

Este y otros problemas introdujeron incertidumbre respecto a la verdadera posición de las illitas dentro de los esquemas de clasificación vigentes de los filosilicatos. Por ejemplo, en el sistema de clasificación propuesto por la AIPEA (Bailey et al¹⁰) las illitas dejan de ser consideradas como verdaderas especies mineralógicas, al menos en el sentido con que originalmente las definieron Grim, Bray y Bradley¹¹⁰, esto es, "minerales de arcilla similares a las micas, con espaciado basal de 10Å, y con un contenido de K₂O inferior al de las micas verdaderas". (Ver clasificación AIPEA, Cuadro 35 página 321).

Comentando la argumentación de la AIPEA sobre la clasificación y nomenclatura de las illitas, Pedro²²² considera que hay dos antecedentes decisivos que determinan su exclusión como especie:

El primero se deriva de los trabajos de Jonas y Robertson¹⁴⁴ al demostrar estos que la carga y contenido de K₂O de las illitas disminuye paralelamente a medida que el tamaño de las partículas se reduce. Según este punto de vista, se considera a las illitas como formaciones cristaloc químicas heterogéneas, resultantes de la mezcla de muchas fracciones granulométricas cuya naturaleza es diferente.

Las fracciones más gruesas son anhidras y el contenido de K_2O se aproxima a 10% (composición de las micas verdaderas). Las fracciones más finas son más hidratadas y tienen un bajo contenido de K_2O (composición análoga a las montmorilonitas).

El segundo antecedente se deriva de las investigaciones de Mehra y Jackson¹⁹³ y de Weaver³⁰⁰.

Según estos autores, toda muestra de illita que contenga menos de 10% de K_2O debe obligatoriamente contener un cierto número de capas expansibles; de este modo la totalidad del potasio presente se concentra entre capas cerradas que tienen la composición de las micas verdaderas. Desde este punto de vista, las illitas naturales son minerales interstratificados de muscovita-montmorilonita cuyas capas no expansibles tienen la composición cristaloquímica de las micas. Esta noción coincide con las ideas de Keelling¹⁴⁷ expuestas anteriormente.

De acuerdo con estos argumentos, las capas con un comportamiento de micas (separación constante con 10\AA) tienen siempre un contenido de K_2O próximo al de las especies tipo (un K por Si_4O_{10}). En estas condiciones, las especies micáceas con una carga interfoliar $0.5 < K < 1$ por Si_4O_{10} (illitas de Grim) no existirían desde el punto de vista mineralógico y no pueden incluirse en los esquemas de clasificación.

CUADRO No. 52. Composición mineralógica de la fracción arcilla ($<2.2\mu$) de suelos derivados de piroclásticas de Alemania (según Besoain¹⁹).

Perfil	XIV			XV			XVII			XVIII			XIX			XX		
	Bv 15-50	Cv +50	Ap 0-25	Sw 25-30	Sd 30-45	Ah 2-20	Bv 20-40	Cv +40	Ap 0-20	Bv 20-50	Cv +50	Ap 0-25	Bv 25-60	Cv +60	Ap 0-20	Bv 20-50	Cv +50	
Especie																		
M. Haloisita	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Illita	+++	+++	++++	++++	++++	++	++	++++	++++	++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	
Montmorillonita	++++	++++	+++	+++	++++	++++	++++	+++	+++	++++	+	++++	++++	+	+	+	+	
Gibbsita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Böhermita	-	-	-	-	-	-	-	?	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Goethita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	±	±	±	±	±	±	
Hematita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	?	-	-	-	-	-	-	
Gel Fe Am.*	-	±	-	-	-	-	-	-	±	-	±	-	-	±	-	-	-	
Cuarzo	+	±	+	++	++	-	++	-	++	+	++	++	++	+	++	++	++	
Feldespatos	+	-	+	+	+	-	++	±	±	±	++	++	±	±	±	±	±	

(*) Geles de hierro amorfos.

Si se consideran los trabajos más recientes sobre mineralogía de las illitas, por ejemplo los de Gaudette, Eades y Grim¹⁰⁷ y los de Hower y Mowatt¹³⁴, el problema adopta otra perspectiva.

El estudio de Hower y Mowatt¹³⁴ efectuado en fracciones de una illita bien cristalizada, con granulometría diferente (illita de Interlake, $\phi < 0.1\mu$; $0.1-0.3\mu$; $0.3-0.5\mu$) demuestra que si bien el tenor de K_2O disminuye con el tamaño de partículas, la diferencia de contenido en relación al tamaño no da una explicación satisfactoria, pese a que el contenido total de K_2O de la muestra es inferior al de la muscovita. Según esto, la mayoría de las veces las illitas bien cristalizadas parecen ser homogéneas y monominerales.

La explicación de Mehra y Jackson¹⁹³ contiene una parte de verdad ya que la illita Fithian, que sirvió a Grim para definir estos minerales, está efectivamente interestratificado, con un 10 a 15% de capas expansibles (Gaudette y colaboradores¹⁰⁷). Sin embargo, los dos estudios concuerdan en testimoniar que pueden realmente existir arcillas puras con 10\AA , es decir, presentando un comportamiento de micas, pero cuyo contenido de K_2O es inferior al de las especies macroscópicas. Si se considera la carga interfoliar, parece ser que el contenido límite inferior de K para las arcillas micáceas puras es $0.8K$ por Si_4O_{10} *.

Las investigaciones de Gaudette, Eades y Grim¹⁰⁷ sobre una serie de illitas que contenían desde 0 hasta 30% de capas mezcladas indican que la illita es deficiente en K, comparada con las micas dioctaédricas bien cristalizadas y que existe variabilidad en las hojas octaédricas, tetraédricas y posiciones de entrecapas entre las illitas. Proyecciones estructurales monodimensionales, derivadas de difracción, confirman que la naturaleza de la illita es esencialmente dioctaédrica y que contiene menos potasio por celda unitaria que la muscovita bien cristalizada y que algunas de ellas no son minerales de capas mixtas.

Todos estos antecedentes parecen indicar que la posición de la illita en la clasificación de los filosilicatos 2:1 propuesta por AIPEA, debe ser considerada provisoria y someterse a revisión.

CARACTERÍSTICAS DE LA ILLITA. La densidad de la illita se sitúa alrededor de 2.6 a 2.7 g/ml. El tamaño de las partículas varía de acuerdo a la especie; la illita autigénica 1 Md tiene partículas de 2μ y la illita 2 M, con menor contenido de K_2O y mayor grado de hidratación, tiene partículas similares.

En el Capítulo 10 (Microscopía Electrónica) se puede ver algunas fotografías electrónicas de la illita. Su morfología es más bien de agregados irregulares, poco definidos, a veces con un diseño poligonal

(*) En el estado actual de conocimientos, las illitas con carga interfoliar $<0.5 <K <0.8$ estarán siempre más o menos interestratificadas.

grosero; son frecuentes los agregados de hojas muy finas. Formas de illita como agujas, cintas o finísimas láminas, de una longitud de 10μ y 0.3μ de ancho con un grosor de aproximadamente 100μ , fueron observadas a partir de la alteración de la muscovita de una arenisca en el suroeste de Colonia (Alemania) (Jasmund, Riedel y Keddeinis¹⁴³). Con el concurso del microscopio óptico y electrónico fue posible determinar la orientación cristalográfica del eje mayor de las láminas, comprobándose que en esta transformación a illita se preservaban las direcciones principales de la red hexagonal de la muscovita. Aunque los autores reconocen que la illita podría haberse originado autigénicamente, por precipitación a partir de soluciones hidrotermales, la admiten más bien como un producto de descomposición de la muscovita por astillamiento abierto. Es interesante destacar que la illita se producía sólo en los sectores en que la arenisca fue ligeramente atacada o no atacada, mientras que en algunas capas que fueron alteradas vía hidrotermal la muscovita se transformó en dickita. En la Fig. 149 se muestra un esquema del proceso de transformación.

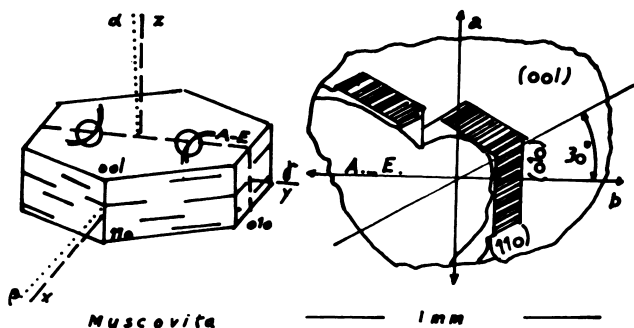


Fig. 149. Esquema de la formación de una illita en forma de listones a partir de la superficie de una lámina de muscovita. (Según Jasmund y colaboradores¹⁴³).

CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRAFICAS. La illita de suelos cristaliza en el sistema monoclinico, con estructura de una capa. Se caracteriza por una celda unitaria cuyos parámetros, según Strunz²⁷⁰, son los siguientes: $a = 5.19\text{\AA}$; $b = 9.04\text{\AA}$; $c = 20.05\text{\AA}$; $\beta = 93.30^\circ$. El grupo espacial es, probablemente, C_{2h}^6 o $C_{2/c}$.

DIFRACCION DE RAYOS X. El diagrama de difracción de rayos X para una illita standard —illita Fithian— se muestra en la Fig. 150. La reflexión (001) es algo variable según las muestras, grado de hidra-

tación y contenido de metales alcalinos; sin embargo, no se altera por calentamiento. En el Cuadro 53 se presentan los datos de difracción, para diferentes illitas, de acuerdo a los datos calculados según Bradley y Grim³¹.

La illita exhibe como característica la reflexión (001) alrededor de 10Å, la cual, en las illitas de suelos, muestra frecuentemente una asimetría bien definida. En relación a las micas verdaderas, la definición de ésta y otras líneas es pobre.

ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJO. El espectro de la illita no muestra diferencias agudas respecto al espectro de la montmorillonita, como se ve en la Fig. 151, ni tampoco con otros minerales 2:1. Son características, en todo caso, las bandas de absorción alrededor de 3620 cm^{-1} , otra muy ancha a 3400 cm^{-1} y bandas a 1640, 1060, 1010, 915, 830, 755, 620, 530, 475, 430 y 415 cm^{-1} .

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL. La illita presenta tres fenómenos térmicos (ver Fig. 152): una reacción endotérmica moderada, debida a la pérdida de agua higroscópica, con un máximo alrededor de $130\text{-}140^\circ\text{C}$; una reacción endotérmica debida a la deshidroxilación, muy extendida, con un máximo alrededor de $530\text{-}540^\circ\text{C}$ y, finalmente, una reacción exotérmica, poco desarrollada, máxima alrededor de 930°C . A veces esta última reacción es precedida de una pequeña reacción endotérmica alrededor de 880°C debida, probablemente, a la expulsión de hidroxilos residuales.

VERMICULITA. El nombre de la vermiculita proviene del latín *vermiculatus* que significa vermiforme, o con forma de gusano y el primero en utilizarlo fue Webb para designar algunos materiales de Millbury, en Massachusetts (USA) (Grim¹¹¹).

Las vermiculitas son minerales importantes que se encuentran en suelos y sedimentos. Sus propiedades y estructuras no están absolutamente dilucidadas y ello parece provenir, en cierta manera, de su posición intermedia entre cloritas y esmectitas.

Se les considera como micas y a menudo se les reconoce como productos de alteración de biotitas y flogopitas. Pero a partir del trabajo de Hendricks y Jefferson¹²⁵ se otorgó a la vermiculita jerarquía mineralógica de especie dentro de los filosilicatos.

Frecuentemente se diferencia la llamada vermiculita macroscópica y la arcilla vermiculita. La primera es propia de yacimientos y sus grandes cristales son la base de la mayoría del conocimiento sobre esta especie. La arcilla vermiculita es un mineral de partículas pequeñas, propio de sedimentos y, especialmente, de suelos. En tanto en la vermiculita macroscópica predominan las formas trioctaédricas, en la vermiculita de suelos predomina la forma dioctaédrica.

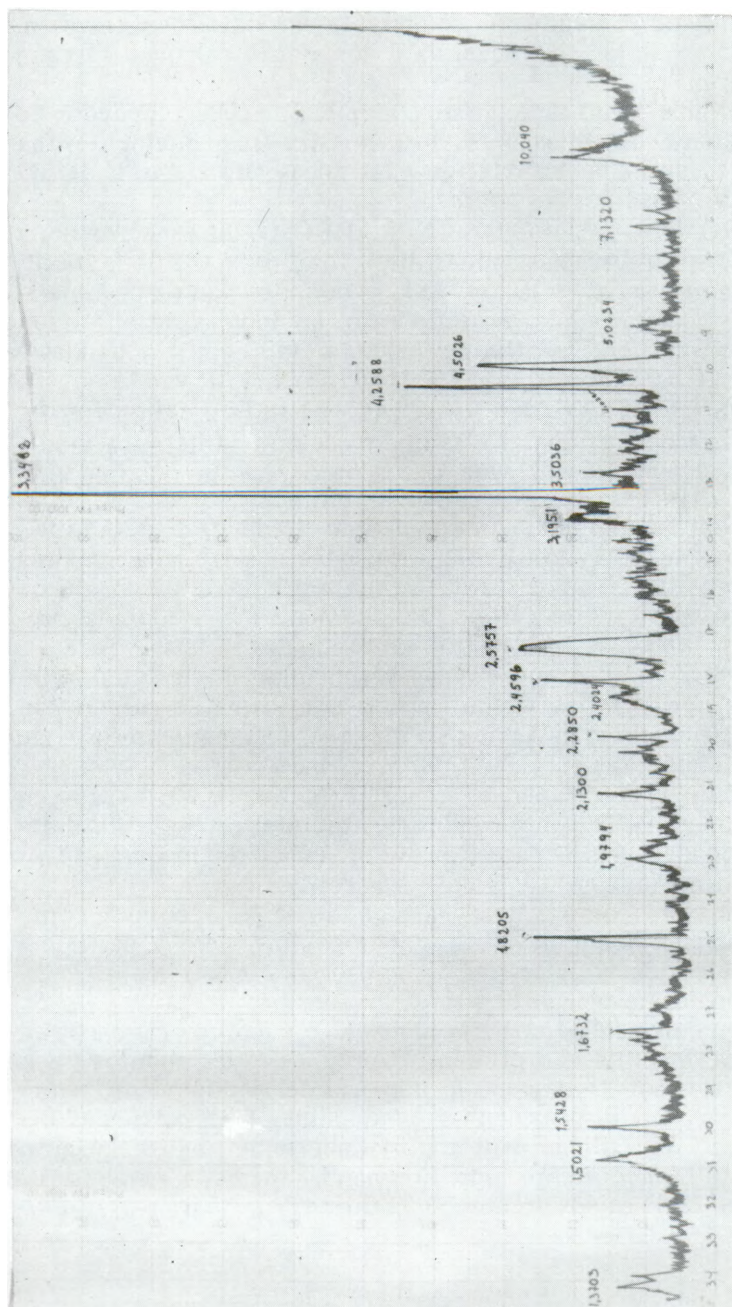


Fig. 150. Diagrama de difracción de rayos X y de la illita Fithian, Illinois (USA). Radiación $K\alpha$ -Cu. \odot en grados. Preparación en forma de polvo al azar.

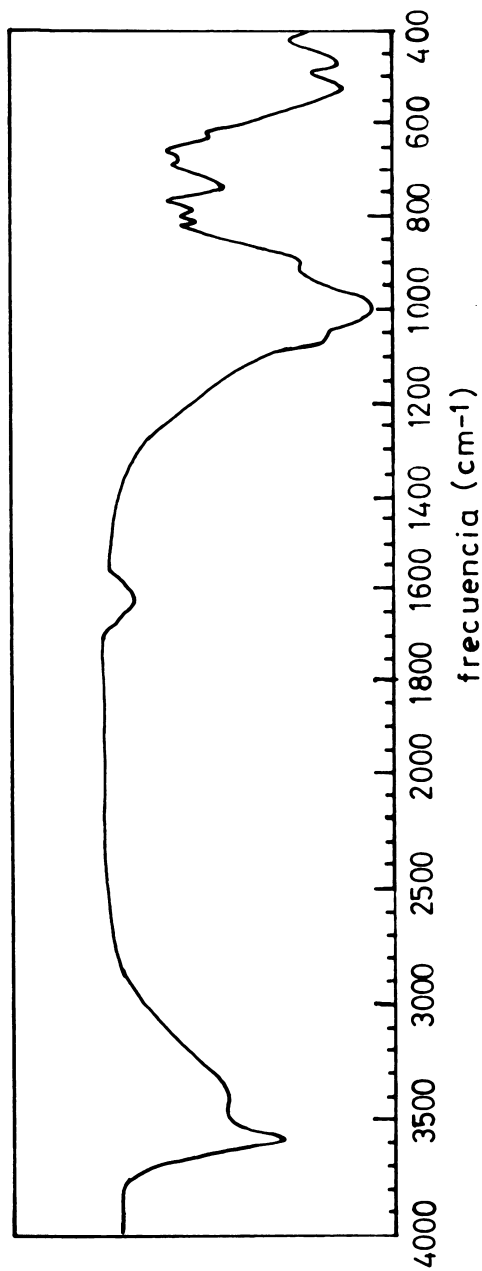


Fig. 151. Espectro de absorción infrarroja de la illita Fithian, Illinois (USA). Celda de absorción de KBr; relación muestra:sal = 1.5: 300.

CUADRO No. 53. Datos de difracción de algunas muestras de illita (según Bradley y Grim³¹).

I M Indices	Illita (Ballater)		Illita (St. Austell)		Illita (trioctahedral) (Carden Wood)	
	d	I	d	I	d	I
001	9.9	s	10.1	s	10.0	10
002	4.9	m	4.98	m	4.94	2
020						
110	4.45	vs	4.50	s	4.47	9
11 $\bar{1}$	4.28	w	4.35	vw		
021	4.10	w	4.10	vw		
111	3.87	m	3.85	vw		
11 $\bar{2}$	3.64	mw	3.62	ms	3.68	2b
022						
003	3.35	vs	3.32	s	3.32	9
112	3.09	mwd	3.08	ms	3.16	$\frac{1}{2}$
11 $\bar{3}$	2.85	md	2.89	mw	2.86	1
023			2.67	w		
200; 13 $\bar{1}$	2.56	vs	2.57	vs	2.60	6
004					2.50	1
20 $\bar{2}$; 131	2.45	mw	2.47	w		
201; 13 $\bar{2}$	2.39	m	2.38	m	2.41	4
203; 132	2.235	mw	2.25	mw		
202; 13 $\bar{3}$	2.14	m	2.14	m	2.158	2
005	1.988	m	1.99	md	1.982	1
20 $\bar{4}$; 133	1.94	w				
203; 13 $\bar{4}$						
20 $\bar{5}$; 134			1.71	vw		
204; 13 $\bar{5}$	1.647	md	1.65	md	1.689	3
					1.639	
			1.58	vww		
060; 33 $\bar{1}$	1.497	s	1.50	s	1.53	6

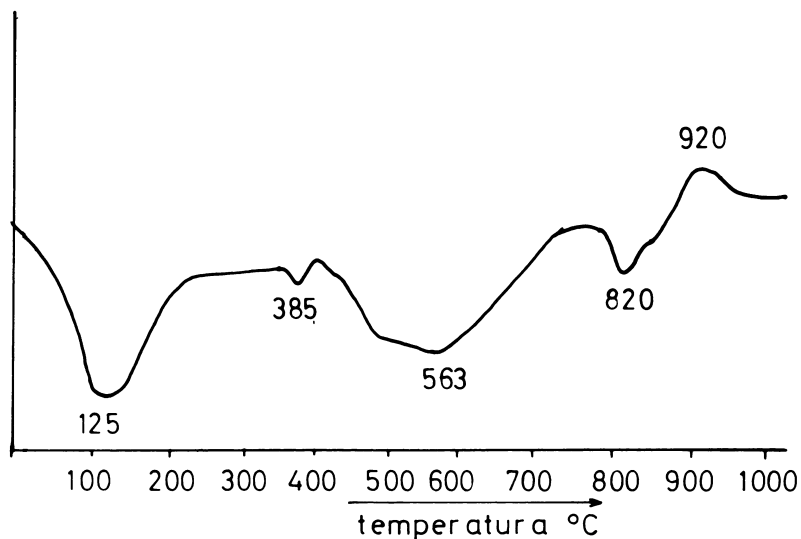


Fig. 152. Curva de análisis térmico diferencial de la illita (Morris, Illinois, USA. Ward's Establishment). Pares termoeléctricos Pt-Pt/Rh, velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, sensibilidad 0.25 mV.

VERMICULITA MACROSCOPICA

ESTRUCTURA. La vermiculita es un mineral hidratado de tres capas. La estructura de la vermiculita magnésica la determinó originalmente Gruner¹¹⁵ y la confirmaron Hendricks y Jefferson¹²⁵.

La mayoría de las vermiculitas macroscópicas son trioctaédricas y se derivan de la alteración de la biotita. La estructura representa, en realidad, una interestratificación regular de unidades de talco y una doble capa de moléculas de agua, o, mejor dicho, iones de magnesio hidratados. Un esquema estructural de la vermiculita trioctaédrica se ve en la Fig. 153.

Sin someterse a un tratamiento alguno el mineral exhibe un espaciado basal (002) variable entre 14-15 Å. Este espaciado es similar al de las cloritas, pero se diferencia de éstas por calentamiento ya que la vermiculita se deshidrata y la estructura se contrae de 14 Å a 9-10 Å. De la montmorillonita se diferencia en que al ser tratada con moléculas orgánicas polares, como glicerol o glicol etilénico, no se expande más allá de 15 Å, en cambio la montmorillonita se expande a 17.6-17.1 Å respectivamente.

Algunos autores asimilan la vermiculita a la hidrobiotita, en atención a que la hidrobiotita se considera ser un interstratificado de

vermiculita y biotita. Tal concepto, sin embargo, debe ser descartado. De lo que no cabe duda es de que atendiendo al origen de esta especie, a partir de la degradación de filosilicatos preexistentes, que imponen ciertas características propias, el concepto y nombre de vermiculita debiera usarse en forma más restringida y cuidadosa.

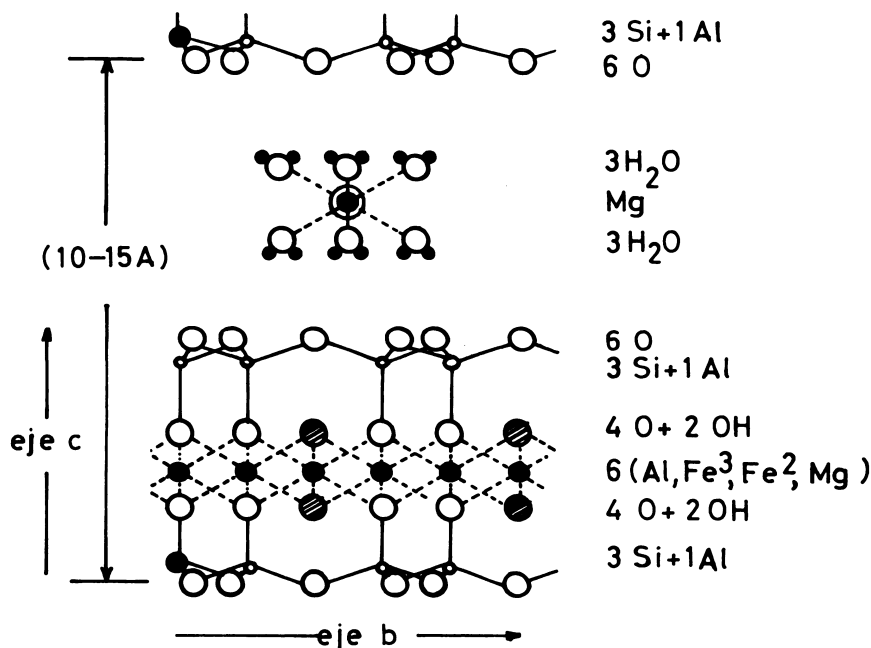


Fig. 153. Esquema estructural de la vermiculita magnésica trioctaédrica. Los cationes entre las capas son intercambiables. Proyección sobre el plano (100).

En la opinión de Hendricks y Jefferson¹²⁵ el agua se dispone en forma de una doble capa entre las unidades de la estructura y tiene una configuración que sigue el retículo hexagonal de los planos de oxígenos basales, similar a la de la haloisita hidratada. Un esquema de la disposición de estas capas de agua puede verse en la Fig. 154. Barshad¹³ demostró que el grosor de las capas de agua se encuentra influido por el catión de cambio que compensa la deficiencia de carga de la hoja de sílice. En las vermiculitas de suelos los cationes de intercambio asociados son esencialmente Mg²⁺ y Ca²⁺. Estos iones se coordinan con seis moléculas de agua lo que determina la formación de una doble capa de agua. Si el catión de cambio es Na⁺, éste sólo permite el desarrollo de una capa monomolecular de agua. Si el

también algunas diferencias de espaciado. Si el catión de cambio es Ca^{2+} o Mg^{2+} , el espaciado en el eje c tiene un valor de 14 a 15 Å; con K^+ o NH_4^+ el espaciado se reduce a 10.5-11 Å.

Barshad¹³ demostró que el reemplazo de los iones K en la biotita por Mg la transforma en vermiculita.

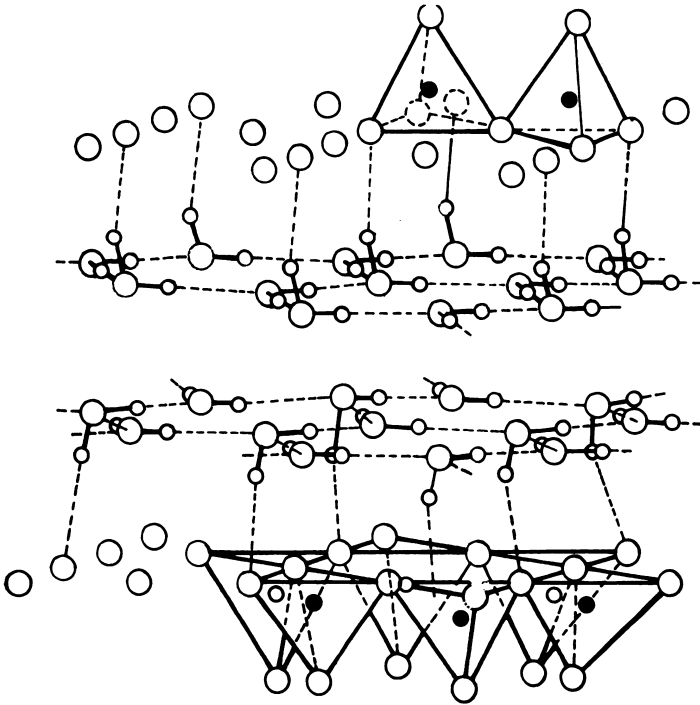


Fig. 154. Esquema de la disposición de la doble capa de moléculas de agua en la vermiculita. Los tetraedros de Si-O corresponden a las hojas basales de las capas (2:1) de una especie trioctaédrica. (Según Hendricks y Jefferson¹²⁵).

meq/100g, de modo que las moléculas de agua deben estar influidas no sólo por los cationes asociados sino por las propias hojas de sílice con déficit de carga. Considerando estos antecedentes, Walker²⁹⁶ divide el agua de entrecapas en dos categorías: una parte coordinada a los cationes de cambio y otra sometida a la influencia de las hojas Si_2O_3 . Al deshidratarse la vermiculita pierde primero el agua asocia-

da a las hojas de sílice. El magnesio mismo no puede permanecer mucho tiempo rodeado por seis moléculas de agua pero mantiene una coordinación con cuatro moléculas, con lo cual el espaciado basal se rebaja alrededor de 11.8Å. Una deshidratación más acentuada elimina completamente el agua de entrecapas y el espaciado basal cae a alrededor de 9.26Å.

Walker^{296,298} considera que la configuración de las moléculas de agua está afectada tanto por el tamaño como por la acción polarizante de los cationes de cambio. Un esquema de las modificaciones por deshidratación puede verse en la Fig. 155.

Trabajos de Walker²⁹⁶ sobre la estructura de la vermiculita, mediante síntesis de Fourier de una dimensión, demostraron fehacientemente que las posiciones de cambio están ocupadas normalmente por iones Mg^{2+} . El agua de las entrecapas consiste en una doble capa de moléculas con un grosor de 5Å y con iones Mg en posición central. El reemplazo de estos iones determina el cambio del espaciado.

COMPOSICION QUIMICA. La composición química de las vermiculitas trioctaédricas es variable y los porcentajes aproximados, en óxidos, son:

SiO_2	=	35-42%	MgO	=	14-24%
Al_2O_3	=	10-15%	K_2O	=	0- 5%
Fe_2O_3	=	6-18%	Na_2O	=	trazas
FeO	=	1- 3%	H_2O	=	8-20%

Parte del Mg octaédrico puede ser substituido por Fe^{3+} o Al^{3+} , lo cual le da un pequeño superávit positivo. La carga negativa de la vermiculita proviene principalmente de la substitución de Si por Al en la hoja tetraédrica. Los iones de entrecapas son principalmente Mg, coordinados con seis moléculas de agua. Aparte de estas moléculas coordinadas, existen moléculas no unidas.

Tratándose de un mineral de composición variable sólo pueden darse fórmulas generales. Grim¹¹¹ da para esta especie una fórmula consistente en:



(fórmula con 20 oxígenos), y en la cual $x = 1 - 1.4$, e $y = 8.0$. Los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} de compensación son altamente cambiables.

Al igual que las montmorilonitas, las vermiculitas forman complejos con moléculas orgánicas polares. Los complejos que constituyen con el glicol etilénico fueron estudiados por Walker^{297, 298}. Por otra parte Weiss, Mehler y Hofmann³⁰³ y Weiss³⁰⁴ investigaron la penetración de los iones alquil-amonio y otras moléculas orgánicas en la estructura.

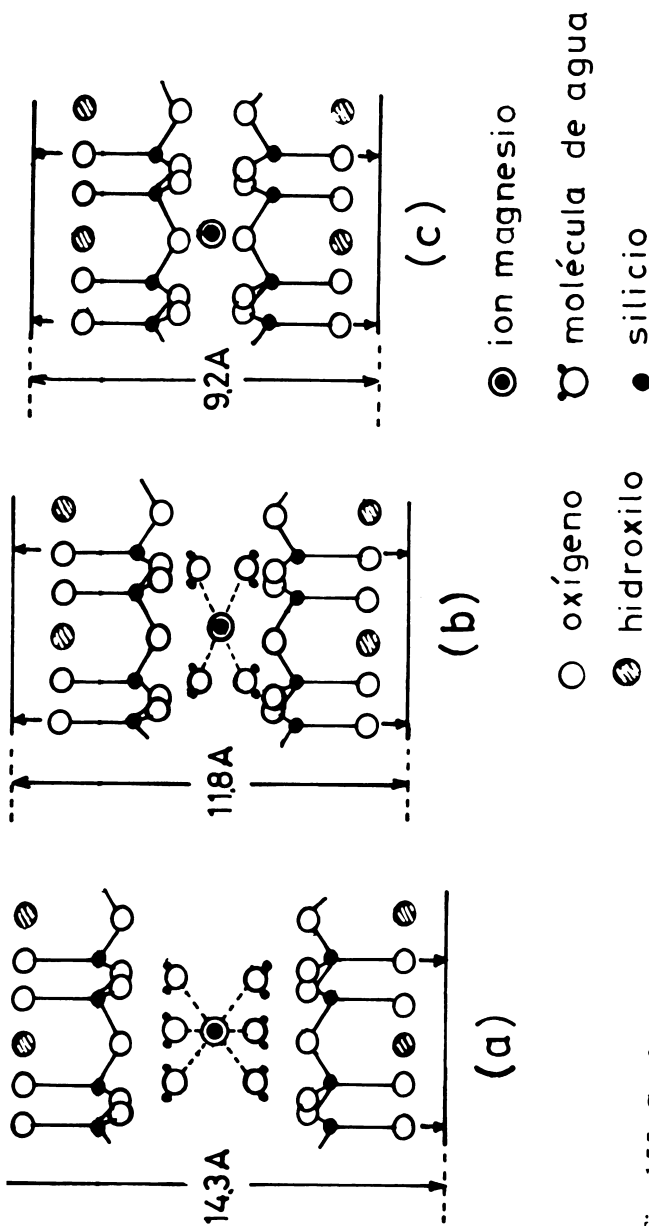


Fig. 155. Configuración del agua de entrecapas de la vermiculita trioctaédrica magnésica, en proyección sobre el plano bc. En (a), fase de 14.3 Å de la vermiculita hidratada, en (b), fase de 11.8 Å, semi-hidratada, con eliminación parcial de agua. De las seis moléculas de agua de la envoltura original del Mg (en a) sólo quedan cuatro moléculas de contacto con el ión. En (c), fase de 9.2 Å; la vermiculita está completamente deshidratada y los iones Mg están en contacto con las capas estructurales. En este esquema, las capas estructurales 2:1 están dibujadas incompletas y no se considera el cambio progresivo del ángulo β a medida que el agua se expulsa de la red. (Basado en el trabajo de Walker²⁹⁸).

PROPIEDADES Y CARACTERIZACION. Las constantes cristalo-
gráficas de la vermiculita son las siguientes:

$$\begin{array}{llll}
 a = 5.21\text{Å} & b = 9.18\text{Å} & c = 9.82\text{Å} & \beta = 97^\circ \text{ (Deeds y Van Olphen}^{76}\text{)} \\
 a = 5.31\text{Å} & b = 9.21\text{Å} & c = 14.4 \text{ Å} & \beta = 96^\circ \text{ (sin pérdida de agua, Zvyagin}^{321}\text{)} \\
 a = 5.30\text{Å} & b = 9.20\text{Å} & c = 14.4 \text{ Å} & \beta = 96^\circ \text{ (deshidratada: Zvyagin}^{321}\text{)}
 \end{array}$$

En la Fig. 156 puede verse el diagrama de difracción de rayos X de la vermiculita. Destaca la gran intensidad de la reflexión a 14Å y la modesta magnitud de las reflexiones a 7.2Å (004) y 4.8Å (006). La diferencia respecto a esmectitas, cloritas y minerales interestratificados se efectúa mediante tratamientos con moléculas orgánicas, saturación con diversos cationes, calentamiento y otros. En el Cuadro 54 se muestran los índices e intensidades y espaciados en unidades Å .

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL. El termograma diferencial de la vermiculita puede verse en la Fig. 157. Este mineral presenta un pico endotérmico doble, entre $100\text{-}250^\circ\text{C}$. Este doblete indica la pérdida del agua de entrecapas, asociada a dos estados de energía de retención, como sucede en algunas montmorilonitas. Existen algunas variaciones de esta reacción de acuerdo a la granulometría de la muestra, y se asocia al menor contenido de Mg que se determinó en tamaño de partículas muy finas (Kerns y Mankin¹⁴⁹). Otra reacción endotérmica pequeña y que a veces pasa inadvertida se produce entre $500\text{-}600^\circ\text{C}$ con un máximo alrededor de 560°C , y se debe a una primera fase de deshidroxilación. Una tercera reacción endotérmica entre $700\text{-}800^\circ\text{C}$, máxima alrededor de 830°C señala la deshidroxilación completa con colapso estructural. Esta última reacción es seguida inmediatamente por la reacción exotérmica, entre $800\text{-}900^\circ\text{C}$ con un máximo variable entre 850 y 880°C y se debe a la formación de una fase nueva de recristalización, con probable formación de clinostatita.

ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA. El espectro IR de la vermiculita ofrece muchas afinidades con el de la montmorilonita, del cual es difícil de distinguir. Sin embargo, la banda a 3620 cm^{-1} , en la vermiculita es poco definida, fundiéndose en una sola con la prominente banda a 3420 , atribuida a la vibración de extensión de OH "unidos" y asociados a moléculas de agua adsorbida. En la zona de baja frecuencia no hay rasgos típicos.

MORFOLOGÍA. Las vermiculitas se presentan generalmente como cristales de gran tamaño o masas de aspecto semejante a las micas, pero son más quebradizas. Se exfolian según el plano (001) y su tamaño posibilita el que las determinaciones de rayos X puedan hacerse en cristales únicos. Las vermiculitas manifiestan propiedades plásticas y ofrecen bastante semejanza morfológica con las illitas.

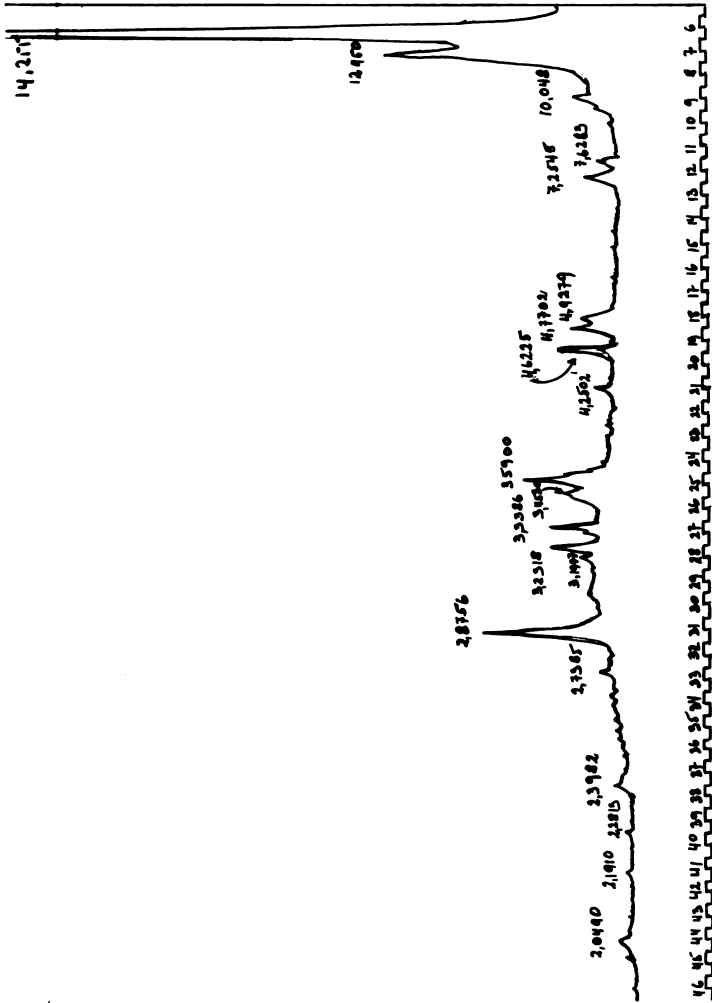


Fig. 156. Diagrama de difracción de rayos X de la vermiculita (Macon County, North Carolina, USA), contaminada con montmorillonita, algo de cuarzo y plagioclasa. Radiación $K\alpha$ -Cu. Preparación como polvo al azar.

CUADRO No. 54. Difracción de rayos X para dos vermiculitas macroscópicas saturadas con Mg (radiación $K\alpha$ -Cu: según Walker²⁹⁸).

Indices	(1)		(2)	
	d(Å)	I est.	d(Å)	I est.
002	14.4	vvs	14.4	vvs
004	7,18	vvw	17.20	vw
006	4.79	vw	4.79	vw
021; 111*	4.60	s	4.60	s
008	3.602	m	3.587	m
0, 0, 10	2.873	m	2.869	m
130; 200; 20 $\bar{2}$	2.657	mw	2.657	mw
132; 204	2.602	ms	2.597	m
134; 202	2.550	m	2.550	mw
0, 0, 12; 13 $\bar{6}$; 204	2.392	ms	2.392	ms
136; 208	2.277	vvw	2.266	vvw
138; 206	2.209	vvw	2.214	vw
138; 2, 0, 10	2.082	w	2.081	w
0, 0, 14			2.048	vw
208	2.016	w	2.011	vw
1, 3, 12; 2, 0, 10	1.835	vvw	1.835	vvw
2, 0, 14	1.744	mw	1.748	w
1, 3, 14; 2, 0, 12	1.673	mw	1.677	mw
1, 3, 14; 2, 0, 16	1.576	vvw	1.574	vvw
060; 1, 3, 16; 2, 0, 14; 330; 33 $\bar{2}$; 33 $\bar{4}$	1.537	s	1.537	ms
332; 33 $\bar{6}$	1.506	vvw	1.508	vvw
0, 0, 20; 1, 3, 16; 2, 0, 18	1.444	vw	1.449	w
338	1.356	vw	1.357	vw
1, 3, 18; 2, 0, 20; 3, 3, 12; 40 $\bar{2}$	1.332	mw	1.334	mw
2, 0, 20; 400; 40 $\bar{6}$	1.319	mw	1.320	mw
1, 3, 20; 2, 0, 18; 3, 3, 10; 3, 3, 14; 402	1.296	w	1.298	w
404	1.278	w	1.275	vw

(1): Batavita

(2): Vermiculita West Chester

(*) Las reflexiones con $k = 3n$ son difusas; las series 02 y 11 muestran, por eso, líneas de polvo asimétricas con un corte abrupto hacia el lado de los ángulos bajos y un externo suave hacia el lado de los ángulos altos.

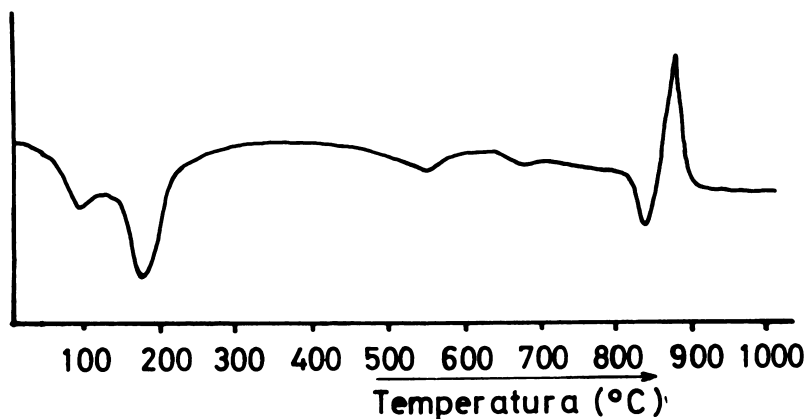


Fig. 157. Análisis térmico diferencial de una vermiculita magnésica (Macon County, North Carolina (USA). Pares termoeléctricos de Pt-Pt/Rh; velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; sensibilidad 0.25 mV .

El estudio morfológico de la vermiculita macroscópica por microscopía electrónica indica que la superficie muestra variaciones estructurales micromorfológicas como enrrollamientos marginales, combaduras, discontinuidad de capas, dislocaciones y otros. Estos accidentes pueden deberse, en parte, de acuerdo al criterio de Raman y Jackson²²⁷, a la poca homogeneidad de la población catiónica introducida entre las capas durante los procesos de alteración.

YACIMIENTO Y CONDICIONES DE FORMACION. La vermiculita macroscópica se forma a menudo en condiciones hidrotermales y por alteración de cristales de biotita o flogopita y minerales como serpentinas, talco, algunos feldespatos, inosilicatos o cloritas. Se trata de vermiculita casi invariablemente trioctaédrica.

Existen muchos estudios experimentales sobre la transformación de micas y cloritas en vermiculitas basados en la extracción de potasio y destrucción de la capa de hidróxido de estos minerales.

Veniale y Taramasso²⁸⁷ estudiaron los cambios cristaloquímicos y estructurales ocurridos durante la alteración de una biotita o vermiculita, obtenida por tratamientos repetidos con solución de Na-tetrafenilboro, mediante análisis químico, térmico, rayos X, microscopía electrónica y fotometría IR. La conversión de la biotita a vermiculita se realiza a través de estados intermedarios representados por interstratificaciones irregulares de biotita-vermiculita. La vermiculización se debe principalmente a la extracción del K interlaminar, sin cambio en los contenidos de Al, Mg y Fe, exceptuando una ligera disminución del Fe^{3+} . El balance de la carga se efectúa por protonación de los oxígenos tetraédricos con formación de nuevos grupos OH. Los

caciones Na hidratados interfoliares que reemplazan el K de entrecapas son relativamente estables y persisten aún después de calentar a 350° durante seis horas. La red de la vermiculita artificial colapsa a 9.7Å sólo después de calentamiento a 600°C durante 2 horas.

Ross y Kodama²⁴³ lograron la transformación de la clorita en vermiculita. Una ortoclorita (sherdanita) fue calentada a 610°C para deshidroxilar la capa de hidróxido y oxidar el hierro ferroso, y posteriormente agitada en una solución de HCl 0.2N y NaCl 0.2N para disolver la hoja de hidróxido. Los análisis de difracción de rayos X, térmicos, químicos e infrarrojos demostraron que el producto resultante era similar a la vermiculita de Kenya. Una condición indispensable para llevar a cabo tal transformación es la destrucción previa de la capa de hidróxido de la clorita. Los autores consideran que, en la naturaleza, la desorganización estructural de la hoja de hidróxido por deshidroxilación y oxidación del hierro ferroso podría ocurrir durante procesos metamórficos y la transformación de la clorita a vermiculita tendría lugar durante una fase de alteración posterior en medio ácido. Bajo condiciones de alteración pedogenética es probable que la oxidación del hierro ferroso juegue un rol importante en la iniciación del desorden estructural necesario para la remoción selectiva de la hoja de hidróxido en el proceso de alteración de la clorita a vermiculita.

Nagasawa, Brown y Newman²⁰⁷ lograron la alteración experimental de una biotita en un mineral de 14Å con entrecapas de hidróxido de aluminio. La alteración consiste básicamente en el reemplazo del potasio de entrecapas por Al, OH y H₂O, además de la oxidación del Fe octaédrico. El mineral de 14Å tiene una secuencia de apilamiento característico de la vermiculita y la composición se aproxima a la de la vermiculita trioctaédrica. Los autores dedujeron que el frente de reacción procede de afuera hacia adentro, a lo largo de los planos basales y obedeciendo a la ecuación empírica de Wells y Norrish, al menos en la primera etapa. La alteración es topotáctica, siendo los ejes a y b del producto formado paralelos a los ejes correspondientes de la biotita original. Los desplazamientos atómicos implicados son pequeños; las capas permanecen intactas y en su separación, para acomodar el hidróxido de aluminio, irían acompañados por pequeños desplazamientos lineales.

VERMICULITA DE SUELOS

En los suelos la vermiculita se presenta en forma de partículas finas a menudo asociada con mica y montmorilonita o interestratificada con estos minerales. Son componentes muy comunes de los suelos, excepto, tal vez, en suelos tropicales húmedos con un ambiente de meteorización intenso. La vermiculita puede desarrollarse a partir de materiales parentales muy diversos, pero en general, al igual

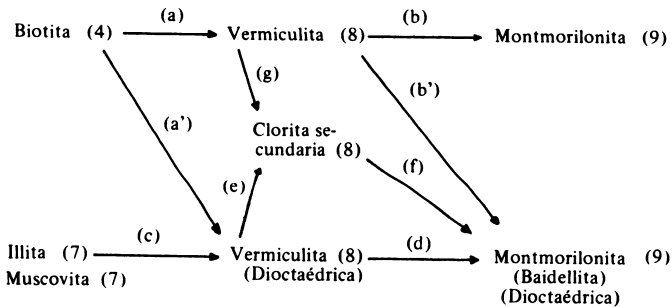
que la montmorilonita, se forma preferentemente en suelos derivados de rocas parentales básicas, siendo muy poco importante su desarrollo a partir de rocas ígneas ácidas. Como mineral transformado derivado de la alteración de las micas o illitas, tiene una importancia genética muy grande. Aunque en los suelos pueden existir vermiculitas trioctaédricas y dioctaédricas, la importancia de estas últimas es enorme ya que la mayoría de las vermiculitas de suelos son dioctaédricas, alumínicas. La vermiculita trioctaédrica se relaciona más a las cloritas, con las cuales constituye frecuentemente una serie de transición vermiculita-clorita y con las hidrobiotitas, con las cuales puede formar, por ejemplo, la asociación clorita-ledikita-vermiculita.

La vermiculita fue descrita en numerosos grupos de suelos, particularmente en ultisoles (suelos rojo-amarillo podzólicos), molisoles (suelos de pradera, chernosem, chestnut, rendzinas), aridisoles (suelos desérticos, sierosem). En suelos derivados de cenizas volcánicas, andosoles, la vermiculita es un constituyente relativamente frecuente, aunque siempre se encuentra en cantidades pequeñas. Existen numerosas referencias de su presencia en arcillas de suelos de cenizas volcánicas de Japón (Kawasaki y Aomine¹⁴⁶), Nueva Guinea (Fieldes^{93, 94}), Ecuador (Maldonado¹⁶⁹). Franzmeier y Cortés¹⁰¹ describieron la presencia de vermiculita en suelos de cenizas volcánicas de Colombia situados en el flanco oriental de la cordillera central entre Mariquita, a 980 m de altura en el Departamento de Tolima, y el Páramo de Letras, a 3760 m de altitud en el Departamento de Caldas. De acuerdo a su comportamiento —resistencia a contraerse a 10.0Å saturada con K⁺— los autores sugirieron que había presencia de hidróxido de aluminio entre las capas. Desde el punto de vista de su génesis admiten que la vermiculita puede haberse heredado del material parental a partir de biotita, flogopita o posiblemente paragonita, presente en algunos horizontes: el potasio pudo sacarse de las entrecapas de mica fácilmente debido al intenso lavaje a que están sometidos estos suelos. En andosoles chilenos la presencia de vermiculita o interestratificados de vermiculita-clorita, atribuidos a la meteorización de mica y plagioclasa parental, es bastante frecuente. (Besoain y González²²). También se identificó en suelos la presencia de vermiculita trioctaédrica, como es el caso de algunos suelos en el noreste de Escocia, en los que Walker²⁹⁵ detectó este mineral.

Es un hecho bien establecido que la vermiculita en los suelos se origina preferentemente a partir de la alteración de la mica, y fue estudiado preferentemente por Jackson^{139, 140, 142}. La presencia de cristales grandes de vermiculita, pseudomorfo de mica, en arcillas, limos y arenas y la disminución del contenido de mica en comparación con el del material parental, demuestran que la mica se transformó en vermiculita. (Jackson et al¹⁴⁰). Estos autores citan el ejemplo de un suelo desarrollado por alteración de granito, en Colorado (Estados Unidos), cuyas arcillas eran vermiculíticas y que en el inte-

rior de fragmentos de granito no alterado se encontraban cristales de mica, sin que ocurriese algún proceso de clorización apreciable.

La secuencia de alteración de las micas, pasando a través de vermiculita, para llegar finalmente a montmorilonita, ha sido sugerido por Jackson¹⁴⁰. En esta secuencia las reacciones están señaladas por flechas y letras y los estados de alteración por números índices entre paréntesis:



Todas estas reacciones y productos fueron comprobados por varios autores. Jackson considera que la vermiculita dioctaédrica parece ser mucho más común en los suelos que el tipo trioctaédrico, citando varios ejemplos de su existencia en podzoles, suelos pardo podzólicos, pardo forestal regosólico, pardo-gris podzólico, etc., todos ellos en Estados Unidos.

Barshad y Kishk¹⁵ estudiaron la composición química y mineralógica de 11 suelos derivados de material ígneo, metamórfico y sedimentario, incluyendo suelos lateríticos, podzólicos, de pradera, pardos-no-cálcicos, pardo forestales. Se trataba de 10 suelos de Estados Unidos y uno de Taiwan, todos ellos ricos en arcillas vermiculíticas. El cálculo de las fórmulas de estructura del componente vermiculítico les sugirió que éste comprendía dos grupos. El primero tenía un Al, al menos, por cada cuatro posiciones tetraédricas, en tanto que las posiciones octaédricas estaban ocupadas sólo por aluminio. El déficit de carga de la hoja tetraédrica era compensado parcialmente por una carga positiva en la hoja octaédrica. El segundo grupo carecía de aluminio tetraédrico, localizándose la deficiencia de carga en las hojas octaédricas, en las cuales el Mg y Fe³⁺ son los cationes domi-

nantes. Según Barshad y Kishk¹⁵, las vermiculitas con el Al en posición tetraédrica se formaron, probablemente, por alteración de mica proveniente de rocas ígneas ácidas y sus fases sedimentarias, en cambio las vermiculitas sin Al en las hojas tetraédricas y con Mg y Fe³⁺ en posiciones octaédricas, asociadas a montmorilonita, se formarían por síntesis de óxidos primarios de Si, Al, Fe, Mg con material ígneo básico. Los autores consideran que entre las montmorilonitas y vermiculitas se desarrolla una serie mineralógica continua, pudiendo en ella distinguirse la montmorilonita sólo por determinación de la capacidad de intercambio de cationes.

Rateev^{2 29} describió los cambios mineralógicos que, por alteración hidrotermal, experimenta el vidrio volcánico de una toba pumicítica, de composición andesítica-traquítica, en depósitos de bentonita, Askanks, Georgia (URSS). La alteración comienza con la formación de una hidromica autigénica dioctaédrica IM con un contenido de K₂O > 8% y Al₂O₃ > 26%. El estado intermediario es representado por minerales de capas mixtas, con interestratificación al azar de capas illíticas (hidromicas) y montmoriloníticas. A medida que se incrementa el grado de alteración hidrotermal aumenta la proporción de montmorilonita. El producto final de alteración de la toba es una montmorilonita-Na, llamada gel-askanita.

GRUPO DE LAS CLORITAS

Sobre las cloritas se trató brevemente dentro de los filosilicatos primarios en el Capítulo 3. Ahora se verá, con cierto detalle, algunos aspectos complementarios, especialmente en referencia a las cloritas de suelos.

Las cloritas fueron definidas como minerales de cuatro hojas, minerales 2:1:1 o tetrafórmicos, en la nomenclatura de MacKenzie¹⁸⁰. Tienen amplia distribución en rocas, sedimentos y suelos. Como minerales primarios, en sentido pedológico, se encuentran preferentemente en rocas metamórficas, pero pueden ser constituyentes ocasionales de rocas ígneas en las cuales se forman secundariamente, sea por acción deutérica o hidrotermal en minerales ferromagnesianos. Las cloritas son comunes en los sedimentos, pero no son componentes mayoritarios. Similarmente, en los suelos, también son muy comunes pero de rango cuantitativo inferior. Las cloritas de suelos pueden tener varios orígenes: herencia, transformación de filosilicatos preexistentes (vermiculita y esmectitas) y neoformación. Son predominantemente dioctaédricas, alumínicas.

La mayoría de las cloritas primarias conocidas es trioctaédrica. Existe sin embargo alguna confusión con referencia a las cloritas dioctaédricas, ya que como la hoja octaédrica o la capa de hidróxido puede ser di o trioctaédrica, no se ve claramente qué elemento determina la nominación. Por ejemplo, algunos minerales como la sudoita,

cookeita, tosudita, etc., fueron descritos como especies dioctaédricas, cuando, en realidad, son interstratificados de clorita dioctaédrica y montmorilonita o mica. En los suelos y sedimentos son muy comunes unos minerales con espaciado basal de 14\AA , teniendo una entrecapa incompleta de gibbsita —o brucita— a los que se les llama cloritas dioctaédricas, minerales semejantes a clorita, minerales de 14\AA , vermiculitas dioctaédrica o intergradientes de clorita-vermiculita. Se trata, evidentemente, de minerales muy importantes, por ser propios de suelos, pero difíciles de encuadrar en un esquema de clasificación.

A medida que se acumula más información sobre las cloritas dioctaédricas, la nomenclatura cambió. La última recomendación del Comité de Nomenclatura de la AIPEA (Bailey et al¹⁰) es que el grupo de las cloritas sea subdividido en tres sub-grupos: cloritas dioctaédricas, cloritas ditrioctaédricas y cloritas trioctaédricas. Las cloritas dioctaédricas son dioctaédricas en las dos capas constituyentes, esto es en la capa 2:1 y en la hoja de hidróxido en la entrecapa. Un ejemplo lo constituye la donbassita. Una clorita ditrioctaédrica es dioctaédrica en la capa 2:1 pero trioctaédrica en la capa de hidróxido en la entrecapa. Ejemplos de esta categoría lo constituirían la cookeita y sudoita. Finalmente, las cloritas trioctaédricas son trioctaédricas tanto en la capa 2:1 como en la de hidróxido. Ejemplos lo constituirían la pennina, clinocloro y proclorita.

En la mayoría de los casos la clorita está tan entremezclada con otros materiales que no puede ser caracterizada adecuadamente; en otros casos el material de entrecapas resulta ser incompleto o inestable (Bailey¹¹). Hay escasos ejemplos que muestran certeramente que las entrecapas de gibbsita son completas.

ESTRUCTURA. En el Capítulo 3 se expuso algunos conceptos sobre la estructura de las cloritas. Se agrega que las variaciones de la altura de la capa unitaria, en el eje *c*, que es alrededor de 14.2\AA , señala reemplazos isomórficos en la hoja octaédrica. Como se explicó, las capas 2:1 de las cloritas (capas tipo mica o talco) son trioctaédricas, de composición $(\text{OH})_4 (\text{Si}, \text{Al})_8 (\text{Mg}, \text{Fe})_6 \text{O}_{20}$. A su vez, la capa de brucita en la clorita tiene parte del magnesio reemplazado por aluminio, de modo que, en realidad, su composición es $[(\text{Al}_2 \text{Mg}_4)(\text{OH})_{12}]^{2+}$. Estas capas, dispuestas como un "sandwich" entre las capas 2:1, poseen carga positiva. Las cloritas pueden concebirse, por este motivo, como minerales interstratificados, formados por capas alternadas de talco y brucita. Por su parte, las capas de talco tienen carga negativa, ya que parte del silicio tetraédrico se encuentra reemplazado por aluminio. La fórmula de la clorita trioctaédrica es $(\text{Al}_2 \text{Si}_6)\text{Al}_2 \text{Mg}_{10} \text{O}_{20} (\text{OH})_{16}$, siendo la suma de cargas cero. En esta fórmula Fe^{2+} y otros cationes divalentes pueden reemplazar parcialmente el Mg^{2+} en la capa brucítica. También Fe^{3+} puede reemplazar parcialmente el Al octaédrico, pero en la mayoría

de los casos, el Al es dominante sobre el Fe. La fórmula de la clorita dioctaédrica puede ser escrita en una forma que representa mejor la distribución simétrica de la carga positiva entre la hoja de hidróxido, $\text{AlMg}_5(\text{OH})_{12}$, y la capa 2:1 de la misma, esto es:



La carga positiva de la brucita equilibra la carga (-2) de la hoja tetraédrica, representada por (Al_2Si_6) . No puede asegurarse que la distribución de la carga positiva entre la capa y entrecapa sea equitativa y simétrica, pero una gran parte de la carga de la brucita se necesita para lograr estabilidad estructural. La carga de las hojas tetraédricas de sílice es variable y oscila entre (AlSi_7) y (Al_4Si_4) y puede aún caer fuera de ese rango.

Como puede deducirse, la unión entre las capas es de carácter electrostático y en ella se suman los efectos provenientes de los desbalances de la carga negativa en las capas de talco y positiva en la capa de brucita a los enlaces de hidrógeno de planos sobrepuestas de hidroxilo y oxígeno. Este doble mecanismo de unión hace que la cohesión entre las capas unitarias sea relativamente fuerte. En la Fig. 158 puede verse el modelo estructural de la clorita trioctaédrica y en la Fig. 159 la proyección sobre el plano (100).

Brown y Jackson⁵³ efectuaron un cuidadoso examen por microscopía electrónica de alta resolución (100kV de voltaje de aceleración, lo que permite resoluciones hasta de 4Å) de una clorita macroscópica de Benton, Arkansas (USA). Secciones del mineral, sedimentadas en agua y secadas sobre resina epoxi y recubiertas nuevamente por esta resina, se obtuvieron por seccionamiento con ultramicrotomo. Las preparaciones de 600-900Å de grosor se examinaron con un microscopio electrónico de transmisión provisto de un "microcañón" para evitar el excesivo calentamiento de la muestra. Fueron perfectamente visibles los planos cristalográficos de la clorita espaciados a intervalos de 13.9Å (001). Antes de que hubiese transcurrido una irradiación apreciable, el rayo electrónico reveló imágenes en que se podrían ver los espaciados a 7.22Å (002); sin embargo, a medida que la muestra de clorita se iba calentando por efecto del bombardeo electrónico, se perdía la imagen a 7.22Å y se reforzaba aquella a 13.9Å. Tal comportamiento es análogo al efecto del calor sobre los ejes cristalográficos cuando la clorita se calienta a 550-760°C. Es interesante la observación de los autores en cuanto a que no encontraron evidencia alguna de capas disturbadas o presencia de "cubiertas" o "envolturas" en las capas más externas o en los bordes de las partículas, pese a que fueron molidas mecánicamente para hacer las preparaciones.

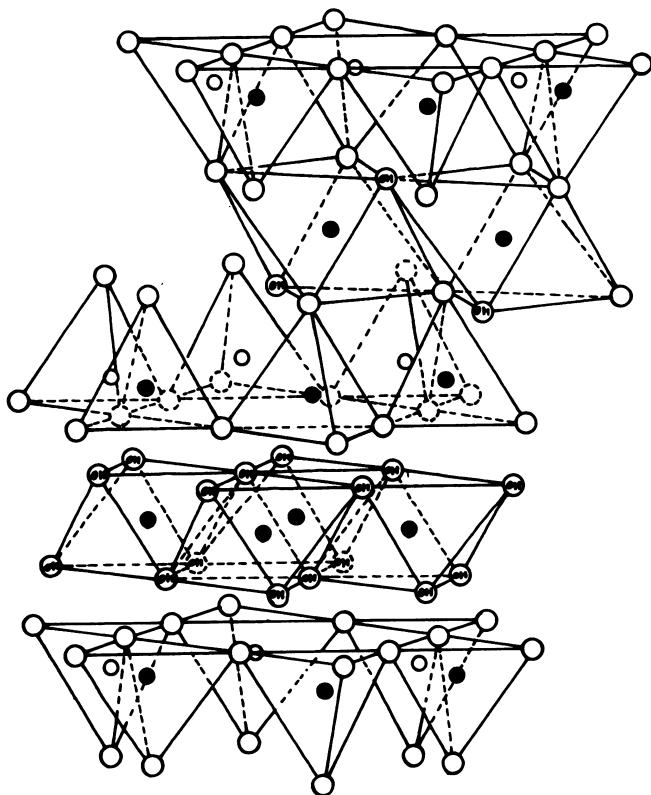


Fig. 158. Esquema de la estructura de la clorita trioctaédrica. (Según McMurchy¹⁸⁴).

ASPECTOS QUIMICOS. Debido a que tanto la unidad de brucita como la de mica pueden variar en composición por sustitución isomórfica, se conocen algunas variedades dentro de este grupo. Estudios de Brindley y Robinson³⁷ indican que la sustitución de Si por Al en las hojas de sílice pueden variar entre 1.1-3.5 átomos por celda unitaria que contenga ocho átomos tetraédricos. En las especies trioctaédricas la hoja central de la unidad 2:1 es trioctaédrica y tiene Mg como catión fundamental, pudiendo haber reemplazos de Fe^{2+} y Mn^{2+} por Mg. La hoja de hidróxido también es trioctaédrica, magnésica. En las especies dioctaédricas pueden presentarse tres alternativas: a. con una hoja dioctaédrica y otra trioctaédrica, b. cloritas con dos hojas dioctaédricas, y c. cloritas menos cristalizadas comparables a las anteriores, pero con la hoja de hidróxido con desarrollo incompleto (Bailey¹¹). Ello motivó la nomenclatura sugerida por la AIPEA.

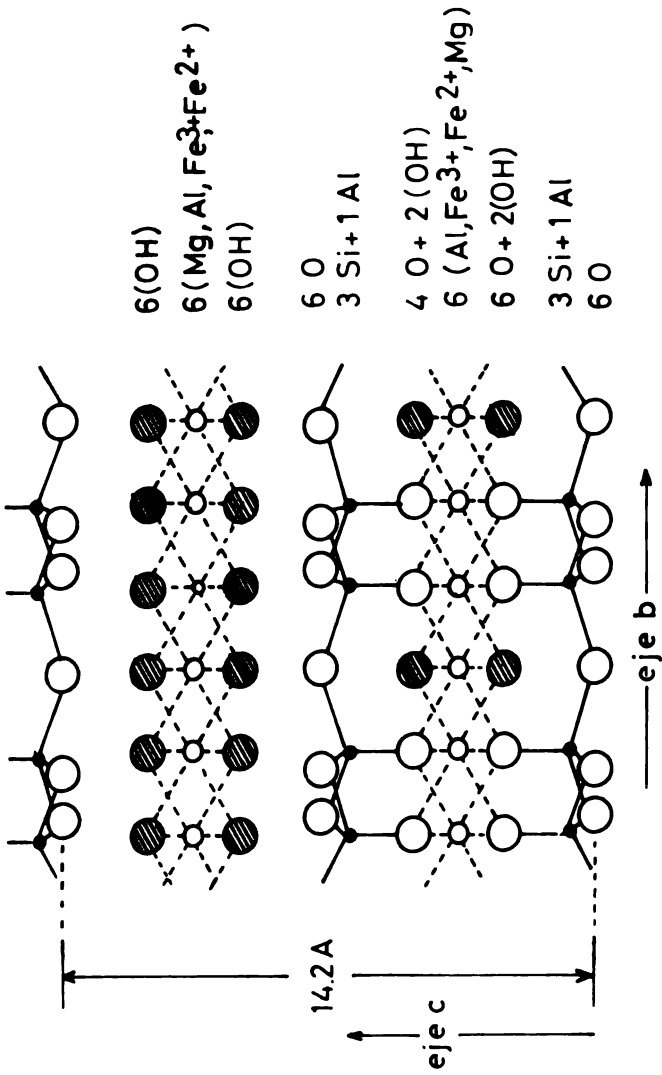


Fig. 159. Diagrama de la estructura de la clorita trioctaédrica, en proyección sobre el plano (100).

Las cloritas trioctaédricas fueron estudiadas más intensamente que las dioctaédricas, características estas últimas de los suelos. Entre las especies trioctaédricas se conocen bien los minerales penninita ($Mg_{11}Al$) $AlSi_7O_{20}(OH)_{16}$ clinocloro ($Mg_{10}Al_2$) $Al_2Si_6O_{20}(OH)_{16}$, proclorita (Mg_9Al_3) $Al_3Si_5O_{20}(OH)_{16}$ y la amesita (Mg_3Al_4) $Al_4Si_4O_{20}(OH)_{16}$. Se considera que entre ellas pueden formar series isomórficas. En el Cuadro 55 se muestra la composición química de algunas cloritas trioctaédricas (macroscópicas) y dioctaédricas, incluyendo clorita de suelos.

CUADRO No. 55. Composición química de algunas cloritas trioctaédricas (No. 1 y 2) y dioctaédricas (No. 3, 4 y 5).

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
SiO ₂	27.78	23.69	39.85	38.0	36.7
Al ₂ O ₃	24.30	21.26	33.52	47.4	49.5
Fe ₂ O ₃	1.43		4.46		
FeO	0.35	26.52			
MgO	32.71	17.60	4.58	0.8	
CaO	tr	3.32	0.15		
Na ₂ O					
K ₂ O			1.61		
TiO ₂			1.03		
H ₂ O ⁺	13.01	7.63	13.18	13.8	13.8
H ₂ O ⁻	0.06				
Total	99.64	100.02	98.48	100.00	100.00

(1): Leuchtenbergita, Phillipsburg, Montana (USA) (McMurchy¹⁸⁴)
 (2): Proclorita, Trumbull Connecticut (McMurchy¹⁸⁴), (3): fracción arcilla del suelo Alberní, Columbia Británica, horizonte AB(Brydon et al⁵⁴), (4) y (5) cloritas dioctaédricas de alteración hidrotermal de una toba ácida en Kesselberg, Treiberg, (Alemania) (Müller²⁰⁴).

CLORITAS DE SUELOS Y SEDIMENTOS

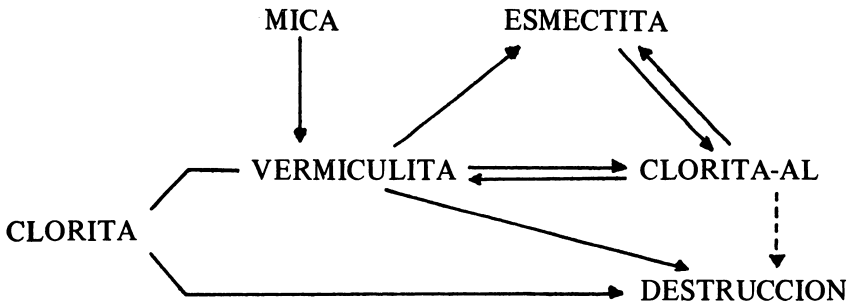
Existen minerales de arcilla, mal cristalizados, que por difracción de rayos X dan una reflexión más o menos aguda alrededor de 14Å y que, dependiendo de su comportamiento frente a diversos tratamientos diagnósticos, fueron denominados, en general, como "cloritas dioctaédricas". Tales minerales son abundantes en suelos y sedimentos. Parece ser que la mayoría de estas arcillas proviene de la precipitación o depositación de material gibbsítico (o brucítico), en forma

de hojas estructurales, en los espacios entre las capas unitarias de micas degradadas, vermiculitas, esmectitas o en cloritas trioctaédricas en vías de alteración. Estas hojas no están constituidas ni por gibbsita ni brucita puras; tienen un desarrollo incompleto o defectuoso, hecho que se comprueba por el colapso parcial frente al calentamiento, expansión ocasional por solvatación con moléculas orgánicas polares y por la relativa facilidad para disolverse por acción del citrato de sodio u otros reactivos. El proceso por el cual los minerales de tres capas, particularmente los expansibles, originan estas cloritas secundarias, se llama **cloritización**, y es un fenómeno frecuente en suelos (Brydon y Kodama⁵⁵; Jackson¹⁴², Rich y Obenshein²³¹).

Entrecapas de brucita se desarrollan preferentemente en medios alcalinos, tales como aquellos que existen en cuencas de sedimentación marina, en regiones áridas, zonas de depositación salina, en algunas zonas de alteración hidrotermal o en ciertos suelos o sedimentos con drenaje restringido (Bailey¹¹).

Entrecapas de gibbsita pueden desarrollarse en condiciones ligeramente alcalinas, pero lo hacen preferentemente en ambientes ácidos. La mayoría de las cloritas secundarias de suelos son gibbsíticas, dioctaédricas; el ambiente no sólo debe ser ácido sino bien drenado.

La transformación que experimenta una clorita máfica (clorita primaria) hasta clorita-Al (clorita secundaria) fue estudiada por Schwertman²⁵⁴ considerando la influencia que en este proceso juega el clima y la tipología de suelos a los cuales se asocian estos minerales. Un esquema de la transformación de la clorita máfica es dado por el siguiente esquema:



La vermiculitización parece ocurrir en sistemas más bien “cerrados”, no demasiado ácidos y pobres en componentes orgánicos, como son las saprolitas. La disolución completa prevalece, en cambio, en partes fuertemente ácidas del solum ricas en materia orgánica, como el horizonte A de los podzoles.

Se considera que el proceso se inicia con la depositación de “islas” de polímeros de hidróxido de Al, proveniente de la descomposición

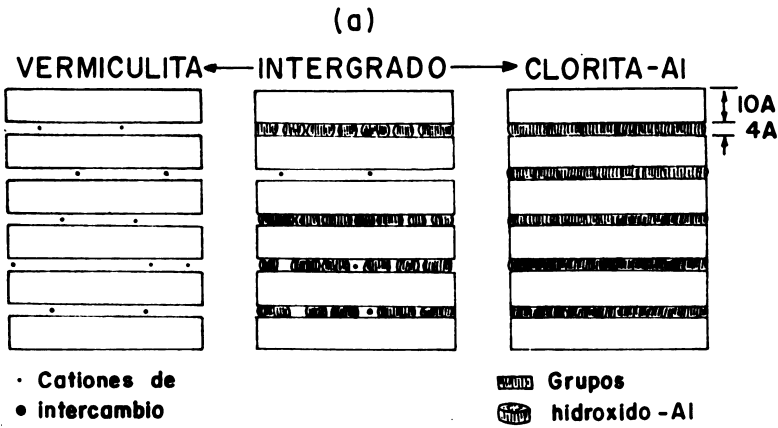
marginal de los minerales de arcilla por efecto de los protones en medio ácido (ver Fig. 160). Dixon y Jackson⁸¹ y Grim¹¹¹ conciben los iones de hidróxido de Al como anillos séxtuples de composición $\text{Al}_6(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, los cuales se diferencian de la gibbsita por tener una relación $\text{OH}/\text{Al}=3$, por tener carga positiva y por neutralizar la carga permanente negativa de las capas 2:1 entre las que se depositan. En tal sentido desempeñan un rol similar a los cationes de entrecapas de los minerales trifórmicos (2:1)*. En esta unidad de hidróxido-Al los aniones forman dos planos de empaquetamiento compacto, con el Al situado en huecos octaédricos, similares, en cierta medida, a la gibbsita, excepto en la sustitución de 12 grupos OH por 12 moléculas de H_2O en la periferia de cada anillo.

Los anillos individuales pueden alargarse lateralmente en las entrecapas por polimerización a través de puentes de OH^- para formar hojas de anillos múltiples, de carga positiva baja que conducen, finalmente, a la formación de hojas de gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, neutras.

La depositación, aún en pequeña cantidad, de polímeros de hidróxido-Al, tiene como consecuencia, la fijación de las distancias de las entrecapas en alrededor de 14Å y que los minerales no puedan expandirse, o sólo lo hagan parcialmente, y que al adicionar iones K^+ , éste no se fije y el mineral no se contraiga. Además la capacidad de intercambio se reduce ya que las posiciones de cambio están ocupadas por los polímeros de hidróxido-Al. Se sabe que por tratamientos de algunos reactivos como NaOH, citrato-Na u otros, estas "islas" de hidróxido-Al se disuelven, quedando sin efecto las propiedades señaladas anteriormente.

Hay experiencias que demuestran que al usar soluciones concentradas de Al se induce la formación de entrecapas de hidróxido de Al en la montmorilonita (Caillère y Hénin⁵⁸; Slaughter y Milne²⁶²). También Hsü y Bates¹³⁶ pudieron depositar polímeros de hidróxido de Al entre las capas de vermiculita en la medida que la relación NaOH/Al no fuese mayor que 3, ya que al superar este valor el hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristalizaba como gibbsita fuera del mineral. Al usar soluciones con una razón molar variable entre 1.5 a 3.0 demostraban que a medida que esta razón disminuía la estabilidad aumentaba. Castrea⁶⁵ pudo formar entrecapas de hidróxido de Al y Fe en montmorilonitas y vermiculitas a dos niveles de temperatura (3 y 21°C). Con la montmorilonita las cantidades de hidróxido en las entrecapas aumentaba a medida que el tamaño de las partículas disminuía, independientemente de la temperatura. Con la vermiculita

(*) En las entrecapas de vermiculita pueden encontrarse unidades de aluminio polimerizado en forma de unidades de hexaluminiohidroxihidronio, tal como $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(-\text{OH}_2)_6^{6+}$ o $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{OH} \dots \text{OH}_2)_3(\text{OH}_2)_6^{3+}$ y unidades mayores tal como $\text{Al}_{36}(\text{OH})_{90}(-\text{OH}^{0.5-})_{14}(-\text{OH}_2^{0.5+})_{22}$ (Jackson¹⁴¹).



(b) INTERGRADO

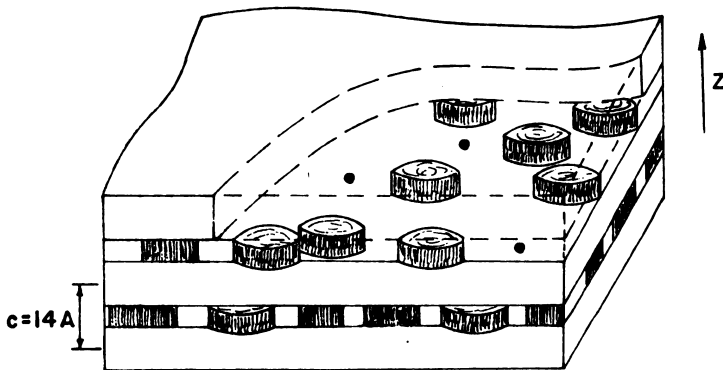


Fig. 160. Esquema de la estructura de un intermedio de clorita-mineral de capas 2:1 expansible y su relación a los miembros extremos vermiculita (izquierda) o clorita (derecha), visto desde una arista. En (a): un corte en el mineral mostrando, en (b), las "islas" de hidróxido-Al que, como se supone, están más concentradas en las proximidades de los bordes de las entrecapas del cristal. (Según Dixon y Jackson⁸¹).

equilibrada a 3°C, se depositaba más hidróxido en la arcilla gruesa que en la fracción limo, mientras que a 21°C se formaba igual cantidad de entrecapas. Sin embargo, las entrecapas de hidróxido de Fe era más favorecidas por la fracción limo a ambos niveles de temperatura. La formación de entrecapas de aluminio en ambos minerales, se incrementaba con la temperatura, mientras que las entrecapas de hierro tenían una ligera dependencia de este factor sólo en el caso de la vermiculita.

Este tipo de minerales, con entrecapas de hidróxido, parcialmente expansibles o no-expansibles, fue descrito en numerosos suelos del mundo y en algunos sedimentos. Buenos ejemplos los constituyen aquellos descritos por Brydon et al⁵⁴ en Vancouver, Columbia Británica, o por Jackson¹⁴² en Turquía o Dixon y Jackson⁸¹. Caillère⁶² confirmó la existencia de una clorita dioctaédrica en un depósito de bauxita, y Bailey y Tyler⁷ describieron la presencia de clorita dioctaédrica junto a interestratificados de clorita-montmorilonita en minas de hierro en el Lago Superior (USA). En Chile, cloritas secundarias fueron identificadas en suelos provenientes de materiales parentales muy diversos, incluyendo cenizas volcánicas, micaesquistos, granitos, sedimentos aluviales, etc. La naturaleza de las entrecapas se considera ser esencialmente aluminica, tanto por su comportamiento frente a los tratamientos diferenciales de identificación por rayos X (leve expansión por solvatación con glicerol, sin colapso por calentamiento a 550°C, o contracción incompleta, etc.) como por su composición química que revela sólo cantidades muy pequeñas de magnesio (Besoain y González²¹).

CARACTERIZACION DE LAS CLORITAS DE SUELOS

El análisis por difracción de rayos X revela que saturadas con K las vermiculitas con entrecapas de hidróxido no se contraen. En las esmectitas ello depende de su densidad de carga, las condiciones de humedad y la naturaleza del material de entrecapas. Con glicerol o glicol etilénico usualmente no se expanden. Como lo señala Rich²³⁴ es muy difícil distinguir una vermiculita o una esmectita con desarrollo parcial de entrecapas, de un interestratificado desordenado de vermiculita (o esmectita)-clorita. En los minerales interestratificados, el colapso parcial revelaría, por difracción de rayos X, órdenes de grado elevado no-enteros, pero tales órdenes podrían no ser características. Para los minerales interestratificados hay un incremento en la dispersión central y un ensanchamiento del pico a 10Å, al ser saturados con K y calentados a 550°C. La intensidad relativa del primero y segundo órdenes de reflexiones también señala la existencia de entrecapas. En general, a medida que la cantidad de entrecapas se incrementa, también aumenta la relación $I_{(002)}/I_{(001)}$ (7Å/14Å),

pero como es frecuente que se presente caolinita su reflexión (001) alrededor de 7\AA confunde esta relación y en tal caso podría ser más útil usar la relación $I_{(003)}/I_{(001)}$.

En el análisis térmico diferencial los OH de las entrecapas producen reacciones endotérmicas a temperaturas algo más elevadas que en la gibbsita, pero al estar abierto el espacio de entrecapas la temperatura de deshidroxilación de los OH octaédricos de las capas 2:1 podría descender. Rich^{2 3 4} señala el caso de la arcilla de un suelo de Virginia —y otros ejemplos— cuya reacción endotérmica a 490°C es atribuida al efecto de los OH de entrecapas.

El análisis por fotometría infrarroja es menos utilizado en propósitos de identificación de entrecapas de hidróxidos en minerales 2:1. Brydon y Kodama^{5 5} encontraron en la arcilla Alberní, que contiene clorita dioctaédrica, una banda a 3700 cm^{-1} , observable también en la montmorilonita con entrecapas de hidroxialuminio pero no en la montmorilonita-Al. Otros autores observaron bandas de absorción en esta región, en montmorilonitas con entrecapas de hidróxido (Weismiller et al^{3 0 6}).

FORMACION DE LAS CLORITAS EN SUELOS

En los suelos ácidos las condiciones más favorables para la deposición de polímeros de hidroxialuminio, esto es, para la cloritización secundaria de minerales de 2:1 expansibles, es un pH alrededor de 4 a 5 y contenidos no demasiado elevados de materia orgánica. Si ésta es abundante puede unirse al aluminio en forma de complejos, evitando la precipitación del hidróxido entre las capas de arcilla. El suelo debe estar sometido a ciclos frecuentes de humedecimiento/desecamiento.

Hay escasa evidencia de la existencia de entrecapas constituidas esencialmente por hidroxihierro, ya que parece ser que los óxidos de Fe son mucho más estables que las entrecapas de hidróxidohierro, hecho que es demostrado en experimentos de síntesis. Para mantener una carga positiva, y así su estabilidad, se requeriría un sistema demasiado ácido que comprometería la estabilidad de los filosilicatos. Rich^{2 3 4} considera que oclusiones de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en entrecapas de hidroxialuminio, parecen ser más probables que entrecapas de hidroxihierro dominantes. Puede presumirse que, bajo condiciones reductoras, el hierro, como Fe^{2+} , podría incluirse en una entrecapa de hidroxialuminio-Al.

El pH tiene un efecto bien definido. Una clorita dioctaédrica bien desarrollada se conoce que existe en el horizonte Bcc del suelo Alberní, un suelo pardo, concrecionario, de la Isla Vancouver, en la Columbia Británica. Este horizonte tiene un pH de 5.8 y un contenido orgánico de alrededor de 4% (Brydon et al^{5 4}). Se cree que el clima moderadamente húmedo del invierno y los veranos secos favoreció el desarrollo de esta clorita a partir de montmorilonita. El suelo

Nason que contiene vermiculita con entrecapas bien desarrolladas tiene un pH de 4.68 (Rich y Obenshein²³¹). Parece ser que diferencias de pH favorecen el desarrollo de determinados minerales: pH bajos (4.5-5.0) serían óptimos para vermiculita y pH algo más elevados (5.0-6.0) lo serían para la montmorilonita (Rich²³⁴). La formación de entrecapas en la vermiculita requeriría un pH bajo debido a la carga alta y necesidad de polímeros de hidróxido-Al de pequeño tamaño. Si un suelo es extremadamente ácido, el aluminio de las entrecapas estaría constituido mayoritariamente por Al^{3+} , pero a medida que el pH se aproxima a 7.0 es probable que $Al(OH)_3$ precipite fuera del espacio de entrecapas (Rich²³⁴).

En los suelos alcalinos no se tienen muchas referencias sobre la formación de entrecapas de hidróxido, pero se presume que el componente principal es el $Mg(OH)_2$. Whittig³⁰⁸ informó de la formación de vermiculita-clorita en el horizonte B_{22} de un suelo de Solonetz-solodizado, cuyo pH era de 7.7. También Jackson¹⁴² señaló que la arcilla de un suelo de Chestnut, con entrecapas de hidróxido, tenía un pH 8.4. Esta arcilla es similar a las cloritas expansibles (se expanden ligeramente por tratamiento con glicol etilénico a 16-18Å y no se contrae por calentamiento) señaladas por Honeyborne¹³² y Stephen y McEwan²⁶⁹.

Se identificaron cloritas dioctaédricas también en tobas volcánicas con alteración hidrotermal (Müller²⁰⁴) así como en diversos depósitos de Japón (Sudo y Sato²⁷⁵).

En la opinión de Jackson^{141,142} entre la clorita dioctaédrica y la vermiculita existe toda una serie de intergrados.

Cloritas trioctaédricas, magnésicas, también existen en suelos y sedimentos, principalmente heredados de rocas máficas, serpentinas y esquistos. Se presentan en arcillas de suelos moderadamente alterados, chernozem, suelos gris-pardo podsólicos, podsoles, suelos rojo-amarillo podsólicos, suelos de pradera y planosoles (Jackson¹⁴¹). En Chile el suelo Valdivia, un Aeric Paleaquult, a cuya formación contribuyeron sedimentos metamórficos, sedimentos marinos y materiales volcánicos, contiene arcillas ricas en clorita trioctaédrica (Besoain y González²¹).

CLORITA EN SEDIMENTOS

Parece indudable que en tanto en los suelos los procesos implican principalmente la concurrencia de Al^{3+} y iones OH^- , en los sedimentos marinos el Mg^{2+} y OH^- son los iones dominantes (Rich²³⁴). Las cloritas son abundantes en los sedimentos del océano Pacífico; por ejemplo, frente a las costas de Perú y Chile se encontraron en el sedimento oceánico cloritas junto a caolinita, illita y montmorilonita (Zen³¹⁶). También se encontró clorita e illita en los sedimentos arcillosos del pacífico norte. La clorita más superficial era de bajo

grado de cristalinidad, pero aquella de sedimentos profundos, entre 100 a 150 cm, estaba mejor cristalizada (Carroll⁶⁴). El estudio de sedimentos marinos profundos efectuado por Biscaye²⁴ indica que la clorita se concentra a altas latitudes e implica un origen terrestre. En ambientes marinos, entrecapas parcialmente llenas de hidróxido-Al podrían completarse con $Mg(OH)_2$.

EFFECTO DE LA FORMACION DE ENTRECAPAS SOBRE LOS MINERALES

El desarrollo de entrecapas de hidróxidos tiene diversos efectos sobre los minerales expansibles. Rich²³⁴ señala entre ellos:

- a. la CIC puede ser fuertemente reducida; la formación de entrecapas induce, probablemente, un bloqueo estérico de las posiciones de cambio por sus grupos OH;
- b. la presencia de islas de hidróxido-cationes tiende a mantener abiertos los silicatos de capa e inhibir la fijación de K en la vermiculita y los suelos ricos en este mineral;
- c. las arcillas expansibles como la montmorilonita no se expanden por adición de glicerol o glicol etilénico, pero lo hacen si se elimina el material de entrecapas. Ello es debido a que los polímeros de hidróxido-cationes mantienen unidas las capas adyacentes e inhiben la expansión;
- d. los hidróxidos-Al constituyen una fuente de acidez o acidez dependiente del pH;
- e. está suficientemente demostrado que la vermiculita y esmectita de suelos y sedimentos se puede transformar en clorita. Más común que una cloritización completa parece ser la formación parcial de entrecapas con hidróxido-Al. La transformación de cloritas con entrecapas completas de OH-Al a caolinita fue sugerida por Jackson¹⁴² y Gleen et al¹⁰⁸.

MINERALES INTERESTRATIFICADOS

Minerales interestratificados o minerales de capas mezcladas son aquellos cuyos cristales individuales están constituidos por celdas o capas unitarias de dos o más tipos. Su importancia dentro de los minerales de arcilla de suelos es muy grande, y es probable que una parte considerable de las arcillas de suelos esté compuesta por interestratificados de variada composición. Como lo indican Weaver y Pollard³⁰¹, en muchos casos estas diferencias no son detectables por

los métodos de análisis de rutina, y por ello, desde un punto de vista práctico, los minerales deberían clasificarse como interestratificados sólo si las capas constituyentes fuesen suficientemente abundantes y diferentes en carácter para que su presencia específica pudiese ser establecida por difracción de rayos X.

De hecho, los minerales de arcilla pueden estar constituidos por un sólo mineral o por dos o más especies mezcladas en diferentes proporciones. Tales mezclas pueden o no ser discretas, es decir, cada especie mantiene su individualidad o especificidad en el conjunto o se modifican sensiblemente. Son las analogías en la configuración atómica de sus redes las que posibilitan la existencia de los minerales interestratificados. Interestratificación es una intercalación, regular o al azar, de unidades estructurales de minerales de arcilla o de capas de hidróxidos en otras unidades estructurales afines, y por ello, dada la morfología foliar de estos minerales, la intercalación se produce esencialmente a lo largo del eje *c*, particularmente entre los silicatos de capa 2:1 y 2:2. Ello se debe a que en los filosilicatos las unidades básicas de caolinita, haloisita, vermiculita, clorita o montmorilonita tienen en común, o muy próximas, las dimensiones *a* y *b* de sus celdas elementales, de modo que es permisible una intercalación a lo largo del eje *c*, en superposición paralela.

Los minerales interestratificados representan un tipo especial de intercrecimiento que, en la mayoría de los casos, están relacionados por un factor genético común. Un caso simple lo constituyen los filosilicatos hidratados. La vermiculita y montmorilonita son especies hidratadas, de estructura micéica, que contienen capas de agua entre sus capas elementales. Debiera creerse, por ello, que fuesen comunes las interestratificaciones de mica-vermiculita y mica-montmorilonita, y en el hecho lo son (MacEwan, Ruiz Amil, Brown¹⁷⁵).

Hidróxidos de naturaleza gibbsítica o brucítica pueden intercalarse en algunos minerales de capa, originando interestratificaciones de mica-clorita o, si simultáneamente ocurriese hidratación, de vermiculita-clorita, montmorilonita-clorita o aún casos más complejos como interestratificaciones ternarias de mica-montmorilonita-clorita. Las cloritas mismas pueden concebirse como especies interestratificadas, ya que consisten en una intercalación regular de brucita (clorita trioctaédrica) o de gibbsita de desarrollo imperfecto (clorita dioctaédrica) entre capas de mica o talco.

Todos los antecedentes señalan que el problema de los minerales interestratificados, tanto en su identificación, origen y formación, es complejo y que faltan aún muchos conocimientos para explicar las sutiles relaciones que se establecen entre ellos y los minerales de arcilla comunes. Las primeras investigaciones las hicieron Gruner¹¹⁵, Alexander y colaboradores², Mering¹⁹⁴, Hendricks y Teller¹²⁷, etc., en el período de 1934-1950, pero la importancia fundamental de estos minerales comenzó a destacarse en los últimos 20 a 25 años. De

relevante importancia fueron los trabajos de MacEwan, particularmente aquellos referentes a la aplicación de la transformada de Fourier y la posibilidad de un uso directo de los diagramas de difracción para deducir, cuali y cuantitativamente, la naturaleza del interestratificado. Los trabajos más recientes de Ruiz Amil y MacEwan, Brown, Sudo, Sato, Kakinoki y Komura, Vivaldi, Veniale y Van der Marel y muchos otros investigadores, contribuyeron decisivamente a esclarecer el difícil campo de estos minerales.

En un comienzo se suponía que las interestratificaciones eran esencialmente desordenadas, al azar. Si así fuera el problema de la evaluación cuali y cuantitativa, podría haberse solucionado sin duda satisfactoriamente. Sin embargo, los análisis efectuados en numerosos minerales de esta naturaleza (Mering¹⁹⁴) llevaron a la convicción de que las secuencias ordenadas o regulares e intermediarias son también comunes. Esto dificulta los análisis.

CARACTERIZACION DE LA ESTRUCTURA DE LOS INTERESTRATIFICADOS. Existen varios criterios para indicar el grado y naturaleza de las interestratificaciones.

a. Según el número de componentes, las mezclas pueden ser binarias, ternarias o cuaternarias. Mezclas binarias podrían ser, por ejemplo, mezclas de mica-vermiculita o clorita-vermiculita, clorita-mica, montmorilonita-mica, etc.

b. Si se considera que A y B son las unidades de estructura de dos minerales, la distribución de las capas, según el grado de orden, podría ser, según el criterio de MacEwan et al : regulares, esto es ABABAB... o tener una secuencia al azar, desordenada, esto es ABBAABAABBB... o ser segregadas, es decir, una estructura compleja con segregación zonal de cristalititos. Un esquema de estas interestratificaciones puede verse en la Fig. 161.

En general, la descripción de las estructuras en términos de irregulares o regulares no es suficiente, ya que si bien la regularidad en la superposición de las capas puede ser bien definida, la irregularidad del apilamiento es, conceptualmente, muy vago.

IDENTIFICACION DE LOS INTERESTRATIFICADOS. Es indudable que la difracción de rayos X es el método más adecuado para la identificación de los minerales interestratificados, aunque también se usa el análisis térmico diferencial (Sudo y Shimoda²⁷⁷; Cole y Hosking⁶⁸).

En los interestratificados regulares el apilamiento de capas determina una periodicidad definida a lo largo del eje c y la celda unitaria es equivalente a la suma de las capas componentes, lo que determina una serie de reflexiones (001) regulares y enteras. Es el caso de la rectorita, en la que capas de pirofilita o mica alternan regularmente con capas de vermiculita (o montmorilonita), originando una estruc-

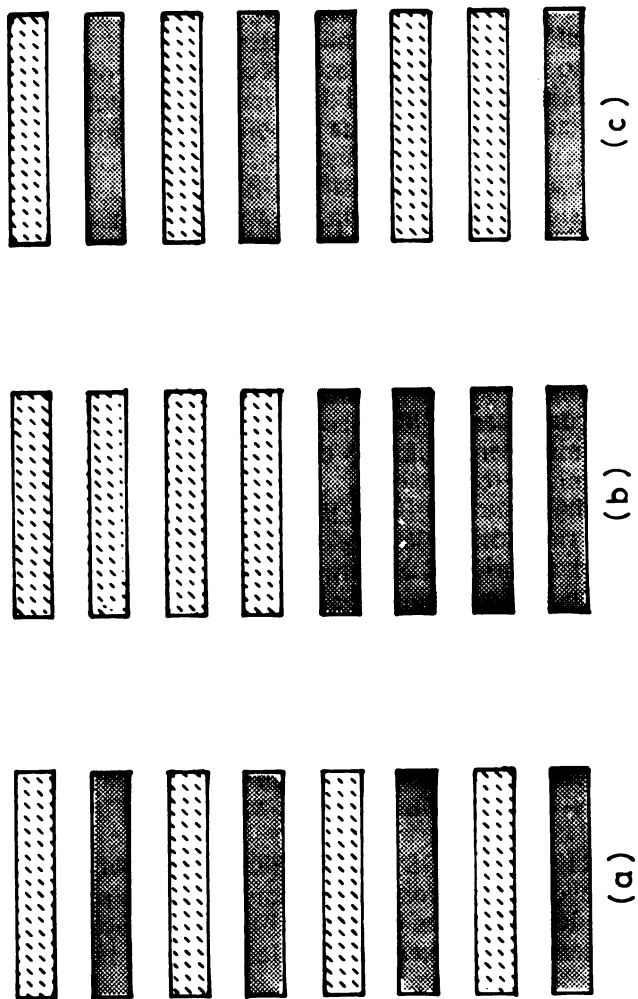


Fig. 161. Diversos tipos de interstratificaciones según el grado de orden. En (a): alternancia regular ABABAB...; en (b): segregada AAA...BBB... En (c): desordenada ABABBAAB... (Según criterio de MacEwan et al¹⁷⁵).

tura que tiene una distancia repetitiva de 25\AA ($= 10\text{\AA} + 15\text{\AA}$). Para la clorita, concebida como un interestratificado regular de pirofilita y brucita, se obtiene una serie de reflexiones regulares múltiplos de $d, d/2, d/3$, etc., o sea $001=14.2\text{\AA}$; $002=7.05\text{\AA}$, etc. La clorita expansible (Stephen y MacEwan²⁶⁹) que se encuentra en las arcillas de Keuper muestra expansión por solvatación con glicerol de 14\AA a 17.8\AA ; por calentamiento la reflexión de 14\AA se reduce a 13.8\AA . Aparte de estos hechos, el mineral es semejante a la clorita.

En los **interestratificados irregulares**, desordenados o al azar, los efectos diagnósticos dependerán de la proporción de los constituyentes individuales. La posición de las líneas de difracción variará con la cantidad relativa de los componentes, factores de polarización y un factor de forma de las capas. Si uno de los componentes se encuentra en proporción muy baja, las reflexiones diferirán muy poco de las del mineral mayoritario, pero si el componente aludido se encuentra en mayor proporción ($> 10\%$), se producirán efectos particulares en la simetría de los picos y las reflexiones de los planos basales formarán una serie irregular, **no entera de los espaciados**. Consideraciones teóricas sobre la intensidad de las reflexiones de rayos X fueron formuladas por Hendricks y Teller¹²⁷. Posteriormente MacEwan y Brown¹⁷³ hicieron aproximaciones de uso práctico para estimar las reflexiones 001 cuando los factores de estructura de las capas eran iguales. Una serie no-entera de espaciados significa que los órdenes de reflexiones no se presentan como un sub-múltiplo del espacio basal fundamental, es decir, no se presentan como una serie $d, d/2, d/3$, etc. A diferencia de los interestratificados regulares, no se encuentran espaciados grandes, ya que la difracción ocurre en un espacio intermediario entre aquellos de los componentes. Por ejemplo, un interestratificado al azar de capas de 10 a 15\AA producirá una reflexión (001) compuesta, con un espaciado intermediario entre 10 y 15\AA , cuya posición dependerá de la abundancia de las capas individuales (Grim¹¹¹). Aparecerá una reflexión fuerte a 5\AA que estará compuesta por reflexiones (002) de las capas de 10\AA y (003) de las capas de 15\AA . Una débil reflexión a 7.5\AA se obtendrá sólo si la cantidad relativa de las capas de 15\AA es suficiente. La posición e intensidad de las reflexiones compuestas no varían linealmente en sentido estricto, con la abundancia de los constituyentes, aunque en primera instancia podría admitirse que así ocurriese (MacEwan et al¹⁷⁸). Son muy interesantes, en tal sentido, las consideraciones de Weaver²⁹⁹ sobre el desplazamiento de los picos (001)/(001) de los interestratificados al azar de 10 y 17\AA con referencia al contenido, en %, del mineral de capas expansibles (17\AA). Este autor discutió los diagramas de rayos de diversos interestratificados de ilita-montmorilonita, clorita-vermiculita, ilita-clorita-vermiculita así como interestratificados regulares de clorita-vermiculita en materiales sedimentarios de Estados Unidos de edad variable entre cambriana a

reciente, llegando a la conclusión que más del 70% de las muestras contenía algún tipo de interestratificados. En la Fig. 162 puede verse el desplazamiento de las reflexiones 001 entre 10 y 17Å con el contenido de mineral expansible.

Los tratamientos diferenciales producirán, en el interestratificado de illita-montmorilonita, expansión con glicerol a un valor máximo de 17.4-17.6Å y por calentamiento a 550°C, una contracción de las capas de montmorilonita, determinando una reflexión intermedia entre las reflexiones de ambos minerales. Con el aumento del contenido de montmorilonita la posición de las reflexiones de la illita se desplaza hacia las de la montmorilonita. Este interestratificado dioctáedrico se caracterizará, además, por un espaciado $d_{(060)}$ 1.50Å.

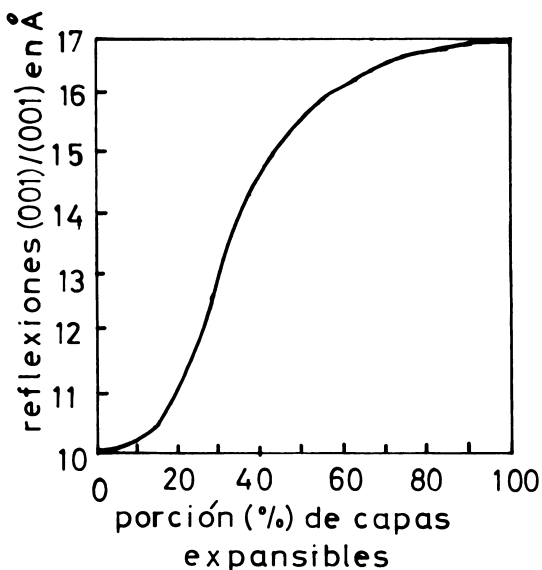


Fig. 162. Dependencia de la posición de las reflexiones (001)/(001) con el contenido (%) de capas expansibles en un interestratificado de illita-montmorilonita tratado con glicol. (Según Weaver²⁹⁹).

Frecuentemente la aparición de un "Plateau" en la región de 10-18Å, con picos pequeños o sin ellos, unido a una baja intensidad de la reflexión a 10Å después del calentamiento a 550°C, señala la presencia de un interestratificado de clorita con minerales 2:1. Este "plateau" es un síntoma de lo que Jackson¹⁴² llama "limitación en el eje Z", es decir la ocupación de zonas a lo largo del eje Z por

silicatos de capa 2:1 o 2:2, siendo cada una de ellas demasiado poco extensa para producir picos de difracción. Tales zonas "amorfas a los rayos X" están también groseramente interestratificados para mostrar los espaciados intermediarios de Hendricks y Teller. Estas zonas amorfas constan sólo de 10 a 30 capas.

En sus estudios en suelos de Inglaterra, MacEwan¹⁷⁴ elaboró un modelo estructural para explicar una banda muy ancha y difusa de reflexiones basales. En esa representación, la proporción de las capas (p) varía de un área a otra, aún en un cristalito, a medida que el agua de entrecapas disminuye. Sudo²⁷² también confirmó este hecho en interestratificados desordenados de Japón en los cuales es frecuente la aparición de una banda (001) muy ancha y difusa.

Por meteorización de la biotita y clorita se forman frecuentemente minerales interestratificados trioctaédricos, principalmente ledikita*-vermiculita, clorita-vermiculita y clorita-saponita. Estos minerales, así como interestratificados desordenados con saponita, clorita y vermiculita se presentan como estados intermediarios en la transformación diagenética de los minerales de arcilla.

Es frecuente que se presenten interestratificados desordenados de clorita-saponita en las fracciones arcillosas de rocas salinas y carbonáticas.

Interestratificados de ledikita-vermiculita se caracterizan por una reflexión entre 10 y 14Å que, por calentamiento a 550°C se contrae a 10Å. Si el interestratificado desordenado incluye clorita, ésta se apreciará por una reflexión entre 10 y 14Å cuando es calentado a 550°C. El diagrama del interestratificado de clorita-vermiculita se diferencia del diagrama de clorita por las intensidades relativas de las reflexiones de 14Å y 7Å. La reflexión de 14Å, en la clorita, es menos intensa que la reflexión a 7Å, en tanto que el pico de 14Å del interestratificado clorita-vermiculita, tiene, generalmente, mayor intensidad que la reflexión a 7Å. La presencia de capas saponíticas se manifiesta por el desplazamiento de la reflexión (001) a mayores valores d, por tratamiento con glicol o glicerol. De acuerdo a la magnitud de desplazamiento puede evaluarse, en cierta medida, la proporción de los componentes expansibles existentes.

(*) Ledikita: nombre colectivo para las micas trioctaédricas, sugerido por Brown⁵¹. Se encuentran en los suelos.

CONSIDERACIONES TEORICAS SOBRE LOS MINERALES INTERESTRATIFICADOS. Siguiendo el razonamiento de MacEwan y Ruiz Amil^{177,178} y Ruiz Amil et al^{245,246,247,248} en una interestratificación binaria de componentes A y B, v.gr., de espaciados A y B, siendo p_A y p_B los coeficientes de probabilidad de existencia de A y B, se tiene por definición:

$$p_A = p_B = 1 \quad (a)$$

Además, la probabilidad de sucesión de una capa respecto a otra es:

p_{AB} la probabilidad de que B siga a A

p_{BA} la probabilidad de que A siga a B

p_{AA} la probabilidad de que A se siga a sí misma

p_{BB} la probabilidad de que B se siga a sí misma

Entonces:

$$p_{AA} + p_{AB} = 1 \quad (b)$$

$$p_{BA} + p_{BB} = 1$$

ya que una capa A o B debe obligatoriamente ser seguida, sea por una capa A o una capa B. También se tiene:

$$\begin{aligned} p_A p_{AA} + p_B p_{BA} &= p_A \\ p_A p_{AB} + p_B p_{BB} &= p_B \end{aligned} \quad (c)$$

debido a que una capa de tipo A o B debe estar precedida por uno de los tipos A o B.

Para calcular una interestratificación binaria deben conocerse los seis coeficientes $p_A, p_B, p_{AB}, p_{BA}, \dots$ etc., pero como no son independientes, es suficiente dar valores definidos a dos de ellos, por ejemplo, a p_A y p_{AA} . Entonces:

$$p_B = 1 - p_A$$

$$p_{AB} = 1 - p_{AA}$$

$$p_{BA} = \frac{p_A p_{AB}}{p_B}$$

$$p_{BB} = 1 - p_{BA}$$

Si el interestratificado consta de dos tipos de capas con el mismo factor de estructura* pero con espaciados interlaminares diferentes, el efecto de difracción total viene representado por la fórmula:

$$I = \Phi |F_{\rho}|^2 \Theta$$

Los seis coeficientes de probabilidad se encuentran en la función Φ o "factor de mezcla" que da el efecto de apilamiento al azar de las capas e incluye el tamaño finito de los cristalitos. Se relaciona con I , que es la intensidad difractada y Θ que es un factor angular que representa una combinación del factor de polarización de Lorenz y los factores geométricos determinados por la técnica de difracción de rayos X usada; $|F_{\rho}|$ es el factor de estructura de la capa para reflexiones basales.

METODO DE CALCULO. Ruiz Amil et al^{245,247} indican que los tres factores definidos anteriormente (Φ , I , $|F_{\rho}|$) vienen "representados por curvas de función de r^* . De tales curvas, Φ viene multiplicada por las otras dos. La primera, Θ , que da la caída gradual de la intensidad para $2\Theta = 90^\circ$ puede, en muchos casos, despreciarse. La segunda curva, $|F_{\rho}|^2$ variará con el tipo particular de cristal que se está estudiando, y habrá máximos y mínimos cuya intensidad caerá a cero o próximo a cero. Para comparar con los casos experimentales, la curva de Φ se multiplica por la de $|F_{\rho}|^2$ que, como varía con cada substancia, la altura de los picos será diferente, pero su posición no variará. Por lo tanto, las curvas de Φ pueden aplicarse a la identificación de interestratificados en cualquier tipo de estructura de capas y no sólo a los minerales de arcilla".

MacEwan y Ruiz Amil¹⁷⁷ han indicado, además, que la función de mezcla Φ , para una mezcla binaria que consta sólo de espaciados

(*) El factor de estructura $|F_{\rho}|$ representa la contribución de la estructura de la capa a la variación de la amplitud difractada en la dirección 001 del espacio recíproco. Para estructuras regulares $|F_{\rho}|$ se define sólo en los puntos hkl del retículo recíproco, ya que sólo en esos puntos existen reflexiones de rayos X. Para estructuras al azar, la difracción es continua a lo largo de ciertas direcciones del espacio recíproco y, en consecuencia, el factor de estructura es una función continua. Por ello, y considerando la dirección de los ejes, puede demostrarse que $|F_{\rho}|$ depende sólo de la naturaleza y coordenadas de los átomos y está dado por la expresión: $F_{\rho} = \sum s/s \exp(2\pi r^* z_s)$, siendo: f es el factor de difusión o dispersión atómica, r^* la longitud recíproca medida a lo largo de la dirección 001 ($r^* = 2d \sin \Theta / \lambda$); z_s es la coordenada del átomo s . $|F_{\rho}|$ es una función compleja que comúnmente se calcula como $|F_{\rho}|^2 = F_{\rho} F_{\rho}^*$ siendo F_{ρ}^* el complejo conjugado de F_{ρ} . Si la proyección de la capa sobre el eje z tiene un eje de simetría, entonces F_{ρ} es un número real (MacEwan y Ruiz Amil^{177,178}). Informaciones más completas sobre estas materias pueden obtenerse en algún texto de física, por ejemplo, Física de los Sólidos, de F.C. Brown.

A y B, depende del producto de estos espaciados con el espacio recíproco, de los factores de probabilidad p_A , p_B , p_{AA} , etc., y del tamaño D de los cristalitos. La expresión matemática de esta relación dada por esos autores es:

$$\Phi = \Phi (Ar^*, Br^*, p_A, p_B, p_{AA}, p_{BA}, p_{BB}, D)$$

y si $A/B = G$, se tiene:

$$Ar^* = GBr^*$$

y, luego:

$$\Phi = \Phi (Ar^*, G, p_A, p_B, p_{AA}, p_{BA}, p_{BB}, D)$$

Ello significa que si en lugar de r^* se toma Ar^* como variable, basta una función simple para todos los pares de espaciados con razón G. Así, por ejemplo, la función que sirve para la mezcla de espaciados de 10 y 14Å servirá también para la mezcla de 9 y 12.6Å y 7.15 y 10Å modificando sólo la escala de r^* .

Varios autores, entre otros MacEwan, Hendricks y Teller, Kakinoki y Komura y Sato, propusieron métodos de cálculo. Un método directo para analizar la naturaleza de las estructuras interstratificadas, usando la transformada de Fourier, fue propuesto por MacEwan¹⁷⁴ en 1956. Este método permite dilucidar la probabilidad de existencia de periodicidades a lo largo de la dirección perpendicular al plano basal. Posteriormente MacEwan, Ruiz y Amil y Brown¹⁷⁵ confirmaron la superioridad de la técnica de la transformada de Fourier sobre otros métodos, debido a que, por datos de rayos X, puede deducirse la identidad y proporción de los componentes así como la naturaleza de la interstratificación.

El método de MacEwan consiste en el cálculo directo de la transformada de Fourier para la distribución dada, esto es, de la función:

$$\Phi (r^*) = \text{const} \times \sum_0^N \sigma_N(R_N) \cos 2\pi r^* R_N$$

en la cual $\sigma_N(R_N)$ es la frecuencia con la que la distancia interlaminar R_N se presenta en los cristalitos y N es el número total de capas por partícula. A partir de las relaciones (a), (b), (c) de MacEwan se deduce que el coeficiente σ_N que interviene en el cálculo

lo de la transformada de Fourier y que, en este caso es la función de mezcla Φ . Para el cálculo de σ_N se dan valores a los coeficientes p_A y p_{AA} , de los cuales se obtiene los coeficientes restantes.

Kakinoki y Komura¹⁴⁵ desarrollaron, por su parte, una fórmula para el cálculo de los espaciados en estructuras interestratificadas que es:

$$I(\xi, \eta, \zeta) = NV^{-2} + \sum_{m=1}^{N-1} (N-m) \text{Spur}^{VFQ \rightarrow m} + \text{conj.}$$

En la cual V es una matriz del factor forma de las capas V_s ; F es una matriz de P^{S+} (sucesión de probabilidades) multiplicadas por el desplazamiento de fase, y ξ, η, ζ son coordenadas recíprocas continuas en las tres direcciones del espacio. N es el número total de capas. Sato²⁵⁰ programó esta ecuación en un computador "Hipac 103" para varias combinaciones de W_A, W_B, a y β en interestratificados binarios de illita-montmorillonita, clorita-montmorillonita, etc. En realidad, Sato derivó una fórmula más general para las intensidades difractadas por los interestratificados. Esta fórmula la aplicó a modelos de estructuras interestratificadas y obtuvo intensidades teóricas para modelos con varias proporciones y secuencias de apilamiento de las capas componentes.

Utilizando los argumentos de MacEwan y colaboradores¹⁷⁸ se llega a una relación del tipo:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{1 - p_{BB}}{1 - p_{AA}}$$

y poniendo $p_A/p_B = K$, se ve que:

$$p_{BB} = K p_{AA} + (1 - K)$$

la cual, según Sato²⁵⁰, puede representarse gráficamente. Los valores correspondientes a p_{AA} y p_{BB} (coeficientes a y β originales de Sato) que varían entre 0 y 1, se disponen sobre dos ejes coordenados. Como se ve en la Fig. 163, en el cuadrado OPQR que resulta se puede caracterizar todos los tipos de interestratificaciones posibles dentro de los constituyentes A y B sin que importe la composición (K) (Sudo²⁷⁶). El punto cero representa un mineral AB completamente

regular y Q una mezcla mecánica de dos constituyentes. La diagonal OQ divide el cuadrado en numerosos compartimentos siguiendo el incremento de la interestratificación. Así, como se ve en la Fig. 163 sugerida por Pedro²²²:

- sobre la línea OQ : $p_A = p_B = 1/2$ [K = 1]
- sobre el área OPQ : $p_A > p_B$ [K > 1]
- sobre el área OPQ : $p_A < p_B$ [K < 1]

con todos los valores posibles representados por las diferentes rectas que irradian desde el punto Q. Por su parte, la diagonal PR, representa el estado de interestratificación (Pedro²²²):

- a. sobre la línea PR la interestratificación es completamente irregular, cualquiera que sea la composición de la estructura;
- b. en el área PQR, aunque es parcialmente irregular, tiende a la segregación;
- c. en el área OPR, la interestratificación es sólo parcialmente irregular, pero tiende hacia la regularidad.

Sudo²⁷⁶ considera que este método de estudio sugerido por Sato puede servir considerablemente a la caracterización y clasificación de los minerales interestratificados.

Utilizando las fórmulas de MacEwan, Ruiz Amil et al^{175, 178} pudieron estudiar exitosamente algunas series de interestratificados de dos y tres componentes. También Ruiz Amil et al^{245, 247, 248} investigaron la influencia de la sustitución isomórfica en el cálculo de los factores de estructura en filosilicatos como nontronita-beidellita, saponita, hectorita, etc. Los trabajos de Tattenhorst y Johns²⁸⁰, aplicando el método de MacEwan et al^{175, 178} a interestratificados de montmorillonita, resultaron muy satisfactorios.

PRESENCIA DE INTERESTRATIFICADOS EN SUELOS Y SEDIMENTOS. La existencia en los suelos, de minerales interestratificados, o minerales de capas mixtas, parece ser bastante frecuente; sin embargo, las limitantes inherentes a su correcta determinación cuali y cuantitativa, no hacen de ellos referencia muy común en los trabajos de mineralogía de suelos. A menudo se confunde lo que es una mezcla de minerales con un interestratificado.

INTERESTRATIFICADOS DE MICA-VERMICULITA. (MICA-HIDRATADA). Generalmente, al menos en sedimentos, esta interestratificación es regular. Las secuencias determinadas por Gruner¹¹⁵ y Hendricks y Teller¹²⁷ MVMV... o VVVMVVVM... y

MVMMVMMVM... guardan concordancia con los valores de reflexión de rayos X dada por los planos basales. Generalmente las hidrobiotitas, o micas hidratadas, muestran una fuerte reflexión entre 11.4 y 12.1Å que puede deberse a una fase interestratificada desordenada, cuya posición varía según la proporción de vermiculita o biotita.

En New Brunswick, Canadá, Kodama y Brydon¹⁵⁷ estudiaron detalladamente la composición de las arcillas de varios podzoles. En el horizonte Ae de esos suelos determinaron un interestratificado ternario de mica-vermiculita-esmectita, en tanto que en el horizonte C prevalecía una asociación de mica dioctaédrica (illita) y clorita trioc-taédrica.

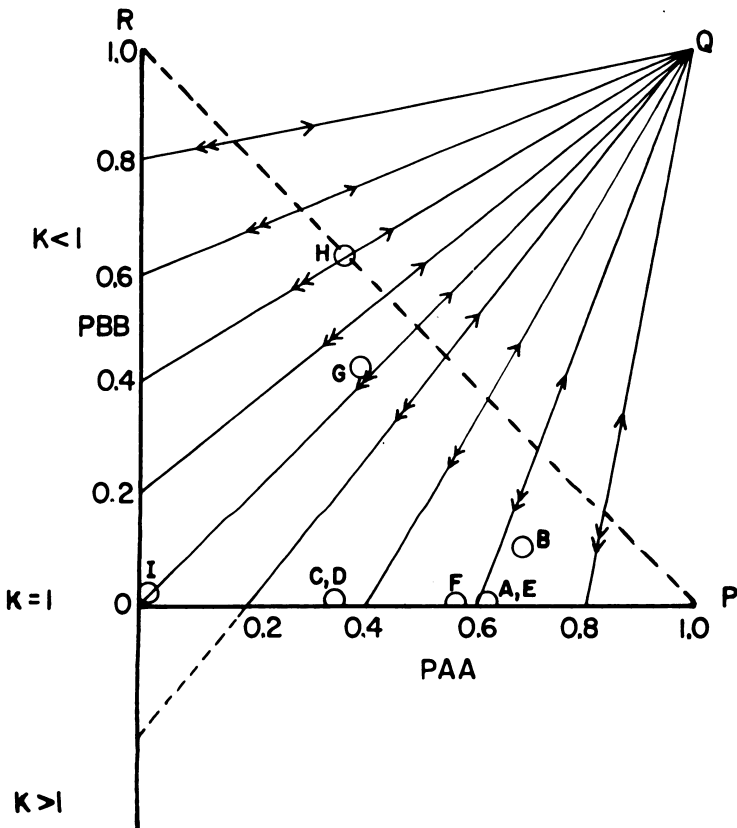


Fig. 163. Esquema de Sato utilizable para caracterizar y clasificar minerales interestratificados. (Según Pedro²²²).

En un suelo de Piedmont de Virginia, Rich²³² determinó un interestratificado regular de illita-vermiculita con reflexiones de primer orden a 25-26Å.

Shimoda y Suzuki²⁵⁶ identificaron un interestratificado de vermiculita y flogopita, mediante rayos X y análisis químico. Por difracción obtienen una reflexión a 26Å que persiste por calentamiento a 600°C, se desplaza a 10.5Å por tratamiento con NH₄NO₃ y a 11Å por tratamiento con potasio. Con glicol hay un ligero desplazamiento de la reflexión sobre 26Å. Se trata de una interestratificación desordenada y el material proviene de una vermiculita comercial de Palabora.

Bain¹² demostró que el mineral de arcilla dominante en los primeros horizontes de un podzol derivado de un till proveniente de esquistos cloríticos en Argyllshire (Escocia) es un interestratificado de mica dioctaédrica y vermiculita. A partir del horizonte B₃ de este suelo, desaparecen los interestratificados dominando la clorita trioctaédrica y la mica. El interestratificado tiene un pico débil a 24Å y una fuerte reflexión a 11.4Å la cual colapsa a 10.0Å por calentamiento a 300°C. Después de disolver los minerales trioctaédricos por tratamiento con HCl 6M a 95°C durante 30 minutos, el residuo se expande desde 11.2 a 11.7Å, lo que confirma el carácter dioctaédrico del interestratificado. Bain¹² deduce, por estos antecedentes, que uno de los componentes de este mineral es mica y el otro es una fase de 14Å que colapsa a temperatura tan baja como 200°C a 10Å y se expande con glicerol sólo después del tratamiento con HCl, atribuyéndolo a vermiculita cuya carga se reduce por el tratamiento con HCl.

INTERESTRATIFICACION DE ESMECTITA, VERMICULITA Y CLORITA. Se considera que la precipitación de películas de hidróxidos o sesquióxidos cargados positivamente sobre los silicatos de capas, con carga negativa, es un fenómeno frecuente en los suelos y tiene fuerte influencia sobre algunas propiedades físico-químicas, incluyendo la fijación de fosfatos (Jackson¹⁴¹). Se pudo deducir la naturaleza de tales complejos. La precipitación de Al(OH)₃, sesquióxidos hidratados y probablemente Mg en forma de brucita entre las capas de montmorilonita y vermiculita, producen estructuras cuyas propiedades son intermediarias entre las del mineral expansible y la clorita. Algunas ideas sobre la naturaleza de la estructura de tales interestratificados, particularmente para los intergradados de arcillas de suelos que exhiben espaciados de 14Å fueron formuladas por Dixon y Jackson⁸¹. Estos autores consideran que las entrecapas son heterogéneas en cuanto a que en ellas existen "islas" de estructura semejantes a la brucita o gibbsita que, de otro modo, estarían llenas de agua y cationes de cambio, como en la vermiculita y montmorilonita (Ver Fig. 160). Como se vio al tratar las cloritas de suelos, las relaciones

entre este tipo de interestratificados y las cloritas secundarias son obvias. Algunos fenómenos se asocian a tales estructuras. Por ejemplo, el valor CIC decrece paralelamente con la magnitud de la carga positiva de los cationes hidroxilados no reemplazables que se encuentran entre las capas unitarias, y la superficie específica también disminuye. El espacio basal aumenta su resistencia al colapso por calentamiento a medida que la incorporación de hidróxido entre las capas se intensifica. A tales productos se les llama **intergradientes de montmorilonita-vermiculita-clorita** y si se extraen las "islas" de hidróxido de entre capas mediante soluciones de citrato-fluoruro o de hidróxido de sodio, las capas restituyen los espaciados originales, sea de vermiculita o montmorilonita. Este tipo de interestratificados fue estudiado por Sudo^{272,274} en Japón.

Whittig y Jackson³⁰⁹ encontraron, en la arcilla de algunos suelos pardo-forestales del norte de Wisconsin, interestratificados de esmectita, vermiculita, clorita e illita, esta última también discreta. La estructura del interestratificado de illita-esmectita, en alternancia regular, da por rayos X una reflexión de primer orden a 24Å. Los autores comprobaron, además, la existencia de interestratificaciones ternarias o cuaternarias de illita, clorita, vermiculita y esmectita.

Wurman³¹⁴, en un grupo de suelos grises pardo-podzólicos de Wisconsin, derivados de arenas glauconíferas, identificó en la fracción arcilla la presencia de un interestratificado de vermiculita-montmorilonita.

Droste y colaboradores⁸³ estudiaron la alteración de los minerales de arcilla en algunos suelos de Indiana, derivados de till glacial, loess y calizas. Observaron que, en algunos perfiles, la clorita parental se transforma completamente en montmorilonita pasando por varios intermediarios: interestratificado al azar de clorita-vermiculita, vermiculita, y vermiculita-montmorilonita. En otros suelos la illita parental se transforma en montmorilonita pasando por las fases intermedias: capas mezcladas al azar de illita-montmorilonita o de illita-vermiculita-montmorilonita, interestratificado de vermiculita-montmorilonita. En todos los perfiles estudiados algunas illitas mantenían su identidad aún en los horizontes superiores de los suelos.

Los minerales interestratificados, particularmente asociaciones 2:1 y 2:1-2:2, parecen ser frecuentes en suelos chilenos, aunque no se hizo un estudio sistemático de estos minerales. Por ejemplo la serie de suelos Coigüe, que es un suelo aluvial derivado de arenas volcánicas, en la provincia de Ñuble, (Chile central), tiene arcillas cuyo difractograma se caracteriza por un "plateau" entre 12-14Å, una reflexión mediana a 7.13Å conectada a otra a 3.5Å, además de una fase micácea, caracterizada por un pico a 10.5Å y otros componentes minoritarios como cuarzo (3.33Å), plagioclasa (3.22Å, 3.19Å, 4.04Å). Todas estas reflexiones se intensifican por tratamientos de ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Mehra y

Jackson¹⁹²) y NaOH (Hashimoto y Jackson¹¹⁹) como se ve en la Fig. 164. La presencia de un "plateau" en la región 12-14Å, con pequeños picos poco diferenciados, hace sospechosa la existencia de un interestratificado. Por calentamiento a 550°C el pico a 10Å se intensifica, desaparece el de 7.13Å y el "plateau", fuertemente reducido, se desplaza a 13.8Å. Tal comportamiento indicaría la presencia de caolinita, vermiculita o montmorilonita y clorita. Solvatada con glicerol la muestra exhibe expansión a 17.6Å, pero una parte del pico de 14Å permanece. Ello señalaría la existencia de montmorilonita junto a clorita. Sin embargo, la contracción de la reflexión de 14Å a 13.8Å por calentamiento no excluye la posibilidad de que la clorita sea, en realidad, una clorita expansible.

Se observa, además, que a partir del componente de 14Å, los picos de difracción forman una serie racional (14.2Å; 7.1Å; 3.5Å), pero siendo las reflexiones relativamente anchas y no observándose espaciados a valores elevados, debe presumirse que se trata de un interestratificado desordenado. La presencia de caolinita, sin embargo, dificulta esta interpretación.

INTERGRADIENTES 2:1 – 2:2 expansibles. En esta categoría se encuentran las llamadas "cloritas expansibles", descritas como cloritas en las que la hoja de brucita no está unida a la capa 2:1. La disposición entre las unidades de silicato, los cationes y el agua es heterogénea y el complejo resultante debe variar desde una forma expansible hasta un integrado 2:2 (clorita). Un complejo de esta naturaleza fue determinado en una arcilla expansible proveniente de basalto en Queensland, Australia (Jackson¹⁴¹). Interestratificados de clorita-montmorilonita, fueron determinados con frecuencia en Japón (Sudo⁷²) como productos de alteración hidrotermal.

Cole y Carthew⁶⁷ estudiaron las arcillas de Surges Bay, Tasmania, provenientes de la alteración de feldspatos de rocas sieníticas. Determinaron la presencia de un interestratificado desordenado de mica y montmorilonita en proporción 3:2 y de otro regular de illita y montmorilonita en proporción 1:1. Posteriormente Cole⁶⁹ reexaminó este material dando una nueva interpretación de los efectos de difracción en términos de un modelo de apilamiento complejo. Cole usó el método de la transformada de Fourier, el cual, usado con un factor de estructura apropiado, reveló que la interestratificación es producida por tres componentes: 18% de capas simples de mica (A), 10% de capas dobles de mica (\overline{AA}) y 72% de capas similares a la alevardita* (\overline{AB}) en la cual las capas A y \overline{AA} no están nunca contiguas. Cole

(*) Alevardita = nombre sugerido por Caillere, Mathieu-Sicaud y Henin⁵⁹ para un interestratificado regular constituido por apilamiento alternado de dos capas de mica y una o más capas de agua.

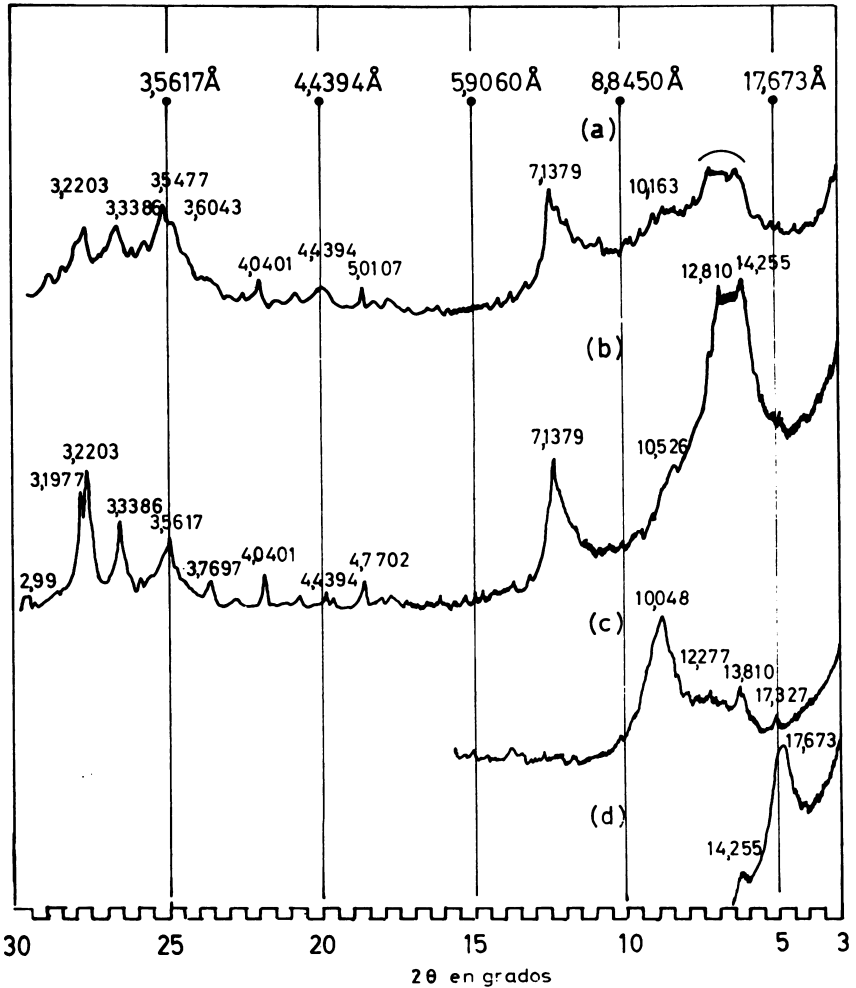
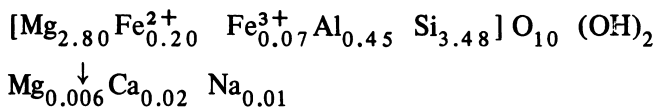


Fig. 164. Difractogramas de la fracción arcilla ($< 2\mu$) del suelo "Coigüe" (Chile) sometida a varios tratamientos: (a) normal, (b) método de Hashimoto y Jackson y Mehra y Jackson, (c) calentamiento a 550°C y (d) solvatación con glicerol. Muestra-Mg en forma de agregados orientados en placa de vidrio.

considera que la casi regular interestratificación de este mineral se debe a variaciones de composición o estructura de los cristales parentales.

Veniale y Van der Marel²⁸⁶ efectuaron varios trabajos muy interesantes sobre interestratificados en sedimentos, particularmente en estructuras regulares. Entre los productos de meteorización de las rocas serpentínicas pertenecientes a la "formación ofiolítica*" de los Apeninos, en la región de Pavia y Piacenza, Italia encontraron un interestratificado regular de talco-saponita cuya fórmula de estructura es:



Este mineral tiene, al microscopio electrónico, morfología laminar. En otro trabajo efectuado por estos autores (Veniale y Van der Marel²⁸⁵) en cuatro interestratificados regulares de talco-saponita, clorita-saponita, clorita-expansible-clorita y biotita-vermiculita usaron para identificar los rayos X, ATD/TGD y fotometría IR. Los autores indican que el método de estudio más adecuado es, sin duda, rayos X, pero los termogramas, especialmente los de clorita-saponita y talco-saponita mostraban coincidencias significativas en cuanto a señalar las reacciones térmicas de los componentes individuales. El método de fotometría infrarroja no fue tan adecuado ya que presentaba superposición de bandas de los componentes, especialmente en el interestratificado talco-saponita. Para este último mineral, los autores proponen el nombre de alietita, en honor del Prof. A. Alietti.

INTERGRADIENTES 1:1 – 2:1. Sudo²⁷² determinó una interestratificación desordenada de caolinita-montmorilonita en depósitos de las llamadas "tierras ácidas" de Japón, consistente en una distribución irregular de caolinita en montmorilonita, en forma de "islas". Tal asociación se interpretó como un fenómeno simple de epitaxia, por analogía, talvez, de las dimensiones a, b de las redes. Se trata de un complejo muy desordenado. Tratamientos con glicol etilénico expanden las capas de montmorilonita. Más recientemente Shimoyama, Johns y Sudo²⁵⁷ examinaron un interestratificado de montmorilonita-caolin existente en una arenisca miocénica de Nakamaruke, Japón. No fue posible determinar el estado de esta asociación, pero su naturaleza se presume ser muy compleja. Se estima que la proporción de montmorilonita a caolin es 1:3, de acuerdo a deduc-

(*) Ofiolita = variedad de serpentina.

ciones según la composición química y valor CIC. Morfológicamente es un material laminar, y la curva de ATD es similar a la haloisita, pero los tratamientos con piperidina señalan la existencia simultánea de montmorilonita. Los diagramas de rayos X indican características tanto de haloisita como de montmorilonita, excepto por una débil reflexión basal en el rango de 15 a 7Å, con un máximo a 8Å. Posiblemente la interestratificación es de tres componentes: montmorilonita, haloisita y metahaloisita. En la Fig. 165 se ve un esquema para el interestratificado de caolinita (K) y montmorilonita (M).

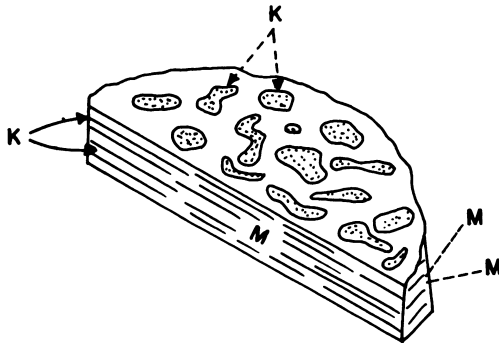


Fig. 165. Esquema de la estructura de un mineral de capas mezcladas de caolinita (K) y montmorilonita (M), en un depósito de "tierras ácidas" de Ishikawa (Japón), (según Sudo²⁷²).

Usando el método de la transformada de Fourier, Wiewiora^{310, 311} investigó algunos interestratificados de caolinita-montmorilonita en sedimentos de Nieder-Schlesien, Polonia. Demostró que la estructura consistía en un 86% de caolinita y 14% de capas de montmorilonita, formando un interestratificado desordenado.

Schultz et al²⁵² identificaron un interestratificado de montmorilonita-caolinita en capas de arcilla de 1 a 2 m de grosor, intercaladas con calizas marinas de edad probable eocena temprana, en Yucatán, México. Los estudios de granulometría, microscopía electrónica, rayos X, análisis químico, análisis térmico diferencial e integral y capacidad de intercambio indican que las arcillas contienen una proporción similar de capas de caolinita y montmorilonita. La característica principal es una reflexión alrededor de 8Å después de calentamiento a 300°C. Se supone que estas arcillas provienen de la alteración de cenizas volcánicas.

En suelos de cenizas volcánicas cuarzo andesíticas, en Susumago, Prefectura de Iwate, Japón, Mizonta y Aomine^{2 0 3} determinaron la existencia de un interestratificado desordenado que corresponde, probablemente, a una asociación de haloisita y esmectita. La arcilla fina tiene como componente principal haloisita, con un pico a 10.2Å seca a 20°C que se expande a 11.8Å si se solvata con glicerol. Sin embargo, el pico a 10.2Å no se contrae a 7Å por calentamiento a 300°C, apareciendo, en cambio, una banda ancha entre 7 y 10Å. Si se trata la arcilla con acetato de potasio el pico de 10.2 se desplaza a 14.5Å. Con base en estos comportamientos, los autores suponen que la vermiculita y montmorilonita participan en este interestratificado desordenado, siendo sospechosa la concurrencia de illita.

INTERESTRATIFICADOS REGULARES. Se considerará sólo las propiedades más conspícuas de los interestratificados regulares más importantes.

Rectorita. Se trata de un mineral constituido por una sucesión alternante y regular de capas micáceas (illita) y de una montmorilonita dioctaédrica. En tanto los paquetes de capas de mica están unidos por 0.85 cationes monovalentes por fórmula unitaria y no son expansibles, los paquetes de montmorilonita están unidos por 0.35 cationes intercambiables y son expansibles. La rectorita tiene un valor CIC de 50 a 60 meq/100 g.

La rectorita es un producto de acción hidrotermal y genéticamente se encuentra asociada a las tobas riolíticas. En ese ambiente se presume que las condiciones de formación son semejantes a las de la caolinita.

La rectorita es claramente identificable por difracción de rayos X. A partir del grosor de la capa de illita (10Å) y de la capa de montmorilonita (15Å), ya que incluye una doble capa de moléculas de agua), la rectorita tiene un espaciado basal $d_{(001)}$ de 25Å. En el Cuadro 56 se puede ver los valores de las reflexiones basales de este mineral y su variación con los tratamientos diferenciales.

Como interestratificado regular, el diagrama de rayos X determina una sucesión racional de reflexiones a partir de 001.

La curva de ATD se caracteriza por edotérmicos entre 100 y 200°C con pequeños máximos alrededor de 100°C y 170°C y otro entre 500-600°C con un máximo entre 550-580°C. Una reacción exotérmica débil se produce alrededor de 1000°C.

Tosudita: se trata de un interestratificado regular de montmorilonita y sudoita, que es un mineral 2:1:1 dioctaédrico. La reflexión basal de la tosudita es $d_{(001)} = 29.6\text{Å}$, que corresponde a la suma de las reflexiones de la montmorilonita y sudoita (15.5Å + 14Å). Con glicol, la red se expande a 31.6Å (montmorilonita = 17Å + sudoita = 14Å) y por calentamiento a 550°C la red se contrae a 23.6Å

(montmorilonita = 9.5Å + sudoita = 14Å). El nombre de tosudita, así como el de sudoita fueron propuestos en honor del Prof. japonés T. Sudo.

Corrensita: corresponde a una sucesión regular de dos capas de clorita trioctaédrica; cada dos paquetes de capas se presenta una capa de clorita expansible. Esta última es una forma de transición entre la clorita y esmectita trioctaédrica. En tanto la clorita se caracteriza por tener una hoja brucítica con iones de magnesio no intercambiables, entre las capas 2:1, la esmectita tiene una entrecapa formada por moléculas de agua y iones de magnesio intercambiables. La clorita expansible produce, como la saponita trioctaédrica, una reflexión basal a 17.5Å por solvatación con glicerol. Por calentamiento a 550°C la red permanece a 14Å sin colapso a 9.5Å.

En el Cuadro 57 se ven algunos valores de las reflexiones basales de acuerdo a diversos tratamientos.

CUADRO No. 56. Espaciados basales de la rectorita (según Brown y Weir^{5 2}).

Tratamiento	Espaciado basal en Å	Capas de illita + montmorilonita en Å
600°C	19.4 . . 19.6	10 + 9.5
300°C	19.1 . . 19.5	10 + 9.5
seca al aire	24.6 . . 25.0	10 + 15.0
expandido en:		
agua	28.6 . . 28.6	10 + 18.5
glicerol	27.2 . . 27.4	10 + 17.5
glicol	26.4 . . 26.5	10 + 17.0

CUADRO No. 57. Reflexiones basales de la corrensita (según Lipmann^{1 6 4}).

Tratamiento	Espaciado basal en Å	Clorita + clorita expansible en Å
seca al aire	28.3	14 + 14
calentada a 500°C	28.0	14 + 14
glicerolada	32.0	14 + 17.5

El nombre de corrensita lo dio Lipmann^{1 6 4} en honor del Prof. C. W. Correns.

NOMENCLATURA Y CLASIFICACION DE LOS MINERALES INTERESTRATIFICADOS. No existe hasta el presente una nomenclatura de aceptación universal para los minerales de arcilla de capas mixtas. Sin embargo, el sub-Comité de Nomenclatura de la AIPEA Bailey et al¹⁰ sugirió ciertas normas. Por ejemplo, debería darse un nombre específico al mineral sólo en el caso de interestratificaciones regulares y cuando la naturaleza de las capas fuese conocida, como es el caso de la rectorita (Bradley²⁸). Si la interestratificación no es regular, el mineral debería describirse en términos de las capas componentes, por ejemplo un mineral constituido de una pequeña proporción de capas de clorita interestratificadas desordenadamente con una gran proporción de capas de mica se nominaría como mica-clorítica, pero si la proporción de estos componentes fuese más equilibrada, entonces se propondría el nombre de clorita-mica.

MacEwan, Ruiz Amil y Brown⁷⁵ recomiendan indicar la proporción de los componentes, cuando estos son conocidos, mediante una razón simple, por ejemplo 1:1 interestratificado regular de mica-montmorilonita, 2:1 interestratificado al azar de mica-montmorilonita, etc. El significado es obvio.

MacEwan et al^{73,76} sugirieron que los términos mica-hidratada y clorita-hidratada deben usarse en minerales micáceos y cloríticos que muestren evidencias de incluir una pequeña proporción de capas hidratadas.

Jackson y colaboradores¹³⁹ aplican el nombre de mica intermedia a las arcillas micáceas que, solvatadas con líquidos polares orgánicos (glicerol, glicol) o hidratadas, muestran una pequeña expansión alrededor de 11-12Å. Tales minerales son, probablemente, interestratificados de montmorilonita-mica o vermiculita-mica.

Frank-Kamenetsky⁹⁹ sugirió una clasificación cristaloquímica de los minerales simples e interestratificados. Al considerar la falta de conocimientos que sobre estos últimos minerales se tiene, este autor sugiere la conveniencia de separarlos de los minerales de arcilla propiamente tales. Como se muestra en el Cuadro 58 los minerales fueron agrupados de acuerdo a los siguientes criterios:

- a. a lo largo del eje vertical del cuadro se coloca el componente principal de la interestratificación (> 50%);
- b. a lo largo del eje horizontal, el componente minoritario (< 50%).
- c. el nombre del interestratificado se forma a partir de los nombres del componente minoritario y mayoritario, por ejemplo hidromica-vermiculita;

- d. se distinguen interestratificaciones regulares y desordenadas; nombres específicos se dan a los primeros;
- e. del mismo modo, es posible clasificar interestratificados de policomponentes, pero no se dispone de suficiente y adecuada información para localizarlos dentro del esquema.

Frank-Kamenetsky⁹⁹ excluye de su clasificación los interestratificados desordenados o al azar. Tales minerales parcialmente expansibles, como hidromica-vermiculita o hidromica-montmorilonita, se encuentran a menudo como productos de alteración de las micas trioctaédricas. Nombres como el stilpnomelano, parsettensita, ekmanita, stilpnoclorano, kerrita, maconita, vaalita, etc., deben eliminarse. Sólo debe mantenerse el nombre del interestratificado regular de hidromica-vermiculita, rectorita. También deben excluirse los intermediarios de hidromuscovita y montmorilonita, a veces llamados baidellitas, o identificados con nombres especiales (illidromica, andreattita, etc.). Entre los interestratificados policomponentes, en los cuales participa un término clorítico, se encuentra a veces interestratificaciones regulares con vermiculita y montmorilonita, para los cuales el autor propone el nombre de α y β -corrensita respectivamente.

Vivaldi y MacEwan^{289,290} han propuesto aceptar tres tipos principales de interestratificados:

- a. **Regular**, con símbolo \parallel , por ejemplo, $Cl_N \parallel V$, lo que se traduciría como interestratificado regular de clorita normal y vermiculita.
- b. **Al azar**, con símbolo f , por ejemplo, $Cl_s f V$, lo que corresponde a una interestratificación al azar de clorita expansible y vermiculita.
- c. **“Zonado”** o **ilítico**, con símbolo Λ , por ejemplo, $Cl_N \Lambda Cl_s$, que sería un interestratificado de clorita normal y clorita expansible.

En la interestratificación ilítica, o “zonada”, el componente primeramente nominado es el componente principal y proporciona las reflexiones de rayos X principales.

Otras nomenclaturas para los minerales interestratificados fueron sugeridas por varios autores (Sudo¹⁷⁴, Lucas¹⁶⁷, Ernest, et al⁸⁷).

CUADRO No. 58. Clasificación de los minerales de arcilla interestratificados (según Frank-Kamenetsky⁹⁹).

Componente principal > 50% \ Componente menor < 50%	Caolinita	Haloesita	Montmorilonita	Vermiculita	Hidromica	Clorita
Caolinita			Regular Desordenado		Desordenado	Desordenado
Montmorilonita		Desordenado			Regular (alevardita) Desordenado	Desordenado
Vermiculita					Regular (rectorita) Desordenado (Hidrobiotita)	
Hidromica		Desordenado	Regular Desordenado	Regular Desordenado		Desordenado
Clorita		Desordenado	Regular (α -corrensitita) Desordenado	Regular (β -corrensitita) Desordenado		

FORMACION DE LOS MINERALES INTERESTRATIFICADOS. Hay numerosos antecedentes de que la formación de minerales expansibles a partir de minerales no expansibles, pasa a través de una etapa interestratificada. Por ejemplo, Herbillon y Makumbi¹²⁹ demostraron que la meteorización de la clorita, derivada de un esquisto clorítico en la región de Ganglia, Zaire, en condición tropical húmeda, determina una secuencia cuyo miembro final es caolinita, pasando por un interestratificado regular de clorita-vermiculita y nontronita. La secuencia en referencia es la siguiente:

clorita → interestratificado regular de clorita-vermiculita → interestratificado irregular de clorita-vermiculita (o esmectita) → nontronita → caolinita

También Millot y Camez¹⁹⁹ indicaron que en podzoles y suelos podzólicos, micas (illitas) y cloritas evolucionan produciendo vermiculita, pasando por intermediarios interestratificados de illita-vermiculita o clorita-vermiculita. Rich y Cook²³³, por su parte, señalaron que en algunos suelos ácidos de Virginia la meteorización de la mica, que conduce a la formación de vermiculita dioctaédrica, pasaría a través de una etapa de capas mezcladas, posiblemente en forma de interestratificado parcialmente regular.

Los estudios de Cole⁶⁹, sobre minerales interestratificados de Australia, demuestran que la asociación al azar o parcialmente ordenada de mica-montmorilonita que se encuentra en la cuenca de Sydney, en sedimentos de edad-carbonífera a triásica, o en el área de Brisbane, en sedimentos triásicos, proviene de la alteración de mica. Además, los interestratificados regulares y al azar de clorita-vermiculita, en formaciones antiguas de Victoria y Nuevo Gales del Sur, de edad ordovicense y silúrica, provienen de la alteración de clorita de los sedimentos parentales.

Jackson et al¹³⁹ explicaron la formación de minerales interestratificados a partir de las micas por despotasificación de estas, lo que conduce a las micas intermediarias, o micas degradadas, en el concepto de Brown⁵⁰. Los estudios de Kunze y Jeffries¹⁵⁹ en el estado de Nueva York, sobre la meteorización de grauvacas, señalan que el primer proceso consiste en la liberación de potasio, lo que determina que la mica pase al estado de mica intermediaria y, posteriormente, en una etapa más avanzada, a mica hidratada o vermiculita.

En referencia a sedimentos, son interesantes los trabajos de Burst⁵⁶ sobre glauconitas, particularmente en conexión a las relaciones diagenéticas entre la mica dioctaédrica y minerales montmoriloníticos. Burst concibe que las glauconitas, al igual que las illitas, podrían exhibir diversos grados de ordenamiento (ver Fig. 147).

En Japón, y debido principalmente a los trabajos efectuados por Sudo^{272,273,277} y sus colaboradores, se efectuaron estudios muy completos sobre los minerales interestratificados en rocas sedimentarias. En sedimentos del Terciario y Cretáceo se encontraron interestratificados al azar de illita-illita hidratada. Tal especie exhibe una serie de reflexiones muy complicadas: una continua entre 14 a 10Å, incluyendo picos ocasionales a 14Å, 12Å y 10Å. Este mineral, en sedimentos terciarios de Kamisunagawa, en yacimientos de carbón, se asocia a clorita, illita y caolinita. En algunos casos, en estratas tobíferas, se presentan interestratificados desordenados y regulares de illita e illita hidratada (= Rm-I-HI, Rg-I-HI en la nomenclatura de Sudo²⁷⁴). En el material cementante de color verde oscuro de la arena en sedimentos terciarios se describió una mezcla interestratificada de montmorilonita-vermiculita asociada con clorita, de naturaleza muy compleja.

ORIGEN DE LOS MINERALES INTERESTRATIFICADOS

Aparte de las consideraciones de Sudo et al²⁷³ y Weaver²⁹⁹, no se desarrollan teorías sobre la formación de los minerales de capas mezcladas en la naturaleza. Se verá solamente el punto de vista de Sudo, Hayashi y Shimoda²⁷³, basado en numerosos estudios y experiencias en Japón. Los autores otorgan gran importancia a los llamados “minerales intermediarios”, los cuales son definidos como un mineral que se comporta como un mineral (A) con ciertos tratamientos y como mineral (B) bajo otras condiciones. Estiman que estos minerales son el resultado de modificaciones experimentales por un mineral original debido a cambios en las condiciones ambientales.

Consideran que hay dos tipos de minerales intermediarios: el “tipo desviación” y el tipo de “capas mixtas”. El primero tiene una estructura suficientemente homogénea como para que pueda describirse como formada por una combinación de capas diferentes. El último es heterogéneo, tiene una estructura interestratificada de dos o más clases de capas que se agrupan ya sea en regulares o desordenadas o al azar. Se cree que en el tipo de capas mixtas cada componente presenta propiedades del tipo desviación.

Normalmente los minerales de capas mezcladas se encuentran donde ocurrieron ataques sucesivos bajo ambientes químicos diferentes o en áreas transicionales a dos ambientes químicos distintos.

Sudo et al²⁷³ consideran que uno de los mecanismos de formación de los minerales de capas mixtas tiene origen en defectos estructurales latentes en el mineral parental. Por ejemplo, una variación en la proporción de los iones isomórficos conduciría a que las capas fuesen ligeramente diferentes. Cuando en un grupo de capas la cantidad de defectos es considerablemente mayor que en otro grupo, el ataque químico podría producir una alteración selectiva en la capa más defectuosa, determinando la formación de un mineral de **capas mixtas desordenado o al azar**.

La formación de una estructura de capas mixtas regular es concebida por Sudo et al²⁷³ como consecuencia de un definido **carácter polar** de las capas motivado por defectos de configuración. Ello implica que, en una capa de silicato, dos hojas tetraédricas podrían ser completamente diferentes una de otra en la distribución o proporción de los iones Si y Al. Como unidades polares, éstas tienden a unirse entre sí para formar, mediante giros submicroscópicos, unidades no-polares. Se podría considerar un modelo como constituido de capas polares apiladas unas sobre otras, con la polaridad siempre en oposición en cualquiera de dos capas adyacentes. Sometida tal estructura a ataque químico, éste producirá alteración a intervalos de una capa, pudiendo, por esta vía, originarse una estructura de **capas mixtas regular**.

La formación del mineral intermediario tipo desviación no requiere necesariamente el concurso de defectos estructurales, ya que aún un cristal perfecto podría, por alteración ligera, cambiar el tipo desviación. Pero, justamente debido a la estructura perfecta del mineral original, se requeriría una meteorización continua prolongada o intensa acción hidrotermal para provocar esta ligera alteración. Ahora, si el mineral original tenía defectos de estructura, se alterará más fácilmente al tipo desviación y originará, posiblemente, un mineral de capas mixtas por ataque químico, el cual determina una alteración selectiva hacia las capas con más defectos.

MINERALES FIBROSOS: PALIGORSKITA (ATTAPULGITA) Y SEPIOLITA

Estos minerales, representados sólo por dos especies, paligorskita y sepiolita, constituyen un conjunto particular dentro de los minerales de arcilla. Su estructura no es propiamente laminar, sino que consiste en una modificación de la doble cadena anfibólica. Aunque se relaciona más estrechamente a los filosilicatos, algunas características sobresalientes de estos últimos, como es el clivaje basal, no está desarrollado, de modo que uno de los criterios de definición de los silicatos de capa, esto es que las fuerzas de unión entre las capas deben ser más débiles que aquellas dentro de ellas, no se satisface. Cumplen, sin embargo, la primera condición de los filosilicatos, de que las hojas tetraédricas deben ser continuas. Estas consideraciones sugirieron, por parte del Grupo Francés de la AIPEA, que los minerales fibrosos constituyen un grupo intermediario entre los inosilicatos y filosilicatos, reconociéndose, de este modo, una categoría de pseudo-silicatos de capas, una subdivisión de la cual sería la paligorskita-sepiolita (Bailey et al¹⁰).

Su importancia como minerales de suelos es más bien restringida, aunque en los últimos años la perfección de las técnicas de análisis y la mayor frecuencia en las prospecciones edafológicas ha hecho que las referencias sobre estos minerales aumenten considerablemente. Desde un punto de vista físico-químico tienen notables propiedades adsorbentes, directamente relacionadas a su estructura.

PALIGORSKITA (ATTAPULGITA)

El nombre de paligorskita fue propuesto por Ssaftchenkov²⁶⁸, en 1862, para un mineral de arcilla encontrado en la zona minera de Palygorsk, en los Urales (Rusia). De Laparent^{162,163} en 1935, utilizó el nombre de attapulgita para un mineral encontrado en un depósito de tierra de Fuller en Attapulgis, Georgia, (Estados Unidos) y Mormoiron (Francia) (Grim¹¹¹). Aunque muchos materiales descritos como paligorskita son iguales a la attapulgita, en las descripciones

nes del primero existe cierta vaguedad y, en la opinión de Grim¹¹¹, la relación exacta de la paligorskita, sea a sepiolita o attapulgita, no puede ser siempre determinada. Por ello este autor prefiere el uso del nombre attapulgita. Sin embargo, la Sociedad de Mineralogía de Arcillas (Clay Mineral Society) recomienda que el nombre de paligorskita debe ser prioritario descartando la sinonimia con attapulgita (Bailey et al¹⁰). En este libro se procura respetar la nominación dada por los autores para este mineral.

La paligorskita fue estudiada originalmente por De Lapparent^{162,163} y su estructura fue establecida por Bradley²⁷. Posteriormente fue intensamente estudiada por Caillere y Henin⁶², Zvyagin y otros autores³¹⁹. Interesantes estudios genéticos fueron hechos por Van den Heuvel¹³⁰, Yaalon³¹⁵, Sánchez Camazano y García Rodríguez²⁴⁹, estos últimos en suelos de España.

ESTRUCTURA. Aunque su estructura es muy parecida a la de la sepiolita la paligorskita difiere de ésta en una serie de detalles. La estructura, sugerida por Bradley²⁷, puede describirse como formada por unidades 2:1 que constan de una cadena doble de tetraedros de sílice distribuidos paralelamente al eje c, con una hoja brucítica entre ellos, extendiéndose indefinidamente en una sola dirección, en lugar de hacerla en dos, como requiere la formación de la típica estructura de los filosilicatos. Las hojas tetraédricas, en la paligorskita y sepiolita, son continuas, aunque distribuidas en forma de bandas, con los oxígenos apicales de bandas adyacentes apuntando en direcciones opuestas. Los ejes mayores de las bandas son paralelos al eje c (ver Fig. 167). Estas bandas 2:1 se unen entre sí, a través de uniones Si-O-Si mediante los oxígenos basales de los tetraedros, de forma que, vistas desde arriba, en la dirección del eje b, son continuas, pero los átomos de silicio se presentan en bandas, cada una formada por cuatro tetraedros, dispuestas alternativamente sobre o bajo el plano de oxígenos, como se aprecia en la Fig. 166. La cuarta valencia del silicio se enlaza a un oxígeno de los octaedros de alúmina-magnesia, que también adoptan, correspondientemente, la forma de bandas. Una consecuencia de tal disposición atómica es que la estructura presenta canales, de 3.7 x 6.0Å de sección, que se extienden paralelamente a las bandas, como puede apreciarse en la Fig. 167. Obviamente, la "hoja" octaédrica es semejante a la de los filosilicatos comunes, pero continua sólo en una dirección. Moléculas de agua corren paralelas al eje c, llenando los intersticios entre las cadenas anfibólicas. Cuatro moléculas de agua se acomodan por celda unitaria, las cuales son susceptibles de perderse por deshidratación a temperaturas relativamente bajas. En los bordes de la porción octaédrica, los grupos OH están protonizados, originando grupos (OHH) o (OH₂), como se observa en la Fig. 167. La paligorskita tiene buen clivaje, paralelo a (110), hecho que se determina por la débil unión de las cadenas de sílice.

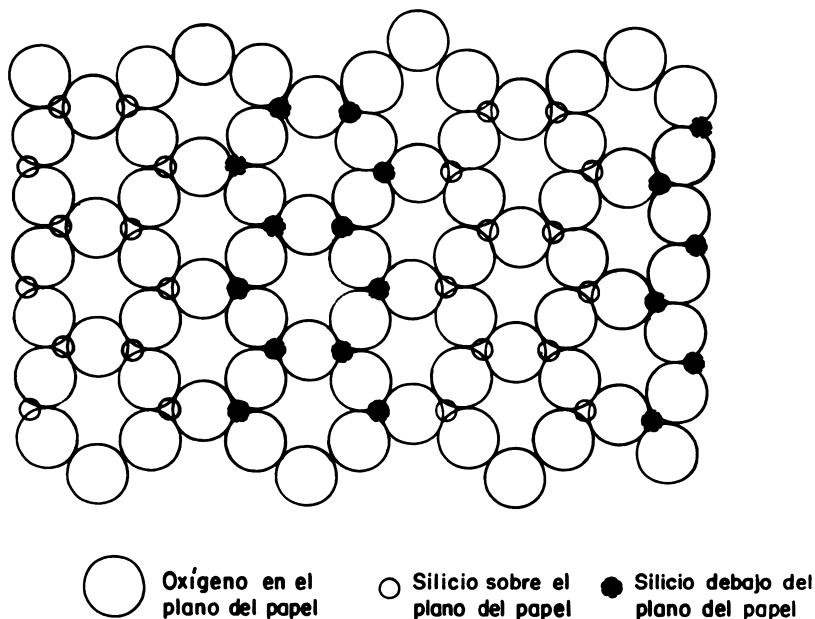


Fig. 166. Hoja de sílice $(\text{Si}_2\text{O}_3)^{2-}$ como existe en la paligorskita. Los átomos de silicio se presentan en forma de fajas alternadas, a uno y otro lado del plano de oxígenos (según García-Vicente¹⁰⁴).

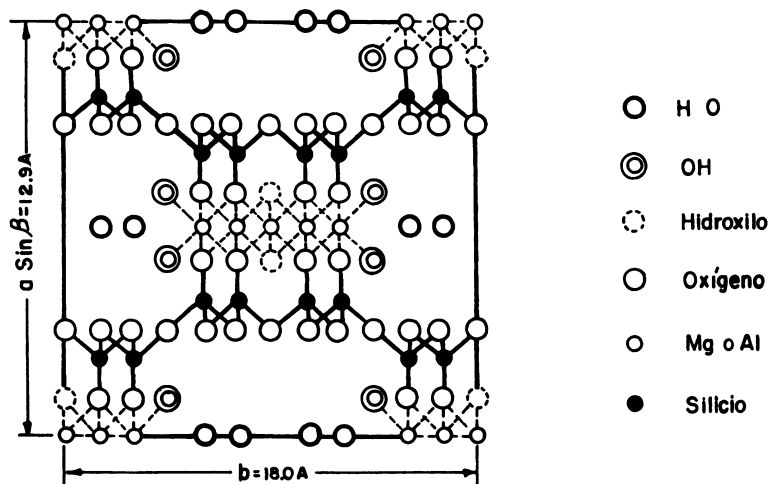


Fig. 167. Estructura de la paligorskita, proyectada sobre el plano (001) y con fórmula ideal $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (Según Bradley²⁷).

La paligorskita – y sepiolita – tienen dos clases de agua: a. **higroscópica**, que cuando se sitúa en los canales es de naturaleza **zeolítica** y b. **agua coordinada** a los iones Mg situados en los bordes paralelos al eje c de la banda octaédrica. Por calentamiento sobre 650°C se expulsan iones OH^- , en forma de la llamada **agua hidroxílica**. A veces se dice que estos minerales tienen cuatro clases de agua: higroscópica, zeolítica, unida a cationes octaédricos e hidroxílica.

Cristalográficamente, la celda unitaria de la paligorskita se caracteriza por los siguientes parámetros:

Según Bradley²⁷ : $a_0 \text{sen } \alpha = 12.9\text{Å}$ $b_0 = 18.0\text{Å}$ $c_0 = 5.2\text{Å}$ Grupo espacial C_{2h}^3 $C2/m$. $\beta = 90-93^{\circ}$. Monoclínica.

Según Gard y Follet¹⁰⁵ : $a = 5.2\text{Å}$ $b = 18.0\text{Å}$ $c = 12.8\text{Å}$ Grupo espacial $A2/m$ $\beta = 95^{\circ}50'$. Monoclínico.

Según Zyyagin et al³¹⁹ : $a = 5.22\text{Å}$ $b = 18.06\text{Å}$ $c = 12.75\text{Å}$ Grupo espacial $P2/a = C_{2h}^4$ $\beta = 95^{\circ}50'$

ASPECTOS QUIMICOS DE LA PALIGORSKITA. Fersman⁹², en 1913, creyó que la paligorskita y sepiolita eran miembros de una serie isomórfica completa que se extendía entre miembros finales puramente aluminicos y magnésicos. Bradley no compartía este punto de vista ya que un reemplazo extenso de magnesio por aluminio – o hierro – debilitaría fuertemente la estructura. La falta de una gradación en el contenido de alúmina de la paligorskita y la composición teórica de la sepiolita sugieren que el nivel de solución sólida entre ambas especies debe ser bajo (Isphording¹³⁸).

En la paligorskita existen reemplazamientos moderados de Si por Al en las hojas tetraédricas. La sustitución más importante tiene lugar en la porción octaédrica de la banda, en la cual tres átomos de Mg reemplazan a dos de Al sin que se produzca déficit de carga. Sin embargo, como existen sustituciones parciales de Al por Si, la parte octaédrica tiene carga positiva.

Para el término límite, originado por la sustitución total de Al por Mg, Bradley²⁷ da la fórmula: $(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. De las ocho moléculas de agua que aparecen en la fórmula cuatro corresponden a agua libre (zeolítica) y las otras cuatro son hidroxilos laterales de la parte octaédrica unidos a átomos de magnesio y protonizados, de modo que forman el grupo (OHH). Es lo que se llama “agua unida”.

La carga positiva de la porción octaédrica está compensada por la carga negativa de las hojas de sílice, de modo que, finalmente, la carga se reduce a 0.14-0.16 equivalentes por celda unitaria. La carga negativa es baja, pero hay evidencias de que la CIC es consecuencia de reemplazamientos isomórficos en la red.

Análisis químicos efectuados por Caillere y Henin⁶¹ indican que el contenido de Al_2O_3 de la paligorskita varía entre 6.82 a 15.44% mientras que el SiO_2 varía entre 52.1 a 61.6%. Siempre hay muestras que contienen Ca de cambio. El contenido de MgO exhibe valores muy elevados, variables entre 5.44 a 14.22%. Se considera que una parte del magnesio es cambiante y otra estructural. En el Cuadro 59 se muestran análisis químicos de attapulgitas.

CUADRO No. 59. Composición química de dos paligorskitas características: (1) Tefraout (Marruecos) y (2) Attapulgitas (Estados Unidos).

	(1)	(2)
SiO_2	52.6	53.96
Al_2O_3	12.6	8.56
Fe_2O_3	3.8	3.10
FeO	0.8	0.19
TiO_2		0.24
CaO	2.2	2.01
MgO	8.4	10.07
Na_2O		0.03
K_2O		0.39
H_2O^+	10.6	11.51
H_2O^-	9.0	9.79
Total	100.0	99.85

(1): Según Caillere⁶⁰

(2): Según Kerr et al¹⁵¹

De acuerdo a estas composiciones se obtienen las siguientes fórmulas de estructura:

Paligorskita Tefraout: $(\text{Si}_{7.51}\text{Al}_{0.49})(\text{Al}_{1.63}\text{Fe}_{0.41}^{3+}\text{Fe}_{0.09}^{2+}\text{Mg}_{1.79})\text{O}_{21}\text{Ca}_{0.33}$

Paligorskita Attapulgitas: $(\text{Si}_{7.77}\text{Al}_{0.23})(\text{Al}_{1.50}\text{Fe}_{0.33}^{3+}\text{Mg}_{1.90})\text{O}_{21}\text{Ca}_{0.47}$

CARACTERIZACION

PROPIEDADES FISICAS. La paligorskita es altamente porosa y puede flotar en el agua. Su densidad fluctúa entre 2.1 a 2.3 g/ml y su dureza tiene un índice de 2 a 2.5. De color variable, puede ser blanco, amarillento o verdoso. El índice de refracción, determinado en los minerales de Le Vigan's y Tafraout, da un valor de $n_m = 1.53$ (Caillere⁶⁰).

MORFOLOGIA. Las microfotografías electrónicas muestran claramente que la attapulgita consiste en agujas, agrupadas en paquetes, con un diámetro de 50 a 100Å y longitudes de alrededor de 1 μ . Las agujas tienen ejes agudos y crecimiento paralelo; algunas muestras exhiben fuerte contaminación con formas de óxido de hierro. La apariencia es que las fibras son muy flexibles y guardan mucha analogía con la morfología de la sepiolita.

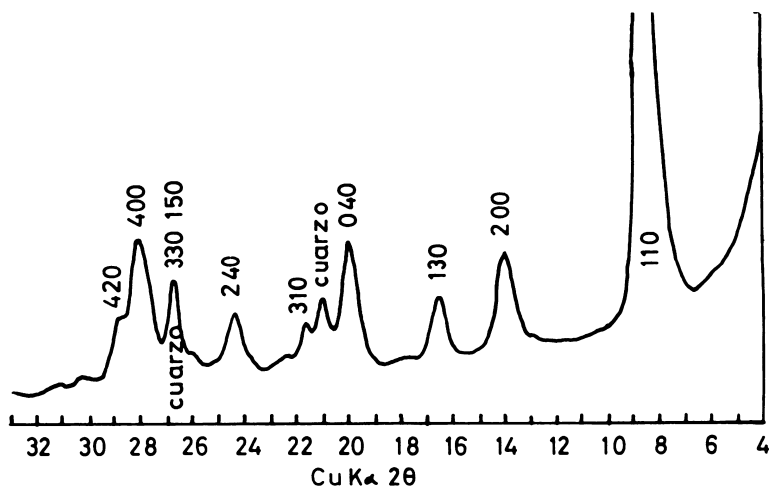


Fig. 168. Diagrama de difracción de rayos X de la paligorskita Ashosh, Israel. (Según Nathan²¹⁰).

DIFRACION DE RAYOS X. En la Fig. 168 puede verse un diagrama de difracción de rayos X de la paligorskita. La reflexión (110) a 10.5Å es muy intensa y característica. Tratamientos con moléculas orgánicas, la acción de la humedad relativa así como el calentamiento hasta 300°C determinan una alteración de la línea a 10.5Å. Por calentamiento entre 300-340°C se produce un colapso de la estructura y la reflexión (110) se desplaza a 9.1Å. Se trata de una reacción reversible ya que por enfriamiento, hay retorno a la reflexión original a 10.5Å. Tal carácter la diferencia de las micas e illitas. McLean y colaboradores¹⁸³ utilizaron la proporción entre las áreas o intensidades de la reflexión a 10.5Å en muestras calentadas a 250 y 550°C con propósitos de identificación y distinción de las illitas. Aunque el glicerol tiene escaso efecto sobre los espaciados de los máximos mayores de la paligorskita (10.5Å), Van den Heuvel¹³⁰

notó que se producen cambios respecto a la misma muestra sin tratamiento. Tales cambios, que son más intensos en muestras de sepiolita, indican, según este autor, que el glicerol desplaza el agua zeolítica de los canales internos tanto en la attapulgita como en la sepiolita.

En el Cuadro 60 se muestran los datos de intensidad, posición e índices para la reflexión de la attapulgita dados por Bradley²⁷.

CUADRO No. 60. Datos de difracción de rayos X para la attapulgita (según Bradley²⁷).

$d(\text{Å})_{\text{obs}}$	I_{obs}	hkl
10.50	100	110
6.44	60	200
5.42	50	130
4.49	80	040
4.18	30	310
3.69	50	240
3.50	30	330, 150
3.23	100	400
3.03	10	420
2.61	80	440
2.55	30	510
2.38	30	530
2.15	50	600
1.82	10	390
1.62	10	800
1.56	30	680
1.50	50	0, 12, 0

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL. El termograma diferencial de la attapulgita de attapulgis, Georgia, puede verse en la Fig. 169. La curva se caracteriza por una fuerte reacción endotérmica entre 90-240°C, con un máximo alrededor de 195°C, debido a la pérdida de agua zeolítica e higroscópica, otro endotérmico pequeño, alrededor de 300°C, debido a la pérdida de agua unida (OHH), seguida por una reacción endotérmica intensa, de deshidroxilación, máxima alrededor de 530°C, y finalmente una reacción endotérmica pequeña alrededor de 870°C, debida a la eliminación de hidroxilos residuales con destrucción completa de la red. Un pequeño exotérmico máximo alrededor de 910-940°C señala la formación de una fase de recristalización.

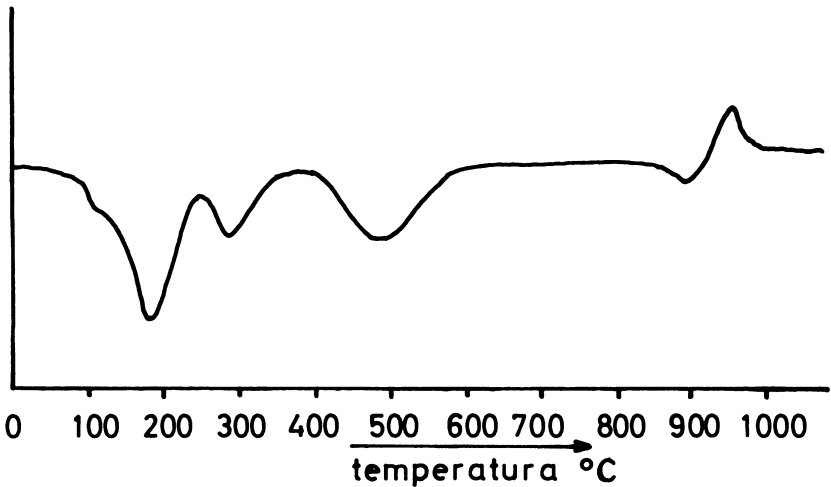


Fig. 169. Curva de análisis térmico diferencial (ATD) de la attapulgita de Attapulgis, Georgia (Estados Unidos).

La curva termogravimétrica, según Henin y Caillere¹²⁸ muestra pérdidas de peso de 9% bajo 180°C, la cual podría deberse a la pérdida de agua higroscópica o zeolítica. Una segunda pérdida de peso ocurre entre 200 y 350°C, y entre 350 y 650°C ocurre una pérdida progresiva que llega alrededor de 6%. Tales pérdidas se conectan a los tres primeros picos endotérmicos de la curva de ATD. Caillere y Henin⁶¹ consideraban que el agua unida (OH₂) se perdía entre 250-400°C y el agua hidroxílica sobre 400°C. Los trabajos de Imai y colaboradores¹³⁷ obtuvieron una buena correlación entre sus resultados y aquellos deducidos a partir de la fórmula ideal de la attapulgita y difieren de los de Caillere y Henin⁶¹ en los límites de temperatura asignadas a los diversos tipos de aguas, como puede observarse en el Cuadro 61.

Los estudios de deshidratación de Nathan²¹⁰ revelan ciertos comportamientos interesantes de la attapulgita. Este autor indica que el mineral pierde más de la mitad de agua zeolítica por calentamiento a 110°C durante 1 hora y que ello induce algunos cambios estructurales, observados por rayos X. Por ejemplo, la intensidad de la reflexión (110) se incrementa en un factor próximo a 1.8, lo cual podría ser un elemento útil para caracterizar attapulgita cuando se encuentra en pequeñas cantidades. La intensidad de la reflexión (200) también se incrementa por un factor 1.8 y su posición se desplaza 0.25° en la dirección de los valores 2θ más elevados. La intensidad de la reflexión (130) se reduce por un factor 0.8 en tanto que la intensidad y posición de la reflexión (040) permanece invaria-

CUADRO No. 61. Pérdidas de agua (%) observadas en la paligorskita de la mina Ogano comparadas con aquellas esperadas a partir de la fórmula ideal (según Imai, Otsuka y Kashide^{1 3 7}).

Tipo de agua	(1)	(2)
Agua zeolítica, bajo 200°C	8.0	8.60
Agua unida, 210-550°C	9.3	8.60
Agua hidroxílica, sobre 680°C	2.1	2.15
Agua total	19.4	19.35

(1) Mina Ogano, Kuzuu.

(2) Paligorskita ideal $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_5)\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ble. Tales cambios son reversibles y Nathan los atribuye a pequeños colapsos estructurales a lo largo de las dirección α y β , debidos a la expulsión del agua zeolítica.

FOTOMETRIA INFRARROJA. El espectro IR de la attapulgita se caracteriza por una banda a 3685 cm^{-1} , que desaparece a 800°C y que se atribuye a grupos OH de la hoja octaédrica (Hayashi et al^{1 2 3}). Bandas a 3642 , 3610 , 3525 y 1615 cm^{-1} podrían atribuirse a agua unida (OHH). Las bandas entre 3527 y 3542 cm^{-1} y aquellas a 3350 , 3200 y 1650 cm^{-1} son propias de agua zeolítica ya que, según Henin y Caillere^{1 2 8} son influidos por la hidratación/deshidratación a baja temperatura. Estudiando la attapulgita de la mina Ogano, de Tochigi, Japón, Minato y colaboradores^{2 0 2} determinaron un espectro IR que, en la región de los hidroxilos, ($3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), mostraba una banda aguda a 3609 cm^{-1} con dos hombros a 3645 y 3685 cm^{-1} , una fuerte banda a 3533 cm^{-1} con un hombro a 3573 cm^{-1} , además de tres bandas anchas a 3200 , 3260 y 3350 cm^{-1} . La banda de agua aparece a 1650 cm^{-1} con un hombro a 1667 cm^{-1} . En las bajas frecuencias ($400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) el espectro exhibe numerosas bandas. En la región de 800 a 1200 cm^{-1} se observa un doblete a $983\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$ con hombros a 1088 y 1120 cm^{-1} y bandas agudas a 909 y 1192 cm^{-1} , la primera con un hombro a 862 cm^{-1} . En la región de 400 a 800 cm^{-1} se observan bandas a 480 y 508 cm^{-1} . Además, se presenta una banda de absorción muy aguda a 645 cm^{-1} con hombros débiles a 578 , 730 y 798 cm^{-1} . El espectro IR de la attapulgita se muestra en la Fig. 170.

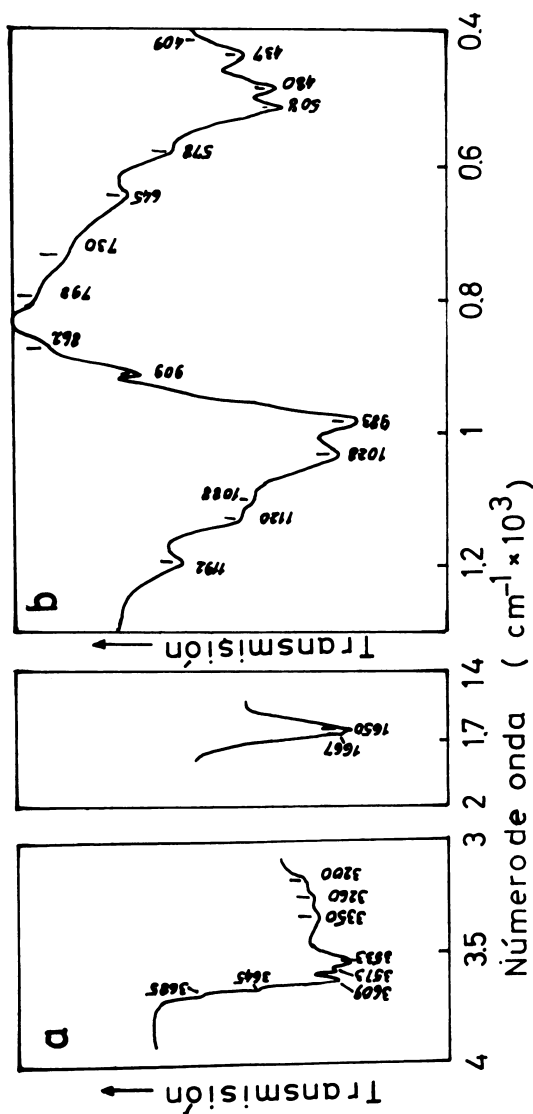


Fig. 170. Espectro de absorción IR de la paligorskita de la mina Ogano, Prefectura de Tochigi, Japón (Según Otsuka, Hayashi y Shimoda²¹⁸).

SEPIOLITA

El nombre de sepiolita lo aplicó primeramente Glocker, en 1847 (Grim¹¹¹). Deriva de la palabra griega *σπηια*, que significa sepia, cuya concha dorsal calcárea, blanca y porosa, se asemeja a este mineral. Tradicionalmente se le conoce como “espuma de mar” o “talcum plasticum”. Se considera que una variedad de sepiolita, el xilotilo, es idéntica a ella.

ESTRUCTURA Y COMPOSICION. Aunque muy semejante a la paligorskita, difiere estructuralmente de ésta por la presencia de cadenas triples de Si-O. De este modo las “hojas” octaédricas, que contienen una considerable proporción de Mg, son más anchas que las de la paligorskita. El sistema de canales, aunque de altura similar, son también más anchos, puesto que tienen dimensiones de $3.8 \times 10.6 \text{ \AA}$ (Nagy y Bradley²⁰⁹, Brauner y Preisinger³³, Serna y Fernández²⁵⁵).

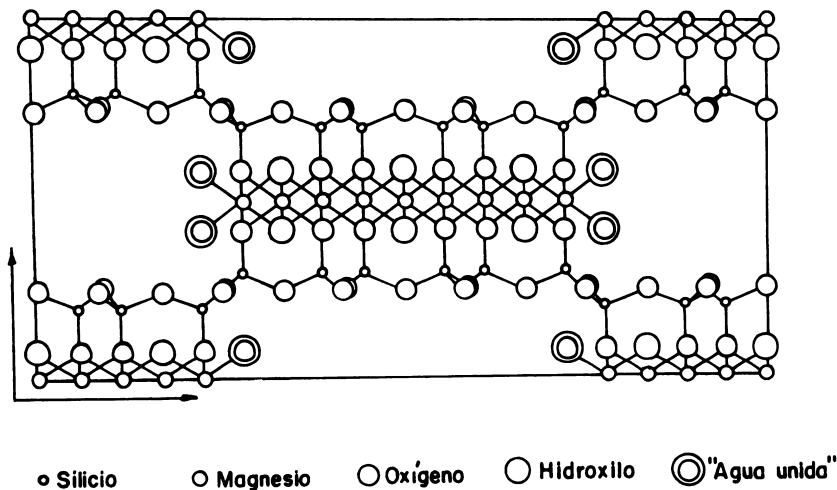


Fig. 171. Estructura de la sepiolita, proyectada sobre el plano (001), según el modelo de Nagy y Bradley²⁰⁹.

Se conocen dos estructuras de la sepiolita que se diferencian sólo en detalles, una formulada por Nagy y Bradley²⁰⁹ y otra propuesta por Brauner y Preisinger³³. El modelo de Nagy y Bradley, que se ve en la Fig. 171, consiste en dos cadenas piroxénicas unidas de modo que forman una cadena anfibólica, con un tetraedro SiO_4 extra, agregado a cada lado a intervalos regulares. Por el contrario, en el modelo de Brauner y Preisinger³³, que se muestra en la Fig. 172, tres cadenas piroxénicas se unen para constituir dos cadenas anfibólicas continuas. En ambos modelos las cadenas de Si-O se enfrentan unas a otras entre planos adyacentes y continuos de oxígeno que forman la base de los planos hexagonales. Los oxígenos apicales de los tetraedros constituyen, también, un plano de oxígenos, que se completa mediante grupos OH coordinados a átomos de Mg, con lo que las unidades 2:1 se unen entre sí. Cada unidad simple, aislada tiene una estructura semejante al talco (trioctaédrico). Puede verse que en ambos modelos la disposición de las unidades 2:1 determina la formación de canales entre ellas, que corren paralelos al eje c. Puede verse también, en los dos modelos estructurales, que los hidroxilos laterales de la hoja octaédrica están protonizados, de modo que originan grupos OHH, o más correctamente $(\text{OHH})^+$. Moléculas de agua zeolítica puede introducirse en los canales, lo que guarda semejanza con el agua situada en el sistema de canales de las zeolitas. Esta agua se pierde a baja temperatura, en forma reversible, hasta alrededor de 350°C .

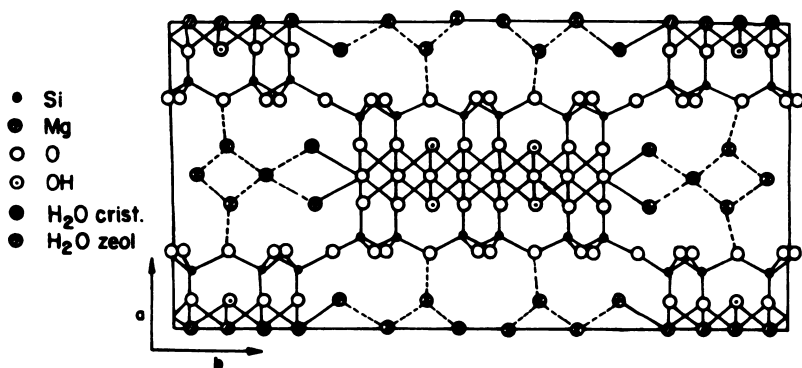


Fig. 172. Estructura de la sepiolita, proyectada sobre el plano (001), según el modelo de Brauner y Preisinger³³.

Según varios autores, la celda unitaria tiene las siguientes dimensiones:

Nagy y Bradley²⁰⁹ : $a \sin \beta = 13.4\text{A}$ $b = 26.8\text{A}$ $c = 5.28\text{A}$. Grupo espacial C2/m celda monoclinica

Brauner y Preisinger³³ : $a = 13.4\text{A}$ $b = 26.8\text{A}$ $c = 5.28\text{A}$. Grupo espacial

$D_{2h}^6 - P^2 \frac{1}{n} \frac{2}{c} \frac{2}{n} \beta = 90^\circ$ Celda ortorrómbica

Gard y Follett¹⁰⁵ : $a = 5.3\text{A}$ $b = 2.7\text{A}$ $c = 13.4\text{A}$. Grupo espacial Pncn $\beta = 90^\circ$

Varios autores (Zvyagin³²¹, Vivaldi y Robertson²⁹¹, Brindley⁴³) confirman el grupo espacial sugerido por Brauner y Preisinger³³. El grupo espacial sugerido por Zvyagin³²¹ es $D_{2h}^5 = Pman$.

Análisis de Fourier a partir de las intensidades de difracción de electrones en monocristales de sepiolita, realizados por Rautureau, Tchoubar y Méring²³⁰ llevaron a estos autores a sugerir algunas modificaciones en la estructura de Brauner y Preisinger³³ para este mineral. El examen comparativo de las proyecciones de Fourier sobre los planos (010) y (100) señala la existencia de un átomo adicional de coordenadas $y/b = 0.250$ y $z/c = 0.750$, posición que, en el modelo de Brauner y Preisinger, está libre. Además, revela que las hojas tetraédricas están desplazadas por una translación de $z/c = 0.017$ paralelo al eje c. Similarmente, los oxígenos que forman el plano de la base de una hoja tetraédrica deben ser desplazados en $x/a = 0.010$ hacia el exterior de la hoja en tanto que los oxígenos apicales de los tetraedros deben desplazarse en el mismo valor hacia la capa octaédrica.

ASPECTOS QUIMICOS DE LAS SEPIOLITAS. La fórmula ideal de la sepiolita según el modelo de Nagy-Bradley²⁰⁹ es $(Si_{12})(Mg_9)O_{30}(OH)_6(OH_2)_4 \cdot 6H_2O$ en tanto que la fórmula según el modelo de Brauner y Preisinger³³ es $(Si_{12})(Mg_8)O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$. La composición de dos sepiolitas representativas se muestra en el Cuadro 62.

CUADRO No. 62. Composición química de dos sepiolitas características: (1) Ampandrandava (Madagascar) y (2) Little Cottonwood (Estados Unidos).

	(1)	(2)
SiO ₂	52.50	52.97
Al ₂ O ₃	0.60	0.86
Fe ₂ O ₃	2.90	0.70
FeO	0.70	
Mn ₂ O ₃		3.14
CaO	0.47	
MgO	21.31	22.50
CuO		0.87
H ₂ O ⁺	9.21	9.90
H ₂ O ⁻	12.06	8.80
Total	99.75	99.74

(1) Según Caillère y Hénin⁶³

(2) Según Nagy y Bradley²⁰⁹

Las fórmulas de estructura calculadas según estos análisis son las siguientes:

sepiolita de Ampandrandava: $(\text{Si}_{11.8}\text{Al}_{0.16}\text{Fe}_{0.04}^{3+})(\text{Fe}_{0.47}\text{Fe}_{0.13}^{2+}\text{Mg}_{7.14})\text{O}_{32}\text{Ca}_{0.11}$

sepiolita de Cottonwood: $(\text{Si}_{11.67}\text{Al}_{0.24}\text{Fe}_{0.09}^{3+})(\text{Fe}_{0.02}^{3+}\text{Mg}_{7.42}\text{Mn}_{0.53})\text{O}_{32}\text{Cu}_{0.15}$

Pese a que las variedades ricas en Mg son las más comunes, las sepiolitas pueden ofrecer una composición muy variada, la cual está acomodada principalmente en la hoja octaédrica (Weaver y Pollard³⁰¹). Rogers y colaboradores²³⁹ describieron una sepiolita aluminica, con 19% de sus posiciones octaédricas llenas con Al y el 26% de la carga debida a este ión. Caillère encontró una sepiolita níquelífera, con 9.78% de NiO₂, asimilado a la hoja octaédrica. (Caillère y Henin⁶³). Existe también una variedad de sepiolita cuyo magnesio está parcialmente reemplazado por sodio, llamada leughlinita (Preisinger²²⁴). La variedad xilotilo generalmente es rico en hierro. Caillère⁵⁷ describió xilotilos con contenidos de hierro de 21.9 y 18.16 en Sterzing, Tirol (Austria) y Schneeberg (Alemania) respectivamente.

CARACTERIZACION

PROPIEDADES FISICAS. La sepiolita constituye masas de color blanco terroso, porosas. Cuando húmedas, tienen textura jabonosa. El índice de dureza es de 2 a 2.5 y su densidad alrededor de 2.0, dependiente del contenido de Fe. El índice de refracción es 1.53.

DIFRACCION DE RAYOS X. El diagrama de difracción de rayos X de la sepiolita se muestra en la Fig. 173. Como en la attapulgitita, la reflexión (110) es característica con un máximo a 12.2Å. Esta línea puede coincidir con la de la montmorilonita (12-14Å) pero, a diferencia de ésta, la sepiolita no experimenta expansión de la red por solvatación con moléculas orgánicas polares. Sin embargo, Van den Heuvel¹³⁰ notó en sepiolitas de la parte calcárea de un suelo cerca de Las Cruces en Nuevo México, que si bien el glicerol no afecta sino ligeramente el máximo a 12.2Å, el resto del diagrama difiere de aquel no solvado con glicerol, lo cual lo interpreta el autor, como en el caso de la paligorskita, como cierto desplazamiento del agua zeolítica por el alcohol. En el Cuadro 63 pueden verse los datos de difracción de la sepiolita.

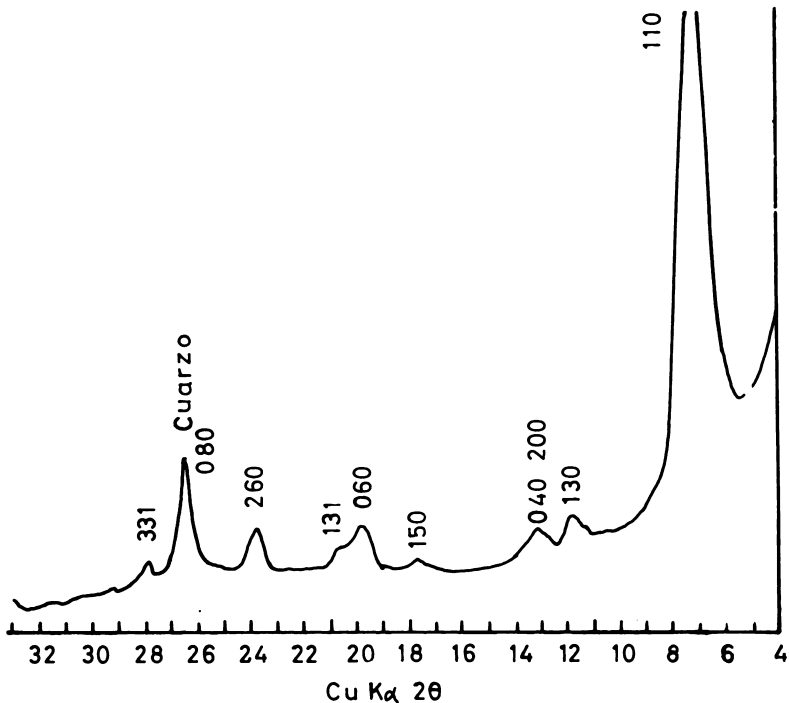


Fig. 173. Diagrama de difracción de rayos X de la sepiolita de Ampandrandava (Madagascar). (Según Nathan²¹⁰).

CUADRO No. 63. Valores de difracción de rayos X de la sepiolita de Little Cottonwood, Utah (Estados Unidos). (Según Brindley⁴³).

d (Å) obs	l	hkl	d (Å) obs	l	hkl
12.05	100	110	2.479	5	132
7.47	10	130	2.449	25	202-042
6.73	5	200;040	2.406	15	1,11,0,222;461
5.01	7	150	2.263	30	062;312;2,10,1
4.498	25	060	2.206	3	620;570;332
4.306	40	131	2.125	7	640;2,12,0;4,10,0
4.022	7	330	2.069	20	082
3.750	30	260	2.033	4	571
3.533	12	241	1.957	4	
3.366	30	080	1.921	2	
3.196	35	331	1.881	7	
3.050	12	261	1.818	2	
2.932	4	370	1.760	6	
2.825	7	081	1.700	10	
2.771	4	421	1.637	3	
2.691	20	0,10,0;510	1.592	10	
2.617	30	441;281			
2.586	NR	530			
2.560	55	112;371;191			

ANÁLISIS TÉRMICO. Las curvas de análisis térmico diferencial (ATD) de las sepiolitas son difíciles de interpretar por las variaciones que en ellas se presentan. La cuantificación por esta vía es difícilísima. En general, la sepiolita se caracteriza por una reacción endotérmica, debida a la pérdida de agua higroscópica y zeolítica, entre 90 y 250°C, con un máximo alrededor de 130-150°C; un pequeño endotérmico alrededor de 520°C y otro pronunciado, máximo a 780-800°C están referidos a pérdidas de agua unida (OHH) y procesos de deshidroxilación. Finalmente se encuentra un exotérmico de desarrollo moderado, máximo a 820°C, debido al desarrollo de una fase de recristalización. Esta última reacción que, con aquella a 780°C constituye un pico endo-exotérmico, señala, probablemente, la formación de enstatita. El termograma diferencial de la sepiolita se ve en la Fig. 174.

Los análisis termogravimétricos (ATG) y termogravimétricos diferenciales (ATGD) efectuados por Imai y colaboradores¹³⁷ en una sepiolita de la mina Karasawa (Japón) muestran que las pérdidas de peso por deshidratación se producen en cuatro etapas. La comparación de este régimen de pérdidas experimentales con aquellas teóricamente esperadas, a partir de las fórmulas ideales según los modelos de Nagy y Bradley²⁰⁹ y Brauner y Preisinger³³, se ve en el Cuadro 64.

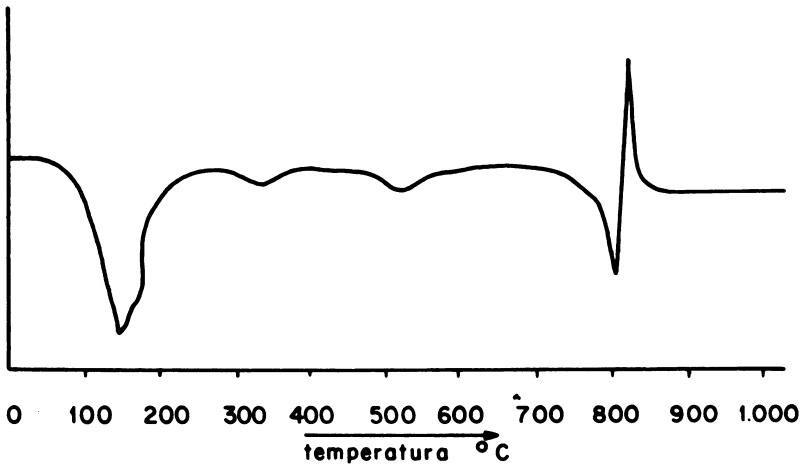


Fig. 174. Curva de análisis térmico diferencial de la sepiolita (Vallecas, España). Pares termoelectrónicos de Pt-Pt/Rh. Velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Sensibilidad 0.25 mV.

CUADRO No. 64. Pérdidas de agua observadas (%) a partir de sepiolita de la mina Karasawa comparada con aquellas esperadas de las fórmulas ideales. (Según Imai, Otsuka y Kashide¹³⁷).

Tipo de agua	(1)	(2)	(3)
Agua zeolítica, bajo 250°C	8.3	8.1	11.1
Agua unida, $250-610^{\circ}\text{C}$	5.9	5.4	5.5
Agua hidroxílica, sobre 730°C	3.0	4.1	2.7
Agua total	17.2	17.6	19.3

(1) Mina Karasawa, Kuzuu, Japón.

(2) Sepiolita ideal (Nagy y Bradley²⁰⁹): $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_9)\text{O}_{30}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(3) Sepiolita ideal (Brauner y Preisinger³³): $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_8)\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

En la opinión de Imai et al¹³⁷, aunque la attapulgita y sepiolita tienen un régimen de deshidratación muy semejante bajo 600°C , sobre esta temperatura difieren profundamente en su comportamiento térmico, esto es, en las fases de deshidroxilación y recristalización.

FOTOMETRIA INFRARROJA. El espectro IR de la sepiolita presenta, según Hayashi y colaboradores¹²³, y Otsuka et al²¹⁸ una banda aguda a 3685 cm^{-1} que, por calentamiento entre $610\text{-}730^\circ\text{C}$ se desplaza a 3670 cm^{-1} y que podría atribuirse a vibraciones de grupos OH de la hoja octaédrica. Esta banda desaparece por calentamiento a 860°C . El espectro presenta bandas finas a 3645 , 3600 , 3530 y 1610 cm^{-1} en adición a las bandas a 3690 y 3670 cm^{-1} debidas estas a grupos OH asociados con la hoja octaédrica. Las bandas finas son atribuidas por Hayashi et al a moléculas de agua unida. (OHH). Por otra parte, el agua zeolítica (H_2O) determina las bandas a 3617 , 3571 y 1660 cm^{-1} , considerando que por deshidratación desaparecen y vuelven a aparecer cuando la muestra se rehidrata. El espectro IR de la sepiolita puede verse en la Fig. 175. Se observa que en las bajas frecuencias, una banda ancha entre $1212\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, tres bandas muy grandes a 1070 , $1020\text{-}1015$ y $980\text{-}975\text{ cm}^{-1}$, tres bandas anchas a $785\text{-}780\text{ cm}^{-1}$, cerca de 690 cm^{-1} con un hombro a $727\text{-}723\text{ cm}^{-1}$ y $648\text{-}643\text{ cm}^{-1}$ y una banda ancha y grande de $465\text{-}462\text{ cm}^{-1}$ con hombros a $540\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ y $435\text{-}424\text{ cm}^{-1}$. Los autores determinaron que en la paligorskita el espectro IR muestra dos pequeñas pero definidas bandas a $1128\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ y $1098\text{-}1088\text{ cm}^{-1}$ y dos bandas agudas a $510\text{-}508\text{ cm}^{-1}$ y 480 cm^{-1} , las cuales no aparecen en el espectro de la sepiolita. Además, en la paligorskita aparece una banda a $909\text{-}906\text{ cm}^{-1}$, debida probablemente a vibraciones O-H-Al³⁺, que constituye una diferencia resalante con la sepiolita.

MICROSCOPIA ELECTRONICA. La sepiolita se presenta al M.E. como constituida por partículas alargadas en forma de fibras, dispuestas paralelamente entre ellas, con ejes agudos y fractura irregular de las puntas. Son muy parecidas a las fibras de attapulgita. Estudios de Rautureau et al²³⁰, con microscopio electrónico de transmisión, demuestran que las sepiolitas (muestra de Ampandrandava, Madagascar) exhiben dos aspectos característicos: a. partículas muy finas sin ninguna textura visible, con espesor de 150 a 300Å y longitud de algunos micrones y, b. partículas que muestran una estriación paralela a su eje longitudinal, dando una morfología de fibra. Su espesor podría ser de 5000Å y su longitud de algunas decenas de micrones.

PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

Una consecuencia de la estructura son las propiedades físico químicas que exhiben sepiolita y paligorskita, ligadas estrechamente al sistema de canales que se desarrollan paralelos al eje c. Ello permite que moléculas de agua y moléculas orgánicas, de tamaño equivalente, puedan penetrar y ser mutuamente reemplazadas, en una forma que recuerda el comportamiento de las zeolitas.

La capacidad de intercambio de cationes en la attapulgita (CIC) varía entre 18-30 meq/100 g. Se conocen valores extremos de, por ejemplo, 99 y 5 meq/100 g, que probablemente provienen de contaminación con otras sustancias. Se presume que la CIC se debe a un déficit de carga en la estructura, pero los análisis no son suficientes para probarlo (Weaver y Pollard³⁶⁹). Probablemente se trate de una deficiencia de carga que resulta de la substitución de Si por Al en hojas tetraédricas. Este mismo tipo de substitución isomórfica explicaría el valor CIC de la sepiolita, el cual fluctúa entre 20 a 25 meq/100 g. McLean et al¹⁸³ determinaron en una sepiolita de las llanuras altas de Texas y Nuevo México un valor CIC de 42.2 meq/100 g, lo que es más elevado que los valores medios pero concordante con el valor de Rogers et al²³⁹ para una sepiolita alumínica.

Sepiolita y attapulgita poseen, de acuerdo a su estructura, una superficie externa y una superficie interna, esta última constituida esencialmente por el sistema de canales que tienen los minerales. La suma de ambas constituye la superficie total. Determinaciones de Guyot¹¹⁸ dan los siguientes valores:

Especie	Superficie total m ² /g	Superficie externa m ² /g
attapulgita	250–400	200–300
sepiolita	300–400	300

La superficie externa determinada por absorción de N₂ a baja temperatura da una superficie de aproximadamente 150 m²/g. (Kinter y Diamond¹⁵²).

Fernández Alvarez⁹¹ desarrolló una serie de trabajos concernientes a la influencia de la temperatura en la superficie y estructura de poro en la sepiolita, así como en relación a la adsorción de hidrocarburos. Para sus experimentos usó la sepiolita de Vallecas (España), proveniente de calizas magnésicas y que incluye un 2.2% de calcita. Fernández comprobó que a medida que el agua es eliminada se produce un incremento de la superficie específica, alcanza el valor máximo cuando la deshidratación es de alrededor de 10%, y entonces decrece para deshidrataciones superiores. El autor deduce que el principal efecto del calentamiento (100 y 150°C al aire o 100° en vacío) es la pérdida de agua con el aumento consiguiente del número de sitios libres en la superficie de la sepiolita aptos para fijar las moléculas de nitrógeno, mientras que el agua desprendida a temperaturas superiores origina cambios en el material, que hacen disminuir el

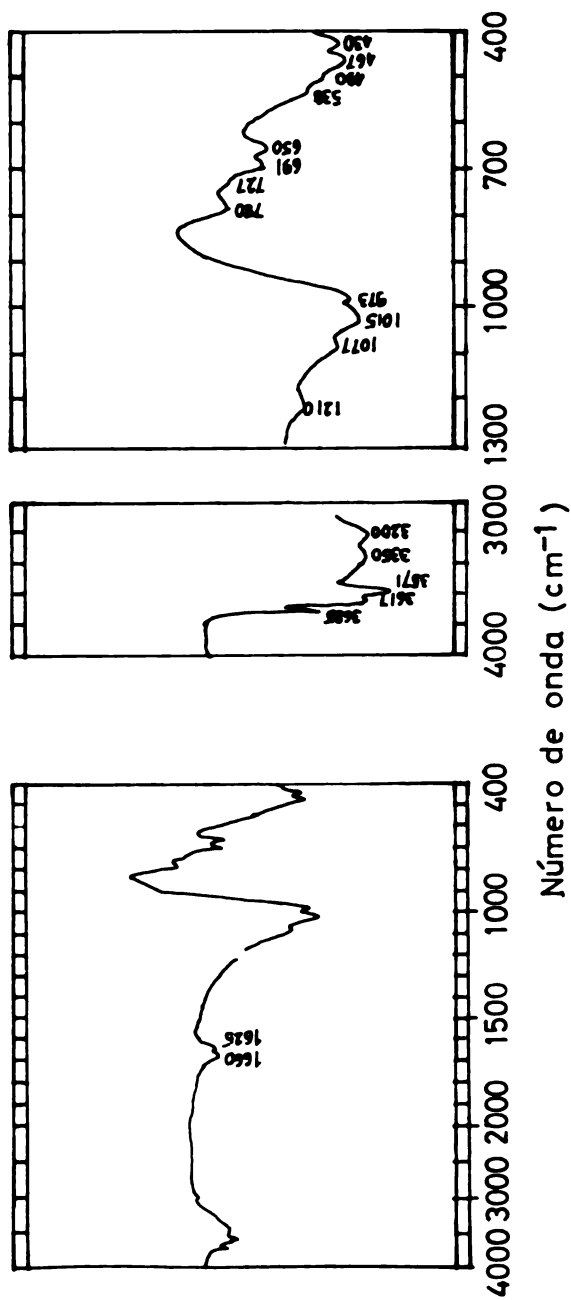


Fig. 175. Espectro infrarrojo de la sepiolita de la mina Karasawa, Prefectura de Tochigi, Japón, de fórmula $(\text{Si}_{11.79}\text{Al}_{0.21})(\text{Mg}_{7.89}\text{Al}_{0.06}\text{Fe}^{3+})\text{Ca}_{0.12}\text{O}_{32}$ (Según Otsuka, Hayashi y Shimoda²¹⁸).

número de sitios o la accesibilidad del N_2 . La fuerte disminución de la superficie externa por calentamientos sobre $300^\circ C$ las atribuye a la pérdida de poros con radio inferior a 10\AA como consecuencia de la formación de sepiolita anhidra. Después de $500^\circ C$ se observa una nueva disminución que se debe, principalmente, a la sintetización de las fibras de sepiolita. Se comprueba también en este estudio que las moléculas de nitrógeno penetran en los canales del mineral cuando éste ha sido calentado a temperaturas bajo las cuales se forma la sepiolita anhidra. Algunos resultados de este estudio se muestran en el Cuadro 65.

Con referencia a la adsorción de hidrocarburos, Serna y Fernández Alvarez^{2 5 5} estudiaron la influencia de la estructura microporosa de la sepiolita sobre sus propiedades adsorbentes, así como su evolución por tratamiento térmico. Sus resultados indican que en la sepiolita existe una gran proporción de microporos de anchura variable. El hexeno y hexano, con moléculas lineales, pueden penetrar en los microporos, pero estos están vedados a las moléculas cíclicas de benceno y ciclohexano. En la sepiolita desgaseada a $100^\circ C$, las isothermas de adsorción señalan que las cantidades adsorbidas a presiones relativas < 0.05 crecen en el orden ciclohexano $<$ benceno $<$ hexano $<$ hexeno. Según estos autores, la mayor adsorción del hexeno frente al hexano y del benceno frente al ciclohexano se debe a la interacción de los electrones π de los hidrocarburos insaturados con los centros activos de la superficie. A partir de $200^\circ C$ y en vacío, debido a la destrucción de la estructura microporosa, es la insaturación de los hidrocarburos y no la forma o tamaño, la que determina la adsorción. La medida de los calores y entropías diferenciales de adsorción, cuando la sepiolita posee su mayor capacidad adsorbente, indican la gran influencia de la estructura microporosa para recubrimientos de monocapa < 0.70 . A partir de este grado de recubrimiento y hasta la completa formación de la monocapa, la adsorción está influida por la existencia en la superficie de centros activos de naturaleza eléctrica.

Mediciones de superficie específica total en la attapulgita, a baja temperatura, por adsorción de monocapas de glicerol, dan valores alrededor de $165\text{ m}^2/\text{g}$ pero, calentada a $600^\circ C$, aumentan la adsorción y, consecuentemente, la superficie, a alrededor de $335\text{ m}^2/\text{g}$. Henin y Caillere^{1 2 8} explican este aumento de la adsorción por penetración del glicerol a los canales estructurales de la attapulgita. Sugieren que en la sepiolita pueden ocurrir efectos análogos.

CONDICIONES DE FORMACION Y YACIMIENTO

Attapulgita y sepiolita no son minerales muy difundidos en la naturaleza, pero pueden encontrarse en una amplia variedad de ambientes. Se les identificó en suelos, en sedimentos lacustres y continentales, en mares poco profundos, en depósitos salinos y carbonáti-

CUADRO No. 65. Superficie específica, volumen y distribución de poros de sepiolita calentada a diferentes temperaturas (según T. Fernández Alvarez⁹¹).

Muestra	Sup. Esp. BET m ² /g	Vol. ads. ml/g	Radio poros Å	Distr. acum. Vol. poro Å	% %	Sup. esp. calc. m ² /g	Vol. poros calc. ml/g	R sup. esp. BET sup. esp. calc.
Sepiolita (200°C)	273	250	28	10-25	10	133	230	0.48
				25-100	46			
				100-150	24			
Sepiolita (300°C)	140	200	44	10-25	10	125	205	0.89
				25-100	46			
				100-150	23			
Sepiolita (900°C)	67	75	35	10-25	17	67	76	1.00
				25-100	51			
				100-150	17			
				150	17			

Abreviaturas: Sup. Esp. = superficie específica; Vol. ads. = volumen adsorbido; Distr. acum. = distribución acumulada; Sup. esp. calc. = superficie específica calculada; BET = abreviatura de la teoría de Braunauer, Emmett y Teller sobre la adsorción de capas monomoleculares.

cos. Frecuentemente, al menos la attapulgita, se asocia al carbonato de calcio, especialmente dolomita. Se cree que las condiciones áridas son esenciales a la formación de la attapulgita y sepiolita. En cualquier caso, el ambiente químico de formación exige condiciones alcalinas, elevada concentración de magnesio y silicio, y bajo contenido en aluminio. Hay antecedentes de que estos minerales se forman por acción hidrotermal sobre anfíboles y piroxenos y también durante el proceso de transformación de serpentinas. También pueden formarse por alteración de cenizas volcánicas y basaltos.

PRESENCIA EN SEDIMENTOS. Velde²⁸⁴ señala que aunque la sepiolita y paligorskita se encuentran frecuentemente en cuencas cerradas, evaporitas o depósitos lacustres, estos minerales se conocen en depósitos terciarios y del paleozoico tardío y, con frecuencia, se les describió en depósitos salinos y carbonáticos del mezozoico y terciario. Aunque algunos autores consideran que estos minerales son esencialmente de edad terciaria, parecen persistir en viejos sedimentos no-metamórficos del este de Europa. Velde²⁸⁴ cree que la ausencia de sepiolita y paligorskita en sedimentos y rocas en otras partes del mundo es, probablemente, consecuencia de falta de atención de los investigadores del pasado y confusión analítica con la montmorilona e illita. En los trabajos actuales, las referencias sobre la presencia de estos minerales en sedimentos de mares poco profundos del Atlántico, Mediterráneo, Mar Rojo y Océano Pacífico son mucho más frecuentes. Esto también ocurre en suelos.

Ispording¹³⁸ estudió el origen de algunos depósitos sedimentarios, recientemente descubiertos, en Georgia-Florida (Estados Unidos) y Yucatán (México). Las arcillas de Georgia-Florida se presentan como lentes y camadas discontinuas, entremezcladas con dolomitas, calcitas y rocas fosfáticas. Si bien su origen se atribuye sea a alteración de detritus volcánico, o alteración diagenética de montmorilona o cristalización directa (neoformación), el autor concuerda con este último punto de vista considerando que, en tiempos miocénicos el contenido de sílice fue alto, la concentración de alúmina baja y el pH alcalino. Estas condiciones además de la asociación de la paligorskita-sepiolita con sedimentos no clásticos (calizas, dolomitas, fosfatos, etc.) y el incremento en la relación $MgO:Al_2O_3$ hacia el interior de la cuenca, son factores que Ispording considera determinantes para la neosíntesis de estos minerales. En referencia a la presencia de paligorskita y sepiolita en la península de Yucatán, el autor sostiene su formación por cristalización directa en lagunas de elevada salinidad y sobre el lecho del mar poco profundo de la península.

Varios autores sustentan la idea de que attapulgita y sepiolita pueden provenir de la alteración de cenizas volcánicas y basaltos. Lonchambon¹⁶⁶ informó de la formación de la "tierra de fuller", attapulgita, a partir de la alteración de anfíboles y piroxenos. Por su parte Hathaway y Sachs¹²⁰ identificaron sepiolita en muestras obtenidas

nidas a 3600-4200 m de profundidad cerca de las islas de San Pablo, en el Océano Atlántico, atribuyendo su presencia a la reacción de soluciones magnésicas con ceniza volcánica desvitrificada. Cuarzo, montmorilonita y clinoptilolita constituirían productos residuales. Algunos autores (Schultz et al^{2 5 2}) consideran que la sepiolita-paligorskita de Yucatán proviene de alteración de materiales volcánicos.

En sedimentos de playa en Amargosa, al sur de Nevada, Papke^{2 1 9} describió la existencia de sepiolita en proporción mayoritaria, con dolomita y pequeñas cantidades de cuarzo, feldespato, montmorilonita, illita y vidrios volcánicos como materiales asociados. De estos, la dolomita constituye el 40% del depósito. Las capas de sedimento, sobre y bajo el depósito, contienen arcillas saponíticas, con cantidades moderadas de sepiolita. En la capa superior la calcita es el constituyente mayoritario. El agua freática del área es rica en magnesio. Se cree que una concentración inicial elevada de magnesio en el lago de la playa favoreció el desarrollo de sepiolita y dolomita. La concentración de las sales disueltas provocada por la evaporación del agua, inició la precipitación química de la dolomita, y que esta precipitación, y la evaporación continua posterior, causaron la depositación de la sepiolita.

Minato y colaboradores^{2 0 2} describieron la presencia de paligorskita en la mina Ogano, Tochigi (Japón), que se incluye en la formación Nabeyama, de edad permiana, compuesta principalmente por rocas carbonáticas. Atribuyen a la paligorskita un origen hidrotermal, aunque reconocen que en esa región no se encuentran intrusiones ígneas exepuando unos pocos diques de lamprofiros, uno de los cuales se encuentra en el área sur de la mina Ogano, y no tienen evidencia disponible para demostrar que la alteración hidrotermal proviene de un ascenso de agua caliente. La fuente de magnesio la constituyen las rocas carbonáticas.

Hayase, Manera y Maiza^{1 2 2} determinaron la presencia de sepiolita en un depósito de rocas calcáreas en la cantera de Mina Cecchi, en Río Negro (Argentina). Los análisis adscriben la sepiolita al modelo de Brauner y Preisinger^{3 3}, excepto en un pequeño exceso de agua hidrosférica. Los autores consideran que este mineral se formó, probablemente, por acción hidrotermal, relacionada con la mineralización que creó los depósitos de rocas calcáreas.

McLean et al^{1 8 3} encontraron que sepiolita y attapulgita se presentan como minerales comunes o aún mayoritarios, en depósitos calcáreos lacustres en la zona de montañas de Texas occidental y al este de Nuevo México. Sedimentos eólicos provenientes de la cuenca y suelos calcáreos de sedimentos y depósitos lacustres, contienen, a menudo, uno o ambos minerales. Mientras la dolomita se asocia a la sepiolita, la calcita lo hace con la attapulgita en los sedimentos lacustres. Los autores consideran improbable la formación pedogenética de la sepiolita y attapulgita en el área estudiada debido a la frecuente asociación

de estos minerales con los sedimentos lacustres, hecho que se estableció en numerosos casos. En la fracción $< 0.2\mu$ se encuentra una alta concentración de sepiolita, hecho que también se observa en la attapulgita, pero menos acentuada. En la opinión de los autores, estos minerales se desarrollaron autigénicamente en un ambiente lacustre alcalino, durante períodos de desecación. Tal ambiente, interrumpido por períodos más húmedos, ocurrió durante períodos secos del Pleistoceno. Se considera que la concentración del Mg es determinante para la formación de la asociación sepiolita-dolomita o attapulgita-calcita.

Millot²⁰⁰ analizó numerosas referencias de la presencia de attapulgita y sepiolita asociadas a sedimentos lacustres. Todas ellas concuerdan en cuanto a que la attapulgita y sepiolita se encuentran en depósitos de lagos fósiles o actuales y que tienen en común los siguientes caracteres: presencia de carbonatos, frecuencia de sílice, sobresalinidad facultativa, es decir, de un sedimento químico básico. Millot considera que el origen debe interpretarse como neoformación, considerando que las attapulgitas no existen en los suelos y que cuando se presentan en las rocas madres se alteran rápidamente.

Con referencia a sedimentos marinos, Millot²⁰⁰ señala que, a partir de 1952, son numerosas las referencias de attapulgita y, en menor proporción, de sepiolita en estos depósitos. Estima que la extensión de las capas marinas con attapulgita son mucho mayores que aquellas lacustres, pero que las condiciones de yacimiento son análogas: asociación con calcáreos de origen químico, con sílice contemporánea a la sedimentación y, actualmente, con depósitos de fosfatos.

PRESENCIA EN SUELOS. Al igual que la formación en los sedimentos, la génesis de los minerales fibrosos en los suelos exige un medio fuertemente alcalino, con abundancia de sílice y poco aluminio.

Al referirse a la evolución geoquímica de los minerales de arcilla en productos de meteorización y suelos bajo clima mediterráneo, Paquet y Millot²²⁰ señalaban que, en condiciones áridas, con precipitación media anual inferior a 300 mm y donde existen costras o incrustaciones calcáreas, se forma attapulgita, que representa el 100% de la fracción arcilla. Es el caso de los suelos de Chestnut, altamente calcáreos, en las planicies de Triffa y los suelos Pardos de Zebra, de Marruecos, en los cuales la attapulgita se origina por neoformación. Un ejemplo similar lo observan en la parte norte del Líbano, en la llanura de Bekaa. Debido a que en estos lugares no se encuentra attapulgita ni en las rocas de las partes altas ni en los suelos de las montañas y colinas, los autores descartan la posibilidad de la herencia atribuyendo a la attapulgita el carácter de mineral neo-formado. En otros casos, en regímenes desérticos, se describieron suelos que contienen attapulgita, pero ésta se encuentra ya presente en las rocas parentales, por lo que se considera heredada.

CUADRO No. 66. Composición mineralógica de la fracción arcilla ($< 2\mu$), sin carbonatos, determinada por difracción de rayos X, en el perfil de un suelo en Las Cruces, Nuevo México (Estados Unidos). (Según Van den Heuvel¹³⁰).

Horizonte	Prof. en cm	Montmori- lonita					Caolinita	Sepiolita	Attapulgita
		Montmori- lonita	Mica	Caolinita	Sepiolita	Attapulgita			
A	0 -	++	++	+					
B2lr	5.1 - 17.8	++	++	+					
B22t	25.4 - 35.5	++	++	+					
B23ca	35.5 - 48.2	++	++	+				++	
C1 cam laminar	48.2 - 73.6	++	d?	+				+++	
C1 cam no-laminar	48.2 - 73.6	++		+				+++	
C2cam	73.6 - 101.6	+		+				++	
C3cam	101.6 - 149.8	+	d?	+			+++	+	
C4ca	149.8 - 185.4	+		d			+++	+	
C5ca	185.4 - 236.2	+		d			+++	+	
C6	236.2 - 271.7	++		+				++	
C7	271.7 - 353.0	+++		++				+	

Simbología: +++ = dominante, ++ = abundante, + = moderado, + = poco, d = detectado.

Van den Heuvel¹³⁰ identificó attapulgita y sepiolita en horizontes calcáreos de un suelo cerca de Las Cruces, en Doña Ana, Nuevo México (Estados Unidos). La sepiolita predomina en la parte inferior de la zona de acumulación de carbonato de Ca ("caliche"), mientras que la attapulgita predomina en la parte superior del perfil, sobre la sepiolita. Comparada con otras sepiolitas, el mineral de Las Cruces es más aluminico. En profundidad, el predominio de los minerales de arcilla está dado por la secuencia: montmorilonita, attapulgita, sepiolita, attapulgita, montmorilonita. En la parte calcárea misma no se encontró mineral fibroso. La distribución de los minerales en el perfil y la disposición de las pequeñas fibras en los agregados calizas (calcret), sugieren al autor que attapulgita y sepiolita cristalizaron durante el período de formación del "caliche". La mineralogía de la arcilla ($< 2\mu$) del perfil del suelo estudiado por Van den Heuvel, se muestra en el Cuadro 66. Es evidente que la sepiolita se asocia con la deposición de calcita, sin embargo, aunque probablemente relacionada a este proceso la attapulgita parece estar menos correlacionada al contenido de CaCO_3 .

Al estudiar la mineralogía de las arcillas de los principales tipos de suelos de Israel, Yaalon³¹⁵ encontró que, en algunos de ellos, la paligorskita era especie dominante o accesoria. En estos suelos, la composición de las arcillas es la siguiente (Cuadro 67):

Yaalon³¹⁵ considera que la presencia de paligorskita señala un proceso de herencia del material parental ya que su origen, a través

CUADRO No. 67. Composición mineralógica de las arcillas ($< 2\mu$) de algunos suelos de Israel que contienen paligorskita. (Según Yaalon³¹⁵).

Tipo de suelo	Material parental	Dominante (50%)	Abundante (20-50%)	Accesorio (5-20%)	Trazas (5%)
Marga de montaña	limolita margosa	Paligorskita	Montmorilonita	Calcita, caolinita	Cristobalita
Black Kabbara	Aluvium calcáreo pantanoso (Pleistoceno superior)		Montmorilonita	Caolinita, calcita, paligorskita	Feldespatos
Marga Lisan	Marga lacustre (Pleistoceno medio)		Montmorilonita caolinita	Illita calcita paligorskita	

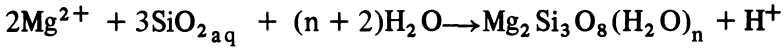
de los procesos formadores, es desconocido. El autor indica que, además, dada las condiciones de estabilidad del mineral en referencia, el suelo no puede haberse sometido a procesos de meteorización intensos. La montmorilonita, que parece ser un acompañante permanente, se presenta en cantidades considerables y aún podría ser dominante, hecho que indica que la paligorskita fue descompuesta o alterada por meteorización. Illita y caolinita, en estas arcillas, son componentes minoritarios y podrían aún estar ausentes. Aparte de estas margas de montaña, Yaalon indica que las rendzinas también contienen paligorskita.

En el norte de la provincia de Salamanca (España), en sedimentos lacustres del Mioceno y en los suelos desarrollados sobre estos sedimentos, Sánchez Camazano y García Rodríguez²⁴⁹ identificaron por rayos X y análisis térmico diferencial, attapulgita y/o sepiolita. Se trata de suelos pardos, pardos calcimórficos y suelos rojos, desarrollados sobre areniscas o areniscas calizas. Los resultados indican que estos minerales ya existen en el sedimento subyacente, habiéndose incorporado al suelo por simple desintegración física. En general, estos minerales persisten sólo en los horizontes Ca y Ca/C de los perfiles, con elevado pH y abundancia de carbonatos y, dada su inestabilidad, se transforman en montmorilonita en los horizontes superiores. Como minerales accesorios, los autores encontraron illita, montmorilonita y, en algunos casos, caolinita.

En Italia, en los horizontes AhBv de dos suelos de Tierra Parda derivados ambos de toba traquítica (ignimbrita y reoignimbrita respectivamente) y de edad presumible Riss-Würm, situados en Monte Amiata, Toscana, Besoain¹⁹ observó por microscopía electrónica la presencia de minerales fibrosos cuya especie no pudo identificar por ausencia de reflexiones diagnósticas de rayos X. Similarmente, en las arcillas de un Haplumbret derivado de toba basáltico-leucítica, situado entre Orvietto y Bagnoregio (Italia), este autor también determinó en la arcilla, por microscopía electrónica, la presencia de minerales fibrosos con morfología semejante a sepiolita/attapulgita.

SINTESIS. La síntesis de la sepiolita/attapulgita es muy difícil. Siffert y Wey²⁶⁵ lograron la síntesis de la sepiolita mediante la mezcla de soluciones diluidas de sílice amorfa y cloruro de magnesio 0.1N a pH 11.2 a la presión de 1 atm y 25°C, obteniendo la sepiolita libre de Al. Wollast et al³¹³ también lograron sintetizar este mineral utilizando agua de mar y metasilicato de sodio, hasta lograr una concentración de aproximadamente 0.33 ppm y manteniendo el pH ajustado a 8.0 por adición de HCl. Las experiencias de Wollast et al³¹³ indican que el equilibrio sepiolita-agua de mar estaba relacionado al pH y la precipitación más acelerada de sepiolita a pH más elevados dependía de la concentración de OH⁻. En este experimento también se comprobó que cuando la mezcla sepiolita-agua de mar se mantenía a pH < 7, se saturaba con sílice y no precipitaba sepiolita.

Por evaporación, cuando el pH aumentaba, precipitaba el mineral de acuerdo a la reacción:



Obviamente, la formación de la sepiolita fue favorecida por un ambiente altamente salino, con aguas ricas en sílice. En presencia de alúmina no se precipita ni sepiolita o paligorskita.

En la opinión de Ispording¹³⁸ la ausencia de paligorskita como un producto intermediario sugiere que podría ser un mineral secundario formado por transformación de otro alúmino-silicato, por ejemplo una esmectita, en un ambiente rico en magnesio. Sin embargo, no hubo éxito en lograr la síntesis de paligorskita a partir de esmectitas. Este autor sugiere que, puesto que sepiolita y paligorskita a menudo están asociados en depósitos sedimentarios a través del mundo, probablemente ambos son productos de procesos de formación similares. La existencia de relaciones elevadas de alúmina a sílice en cuencas deposicionales favorecería la formación de minerales cloríticos, en tanto que concentraciones bajas de alúmina respecto a sílice podrían favorecer la formación de paligorskita. Ispording¹³⁸ cree que, al igual que la sepiolita, la formación de paligorskita es probablemente sensible al pH, concentración de sílice y actividad del ión Mg^{2+} .

Los cálculos basados en los trabajos de síntesis de sepiolita en el laboratorio sugieren que este mineral podría formarse en equilibrio con cuarzo (esto es, 10 ppm en solución) bajo condiciones muy alcalinas o de elevada concentración de Mg^{2+} (Velde²⁸⁴).

Mupton y Roy²⁰⁶ llevaron a cabo numerosos experimentos que les permitieron sintetizar gran parte de los minerales de arcilla, excepto sepiolita y paligorskita. Sin embargo, usando una presión de 16 atm y temperatura de 200°C pudieron transformar estos últimos minerales en montmorilonita y saponita. A mayor temperatura -350°C- obtenían talco, clorita y cuarzo.

No se conocen referencias sobre la síntesis de la paligorskita.

PROBLEMAS DE CLASIFICACION DE LOS MINERALES FIBROSOS

Existen dudas respecto a si los minerales fibrosos deben o no incluirse junto a los filosilicatos. En la Reunión de Copenhagen, en 1960, la AIPEA propuso que todos los minerales de arcilla debían considerarse como filosilicatos, de donde surgían dos grandes categorías:

- a. los minerales de capas continuas, que incluyen todos los filosilicatos clásicos, y
- b. los minerales de capas discontinuas (bandas o cintas) que corresponden a las especies fibrosas, cuyas unidades estructurales son siempre de tipo 2:1.

El Grupo Francés de Arcillas considera que, frente a esta sugerencia de reagrupamiento, se presentan ventajas e inconveniencias (Pedro^{2 2 2}):

- a. hay cierta contradicción conceptual en que arcillas fibrosas estén constituidas por hojas, en sí mismas discontinuas. Como lo indica Pedro, en un mineral filítico es posible separar las capas elementales que corresponden a unidades concretas, pero ello no es posible de hacer en una estructura fibrosa;
- b. la disposición 2:1 (Te-Oc-Te) de las bandas es análoga a la de las arcillas 2:1 del mismo tipo, como es el caso del talco, pero caracteriza también a silicatos pertenecientes a otros grupos, como por ejemplo la tremolita, un anfíbol del grupo de los inosilicatos;
- c. los minerales fibrosos pueden, sin embargo, llamarse filosilicatos, si se considera que en la unidad estructural fundamental 2:1, de cada tres planos de oxígeno uno, al menos, es continuo a través de todo el edificio cristalino: se trata del plano basal de oxígenos de cada hoja tetraédrica.

Estas consideraciones llevaron al Grupo Francés a proponer la idea de considerar las arcillas fibrosas como si fuese un grupo aparte, intermediario entre los filosilicatos e inosilicatos. Tal sugerencia la apoyó el Comité de Nomenclatura de la AIPEA, lo que recomendó reconocer una categoría de **pseudo-silicatos de capa**, una subdivisión de los cuales la constituirían los minerales sepiolita-paligorskita. Un criterio similar sustenta Zvyagin en su esquema de clasificación de los minerales de arcilla. Ese mismo Comité propuso rechazar el nombre de "hormitas" que, para estos minerales, sugirió MacKenzie^{1 8 0}.

BIBLIOGRAFIA

1. ALBAREDA, J.M. El Suelo. Madrid, SAETA, 1940. 267 p.
2. ALEXANDER, L.T. et al. Minerals present in soil colloids. *Soil Science* 48:273-284. 1939.
3. _____. Relationship of the clay minerals halloysite and endellite. *American Mineralogist* 28:1-18. 1943.
4. ANDREW, R.W., JACKSON, M.L. y WADA, K. Intersalation as a technique for differentiation of kaolinite from chlorite minerals by X-ray diffraction. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 24:422-424. 1960.
5. ARIMURA, S., y KANNO, I. Genesis and characteristic of brown forest soils derived from serpentine in Kyushu, Japan. *Bull. Kyushu Agric. Exper. Sta.* X:173-183. 1964.
6. ASKENASY, P.E., DIXON, J.B. y McKEE, T.R. Spheroidal halloysite in a Guatemala soil. *Soil Science Society of America. Proceedings* 37:799-803. 1973.
7. BAILEY, S.W., y TYLER, S.A. Clay minerals associated with the Lake Superior iron ores. *Econ. Geol.* 55:150-175. 1960.
8. _____. Polymorphism of the kaolin minerals. *American Mineralogist* 48:1196-1209. 1963.
9. _____ y LANGSTON, R.B. Anauxite and kaolinite structures identical. *Clays and Clay Minerals* 17:241-243. 1969.
10. _____, BRINDLEY, G.W., JOHNS, W.D., MARTIN, R.T. y ROSS, M. Summary of national and international recommendations on clay and clay mineral nomenclatures. *Clays and Clay Minerals* 19:129-132. 1971.
11. _____. Chlorites. In: *Soil Components. Vol. 2: Inorganic Components.* Ed. J. E. Gieseking. Springer 191-263. 1975.
12. BAIN, C.D. The weathering of ferruginous chlorite in a podzol of Argyllshire Scotland. *Geoderma* 17:193-208. 1977.
13. BARSHAD, I. The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite. *American Mineralogist* 34:675-684. 1949.
14. _____. The effect of interlayer cations on the expansion of the mica type crystal lattice. *American Mineralogist* 35:225-238. 1950.
15. _____ y KISHK, F.M. Chemical composition of soil vermiculite clays as related to their genesis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 24:136-155. 1969.
16. BATES, T.F., HILDEBRAND, F.A. y SWINEFORD, A. Morphology and structure of endellite and halloysite. *American Mineralogist* 35:464-484. 1950.
17. _____ y COMER, J.J. Electron microscopy of clay surfaces. In *National Conference on Clays and Clay Minerals 3rd, Houston, Texas, Proceedings.* Washington, National Academy of Science, 1955:1-25. 1954.

18. BATES, T.F., y COMER, J.J. Morphology and crystal chemistry of 1:1 layer lattice silicates. *American Mineralogist* 44:78-114. 1959.
19. BESOAIN, E. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Inaug. Diss. Bonn, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität. Hohe Landwirtschaftliche Fakultät, 1969. 344 p.
20. _____, GONZALEZ, M.S. y CASTRO, B. Informe sobre la composición mineralógica de las fracciones limo y arcilla en muestras de la mina de cobre Exótica, Chile. Mimeogr. 1973. 25 p.
21. _____ y GONZALEZ, M.S. Mineralogía, génesis y clasificación de suelos derivados de cenizas volcánicas de la región centro-sur de Chile. *Ciencia e Investigación Agraria* 4:109-130. 1977.
22. BEUTELSPACHER, H. y VAN DER MAREL, H.W. Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures. Amsterdam, Elsevier, 1968. 333 p.
23. BIRREL, K.S., FIELDS, M. y WILLIAMSON, K.I. Unusual forms of halloysite. *American Mineralogist* 40:122-124. 1955.
24. BISCAYE, P.E. Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by X-ray diffraction. *American Mineralogist* 49:1281-1289. 1964.
25. BOHOR, B.F. Characterization of illite and its associated mixed layers. Ph. D. Thesis. Urbana, Illinois, University of Illinois, 1959. 134 p. (Citado por R. Grim, *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill. 1968. 96 p.). kaolinite
26. BRADLEY, W.F., CLARK, G.F. y GRIM, R.E. A study of the behavior of montmorillonite on wetting. *Zeitschrift für Kristallographie* 97:216-222. 1937.
27. _____. The structural scheme of attapulgite. *American Mineralogist* 25:405-410. 1940.
28. _____. The alternating layer sequence of rectorite. *American Mineralogist* 35:590-595. 1950.
29. _____. Analysis of mixed-layers clay minerals structure. *Analytical Chemistry* 25:727-730. 1953.
30. _____. Cristaloquímica de los silicatos laminares. *Anales de Edafología y Agrobiología* 20(1):31-38. 1961.
31. _____ y GRIM, R.E. Mica clay minerals. In Brown, G. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. 2 ed. Mineralogical Society of Great Britain Monograph, 1961. pp. 208-241.
32. _____. Trends in mineralogical analysis; In: *Mineralogy in soil science and engineering*. Soil Science Society of America. Special Publication no. 3. 1968. 106 p.
33. BRAUNER, K. y PREISINGER, A. Struktur und Stellung des Sepioliths. *Tschemm.- Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 6:120-140. 1956.
34. BRINDLEY, G. y ROBINSON, K. The structure of kaolinite. *Mineralogical Magazine* 27:242-253. 1946.
35. _____. Structural relationship in the kaolin group of minerals. In *International Geological Congress*. 18th, Londres, 1948. pp. 305-311.

36. BRINDLEY, G., y ROBINSON, K. The structure of metahalloysite, an example of a random layer lattice. *Mineralogical Magazine*. 28:393-406. 1948.
37. _____ y _____. The chlorite minerals. In *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Mineralogical Society of Great Britain, Monograph, 1951. pp. 173-198.
38. _____. The kaolin minerals. In: *X-ray identification and structures of clay minerals*. Mineralogical Society of Great Britain Monograph. 1951. pp. 32-75.
39. _____ y HUNTER, K. Thermal reactions of nacrite. *Mineralogical Magazine* 30:574-584. 1955.
40. _____ y NAKAHIRA, K. Kinetics of dehydroxilation of kaolinite and halloysite. *Journal of American Ceramic Society* 40:346-350. 1957.
41. _____ y _____. A new concept of transformation sequence of kaolinite to mullite. *Nature* 181(4619):1333-1334. 1958.
42. _____ y _____. Further consideration on the crystal structure of kaolinite. *Mineralogical Magazine* 31:781-786. 1958.
43. _____. X-ray and diffraction data for sepiolite. *American Mineralogist* 44:495-500. 1959.
44. _____. Kaolin, serpentine, and kindred minerals. In Brown, G., ed. *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Mineralogical Society of Great Britain Monograph, 1961. pp. 51-131.
45. _____. Nomenclature and liaison committee of the clay minerals society 1963-1964. In *National Conference on Clays and Clay Minerals, 13th, Madison, Wisconsin, 1964*. Nueva York, Pergamon, 1966. pp. 429-432. (International Series of Monographs on Earth Sciences v. 25).
46. _____. Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. In *National Conference on Clays and Clay Minerals, 14th, Berkeley, California, 1965*. pp. 27-34. New York, Pergamon, 1966. (International Series of Monographs on Earth Sciences v. 26).
47. _____ y SOUZA-SANTOS, A. A new variety of kaolin group minerals and the problem of finding a suitable nomenclature. In *International Clay Conference, Jerusalem, 1966*. Proceedings, Jerusalem, Israel Universities Press, 1966. v. 2, pp. 3-9.
48. _____. Clay mineral nomenclature. In *National Conference on Clays and Clay Minerals, 15th, Pittsburgh, Pa., 1966*. Nueva York, Pergamon, 1967. pp. 437-440. (International Series of Monographs on Earth Sciences v. 27).
49. BROWN, F.C. Física de los sólidos. Barcelona, Revérté, 1970. 448 p.
50. BROWN, G. The dioctahedral analogy of vermiculite. *Clay Minerals Bulletin* 2:64-69. 1953.
51. _____. Report of the clay minerals group sub-committee on nomenclature of clay minerals. *Clay Mineral Bulletin* 2:294-302. 1955.
52. _____, y WEIR, A.H. The identity of rectorite and allevardite. *International Clay Conference, (Estocolmo)* 1:27-35. 1963.

53. BROWN, J.L., y JACKSON, M.L. Chlorite examination by ultramicrotomy and high resolution electron microscopy. *Clays and Clay Minerals* 21:1-8. 1973.
54. BRYDON, J.E., CLARKE, J.S. y OSBORNE, V. Dioctahedral chlorite. *Canadian Mineralogist* 6(5):595-609. 1961.
55. _____ y KODAMA, H. The nature of aluminium hydroxide montmorillonite complexes. *American Mineralogist* 51:875-888. 1966.
56. BURST, F.F. Mineral heterogeneity in "glauconite" pellets. *American Mineralogist* 43:481-499. 1958.
57. CAILLERE, S. Etude de quelques silicates magnésiens a facies asbestiform ou papyrace n'appartenant pas au groupe de l'antigorite. *Bulletin Société Française Mineral.* 59:353-374. 1936.
58. _____ y HENIN, M.S. Experimental formation of chlorites from montmorillonites. *Mineralogical Magazine* 28:612-620. 1949.
59. _____, MATHIEU-SICAUD, y HENIN, S. Nouvel essai d'identification du mineral de La Table pres Allevard, l'allevardite. *Bulletin Société Française Crist. Min.* 73:193-201. 1950.
60. _____. Palygorskite from Tafraout. *Compt. Rend* 233:697-698. 1951.
61. _____ y HENIN, M.S. Palygorskite-attapulgitite. In Brown, G., ed. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. *Mineralogical Society of Great Britain Monograph*, 1961. pp. 343-353.
62. _____. A new type of chlorite. *Bulletin du Groupe Française des Argiles.* 13:35-37. 1962.
63. _____ y HENIN, M.S. *Mineralogie des Argiles.* París. Masson, 1963. 355 p.
64. CARROLL, D. Chlorite in central north Pacific Ocean sediments. In *International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings.* Jerusalem, Israel Universities Press, 1969. pp. 335-338.
65. CASTREA, D.D. Formation of hydroxy-Al and Fe-interlayers in montmorillonite and vermiculite: influence of particle size and temperature. *Clays and Clay Minerals* 16:231-238. 1968.
66. CLARINGBULL, G.F. Nacrite from Grohy, Leicestershire. *Mineralogical Magazine* 29:273. 1952.
67. COLE, W.F. y CARTHEW, A.R. Interstratified minerals from Tasmania. *Pap. Roy. Soc. Tasm.*, 87:1-12. 1953.
68. _____ y HOSKING, J.S. Clay mineral mixtures and interstratified minerals. Chapter X. In *The differential thermal investigation of Clays.* Ed. R.C. Mackenzie. Londres, Mineralogical Society, 1957. pp. 248-274.
69. _____. Interstratified minerals in Australia. *International Clay Conference Proceedings.* 1969, 1:215-223. Jerusalem, Israel Universities Press. 1969.
70. COMER, J.J. y TURLEY, J.W. Replica studies of bulk clays. *Journal of Applied Physics* 26:346-350. 1955.
71. CORTEZ, A. y FRANZMEIER, D.P. Climosequence of ash-derived soils in the Central Cordillera of Colombia. *Soil Science Society of America. Proceedings* 36:653-659. 1972.
72. CHUKHROV, F.V. y ZVYAGIN, F. Halloysite, a crystallochemically and mineralogically distinct species. In *International Clay Conference, Jerusalem, 1966.* v. 1, pp. 11-26.

73. CHUKHROV, F.V. Some results of the study of clay minerals in the U.S.S.R. In National Conference on Clays and Clay Mineral, 16th, Denver, Colorado, 1967. Proceedings, Nueva York, Pergamon, 1967. pp. 3-13.
74. _____, ZVYAGIN, B.B., ERMILOVA, L.P. et al. The relation between chrysocolla, medmontite and copper-halloysite. International Clay Conference, Tokyo, 1969. pp. 141-150.
75. CHURCHMAN, G.J. y CARR, R.M. The definition and nomenclature of halloysite. *Clays and Clay Minerals* 23:382-388. 1975.
76. DEEDS, C.T. y OLPHEN, H. VAN. Density studies in clay-liquid systems. II: Applications to core analysis. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 10th, Austin, Texas, 1961. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1963. pp. 319-328. (International Series of Monographs on Earth Sciences, v. 12).
77. DEER, W.A., HOWIE, R.A. y ZUSSMAN, J. Rock-forming minerals. Londres, Longmans, 1962. v. 3. 270 p.
78. DEKEYSER, W. y DEGUELDRE, L. Relations dans la morphologie et l'structure du kaolins et halloysites. *Bulletin de la Société de Géologie, Paléontologie et d'Hydrologie* 63:100-110. 1954.
79. _____ y HOEBECKE, F. Les minéraux micacés et argileux et leur détermination. *Comptes Rendus de Recherches (I.R.S.I.A.)* 14:13-45. 1955.
80. DIAMOND, S. y BLOOR, J.W. Globular cluster microstructure of endellite (Hydrated halloysite) from Bedford, Indiana. *Clays and Clay Minerals* 18:309-312. 1970.
81. DIXON, J.B. y JACKSON, M.L. Properties of intergradient chlorite expansible layer silicates of soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 26:358-362. 1962.
82. _____ y McKEE, T.R. Internal and external morphology of tubular and spheroidal halloysite particles. *Clays and Clay Minerals* 22:127-137. 1974.
83. DROSTE, J.B., BHATTACHARYA, N. y SUNDERMAN, J.A. Clay mineral alteration in some Indiana soils. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 9th, Lafayette, Indiana, 1960. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1962. pp. 329-342. (International Series of Monographs on Earth Sciences. v. 9).
84. EARLEY, J.W., MILNE, I.H. y McVEAGH, W.J. Thermal dehydration and X-ray studies on montmorillonite. *American Mineralogist* 38:770-783. 1953.
85. EDELMAN, C.H. y FAVEJEE, J.C. On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. *Zeitschrift für Kristallographie* 102:417-431. 1940.
86. ENGELHARDT, W. Von, y GOLDSCHMIDT, H. A clay mineral from Provins, France. *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie* 4:319-324. 1954.
87. ERNST, T.H., FORKE, W. y VON GEHLEN. Vollständiges Nomenklatorsystem der Tone. *Ber. d. Keram. Ges.* 36:11-16. 1958.
88. ESWARAN, H. y SYS, C. Clay mineralogy of soils on ultrabasic rocks from Sabah, Borneo. In International Clay Conference, Madrid, 1972. *Realigraf.* 1972. pp. 271-282.

89. FAUST, G.T. The endellite-halloysite nomenclature. *American Mineralogist* 40:1110-1118. 1955.
90. FEITKNECHT, W. y BERGER, F. Formation of nickel and cobalt layer lattice silicates. *Helvetica Chimica Acta* 25:1543-1547. 1942.
91. FERNANDEZ ALVAREZ, T. Superficie específica y estructura de poro de la sepiolita calentada a diferentes temperaturas. Reunión Hispano-Belga de minerales de arcilla. J.Ma. Serratos ed. Madrid. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1970. pp. 202-209.
92. FERSMAN, A. Recherches sur les silicates de magnésie. *Memoires of the Russian Academy of Sciences* 32:377-392. 1913.
93. FIELDS, M. y WILLIAMSON, K.I. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 1: Electron microscopy. *New Zealand Journal of Science and Technology (Section B)* 37:314-335. 1955.
94. _____. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 2: Allophane and related mineral colloids. *New Zealand Journal of Science and Technology (Section B)* 37:336-355. 1955.
95. _____ y SCHOFIELD, R.K. Mechanism of ion adsorption by inorganic soil colloids. *New Zealand Journal of Science* 3:563-579. 1960.
96. _____. The nature of allophane in soils. I: Significance of structural randomness in pedogenesis. *New Zealand Journal of Science* 9:599-607. 1966.
97. FLEURENCE, A. y NICOLAS, J. Observa:ion sur le notion d'ordre et désordre de certains minéraux du groupe de la kaolinite. *Bulletin du Groupe Français des Argiles* 14:149-162. 1964.
98. FOLLET, E.A.C. et al. Chemical dissolution techniques in the study of soil clays: part I. *Clay Minerals* 6:23-34. 1965.
99. FRANK-KAMENETSKY, V.A. A crystallochemical classification of simple and interstratified clay minerals. *Clay Minerals Bulletin* 4:161-172. 1960.
100. FRANZEN, G., MULLER-HESE, H. y SCHWIETE, H.E. The structure of montmorillonite. *Naturwissenschaften* 42:176-184. 1955.
101. FRANZMEIER, D.P., y CORTEZ, A. Clomosecuencia de suelos derivados de cenizas volcánicas en la cordillera central de Colombia. II Panel sobre suelos volcánicos de América. Pasto, Colombia. Universidad de Nariño-IICA-OEA. no. 82. 1972. pp. 139-152. (Serie "Informes de Conferencias, Cursos y Reuniones").
102. FRIPIAT, J.J. Surface properties on clays and gels. In *International Congress of Soil Science, 7th, Madison, Wisconsin, 1960. Transactions. Amsterdam, Elsevier, 1961. v. 4, pp. 502-511.*
103. _____. Surface properties of aluminosilicates. In *National Conference on Clays and Clay Minerals, 12th, Atlanta, Ga., 1963. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1964. pp. 327-358. (International Series of Monographs on Earth Science v. 19).*
104. GARCIA VICENTE, J. Estructura cristalina de los minerales de arcilla. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1961. 107 p.
105. GARD, J.A. y FOLLET, T.A.C. A structural scheme of palygorskite. *Clay Mineral Bulletin* 7:367-369. 1968.

106. GARRETT, W.G. y WALKER, G.F. The cation exchange capacity of hydrated halloysite and the formation of halloysite salt complexes. *Clay Minerals* 4:75-80. 1959.
107. GAUDETTE, F.E., EADES, J.L. y GRIM, R.E. The nature of illites. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 13th, Madison, Wisconsin, 1964. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1966. pp. 33-48. (International Series of Monographs on Earth Science v. 13).
108. GLEEN, R.C., JACKSON, M.L., HOLE, F.D. y KEE, G.B. Chemical weathering of layer silicate clays in loess derived Tama silt loam of southwestern Wisconsin. *Clays and Clay Minerals*, 8th, Oklahoma, 1959. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1960. pp. 63-83. (International Series of Monographs on Earth Science, v. 9).
109. GREENE-KELLY, R. Dehydration of the montmorillonite minerals. *Mineralogical Magazine* 30:604-615. 1955.
110. GRIM, R., BRAY, R.M. y BRADLEY, W.F. The mica in argillaceous sediments. *American Mineralogist* 22:813-829. 197.
111. _____. *Clay mineralogy*. 2 ed. Nueva York, McGraw, 1968. 596 p.
112. GRIMSHAW, R.W., HEATON, E. y ROBERTS, A.L. Constitution of refractory clays. II. Thermal analysis methods. *Transactions of the British Ceramic Society* 44:69-74. 1945.
113. GRUNER, J.W. The crystal structure of kaolinite. *Zeitschrift für Kristallographie* 83:75-88. 1932.
114. _____. The crystal structure of nacrite and a comparison of certain optical properties of the kaolin group with its structure. *Zeitschrift für Kristallographie* 85:345-354. 1933.
115. _____. The structure of vermiculites and their collapse by dehydration. *American Mineralogist* 19:557-575. 1934.
116. _____. Stilpnomelano. *American Mineralogist* 29:291-298. 1944.
117. GUTIERREZ RIOS, E. y GONZALEZ-GARCIA, P. Sobre la serie isomórfica montmorilonita-beidellita. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química* 45:1047-1066. 1949. (Serie B. Química).
118. GUYOT, J. Mesure des surfaces spécifiques des argiles par adsorption. *Ann. Agron.* 20:333-359. 1969.
119. HASHIMOTO, I., y JACKSON, M.L. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. In *Clays and Clay Minerals*, 7, Texas, Austin, 1958. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1960:102-113. (International Series of Earth Science. v. 5).
120. HATHAWAY, J.C. y SACHS, P.L. Sepiolite and clinoptilolite from the mid Atlantic Ridge. *American Mineralogist* 50:852-867. 1965.
121. HAWANDO, T. y CARLISLE, V.W. Mineralogy of representative pedons occurring in Zapotitlan Valley, El Salvador. *Soil and Crop Science Society of Florida. Proceedings* 32:108-111. 1973.
122. HAYASE, K., MANERA, T. y MAIZA, P.J. Sepiolite found in a calcareous rock deposit of the cantera Cecchi mine, Río Negro province, Argentina. *Journal of the Japanese and Economic Geologists* 63:95-108. 1970.
123. HAYASHI, H., OTSUKA, R. e IMAI, N. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *American Mineralogist* 53:1613-1624. 1969.

124. HAYASHI, H., y OINUMA, K. X-ray and infrared studies on the behaviours of clay minerals on heating. *Clay Science* 1:111-134. 1973.
125. HENDRICKS, S.B. y JEFFERSON, M.E. Structure of kaolin and talc-ephipillite hydrates and their bearing on water sorption of clays. *American Mineralogist* 23:863-875. 1938.
126. _____. Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *Journal of Geology* 50:276-290. 1942.
127. _____ y TELLER, E. X-ray interferences in partially ordered layer lattices. *Journal of Chemical Physics* 10:147-167. 1942.
128. HENIN, S. y CAILLIERE, S. Fibrous minerals. In *Soil Components*, v. 2. Inorganic Components. ed. J.E. Gieseking. Springer. 1975. pp. 335-349.
129. HERBILLON, A.J. y MAKUMBI, M.N. Weathering of chlorite in a soil derived from chloritischist under tropical condition. *Geoderma* 13:89-104. 1975.
130. HEUVEL, VAN DEN, R. The occurrence of sepiolite and attapulgite in the calcareous zone of a soil near Las Cruces, New Mexico. *Clays and Clay Minerals*, 13. National Conference, Madison, Wisconsin, 1964. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1966: 193-207. (International Series of Monographs on Earth Science, v. 13).
131. HOFMANN, U., ENDELL, K. y WILM, D. Röntgenographische und Kolloidchemische Untersuchungen über Ton. *Angewandte Chemie* 47:539-547. 1934.
132. HONEYBORNE, D.B. Clay minerals in Keuper Marl. *Clay Minerals Bulletin* 1:150-155. 1951.
133. HONJO, G., KITAMURA, N. y MIHAMA, K. On the tubular kaolin. *Clay Minerals Bulletin* 2:113-141. 1954.
134. HOWER, J. y MOWATT, T.C. The mineralogy of illites and mixed layer illite-montmorillonite. *American Mineralogist* 51:825-854. 1966.
135. HUGHES, I.R. y FOSTER, P.K. The ranking of halloysites and kaolinites by moisture content measurements. *New Zealand Journal of Science* 13:89-107. 1970.
136. SHÜ, P.H., y BATES, T.F. Fixation of hydroxy-aluminium polymers by vermiculite. *Soil Science Society Amer. Proceedings* 28:763-768. 1964.
137. IMAI, N., OTSUKA, R. y KASHIDE, H. Dehydration of palygorskite and sepiolite from KUZUU district, Tochigi Pref., Central Japan. *International Clay Conference, Tokyo.*, v. 1. Israel Universities Press. 1969. pp. 99-108.
138. ISPHORDING, W.C. Discussion of the occurrence and origin of sedimentary palygorskite-sepiolite deposits. *Clay and Clay Minerals* 21:391-401. 1973.
139. JACKSON, M.L. et al. Weathering sequence of clay minerals in soil and sediments. *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 52:1237-1260. 1948.
140. _____. Frequency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formation. In *National Conference on Clays and Clay Minerals*, 6th, Berkeley, California, 1957. Nueva York, Pergamon, 1959. pp. 133-143. (International Series of Monographs on Earth Science v. 2).

141. JACKSON, M.L. Chemical composition of the soil. In Bear, F.E. ed., *Chemistry of the Soil*, 2 ed. Nueva York, Reinhold, 1964. pp. 71-141.
142. ———. *Soil chemical analysis. Advanced Course.* (2nd print). Publicado por el autor, Madison, Wisconsin, 1965. 991 p. (Mimerografiado).
143. JASMUND, K., RIEDEL, D. y KEDDEINIS, H. Neubildung von Leistenförmigen Illit und von Dickit bei der Zersetzung des Muskovits in Sandstein. In *International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings.* Jerusalem, Israel Universities Press, 1969. pp. 493-500.
144. JONAS, E.C. y ROBERTSON, H.E. Structural charge density as indicated by montmorillonite hydration. In *National Conference on Clays and Clay Minerals*, 13, Madison, Wisconsin, 1964. *Proceedings.* Nueva York, Pergamon, 1966. pp. 223-230. (International Series of Monographs on Earth Science, v. 25).
145. KAINOKI, J. y KOMURA, Y. Intensity of X-ray diffraction by one-dimensionally disordered crystal III. The close-packed Structure, *Journal of Physical Society (Japan)*, 7:30-35 1952.
146. KAWASAKI, H. y AOMINE, S. So-called 14Å clay minerals in some ando soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 12:18-24. 1966.
147. KEELING, P.S. A new concept of clay minerals. *Clay Minerals Bulletin* 6:450-474. 1961.
148. KELLER, W.D. *Principles of chemical weathering.* Columbia, Lucas Brothers, 1968. 111 p.
149. KERNS, JUNIOR, L.R., y MANKIN, C.J. Compositional variation of a vermiculite as related to particles size. In *National Conference on Clays and Clay Minerals*, 15, Pittsburgh, Pa., 1966. *Proceedings.* Nueva York, Pergamon, 1967. pp. 163-177. (International Series of Monographs on Earth Sciences v. 27).
150. KERR, P.F. Attapulgite clay. *American Mineralogist* 22:534-535. 1937.
151. ——— et al. Analytical data on reference clay materials. Preliminary report no. 7. Reference clay minerals. American Petroleum Institute. Research Project 49. Columbia University 1950. 103 p.
152. KINTER, E.R. y DIAMOND, S. Pretreatment of soils and clays for measurements of external surface area by glycerol retention. *Clays and Clay Minerals*, 7th, Washington, D.C., 1958. *Proceedings.* Nueva York, Pergamon, 1960. pp. 125-134. (International Series of Monographs on Earth Science v. 19).
153. KITTRICK, J.A. Soil minerals in the $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system and a theory of their formation. *Clays and Clay Minerals* 17:157-167. 1969.
154. ———. Precipitation of kaolinite at 25°C and 1 Atm. *Clays and Clay Minerals* 18:261-267. 1970.
155. KNORRING, O. VON, BRINDLEY, G.W., y HUNTER, K. Nacrite from Hirvivaara, Finlandia *Mineralogical Magazine* 29:963-972. 1952.
156. KODAMA, H. y OINUMA, K. Identification of kaolin minerals in clays by X-ray diffraction and infrared absorption spectra. *Clay Science* 1:113-118. 1962.
157. ——— y BRYDON, J.E. A study of clay minerals in Podzol soil in New Brunswick, Eastern Canada. *Clay Mineral Bulletin* 7:295-309. 1968.

158. KRZWEIL, H. Sedimentpetrographische und mineralogische Untersuchungen an Proben aus Bodenprofilen aus dem Gebiet "Der Wild" (Nieder-Osterreich). *Geoderma* 2:229-244. 1969.
159. KUNZE, G.W. y JEFFRIES, C.D. X-ray characteristics of clay minerals as related to potassium fixation. *Soil Science Society of America, Proceedings* 17:242-252. 1953.
160. _____. y BRADLEY, W.F. Occurrence of tubular halloysite in a Texas soil. In *National Conference on Clays and Clay Minerals*, 12, Atlanta, Georgia, 1963. *Proceedings*. Nueva York, Pergamon, 1964. pp. 523-527.
161. LANGSTON, R.B. y PASK, J.A. The nature of anauxite. *Clays and Clay Minerals*, 16:425-436. 1969.
162. LAPPARENT, J. De. Défense de l'attapulgitite. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie* 61:253-283. 1938.
163. _____. Argile attapulgitique. *Comptes Rendus de l'Académie de Science* 212:971-974. 1941.
164. LIPPMANN, F. Keuper Ton von Zeiszerweiher. *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie* 4:130-134. 1954.
165. LOUGHNAN, F.C. A technique for the isolation of montmorillonite and halloysite. *American Mineralogist* 42:393-398. 1957.
166. LONCHAMBON, H. Sur des constituant minéralogique essential des argiles, en particulier des terres à foulon. *Comptes Rendus de l'Académie de Science* 201:483-485. 1935.
167. LUCAS, J. La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. *Etudes sur les argiles du Trias. Mém. Ser. Carte Géologique Alsace et Lorraine*. 23:202 p. 1962.
168. MAEGDEFRAU, E. y HOFMANN, U. Die Kristallstruktur des Montmorillonit. *Zeitschrift für Kristallographie* 98:299-323. 1937.
169. MALDONADO, F.A. Study of a climo-toposequence on soils developed on volcanic ash deposits in Ecuador. Thesis submitted to University of Ghent, Belgium, to obtain Dr. Degree. 1973. 262 p.
170. MacEWAN, D.M.C. Nomenclature of the halloysite minerals. *Mineralogical Magazine* 28:36-44. 1947.
171. _____. Complexes of clay with organic compounds. I. *Transactions of the Faraday Society* 44:349-367. 1948.
172. _____. Some notes on the recording and interpretation of X-ray diagrams of soil clays. *Journal of Soil Science* 1:90-103. 1949.
173. _____. y BROWN, G. Interstratified minerals. In *The identification and crystal structures of clay minerals*. Londres, Mineralogical Society of Great Britain, 1950. pp. 266-284.
174. _____. Study of an interstratified illite-montmorillonite clay from Worecestshire, England. In *National Conference of Clay and Clay Minerals*, 4, University Park, Pa., 1955. *Proceedings*. Nueva York, Pergamon, 1956. pp. 166-174.
175. _____. y RUIZ-AMIL, A. y BROWN, G. Interstratified clay minerals. In *X-ray identification and crystal structures of clay minerals* G. Brown., ed. Londres, Mineralogical Society of Great Britain, 1961. pp. 393-445.
176. _____. The montmorillonite minerals. In *Brown, G., ed. X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Londres, Mineralogical Society of Great Britain, 1961. pp. 143-207.

177. MacEVAN, D.M.C., y RUIZ-AMIL, A. Types of interstratification in soil clay minerals. In International Congress of Soil Science, 9, Adelaide (Australia), v. 3. 1-7. 1968.
178. _____ y _____. Interstratified clay minerals. In Gieseking, J.E., ed. Inorganic Components. vol. 2. Berlin, Springer, 1975. pp. 267-326.
179. McKENZIE, R. Saponite from Allt Ribhein, Fiskavaig Bay, Syke. Mineralogical Magazine 31:672-680. 1957.
180. _____. The classification and nomenclature of clay minerals. Clay Mineral Bulletin 4:52-66. 1959.
181. _____. Nomenclature sub-committee of CIPEA. Clay Minerals 6:123-127. 1965.
182. _____. The classification of soil silicates and oxides. In J.E. Gieseking, ed. Inorganic Components, vol. 2. Berlin, Springer, 1975. pp. 1-25.
183. McLEAN, S.A., ALLEN, B.L. y GRAIG, J.R. The occurrence of sepiolite and attapulgite on the southern high plains. Clays and Clay Minerals 20:143-149. 1972.
184. McMURCHY, R.C. The crystal structure of chlorite minerals. Zeitschrift für Kristallographie 88:420-445. 1934.
185. MAREL, H.W. VAN DER. Quantitative analysis of kaolinite. J. Int. Etud. Argiles, 1:1-19. 1958.
186. _____. Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures. Contribution in Mineralogy and Petrology 12:96-138. 1966.
187. MARSHALL, C.E. Layer lattices and base-exchange clays. Zeitschrift für Kristallographie 91:433-449. 1935.
188. MAUGIN, G. Etude des chlorites au moyen des rayons X. Comptes Rendus de l'Academie de Sciences 186:1852-1955. 1928.
189. _____. La maille cristalline des chlorites. Bulletin de la Société Française de Minéralogie 53:297-299. 1930.
190. MAYNARD, R. N., MILLMAN, N. y LANNICELLI, J. A method for removing titanium dioxide impurities from kaolin. Clays and Clay Minerals 17:59-62. 1969.
191. MEHMEL, M. Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. Zeitschrift für Kristallographie 90:35-43. 1935.
192. MEHRA, O.P. y JACKSON, M.L. Iron removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 7th, Washington, D.C., Pergamon, Proceedings. Nueva York, 1958. pp. 317-328. (International Series of Monographs on Earth Science).
193. _____ y _____. Constancy of the sum of mica unit cell potassium surface and interlayer sorption surface in vermiculite-illite clays. Soil Science Society of America, Proceedings 23:101-105. 1959.
194. MERING, J. L'interference des rayons X dans les systemes a stratification desordeneé. Acta Crystalogr. 2:371-377. 1949.
195. _____ y OBERLIN, A. Electron-optical study of smectites. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 15, Pittsburg, Pa., 1966. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1967. pp. 3-25. (International Series of Monographs on Earth Science, v. 27).
196. _____ y BRINDLEY, G.W. X-ray diffraction band profiles of montmorillonite. Influence of hydration and of the exchangeable cations. In National Conference on Clays and Clay Minerals. 15.

- Pittsburg, Pa., 1966. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1967. pp. 551- (International Series of Monographs on Earth Science, v. 27).
197. ———. Smectites. In Gieseckig. J.E. Soil Components, v. 2, Inorganic Components. Berlin, Springer, 1975. pp. 97-119.
 198. MILLER, W.D. y KELLER, W.D. Differentiation between endellite-halloysite and caolinite by treatment with potassium acetate and ethylene glycol. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 10, Austin, Texas, 1961. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1963. pp. 244-253. (International Series of Monographs on Earth Science, v. 12).
 199. MILLOT, G. y CAMEZ, T. Genesis of vermiculite and mixed layer vermiculites in the evolution of soils of France. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 10, Austin, Texas, 1961. Proceedings, Nueva York, Pergamon, 1963. pp. 90-102. (International Series of Monographs on Earth Science, v. 12).
 200. ———. Geologie des Argiles. París, Masson, 1964. 499 p.
 201. ———. Data and tendencies of recent years in the field "Genesis and synthesis of clays and clay minerals". In International Clay Conference, Madrid. Realigraf, Madrid, 1972. pp. 205-212. 202.
 202. MINATO, H., IMAI, N. y OTSUKA, R. Palygorskite from the Ogano Mine, Tochigi Prefecture, Central Japan. Jour. Japanese Association Min. Petr. Econ. Geol. 61:125-139. 1969.
 203. MIZOTA, CH. y AOMINE, S. Relationship between the inorganic colloid and the parent material of some volcanic ash soils in Miyagi and Iwate Prefectures, Japan. Soil Science and Plant Nutrition 21:201-214. 1975.
 204. MULLER, G. Vorläufe Mitteilungen über ein neues di-oktaedrisches Phyllosilikat mit Chloritstruktur. Neues Jahrbuch für Mineralogie, 5:112-120. 1961.
 205. ———. Zur Kenntnis di-oktaedrischer vierschicht-Phyllosilikate (Sudoit-Reihe) der Sudoit-Chlorit-Gruppe. In International Clay Conference, v. 1. Estocolmo (Suecia), 1963. pp. 121-130.
 206. MUPTON, F.A. y ROY, R. The influence of ionic substitution on the hydrothermal stability of montmorillonites. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 4, Pennsylvania, University Park, 1955. Proceedings. Washington, D.C., Pergamon, 1956. pp. 337-339.
 207. NAGASAWA, K., BROWN, G., y NEWMAN, A.C.D. Artificial alteration of biotite into 14Å layer silicate with hydroxy-aluminium interlayers. Clays and Clay Minerals 22:241-252. 1974.
 208. NAGELSCHMIDT, G. Atomic arrangement of montmorillonite group. Mineralogical Magazine 25:140-155. 1938.
 209. NAGY, B. y BRADLEY, W.F. Structure of sepiolite. American Mineralogist 40:885-892. 1955.
 210. NATHAN, Y. Dehydration of palygorskites and sepiolites. In International Clay Conference, Proceedings, Jerusalem, Israel. v. 1. Israel Universities Press., 1966. pp. 91-98.
 211. NEDERBRAGT, G.W. y LONG, J.J. The separation of long-chain and compact molecules by adsorption. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique 65:831-834. 1946.

212. NELSON, B.W. y ROY, R. Synthesis of the chlorites and their structural and chemical constitution. *American Mineralogist* 43:707-721. 1958.
213. NEWNHAM, R.E., y BRINDLEY, G.W. Structure of dickite. *Acta Crystallographica* 9:759-764. 1956.
214. _____ y _____. Structure of dickite. *Acta Crystallographica* 10:88-1957.
215. _____. A refinement of the dickite structure and some remarks on polymorphism of the kaolin minerals. *Mineralogical Magazine* 32:683-704. 1961.
216. NORRISH, K. Crystalline swelling of montmorillonite. Manner of swelling of montmorillonite. *Nature* 173:256-257. 1954.
217. OLPHEN, H. VAN. An introduction to clay colloid chemistry. Nueva York, Interscience, 1963. 301 p.
218. OTSUKA, R., HAYASHI, H. y SHIMODA, S. Infrared absorption spectra of sepiolite and palygorskite. *Memoirs of the School of Science and Engineering. Waseda University* 32:13-24. 1968.
219. PAPKE, K.G. A sepiolite-rich playa deposits in Southern Nevada. *Clays and Clay Minerals* 20:211-216. 1972.
220. PAQUET, H. y MILLOT, G. Geochemical evolution of clay minerals in the weathered products and soils of mediterranean climates. In *International Clay Conference, Madrid, 1972, Proceedings, Madrid, Realigraf, 1972. v. 1, pp. 153-160.*
221. PAULING, L. The structure of chlorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.* 16:578-582. 1930.
222. PEDRO, G. Commentaires sur la classification et la nomenclature des minéraux argileux. *Bulletin du Groupe Française des Argiles* 19:69-86. 1967.
223. PLANZ, J.E., y MULLER-HESE, H. The existence of metakaolin. *Berichten der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 40:186-190. 1963.
224. PREISINGER, A. Sepiolite and related compounds: its stability and applications. In *National Conference on Clays and Clay Minerals, 10, Austin, Texas, 1961. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1963. pp. 365-371. (International Series of Monographs on Earth Sciences, v. 12).*
225. PUNDSACK, F.F. Density and structure of endellite. *Washington, D.C. National Academie of Sciences of the U.S., 1958. pp. 129-135. (Publication no. 566).*
226. RADOSLOVICH, E.W. The cell dimensions and symmetry of layer silicates. VI. Serpentine and kaolin morphology. *American Mineralogist* 48:368-378. 1963.
227. RAMAN, K.V. y JACKSON, M.L. Vermiculite surface morphology. In *National Conference of Clays and Clay Minerals, 12th, Atlanta, Georgia, 1963. Nueva York, Pergamon, 1964. pp. 423-429. (International Series of Monographs on Earth Sciences v. 19).*
228. RANGE, K.G., RANGE, A. y WEISS, A. Fire-clay kaolinite or fire-clay mineral?; experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. *International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, v. 1, 1969. pp. 3-13.*

229. RATEEV, M.A. Authigenic clay formation in volcanogenic-sedimentary rocks International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, v. 1, 1969. pp. 431-442.
230. RAUTUREAU, M., TCHOUBAR, C. y MERING, J. Analyse structurales de la sepiolite a partir des donnees de la diffraction electronique. In International Clay Conference, Madrid, 1972. Proceedings, Madrid, Realigraf, 1972. v. 1, pp. 153-160.
231. RICH, C.I. y OBENSHEIN, S.S. Chemical and clay-mineral properties of red yellow podzolic soils derived from muscovite schist. Proceedings of Soil Science Society of America Proceedings 19:334-339. 1955.
232. _____. Muscovite weathering in a soil developed in the Virginia Piedmont. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 5, Urbana, Illinois, 1956. Washington, D.C., Pergamon 1958. pp. 203-212.
233. _____ y COOK, M.G. Formation of dioctahedral vermiculite in Virginia soils. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 10, Austin, Texas, 1961. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1963. pp. 96-106. (International Series of Monographs on Earth Sciences, v. 12).
234. _____. Mineralogy of soil potassium. In The role of potassium in Agriculture. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, 1968. pp. 79-108.
235. RIMSAITE, J. Genesis of chlorite, Vermiculite, Serpentine, Talc and secondary oxides in ultrabasic rocks. In International Clay Conference, Madrid, 1972, Proceedings, v. 1, Madrid, Realigraf, 1972. pp. 353-364.
236. ROBERTSON, R.H.S., BRINDLEY, G.W. y MacKENZIE, R.C. Mineralogy of kaolin from Pagu, Tangayika. American Mineralogist 39:118-139. 1954.
237. ROBINSON, W.D. y HOLMES, R.S. The chemical composition of soil colloids U.S. Department of Agriculture. Bulletin no. 1311. 1924. 42 p.
238. ROBREDO, C.J. Estudio cristalquímico de algunos silicatos cerámicos. Madrid. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1959. 102 p. (Monografías de Ciencias Modernas no. 59).
239. ROGERS, L.E., QUIRK, J.P. y NORRISH, K. Aluminium sepiolite, Journal of Soil Science, 7:177-183. 1956.
240. ROSS, C.S. y KERR, P.F. Halloysite and allophane. U.S. Geol. Survey. 1934. pp. 135-148. (Professional. Papers 185-G).
241. _____ y HENDRICKS, S.B. Minerals of montmorillonite group. U.S. Geological Survey. 1945. pp. 23-47. (Professional Papers no. 205 B).
242. _____. Saucanite. American Mineralogist 31:411-428. 1946.
243. ROSS, G. D. y KODAMA, H. Experimental transformation of a chlorite into vermiculite. Clays and Clay Minerals 22:205-211. 1974.
244. ROY, R. y OSBORN, E.F. The system $Al_2O_3-SiO_4-H_2O$. American Mineralogist 39:853-885. 1954.

245. RUIZ AMIL, A., RAMIREZ GARCIA, A. y MacEWAN, D.M.C. Estudio de interestratificación de dos componentes en algunos silicatos de estructura laminar. *Anales de Edafología y Agrobiología XXV:475-489. 1966.*
246. _____, _____ y _____. Influencia de la sustitución isomórfica en el cálculo de factores de estructura en silicatos laminares. *Anales de Edafología y Agrobiología, XXVII:493-522. 1968.*
247. _____, MacEWAN, D.M.C., y GUERRERO LAVERAT, A. Interestratificación de tres componentes en silicatos de estructura laminar. I. *Anales de Edafología y Agrobiología XXVII:523-532. 1968.*
248. _____, _____, y _____. Interestratificación de tres componentes en silicatos de estructura laminar. II. *Anales de Edafología y Agrobiología, XXX:347-356. 1971.*
249. SANCHEZ CAMAZANO, M. y GARCIA RODRIGUEZ, A. Attapulgita y sepiolita en suelos sobre sedimentos calizos de Salamanca, España. *Anales de Edafología y Agrobiología, XXX:357-373. 1971.*
250. SATO, M. Structure of interstratified (Mixed-layer) minerals. *Nature 208:70-71. 1965.*
251. SCHOFIELD, R.K. y SAMSON, H.R. The deflocculation of kaolinite suspensions and the accompanying change-over from positive to negative chlorite adsorption. *Clay Mineral Bulletin 2:45-51. 1953.*
252. SCHULTZ, L.G., SHEPARD, A.O., BLACKMON, P.D. y STARKEY, H.C. Mixed layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan Peninsula, Mexico. *Clay and Clay Minerals 19:137-150. 1971.*
253. SCHUYLENBORGH, J.V. Investigation on the classification and genesis of soils derived from acid tuffs under humid tropical condition. *Netherlands Journal of Agricultural Science 5:195-210. 1957.*
254. SCHWERTMANN, U. Von. Die Verwitterung mafischer Chlorite. *Zeitschrift Pflanzenernährung. Bodenkunde, Heft 1:27-36. 1976.*
255. SERNA, C., y FERNANDEZ ALVAREZ, A.T. Adsorción de hidrocarburos en sepiolita. I: Penetración intracristalina. II: Propiedades de superficie. *Anales de Química 70:760-764, 1974 y 71:371-276. 1975.*
256. SHIMODA, S. y SUZUKI, K. An interstratified mineral of vermiculite and mica. *Clay Science 3:1-10. 1967.*
257. SHIMOYAMA, A., JOHNS, W.D. y SUDO, T. Montmorillonite-kaolin in acid clay deposits from Japan. In *International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, v. 1, 1969. pp. 225-231.*
258. SHIROZU, H. X-ray patterns and cell deminsions of chlorites. *Mineralogical Journal (Tokyo) 2:209-223. 1958.*
259. SHUTOV, V.D., DRITS, V.A. y SAKHAROV, B.A. On the mechanism of postsedimentary transformation of montmorillonite into mica. In *International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, v. 1. 1969. pp. 523-532.*
260. SIEFFERMANN, G. Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun. París, ORSTOM, Mémoires no. 66. 1973. 183 p.
261. SIFFERT, B. y WEY, R. Synthèse d'une sépiolite à température ordinaire. *C.R. Academie Sciences de France, 254:1460-1463. 1962.*

262. SLAUGHTER, M., y MILNE, I.H. The formation of chlorite-like structures from montmorillonite. In *Clays and Clay Minerals*, 7, Texas, Austin. 1958. Proceedings, Nueva York, Pergamon, 1960. pp. 102-113. (International Series of Earth Science, v. 5).
263. SMITH, J.V., y YODER, H.S. Experimental and theoretical studies in the mica polymorphs. *Mineralogical Magazine* 32:209-235. 1956.
264. _____ y BAILEY, S.W. Second review of Al-O y Si-O tetrahedral distances. *Acta Crystallographica* 16:801-811. 1965.
265. SMITHSON, F., y BROWN, G. Dickite in Northern England and North Wales. *Mineralogical Magazine* 31:381-391. 1957.
266. SOUZA SANTOS, P., BRINDLEY, G.W. y SOUZA SANTOS, H. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part III. A fibrous mineral from Piedade, Sao Pablo, Brazil. *American Mineralogist* 50:619-628. 1965.
267. _____, SOUZA SANTOS, H. y BRINDLEY, G.W. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part IV. A platy mineral with structural swelling and shirinking characteristics. *American Mineralogist* 51:1640-1648. 1966.
268. SSAFTCHENKOV, T.V. Definition of palygorskite. *Verh. Rissich keiser Gesell. Min. St. Petersburg* 102. 1862.
269. STEPHEN, I. y MacEWAN, D.M.C. Swelling chlorites. *Géotechnique* 2:82-83. 1950.
270. STRUNZ, H. *Mineralogische Tabellen*. 4a. ed., Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.G. 1966. 448 p.
271. SUDO, T. y TAKAHASHI, H. Shapes of halloysite particles in Japanese clays. In *National Conference of Clays and Clay Minerals*, 4, University Park, Pa., 1955. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1956. pp. 67-79.
272. _____. *Mineralogical study of clays in Japan*. Tokyo, Maruzen, 1959. 342 p.
273. _____, HAYASHI, H. y SHIMODA, S. Mineralogical problems of intermediate clay minerals. In *National Conference on Clays and Clay Minerals*, 9, Lafayette, Indiana, 1960. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1962. pp. 378-392. (International Series of Monographs on Earth Science v. 11).
274. _____. Interstratified minerals from Japan. In *International Clay Conference, Estocolmo*, 1963. Proceedings. Londres, Pergamon, 1963, v. 1, pp. 113-120.
275. _____ y SATO, M. Dioctahedral chlorites. In *International Clay Conference, Jerusalem*, 1966. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, 1966. v. 1, pp. 33-39.
276. _____. Remarks on the nomenclature on interstratified clay minerals. Tokyo, Geological and Mineralogical Institute, 1966. p. 1-4. (Mimeografiado).
277. _____ y SHIMODA, S. Interstratified Phyllosilicates. Chapter 19. In *Differential Thermal Analysis*. R.C. MacKenzie. Ed. Academic Press. 1970. pp. 539-551.
278. TAKAHASHI, H. Effects of dry grinding on kaolin minerals. I-III *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 32(3):235-263. 1959.

279. TAKAHASHI, H. Wet grinding of kaolin minerals. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 32:381-387. 1959.
280. TATTENHORST, R., y JOHNS, W.D. Interstratification of montmorillonite. In *National Conference on Clays and Clay Minerals*, 13, Madison, Wisconsin, 1964. Nueva York, Pergamon, 1967. pp. 85-93. (International Series of Monographs on Earth Science).
281. THIESSEN, P.A. Wechselseitige Adsorption von Kolloiden. *Zeitschrift für Elektrochemie* 48:375-387. 1942.
282. THREAGOLD, I.M. The crystal structure of hellyrite and nacrite. *Transactions of the British Ceramic Society* 63:60-66. 1964.
283. VANKATA-RAMAN, K.V., y JACKSON, M.L. Vermiculite surface morphology. In *National Conference on Clays and Clay Minerals*, 12, Atlanta, Georgia, 1963. *Proceedings*. Nueva York, Pergamon, 1964. pp. 423-429. (International Series of Monographs on Earth Science, v. 19).
284. VELDE, B. Clays and clay minerals in natural and synthetic systems. Elsevier (Amsterdam), 1977. 218 p.
285. VENIALE, F. y VAN DER MAREL, W. An interstratified saponite-swelling chlorite mineral as a weathering product of lizardite rock from St. Margarita Staffora (Pavia Province), Italia. *Beitr. Mineral. und Petrog.* 9:198-245. 1963.
286. _____ y _____. Identification of some 1:1 regular interstratified trioctahedral clay minerals. In *International Clay Conference*, Tokyo, 1969. *Proceedings*. Jerusalem, Israel Universities Press, 1969. pp. 233-243.
287. _____ y TARAMASSO, M. Studio della evoluzione biotite vermiculite ottenuta artificialmente mediante trattamento con Na-tetrafenilborato *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, XXVI:831-849. 1970.
288. VISCONTI, J.S., NICOT, B.N.F. y ANDRADE, E.G. Tubular morphology of some Brazilian kaolins. *American Mineralogist* 41:57-75. 1956.
289. VIVALDI, J.L.M. y MacEWAN, D.M.C. Triassic chlorites from the Jura and the Catalan costal range. *Clay Mineral Bulletin* 3:177-184. 1957.
290. _____ y _____. Corrensite and swelling chlorite. *Clay Mineral Bulletin* 4:173-181. 1960.
291. _____ y ROBERTSON, R.H.S. The electron optical investigation of clays. J.A. Gard ed. *Mineralogical Society, Londres*, 3:255-275. 1971.
292. WADA, K. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *American Mineralogist* 46:78-91. 1961.
293. _____ y HARWARD, M.E. Amorphous clay constituent of soils. In *Advances in Agronomy*, 26:211-260. Academic Press, 1974.
294. WADA, S.I., AKOI, K. y WADA, K. The interior of spherical halloysite particles. *Clay Science* 5:113-121. 1977.
295. WALKER, G.F. Trioctahedral minerals in the soil clays of northern Scotland. *Mineralogical Magazine* 29:72-84. 1949.
296. _____. Water layers in vermiculite. *Nature* 163:726-727. 1949.
297. _____. Vermiculite organic complexes. *Nature* 166:695-696. 1950.

298. WALKER, G.F. Vermiculite and some related mixed-layer minerals. In Brindley, G.W. ed. X-ray identification and crystal structure of the clay mineral. Londres, Mineralogical Society, 1951. pp. 199-223.
299. WEAVER, C.E. The distribution and identification of mixed-layer clays in sedimentary rocks. *American Mineralogist* 41:202-221. 1956.
300. _____. The clay petrology of sediments. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 6, Berkeley, California, 1957. Nueva York, Pergamon, 1959. pp. 154-187. (International Series of Monographs on Earth Science, v. 2).
301. _____ y POLLARD, L.D. The chemistry of clay minerals. Amsterdam, Elsevier, 1973. 213 p.
302. WEIR, A.H. y GREEN-KELLY, R. Beidellite. *American Mineralogist* 47:137-146. 1962.
303. WEISS, A., MEHLER, A. y HOFMANN, U. Kationenaustausch und innerkristallines Quellungsvermögen bei den Mineralen der Glimmergruppe. *Zeitschrift für Naturforschung (Section B)* 11:435-446. 1956.
304. _____. Mica type layer silicates with alkylammonium ions. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 10, Austin, Texas, 1961. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1963. pp. 191-224. (International Series of Monographs on Earth Science v. 12).
305. _____ y RANGE, K.G. Über Titan in Gitter von Kaolin. In International Clay Conference, Jerusalem, 1966. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, v. 1, 1966. pp. 53-66.
306. WEISMILLER, R.A., AHLRICH, J.L. y WHITE, J.L. Infrared studies of hydroxialuminium interlayer material. *Soil Science Society of America Proceedings* 31:459-463. 1967.
307. WHITEHOUSE, U.G., y McCARTER, R.S. Diagenetic modification on clay mineral types in artificial sea water. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 5, Urbana, Illinois, 1956. Washington, D.C., Pergamon 1958. pp. 81-119.
308. WHITTIG, L.D., y JACKSON, M.L. Interstratified layer silicates in some soils of northern Wisconsin. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 3, Houston, Texas, 1954. Washington, D.C., Pergamon 1955. pp. 322-336.
309. _____. Characteristics and genesis of a solodized-solonetz of California. *Soil Science Society of America. Proceedings* 23:469-473. 1959.
310. WIEWIORA, A. Mixed-layer kaolinite-smectite from lower Silesia, Poland: *Clays and Clay Minerals* 19:415-416. 1971.
311. _____. Mixed-layer kaolinite-smectite from Lower Silesia Poland: final report. In International Clay Conference, Madrid, 1972. Proceedings. Madrid, Realigraf, 1972, v. 1, pp. 101-116.
312. WILSON, M.J. Exchange properties and mineralogy of some soils derived from lavas of lower and red sandstones (Devonian age). II *Mineralogy. Geoderma* 15:289-304. 1976.
313. WOLLAST, R., MacKENZIE, R.T. y BRICKER, O.P. Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth-surface conditions. *American Mineralogist* 53:1645-1968.

314. WURMAN, E. Mineralogical study of gray-brown podzolic soils in Wisconsin derived from galuconitic sandstone. *Soil Science* 89:38-46. 1960.
315. YAALON, D.H. Notes on the clay mineralogy of the major soil types of Israel. *Bulletin on the Research Council of Israel*, 5B:168-173. 1955.
316. ZEN, E.A. Mineralogy and petrography of marine bottom sediment samples of the coast of Peru and Chile. *Journal of Sedimentary Petrology* 29:513-539. 1959.
317. ZVYAGIN, B.B. Electron diffraction determination of the structure of kaolinite. *Kristallografiya* 5:40-50. 1960.
318. _____. On the polymorphism theory of double-layer minerals of the kaolinite type. *Kristallografiya* 7:51-65. 1962.
319. _____. MICHENKO, R.S., y SHITOV, V.A. Electron diffraction data on the structures of sepiolite and palygorskite. *Kristallografiya* 8:201-206. 1963.
320. _____. Electron diffraction analysis of clay mineral structures. Nueva York, Plenum Press, 1967. 364 p.

ALUMINOSILICATOS NO CRISTALINOS Y PARACRISTALINOS DEL SUELO

Antes de considerar en detalle este interesante grupo de minerales es conveniente definir algunos conceptos generales, tomando en cuenta las recomendaciones que ha formulado la AIPEA (Brindley³⁰).

El subcomité de nomenclatura recomienda abandonar el término **amorfo**, que ha sido la noción más común para nominar materiales con una red completamente desorganizada, desprovista de simetría y periodicidad. La caracterización de un estado de la materia se hace siempre con referencia a un método de investigación determinado. El hecho de que una técnica dada evidencie la ausencia de una estructura periódica, no implica la obligatoriedad de ausencia absoluta de orden en la estructura en cuestión. De ahí que se prefiera, para designar a tales materiales, el nombre de **no cristalinos** en lugar del término amorfo. Igualmente, las expresiones **altamente desordenados** o **poco ordenados** pueden inducir a confusión, en el caso de los minerales de arcilla, respecto al orden en el apilamiento de capas y por eso fue eliminado.

El subcomité recomienda evitar la nominación de las sustancias no cristalinas recientemente descubiertas las que, mientras no se perfeccione un sistema de clasificación adecuado, deberán ser descritas y caracterizadas con referencia a su composición química.

CLASIFICACION DE LOS CONSTITUYENTES NO CRISTALINOS

La clasificación de los componentes amorfos o no cristalinos es un problema aún no resuelto. El grupo francés de las arcillas (Groupe Français des Argiles), y con la colaboración de Fripiat, propuso un esquema en tal sentido (Pedro¹²⁰).

En general, es difícil construir una clasificación sin disponer de buenos criterios, esto es, caracteres discontinuos y límites específicos. Como dice Brown³³, es siempre más fácil fabricar **arquetipos** y darles un nombre, aunque el problema permanezca indeterminado.

Fripiat⁶⁶ considera que con los conocimientos actuales sobre los constituyentes no cristalinos de las arcillas no es posible proponer un método de clasificación. Se trata de investigar primero los cuatro criterios que permiten una buena caracterización: carga superficial, naturaleza de la superficie, composición química y número de elementos constituyentes y organización estructural.

Valor de la carga en la superficie. Se puede distinguir al respecto los geles neutros de los geles cargados; considerando como neutra toda substancia cuya carga sea $< 0.1 \text{ e/m}\mu^2$. De acuerdo a los trabajos de Fripiat⁶⁶ nunca se encontró un gel de síntesis caracterizado por una carga entre los valores de 0.1 y $0.6 \text{ e/m}\mu^2$, por lo que parece lógico aceptar la cifra de 0.1 como correspondiente a una verdadera discontinuidad.

Naturaleza de la superficie. La superficie puede ser considerada como **hidroxílica**, o sea formada por iones OH, como es el caso de los geles hidratados, o de **iones oxígenos**, pudiendo ser que la substancia esté artificial o naturalmente deshidratada.

Composición química y número de elementos constituyentes. Sin incluir el agua, se presentan dos grandes categorías: substancias constituidas por un sólo elemento o **gel puro** y substancias constituidas por varios elementos o **gel mixto**.

Organización estructural (a rangos cortos). Pueden existir varias estructuras de geles: típicamente tetraédrica, típicamente octaédrica y un gel mixto constituido por tetraedros y octaedros a la vez.

A partir de estos criterios Fripiat⁶⁶ y Pedro¹²⁰ proponen una clasificación o esquema provisorio de los constituyentes no cristalinos de las arcillas (Cuadro 68).

Brown³³ por otra parte, clasificó los materiales de arcilla no cristalinos en tres grupos: óxidos, silicatos y fosfatos, como puede verse en el Cuadro 69.

La existencia de hisingerita, como un homólogo férrico del alofán, aunque fue concebida teóricamente, hasta ahora no produjo pruebas concluyentes de su existencia.

ALOFAN

Desde un punto de vista edafológico los silicatos no cristalinos, aunque se pueden encontrar en una amplia variedad de suelos, se presentan particularmente asociados a los suelos derivados de cenizas volcánicas. Se forman masivamente durante las primeras etapas de alteración y luego de un período de persistencia variable, determinada por las condiciones ambientales, evolucionan hacia minerales de arcilla cristalinos. Los alofanos, por ejemplo, pueden permanecer

como tales en el suelo por períodos fluctuantes entre 3 a 25 000 o más años. Si se considera que los acontecimientos volcánicos que originaron las erupciones de cenizas son, en general, recientes (Holoceno, Tardiglacial, Würm), esto es, ocurrieron en una escala de tiempos mensurable con cierta precisión y de la cual se conocen más o menos bien las condiciones climáticas que prevalecieron, "las posibilidades que se ofrecen para el estudio de los procesos de meteorización, formación del suelo y diagénesis natural de los silicatos son excepcionales", asevera Van Olphen^{1 17}.

Los alófanos tienen ciertas propiedades físicas, químicas, microbiológicas y fisicoquímicas "sui generis". En el suelo, aun en pequeña cantidad, imponen cualidades que inciden sobre su productividad como consecuencia tanto de su extensa superficie específica como de su reactividad química. En el orden práctico determinan también condiciones especiales de manejo de suelos.

CUADRO No. 68. Clasificación de los constituyentes amorfos según el Grupo Francés de las arcillas (Pedro^{1 20}).

Número de elementos representados en el gel	Valor de la carga eléctrica superficial	Organización estructural de tipo	Naturaleza de los elementos (I, II, III. . .)	Denominaciones clásicas
Geles puros (1 sólo elemento)	Nula (<0.1 electrón/ $m\mu^2$)	Tetraédrico (Te)	SiO ₂	Gel de sílice (Opal) SiO ₂ .nH ₂ O
		Octaédrico (Oc)	Al	Gel de alúmina (Kliachita) Al ₂ O ₃ .nH ₂ O
			Fe	Gel férrico (stilpnosiderita) Fe ₂ O ₃ .nH ₂ O
			Ti	Gel de titanio (Doelterita) TiO ₂ .nH ₂ O
			Mn	Gel manganésico (Vernadita) MnO ₂ .nH ₂ O
Geles mixtos (muchos elementos)	Efectiva (substancia cargada) (>0.1 electrón/ $m\mu^2$)	(Te _I -Te _{II})- Oc _{II}	SiO ₂ -Mg	Gel magnesiosilícico
			SiO ₂ -Al	Gel aluminosilícico (Alofán)
			SiO ₂ -Fe	Gel silicoferrífero (Hissingerita)
			SiO ₂ -Mn	Gel silicomanganésico (Penwithita)

CUADRO No. 69. Nomenclatura y clasificación de materiales de arcilla no cristalinos (según Brown³³).

Grupo	Nombre del miembro final	Fórmula
Oxidos	Sílice opalina	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Limonita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Kliachita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Wad	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Silicatos	Alofán	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Hissingerita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Fosfatos	Evansita	$\text{Al}_3\text{PO}_4(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Azovskita	$\text{Fe}_3\text{PO}_4(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Estudios de clasificación y reconocimiento de suelos llevados a cabo en los últimos 30 años confirmaron que el área cubierta por los suelos de cenizas volcánicas es mucho mayor de lo que se pensaba. Estos suelos se concentran especialmente en las márgenes del área volcánica circumpacífica incluyendo una parte considerable del borde occidental de América, pero también se encuentran en Europa (Italia, Alemania, Islandia, Francia), en Africa (Kenia, Zaire, Etiopía, Camerún, Madagascar, etc.) y en gran parte de las islas oceánicas. Su importancia, desde un punto de vista agrícola, es enorme.

El nombre de alofana proviene del griego $\alpha \lambda \omega \psi \eta$ y significa *aparecer u otro* en referencia al cambio que frecuentemente experimenta desde un material con apariencia vidriosa, a otro con apariencia terrosa, de acuerdo al grado de hidratación.

Fueron Stromeayer y Hausman, en 1816, quienes, en una especie geológica, encontrada en grietas y fisuras de algunas margas, le llamaron alofán (Grim⁷¹). Posteriormente Seki¹³⁵ utilizando métodos químicos y petrográficos determinó por vez primera la existencia de alofán en suelos japoneses. Ross y Kerr¹²⁵, utilizando análisis térmico diferencial e integral, rayos X y análisis químico, definieron su composición y algunas de sus propiedades. Taylor¹⁴⁵, en 1933, demostró su presencia en suelos de Nueva Zelanda.

A partir de 1950 se intensifica el estudio de este mineral usando una tecnología más moderna y eficiente. Así, Adler et al¹ en 1950, aplica por primera vez los espectros de absorción infrarrojos, y Fieldes y colaboradores lo usan en arcillas de suelos de Nueva Zelanda⁵⁸. Besoain¹⁴ en 1958 comprobó por ATD, análisis químico,

microscopía electrónica e intercambio de bases, la existencia de alófanos en andosoles chilenos y, posteriormente, Besoain y colaboradores¹⁵ usaron espectros infrarrojos para caracterizar alófanos en suelos de Chile.

La aplicación de microscopía electrónica, de intercambio isotópico, métodos térmicos, rayos X, métodos químicos selectivos, difracción de electrones y otros métodos de análisis, se usaron intensamente en los últimos años en estudios de caracterización.

A pesar del avance y de lo mucho que se conoce del alofán, bastante es también lo que se ignora. Se progresó especialmente en cuanto a la caracterización y evaluación de sus propiedades, pero su naturaleza íntima no fue dilucidada, pues no se dispone aún de un modelo estructural satisfactorio ni se tienen procedimientos rigurosos de evaluación cuantitativa. Una de las razones parece ser la falta de un procedimiento para separar fases de alofán puro de otros componentes accesorios amorfos que aparecen frecuentemente unidos al alofán. En efecto, el alofán puede estar constituyendo una mezcla (y lo está la mayoría de las veces) con óxidos hidratados o hidróxidos de aluminio, silicio, hierro o manganeso, óxidos que pueden ser parte constitutiva del alofán y estar estructuralmente relacionada a él. Sin disponer de un procedimiento de segregación adecuado no es posible definirlo o caracterizarlo en términos cuantitativos, ni estructural ni químicamente. Los campos que parecen promisorios en tal sentido, y cuya aplicación debería estimularse, es el análisis por activación de neutrones, el análisis por microscopía electrónica de alta resolución y los métodos de disolución selectiva.

Desde el punto de vista de clasificación, por su composición química y relaciones genéticas y estructurales, el alofán está emparentado con las kanditas y convendría que se le incluyese junto a ellas como un miembro no cristalino (Lazarenko¹⁰⁵ y Grim⁷¹).

Los alófanos presentan diferencias de composición química y, en cierto modo, implican un rango en términos de orden desorden, lo que permite hablar de una *serie alofánica*. Sin embargo, la mayoría de los alófanos tiene como condición común una estructura desordenada al extremo. Tal estructura no cristalina les confiere propiedades químicas y fisicoquímicas tales que permiten considerar al conjunto más bien como una *serie única*, aunque no como una *especie única* donde pueda establecerse una línea abrupta entre términos cristalinos y no cristalinos.

DEFINICION

Ross y Kerr^{1 2 5}, definen el alofán como “una solución sólida de sílice, alúmina y agua, sin estructura cristalina ni composición química definida, que contiene pequeñas cantidades de bases y radicales ácidos”. Una definición así es limitada ya que podría aplicarse, con cierta extensión, a un vidrio hidratado, a una palagonita, y en general, a cualquier aluminosilicato amorfo existente en los minerales de arcilla del suelo.

Ampliando esta definición puede decirse que los alofanos “son miembros de una serie natural de aluminosilicatos, de composición química variada, caracterizados por tener dominios de orden en rangos cortos* y presencia de uniones Si-O-Al, por una curva de análisis termo-diferencial que produce un endotérmico a baja temperatura y un exotérmico a alta temperatura, sin endotérmico intermedio”. Esta definición es esencialmente igual a la adoptada en el seminario USA-Japón sobre minerales de arcilla amorfos (van Olphen^{1 1 7}).

Sin embargo, en la definición anterior, como los términos límites de la serie alofánica no se definen, el problema permanece indeterminado. Sin embargo, parece razonable limitarlo a relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variables entre 1.0 y 2.0. Es indudable que en los alofanos, la alúmina y la sílice no constituyen una mezcla mecánica simple.

Formas del alofán en el suelo

Brown^{3 3} definió el alofán como un gel silicoalumínico amorfo de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, siendo n alrededor de 3. Este alofán, que corresponde a una expresión general, se conoce como **alofán de Brown**. En este texto se hará referencia al alofán de Brown en un concepto general.

Fieldes^{5 7} admite la existencia de tres formas de alofán, que llama B, AB y A. El alofán B es un alofán elemental formado por **fases discretas** de sílice y alúmina, existente sólo en suelos o sedimentos recientes. Tal alofán está constituido por partículas muy pequeñas ($\approx 10\text{-}50\text{\AA}$). Espectros infrarrojos (banda a 800 cm^{-1}) y curvas de ATD confirman según este autor la separación de fases de sílice y alúmina.

El alofán A se parece al alofán geológico; las **fases de sílice y alúmina** se encuentran combinadas al azar y no muestran ni por IR ni por ATD la segregación de las fases de alúmina o sílice. Por ATD

(*) Dominios de orden a rangos cortos: se refiere a ordenaciones a nivel molecular local y no repetitivo, en comparación con las sustancias cristalinas, cuyos átomos se distribuyen regularmente en un plan tridimensional.

produce una reacción exotérmica a alrededor de 900°C , que no se presenta en la forma B. El alofán AB es un término intermedio entre las formas A y B.

Si nos atenemos a la definición de alofán dada anteriormente, el alofán B de Fieldes no es un alofán *sensu stricto*, ya que este debe tener uniones Al-O-Si, las cuales no existen en un sistema formado por fases discretas de SiO_2 y Al_2O_3 . En tal sentido el alofán B de Fieldes se identificaría con un *proto-alfón* más bien que como un alofán.

Miyaushi y Aomine^{1 14} pusieron en duda la existencia del alofán B en suelos japoneses recientes, atribuyendo la banda alrededor de 800 cm^{-1} dada por el espectro IR, y que es una condición esencial señalada por Fieldes^{5 7} no a sílice discreta sino a α -cristobalita. Además, las fracciones muy finas de estas arcillas, que deberían, según Fieldes, formarse por alofán B, tienen propiedades de alofán A. Nuevos trabajos de Furkert y Fieldes^{6 2, 6 8} confirmaron la existencia de alofán B y mantienen íntegramente su concepción original. Tanto el alofán A como B son amorfos con los rayos X.

Fieldes y Furkert^{6 2} y Furkert y Fieldes^{6 8} consideran que la aceptación de alofán debiera extenderse hacia materiales como los vidrios hidratados o feldespatos desordenados hidratados o, en fin, cualquier aluminosilicato que, en el tamaño de las partículas de arcilla, tuviese estructura al azar y propiedades de superficie semejantes al alofán. Según estos autores tales condiciones las cumplirían:

- a. **Feldespatos hidratados.** Los feldespatos desordenados en tamaños de la arcilla ($< 2\mu$), tienen propiedades de superficie semejantes al alofán. Fieldes y Furkert demostraron que los productos formados por molienda prolongada de feldespatos dan diagramas de rayos X, ATD e infrarrojos, además de propiedades de cambio de cationes semejante al alofán, lo que justifica su nominación como alófanos o materiales alofánicos.
- b. **Vidrios hidratados.** Por las mismas razones expuestas para los feldespatos, partículas de vidrio hidratado, del tamaño de la arcilla, como las palagonitas, pueden ser consideradas como materiales alofánicas. Swindale^{1 4 2} adopta al respecto un criterio similar.
- c. **Aluminosilicatos sintéticos.** Estos componentes se forman por precipitación a temperaturas relativamente bajas, a partir de soluciones que contienen silicio y aluminio. Son, en el hecho, silicatos amorfos hidratados que se parecen a los alófanos en estructura y propiedades.

NATURALEZA, PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y CARACTERIZACIÓN DEL ALOFAN

a. **Difracción de rayos X.** El diagrama del alofán no muestra líneas de difracción sino algunas bandas, más o menos difusas, y fondo intenso. Es una consecuencia de su estructura, con órdenes sólo a rangos cortos, y del tamaño de sus partículas $< 100\text{\AA}$. Como se sabe, no existe un límite divisorio neto entre los materiales cristalinos y los llamados amorfos. A medida que el tamaño de los cristalititos disminuye aumenta la anchura de las líneas de difracción, al punto de que su definición se hace indiscernible y, las más fuertes, adquieren carácter difuso, típico de las substancias no cristalinas. Como lo indican Klug y Alexander⁹⁹ las dimensiones de los cristalititos calculados a partir de dichas bandas anchas se encuentran a menudo en el orden de una o dos dimensiones, resultado que es muy difícil de interpretar en base a un diagrama de estructura repetitivo. Esa es la situación del alofán. Sin embargo, de acuerdo a Debye (citado por Klug y Alexander⁹⁹), no es indispensable una distribución cristalina regular para producir efectos de difracción, y en el caso del alofán las informaciones de intensidad, en función de 2Θ , permitirían deducir las distancias interatómicas. Los resultados se pueden expresar como una función de distribución radial, en la cual la densidad de los átomos o electrones se especifica como una función de la distancia radial a partir de un átomo de referencia. Las bases teóricas del análisis de distribución radial las estableció Debye, y fue ese el método que usó Warren et al⁶⁶ para determinar que cada átomo de Si en el vidrio estaba rodeado por 4 oxígenos, a una distancia de 1.62\AA (Klug y Alexander⁹⁹).

En la Fig. 176 puede verse el diagrama de difracción de rayos X del alofán con exhibición de bandas alrededor de 3.3\AA y 2.25\AA , además de una pequeña inflexión alrededor de 14\AA . Bandas o halos difusos, en posiciones más o menos fijas, fueron determinados en alofanos de diversos orígenes: $3.5\text{-}3.0\text{\AA}$, $2.26\text{-}2.08\text{\AA}$, $1.45\text{-}1.27\text{\AA}$, $1.22\text{-}1.12\text{\AA}$ y otras menos destacadas (White¹⁶⁹, Caillere y Henin³⁵). Según Sudo¹³⁹, la banda entre $3\text{-}4\text{ kX}$ es la más característica del alofán.

Okada et al¹¹⁶ obtuvieron curvas de distribución radial diferencial en siete muestras de alofán, naturales y sintéticos, las cuales mostraban máximos concordantes a 1.80\AA , 3.00\AA , 4.20\AA y 5.10\AA ; más distantes que 5.5\AA había discrepancias. La comparación de estas curvas con las del gel de sílice (SiO_2) y considerando los resultados de espectrografía de rayos X para los números de coordinación del Al, llevó a estos autores a estimar que las distancias atómicas del Si-O era de 1.62\AA , la del $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ era de 1.70\AA y aquella de $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O}$ de 1.95\AA . También calcularon la curva de distribución radial de aluminosilicatos modelos consistentes en redes de una, dos y tres dimensiones

de tetraedros de Si y octaedros de Al. Con referencia a dichas curvas, llegaron a la conclusión de que las uniones de tetraedros y octaedros en el alofán producían principalmente órdenes de dos dimensiones y era la distribución más adecuada para explicar las curvas de distribución radial.

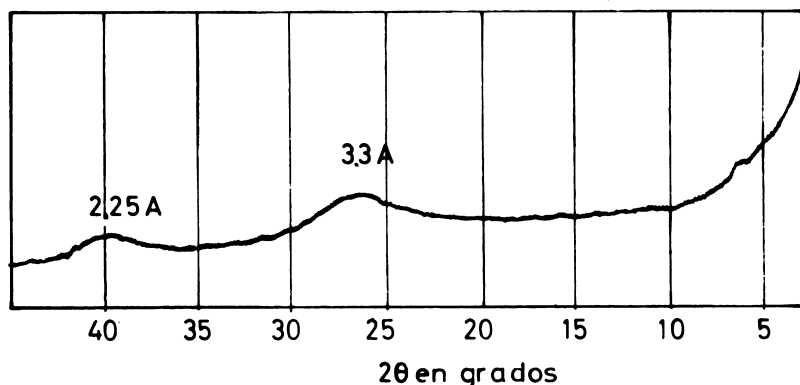


Fig. 176. Difractograma de rayos X de una arcilla ($< 1.2\mu$ alofánica extraída del suelo Osorno, Typic Dystrandept derivado de cenizas andesíticas (Prov. Osorno, Chile). (Según Besoain, no publicado).

b. Comportamiento frente al calentamiento. Una consecuencia de su estructura y tamaño de partícula, es que el alofán puede sorber elevadas cantidades de agua (H_2O ; OH).

Las curvas de deshidratación (ATI) exhiben pérdidas de agua continua (16-30%) hasta $700\text{-}800^\circ\text{C}$. (Ver Fig. 177). Las pérdidas más elevadas se producen bajo 400°C , extendiéndose luego la curva asintóticamente hacia la región de altas temperaturas. Parte del agua está retenida en forma física (Ross y Kerr¹²⁵; Egawa⁵¹) y parte como agua hidroxílica, aunque los métodos térmicos no discriminan entre ambas categorías. La cantidad perdida hasta 400°C es alrededor de 17-18% (base seca a 110°C). Tal reacción corresponde al endotérmico observado en la curva de ATD.

El diagrama de análisis térmico diferencial (ATD) presenta un endotérmico muy pronunciado y ancho, máximo a alrededor de 160°C , con límites variables entre 50° a 350° , atribuible a agua higroscópica y parcialmente a agua hidroxílica y otra reacción exotérmica, más o menos aguda, máxima alrededor de 900°C . Muchas veces esta reacción no se presenta (ver Fig. 178). La temperatura e intensidad del

pico exotérmico varía con la clase de catión de saturación. Se observó que esta variación es función en general del orden: $\text{Ca} > \text{K} = \text{H} > \text{Mg} > \text{Na}$ con una diferencia de alrededor de 50°C para una misma arcilla y al mismo tiempo, dependiendo del catión de cambio (Miyashi y Aomine¹¹⁵). En la fase de recristalización los productos formados dependerán también del catión de cambio que satura el alofán. Si es hidrógeno, generalmente se produce nucleación de mullita o gamma alúmina (Yoshinaga y Aomine^{170,171}); con sodio, alrededor de 1000°C , se inicia la formación de compuestos como carneigita NaAlSiO_4 y β -cristobalita (Besoain, no publicado).

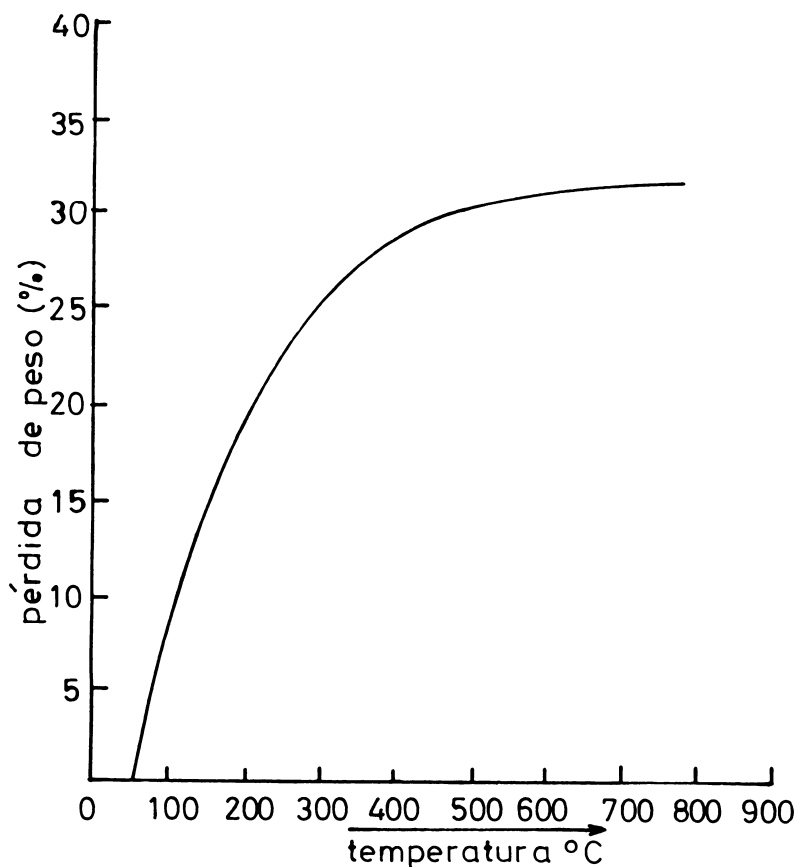


Fig. 177. Curva de deshidratación de una arcilla ($< 1.2\mu$) alofánica, extraída del suelo Santa Bárbara Entic Dystrandept. (Prov. Ñuble, Chile). (Besoain¹⁴).

Fieldes⁵⁷ considera que la temperatura e intensidad del pico exotérmico a alta temperatura se incrementa con el orden estructural del alofán desde la forma B a la A, pasando por la forma intermedia AB. Este autor señala que la forma de alofán B no exhibe la reacción exotérmica a alta temperatura y que el endotérmico de deshidratación se desdobra en dos máximos, uno alrededor de 150°C, que indicaría la fase gel de sílice y otro cercano a 200°C que indicaría la fase discreta de alúmina amorfa (klichita). Diversas evidencias, sin embargo, indican que la existencia real de esta forma de alofán elemental B es altamente improbable. Miyauchi y Aomine¹⁷⁴ estudiando arcillas de suelos japoneses derivados de cenizas volcánicas jóvenes pudieron demostrar que las fracciones finas de las arcillas ($< 0.2\mu$) daban un fuerte pico exotérmico alrededor de 900°C, en tanto que la fracción entre 0.2-2 μ daba un exotérmico pequeño o no lo daba. Consideran que la ausencia de la reacción exotérmica en esta última fracción se debía a la presencia dominante de cristobalita, feldespato y cuarzo y no a la existencia de alofán B, que debería estar presente según las condiciones indicadas por Fieldes⁵⁷. Miyauchi y Aomine¹⁷⁴ sostienen que la ausencia de un pico exotérmico en el diagrama de ATD del alofán no significa la presencia de una fase separada de alúmina amorfa.

Campbell et al³⁶ estudiaron el efecto del tamaño de partículas, pH y materia orgánica en el ATD de los alofanos de suelos. El incremento del pH determina una fuerte reducción en la intensidad y agudeza del pico exotérmico, recuperándose esta cualidad, sin embargo, por tratamientos a pH 5. La eliminación de materia orgánica provoca también una reducción en la altura y definición del pico exotérmico, particularmente cuando la materia orgánica se elimina con H₂O₂. La altura y temperatura del máximo exotérmico se incrementan a medida que disminuye el tamaño de partículas. Campbell et al³⁶ consideran que si el material en estudio es disperso en un medio alcalino, peroxidado o fue expuesto a una atmósfera no inerte y no revela por ATD la existencia de alofán A, no puede afirmarse que esta forma de alofán exista.

En la Fig. 178 pueden verse algunas típicas curvas de análisis térmico diferencial de alofanos.

Cuando se trabaja sin atmósferas inertes los termogramas de arcillas alofánicas (ATD), especialmente de horizontes superficiales, muestran una reacción exotérmica muy variable, con máximos entre 350-650°C aún cuando se les someta a tratamientos de eliminación de la materia orgánica por peroxidación con H₂O₂. Se trata de la oxidación de la materia orgánica unida al alofán en forma compleja. La variación de la temperatura de los máximos de ignición varía según la naturaleza y complejidad estructural de la asociación órgano-alofánica.

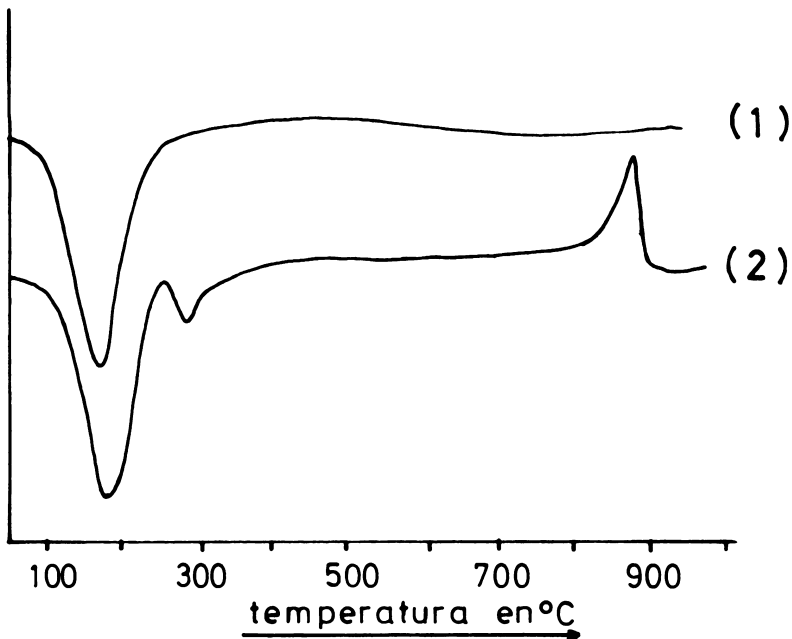


Fig. 178. Diagramas de ATD de alófanos de suelos. Curva (1): arcilla ($< 1.2\mu$) del suelo Irazú (Costa Rica), un Umbric Vitrandept derivado de ceniza andesítica-basáltica recientes. Curva (2): arcilla ($< 1.2\mu$) del suelo Osorno, (Chile), Typic Dystrandept, derivado de cenizas andesítico-basálticas. Atmósfera de nitrógeno, velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; termopares de Pt-Pt/Rh. (Besoain^{17,18}).

Sudo¹³⁹ usó la formación de algunos complejos orgánicos con fines diagnósticos. Mediante tratamientos con piperidina (hexahidropiridina $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$) los alófanos dan dos exotérmicos característicos a 300°C otro entre $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$, que él denomina picos K y L.

c. **Morfología. Microscopía electrónica.** Las fotografías electrónicas de baja resolución muestran que el alofán de suelos está constituido por partículas muy pequeñas, entre $100\text{-}500\text{\AA}$, esféricas, las cuales generalmente se aglomeran para formar agregados de mayor tamaño, no transparentes a los electrones. Si la dispersión de la arcilla es satisfactoria (destrucción de la materia orgánica, eliminación de sesquióxidos, tratamientos con ultrasonido, etc.), las partículas se ven separadas. Sombreadas adecuadamente (por ejemplo con oro, paladio, cromo, uranio, y otros) bajo un ángulo oblicuo de, por ejemplo,

30°, las partículas de alofán proyectan sombras que definen un esférulo típico. Algunos autores (Chukhrov y colaboradores⁴¹) admiten la hipótesis de que la forma esférica de las partículas alofánicas pudiese ser resultado de efectos de tensión superficial sobre los precipitados coloidales del alofán recientemente formado, pero esto probablemente no ocurre. Formas de esponja o panal fueron observadas en algunos alofanos de suelos volcánicos de Oregón (Robertson¹²³).

Furkert y Fieldes⁶⁸ determinaron que las partículas de alofán B son más pequeñas que las de alofán A, y tienen un tamaño variable entre 10 y 50Å. Kitagawa⁹⁸ pudo determinar, por medición directa con microscopio electrónico de alta resolución, tamaños medios de 55Å por partícula.

Forma y tamaño cambian por envejecimiento durante el curso de la transformación del alofán a otras especies, como imogolita o haloisita, hecho que fue puesto de manifiesto por varios autores (Fieldes⁵⁷; Alonso et al³; Sudo¹³⁹, Egawa y Watanabe⁵²). Sudo y Takahashi¹⁴⁰ mostraron evidencias micrográficas de formas intermedias entre alofán y haloisita. Por otra parte, Yoshinaga y Aomine^{170, 171}, Wada^{152, 155}, Besoain^{16, 17} pusieron de manifiesto la estrecha correlación morfológica y estructural entre los esférulos de alofán, las fibras de imogolita y las formas tubulares o glomerulares de haloisita. Qué el alofán puede tener una morfología fibrosa que recuerda la imogolita fue comprobado por Aomine y Wada⁵. El examen de las fotografías electrónicas de la arcilla ($< 1.2\mu$) alofánica del suelo Chanleufú, derivado de cenizas volcánicas andesíticas, de 2000 años de edad aproximadamente revela, según Besoain¹⁷, la existencia de fibras cortas, muy finas, junto a globoides típicos de alofán.

En la Fig. 179 se observa una fotografía electrónica de alofán, con baja resolución, con típica morfología globular; y en la Fig. 180 se ve una fotografía de alta resolución en la cual se aprecia, claramente las formas de anillo, de un diámetro de alrededor de 50Å, coincidente con los valores dados por Kitagawa⁹⁸ y Henmi y Wada⁷⁶.

Otras fotografías electrónicas de alofanos pueden verse en el Capítulo 10, sobre Métodos de análisis de mineralogía de arcillas.

d. Disolución selectiva. A pesar de sus limitaciones los métodos de disolución selectiva ofrecen, tal vez, uno de los pocos caminos para poder evaluar cuantitativamente los componentes no cristalinos del suelo, incluyendo el alofán. Todos los métodos instrumentales, incluyendo la espectrofotometría IR, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y microscopía electrónica, son métodos de caracterización, no de cuantificación. Medios alcalinos o ácidos fueron extensamente usados para disolver silicatos no cristalinos (Hashimoto y Jackson⁷⁴; Follet et al^{64, 65}; Segalen¹³⁴). Uno de los métodos más conocidos es el de Hashimoto y Jackson, el cual usa tratamientos

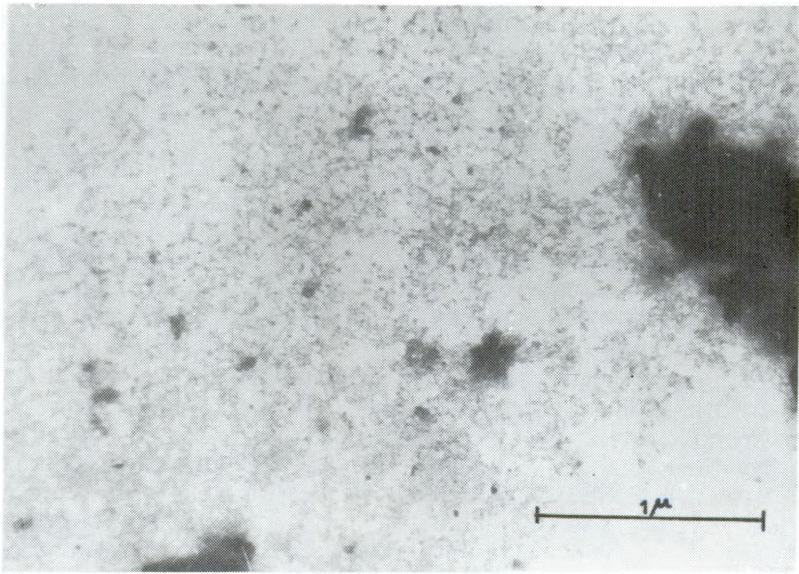


Fig. 179. Microfotografía electrónica de alofán separado de la arcilla ($< 1.2\mu$) del suelo Puyehue entre 22 y 42 cm un Hydric Dystrandept derivado de ceniza basáltico-andesítica. Obsérvanse algunas fibras cortas que se mezclan con los esférulos de alofán. Tratamientos: H_2O_2 , ditionito-citrato (Besoain¹⁷).

con exceso de álcali concentrado (NaOH 0.5 N) a ebullición por tiempos cortos (2.5 minutos); los minerales bien cristalizados son poco afectados por este procedimiento mientras que los no cristalinos se disuelven. Es evidente que estos últimos componentes tienen mayor superficie específica y alta reactividad química, lo que les hace ser más susceptibles a la disolución que los minerales cristalinos. La disolución de los componentes amorfos es fuertemente dependiente de su composición química. El problema radica, sin embargo, en que los silicatos del suelo tienen grados de cristalinidad diversos, dentro de una misma especie, y de ahí susceptibilidad variable a los reactivos alcalinos o ácidos y si bien las especies bien cristalizadas son poco afectadas, es indudable que los caolines pobremente cristalizados, particularmente la haloisita, son disueltos en considerable extensión (Langston y Jenne¹⁰³). En coexistencia con haloisita, la cuantificación del alofán estaría indeterminada. Es por ello que la información que proporcionan los métodos de disolución selectiva tienen carácter de semi-cuantitativa.



Fig. 180. Microfotografía electrónica de alta resolución (500.000x) de una arcilla alofánica ($< 0.2\mu$) proveniente del horizonte B₂ (100-160 cm Prof.) del suelo Santa Bárbara, Entic Dystrandept derivado de cenizas volcánicas andesítico-basálticas, provincia de Ñuble (Chile). Se observan claramente las partículas en forma de anillo, con diámetro externo de alrededor de 50Å de alofán. Fotografía obtenida por N. Yoshinaga, Universidad de Heime (Japón). (Cortesía de F. Colmet-Daage et al⁴⁰).

Existen varios otros métodos descritos para el análisis por disolución mediante: pirofosfato-Na 0.1 N (McKeage et al¹⁰⁸); ditionito-citrato-bicarbonato de Na (Mehra y Jackson¹¹¹); Na₂CO₃ (Jackson⁹⁰), mezclas de ácido oxálico y oxalato de K, a pH 3-3.5 (Schwertman¹³³), etc. Puesto que no todos son igualmente eficaces, conviene hacer una caracterización paralela del material disuelto. Para ello usa el análisis de cinética de disolución o la espectroscopía IR diferencial. En el primer método se considera que el tramo ascendente de la curva disolución-tiempo señala la disolución de los componentes no cristalinos, o, recíprocamente, un ataque limitado a los minerales cristalinos (Langston y Jenne¹⁰³; Segalen¹³⁴; Follett et al^{64,65}). El método de la espectrofotometría IR diferencial, el espectro que representa la absorción IR del material eliminado por el

tratamiento de disolución se obtiene colocando la muestra, antes y después del tratamiento, frente al haz de la prueba y referencia del espectrofotómetro respectivamente. Esta técnica demostró la disolución de los componentes semejantes al alofán (allophanelike compounds), alúmina hidratada y materia orgánica por el método del ditionito-citrato; la disolución de componentes semejantes al alofán por tratamientos con solución de Na_2CO_3 (2%) y disolución de alofán, sílice opalina, imogolita, gibbsita, haloisita y silicatos de capas desordenadas por el tratamiento con NaOH 0.5 N (Wada y Tokashiki¹⁶²; Wada y Harward¹⁶³; Henmi y Wada⁷⁶).

e. Difracción de electrones. Las informaciones sobre difracción de electrones en el alofán son relativamente escasas (Beutelspacher y van der Marel¹⁹; Watanabe¹⁶⁷; Wada y Matsubara¹⁵⁴; Colmet-Daage et al⁴⁰). En general los diagramas indican que, contrariamente a los minerales cristalinos, el alofán no difracta los electrones, siendo esta una prueba de su naturaleza no cristalina. Sin embargo esto no es definitivo ya que Watanabe determinó en algunas muestras de alofán débiles diagramas en zonas marginales de agregados de partículas. Este autor lo interpreta como una prueba de que partículas cristalinas se desarrollan a partir de núcleos de alofán. Contrariamente, productos de síntesis, semejantes al alofán en composición química, no dan diagramas de difracción alguno. Wada y Yoshinaga¹⁵⁶ usando difracción de electrones en áreas selectas, obtuvieron sólo un diagrama de anillo grueso, que corresponde a los halos o bandas que exhibe el alofán en difracción de rayos X, con máximos a 3.3 y 2.25Å.

f. Espectros de absorción infrarroja. El espectro de absorción IR del alofán lo estudió originalmente Adler et al¹ y Kerr et al⁹⁵. Espectros IR de alofanos de suelos derivados de cenizas volcánicas fueron obtenidos por Fieldes⁵⁷, Fieldes et al⁵⁸, Kanno y colaboradores⁹³, Miyaushi y Aomine¹¹⁴, Besoain et al¹⁵, Wada¹⁵² Wada y Greenland¹⁵⁸, Beutelspacher y van der Marel¹⁹.

El alofán exhibe tres bandas características: una banda ancha entre 600-1300 cm^{-1} , máxima alrededor de 1040 cm^{-1} y debida principalmente a vibraciones de extensión (stretching) de Si-O y Al-O y parcialmente a vibraciones de deformación de grupos Si-OH y Al-OH, otra entre 1400 y 1800 cm^{-1} , máxima alrededor de 1620 cm^{-1} y debida a la deformación angular de la molécula de agua adsorbida, y finalmente, una banda ancha y fuerte entre 2800 y 3800 cm^{-1} con un máximo alrededor de 3450 cm^{-1} originada por vibraciones de extensión de grupos OH, sean estos estructurales o del agua adsorbida.

En relación a los tres tipos de alofán sugeridos por Fieldes⁵⁷ este autor considera que la ausencia de una banda a 800 cm^{-1} en el espectro del alofán, característica de la sílice amorfa, demostraría que el alofán es del tipo A y no constituye una mezcla simple de

geles de alúmina y sílice. Por el contrario, alófanos formados en depósitos recientes de cenizas volcánicas, constituidos por partículas de fino tamaño, exhibirían la banda a 800 cm^{-1} propia del gel de sílice, que caracterizaría al alofán B. Como se vio, esta forma de alofán B fue cuestionada por Miyaushi y Aomine¹¹⁴, quienes atribuyen la banda a 800 cm^{-1} a α -cristobalita. Fieldes y Furkert¹¹⁵ constataron que en las fracciones de arcilla fina de suelos de cenizas volcánicas de Nueva Zelanda la distribución de los máximos de absorción varía con la madurez del suelo. Estiman que esas diferencias reflejan probablemente cambios en la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los aluminosilicatos y la proporción de óxidos asociados.

Frecuentemente los alófanos de suelos de cenizas volcánicas presentan una banda alrededor de 1420 cm^{-1} , la cual la atribuyeron Kanno et al⁹⁴ a la probable existencia de hissingierita. Sin embargo, con mayor probabilidad esta banda se relaciona con la presencia de materiales húmicos, productos de la descomposición de la materia orgánica descompuesta por el H_2O_2 o aniones orgánicos como el citrato usado en el método de Mehra y Jackson¹¹¹. Es probable, en ciertos casos, que se deba a adsorción de ión amonio.

En la Fig. 181 se presentan espectros IR de algunos alófanos de Chile y Costa Rica, obtenidos de arcillas de suelos derivados de cenizas volcánicas.

Kanno et al⁹³ determinaron en algunos alófanos bandas de vibración Si-O con máximos a 952 cm^{-1} , lo cual, según Launer¹⁰⁴ señala un alto grado de despolimerización del componente silíceo, en forma tal que lo aproxima a tetraedros aislados de Si-O en una matriz aluminíca. Puesto que otros alófanos exhiben máximos anchos alrededor de 1111 y 1050 cm^{-1} , es concebible la existencia de un rango en el grado de polimerización de los tetraedros de Si-O. Este hecho fue discutido por Mitchell et al¹¹³ y se vincula a las ideas de Fieldes respecto a las formas posibles de alofán.

Se comprobó que en los aluminosilicatos, a medida que el grado de cristalinidad disminuye, el máximo de absorción por vibración de Si-O, en arcillas y limos de pomez alteradas, se desplaza desde 1060 a 970 cm^{-1} de acuerdo al contenido de Al_2O_3 (Kanno et al⁹⁴). Una correlación lineal entre el máximo de absorción en la región de 1000 cm^{-1} y la composición química, expresada como $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ se encontró en la fracción arcilla fina de algunos suelos de Japón y Hawaii (Lai y Swindale¹⁰²). También se comprobó que, con cristalinidad decreciente, se intensifica la banda de OH libres y unidos y se desplaza en el rango 3600 a 3400 cm^{-1} y, simultáneamente, se intensifica la banda de deformación del H_2O alrededor de 1620 - 1630 cm^{-1} (Fieldes⁵⁷; Besoain et al¹⁵; Lai y Swindale¹⁰²).

En suelos de cenizas volcánicas de edad decreciente, en Chile, se comprobó en los espectros IR de la fracción arcilla ($< 1.2\mu$) que se

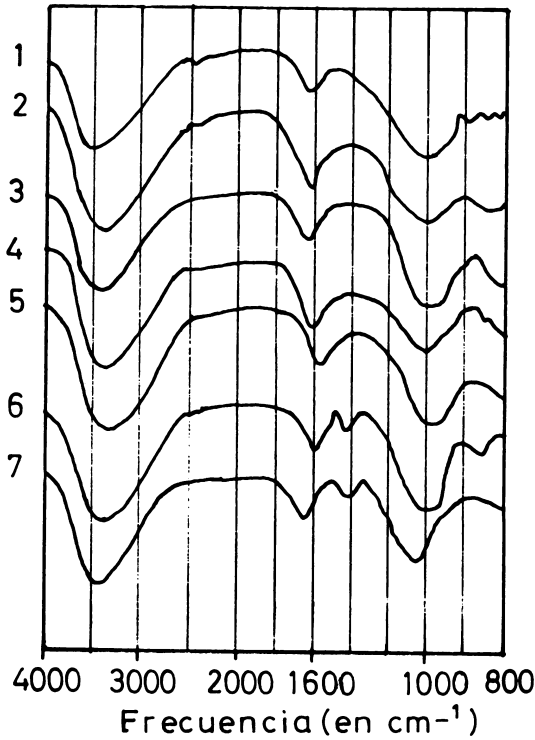


Fig. 181. Espectros de absorción infrarroja de arcillas ($< 1.2\mu$) alofánicas obtenidas de los siguientes suelos: 1, 2 y 3, horizontes A_1 , AB, B_2 del suelo Corte Alto, un Typic Dystrandept, derivado de cenizas andesítico-basálticas, Osorno (Chile). Suelos 4, 5, 6 y 7: horizontes A_1 , B_2 , IIB $_3$ y IIC del suelo Cervantes, un Umbric Vitrandept, derivado de lava y ceniza andesítica (Costa Rica) (según Besoain¹⁸).

produce un desplazamiento de la banda de Si-O desde alrededor de 1100 cm^{-1} que caracteriza arcillas haloisíticas (suelos Rojos Arcillosos, Alfisoles, Prov. de Osorno, de edad probable 170 000 años) hacia $950-980 \text{ cm}^{-1}$, propias de arcillas alofánicas de suelos muy recientes (suelos Puyehue y Chanleufú, Hydric Dystrandept, Prov. de Osorno, de edad 3 000 a 2 000 años). El desplazamiento de la banda de Si-O hacia las altas frecuencias, v.gr. aumento de la cristalinidad, se debe, según algunos autores (de Kimpe et al⁹⁶; Leonard et al¹⁰⁶; Stubican y Roy¹³⁸) probablemente a dos causas: 1) incremento del Al en posición octaédrica y 2) incremento de la tendencia del aluminio tetraédrico al compartir aristas con tetraedros de sílice. Un hecho

similar pudo observarse en arcillas alofánicas provenientes de suelos de cenizas volcánicas de Costa Rica (Besoain¹⁸).

g. Composición química. Los alofanos están constituidos esencialmente por alúmina sílice y agua en proporción variable. Análisis químicos de algunas arcillas alofánicas de Japón, Chile y Costa Rica pueden verse en el Cuadro 70. La razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varía entre 1.19 a 1.67, en tanto que la razón $\text{H}_2\text{O}(+)/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encuentra en el rango 2.29 a 3.58. Análisis químico de 16 arcillas alofánicas japonesas, no sometidas a tratamientos de disolución alguno efectuado por Henmi y Wada⁷⁶ indican que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varía entre 0.83 a 1.97.

CUADRO No. 70. Composición química de algunos alofanos.

Elemento	Kanumatsuchi	Imaichi	Chitose	Osorno	Birrisito
SiO_2	33.83	25.61	25.79	29.39	25.38
Al_2O_3	34.36	27.28	26.69	32.72	36.06
Fe_2O_3	2.23	9.53	8.93	6.72	9.78
TiO_2	0.36	1.35	1.16	1.13	2.10
P_2O_5				0.36	0.15
CaO	0.11	0.17	0.77	0.34	1.40
MgO	0.34	0.39	0.55	0.45	0.25
K_2O	0.10	0.05	0.14	0.13	0.26
Na_2O	0.15	0.13	0.16	0.63	0.61
$\text{H}_2\text{O}(+)$	28.01	24.66	18.92	12.56	8.48
$\text{H}_2\text{O}(-)$		11.04	16.91	16.07	15.30
Total	99.51	100.21	100.02	100.14	99.77
SiO_2	1.67	1.60	1.64	1.56	1.19
Al_2O_3					
$\text{H}_2\text{O}(+)$		2.29	3.58	2.78	3.40
Al_2O_3					

Kanumatsuchi: Kugeta, Tochigi Pref. Japón (Udagawa et al¹⁴⁷)

Imaichi: Imaichi, Tochigi Pref. Japón (Okada et al¹¹⁶)

Chitose: Chitose, Kanagawa Pref. Japón (Okada et al¹¹⁶)

Osorno: Prov. Osorno, Chile (Besoain¹⁷)

Birrisito: Meseta Central, Costa Rica (Besoain¹⁸).

Las arcillas alofánicas muestran valores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ más altos cuando el hierro libre es extraído que cuando no estuvieron sometidas a desferrización. Usualmente el alofán de suelos contiene cierta proporción de óxido de hierro; al tratarseles mediante el método del ditionito-citrato (Mehra y Jackson¹¹¹) alrededor del 80% del hierro se extrae durante el primer tratamiento, el cual llega al 95% con el segundo tratamiento. Después de cinco tratamientos permanece aún cierta pequeña proporción de hierro, una parte del cual probablemente es aún hierro libre, pero una parte probablemente sea hierro estructural. Yoshinaga¹⁷² demostró que una cantidad pequeña de hierro (como Fe_2O_3), del orden de 0.3 a 0.9%, permanece en el alofán después de repetir 10 veces el tratamiento con ditionito-citrato. Determinaciones efectuadas por Kitagawa⁹⁸ mediante espectros de resonancia de electrones indican que existe cierta sustitución de iones Al por Fe en el alofán, en una forma semejante a lo que ocurre en la mica o montmorilonita.

Iimura⁸⁴ calculó la fórmula de estructura del alofán, determinando el contenido de silanoles por consumo de hidróxido de bario bajo condiciones experimentales adecuadas. Deduce que esta fórmula está representada por $(\text{OH})_{0.86}^{\text{O}^{\text{I}}}\text{Si}_{1.61}\text{Si}_{1.33}\text{O}_{1.23}^{\text{O}^{\text{II}}}\text{Al}_2(\text{OH})_{4.77}^{\text{O}^{\text{II}}}$. En ella O^{I} y O^{II} representan oxígenos en uniones Si-O-Si y Si-O-Al respectivamente, y los $(\text{OH})^{\text{I}}$ y $(\text{OH})^{\text{II}}$ representan grupos (OH) unidos al Si y Al.

Un problema analítico aún no resuelto completamente es la posibilidad de discriminar, cuantitativa y cualitativamente, el contenido de agua e hidroxilos del alofán. En los minerales de arcillas cristalinas esta distinción es fácil y usualmente el agua libre o agua (-) se identifica con aquella que se libera entre 20° y 110°C, en tanto que los hidroxilos, agua hidroxílica o agua (+) corresponde a aquella que se pierde entre 110 y 800°C. Tal criterio no puede aplicarse al alofán e imogolita, ya que hay certidumbre de que parte del agua libre, perdida bajo 110°C, proviene de cierta proporción de hidroxilos unidos débilmente a la estructura; simultáneamente, el agua (+) no correspondería sólo a grupos OH y podría incluir parcialmente a moléculas de agua ocluidas en posiciones preservadas de la estructura. Una vía interesante para distinguir agua de hidroxilos en el alofán es mediante resonancia nuclearmagnética (RNM). Okada et al¹¹⁶ empleó este procedimiento, llegando a la conclusión de que el contenido real de agua en el alofán debe ser mayor que el señalado por el método convencional. Iimura⁸⁵ determinó el contenido de agua por el método de Karl Fischer, que es sumamente exacto, demostrando que el contenido es mayor que el obtenido por secado a estufa a 110°C.

h. Número de coordinación. El comportamiento físico químico del alofán, su capacidad para desarrollar cargas negativas con el incre-

mento del pH, su origen esencialmente a partir de vidrios volcánicos y, finalmente, las analogías con aluminosilicatos sintéticos, condujeron a la hipótesis de que el aluminio en este mineral debería tener, al menos parcialmente, un estado de coordinación tetraédrica (Fieldes^{59,61}; Fieldes y Schofield⁶⁰; de Villier y Jackson⁴⁴; Swindale¹⁴²). Se comprobó que esta hipótesis era correcta. En efecto, estudios de difracción de rayos X y espectros IR demostraron que en geles de alúmina-sílice sintéticos, semejantes al alofán, cuya razón Si:Al era de 1:1.72, el Al se presentaba en coordinación tetraédrica en una matriz silícica cuando la relación $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$ permanecía

bajo un 30 a 40%. Un incremento de esta razón determinaba que el exceso de Al adquiriese coordinación octaédrica (Fripiat⁶⁶; Gastuche y Herbillon⁷⁰; Leonard et al¹⁰⁶). Tal punto de vista es concordante con las ideas de Milliken, Mills y Oblad¹¹² de que en los hidrogeles de sílice-alúmina, el Al permanece coordinado tetraédricamente sólo en presencia de un exceso de sílice coordinada en forma tetraédrica. Birrell²⁵ encontró estrechas analogías entre el alofán y los catalizadores sintéticos de sílice-alúmina cuyo Al tiene un estado de coordinación cuatro. Una red que estuviese formada únicamente por Al^{IV} sería inestable, debido a la distorsión que experimenta el tetraedro por la diferencia de radios iónicos entre el Si y el Al (radio Si⁴⁺ = 0.39Å; radio Al³⁺ = 0.57Å) y debido a la pequeña extensión de las partículas de alofán (~ 50Å). Esto último implica la posibilidad de ataques químicos con paso del aluminio a estados de coordinación seis. Supuesta la existencia de una proporción elevada de Al^{IV}, debe admitirse para el alofán una estructura tal que proteja la vulnerabilidad de esta coordinación. Ello se podría lograr si cuatro tetraedros de sílice rodeasen al tetraedro de aluminio. Ahora, si el contenido de aluminio fuese tan elevado que impidiera tal distribución, coordinaciones de orden 6 se harían dominantes y el contenido de agua subiría paralelamente en el alofán. Un punto de vista semejante es sostenido por Leonard et al¹⁰⁶ estudiando las propiedades de los aluminosilicatos amorfos sintéticos. Estos autores consideran que el efecto protector de los tetraedros de sílice sobre el Al^{IV} rige hasta contenidos máximos de aluminio alrededor de 30%; al excederse este valor no hay suficientes tetraedros de sílice para proteger los tetraedros de alúmina.

Lai-Shung-ho y Swindale¹⁰² en un trabajo sobre las propiedades químicas del alofán de suelos japoneses y hawaianos, sugieren la posibilidad de que, junto a un modelo de alofán que llaman A, pueda existir otro tipo, llamado B, basándose en que la proporción de Al^{IV} es mayor en el alofán que en los aluminosilicatos sintéticos (ver Fig. 182). Esta estructura determina un sistema con elevada energía libre y un aumento de la tendencia del Al^{IV} a pasar a formas con Al^{VI},

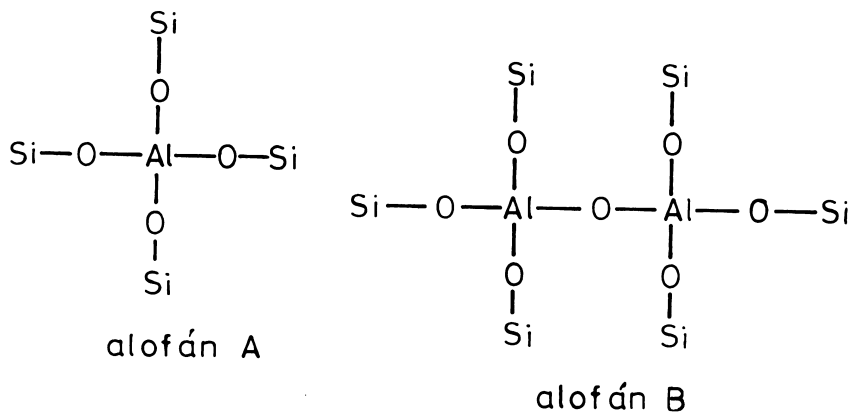


Fig. 182. Modelos de alofán A y B con aluminio en coordinación tetraédrica (Según Lai-Shung-ho y Swindale, 102)

motivo por el cual los alofanes se transforman en haloisita u otros minerales.

Imimura⁸⁴ considera que el aluminio del alofán está esencialmente hexacoordinado debido a dos hechos: 1) el ambiente en el cual el alofán se forma, alteración de cenizas volcánicas o pomez, no es favorable a la existencia de estados de coordinación tetraédrica del Al, y 2) al hecho de que el pH del punto isoeléctrico y, en consecuencia, el pH final del alofán, son relativamente altos y que la cantidad de iones de cambio del alofán en solución de baja concentración de electrolitos es muy reducida.

Diversos investigadores determinaron acuciosamente, mediante fluorescencia de rayos X y análisis por distribución radial (RD), los estados de coordinación del aluminio en el alofán e imogolita. Egawa⁵¹ en 1964, midió la longitud de onda de emisión del AlK_{α} , usando la reflexión de $2\theta = 142.5^{\circ}$, en diversos minerales, que contienen los átomos de Al en estados de coordinación definidos: Al metálico = 0, anortita = 4, caolinita = 6, haloisita = 6. La longitud de onda 2θ del AlK_{α} se desplaza debido a los cambios en el número de coordinación. Así, la longitud de onda AlK_{α} varía desde 142.496° en el aluminio metálico a 142.454° en la anortita y a 142.414° en la caolinita. Como se observa en la Fig. 183 las diferencias son significativas, concluyéndose que en el alofán, el aluminio se encuentra en ambos estados de coordinación, 4 y 6. Udagawa et al¹⁴⁷ determinaron, por el mismo procedimiento, que el 60% del Al estaba en coordinación 6 y el 40% en coordinación 4. Similarmente, Okada et al¹¹⁶,

mediante fluorescencia de rayos X y análisis de distribución radial (RD) determinaron que el número de coordinación del Al estaba entre 4 y 6. Finalmente, Henmi y Wada⁷⁶ confirmaron que el aluminio alofánico se encontraba en estados de coordinación 4 y que éste se elevaba con el incremento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pudiendo llegar a una relación $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}} = 1:1$; en cambio, en la imogolita, el Al se encontraba en coordinación exclusivamente octaédrica. La existencia del 50% del Al en coordinación tetraédrica, en el alofán, desempeña un rol importante para explicar las diferencias de las características de carga negativa y acidez entre el alofán e imogolita.

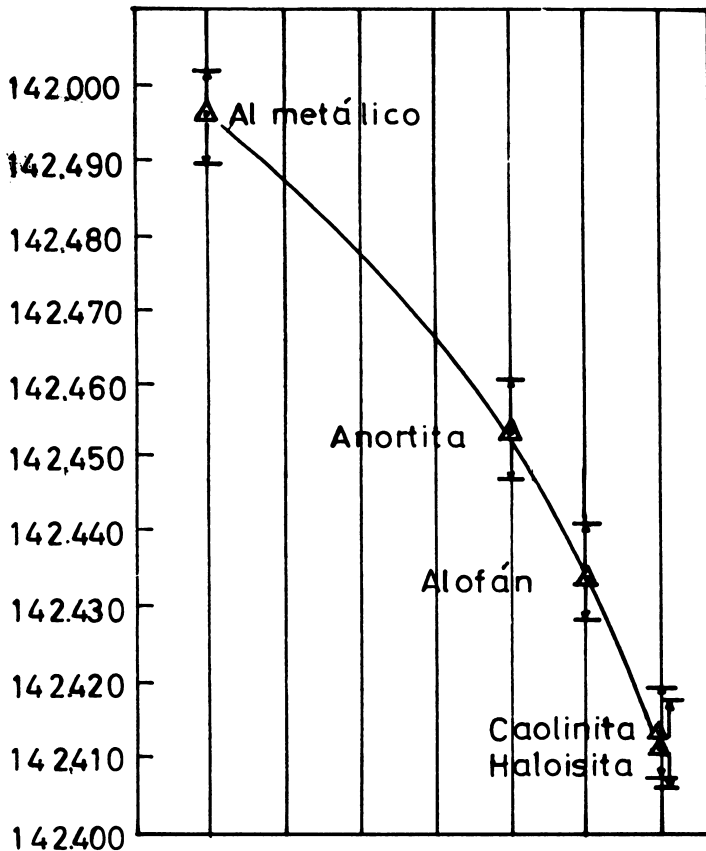


Fig. 183. Valores determinados de la longitud de onda ($2\theta^\circ$) con el error de 95 por ciento de límites de confiabilidad de $\text{AlK}\alpha$ en diversos materiales (Egawa⁵¹).

Si bien la determinación de Egawa podría ser criticada, ya que sólo se hizo sobre una muestra de alofán, sin analizar la probable existencia de partículas de vidrio o feldespatos, en los cuales el Al adopta configuraciones tetraédricas, así como el estado de hidratación, las pruebas aportadas por los otros investigadores son concluyentes para estimar que ambos estados de coordinación existen en esta especie.

i. Estructura del alofán. La naturaleza del alofán hace que las determinaciones de estructura sean necesariamente difíciles y que muchos de los modelos sugeridos, tanto para el alofán como la imogolita, tengan sólo el valor de hipótesis. Sin embargo, el uso más reciente de la microscopía electrónica de elevada resolución permitió deducir la estructura de estos minerales sobre bases más fidedignas. La importancia de conocer la estructura de estos minerales es fundamental para poder explicar el comportamiento de ellos en los suelos.

De Villiers y Jackson⁴⁴ propusieron un modelo estructural para el alofán (Fig. 188) que incluía un núcleo de sílice tetraédrica con substitución isomórfica parcial de Al. Este núcleo, llamado "núcleo de permutita", está recubierto por una capa de hidróxido de Al. Posteriormente, de Villiers⁴⁶ confirmó este modelo con base en analogías con geles de alúmina y sílice. Closs et al³⁷ presentaron un modelo estructural muy semejante al de de Villiers, con una composición variable entre $0 < \text{Al}/(\text{Al} + \text{Si}) < 1$. En este modelo, (Fig. 189) un núcleo central formado por una red tetraédrica en la cual el Si está substituido parcialmente por Al, lleva carga eléctrica negativa. Tal carga está balanceada por cationes de hidróxido de aluminio más o menos polimerizado, constituyendo una cubierta alrededor del núcleo. A medida que la relación $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$ se incrementa, se incrementa simultáneamente el número de substituciones en el núcleo y la complejidad de los cationes de hidróxido de Al de la envoltura. Para una relación $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si}) \sim 0.8$, se observa desmezcla, lo que conduce a la formación de bayerita y pseudo-boehmita cristalina. Por calentamiento, la envoltura así como las fases de desmezcla, se transforman en una estructura de espinela conteniendo Al tetraédrico, en tanto la estructura del núcleo permanece sin cambios. El modelo propuesto por de Villiers y Jackson⁴⁴, Cloos et al³⁷ y de Villiers⁴⁶ es difícilmente reconciliable con el tamaño y morfología determinada para las esferas o anillos de alofán por microscopía electrónica de alta resolución. Además, tomando en cuenta los contenidos relativos de Si, Al^{IV} y Al^{VI} del alofán, Henmi y Wada⁷⁶ consideran que la formación de cationes de hidróxido de aluminio polimérico, compensantes de la carga negativa desarrollada en el núcleo del modelo de alofán de de Villiers y Jackson⁴⁴ y Closs et al³⁷ podrían estar limitados por el contenido de Al^{VI} ; sugieren que la carga negativa, más probablemente, está balanceada internamente por adsorción de protones dentro de la estructura.

Udagawa, Nakada y Nakahira¹⁴⁷ propusieron una estructura molecular para el alofán, basada en las analogías existentes en los procesos de transformación térmica de la caolinita y alofán. La estructura en referencia es laminar, en contraposición con la estructura de cadena sugerida anteriormente por Wada¹⁵² y Wada y Yoshinaga¹⁵⁶. Los cambios en los estados de coordinación del Al durante la transformación térmica, indican, según estos autores, similitudes estructurales con la caolinita. Una evidencia de apoyo a la estructura laminar lo constituye la formación de una fase transitoria de espinela (Si-Al espinela: $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) durante el proceso de nucleación hacia mullita, Udagawa y sus colaboradores están muy conscientes de que la estructura del alofán es compleja y difícil de establecer, por su naturaleza no cristalina, su variabilidad química y diferentes modos de formación. Un esquema de la estructura se muestra en la Fig. 184.

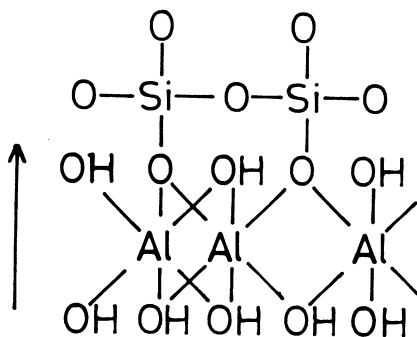


Fig. 184. Probable estructura laminar del alofán. La flecha indica una posición perpendicular a la lámina. Parte de los aluminios (40 por ciento) deben estar en estados de coordinación tetraédrica (Udagawa, Nakada y Nakahira¹⁴⁷).

Entre el modelo alofánico laminar, sugerido por Udagawa et al¹⁴⁷, la estructura de cadena, sustentada por Wada¹⁵² y la composición química, deducida por Yoshinaga¹⁷² se manifiestan discrepancias evidentes. Son muy interesantes al respecto, los paradigmas o modelos idealizados, propuestos por Brindley y Fancher³¹ intentando reconciliar conjuntamente las ideas de estos autores. Parten de una estructura de caolinita, a la que introducen defectos tipo Edelman y Favejee*, la cual requiere OH en lugar del oxígeno apical normal, y un H adicional para la unión Si-OH dirigida hacia afuera, o defectos tipo McConnell*, el cual reemplaza tetraedros de Si por tetraedros

(*) Edelman y Favejee⁴⁸; McConnell¹⁰⁷.

de $(OH)_4$ o, lo que es igual, un Si por 4 H^+ . De este modo disminuye el contenido de sílice y aumenta el de agua, **obteniéndose** una estructura cuya composición química es muy próxima a la señalada por Yoshinaga¹⁷², a la estructura sugerida por Udagawa y colaboradores¹⁴⁷ y podría, incluso, ser intermedia entre una estructura de lámina y cadena. En la Fig. 185 se muestran dos ejemplos de estos paradigmas de Brindley y Fancher: una estructura con incremento de defectos tipo McConnell y otra con una distribución estadística de los defectos, v.gr., vacancias de átomos de silicio.

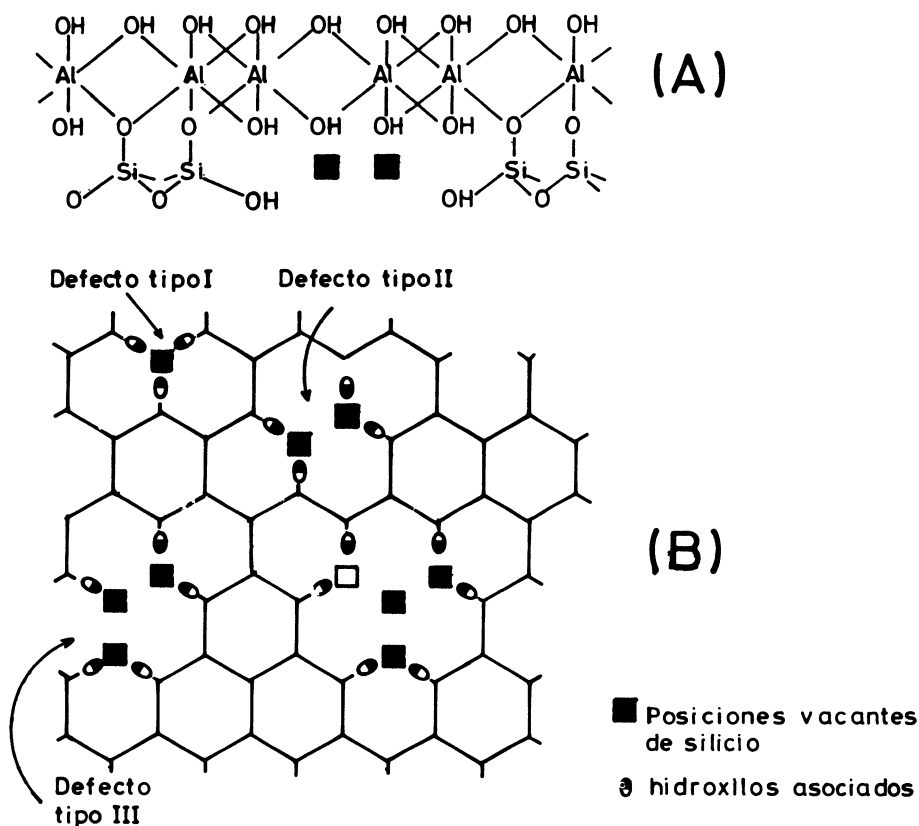


Fig. 185. Introducción de defectos simulados en una red de caolinita y sus posibles relaciones con la estructura del alofán. En (A): estructura con aumento de defectos MacConnell (dos sitios de Si vacantes y pérdida de oxígenos basales). En (B): distribución estadística de los sitios vacantes en la estructura (Según Brindley y Fancher³¹).

Más recientemente Okada et al¹¹⁶ propusieron un modelo estructural para el alofán basado en los resultados obtenidos por análisis de distribución radial de rayos X, fluorescencia de rayos X y resonancia magnética nuclear. Como anteriormente se dijo, Okada y sus colaboradores determinaron que los átomos de Al en el alofán se encuentran en estados de coordinación tetraédrica y octaédrica. Las uniones entre los tetraedros de silicio y octaedros y tetraedros de aluminio, se estimaron ser bidimensionales por el análisis de distribución radial (ADR). Tal distribución en dos dimensiones fue posteriormente confirmada por cuanto las curvas de distribución radial diferencial del alofán calzan estrechamente con las curvas similares de caolinita.

El esquema estructural sugerido por los autores para el alofán consiste en una estructura laminar, semejante a la del caolín, con átomos de silicio en la hoja tetraédrica substituidos parcialmente por átomos de Al. Esta estructura semejante al caolín tiene vacancias catiónicas en la hoja tetraédrica en la forma de alofán rico en Al_2O_3 y en la hoja octaédrica en la forma rica en SiO_2 . El esquema del modelo sugerido por Okada et al¹¹⁶ puede verse en la Fig. 186.

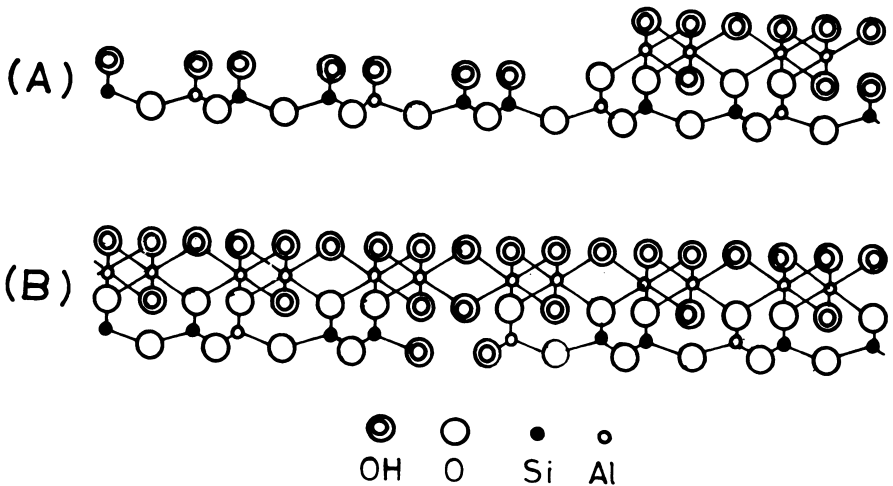


Fig. 186. Modelo de estructura propuesto para el alofán. En (a), la forma de alofán más silícica: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. En (b), la forma de alofán más aluminíca: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Según Okada, et al¹¹⁶).

El uso de la microscopía electrónica de elevada resolución hizo cambiar radicalmente algunos conceptos sobre el alofán, hasta el punto de que actualmente no es posible seguir considerándolo amorfo "sensu stricto", ya que es evidente que posee cierta disposición estructural definida. Es un hecho que en tanto la morfología de las partículas individuales permanece sensiblemente igual, los agregados de partículas varían en su forma y dimensiones.

En 1971, Kitagawa⁹⁸ obtuvo microfotografías electrónicas de alta resolución de varias arcillas alofánicas separadas de depósitos de pomez alterados de Japón (Kanumatsuchi, Imaichitsuchi, Shichihonzakura, Misotsuchi y Kurosawajiri). Mediante aumentos directos de 50 000 diámetros a 100 kV y aumentos fotográfico de 200 000x determinó muy claramente la morfología de las partículas, llegando a la conclusión que el alofán tenía una unidad estructural, la cual probablemente era una esfera hueca de alrededor de 55 Å de diámetro. La presencia de objetos similares descritos bidimensionalmente, como anillos, se observó en mezcla con imogolita en películas gelíferas de depósitos de pomez alterados (Yoshinaga¹⁷³, Wada y Yoshinaga¹⁵⁶, Henmi y Wada⁷⁶).

Henmi y Wada⁷⁶ efectuaron un trabajo muy detallado sobre estructura del alofán, confirmando y ampliando considerablemente las deducciones de Kitagawa. Estos autores mostraron que la estructura fina de las partículas alofánicas consiste en partículas en forma de anillo con diámetro externo de 35-50 Å, a menudo deformadas y agregadas, sugiriendo que, en tres dimensiones, podrían ser poliedros o esferas huecas. Una inspección cuidadosa muestra una estructura aún más fina dentro de la pared de las partículas en forma de anillo. Como lo indican estos autores, aumentos microscópicos de 100 000 o 50 000x no permiten asegurar que constituya la estructura verdadera sin embargo, puesto que se observa partículas en forma de anillo en todas las arcillas examinadas, pese a las diferencias litológicas, de edad y origen de las pomez y cenizas parentales es lógico creer que estas partículas finas representan unidades de estructura del alofán. El grosor de la pared de las partículas es de alrededor de 10 Å, o menos. Henmi y Wada⁷⁶ destacan el hecho de que, en tanto el alofán y los compuestos similares al alofán ("allophane-like" compounds) difieren substancialmente en sus características de disolución, no lo hacen en cuanto a su morfología; químicamente varían en sus relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que fluctúa entre 0.4 y 2.0. Las fotografías de alta resolución indican la formación de esférulos de alofán a partir de fibras de vidrio, lo que significa, probablemente, que el alofán hereda su aluminio tetraédrico a partir de los vidrios volcánicos. Es un hecho, sin embargo, que estas fotografías electrónicas de alta resolución no permiten obtener información directa de la estructura de los esférulos de alofán; a mayores aumentos el material se hace inestable frente al haz de electrones. La otra limitante lo constituye la dificul-

tad de conocer exactamente el contenido de hidroxilos, información que es vital para deducir la distribución atómica del alofán. Sin embargo, las informaciones obtenidas permiten hacer algunas aproximaciones estructurales.

Henmi y Wada⁷⁶ consideran que es posible reconciliar una estructura laminar con semejanza a la caolinita, sugerida por Udagawa et al¹⁴⁷, Brindley y Fancher³¹ y Okada et al¹¹⁶ con la morfología observada por microscopía electrónica. La suposición de que el alofán está constituido por superposición de tres planos estructurales como en la caolinita, esto es planos de oxígenos, oxígenos-hidroxilos y planos de hidroxilos, es concordante con el grosor estimado de la pared de los esférulos (10Å). La curvatura provendría de tensiones internas debido a desajustes geométricos entre las hojas y a desbalances de crecimiento entre ellas. Entre la caolinita y el alofán persistirían, sin embargo, algunas diferencias estructurales, en el empaquetamiento de átomos de oxígenos y grupos hidroxilos de las hojas estructurales, hecho que estaría confirmado por las diferencias que, frente a la reemplazabilidad de grupos OH por OD, exhiben ambos minerales. El reemplazo de los OH en la caolinita es restringido, aún cuando el espacio de entrecapas se haya abierto mediante algún tratamiento de intercalación. El reemplazo de OH por OD en el alofán es total. Henmi y Wada⁷⁶ conciben que los esférulos de alofán puedan tener aperturas a través de las cuales pueda admitirse la libre entrada de moléculas de agua.

A partir de la concepción de la partícula unitaria de alofán como una esfera hueca, Kitagawa⁹⁸ sugiere que, en los microagregados, las esferas se disponen en empaquetamiento compacto. En su modelo micromorfológico de los microagregados considera que alrededor de la partícula se dispone una monocapa de agua adsorbida, así como algo de agua en los espacios entre las partículas, bajo condición seca al aire a la temperatura ambiente. Experimentos de molienda y calentamiento indican que las partículas unitarias colapsan y aglomeran, como lo muestran los esquemas de la Fig. 187, aunque los alofanos molidos y calentados tienen una superficie específica más pequeña que las muestras sin tratamiento.

De acuerdo a los resultados del análisis químico elemental, y admitiendo para el alofán una estructura semejante a la caolinita, Henmi y Wada⁷⁶ intentaron distribuir los átomos de Si y Al^{IV} en el espacio tetraédrico, entre planos de oxígeno y oxígeno-hidroxilo, y los átomos de Al^{VI} en el espacio octaédrico entre planos de oxígeno-hidroxilo. Para ello fijan arbitrariamente en 4.0 la suma de los átomos de Si y Al^{IV} o Al^{VI}. Sus resultados indican que, como se muestra en el Cuadro 71, la característica más sobresaliente del alofán sería la presencia de una elevada proporción de átomos de Al^{IV} en el espacio tetraédrico, independientemente de la relación SiO₂/Al₂O₃ y la presencia o ausencia de posiciones vacantes. Resulta evidente, que como

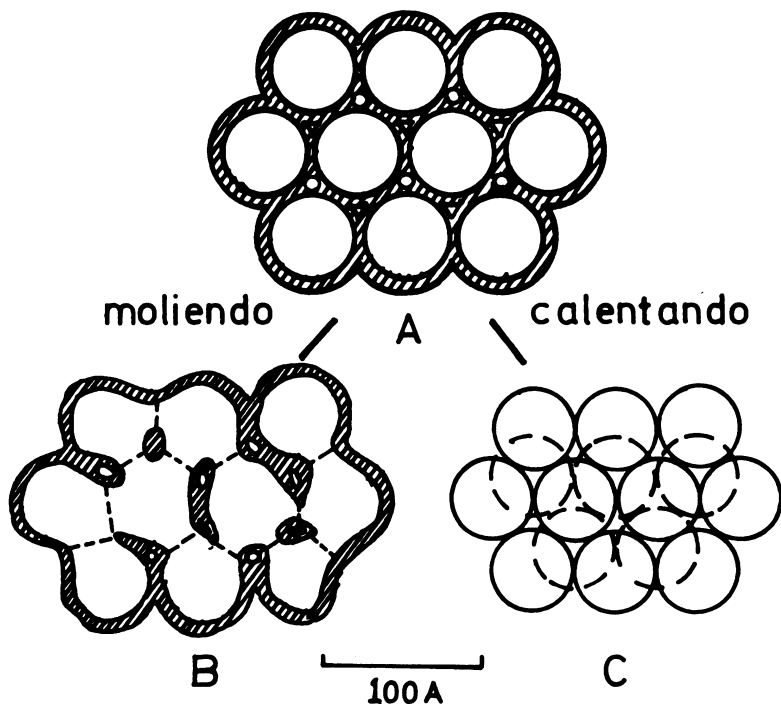


Fig. 187. Modelo micromorfológico de microagregados de alofán. En (A): sin tratamiento; (B): molido; (C): calentado. El espacio sombreado indica la capa de agua. (Según Kitagawa⁹⁸).

lo señalan estos autores, la presencia de átomos de Al^{IV} en la estructura alofánica determina un exceso de carga negativa, la que, potencialmente, puede llegar a ser muy elevada en algunos alofanes (ver Cuadro 71). Este hecho, sin embargo, contrasta con los valores CIC que se obtienen cuando las muestras son lavadas con una solución a pH 5, ya que éstos no exceden de 50 meq/100 g, lo cual corrobora una discrepancia aguda. La verdad es que este aspecto se trató tangencialmente. Los experimentos de Cloos et al³⁷ también revelaron que los valores CIC de los aluminosilicatos sintéticos a pH 7.0 eran más bajos que la carga negativa potencial deducida a partir del contenido de Al^{IV} . Interpretaban esa diferencia suponiendo que la carga negativa del núcleo central en su modelo alofánico podía ser parcialmente balanceada por una forma compleja de cationes de hidróxido de Al. Sin embargo, los valores calculados por Henmi y Wada⁷⁶, como se ven en el Cuadro 71, para los contenidos relativos de Si,

Al^{IV} y Al^{VI} del alofán sugieren que la formación de cationes de polímeros de hidróxido de Al podría estar limitada por el contenido de Al^{VI} , particularmente en alofán con bajo contenido de aluminio. Henmi y Wada consideran más razonable otro mecanismo de compensación de la carga negativa determinada por el Al^{IV} : la adsorción de protones dentro de la estructura. Sería una compensación interna. Según estos autores, en la estructura de tres planos descrita anteriormente para el alofán el oxígeno apical de un tetraedro conteniendo un átomo de Al^{IV} podría substituirse por un grupo OH o podría coordinarse a un átomo de Al^{VI} en el espacio octaédrico más cercano. El protón podría ser absorbido por tal grupo OH apical u oxígeno. El fácil acceso de los protones a estos grupos en solución acuosa fue comprobado por la facilidad con que se verifica el completo reemplazo de grupos OH por grupos OD en el alofán (Wada¹⁵¹, Russell et al¹²⁶). La disociación de protones desde tales posiciones estaría restringido por interacción con la carga negativa, pero se incrementaría con el aumento de pH.

CUADRO No. 71. El número de átomos de Si y Al distribuidos en una estructura de capa tipo caolín y el valor de la CIC potencial calculada para la imogolita y alofán (según Henmi y Wada⁷⁶).

Muestra	Espacio tetraédrico		Espacio octaédrico Al	CIC potencial (meq/100 g)*
	Si	Al		
Ki-G	1.92	0.00	4.00	0
905	2.14	0.71	4.00	150
1041	2.48	0.82	4.00	163
Ki-P	2.82	1.18	3.55	225
Ku-P	2.24	1.58	2.38	362
PA	2.52	1.48	1.81	376
VA	2.56	1.44	1.44	393

(*) La CIC potencial se calculó usando un valor promedio para la relación molar $H_2O(+)/Al_2O_3$ de 2.5 para el alofán e imogolita (Wada y Yoshinaga¹⁵⁶), y suponiendo que una unidad de la carga negativa fue creada por todo átomo de Al. Referencias sobre las muestras: (Henmi y Wada⁷⁶).

PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL ALOFAN

a. **Intercambio de cationes.** Una propiedad físico química relevante de las arcillas alofánicas es su capacidad de intercambio de cationes (CIC) con valores y mecanismos característicos. La CIC, determinada

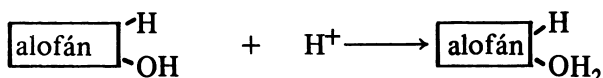
por métodos convencionales, es relativamente elevada, (~ 50 meq/100 g) con fuerte dependencia de condiciones extrínsecas e intrínsecas. La misma dificultad para obtener alófanos relativamente puros hace poco confiables muchas veces los valores CIC obtenidos; la susceptibilidad de este mineral frente a los tratamientos químicos, térmicos o mecánicos, su asociación más o menos estrecha a óxidos hidratados y materia orgánica del suelo, su estructura compleja y no bien dilucidada, son hechos que determinan que los fenómenos de intercambio del alofán constituyen una materia delicada.

En los últimos años se desarrolló un selecto conjunto de investigaciones sobre intercambio iónico del alofán e imogolita, sobre todo gracias a los esfuerzos de los investigadores japoneses (Wada y Ataka¹⁴⁹, Wada y Harada^{155,159}, Harada y Wada⁷³, Iimura^{81,82}). Estos trabajos aclararon algunos aspectos fundamentales, pese a lo cual subsisten aún muchas interrogantes.

A diferencia de algunos filosilicatos, como esmectitas y vermiculitas que tienen carga permanente (—) determinada por substitución isomórfica, los alófanos no tienen carga (—) permanente operativa. La adquisición de cargas en el alofán es fuertemente dependiente del pH ambiental y derivada de la cesión o adsorción de iones H^+ en grupos hidroxilos. Siguiendo el razonamiento de Parke y de Bruya¹¹⁹ sobre la base del mecanismo de distribución de cargas libres en una interfase sólido-solución, habría dos tipos de doble capa electrónica: 1) una reversible, presente en la superficie, y que tiene **potencial constante** y 2) otra completamente polarizable sobre la superficie, siendo su **carga constante**. Si se aplica el modelo de potencial constante, como es el caso, a alófanos y óxidos hidratados, significa que la capacidad de cambio no es constante sino variable con las condiciones ambientales. Puesto que la estructura del alofán contiene iones de Al en coordinación tetraédrica, debiera admitirse que el alofán tiene carga negativa permanente.

Como se explicó al considerar la estructura, Henmi y Wada⁷⁶ creen que esta carga (—) está balanceada internamente por adsorción de protones dentro de la estructura, específicamente por adsorción en un oxígeno apical de un tetraedro de aluminio. Protonación o desprotonación desde estos oxígenos sería fuertemente dependiente del pH.

Numerosos autores constataron el hecho experimental de que a pH ácido (< 4.5) el alofán adquiere fuerte carga positiva, mientras que a pH alcalino (> 8.5) desarrolla elevada carga negativa; por ello se habla de carga variable (Birrell y Gradwell²², Fieldes y Schofield⁶⁰, Iimura⁸⁰, Yoshinaga y Aomine¹⁷⁰). El alofán es, entonces, un coloide anfotérico, que se vuelve basoide en medio ácido, como ocurre en las estratas inferiores de los andosoles, mostrando alcalinidad de cambio, es decir, se cumple la reacción:



Watanabe¹⁶⁸ demostró estadísticamente la heterogeneidad de las partículas alofánicas en términos de las propiedades electromotrices interfaciales.

Varias teorías y modelos de alofán fueron elaboradas para explicar el mecanismo de intercambio de iones del alofán, siendo todas, en cierta manera, modificaciones más refinadas de los modelos de Mattson¹¹⁰ sobre el desarrollo de cargas eléctricas de grupos $-\text{SiOH}$ y $-\text{AlOH}$, y de Schoefield y Samson¹³² sobre el efecto del pH en grupos silanoles ($-\text{SiOH}$) e hidroxil-Al ($-\text{AlOH}$) situados en bordes de fractura de partículas de caolinita (ver Fig. 110 en Capítulo 4).

Iimura^{80,81,82,83} y Egawa⁵⁴ atribuyen la CIC del alofán a dos causas: 1) disociación de H^+ desde grupos silanoles ($-\text{Si-OH}$) siendo la disociación variable con el aumento de la saturación de bases y 2) variaciones en el estado de coordinación del Al, tetraédrico u octaédrico. El intercambio de aniones (CIA) se produciría por disociación de grupos OH^- desde silanoles y Al-OH octaédricos. Ambas, CIC y CIA, serían dependientes del pH de equilibrio y concentración de la solución.

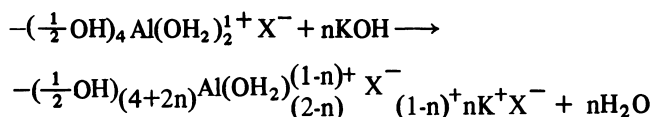
Wada y Ataka¹⁴⁹ consideran que el intercambio de iones en el alofán se origina por dos mecanismos de naturaleza y magnitud diferente. El primero es de naturaleza electrostática (atracción Coulómbica) y rige tanto para aniones como para cationes según se desarrollen cargas positivas o negativas en el alofán. Las cargas provendrían, respectivamente, de la disociación de iones H^+ desde grupos Si-OH o de la disociación de OH^- desde grupos Al-OH, entre pH 4 y pH 7. Tal mecanismo sería dependiente del pH de la solución y, en menor grado, de la concentración de electrolitos. Mientras más alto (alcalino) sea el pH de la solución, mayor cantidad de cationes y menor cantidad de aniones son adsorbidos. El **segundo** mecanismo es la **atracción no-Coulómbica de moléculas de sal** y que no es dependiente del pH, sino dependiente de la concentración de la solución. Esto puede justificar en gran parte la aparentemente alta CIC o CIA para soluciones 1.0 N. La adsorción física de moléculas salinas en el alofán puede concebirse como una penetración de moléculas de sal en los espacios intersticiales de las unidades de estructura (ver Fig. 192) en donde estas moléculas pueden adquirir una estabilidad adicional debida a fuerzas de van der Waals. Una situación semejante puede producirse por adsorción de materiales húmicos (Wada y Inoue¹⁵³).

Con base en analogías de comportamiento con una vermiculita aluminica pedogénica (vermiculita cloritizada con Mg^{++} brucítico sustituido por Al^{3+}), De Villiers y Jackson⁴⁴ elaboraron una inter-

pretación de la CIC dependiente del pH en el alofán de los suelos, incluyendo además algunas consideraciones estructurales. En la vermiculita-cloritizada, la CIC aumenta fuertemente si se le pretrata con soluciones alcalinas; además el incremento de la CIC es simultáneo al del pH. Este valor, que es reversible por tratamientos con soluciones amortiguadas o "buffer" no es completamente reversible si se trata con soluciones de electrolitos neutros no amortiguadas es decir, el mecanismo presenta histéresis. Las analogías con el valor delta del alofán son obvias (Aomine y Jackson⁴, Jackson⁹⁰).

En el modelo de alofán de De Villiers y Jackson^{44*}. (ver Fig. 188) la carga negativa proviene de la sustitución isomórfica de Si por Al en coordinación tetraédrica y alcanza un valor máximo de 25% (1 Al por cada 4 Si) tomando en cuenta las restricciones de Milliken y colaboradores¹¹² para los geles de sílico-alúmina sintéticos. Grupos N hidroxil-Al positivos es decir, grupos $[-\text{Al}(\text{OH}_2)]^{0.5+}$ situados en bordes o en unidades discontinuas de hidroxil-Al hexacoordinado, $-(\frac{1}{2}\text{OH})_4\text{Al}(\text{OH}_2)_2^{1+}$ bloquean o balancean parcialmente el exceso de cargas negativas del tetraedro de aluminio. La desprotonación de estos grupos de hidroxil-Al positivos, restituye la carga negativa del tetraedro de aluminio. Un mecanismo de esa naturaleza es el que determina la carga (CIC) histórica dependiente del pH que se produce en los suelos con abundante cantidad de óxidos-hidróxidos de aluminio, en las arcillas aluminicas y en el alofán.

La desprotonación de los grupos $-\text{Al}(\text{OH}_2)^{0.5+}$ situados en los bordes de unidades hidroxil-Al hexacoordinadas puede representarse, según de Villiers y Jackson⁴⁴ por la siguiente ecuación:



en la cual X^- representa la red del silicato substituida isomórficamente y negativamente cargada, siendo n generalmente inferior a 1. La desprotonación por KOH determina la adsorción de cationes de cambio ($n\text{K}^+$ en la ecuación, pero aplicable a $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$) los cuales balancean la carga variable CIC producida por la elevación del pH. Obsérvese que en la ecuación n iones OH de KOH pasan a sumarse a los iones OH de hidroxil-Al.

La condición para que se produzca la reacción histórica de la CIC en un electrolito coloidal (alofán, vermiculita cloritizada y otros) radica, según de Villiers y Jackson⁴⁴ en dos causas: 1) una elevada

(*) El modelo de alofán de De Villiers y Jackson es similar, pero de concepción independiente, al modelo de Cloos y colaboradores³⁷.

superficie específica con uniones hidroxil-Al ($-\text{AlOH}_2$), que da cargas positivas y 2) una asociación de la alúmina a un mineral de carga negativa neta, permanente. Por ejemplo, una clorita dioctaédrica altamente cristalina, con una superficie específica muy baja, con uniones $-\text{AlOH}_2$ entre sus capas estructurales, debe tener también un valor CIC muy bajo, histérico y dependiente del pH.

Un modelo esquemático de estos intercambiadores (clorita-Al y alofán) pueden verse en la Fig. 188.

El mecanismo propuesto por De Villiers y Jackson⁴⁴ explica razonablemente la CIC y el valor delta del alofán, fluctuante, entre 40 y 150 meq/100 g (Aomine y Jackson⁴). A la estructura del alofán con 25% de Si sustituido por Al, se le asigna una composición aproximada de $\text{NaSi}_3\text{AlO}_6(\text{OH})_4$, en la cual el Na es intercambiable y la CIC es de 335 meq/100 g como máximo.

Cloos y colaboradores³⁷ presentaron un modelo estructural esquemático para sílico-alúminas amorfas, el cual es aplicable al alofán. Suponen que los geles de sílico-alúmina están constituidos por núcleos en los cuales el tetraedro del silicio es parcialmente sustituido por aluminio y tiene una carga negativa neta (Fig. 189). La carga negativa del núcleo está compensada, al menos parcialmente, por la carga positiva de cationes monoméricos o poliméricos de hidroxialuminio $[\text{Al}(\text{OH})_2^+ \text{ ó } \text{Al}_n(\text{OH})_m^{(3n-m)}]$ que forman una envoltura alrededor del núcleo. A medida que la razón $\text{Al}:(\text{Al}+\text{Si})$ se incrementa, el número de sustituciones en el núcleo aumenta, así como también la complejidad de los cationes hidroxialuminio en la envoltura. En una razón $\text{Al}:(\text{Al}+\text{Si}) \gtrsim 0.8$ ocurre una separación que conduce a la formación de pseudo-bohemita y bayerita cristalina. Por calentamiento tanto la envoltura como las fases separadas se transforman en una estructura de espinela que contiene tetraedros de aluminio, en tanto que la estructura del núcleo permanece inalterada. El modelo de Cloos et al³⁷ puede explicar razonablemente algunas características de solubilidad, reacción con fosfatos y propiedades catalíticas de las sílico-alúminas amorfas.

Birrell y Gradwell²² y Birrell^{23,24} hicieron estudios sobre la isoterma de adsorción del alofán. Consideran que la adsorción de cationes por el alofán a partir de una solución salina se produce en forma esencialmente física, y que la cantidad adsorbida depende de la concentración de la solución y del tamaño efectivo del catión. La sorción se efectúa de acuerdo a la teoría de adsorción de capas múltiples (BET) de Brunauer, Emmett y Teller²⁹. Sin embargo, estos autores no explican la variación de los valores frente a cambios de pH. En todo caso, coincide en su esencia con el punto de vista de Wada y Ataka¹⁴⁹ respecto a la adsorción no coulombica de moléculas de sal.

Admitiendo una estructura del alofán en el cual el aluminio coordinado tetraédricamente se une al silicio a través de oxígeno, Fiel-des^{59,61} y Fiel-des y Schofield⁶⁰ elaboraron una teoría que expli-

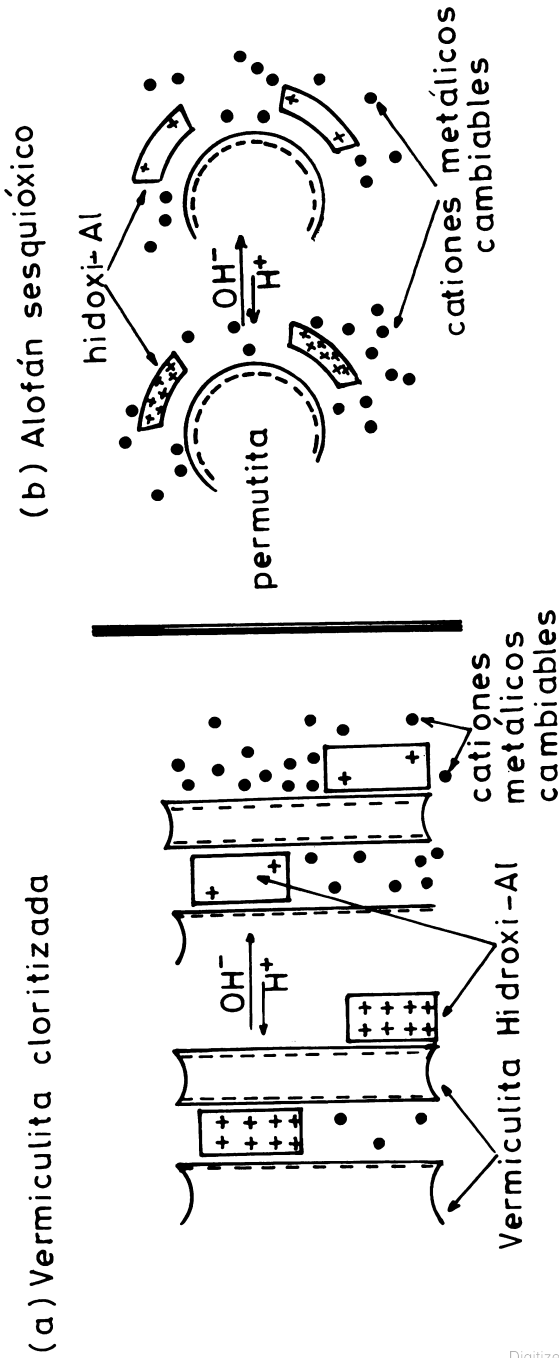


Fig. 188. Constituyentes del suelo responsables de las variaciones de la carga de cambio negativa (CIC) como función del pH: a) Vermiculita clorificada característica de suelos ácidos. b) Alofán sesquioxido (complejo de permutita más hidroxi-Al) característicos de algunos suelos ligeramente ácidos a alcalinos (según De Villiers y Jackson⁴⁴).

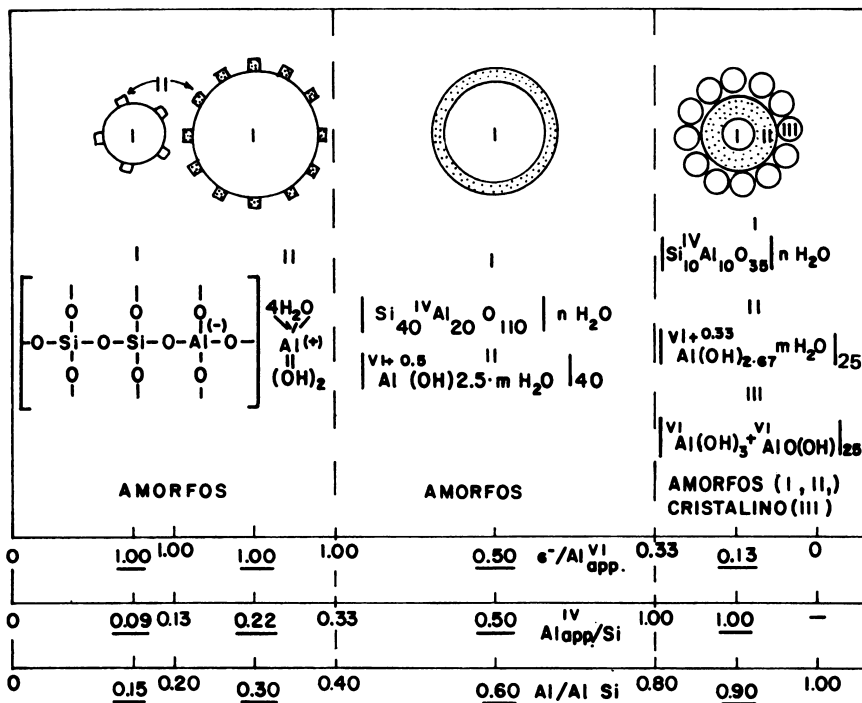


Fig. 189. Representación esquemática y fórmulas estructurales de silico-alúminas con razones Al:Al+Si variables. 1) Núcleo de silice-alúmina; 2) Envoltura de alúmina amorfa; 3) Alúminas cristalinas. Los modelos corresponden a las cifras específicas en la abscisa (Según Cloos y Colaboradores³⁷).

caba por primera vez, en forma unificada, la capacidad de intercambio de cationes y aniones y la retención de agua (ver Fig. 182). Esta teoría supone que la ruptura de uniones $(-\text{SiO}_2)_4 \equiv \text{Al}^-$ en la superficie externa del alofán (bordes de fractura)* deja expuestas posiciones $(-\text{SiO}_2)_3 \equiv \text{Al}$. En tales sitios el Al es electrostáticamente neutro

(*) Como el Al está en coordinación con 4 oxígenos, entonces hay cuatro grupos SiO alrededor de cada Al. Los grupos SiO se comparten con otros tetraedros, de manera que la unión al átomo de Al se hace a través del oxígeno libre con carga (-). Cada oxígeno se une mediante una carga negativa al Si. De este modo la carga del conjunto es: $(\text{SiO}_2)_4^- + \text{Al}^{3+} \rightarrow [(\text{SiO}_2)_4^- \text{Al}]^{0-}$. Las cargas del Al se reparten totalmente entre los tetraedros de silicio (SiO_2) que le rodean y queda el conjunto con una carga negativa.

pero tiene inestabilidad en el octete, ya que existen sólo 6 electrones en la capa externa. Tales sitios son especialmente adecuados para acomodar un átomo de oxígeno en el hueco del tetraedro incompleto (Fig. 190a).

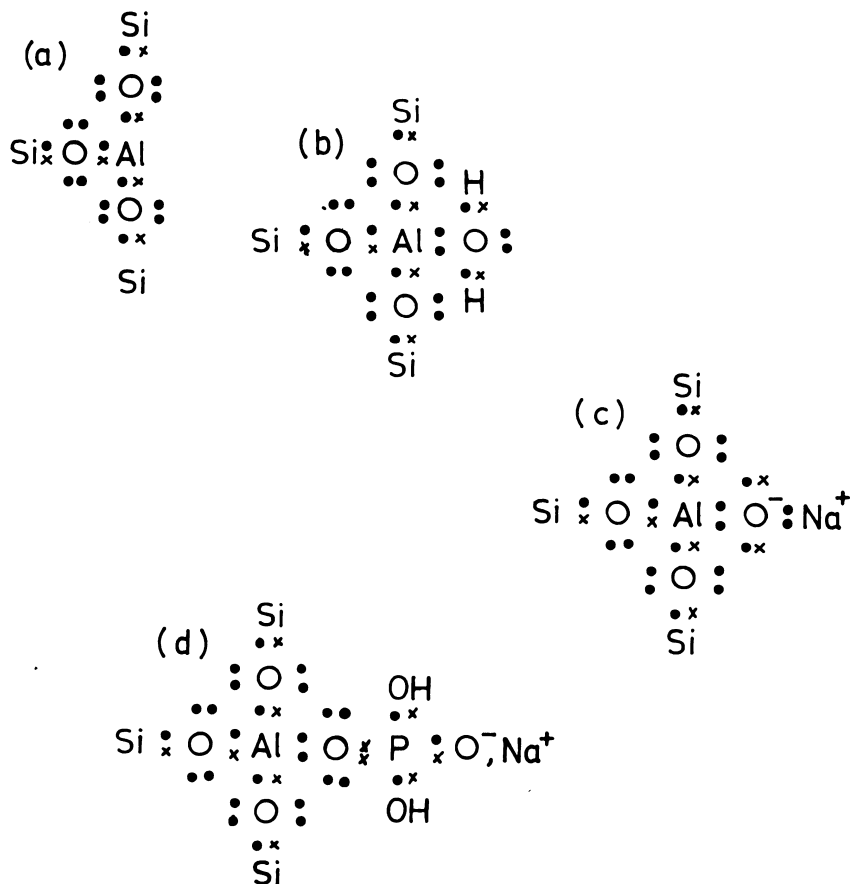


Fig. 190. Mecanismos de retención de agua, cationes y fosfato del alofán debido a la presencia de aluminio en coordinación tetraédrica. (a): Enlaces rotos en un tetraedro fracturado, (b): retención de H_2O por coordinación del oxígeno al hueco tetraédrico, (c): mecanismo de retención de cationes y (d): mecanismo de retención de fosfato y cationes (Según Fieldes^{5,9,61}).

1) **Retención de agua.** El octeto del tetraedro de Al se completa admitiendo dos electrones que proporciona el oxígeno de una molécula de agua: $(-\text{SiO})_3 \text{Al}:\text{OH}_2$. Las moléculas coordinadas al tetraedro no están retenidas con fuerza, pueden perderse y, reversiblemente, ganarse nuevamente en una atmósfera húmeda (Fig. 190b).

2) **Retención de cationes.** En medio acuoso el efecto de coordinación del Al es bajar el pK de disociación del hidrógeno de las moléculas de agua coordinadas a los tetraedros. La disociación de este ácido débil así formado proporciona un mecanismo de retención de bases, así: $(-\text{SiO})_3 \equiv \text{Al}:\text{OH}^- \text{K}^+$. El potasio retenido de este modo por el suelo alofánico es fácilmente reemplazable. (Fig. 190c).

3) **Retención de aniones.** Grupos aniónicos que contienen oxígeno pueden también coordinarse al tetraedro de Al incompleto. Aniones como fosfato, vanadato o, en general, elementos pentavalentes en coordinación tetraédrica, son fuertemente retenidos debido a que la contribución de $(+3/4)$ de valencia del aluminio y $(+5/4)$ de valencia del fósforo balancean exactamente la valencia (-2) del oxígeno, lo que proporciona gran estabilidad a la estructura: $(-\text{SiO})_3 \equiv \text{Al} \frac{3/4}{\text{O}} \frac{5/4}{\text{P}}$ (Fig. 190d). El fosfato es retenido y fijado y es difícilmente disponible a las plantas.

En las palagonitas, que son vidrios hidratados que contienen principalmente un vidrio verde llamado sideromelano, y en las cuales el Al se encuentra en coordinación tetraédrica, también se desarrolla una carga negativa variable, semejante al alofán. Lo mismo ocurre con feldspatos desordenados.

La CIC de arcillas alofánicas determinada por los métodos convencionales es variable, citándose en la literatura valores fluctuantes entre 20-100 meq/100 g aunque los valores más frecuentes se sitúan alrededor de 40-60 meq/100 g. Este carácter contrasta fuertemente con los minerales de redes cristalinas.

Iimura⁸³ encontró que alrededor de 500 a 600 meq/100 g de hidróxido de bario eran consumidos por el alofán, (reemplazo de H^+ de grupos Si-OH por Ba) sugiriendo que esta cantidad corresponde a la de los silanoles sobre la superficie de las partículas alofánicas. Iimura refiere esta cantidad de hidróxido de bario consumida como **capacidad de intercambio de cationes absoluta o acidez total**. Tal resultado está correlacionado estrechamente a los experimentos de Wada¹⁵¹ respecto al reemplazo total de los OH estructurales del alofán por OD con la conclusión de que todos los grupos OH^- son superficiales y disociables según las condiciones experimentales.

Harada y Wada⁷² estudiaron cuidadosamente los fenómenos de intercambio de cationes, aniones a valores de pH y temperaturas definidos. Según estos autores, si la liberación y adsorción de proto-

nes determina la creación de sitios de cambio de cationes y aniones respectivamente, y si las posiciones de cambio ya existentes no retienen iones diferentes del H^+ , (Al^{3+}) y OH^- , se establecen las siguientes relaciones:

$$CIC = H^+(R) + \text{bases de cambio}$$

$$CIA = H^+(U) + \text{aniones de cambio}$$

$$H^+(R)_{\text{neta}} = H^+(R) - H^+(U)$$

siendo R y U, en paréntesis, liberación y adsorción, respectivamente, y el $H^+(R)$ incluye una cantidad equivalente de Al liberado.

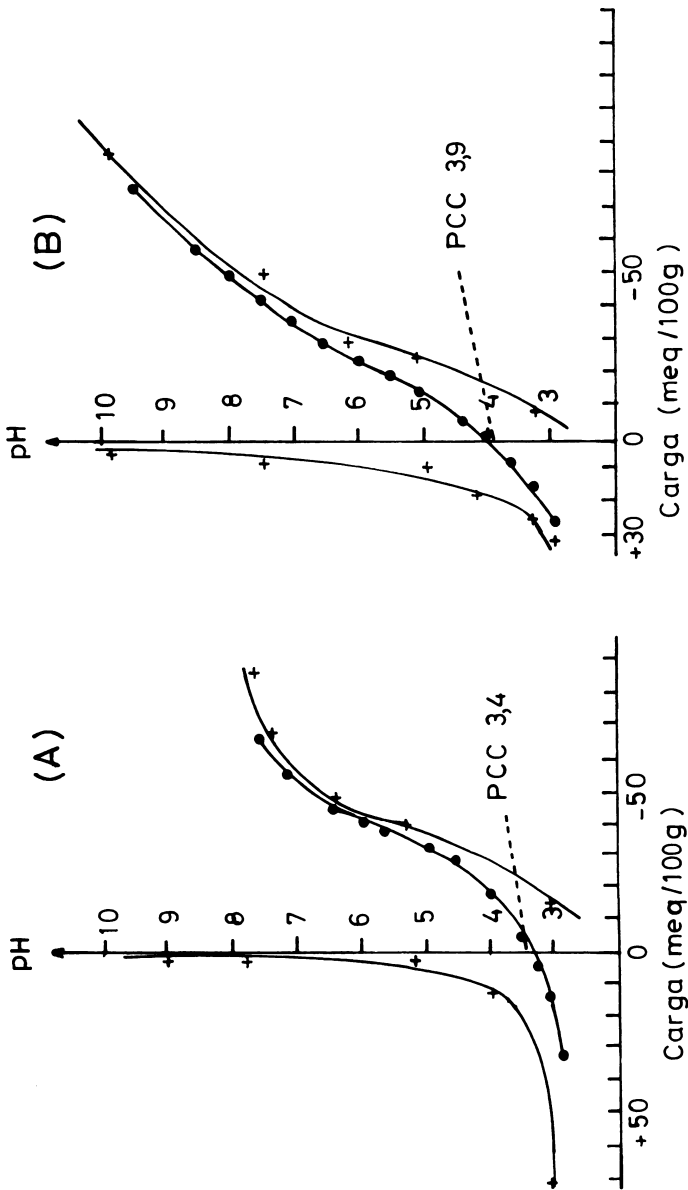
La propiedad del alofán de exhibir carga variable como función del pH fue usado con propósitos de cuantificación. Una arcilla alofánica tratada en medio ácido (pH 3.5) tiene una CIC de alrededor de 50 meq/100 g, mientras que esa misma arcilla, tratada en ambiente alcalino (pH 10.5) tiene una CIC de alrededor de 150 meq/100 g. La diferencia entre estos valores CIC es lo que Aomine y Jackson⁴ llamaron el valor CIC delta. Aunque constituye un procedimiento de evaluación cuali y cuantitativa del alofán tiene varias limitantes, ya que otras especies, como la haloisita con tamaño de partículas muy finas y, en general, cualquier mineral o complejo polimérico de hidróxido de Al, de tamaño de partículas finas, pueda dar esta reacción, si bien no tan intensa como el alofán. El procedimiento es bastante laborioso y recientemente Aomine (Com. pers.) señaló que este método no responde bien y que debe usarse con precauciones. Valores CIC delta para imogolita y alofán se muestran en el Cuadro 72.

CUADRO No. 72. Valores de CIC delta en alofán e imogolita (según Yoshinaga y Aomine¹⁷¹).

Mineral	CIC a pH 7.0 (meq/100g)	CIC a pH 3.5 (meq/100g)	CIC a pH 10.5 (meq/100g)	CIC delta (meq/100g)
Imogolita	151	49	178	129
Alofán	48	43	113	70

(En base seca)

El efecto del pH sobre las cargas positivas y negativas del alofán, incluyendo los puntos de carga cero (PCC), pueden verse en la Fig. 191 para un suelo chileno.



PCC: punto de carga cero ● : carga neta

Fig. 191. Efecto del pH sobre las cargas negativas y positivas del alofán ($< 1.2\mu$) del suelo Osorno, Typic Dystrandept derivado de cenizas andesítico-basálticas, Prov. de Osorno, Chile. En (A): Horizonte A (0-18 cm), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.1$. En (B): horizonte (B)₂₁ (47-74 cm), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.7$. Procedimiento de Wada y Harada^{1,5,5}, Schofield^{1,3,2} (Según Sepúlveda^{1,3,6}).

El desarrollo de cargas negativas y positivas lo explica Sepúlveda suponiendo que ocurre disociación de H^+ en grupos superficiales de Si-OH, Al-OH o adsorción de OH^- . El punto de carga cero* (PCC) que en la figura se usa como referencia, fue calculado a partir de la intersección de las curvas de carga eléctrica versus pH. Efectos similares a los determinados en el alofán fueron encontrados en la imogolita de suelos chilenos. En el Cuadro 73 se puede observar variaciones de la CIC y CIA y valores de densidad de carga superficial (DCS) del suelo Osorno, de Chile.

CUADRO No. 73. Valores CIC, CIA y DCS a diferentes valores de pH en la arcilla ($< 0.2\mu$) de los horizontes $A_{1,1}$ (13-25 cm) y $B_{2,1}$ (47-74 cm) del suelo Osorno, un Typic Dystrandept derivado de cenizas andesítico-basálticas, Prov. de Osorno, Chile (según G. Sepúlveda¹³⁶).

Horizonte	pH	CIC	CIA	DSC	
		(Na^+)	(Cl ⁻)	$\times 10^{-7}$	$\times 10^4$
		(meq/100g)		(meq/100g)	(esu/cm ²)
$A_{1,1}$ (13-25 cm)	3.10	8.4	15.4	0.269	0.783
	5.10	41.5	2.0	1.328	3.866
	6.15	64.0		2.047	5.959
	6.20	53.2		1.703	4.957
	8.00	86.3		2.762	8.040
	9.90	124.0	1.7	3.969	11.554
$B_{2,1}$ (47-74 cm)	3.10	8.4	28.1	0.164	0.477
	3.30	9.9	23.1	0.193	0.562
	5.00	26.0	7.8	0.506	1.473
	6.15	31.3		0.610	1.776
	7.50	53.5	4.2	1.042	3.033
	9.90	89.8	3.4	1.749	5.091

Observando la Fig. 191 se ve que sobre el PCC a un mismo valor de pH, la CIC es mucho mayor que la CIA, lo cual concuerda con las determinaciones de Wada y Harada¹⁵⁵.

La determinación de la CIC en alofán e imogolita, por métodos convencionales, no tiene mucho sentido ya que representa sólo el valor de una circunstancia experimental. Algunos autores (Birrell^{24,26}, Swindale¹⁴⁷) consideran más realista el cálculo de la CIC

(*) PCC: es el valor de pH donde la carga neta sobre la superficie es cero (Parbe y de Bruyn¹¹⁹). Equivale al punto isoelectrico (PIE).

de suelos que contienen aluminosilicatos no cristalinos, mediante la suma del H^+ de cambio, el aluminio y las bases, que aquel determinado por los métodos de lixiviación usuales. Sin embargo, Harada y Wada⁷² señalan que la suma del H de cambio, el Al y las bases no pueden igualarse a la CIC de los suelos alofánicos, precisamente por el hecho de que estos desarrollan cargas negativas o positivas de acuerdo al pH.

Los cambios en la CIC y CIA y la liberación de protones desarrollan según Harada y Wada⁷² las siguientes relaciones estequiométricas con las variaciones del pH:

$$\text{pH } 6.0 \text{ — } 7.0: H^+(R) = \frac{1}{2} Ca^{2+}(U) = \text{aumento de CIC}$$

$$H^+(R) = CH_3COO^-(R) = \text{disminución de CIA}$$

$$H^+(R)_{\text{total}} = \text{Aumento de CIC} + \text{Disminución de CIA}$$

$$\text{pH } 7.0 \text{ — } 6.0: H^+(U) = \frac{1}{2} Ca^{2+}(R) = \text{disminución de CIC}$$

$$H^+(U) = CH_3COO^-(U) = \text{incremento de CIA}$$

$$H^+(U)_{\text{total}} = \text{Disminución de CIC} + \text{Incremento de CIA}$$

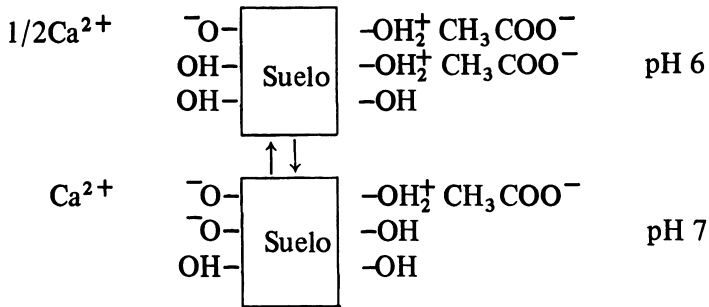
El efecto del pH sobre la CIC y CIA, medido a dos niveles de temperatura (25° y 50-55°C) fue determinado por Harada y Wada⁷² para los suelos japoneses 1041 y PA. cuyos resultados se ven en el Cuadro 74.

CUADRO No. 74. Valores de CIC, CIA y liberación neta de protones para dos muestras (1041 y PA) determinados a 25° y 50-55°C (meq/100 g, en material seco a estufa) (según Harada y Wada⁷²).

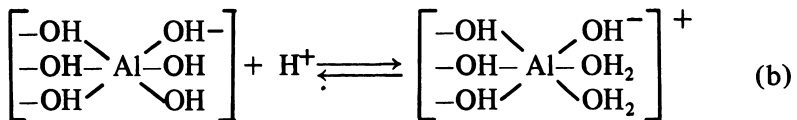
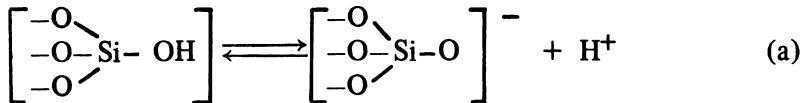
Muestra	pH	CIC	CIA	$H^+(R)_{\text{neta}}$	$H^+(R)$	$H^+(U)$	Total aniones de cambio
1041	6.0	8.1	12.0	0.1	4.4	4.3	7.7
	7.0	15.4	7.9	10.9	11.7	0.8	7.1
PA	6.0	22.5	6.4	0.7	4.9	4.2	2.2
	7.0	34.9	4.8	14.7	17.3	2.6	2.2
Determinación a 50-55°C							
1041	6.0	12.6	12.6	1.4	8.9	7.5	5.1
	7.0	22.0	7.6	16.1	18.3	2.2	5.4
PA	7.0	43.5	3.6	22.9	25.9	3.0	0.6

En la Fig. 191a Harada y Wada ilustran los cambios que se producen en las posiciones de cambio iónico en suelos alofánicos por efec-

tos de la variación del pH ambiental, de acuerdo al siguiente esquema:



Los cambios reversibles en la CIC y CIA con los cambios del pH ambiental de las soluciones pueden comprenderse simplemente como el efecto del pH sobre las reacciones de equilibrio durante las cuales se desarrollan cargas eléctricas positivas y negativas en el alofán e imogolita; es decir:



La dependencia de la CIC respecto a la especie de catión saturante puede ser interpretada parcialmente en términos del equilibrio (a).

Con referencia al efecto de la temperatura, se considera que ésta tiene escasa influencia sobre la CIC de arcillas y suelos. Es un hecho demostrado sin embargo en los Andosoles que la CIC medida en verano tiende a ser más alta que la CIC determinada en invierno, un elemento que sugiere alguna influencia de la temperatura. Si se toma en cuenta, por otra parte, que en los minerales de arcilla el desarrollo de cargas a partir de grupos OH se efectúa por disociación/asociación de protones a partir de un radical ácido débil (OH), este debe ser más o menos dependiente de la temperatura. Lo mismo ocurre con los componentes húmicos del suelo cuya CIC previene principalmente por ionización de grupos OH y COOH. Wada y Harada¹⁵⁹ estudiaron el efecto de la temperatura, comprobando que es variable y dependiente de los materiales intercambiadores. En el Cuadro 75 puede verse el efecto que la temperatura tiene sobre la CIC de varios suelos y arcillas de composición diversa.

CUADRO No. 75. Efecto de la variable temperatura sobre la CIC de suelos y arcillas de diversa composición (según Wada y Harada^{1 5 9}).

Muestra	Materiales intercambiadores principales (*)	CIC (meq/100g) determinada a:		Razón CIC (10-20°C/50-60°C)
		10-20°C	50-60°C	
904	Humus \gg A > Im	31.1	61.7	0.50
1040	Humus > A	16.6	28.1	0.59
905	A > Humus, Im	4.4	12.3	0.36
1041	A	9.2	18.5	0.50
PA	A	25.3	50.6	0.50
Caolinita no. 9	Kt	2.3	3.7	0.62
W-75	H.H.	9.8	13.1	0.75
585	M.H. > Vt	8.0	11.0	0.73
H-1	Kt, Int.	8.4	11.2	0.75
H-2	Mt > M.H.	23.3	25.9	0.90
W-116	Mt \gg It	33.3	35.7	0.93
W-76	Mt.	88.5	89.5	0.99

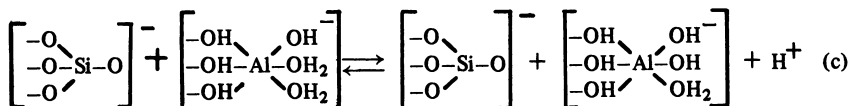
(*) Abreviaturas: A = Alofán, H.H. = haloisita hidratada, IM = Imogolita Int. = integrado 2:1-2:1:1, It = illita, Kt = kaolinita M.H. = metahaloisita, Mt = montmorilonita, Vt = vermiculita.

De la inspección del Cuadro 75 se constata que la mayor contribución a la diferencia de CIC la proporcionan los grupos ionizados OH (silanoles, y grupos fenólicos) y el grupo COOH.

Como lo sostienen Harada y Wada⁷² el incremento fuertemente reversible de la CIC con la temperatura es difícil de explicar. Primeramente se propuso como causa (Wada y Harada^{1 5 9}) una alteración estructural, según la cual algunos grupos estructurales "unidos" quedaban libres para la ionización, es decir, se tendría:

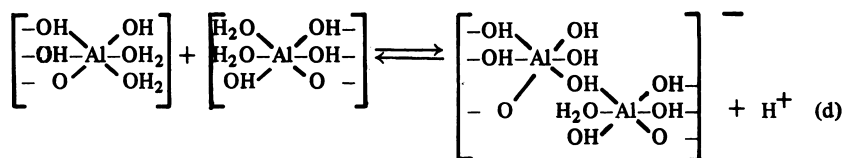
Grupos OH y COOH unidos \rightleftharpoons Grupos OH y COOH libres \rightleftharpoons Grupos OH y COOH ionizados. Como posible reacción se supuso la ruptura de enlaces de hidrógeno o, más generalmente, de uniones múltiples debidas a las atracciones de Van der Waals entre partículas o unidades estructurales. Estas reacciones pueden ser irreversibles y dependientes de la temperatura, del tiempo y de factores ambientales como pH, fuerza iónica y especies catiónicas en la solución.

Del examen de los equilibrios de disociación Harada y Wada⁷² deducen dos explicaciones posibles. La primera es que las posiciones de cambio aniónico y catiónico se encuentran en estado de mutua neutralización de sus cargas y la ruptura de sus enlaces es inducida por elevación de la temperatura, tal reacción podría verse como:



En esta reacción la desprotonación a partir de posiciones de cambio aniónico provocaría un incremento de la CIC. Es probable que, bajo condiciones restringidas, ocurren uniones entre posiciones de cambio aniónico y catiónico; por eso, la reacción no puede simplemente invertirse bajando nuevamente la temperatura. Las posiciones de cambio aniónico en equilibrio (c) pueden ser también polímeros de hidroxil-Al con cargas positivas.

La segunda explicación es la unión de dos átomos de Al terminales a través de grupos de unión OH:



Los grupos OH se designan como grupos "ol" y el proceso de formación de compuestos ol a partir de compuestos hidroxilo se llama **olación**. El proceso de olación es estimulado por el incremento de temperatura y es lentamente reversible cuando las soluciones que contienen complejos olados se enfrían (Harada y Wada⁷²).

El efecto de la concentración salina y la especie catiónica es importante en los procesos de intercambio del alofán. Wada y Harada¹⁵⁵ midieron estas propiedades, alrededor de pH 7.0, en alofán e imogolita, por un método que evita el lavaje para eliminar el exceso de sal saturante y evitando, de este modo, los efectos de hidrólisis. La acción de la concentración salina de equilibrio aparece más marcado en una arcilla que contiene alofán e imogolita, con una razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cercana a 1.0, siendo seguida por alofán, con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2.0, por la haloisita y finalmente por la montmorillonita. La disminución gradual de la CIC con el decrecimiento de la concentración salina, no se explica suficientemente. La ecuación de Gouy-Chapman que indica que la densidad de carga superficial neta es dependiente de la concentración y proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de sales, parece no cumplirse en este sistema. La Fig. 192 ilustra el efecto de la concentración y cationes sobre la CIC en suelos japoneses.

El secado previo de las muestras también provoca un incremento en el valor CIC de suelos que contienen alofán o imogolita (Harada y Wada⁷³). La CIC en una muestra secada en P_2O_5 o calentada a 105°C aumentó entre 30-50% respecto a la misma muestra no secada o calentada. Esta experiencia sugiere a los autores que la deshidratación aumentaría la carga negativa, posiblemente a través de cambios en la coordinación de átomos de aluminio superficiales. Watanabe¹⁶⁸ observó una disminución del punto isoeléctrico desde 6.8 a 4.1 por secada al aire de un alofán con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.11. Tam-

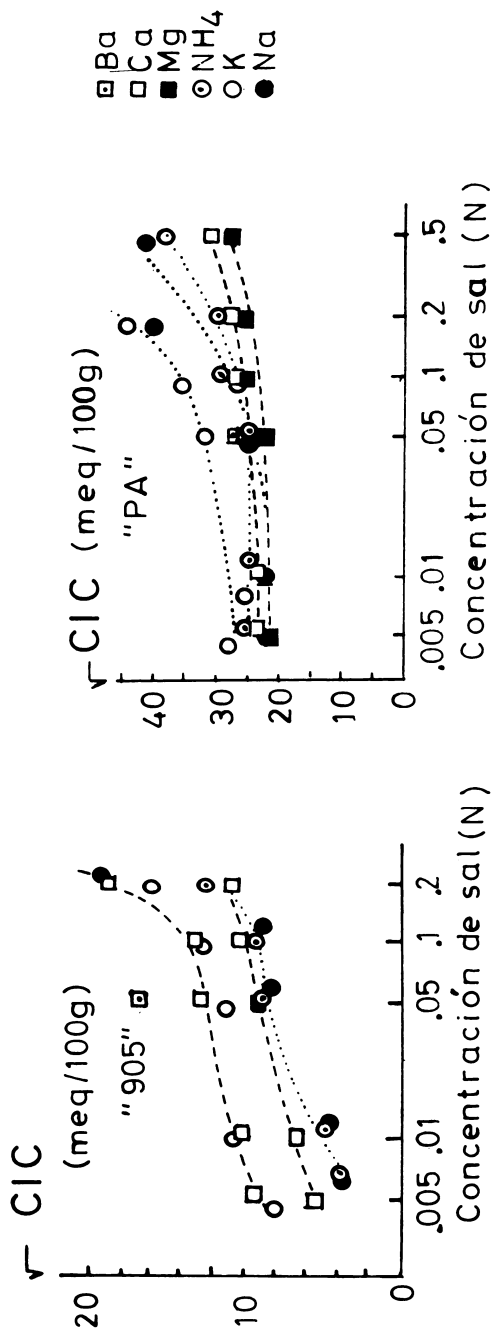


Fig. 192. Efectos de la concentración de sal y especies catiónicas sobre la CIC de una muestra de suelo (905) que contiene imogolita y alofán ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$) y sobre una muestra de pomez alterada (PA) que contiene alofán ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$). La muestra 905 corresponde al horizonte BC, de unsuelo derivado de cenizas andesíticas, Uemura, Kumamoto; la muestra PA corresponde a la estrata XVI, derivada de pomez, Choyo, Kumamoto, ambas de Japón. (Según Wada y Harada¹⁵⁵).

bién Sadzawka et al¹²⁷ determinaron en algunos andosoles chilenos que el pH de los suelos suspendidos en soluciones salinas disminuía en cerca de 0.5 unidades de pH o más, si la muestra se secaba previamente a 110°C.

Recientemente Galindo y Bingham⁶⁹ estudiaron el equilibrio de intercambio catiónico homovalente y heterovalente en suelos con carga variable, esencialmente alofánicos, provenientes de la zona centro-sur de Chile. Estudiaron los equilibrios de cambio catiónico incluyendo K, Na y Mg. El intercambio de K-Na y el de Ca-Mg mostró que el K y Ca se adsorbían en forma preferencial. El incremento en la densidad de carga, a través de la adsorción de fosfato, determinó una reducción en la selectividad para el K en el sistema K-Na; sin embargo, la adsorción de fosfato no tenía un efecto aparente sobre la selectividad para el Ca en el sistema Ca-Mg. En sistemas heterovalentes los suelos mostraron una adsorción preferencial de los cationes divalentes. Tal selectividad era más pronunciada a una baja concentración equivalente del catión divalente. La selectividad para el catión divalente se incrementa a medida que la densidad de carga aumenta por la adsorción de fosfato. Una tendencia similar la observó El Swaify y Swindale⁵⁵ estudiando el intercambio Na-Ca en un Vitrandept de Hawaii.

Schalscha y colaboradores¹³⁰ estudiaron la adsorción de boro en suelos derivados de cenizas volcánicas de Chile, con elevado contenido de componentes no cristalinos, especialmente alofán. Determinaron que el tiempo de equilibrio, usando una solución de boro 0.005M, era de alrededor de 24 horas, pero que el 60% del boro se adsorbía en muy corto tiempo. Consideran que la adsorción de boro bajo condiciones ácidas parece ser resultado de la adsorción molecular de $B(OH)_3$, mientras que en el rango alcalino parece adsorberse como $B(OH)_4^-$ en posiciones activas ya sea por alcalinización o disociación de protones a partir del ácido bórico.

Los experimentos de competencia, llevados a cabo por Schalscha y colaboradores¹³⁰, muestran que había, posiblemente, un efecto debido a la presencia de K_2SO_4 , pero muy poco o ningún efecto se notaba cuando la adsorción de boro se estudiaba en presencia de KH_2PO_4 . Los suelos adsorben elevadas cantidades de boro, con máximos alrededor de pH 9-10 (7 meq/100 g a pH 9-10 para suelos Osorno y Santa Bárbara y 4 meq/100 g para el suelo Arrayán). Bajo las mismas condiciones, la adsorción de B es considerablemente inferior a la de P o Mo. Las altas cantidades de boro adsorbido por estos suelos se debe, según estos autores, a la afinidad del B por los aluminosilicatos amorfos, un hecho que se demostró por la correlación positiva entre la adsorción de boro y el contenido de amorfos determinado por el método de Hashimoto y Jackson⁷⁴.

b. Intercambio de aniones

El intercambio de aniones es un fenómeno de importancia en los sistemas amorfos de óxidos hidratados de Al y Fe y alofán de suelos. Se observó experimentalmente que en tales sistemas y en particular en el alofán, se produce una elevada y característica fijación de aniones como fosfato y fluoruro (Wada¹⁵⁰, Egawa y colaboradores⁵⁰, Birrell²³, Perrott y colaboradores¹²¹).

Conviene diferenciar los conceptos de intercambio de aniones y fijación de aniones, que no son términos sinónimos. **Intercambio de aniones** es la suma total de aniones que un suelo puede adsorber y se expresa en miliequivalentes por 100 g de suelo. Un anión adsorbido puede ser cambiado por otro anión. **Por fijación de aniones** se entiende él o los procesos que ocurren en un suelo, o arcilla, por el cual algunos elementos químicos esenciales para el desarrollo de las plantas se convierten desde una forma soluble o intercambiable a otra mucho menos soluble o no cambiante. Por ejemplo, la fijación del fosfato. Términos como fijación, bloqueo e intercambio irreversible, pueden considerarse equivalentes. La adsorción de aniones en los suelos puede producirse por tres mecanismos principales: 1) **adsorción específica**, por acomodación del anión como ligando en la envoltura de coordinación de átomos de Al o Fe, 2) **adsorción no específica** por interacción con grupos Al-OH₂ o Fe-OH₂ con carga positiva -OH₂^{0.5+} y 3) **transformación** de los aluminosilicatos producida por la adsorción específica de aniones.

Aniones como el orto, piro, tripolifosfatos, fluoruro, silicato y molibdato son específicamente adsorbidos por aluminosilicatos no cristalinos. La unión del anión a través de oxígeno a aluminio coordinado tetraédricamente, fue explicada anteriormente al considerar las teorías de Fieldes y Schofield⁶⁰. La forma de retención era: $(-\text{SiO})_3 \equiv \text{Al-O-P}$.

La adsorción no específica es de naturaleza electrostática o coulombica, y se incrementa a medida que desciende el valor del pH.

En las arcillas alofánicas e imogolíticas se produce adsorción específica y no específica de aniones. Los mecanismos están íntimamente ligados a los fenómenos de protonación-desprotonación que como función del pH se producen en los grupos OH de la red de alofán o imogolita.

La adsorción irreversible de elevadas cantidades de fosfato puede llegar a producir una transformación de la estructura alofánica y originar una nueva fase insoluble que contiene aluminio como constituyente principal (Saunders¹²⁹, Wada¹⁵²). A valores de pH más bajos que 4.0 el alofán reacciona con los fosfatos alcalinos para formar las llamadas taranakitas (Wada¹⁵⁰), las cuales pueden formarse con gran rapidez en las condiciones del suelo (alrededor de 3 semanas). Tal sería el mecanismo 3) de transformación.

Jackson^{87,88} estima que polímeros de hidróxido de Al u óxidos hidratados de Al o Fe o partículas de alofán pueden, a través de enlaces rotos en bordes de fractura, adsorber o reaccionar directamente con aniones a través de cargas positivas de tipo $(-\text{OH}_2)^{0.5+}$. Simultáneamente, cationes podrían adsorberse directamente en los extremos negativos de las partículas.

Los andosoles pueden fijar elevadas cantidades de fosfato, lo cual desde el punto de vista agrícola es fundamental.

Los valores de la CIA, medidos como adsorción de fosfatos, pueden variar en suelos altamente alofánicos entre 1500 a 4000 mg/100 g de P_2O_5 , como se determinó en numerosos análisis. Los andosoles chilenos dieron valores alrededor de 3500 mg/100 g (Birrell Com. Pers. Urbina¹⁴⁸).

El reemplazo de grupos OH por F^- fue estudiado por varios autores (Wada¹⁵⁰, Egawa y colaboradores⁵⁰, Birrell²³, Brydon y Day³⁴, Espinoza⁵⁶, Fieldes y Perrott et al^{121,122}). Se demostró que la acción del fluoruro en materiales pobremente organizados libera altas cantidades de OH^- en solución. Una suspensión débil de un andosol tratado con una solución 1M de NaF, por ejemplo, alcanza pH 10 a 11 en algunos minutos. Esta reacción se aprovechó para diseñar un método simple capaz de detectar cantidades sobre 5% de alofán, empleando el color que se desarrolla usando un papel filtro embebido en solución alcohólica de fenolftaleína o midiendo potenciométricamente la elevación del pH en una suspensión (Fieldes y Perrott⁶³). El fluoruro reacciona también lentamente, pero en forma similar, con arcillas cristalinas (Romo y Roy¹²⁴) y, cuando se usan concentraciones molares, se extrae en solución una cantidad de Al proporcional a la cantidad de OH^- (Huang y Jackson^{78,79}). Un resultado de esta naturaleza indica que, bajo esas condiciones, se está efectuando algo más que un simple intercambio de OH^- por F^- y que es muy probable que se esté formando el ión complejo AlF_6^{3-} . Tratamientos del suelo con solución fría de carbonatos provocan una considerable reducción de la reactividad del fluoruro. Un tratamiento alcalino más drástico no lo reduce más.

En cualquier caso se trata de una reacción que posibilita una buena diferencia entre materiales pobremente y bien ordenados. Brydon y Day³⁴ usaron el método de Fieldes y Perrott para distinguir, en el campo, el horizonte B de los podzoles, o sea evidenciar materiales que contienen $\text{Al}(\text{OH})_n$ activos. Bracewell, Campbell y Mitchell²⁸ estudiaron detenidamente esta reacción y desarrollaron un procedimiento perfeccionado que es útil conocerlo por su sencillez y utilidad diagnóstica y consiste en tomar 25 mg de muestra, agregarle al tiempo cero 50 ml de solución 0.1M de NaF la cual se mantiene a $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ y se agita vigorosamente. El OH^- liberado se controla por titulación continua con HCl manteniendo el pH constante a un valor de 6.8, mediante un microelectrodo de vidrio. Con esto se evitan

dificultades debidas a la dependencia del pH del grado de reacción y a la acción tampón del material sobre pH 7. La concentración del titulador es tal que no es necesario agregar más que 0.5 ml de HCl.

Como Bracewell y colaboradores lo reconocen, la cinética de la liberación de OH^- no es simple de explicar pero el método funciona bien. Una prueba de ello puede verse en la Fig. 193, en la que se observa la cantidad de OH^- liberada en un tiempo determinado en algunos minerales naturales y geles sintéticos de sílice-alúmina (los valores de los geles deben multiplicarse por 4).

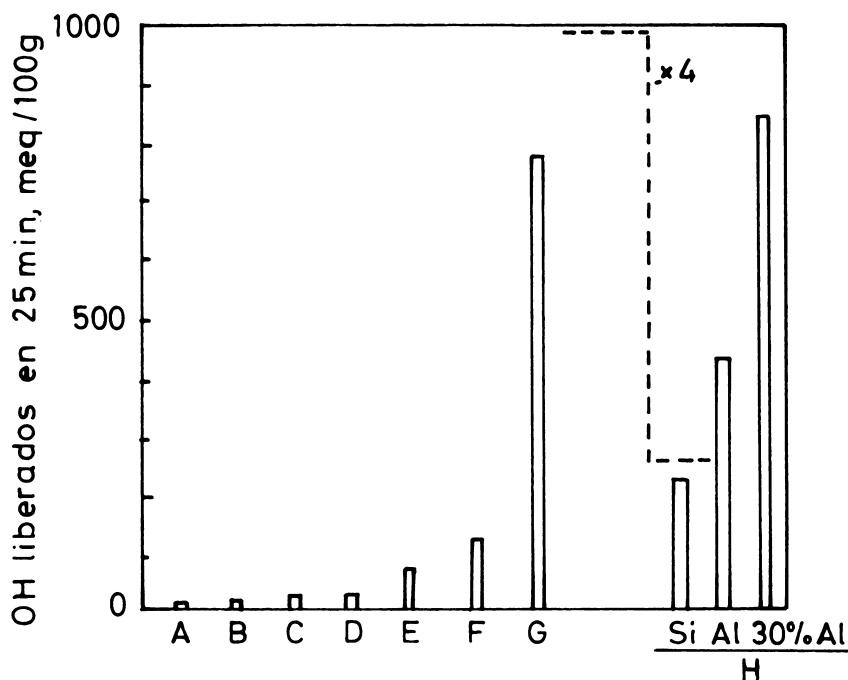


Fig. 193. Reacción del ión fluoruro con diversos minerales. A: caolinita; B: gibbsita; C: illita; D: bentonita Wyoming; E: biotita; F: haloisita; G: mineral alofánico de Barcelona; H: geles de alúmina-sílice (Según Bracewell et al²⁸).

La reactividad del ión fluoruro en fracciones de arcilla de suelos de cenizas volcánicas de Nueva Zelanda puede verse en la Fig. 194. De los suelos elegidos, con apreciables diferencias de edad entre ellos, Kaharoa es el más joven y Tirau el más antiguo, el cual incluye además cierta cantidad de caolín; Taupo es intermediario. El grado de liberación de OH^- en los primeros tres minutos es similar, pero

luego se diferencia: la arcilla Tirau muestra una reactividad más baja que Taupo y esta que Kaharoa. Este comportamiento concuerda con el criterio de Fieldes^{5,7}, en cuanto a que las arcillas evolucionan desde especies amorfas, incluyendo formas elementales con fases discretas de sílice y alúmina, hacia especies de mayor reactividad que contienen principalmente uniones Si-O-Al, las que evolucionan finalmente hacia filosilicatos caoliníticos.

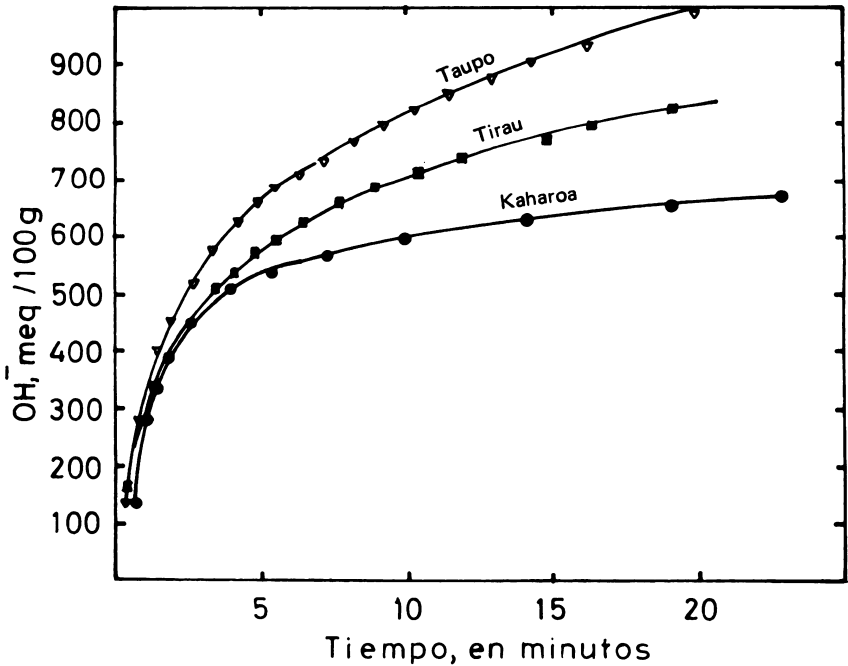


Fig. 194. Reactividad de las arcillas ($< 1.4\mu$) de suelos derivados de cenizas volcánicas de Nueva Zelanda, frente al ion fluoruro. (Según Bracewell et al^{2,8}).

Recientemente Perrott et al^{1,2,1} calculó los valores de liberación de OH^- en diversos materiales cristalinos y no cristalinos y geles que pueden encontrarse en suelos, demostrando que, en las condiciones experimentales usadas, la contribución de los minerales cristalinos comparada con los minerales no cristalinos es muy baja. La posición de la haloisita, en estos valores, permanece dubitativa (Ver Cuadro 76).

▶ CUADRO No. 76. Cantidad de hidroxilos liberados a partir de minerales cristalinos y materiales pobremente ordenados (Según Perrott et al^{1 2 1}).

Material	Origen	OH ⁻ liberado en 25 minutos (mmol/100g)
Montmorilonita	Wyoming, USA	22
Illita	Fithian, Illinois, USA	17
Clorita	Wanibuchi mine, Japón	16
Caolinita	Cornwall, Reino Unido	12
Haloisita	Wagon Wheel, Colorado, USA	25
Haloisita	Eureka, Utah, USA	112
Imogolita	Uemura, Kumamoto, Japón	1208
Alofán	Taupo, Nueva Zelandia	1075
Alofán	Kodonbaru, Japón	1900
Cuarzo	Brasil	1
Boehmita	Hungría	20
Gibbsita	Guayana	51
Goethita	Pribram, Bohemia, Checoslovaquia	9
Hematita	Desconocido	14
Gel de alúmina	Sintético	2112
Gel de sílice	Sintético	1756
Gel de óxido férrico	Sintético	547

Fieldes y Furkert^{6 2} mostraron que la molienda prolongada de albita conduce a un producto que tiene propiedades similares a las del alofán, de acuerdo a sus características de difracción de rayos X, absorción IR y análisis térmico. Es evidente que cualquier material que tenga grupos OH, suficientemente molido debe dejar expuestos a tales grupos, los que podrían reaccionar con el fluoruro e intercambiarlo. Perrott et al^{1 2 1} consideran que la reacción de una solución de fluoruro de sodio con suelos y minerales, a pH constante, constituye un elemento útil para clasificación de suelos, especialmente en aquellos que contienen grandes cantidades de material inorgánico pobremente ordenado. El método por ellos propuesto implica la reacción del suelo o arcilla a 25°C con NaF 0.85 M a pH 6.8 y la evaluación de la cantidad de OH⁻ liberada en 25 minutos.

En Chile, país con una enorme extensión de suelos derivados de cenizas volcánicas, los fosfatos tienen mucha importancia. Hay deficiencia de fosfato disponible y fuerte respuesta a la adición de fertilizantes fosforados al suelo, y por ello los fenómenos de retención de

fosfatos son motivo de preocupación desde hace muchos años. Recientemente Bezama²⁰ concluyó una investigación sobre la retención de fosfato en suelos del valle central de Chile, comparando suelos derivados de diversos materiales parentales: aluviales, graníticos, de cenizas volcánicas, etc. Estos últimos, que incluyen suelos modernos (“Trumaos”) y antiguos (“Rojos arcillosos”), muestran claramente cómo a medida que en la arcilla aumentan los minerales cristalinos, la retención de fosfato disminuye. En el Cuadro 77 se muestran los resultados experimentales en dos suelos de cenizas modernas y uno antiguo, incluyendo datos sobre el contenido de carbono orgánico y pH.

CUADRO No. 77. Retención de fosfato en dos suelos de cenizas volcánicas chilenas* (según N. Bezama²⁰).

Suelo	Prof. en cm	pH KCl	C orgánico (%)	Retención de P (mM/kg)	Retención P ₂ O ₅ (mg/100g)
Bramadero (Hydric Dystrandept)	0-24	5.30	6.86	217	1538.9
	24-43	5.35	6.68	299	2120.8
	43-60	5.35	5.14	295	2092.4
	60-70	5.35	3.68	313	2220.1
	70-100	5.40	2.69	295	2092.4
	100-120	5.50	1.61	286	2028.6
Puyehue (Hydric Dystrandept)	0-20	4.80	11.44	362	2567.7
	20-46	4.95	8.10	342	2425.8
	46-75	5.20	6.97	363	2574.8
	75-95	5.20	6.35	352	2496.7
	95-120	5.55	5.78	466	3305.3
	120-140	5.75	5.43	468	3319.5
Collipulli (Typic Palehumult)	0-17	4.40	3.24	190	1347.7
	17-27	4.15	2.61	192	1361.8
	27-55	4.20	1.66	195	1383.1
	55-90	4.80	0.80	199	1411.5

(*) Suelo Bramadero contiene arcillas alofánicas. El suelo Puyehue contiene arcillas alofánicas e imogelíticas y el suelo Collipulli arcillas de metahalosita y-caolinita mal cristalizada, además contiene alofán en los primeros horizontes por contaminación con cenizas modernas.

Existen pocos trabajos dedicados a la adsorción del anión nitrato (NO_3^-) en suelos derivados de cenizas volcánicas con elevado contenido de alofán. Schalscha y colaboradores¹³¹ estudiaron la adsorción de nitrato en cinco suelos volcánicos, determinándolo como la diferencia entre el NO_3^- agregado y el que permanece en la solución. Los estudios de tiempos de equilibrio demuestran que en estos suelos la concentración de nitrato en la solución sobrenadante se hace cons-

tante después de 16 horas, un hecho que indica que el proceso de adsorción es lento. A bajas concentraciones de NO_3^- (sobre $3 \times 10^{-2} \text{M}$), se observó una exclusión de aniones o adsorción negativa de NO_3^- , pero a concentraciones elevadas se encontró adsorción positiva. En el Cuadro 78 se muestra la cantidad de nitrato adsorbido por el suelo a partir de una solución de equilibrio de KNO_3 0.05M, el que varía entre 1.2 a 7.5 meq/100 g de suelo. En el Cuadro 79 se observa el efecto del pH sobre la adsorción de nitrato. La adsorción aumenta con la disminución en el pH de la solución de equilibrio, con excepción del suelo Santa Bárbara, y los valores son más altos para los subsuelos que para las muestras de la superficie. Schalscha et al¹³¹ admiten tal comportamiento considerando que los materiales amorfos se incrementan con la profundidad en tanto la materia orgánica disminuye y, consecuentemente, los efectos de protonación se intensifican. Los autores concluyen que los suelos derivados de cenizas volcánicas chilenas, llamados localmente Trumaos, difieren de otros Andepts en cuanto al tiempo de equilibrio requerido para obtener la condición de equilibrio, pero no en la magnitud de la adsorción misma.

CUADRO No. 78. Adsorción de nitrato a partir de una solución de KNO_3 0.05M al pH del suelo (según Schalscha y colaboradores¹³¹).

Suelo	Horizonte	pH	Adsorción de nitrato meq/100 g
Arrayán (A)	B	6.1	2.0
Collipulli (K,MH,A)	B	5.3	5.5
	C	5.5	1.2
Frutillar (A)	A	5.3	2.5
	B	5.9	4.1
Puerto Octay (A)	A	5.8	3.4
	B	6.0	7.5
Santa Bárbara (A,MH)	A	6.1	3.2
	B	6.0	2.0
	C	5.6	4.1

Nota: Suelo Arrayán: Oxic Dystrandept; Collipulli: Typic Palehumult; Frutillar: Placaquods; P. Octay: Hydric Dystrandept; Santa Bárbara: Entic Dystrandept. Entre paréntesis, el mineral dominante de la arcilla: A = alofán, MH = metahalosita, K = caolinita.

CUADRO No. 79. Efecto del pH de la suspensión de suelo sobre la adsorción de NO_3^- a partir de una solución de KNO_3 0.05M para varios suelos volcánicos chilenos (Según Schalscha y colaboradores¹³¹).

Suelo	Horizonte	pH				
		4	5	6	7	8
		meq/100g				
Arrayán (A)	A	2.2	2.8	1.4	0.1	0.1
	B	2.8	2.8	2.0	1.4	1.4
Puerto Octay (A)	A	7.1	6.2	3.5	4.3	2.5
	B	13.4	11.6	7.7	7.7	5.5
Santa Bárbara (A,MH)	A	6.6	4.1	3.3	1.6	1.5
	B	3.5	2.1	2.0	1.4	1.3
	C	9.5	7.7	4.6	3.1	2.0

Algunos estudios hechos sobre la adsorción de molibdato (Theng¹⁴⁶) revelan que este es adsorbido y retenido fuertemente por suelos que contienen alofán si se le compara con suelos de arcillas constituidas por minerales cristalinos (caolín-illita). La retención de molibdato muestra un máximo alrededor de pH 4.0 sobre el cual rápidamente declina. Tal comportamiento lo interpreta Theng en términos de la adsorción específica de molibdato. Las isoterms conforman, en general, la ecuación de tipo Langmuir, aunque entre la isoterma del caolín-illita y aquella del alofán hay diferencias. Cuando los suelos alofánicos se someten a la acción del ditionito-citrato o se saturan con anión fosfato, los máximos de adsorción de molibdato a pH 4.0 experimentan una fuerte reducción, que va desde 9600 $\mu\text{g Mo/g}$, en la muestra original, a 5900, con ditionito-citrato o polifosfato, en el suelo Taupo o de 5800 $\mu\text{g Mo/g}$ en el suelo original, a 4200 con ditionito-citrato y 2700 con polifosfato en el suelo Egmont. Tal comportamiento revela que los óxidos hidratados amorfos de Fe y Al extraídos por el ditionito-citrato están implicados en la adsorción de molibdato y que los polifosfatos compiten con el molibdato para los mismos sitios de adsorción.

c. Comentario sobre los procesos de cambio iónico del alofán

De los conceptos dados sobre los fenómenos de intercambio de cationes y aniones del alofán es evidente que existe una fuerte dependencia tanto de la CIC como de la CIA respecto al pH de la solución, y su interpretación se hizo en términos del desarrollo de cargas positivas o negativas provenientes de la disociación o asociación de H^+ a grupos OH unidos al Si o Al situado en los bordes o

sitios accesibles (Wada y Ataka¹⁴⁹; Aomine y Jackson⁴; Iimura^{80,81}; Birrell^{23,24}; Jackson^{87,88}; De Villiers y Jackson⁴⁴; De Villiers^{46,45}; Harada y Wada⁷³). Según Wada¹⁵², las informaciones disponibles sugieren la existencia de ciertos estados de ionización, en el alofán, que se producen en función del pH y que rigen el desarrollo de las cargas positivas o negativas en el alofán, como se ve en el Cuadro 80.

CUADRO No. 80. Estados de ionización del alofán en función del pH (según Wada¹⁵²).

pH	Estado de ionización	
< 3	$\equiv\text{Si-OH}$	$\equiv\text{Al}=(\text{OH}_2^{+0.5})_2$
7	$\equiv\text{Si-OH}$	$\equiv\text{Al}=(\text{OH}_2^{+0.5})_2$
	$\equiv\text{Si-O}^-$	$\equiv\text{Al}=(\text{OH}_{1.5})_2$
10	$\equiv\text{Si-OH}$	$\equiv\text{Al}=(\text{OH}_{1.5})_2$
	$\equiv\text{Si-O}^-$	
> 12-13	$\equiv\text{Si-O}^-$	$\equiv\text{Al}=(\text{OH}^{-0.5})_2 \rightleftharpoons$ $\equiv\text{Al}=\text{O}^-$

Wada¹⁵² calcula que los valores medidos de CIC, fluctuantes entre 80 a 250 meq/100 g de arcilla, corresponden alrededor de 20-30% de ionización de todos los grupos Si-OH a pH 10.5.

Este mismo autor considera que las informaciones actuales no son suficientes para ubicar los sitios de cambio de los aniones en los esquemas de estructura vigentes. Cree improbable que la CIA de suelos alofánicos exceda 100 meq/100 g de arcilla a menos que la estructura se destruya, hecho que sugiere que los grupos Al-OH ionizables pueden localizarse solamente al término de cada cadena unitaria de alofán así como también en posiciones octaédricas vacantes. Tal punto de vista es lógico si se considera el tamaño del anión $[\text{PO}_4]^{-3}$, y su accesibilidad en una cadena alofánica. Black²⁷ considera que en general las discrepancias que existen en las medidas de CIC pueden agruparse en tres categorías: 1) inseguridad en los métodos usados para la determinación de la CIC (los efectos de hidrólisis y retención de sales pueden ser interpretados erróneamente y determi-

nar la no estequiometría de la reacción), 2) la sorción de iones básicos (como $MgOH^+$) formados por cationes polivalentes, puede determinar un aparente incremento de la capacidad de sorción de los cationes polivalentes respecto a los monovalentes; 3) el número de posiciones de cambio varía con la naturaleza del ión, debida a la selectividad iónica.

Wada y Harada¹⁵⁵ tomando en cuenta los resultados obtenidos comparando alofán, imogolita, haloisita y montmorilonita, concluyen que para los alofanos sólo puede admitirse la tercera categoría de Black²⁷. Este autor estima necesario investigar sobre todo la estequiometría de la reacción de cambio y especialmente lo referente a transferencia simultánea de protones entre la superficie del mineral y la solución. Un estudio cinético del proceso de cambio sería útil para comprender los movimientos reales de cationes y aniones en la complicada arquitectura estructural de la superficie del alofán y la imogolita.

Visto en una perspectiva general, el intercambio de iones del suelo es un fenómeno complejo, no del todo conocido, de naturaleza principalmente electrostática, en el cual intervienen factores como la superficie específica del intercambiador, la densidad de carga, el tamaño y la carga del ión y otros. Estos fenómenos deben ser más complicados cuando participan aluminosilicatos no cristalinos o para cristalinas (alofanes, imogolita, hissingerita y otros), con mayor reactividad, como función de la superficie, labilidad y variabilidad intrínseca, integrantes de un sistema heterogéneo de componentes múltiples que incluyen miembros amorfos (óxidos hidratados amorfos de hierro y aluminio) y componentes orgánicos con los cuales las relaciones químicas, y aún estructurales, son bastante ambiguas.

La naturaleza del alofán no es clara. Sin embargo, a través de modelos de estructura, más o menos idealizados, se están proponiendo soluciones a los mecanismos de cambio y existen argumentos lógicos respecto al cómo y por qué se producen reacciones de cambio de estas sustancias tan poco organizadas, al menos para estos modelos. También es un hecho que la expresión cuantitativa del problema aún está distante. ¿Qué significación tiene un valor CIC determinado por los métodos convencionales? ¿Qué indica un valor de, por ejemplo, 40 meq/100 g en un alofán o en un suelo con alto contenido en alofán? Aparentemente representa sólo el valor de los cationes y el hidrógeno intercambiados por el suelo bajo las condiciones experimentales usadas. Si se varían estas circunstancias, el valor de la CIC cambia en la misma forma. En consecuencia, cuantitativamente el problema está indeterminado excepto para la circunstancia de pH, temperatura, catión de saturación, solución extractora, solución de lavaje y otros impuestos en la determinación. Se sabe que la carga del alofán es dependiente del pH. ¿Por qué debe estimarse, entonces, que las soluciones a pH 7.0 tienen el valor concreto? ¿Por qué no elegir

un pH 8.0 o 9.0, mejor aún el pH natural del suelo? Podría argumentarse que manteniendo constantes las condiciones experimentales, la fuente de variación sería sólo la cantidad de alofán y el valor CIC sería representativo aún dentro del empirismo asociado al método. Pero tal razonamiento falla cuando el alofán, como se ha dicho, no es una especie sino una serie, un continuum entre límites amplios de orden desorden, con propiedades de cambio variables. Luego si el valor CIC es variable, en cuanto a las circunstancias experimentales, lo es también en cuanto a la especie misma, lo cual implica una doble contradicción y que la expresión cuantitativa tenga un valor restringido.

Aún con conciencia de esa incertidumbre, debe considerarse un criterio pragmático y establecer como lícito un valor de CIC dentro de límites operativos prudentes. ¿Con qué criterios deben elegirse estos límites de prudencia?. El valor CIC delta de Aomine y Jackson⁴, por ejemplo, opera dentro de un campo de variabilidad aceptable, pero por responder tanto al alofán como a haloisitas mal cristalizadas o a los complejos poliméricos de hidroxialúmina (y probablemente a los hidroxiférricos) que frecuentemente coexisten no evita la contradicción conceptual.

d. Calor de inmersión

Aomine y Egashira¹¹ determinaron el calor de inmersión de arcillas de suelos alofánicos con el propósito de ayudar a la caracterización de las propiedades de superficie. Comparando arcillas alofánicas respecto a otras, el calor de inmersión es mayor en las alofánicas (21.6 a 33.5 cal/g) respecto a arcillas caoliníticas (6.3 a 8.1 cal/g) e intermedio en arcillas montmoriloníticas (10.3 a 21.7 cal/g). Se encontró, además, una correlación positiva entre el valor del calor y la superficie total. Por unidad de área el calor de inmersión es mayor en arcillas alofánicas que en las arcillas cristalinas, lo cual sugiere que hay mecanismos de adsorción diferentes para el agua entre ambos grupos. Existe también influencia de los cationes de cambio, pero el calor fue mucho mayor, por miliequivalente de cualquier catión para los alofanos, comparado con la montmorilonita. La relación entre el calor de inmersión y el contenido de agua inicial fue exponencial para arcillas alofánicas y montmoriloníticas. La energía de adsorción de agua para las arcillas alofánicas fue de 1.40 a 1.18 Kcal/mol, comparado con 1.05 Kcal/mol para la montmorilonita. Se considera que enlaces de hidrógeno u otras fuerzas, como las de van der Waals, unen las moléculas de agua a la superficie alofánica.

e. Superficie específica

Se sabe que el alofán, constituido por partículas muy pequeñas ($\sim 50 \text{ \AA}$), presenta una elevada superficie específica. Los valores que se conocen son variables y revelan, en la mayoría de los casos, diferencias tanto por la metodología usada en su determinación, en los tratamientos y pre tratamientos dados a las muestras o aún en las técnicas de extracción o separación del coloide. Aomine y Otsuka⁹, determinaron los siguientes valores promedios para alofanes ($< 2\mu$) extraídos de suelos japoneses: superficie total = $443 \text{ m}^2/\text{g}$; superficie externa $160 \text{ m}^2/\text{g}$; superficie interna = $283 \text{ m}^2/\text{g}$. Estos valores se determinaron por adsorción de N_2 , usando la ecuación de BET, para encontrar la superficie externa y por adsorción de EGME (etilenglicol Monometil-eter) para la superficie total. La diferencia entre ambos valores da la superficie interna. Las determinaciones de estos autores confirmaron que había una estrecha dependencia de los valores de superficie y la naturaleza del adsorbato: con líquidos polares como glicerol, EGME y agua daban para el alofán una superficie de $434\text{-}536 \text{ m}^2/\text{g}$, con moléculas de N_2 se obtenía $143\text{-}169 \text{ m}^2/\text{g}$ y con moléculas de dimensiones más grandes, como bromuro de cetilpiridilo o ortofenantrolina, se obtenían valores muy pequeños o cero. Por otra parte, Kinter y Diamond⁹⁷, mediante adsorción de monocapas de glicerol, determinaron en alofán $424 \text{ m}^2/\text{g}$, y Birrell y Gradwell²², mediante adsorción de N_2 determinaron una superficie de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, usando el método de Dyal y Hendricks⁴⁷).

Molienda y calentamiento afectan la superficie del alofán. Kitagawa⁹⁸ obtuvo como valores promedios de diversos alofanes, $598 \text{ m}^2/\text{g}$ en muestras sin tratamiento, $443 \text{ m}^2/\text{g}$ en las muestras molidas y $384 \text{ m}^2/\text{g}$ si las muestras eran previamente calentadas a 110°C .

En Chile, Sepúlveda¹³⁶ efectuó numerosas determinaciones de superficie y carga en alofanes e imogolitas, usando el método de la liofilización para secar las muestras. En alofanes ($< 0.2\mu$), mediante el método de adsorción de EGME, obtuvo valores fluctuantes entre $310\text{-}672 \text{ m}^2/\text{g}$ en tanto que los valores de superficie externa, para estos mismos suelos, determinada por adsorción de N_2 , variaba entre $115\text{-}270 \text{ m}^2/\text{g}$.

Los métodos de desecamiento usados afectan el valor de la superficie. Por ejemplo, Egashira y Aomine⁴⁹ obtuvieron en alofán valores de superficie de 747 , 915 y $1019 \text{ m}^2/\text{g}$ al secar la misma muestra en estufa a 105°C , con pentóxido de fósforo (P_2O_5) o secadas al aire respectivamente. Es probable que este último valor sea el más real.

Puesto que el alofán adsorbe, en considerable extensión, moléculas polares (glicerol, EGME, agua) que determinan la superficie total y en mucha menor proporción moléculas de N_2 , adscribibles sólo a recubrimientos externos, debe admitirse que el alofán posee una "su-

perficie interna" que, por supuesto, debe ser de naturaleza muy diferente a la de los minerales cristalinos 2:1 expansibles. Se trata de un hecho ligado íntimamente a la estructura de este mineral. Si se concibe que la partícula unitaria del alofán es una esfera hueca, como lo sugirieron Kitagawa⁹⁸ y Henmi y Wada⁷⁶, entonces podría suponerse que la pared de esta esfera contiene una gran cantidad de poros que permiten el paso de las moléculas polares pequeñas, pero no las de N₂. Puesto que los diámetros moleculares de estas moléculas son equivalentes, el impedimento para el N₂ no sería estérico sino más bien de carga. Moléculas polares de mayor tamaño, como o-fenantrolina o cetilpiridilo, no tienen acceso, y los valores de superficie determinando, mediante estas moléculas son muy pequeños o tienen valor cero (Aomine y Otsuka⁹).

En general, la superficie específica externa corresponde alrededor de 1/3 del área específica total. Es probable que el tamaño de los microporos del alofán bajo condiciones naturales sea mayor que bajo condiciones experimentales, es decir, que con la deshidratación se provoca una contracción de ellos.

El alofán es un coloide susceptible a los cambios de temperatura, y los procesos de deshidratación, por calentamiento, modifican su superficie, alterando sus propiedades y reactividad físico-química. La determinación de superficie externa, vía adsorción de nitrógeno, se hizo con precalentamiento a 110°C, lo cual debe alterar, en mayor o menor grado, el valor de la superficie externa. La agregación de las partículas por secado y calentamiento reduce la accesibilidad de las moléculas de N₂ a la superficie (Wada y Harward¹⁶³).

Existen muchas reservas respecto a la preparación de un alofán "puro", para las determinaciones de superficie. No se conoce bien cuál es el verdadero papel que desempeñan los óxidos de Fe o Al o la materia orgánica asociados al alofán y cómo influyen en el valor de la superficie. Si los óxidos, por ejemplo, se disponen como una envoltura en torno a las partículas, puede suponerse que afectarán fuertemente el verdadero valor del área superficial, y lo mismo cabría considerar para los componentes orgánicos.

Wada y Harward¹⁶³ llaman la atención sobre el hecho de que en las determinaciones de superficie total se acepta que el área seccional de la molécula polar que se adsorbe es igual y es la misma que presenta cuando está adsorbida en la superficie de los minerales 2:1 expansibles y, además, que forma una capa monomolecular de recubrimiento. Tales hechos, como lo sostienen estos autores, no tienen garantía plena, y la densidad de carga así como la morfología, muy diferentes a la de los minerales 2:1, podrían modificar sensiblemente este valor.

HISSINGERITA

Es este un mineral poco conocido, que es considerado por Tamura y Jackson¹⁴⁴ y Brown³³ como un homólogo férrico del alofán. Conforme a un trabajo teórico de los primeros autores sobre la formación de los minerales en suelos, la posición de la hissingerita en el ciclo puede verse en la Fig. 195. Según ellos, su origen se inicia en un sistema iónico (Fe^{2+}) hidratado, el cual se hidroxila [$\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{am}}$] cristaliza [$\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{crist}}$] y se silicata, produciendo hissingerita (reacción u):

Sudo¹⁴¹ dio algunas referencias sobre la existencia limitada de este silicato no cristalino en el suelo. También sugirió la existencia de términos intermediarios entre la hissingerita y alofán. Razones de estructura (tetraedros u octaedros férricos) indican que la estabilidad de sal ferrosilicato debiera ser sumamente precaria en los suelos, ya que un tetraedro u octaedro férrico es más inestable que uno aluminico. La curva de ATD de la hissingerita (McKenzie¹⁰⁹) incluye un pico endotérmico intenso a baja temperatura, una reacción exotérmica débil alrededor de 450°C (¿gel férrico?) y otra muy débil alrededor de 920°C . El termograma es semejante al del alofán.

En un trabajo sobre la alteración de cenizas volcánicas y pomez de suelos japoneses, Kanno y colaboradores⁹⁴ determinaron por fotometría IR una banda de absorción alrededor de 7.1μ (1400 cm^{-1}). La banda en referencia no desaparecía por tratamientos de ditionitocitrato, pero sí por acción del NaOH en caliente (Hashimoto y Jackson⁷⁴). Kanno sugiere que tal banda podría identificar el silicato de hierro hissingerita, punto de vista que es semejante al sostenido por DeMumbrum y Chester⁴³.

Recientemente, Kohyama y Sudo¹⁰¹ determinaron la presencia de hissingerita como producto de alteración de una saponita férrica proveniente de una toba riolítica de Oya, Pref. Tochigi, Japón. La composición química era: $\text{SiO}_2 = 40.68\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.44\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 28.54\%$, $\text{MgO} = 1.85\%$, $\text{CaO} = 1.42\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 1.50\%$, $\text{K}_2\text{O} = 0.33\%$, $\text{H}_2\text{O}(+) = 6.43\%$ y $\text{H}_2\text{O}(-) = 13.7\%$. Por rayos X se producen reflexiones débiles y anchas a 16; 4.5; 2.5; 1.5Å las cuales corresponden a los picos principales de la nontronita. Los autores consideran que la saponita trioctaédrica rica en hierro se altera a hissingerita, la cual la identifican como "una forma pobremente cristalina de la nontronita"; la alteración incluirea procesos de oxidación del hierro y profundo lavaje de los iones octaédricos de magnesio.

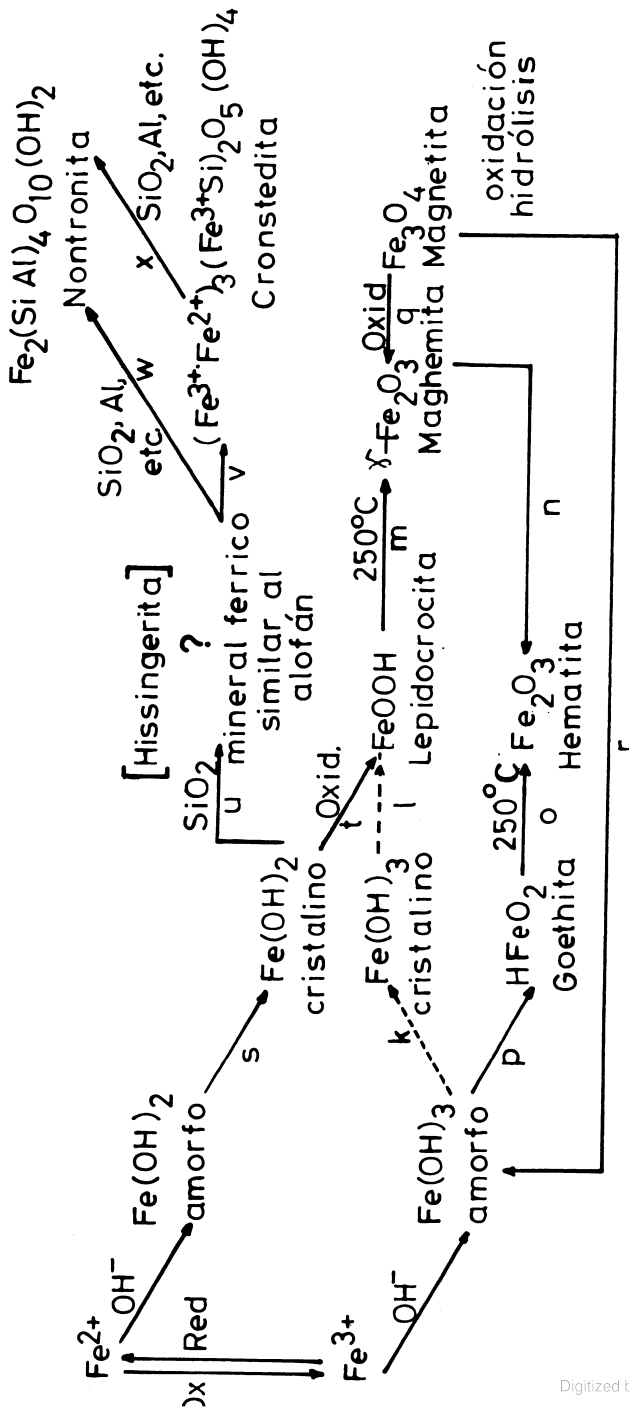


Fig. 195. Transformaciones de los óxidos de hierro en suelos y formación de la hisingerita (Según Tamura y Jackson¹⁴⁴).

IMOGOLITA

La imogolita fue descubierta y caracterizada por Yoshinaga y Aomine^{170,171} en un suelo derivado de ceniza volcánica vítrea de Japón, conocido con el nombre de "Imogo". Más tarde fue objeto de numerosos estudios, en particular desde el punto de vista estructural (Aomine y Miyaushi⁷; Wada¹⁵²; Wada y Yoshinaga¹⁵⁶; Russell y colaboradores¹²⁶; Wada y Greenland¹⁵⁸; Wada y Henmi¹⁶¹; Cradwick y colaboradores⁴²). Aparte de Japón, la existencia de la imogolita fue confirmada en arcillas de sedimentos volcánicos y pomez de Alemania (Jaritz⁹²) en diversos andosoles chilenos (Besoain¹⁶; Colmet-Daage et al⁴⁰; Aomine et al¹²); en andosoles de Camerún (Siefferman y Millot¹³⁷); en suelos volcánicos de Nueva Zelanda (Furkert y Fieldes⁶⁸) Yoshinaga et al¹⁷⁵; en Nueva Guinea (Parfitt y McHardy¹¹⁸), y en suelos volcánicos de Nicaragua (Colmet-Daage et al³⁹) y Ecuador (Colmet-Daage³⁸).

Es del todo probable que la imogolita tenga una distribución más amplia a nivel mundial en los suelos de cenizas volcánicas; es concebible que arcillas identificadas como alofánicas correspondan, realmente, a imogolita o mezclas de imogolita y alofán.

El nombre de imogolita fue aceptado oficialmente por el Comité de nomenclatura de la AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argilles) y constituye una nueva especie (Brindley y Pedro³²).

Yoshinaga y Aomine^{170,171} desarrollaron un método que permitía separar la imogolita del alofán, tomando en cuenta que en suspensión acuosa la imogolita dispersaba en medio ácido y el alofán lo hace en medio alcalino (pH 3.5 y 10.2 respectivamente). Diferencias adicionales respecto al alofán se determinaron mediante difracción de rayos X, difracción de electrones, ATD, IR y, especialmente, por microscopía electrónica. A diferencia del alofán y de cualquier mineral conocido, la imogolita muestra una morfología característica consistente en fibras, semejantes a hebras de hilo o cabellos, con un diámetro constante y gran longitud. Los recursos de la microscopía electrónica de alta resolución permiten obtener evidencias morfológico-estructurales de gran importancia.

La estructura de la imogolita es importante no sólo por sí misma sino en relación a la del alofán, compuestos semejantes al alofán y haloisita. Como especie paracristalina, con estructura unitaria de una dimensión, es genéticamente muy importante, ya que constituiría un puente entre los componentes no cristalinos y los cristalinos. No resulta sorprendente, entonces, que existan estrechas relaciones de estructura y génesis entre alofanos, imogolita y caolines, como se vio al tratar el alofán. En todo caso, su génesis parece más asociada al alofán que a los minerales de arcilla cristalinos.

Aunque se progresó mucho en el esclarecimiento de su estructura, gracias a los trabajos de Wada¹⁵² Wada y Yoshinaga¹⁵⁶, Russell et al¹²⁶ y Cradwick et al⁴² aún permanecen sin resolver algunas interrogantes planteadas por estos últimos autores. No está bien claro si existe una relación genética a fortiori entre el alofán y la imogolita, esto es, si la imogolita debe provenir del alofán, o si se trata de especies independientes que pueden generarse en forma simultánea o si ambas opciones son lícitas. No se conoce bien si la imogolita puede provenir, como es el caso del alofán, de otros materiales que no sean cenizas volcánicas. Alberto y Jaritz² presentaron evidencia morfológica de la existencia de imogolita en la arcilla de un podzol-braunerde derivado de una duna, en el sur de Finlandia, sin influencia volcánica alguna. Ciertos antecedentes sugieren que la imogolita podría no ser una especie única, sino que podría haber dos o más subespecies o modificaciones de la imogolita, como lo indican algunos trabajos de Yoshinaga¹⁷³ y Aomine y Miyaushi⁷. Una morfología de fibras finas, semejantes a la imogolita, pero sin diagrama de difracción de rayos X ni la reacción de deshidroxilación a 420°C, fue observada en la arcilla de algunos suelos volcánicos de Chile (Besoin¹⁷), sin que se conozca la verdadera significación de estas partículas.

NATURALEZA, PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y CARACTERIZACIÓN DE LA IMOGOLITA

a. Composición química

Desde un punto de vista químico, la imogolita parece ser intermedia entre el alofán y la kliachita, según puede verse en el esquema de clasificación de Brown (Cuadro 69). Se asigna a la imogolita la composición $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, la cual da una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$ o una relación $\text{Si}/\text{Al} = 0.5$. Sin embargo, la composición real de las imogolitas da normalmente una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que excede ligeramente 1.0 y se debe, probablemente, a contaminación con alofán ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2.0) que siempre coexiste con ella. Las razones de $\text{H}_2\text{O}(+)/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanzan a 2.5-3.0 y no muestran diferencias substanciales respecto a las del alofán. Wada y Yoshinaga¹⁵⁶ calcularon una fórmula de estructura de la imogolita que corresponde a: $[\text{Al}_8\text{O}_4(\text{OH})_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot [\text{Si}_8\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_4]$, estructura que, en cualquier caso, contiene más aluminio que el alofán. Los resultados obtenidos por Russell, McHardy y Fraser¹²⁶ dan para la imogolita una composición de $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ligeramente diferente a la determinada por Wada $1.1\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.3-2.8\text{H}_2\text{O}(-)$. Los valores de la CIC de imogolitas son bastante escasos pero revelan, en todo caso, que son inferiores a los del alofán en las mismas condiciones de pH. El valor CIC-delta es definitivamente más bajo

que el del alofán (Yoshinaga y Aomine¹⁷¹, Miyaushi y Aomine¹¹⁵) como se aprecia en los Cuadros 72 y 86. Como se verá posteriormente, esta diferencia se atribuye a un menor contenido de silanoles en la superficie del mineral.

b. Difracción de rayos X

Diagramas de difracción de rayos X obtenidos en muestras al azar, pueden verse en la Fig. 196. Variaciones en la intensidad de los picos se atribuyen a diferencias en un mayor contenido o mayor cristalinidad de la imogolita. El pico más resaltante es ancho, con un máximo alrededor de 14Å (banda a 12-20Å); ésta se desplaza hacia 17-18Å por calentamiento a 200° 250° y no se modifica por glicerolación. Por orientación paralela se exaltan a las bandas a 12-20Å, 7.8-8.0Å y 5.5-5.6Å, respecto a las bandas a 3.3Å, 2.25Å y otras bandas menores, como lo señalan Wada y Yoshinaga¹⁵⁶ (ver Fig. 196).

Aomine y Miyaushi⁷ determinaron la probable existencia de dos variedades de imogolita (A,B) según la estabilidad de la red frente a la temperatura. La forma A se caracteriza por un pico a 13Å, el cual se reduce calentando a 100°C y se destruye a 300°C. La forma B tiene un pico a 18Å que permanece estable hasta 350°C y se destruye a 500°C. Comparada con la A, la forma B presenta además, algunas características adicionales como son un endotérmico a 420°C en ATD y una banda de absorción difusa en el espectro IR entre 1140-1220 cm⁻¹.

La imogolita experimenta cambios por efectos de la temperatura, los que se evidencian por rayos X. En la Fig. 197 se observan las modificaciones que se producen por calentamiento a 200, 300, 400, y 500°C, temperatura esta última que señala la destrucción de la red.

Algunos experimentos llevados a cabo por Besoain¹⁷ demuestran que separados de imogolita dan por calentamiento a 1000°C productos que corresponden probablemente a transiciones hacia mullita, aunque en algunos casos, se observa la aparición de líneas de δ -Al₂O₃. Por el contrario, el alofán sometido a esa temperatura exhibe sólo líneas de δ -Al₂O₃ (2.04Å, 1.39Å. . .). Por calentamiento a 1200°C, la imogolita exhibe intensas reflexiones a 5.4Å; 3.4Å; 2.7Å que se atribuyen a mullita (ver Fig. 198). La fracción de alofán exhibe, contrariamente, fuertes líneas de α -Al₂O₃ (3.5Å; 2.6Å; 2.1Å; 1.6Å. . .), pero también algunas líneas atribuibles a mullita (3.4Å; 2.5Å; 2.4Å. . .). Tal comportamiento al calentamiento corrobora las experiencias de Yoshinaga y Aomine^{170,171}.

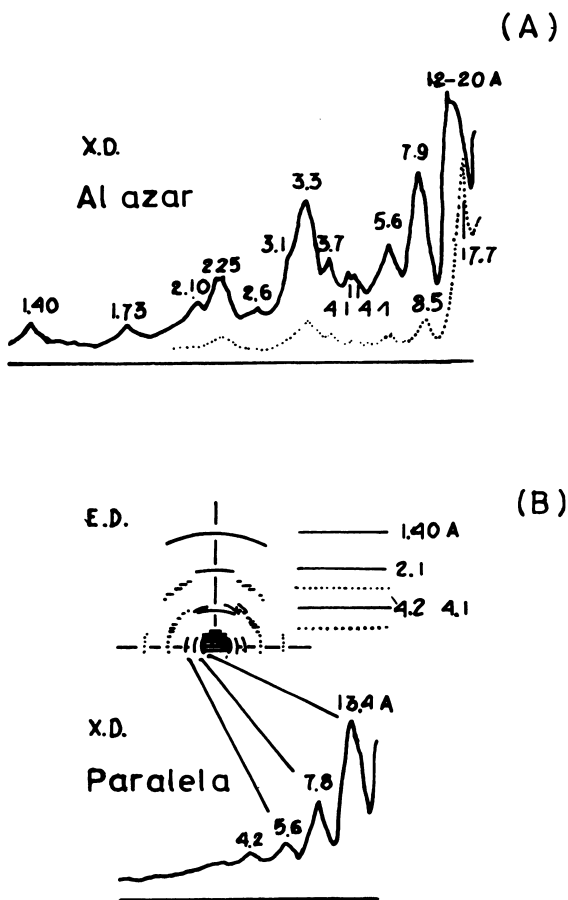


Fig. 196. Diagramas de difracción de imogolita. La línea de puntos muestra diagrama de rayos a 300°C a un medio de intensidad. A) difracción de rayos X; B) Difracción de electrones (Según Wada y Yoshinaga¹⁵⁶).

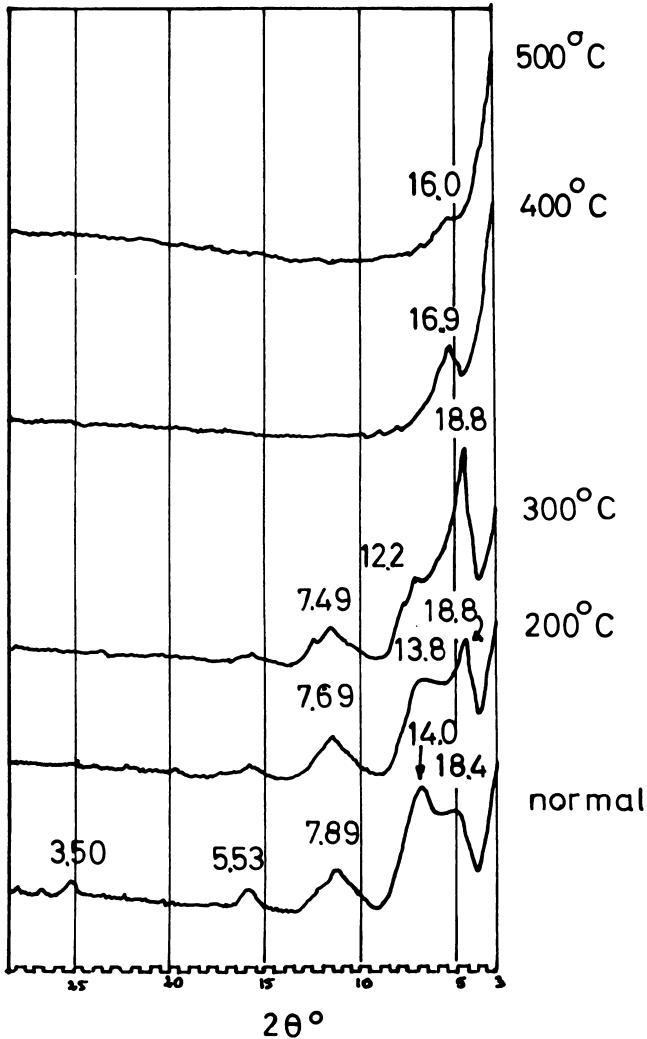


Fig. 197. Cambios que experimenta el diagrama de difracción de rayos X de la imogolita por efectos de la temperatura. Diagrama obtenido en imogolita extraída del suelo Ralún, derivado de pomez, Prov. de Llanquihue, Chile. Orientación paralela; radiación $K\alpha$ -Cu (Besoain, no publicado).

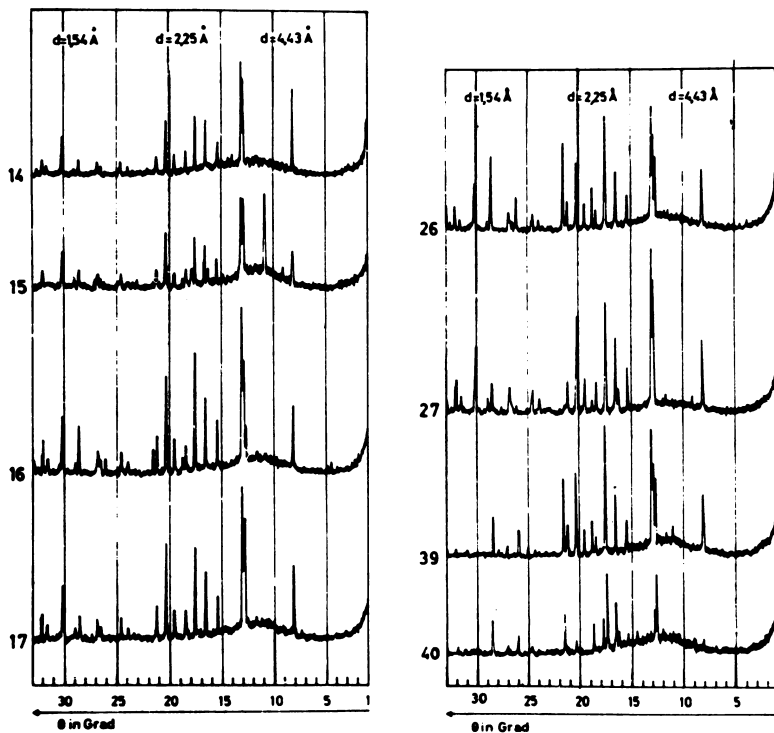


Fig. 198. Efectos del calentamiento a 1200°C en imogolita aislada de los suelos Corte Alto (No. 14-17), Typic Dystrandept, Puyehue (No. 26-27), Hydric Dystrandept, ambos derivados de cenizas andesítico basálticas, Prov. de Osorno, Chile. Además se incluye una muestra del suelo Uemura (No. 39), Andosol y el suelo Choyo (No. 40), Andosol, ambos del distrito de Kumamoto, Kyushu, Japón, derivados de cenizas andesíticas (Según Besoin¹⁷).

Wada y Yoshinaga¹⁵⁶ compararon, por difracción de rayos X, los diagramas de algunos alófanos con morfología de fibras semejantes a la imogolita. Estos diagramas no presentan las tres bandas fuertes de la imogolita a $12\text{-}20\text{ \AA}$; $7.8\text{-}8.0\text{ \AA}$ y $5\text{-}5.6\text{ \AA}$, pero se observa, sin embargo, las bandas definidas con máximos a 3.3 y 2.25 \AA que son más anchas y menos intensas que las de imogolita. Tales diferencias, empero, parecen no ser suficientes para minimizar la analogía morfológica observada. El alofán, que muestra una morfología globular muy fina al microscopio electrónico con baja resolución, revela, con fuertes aumentos, en algunos casos, la presencia de fibras enmarañadas, pero muy cortas, que recuerdan las fibras de imogolita y que sugieren, probablemente, una transición estructural de alofán a imogolita (Besoin^{16,17}).

c. Microscopía electrónica

El rasgo más característico de la imogolita en el microscopio electrónico, con aumentos bajos (30-60 000x), es su morfología de fibras o cabellos, de un diámetro relativamente uniforme, entre 100-300Å y varios miles de angström de longitud, como se aprecia en la Fig. 199. Frecuentemente, en las arcillas de suelos de cenizas volcánicas, las fibras de imogolita coexisten con los esférulos de alofán, siendo difícil obtener separaciones de estos componentes sin contaminación. Sin embargo, en depósitos de pomez alteradas, frecuentemente pueden separarse las películas gelatinosas de imogolita bastante pura.

Wada y Yoshinaga¹⁵⁷ y Wada et al¹⁵⁸ publicaron excelentes fotografías electrónicas de alta resolución (500 000x) de imogolita obtenida de películas de recubrimiento en depósitos de pomez de Kanuma (Nagasaki, Utsunomiya, Tochigi) y Kurayoshi (Shuki, Kurayoshi, Tottori), en Japón. Sus observaciones demuestran que las fibras, que con aumentos bajos tienen un diámetro de 100-300Å, están, en realidad, constituidas por unidades filiformes dispuestas paralelamente. Cada unidad está definida por dos líneas paralelas y un espacio interior, lo que sugiere que la fibra unitaria es tubular y que las líneas paralelas son las paredes del tubo. La fibra unitaria es, en consecuencia un tubo hueco. En las fotografías de Wada y colaboradores pueden verse algunos tubos quebrados así como diseños circulares de tubos seccionados con la sección perpendicular a su eje. Se pudo medir muy exactamente que el diámetro externo de los tubos elementales es de 20Å y el diámetro interno de 10Å, y la separación entre las fibras unitarias paralelas es de 18-22Å (ver Fig. 200). Las fibras de imogolita nunca se encuentran separadas sino siempre en pares.

d. Difracción de electrones

La aplicación de la difracción de electrones en minerales de baja cristalinidad es muy útil ya que da mejores informaciones que sus homólogos de rayos X. En la imogolita el diagrama de difracción de electrones (Wada y Yoshinaga¹⁵⁶; Russell et al¹²⁶; Wada¹⁶⁰; Wada y Harward¹⁶³) presenta tres arcos de difracción agudos a 4.1-4.2Å—2.1Å y 1.40Å sobre el meridiano, que es paralelo a la dirección de la longitud de la cadena unitaria. En la región ecuatorial (ver Fig. 201) aparecen tres arcos de difracción anchos, que corresponden a aquellos destacados en el diagrama de rayos X por orientación paralela. Junto a estas dos direcciones principales, aparece una serie de arcos de difracción y anillos que por rayos X se detectan sólo en muestras con orientación al azar (ver Fig. 196). Los diagramas de difracción de electrones en muestras sin orientación preferencial muestran una serie de anillos a 1.40, 2.12, 2.3 (ancho), 3.3 (ancho), 3.72, 4.15, 4.7

(ancho), 7.8 (ancho) y 11.8Å. En muestras orientadas, el alineamiento de las fibras determina un fuerte arqueamiento de algunas de estas reflexiones a 1.40, 2.12 y 4.15Å sobre el meridiano y a 5.7, 7.8 y 11.8Å sobre el ecuador. Las reflexiones meridianas se interpretaron una unidad repetida de 8.4Å a lo largo del eje de la fibra (eje b). Las reflexiones meridianas se relacionaron con las separaciones interaxiales de 21 a 23Å en una distribución de las fibras unitarias alineadas. En la Fig. 201 puede verse el diagrama de difracción de electrones de una imogolita separada del suelo Puyehue (Chile).

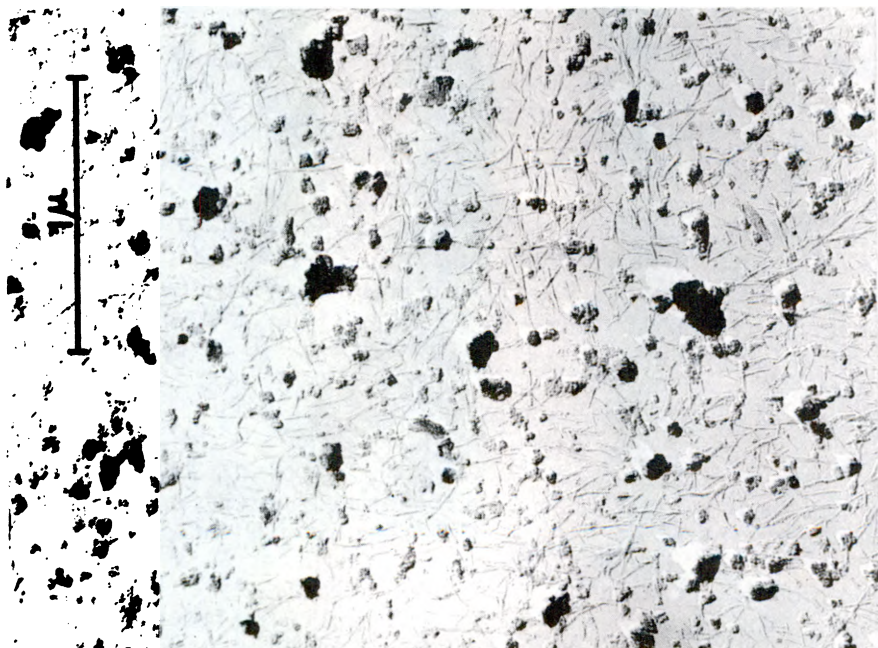


Fig. 199. Fotografía electrónica de imogolita, separada de la arcilla ($<0.2\mu$) del suelo Puyehue, horizonte C_1 (60-90 cm), un Hydric Distrandept derivado de cenizas andesítico basálticas, Prov. de Osorno, Chile. Tratada con H_2O_2 (Besoain, no publicado).

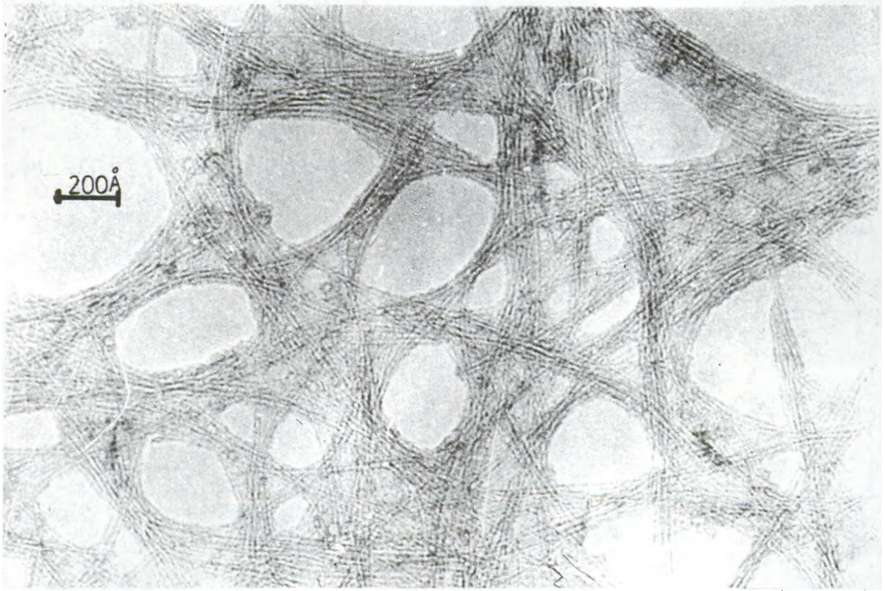


Fig. 200. Fotografía electrónica de imogolita, separada de la arcilla ($<0.2\mu$) del suelo Puyehue, horizonte C_3 (150-180 cm), Hydric Dystrandept, Prov. de Osorno, Chile. Fotografía obtenida por el Prof. N. Yoshinaga, Universidad de Heime, Japón (Cortesía de F. Colmet-Daage et al⁴⁰).

Russell y colaboradores¹²⁶ asignaron índices kl a los espaciados obtenidos en sus diagramas de difracción de electrones en imogolita, como se observa en el Cuadro 81. En los diagramas de Russell et al¹²⁶, las reflexiones 2, 3 y 4 son reflexiones de 2°, 3° y 4° orden que proceden de la repetición de una unidad de 23Å en la dirección normal a la fibra. Se cree que la reflexión 1 es la reflexión de 1er orden. La unidad repetida a 23Å según estos autores, puede correlacionarse con la distancia real observada entre las fibras unitarias en fotografías electrónicas de alta resolución (Fig. 200). Las reflexiones 9 y 10 parecen ser reflexiones de 2° y 3° orden de la reflexión 5 y debido a que estas reflexiones se producen sobre una línea paralela al eje de la fibra, indican una distancia repetida de 4.2 y 8.4Å en esa dirección. Reconocen que aunque no es posible decir cual de esos valores es el verdadero, el valor de 8.4Å parece ser el más correcto, lo cual coincide con las ideas de Wada y Yoshinaga¹⁵⁶.

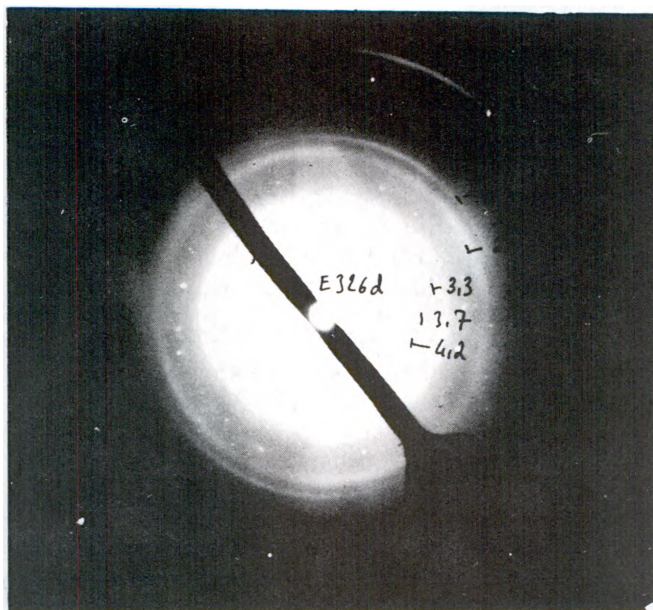


Fig. 201. Diagrama de difracción de electrones de la imogolita, separada de la arcilla ($<0.2\mu$) del suelo Puyehue, horizonte C_3 (150-180 cm), un Hydric Dystrandept Provincia de Osorno, Chile. Muestra tratada con H_2O_2 y tratamiento con ditionito-citrato. Diagrama obtenido por el Prof. N. Yoshinaga, Universidad de Heime, Japón (Cortesía de F. Colmet-Daage et al⁴⁰).

CUADRO No. 81. Espaciado en Å y asignación de índices kl a los diagramas de difracción de electrones en la imogolita (según Russell y colaboradores¹²⁶).

Reflexión	D(Å)	Intensidad	hkl
1	21	muy fuerte, ancho	010
2	11.5-11.8	fuerte, ancho	020
3	7.8	fuerte, ancho	030
4	5.7	débil, difuso	040
5	4.12	muy fuerte, definido	002
6	3.75	fuerte, ancho	032
7	3.33	débil, difuso	
8	2.32	fuerte, ancho	
9	2.11	débil, definido	004
10	1.40	muy fuerte, definido	006

En el diagrama de difracción de la imogolita chilena (Fig. 201) se observan las reflexiones 5, 6, 7, 8, 9 y 10, pero no las 1, 2, 3 y 4 determinadas por Russell et al^{1 2 6}.

e. Espectrofotometría infrarroja

Los espectros IR de la imogolita dan un diagrama semejante al alofán, pero con ciertas diferencias características. Como se observa en la Fig. 202, la imogolita presenta una banda de absorción ancha e intensa entre 2600 y 3800 cm^{-1} máxima alrededor de 3470, otra entre 1450-1750 cm^{-1} , máxima a 1620 cm^{-1} y otra entre 800 y 1250 cm^{-1} con un máximo a 990-1010 cm^{-1} . Aparte de estas bandas, generalmente se presenta una banda ancha máxima alrededor de 595 cm^{-1} . En la región de las altas frecuencias, la banda a 3470 cm^{-1} se debe a vibraciones de extensión de grupos OH estructurales o del agua adsorbida; la banda a 1620 cm^{-1} es propia de la deformación angular del H-OH adsorbida y las bandas entre 650 y 1200 cm^{-1} se deben a vibraciones de extensión de Si(Al)O y parcialmente a vibraciones de deformación de Si-OH y Al-OH. En muchos espectros de la imogolita, así como en los del alofán, aparece una banda, más o menos intensa, máxima a 1420-1440 cm^{-1} , la cual parece adscribible a material húmido o productos de descomposición provocados por la acción del H_2O_2 sobre la materia orgánica.

Algunas diferencias con el espectro del alofán se aprecian en la región de las bandas entre 650-1200 cm^{-1} , un hecho que se relaciona con los contenidos de sílice y alúmina. La imogolita, con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1.0$ muestra máximos a 995, 955 y 925 cm^{-1} , mientras que los alofanos, con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2-1.5$, presentan su ancha banda con sólo dos máximos alrededor de 1010 y 945 cm^{-1} (Wada^{1 6 0}). Fieldes y Furkert^{6 2} observaron que en la fracción arcilla fina ($< 0.2\mu$) de suelos de cenizas volcánicas de Nueva Zelanda, la intensidad de la banda de absorción entre 800-1300 cm^{-1} variaba sistemáticamente con el incremento en la madurez de los suelos. Sugieren que esta variación refleja la influencia de la relación Si/Al en los aluminosilicatos y la proporción de óxidos asociados presentes. También Kanno y colaboradores^{9 4} mostraron que el máximo de absorción de la banda de Si-O de arcillas y limos extraídos de suelos de cenizas volcánicas y pomez se desplazaba desde 1060 a 970 cm^{-1} con el aumento en el contenido de alúmina.

Aomine y Miyauchi⁷ señalan que el espectro de la imogolita muestra una banda difusa entre 1140-1220 cm^{-1} , la cual consideran específica para este mineral y la atribuyen a vibraciones de extensión Si-O. Esta banda, al menos en las imogolitas chilenas, no fue detectada.

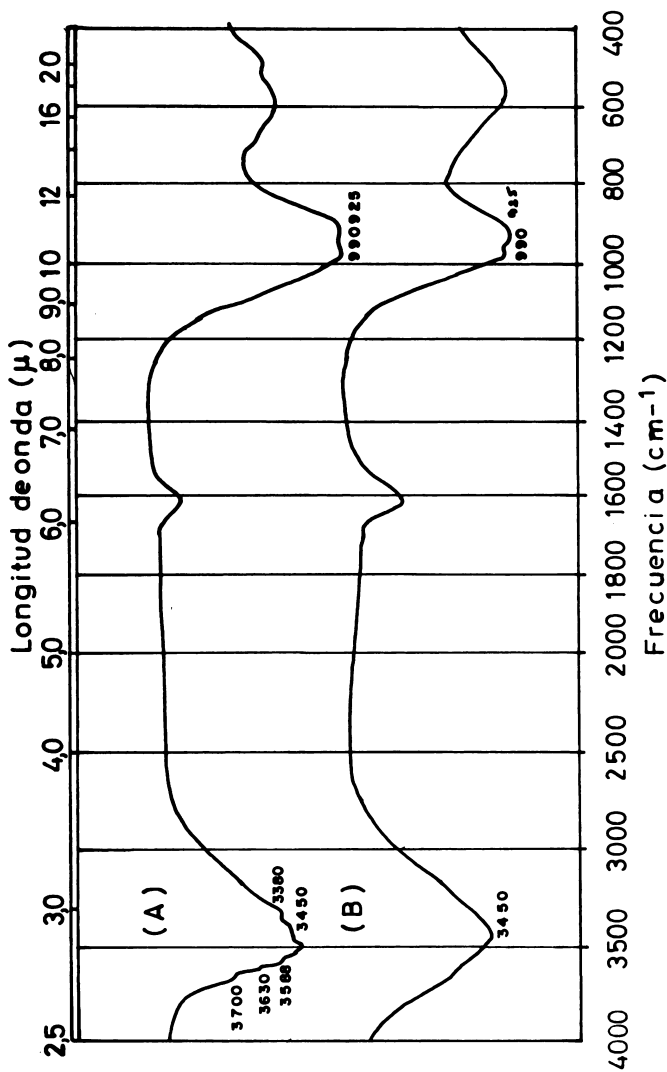


Fig. 202. Espectros IR de imogolitas. (A): diagrama de la arcilla ($<0.2\mu$) separada del horizonte (B)₁ (30-46 cm) del suelo Corte Alto, Typic Dystrandept y (B): arcillas ($<0.2\mu$) del horizonte C₁ (60-90 cm) del suelo Puyehue, Hydric Dystrandept. Ambos suelos derivan de cenizas volcánicas andesítico basálticas y provienen de la Provincia de Osorno, Chile. Tratamientos: H₂O₂, ditionito-citrato, ultrasonido. La muestra (A) contiene gibbsita (Según Sepúlveda¹²⁶).

Russell y colaboradores^{1 2 6} registraron los espectros IR de imogolitas deshidratadas a diversas temperaturas y bajo vacío. Como se ve en la Fig. 203(a) el agua adsorbida físicamente era prácticamente eliminada por el vacío a la temperatura de la habitación: la banda a 1645 cm^{-1} virtualmente desaparece, mientras que la banda de absorción entre 3000 y 4000 cm^{-1} permanece sin cambios. Estos autores determinaron que, como resultado de la deshidratación, aparece una nueva banda a 833 cm^{-1} en la imogolita y a 855 cm^{-1} en el alofán (Fig. 203(b). Los grupos OH que permanecen en la imogolita después de eliminar el agua adsorbida son relativamente estables hasta 200°C , pero a 300°C se produce el 40% de la deshidroxilación, afectando esta pérdida principalmente a los OH que absorben a 3583 cm^{-1} (Fig. 203(c). Sobre 300°C la imogolita se descompone rápidamente produciendo una fase deshidroxilada la cual según Russell et al^{1 2 6} se parece a los co-precipitados sintéticos de sílice-alúmina con una relación Si:Al = 1:1. Los espectros IR muestran también que el alofán es térmicamente menos estable que la imogolita, ya que una distribución estructural irreversible se inicia alrededor de 150°C (en vacío), es más avanzada a 250°C y se completa a 350°C .

La estabilidad de los grupos OH fue estudiada por Russell y colaboradores^{1 2 6}, comparando el comportamiento de alofán e imogolita. El método que siguieron es muy simple, ya que obtienen el contenido de hidroxilos a partir de la densidad óptica de la banda de vibración de los grupos OH ($3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) y la comparan con el incremento de temperatura. La muestra se calienta en vacío (ver Fig. 204).

Los espectros IR en muestras orientadas tienen algunas propiedades que fueron estudiadas por Wada^{1 5 1} y Russell y colaboradores^{1 2 6}. Las bandas alrededor de 1000 , 680 y 590 cm^{-1} muestran una fuerte intensificación bajo ángulos de incidencia de 60° comparadas con un ángulo de incidencia cero. Los agregados sedimentados de alofán, en cambio, no muestran efectos de orientación. Se considera que la naturaleza fibrosa de la imogolita es responsable de tal efecto. Este comportamiento constituye un buen criterio de diferenciación entre imogolita y alofán.

Con referencia a la banda de absorción a 925 cm^{-1} , Wada^{1 5 1} la interpreta como resultante de una elevada proporción de uniones Si-O-Al respecto a las Si-O-Si, mientras que Russell y colaboradores sugieren la presencia de grupos aislados de Si_2O_7 tomando en cuenta la baja frecuencia de esta banda de absorción y la polarización de las bandas alrededor de 1000 , 700 y 600 cm^{-1} .

La deuteración de las arcillas con D_2O proporciona informaciones del status de los grupos OH y agua adsorbida. La facilidad con que se verifica el intercambio total de grupos OH por grupos OD en la imogolita y alofán, significa que todos los grupos hidroxilo y las

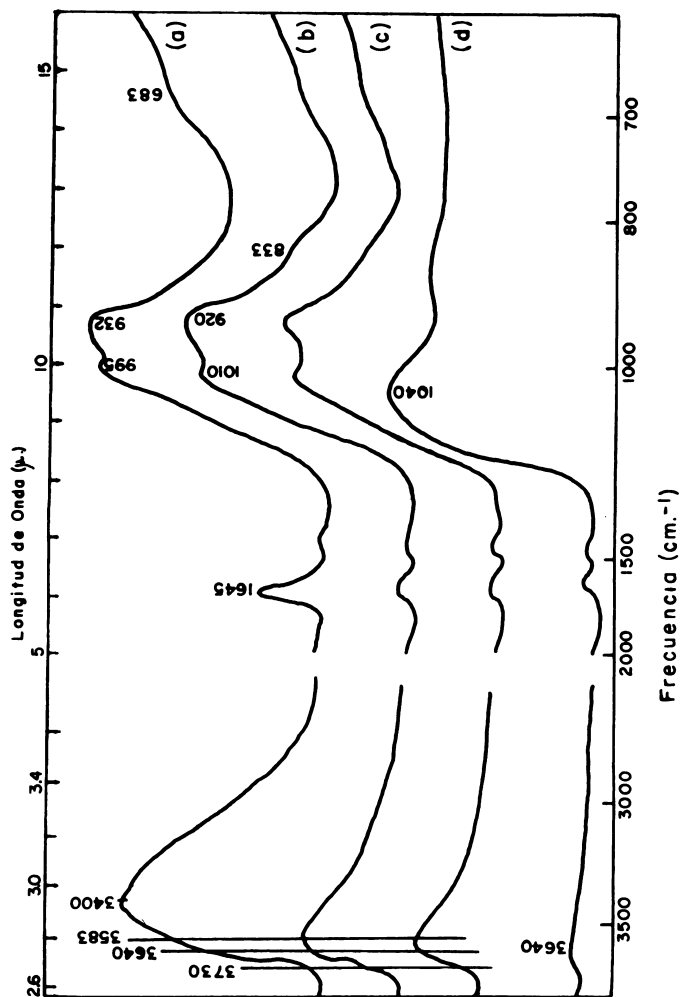


Fig. 203. Diagramas de absorción infrarroja de una película de imogolita de Uemura, Kumamoto (Japón), dispuesta normalmente a la radiación incidente: (a) 20°C; (b) 20°C/10⁻² mm Hg; (c) 300°C/10⁻² mm Hg; (d) 475°C/10⁻² mm Hg. La débil vibración a 3640 cm⁻¹ es debida a trazas de una impureza micácea (Según Russell, McHardy y Fraser^{1,2,6}).

moléculas de agua adsorbida son accesibles y que están localizados en la superficie. Los cambios de $\text{OH} \rightleftharpoons \text{OD}$ pueden observarse mediante el desplazamiento de las bandas de absorción de OH hacia las frecuencias de absorción de OD (Wada¹⁵¹, Russell et al¹²⁶). En la imogolita las bandas a 3730, 3640, 3583, y 833 cm^{-1} se desplazan a 2760, 2690, 2640 y 690 cm^{-1} y en el alofán, las bandas a 3467 y 855 cm^{-1} se desplazan a 2560 y 700 cm^{-1} (Russell et al¹²⁶). Además, en la imogolita deuterada, se produce una banda a 950 cm^{-1} y una reducción de la intensidad de la banda próxima a 985 cm^{-1} . Estos comportamientos pueden verse en la Fig. 205.

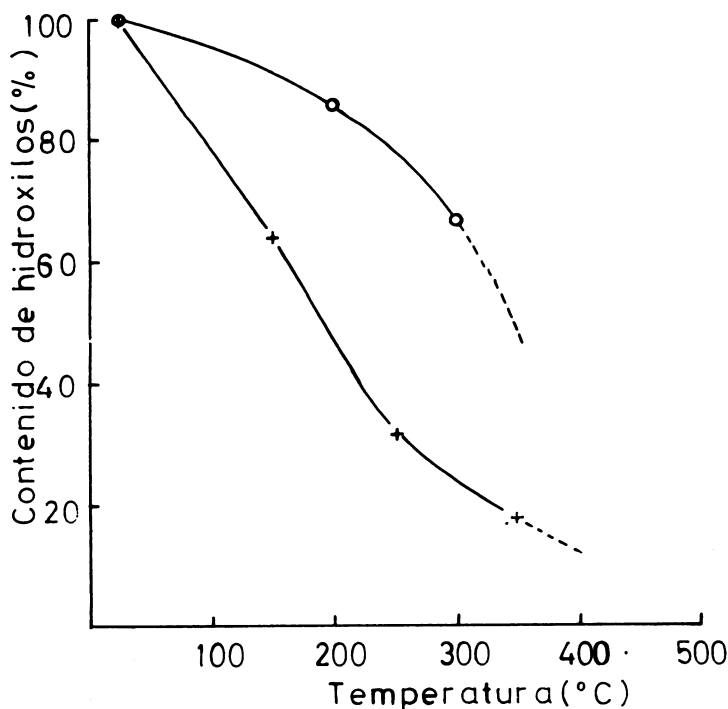


Fig. 204. Variación del contenido de OH con la temperatura en la imogolita y alofán. Las muestras se calentaron durante una hora a 10^{-2} mm Hg. El contenido de OH se estimó a partir de las densidades ópticas de las bandas de extensión de OH y se expresan como porcentaje de sus densidades ópticas a $20^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mm Hg. (Según Russell, McHardy y Fraser¹²⁶).

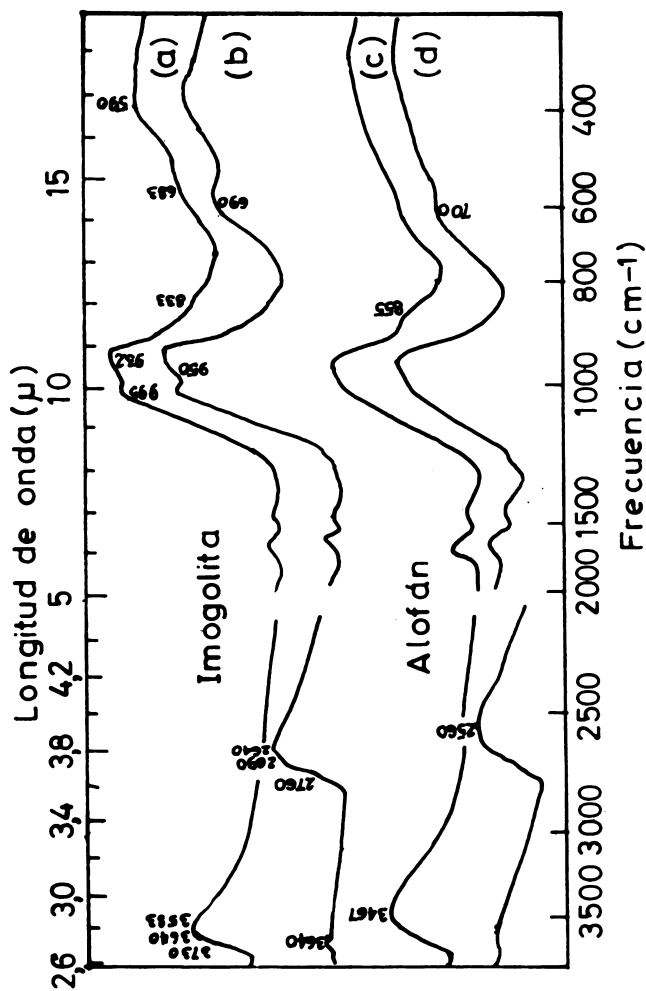


Fig. 205. Espectros IR de las formas normales y deuteradas de imogolita y alofan bajo vacío de 10^{-2} mm Hg. (a) imogolita OH, (b) imogolita OD, (c) alofan OH, (d) alofan OD. Una débil vibración a 3640 cm^{-1} en (b) se debe a trazas de una impureza micácea. Imogolita y alofan se extrajeron del suelo Uemura, Kumamoto, Japón. Tratamientos: H_2O_2 , ditionito-citrato (Según Russell, McHardy y Fraser^{1,2,6}).

f. Comportamiento frente al calentamiento

La curva de análisis térmico diferencial (ATD) de la imogolita es muy semejante a la del alofán, pero muestra una reacción endotérmica pequeña y extendida a 420°C debida a deshidroxilación. La fuerte reacción endotérmica entre 50 y 300°C está indicando una elevada cantidad de agua adsorbida. Entre 900 y 1000°C se produce una reacción exotérmica, más o menos aguda, debida a la nucleación de mullita o gama-alúmina. En la Fig. 206 se presentan los termogramas diferenciales de dos imogolitas de Chile y Japón.

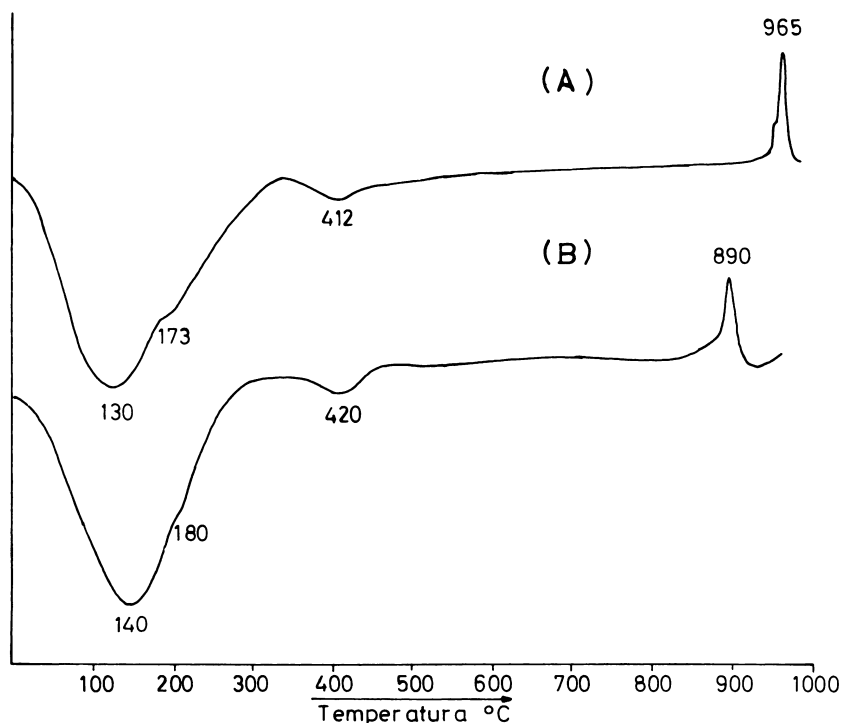


Fig. 206. Análisis térmico diferencial (ATD) de películas gelatinosas de imogolita separada de depósitos de pomez alterada de Ralún, Provincia de Llanquihue (Chile) (A), y de Kitakami, Prefectura de Iwate (Japón) (B). Muestras secadas al aire y equilibradas a 56 por ciento de humedad relativa *in vaquo* sin ningún otro tratamiento (Besoain, 1977 no publicado).

La curva de deshidratación de la imogolita (Fig. 207) es diferente a la del alofán, ya que exhibe dos intervalos de pérdidas abruptas. Equilibrada en una atmósfera de humedad relativa de 56%, la muestra muestra una fuerte pérdida entre la temperatura de la pieza y 200°C menos acentuada entre 200 y 300°C y nuevamente abrupta entre 300 y 400°C, para prácticamente estabilizarse a 600-700°C. El segundo salto, entre 300 y 400°C, se debe a la deshidroxilación de la imogolita con la consiguiente destrucción de la estructura, un hecho que está corroborado por los diagramas de difracción de rayos X (ver Fig. 196 y 197). Wada y Yoshinaga¹⁵⁶ consideran que la red de imogolita se destruye entre 300 y 400°C, según lo revela su comportamiento a la deshidratación. La curva de pérdida de peso frente a la temperatura indica que entre el 56 a 75% de los grupos OH se perdieron a esa temperatura.

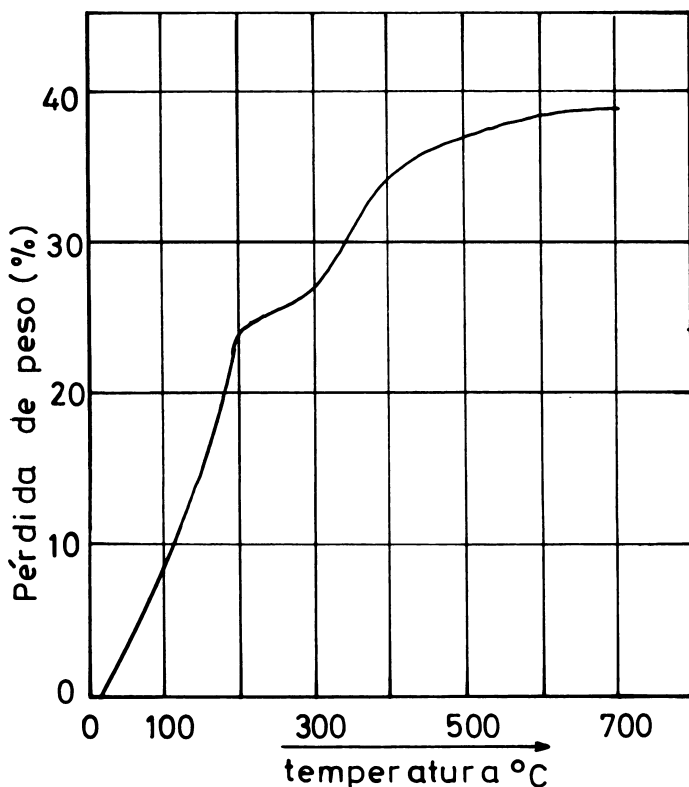


Fig. 207. Curva de deshidratación de la imogolita Kitakami, extraída como películas gelatinosas de depósitos de pomez alteradas, Pref. de Iwate, Japón (Besoain, 1977, no publicado).

Experiencias efectuadas por Yoshinaga y Matsubara¹⁵⁴ demostraron que las imogolitas calentadas bajo 250°C durante una hora se rehidratan si permanecen toda la noche en una atmósfera de humedad relativa de 90-100%, pero si se calientan sobre 250°C, la rehidratación se hace irreversible.

La pérdida de peso bajo 250°C se atribuye a agua situada en los sistemas de poros de la imogolita.

g. Estructura de la imogolita

El intento por dilucidar la estructura de la imogolita es el origen de interesantes investigaciones a partir de 1967, época en la cual, por primera vez, Wada¹⁵² formuló una hipótesis sobre la estructura de esta especie. Posteriormente surgieron las nuevas teorías de Wada y Yoshinaga¹⁵⁶, Russell, McHardy y Fraser¹²⁶ y, finalmente, la teoría de Cradwick y colaboradores⁴².

El concepto estructural de la imogolita sustentado por Wada¹⁵² se basaba en un modelo de cadena, con una razón Si/Al = 1/2, y constituido por dos cadenas octaédricas de alúmina en torno a una cadena tetraédrica de sílice. En este modelo, las cadenas unitarias tenían una distancia de repetición de 2.8Å a lo largo de su eje. La evidencia actual demuestra que esa distancia es de 8.4Å, lo que hace ese modelo primitivo inaceptable.

El modelo de Wada y Yoshinaga¹⁵⁶ indicaba que la imogolita tenía una estructura particular y, pese a las afinidades, diferente de la del alofán y de cualquier mineral conocido, fuese éste con estructura de cadenas o capas, y que tenía una cadena unitaria propia. Que, además, por el bajo grado de ordenamiento en el apilamiento de estas cadenas y sus niveles de hidratación, no podía deducirse el tamaño real de la unidad de estructura de la imogolita, exceptuando la longitud de la unidad en el sentido del eje de la cadena, de 8.4Å y la separación media entre cadenas unitarias de 17.7Å. Estos autores deducían, a partir de mediciones de densidad en agua ($d = 2.63-2.70$) y en líquidos pesados ($d = 1.70-1.97$) y concibiendo la unidad de estructura como un cuerpo cilíndrico, el volumen, el diámetro (que contenía m pesos fórmulas, deducidas de la fórmula $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$). A partir de los valores de adsorción de vapor de agua calculaban que el espacio poroso entre los cilindros unitarios de imogolita, admitiendo una disposición paralela y hexacoordinada, era de alrededor de 55%. La diferencia entre la porosidad teórica y empírica les permitía calcular que el valor de m , era probablemente 8. La fórmula de estructura para esta imogolita sería: $[\text{Al}_8\text{O}_4(\text{OH})_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2 [\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4]$.

Las conclusiones de Russell y colaboradores¹²⁶ son semejantes a aquellas de Wada y Yoshinaga¹⁵⁶ pero presentan algunas discrepancias. Estos autores determinaron una celda elemental, por difracción

de electrones, tomando la dirección de la fibra como eje c ($c = 8.4\text{\AA}$) y la distancia entre las fibras como eje b ($b = 23\text{\AA}$). A partir de los índices hkl deducidos por difracción de electrones (010, 020, 030, 040, 002, 004 y 006), deducen un $d_{032} = 3.68\text{\AA}$ y los arcos a partir de esta reflexión harían un ángulo de alrededor de 29° con el eje c . La distancia repetida de 8.4\AA es más corta que el parámetro b de los silicatos de capa ($8.9\text{-}9.2\text{\AA}$) y el parámetro c de los silicatos de cadena ($2c = 10.4\text{\AA}$), lo que no puede explicarse por la estructura de Wada¹⁵². Una estructura de gibbsita que perdiera toda tercera fila de átomos de Al satisface una estructura de cadena con esa distancia repetida, lo cual significaría una ordenación de cadenas de gibbsita con la distancia de 8.6\AA repetida paralelamente al eje de la cadena. El silicio esencial de esta estructura no podría disponerse como una cadena continua, sino como grupos aislados de Si_2O_7 , que unen cadenas adyacentes de AlOH . La distancia repetida de alrededor de 23\AA entre las fibras, como fue observado, requiere que, en cada fibra, tres de estas cadenas se unan de ese modo.

En resumen, el modelo de Russell y colaboradores¹²⁶ tiene una morfología de fibras, formada por dos unidades continuas de alúmina, de 8.4\AA , paralelas al eje de la fibra y con una distancia perpendicular a ella de 23\AA . En tanto en el modelo de Wada y Yoshinaga¹⁵⁶ el silicio forma una cadena continua entre dos cadenas octaédricas de Al(O, OH) , en el modelo de Russell las cadenas octaédricas de Al-O se unen por grupos aislados de Si_2O_7 . El Al tiene, en cualquier modelo, estado de coordinación seis.

El modelo más elaborado sobre la estructura de la imogolita fue propuesto por Cradwick y colaboradores⁴². Parten de la base de una estructura de gibbsita, en la cual un anión ortosilicato se dispondría desplazando hidrógeno desde tres grupos OH rodeando una posición vacante octaédrica de la gibbsita (Fig. 208). El cuarto enlace Si-O sale de la hoja y es neutralizado por un protón para formar SiOH. Tal estructura requiere un considerable acortamiento de la distancia O-O en la posición octaédrica vacante, desde alrededor de 3.2\AA en la gibbsita a menos de 3\AA , lo que es apropiado para las uniones de un tetraedro de SiO_4 . Tal contracción determinaría el acortamiento de la distancia repetida de 8.6\AA de la gibbsita a 8.4\AA en la imogolita y el encurvamiento de la hoja de la gibbsita hacia un tubo (Fig. 208). La circunferencia tendría 10, 11 o 12 celdas unitarias de gibbsita, con el eje b de la gibbsita a lo largo de la circunferencia y el eje a de la gibbsita paralelo al eje del cilindro. La estructura resultante tiene una composición $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}$ o $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}(+)$, comparable con la fórmula experimental $1.1\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(+)$. Los cilindros unitarios tienen un diámetro externo entre 18.3 a 20.2\AA , concordantes con una separación interaxial de $21\text{-}23\text{\AA}$ para los cilindros unitarios dispuestos en forma alineada. Los elementos de simetría de los cilindros, ignorando las translaciones a lo largo de sus ejes, son

idénticas con aquellas de los grupos puntuales $C_{2n,h}$, con $n = 10, 11$ y 12 . Los ejes de los cilindros son simultáneamente ejes de rotación de orden n , ejes helicoidales de orden $2n$ con desplazamiento $c/2$, y ejes de rotación-reflexión S_{2n} . Hay planos especulares y planos de reflexión rotación perpendiculares a los ejes a los niveles que se indican en la Fig. 208. Las coordenadas atómicas para las estructuras C_{20h} y C_{22h} (Cuadro 82) dan, ambos, valores razonables para las distancias interatómicas (Cuadro 83); los valores correspondientes para la estructura C_{22h} están muy próximos al promedio de éstas.

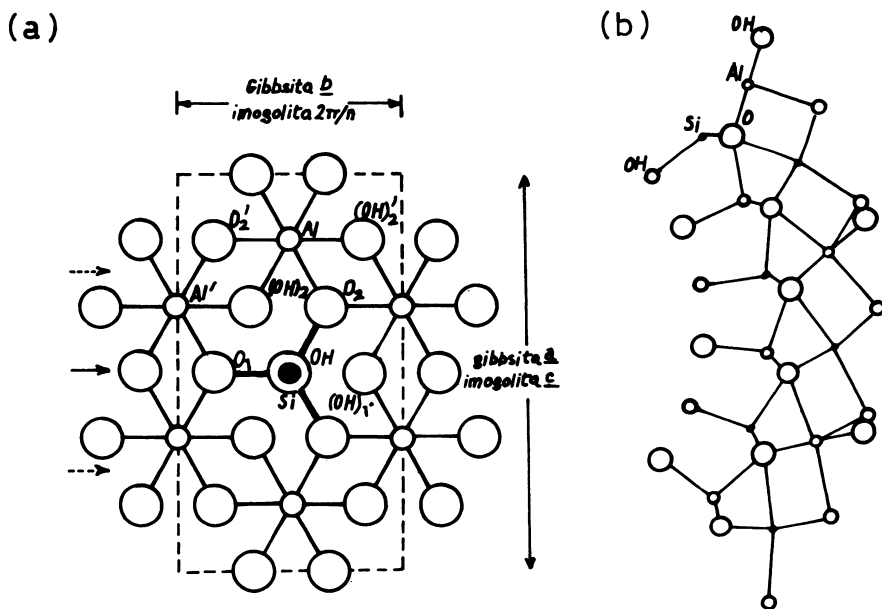


Fig. 208. Relaciones propuestas entre la unidad estructural de la imogolita y la gibbsita. Los grupos SiOH que se encuentran en las esquinas de la celda de la imogolita fueron omitidos del diagrama. Se indican un plano de reflexión (flecha sólida) y planos de rotación-reflexión (flechas con líneas quebradas). Los átomos están tabulados como en el Cuadro 84. (b) Encurvamiento de las hojas de gibbsita inducida por contracción de una superficie para alojar tetraedros SiO₃OH: proyección a lo largo del eje (imogolita c) (Según Cradwick y colaboradores^{4,2}).

Las transformadas de Fourier de las tres estructuras propuestas por Cradwick y colaboradores^{4,2} proyectadas perpendicularmente a los ejes de los cilindros señalan diagramas de intensidad de dispersión muy similares.

CUADRO No. 82. Coordenadas cilíndricas de los tubos de imogolita con simetría C_{2nh} ($b = 10$ y 12) (Según Cradwick y colaboradores^{4,2}).

Átomos	r Å		ψ grados		z Å	Operaciones simetría para uni- dades 360/n
	C_{20h}	C_{24h}	C_{20h}	C_{24h}		
OH(Si)	4.78	5.74	-1.94	-1.62	0	a
Si	6.40	7.36	-1.94	-1.62	0	a
O ₁	6.97	7.93	11.98	9.99	0	a
O ₂	6.97	7.93	-6.01	-5.00	1.40	a,b
Al	8.05	9.01	0.00	0.00	2.70	a,b
(OH) ₁	9.13	10.09	-13.73	-11.44	0	a
(OH) ₂	9.13	10.09	7.08	5.92	1.67	a,b

a: $r' = r$; $\psi' = \psi + 180^\circ/n$; $z' = 4.2 - z$; b: $r'' = r$; $\psi'' = \psi$; $z'' = -z'$. Las operaciones para generar la celda unitaria cilíndrica: $r''' = r$; $\psi''' = \psi + 360^\circ/n$; $z''' = z$. Origen del plano especular. Centro de simetría a $r = 0$, $z = 0$ (n es par); $r = 0$, $z = \pm 2.10$ (n es impar).

Cradwick y colaboradores^{4,2} sostienen que el modelo de imogolita sugerido por ellos, así como el mapa de Fourier, son concordantes con las observaciones de fotometría infrarroja. También hay correspondencia con los volúmenes de poro de la imogolita deducidos por Wada y Henmi^{1,6,1} a partir de la adsorción de amonio cuaternario. Del mismo modo, hay concordancia con el diagrama de difracción de electrones, el estado de coordinación octaédrica del aluminio, la muy débil acidez, las observaciones de microscopía electrónica de alta resolución, las características de la carga negativa, etc. Sin embargo, como lo indican Wada y Harward^{1,6,3}, el modelo estructural de la imogolita determina un menor contenido de OH y grupos H₂O coordinados, hecho que debe tenerse presente cuando se elaboren modelos más refinados.

CUADRO No. 83. Espaciados interatómicos (Å) en tubos de imogolita con simetría C_{20h} y C_{24h} (según Cradwick y colaboradores^{4,2}).

Atomos		C_{20h}	C_{24h}
SiO ₄ H	Si-OH	1.62	1.62
	Si-O	1.72; 2 x 1.58	1.65; 2 x 1.58
	O-O	2.80; 2 x 2.59	2.80; 2 x 2.50
	O-OH	2.60; 2 x 2.63	2.58; 2 x 2.63
	OH-OH	3.00	3.00
Hoja de gibbsita	Al-O	1.86; 1.90; 2.00	1.83; 1.84; 1.99
	Al-OH	1.83; 1.96; 1.96	1.79; 1.96; 1.94
	O-O*	2.59; 2.59; 2.98	2.50; 2.70; 2.80
	OH-OH*	2.57; 2.93; 2.98	2.57; 2.77; 2.78
	OH-OH**	3.33; 2 x 3.69	3.33; 2 x 3.47
	O-OH‡	2.59; 2 x 2.53	2.54; 2 x 2.52
	O-OH‡	2.79; 2.81; 2.84	2.76; 2.76; 2.80

(*) En torno al Al; ** en torno a la posición vacante; ‡ aristas compartidas, † aristas no compartidas.

PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LA IMOGOLITA

a. Intercambio de iones de la imogolita

Las propiedades de intercambio de iones de la imogolita se asimilan a las propiedades y características exhibidas por el alofán. No existen muchas informaciones sobre la capacidad de intercambio iónico de la imogolita, pero, en todo caso, el valor CIC es inferior al del alofán (Miyachi y Aomine^{1 15}). Aomine^{1 0} cree que la comparación de las CIC de la imogolita respecto al alofán revelaría un menor contenido de silanoles en la superficie de las partículas. Valores CIC de 135 meq/100 g para alofán ($SiO_2/Al_2O_3 = 2.0$) y de 30 meq/100 g para imogolita obtuvieron Henmi y Wada^{7 5} por equilibrios con CH_3COONa 0.05N a pH 7.0.

Determinaciones del punto de carga cero efectuadas por Wada y Harada^{1 5 5} demostraron que éste se encontraba alrededor de 7.0 para suelos que contenían imogolita y alofán, mientras que la CIC era mucho más alta que la CIA al mismo pH para una pomez alterada que contenía alofán con una razón $SiO_2/Al_2O_3 = 2.0$.

El efecto del cambio de condiciones sobre la CIC y CIA medido en materiales de diversa composición mineralógica fue resumido por Wada^{1 6 0}. Los resultados, que se muestran en el Cuadro 84, hacen ver

el mayor efecto de las condiciones sobre la carga eléctrica de suelos que contienen alofán e imogolita comparada con los minerales de capas cristalinas. Las diferencias en la retención de cationes y aniones entre el alofán-imogolita y las dos arcillas cristalinas hacen evidentes su dependencia de las condiciones de medición y el presecado de las muestras. Estas diferencias Wada¹⁶⁰ las interpreta en términos de la presencia o ausencia de adsorción física del par catión anión y por la diversidad en sus mecanismos de desarrollo de cargas. Las cargas positivas y negativas en el alofán e imogolita provienen de la liberación o sorción de protones por alguno de los grupos Si-OH o Al-OH respectivamente, mientras que la carga negativa de los minerales cristalinos proviene de los reemplazos isomórficos dentro de la red.

El efecto del pH sobre la CIC y CIA de suelos alofánicos como se ve en el Cuadro 84 se explica por su influencia sobre la disociación y sorción de protones a partir de grupos funcionales OH respectivamente. La hidrólisis de los cationes retenidos, por dilución de la solución salina, tiene lugar sólo para alofán e imogolita con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de alrededor de 1.0, pero no para alofán con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alrededor de 2.0, hechos estos que sugieren la importancia de la mútua interacción de las posiciones de cambio del anión y del catión en esta reacción. Tal comportamiento, como lo señala Wada¹⁶⁰ sugiere que entre el alofán e imogolita existen diferencias en el mecanismo de desarrollo de cargas negativas, lo cual podría correlacionarse con la ausencia de aluminio coordinado tetraédricamente en la imogolita y su existencia en el alofán. Otra explicación posible implica la presencia o ausencia de una doble capa difusa a una baja concentración de electrolitos, como lo sugirió Schofield en 1949 (Wada y Harward¹⁶³).

Wada¹⁶⁰ llama la atención sobre los diferentes valores que adopta la CIC de acuerdo a la especie de catión de saturación, siendo los resultados independientes del procedimiento usado, pero dependiente del mineral de arcilla implicado. El hecho de que tal efecto sea más acusado en la imogolita que en el alofán, como se observa en el Cuadro 84, indica que se desarrolla una interacción entre el catión metálico y el protón del grupo funcional OH, lo que afecta el desarrollo de la carga. Puesto que en el desarrollo de la carga negativa está directamente implicado el protón, el fenómeno observado podría interpretarse, según Wada y Harward¹⁶³ de acuerdo a las energías de enlace (fuerza de adsorción) entre el protón y el catión que se agrega. La CIC disminuye, aproximadamente, en el orden: Ba Ca K Mg NH_4 para la imogolita-alofán, siendo la razón entre la CIC más alta y más baja de 0.5 a 0.6.

El efecto de la temperatura sobre la CIC de suelos alofánicos se trató con referencia al alofán. Es interesante añadir que la relación de la CIC medida a 10-20°C respecto a la medida a 50-60°C era de 0.36-0.59 para el alofán, imogolita y/o humus; de 0.62-0.75 para

CUADRO No. 84. Efecto del cambio en las condiciones de medición y del presecado de las muestras sobre la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y capacidad de intercambio aniónico (CIA) en imogolita-alofán, haloisita montmorilonita (según Wada¹⁶⁰).

Cambio en las condiciones de medición y presecado de las muestras	Material de intercambio de cationes y aniones					
	Medición	Imogolita-alofán (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ¹)	Alofán (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ²)	Haloisita	Montmorilonita	Referencia
Concentración de sal						
0.2 N	CIC	++	±	±	±	(1)
0.005 N	CIC	—	±	±	±	(1)
	CIA	—	n.d.	n.d.	n.d.	(1)
pH: 6.0	CIC	—	—	±	±	(2,3)
	CIA	++	++	n.d.	n.d.	(2,3)
Especie catiónica						
NH ₄	CIC	—	±	±	±	(1)
Temperatura: 55°C	CIC	++	++	+	±	(4)
Presecado de la muestra:						
P ₂ O ₅ in vaquo	CIC	+	±	±	n.d.	(5)
calentada a 150°C	CIA	±	±	±	n.d.	(5)
	CIC	+	+++	—	n.d.	(5)
	CIA	—	±	±	n.d.	(5)

Nota: los signos +, — y ± significan, respectivamente, 20% de incremento y decremento, y un cambio menor que un 20% en valores CIC y CIA en comparación con sus valores de referencia, cuando las condiciones de medición cambiaron como se especifica en la primera columna, de aquellas para las muestras de referencia. Los valores de referencia CIC y CIA para las muestras secas al aire se midieron determinando la retención de cationes y aniones a partir de solución de Ca(CH₃-COO)₂, 0.05N o CaCl₂ de pH 7.0 a 10.25°C. n.d. significa no determinado. (Wada¹⁶⁰).

minerales de arcilla 1:1 y de 0.90-0.99 para esmectitas a pH 7.0 (Wada y Harada¹⁵⁹). El efecto del secado previo o del calentamiento sobre las muestras de alofán e imogolita se observa en el Cuadro 84. Mientras a una temperatura de 55°C de presecado, imogolita y alofán tienen un valor CIC comparable, calentadas a 150°C, la imogolita exhibe un valor CIC similar, pero el alofán aumenta fuertemente esta capacidad. La carga negativa que se desarrolla por deshidratación incluye, probablemente, cambios en los estados de coordinación de los átomos de aluminio superficiales.

Como puede esperarse a partir de la carga negativa dependiente del pH que desarrolla imogolita y alofán, estos minerales tienen propiedades débilmente ácidas.

b. Superficie específica

Egashira y Aomine⁴⁹ realizaron estudios muy completos sobre la superficie específica de imogolita y alofán, secada en P₂O₅ **in vacuo** o calentada a diversas temperaturas, mediante la adsorción de etilenglicol monoetil eter (EGME) y nitrógeno (N₂). Comparada con la montmorilonita, una parte del agua adsorbida sobre el alofán e imogolita no puede ser reemplazada por EGME, y para poder determinar la superficie específica en estos minerales debe eliminarse completamente el agua antes del tratamiento con EGME. En la opinión de los autores, el secado de las muestras en P₂O₅ **in vacuo** es más adecuado que el secado a estufa a 105°C ya que esta última determina un efecto de contracción y colapso de los poros de alofán e imogolita. Los experimentos de Egashira y Aomine indican, sin embargo, que los poros colapsados por calentamiento se recuperaban por rehumedecimiento. Por calentamiento a 200-300°C hay un aumento en la adsorción de EGME, mientras que por sobre 300-400°C disminuye la superficie determinada por EGME o N₂ tanto en alofán como imogolita. El primer efecto se adscribe a la eliminación del agua fuertemente adsorbida en estos minerales, el segundo a la destrucción de la estructura, con disminución de su porosidad. Algunos resultados obtenidos por estos autores se muestran en el Cuadro 85.

CUADRO No. 85. Superficie específica de muestras secas al aire, secadas en vacío con P_2O_5 y secas a estufa ($105^\circ C$). (Método del EGME, en base seca al vacío con P_2O_5) (Según Egashira y Aomine⁴⁹).

Muestra	Tratamiento	Superficie específica (m^2/g)
905	Seca al aire	1019 (1)
	P_2O_5 in vaquo	915 (0.90)
	Seca a estufa	747 (0.73)
Kanuma	Seca al aire	1218 (1)
	P_2O_5 in vaquo	1103 (0.91)
Wyoming	Seca al aire	873
	P_2O_5 in vaquo	873
	Seca a estufa	873

(Las cifras entre paréntesis corresponden a la razón de la superficie específica de la muestra seca al vacío con P_2O_5 o seca a estufa respecto a aquella de la muestra seca al aire). La composición mineralógica de las muestras es la siguiente: 905 = alofán > imogolita; Kanuma = Imogolita; Wyoming = montmorilonita .

El cambio en el valor de la superficie específica de la imogolita y alofán por efectos del calentamiento sugiere cambios en la estructura de estos minerales o en la asociación entre las partículas de estos minerales.

Wada y Henmi¹⁶¹ conciben que las unidades de estructura de la imogolita esto es, las unidades tubulares elementales de diámetro externo de 20\AA y diámetro interno de 10\AA , se agrupan para formar una fibra compuesta con un diámetro variable entre 100 y 300\AA . En un modelo idealizado de esta fibra habría tres tipos de poros como consecuencia de la estructura y disposición: inter-fibrilares, inter-unitarios e intra-unitarios, como se ve en la Fig. 209. Egashira y Aomine⁴⁹ consideran que el calentamiento de la imogolita a $105^\circ C$ provocaría el colapso de los poros inter unitarios inhibiendo la adsorción de nitrógeno o EGME. Un mecanismo similar podría operar en la disminución de la superficie específica del alofán por calentamiento a $105^\circ C$. Wada y Yoshinaga¹⁵⁶ sugieren que el secado en P_2O_5 in vaquo a la temperatura de la pieza, así como el calentamiento a $105^\circ C$, determina una redistribución de las unidades de

estructura de la imogolita por eliminación del agua adsorbida. Sin embargo, como lo demostraron Egashira y Aomine⁴⁹, EGME y moléculas de N_2 pueden penetrar dentro de los poros inter-unitarios de la imogolita secada con P_2O_5 al vacío, pero no en la secada a estufa, lo cual indica algunas diferencias en el status de poros entre estas formas de secado.

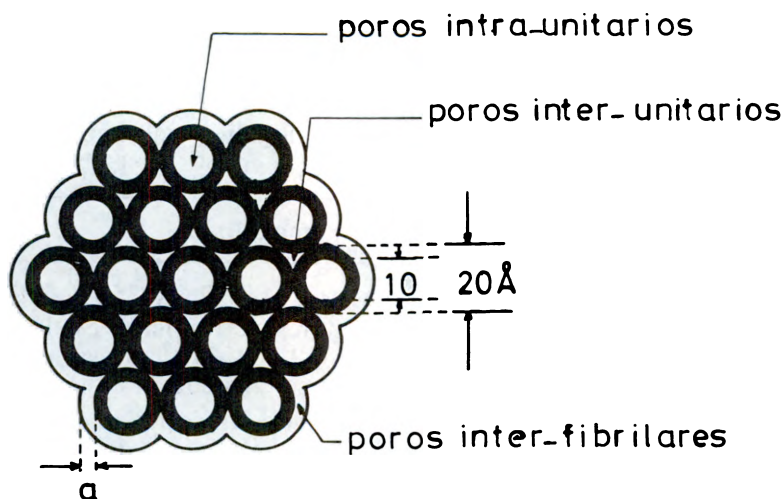


Fig. 209. Corte seccional, en un modelo idealizado, de un conjunto de unidades estructurales de imogolita. Cada unidad tiene un diámetro interno de 10\AA y uno externo de 20\AA . El espesor del espacio inter-fibrilar corresponde al de una capa monomolecular de agua de adsorción (Según Wada y Henmi¹⁶¹).

Se sabe que la estructura de la imogolita se destruye por calentamiento a $350\text{-}400^\circ\text{C}$ por efectos de la deshidroxilación (Wada y Yoshinaga¹⁵⁶), siendo estas temperaturas concordantes con aquellas determinadas por Egashira y Aomine⁴⁹, a las cuales la superficie de la imogolita comienza a disminuir.

Algunos valores de superficie específica de muestras de arcillas chilenas aparecen en el Cuadro 86. Los valores de área específica son menores que los obtenidos en Japón, para minerales semejantes y posiblemente esto se deba a la forma de preparación de las muestras.

CUADRO No. 86. Superficie específica de algunas arcillas ($< 0.2\mu$) de suelos de cenizas volcánicas chilenas y japonesas (Según Sepúlveda¹³⁶).

Muestra	SET* m ² /g	SEE* m ² /g	SEI* m ² /g	Minerales de arcilla
Osorno A357	408.8	113.0	295.8	Alofán
A358	513.4	196.5	316.9	Alofán
A360	672.4	274.0	398.4	Alofán
C. Alto A369	400.0	188.0	212.0	Imogolita = alofán, gibbsita
A370	411.6	181.8	229.8	Imogolita = alofán, gibbsita
Kitakami Ip	699.3	310.4	388.9	Imogolita

Suelo Osorno:Oxic Dystrandept. Muestras A 357, A 358 y A 360 corresponden a horizontes A₃, (B)₂₁ y II C respectivamente. Suelo Corte Alto:Oxic Dystrandept. Muestras A 369 y A 370 corresponden a horizontes (B)₁ y (B)_{21b}. Ambos suelos se encuentran en la Provincia de Osorno, Chile, Kitakami corresponde a un depósito de pomez alterada, de Iwate, Japón, rico en películas gelatinosas de imogolita.

Wada y Yoshinaga¹⁵⁶ y Wada y Henmi¹⁶¹ dedujeron un área superficial de alrededor de 700·m²/g para la imogolita a partir de la adsorción de vapor de agua. Para ello se medía la retención de agua a $p/p_0 = 0.2$ y un área seccional de 10.8 Å² para la molécula de agua. Estos autores utilizando una densidad 2.65 g/cm³ y despreciando la superficie de los cantos, calcularon para la imogolita una superficie específica de 1400 a 1500 m²/g.

Wada y Henmi¹⁶¹ intentaron correlacionar la retención máxima de cloruros de amonio cuaternario (CH₃)₄NCl, (C₂H₅)₄NCl, (C₄H₉)₄NCl, y (CH₃)₂(C₆H₅CH₂)₂NCl y agua por la imogolita y sus espacios porosos. Sus resultados experimentales llegan a la conclusión de que los poros inter e intraunitarios pueden acomodar moléculas de agua o cloruro de amonio cuaternario y, preferentemente, aquellas de naturaleza delicuescente. Los poros intraunitarios excluyen los iones de amonio mayores de 9-11Å de diámetro esférico equivalente. La porosidad de la imogolita seca al aire representa entre el 55 al 60% del volumen total. Los poros inter e intraunitarios, en una aproximación grosera, corresponden entre el 50 y 15% de la porosidad total respectivamente.

- * SET superficie específica total
- * 'SEC superficie específica externa
- * SEI 'superficie' específica interna

c. Fenómenos electrocinéticos en suspensiones acuosas de alofán e imogolita

El comportamiento electrocinético y la estabilidad de minerales de arcilla no cristalinos o para cristalinos, como alofán o imogolita, fueron muy poco estudiado, e incluso valores del punto isoeléctrico (p.i.e.) del alofán no están perfectamente establecidos. Recientemente Horikawa⁷⁷ hizo algunas determinaciones muy interesantes de fenómenos electrocinéticos en alofán e imogolita separadas de arcillas japonesas, discutiendo los resultados en función de la estructura.

En la Figs. 210 y 211 puede verse la movilidad electroforética del alofán como una función del pH y fuerza iónica; el p.i.e. del alofán-Na es alrededor de 5.6-5.9. El efecto del secado al aire sobre p.i.e. no fue significativo. La Fig. 212 muestra las curvas de movilidad electroforética del alofán pre-tratado con HCl. Se hace evidente el cambio en el p.i.e. (pH 7.3). En la Fig. 213 puede verse el efecto del pH sobre la movilidad electroforética de la imogolita. La curva de la movilidad electroforética versus pH es diferente de la del alofán, especialmente en medio alcalino a neutro. El pH al cual la carga neta era cero era alrededor de 9, mientras que en otra serie de suspensiones preparadas a diferente tiempo del mismo gel era alrededor de 10. En ambos casos la imogolita comenzó a flocular a medida que el pH aumentaba más allá de 7 o 7.5. La movilidad electroforética de la imogolita se encontró ser cero sobre pH 12. Tales resultados sugieren, según Horikawa, predominio de grupos OH unidos a Al de la superficie de la imogolita.

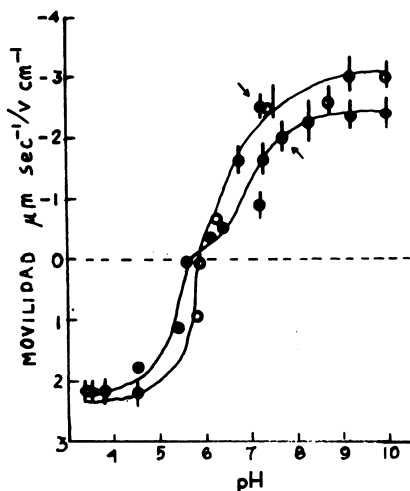


Fig. 210. Efecto del pH y fuerza iónica sobre la movilidad electroforética del alofán* a $27.3 \pm 0.7^\circ\text{C}$; NaCl 0.001M (•); sin adición de NaCl (◦). Las flechas indican puntos donde se agregó solución de NaOH o HCl (Según Horikawa⁷⁷).

* Alofán 237 Ak

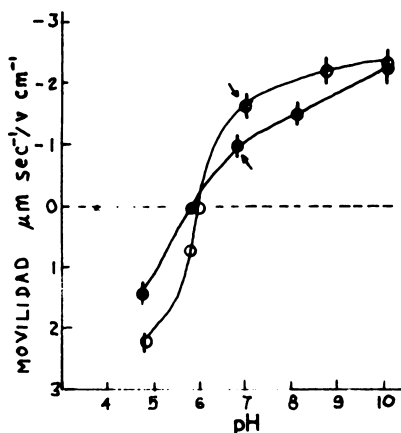
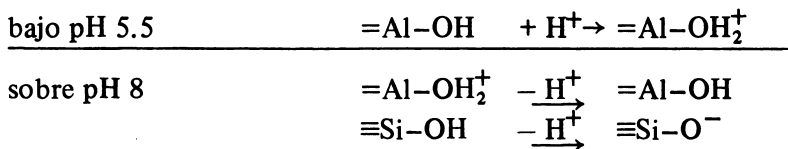


Fig. 211. La movilidad electroforética del alofán* seco al aire a $25.8 \pm 1.2^\circ\text{C}$; NaCl 0.001M (●); sin adición de NaCl (○). Las flechas muestran los puntos donde se agregó solución de HCl o NaOH (Según Horikawa⁷⁷).

* Alofán 237 Ak

La causa de por qué la carga negativa no es dominante en la imogolita bajo condiciones neutras o alcalinas, como ocurre, en cambio, en el alofán, fue interpretada por Horikawa considerando la estructura. En efecto, como Inoue y Wada⁸⁶ lo establecieron, los fenómenos de protonación/desprotonación que se verifican en la imogolita en función del pH son:



Según este esquema, la imogolita debería tener carga negativa sobre pH 8 debido a la disociación prevalescente de H^+ desde grupos OH unidos al Si. Sin embargo, ello no concuerda con los datos electrocinéticos obtenidos por Horikawa. De acuerdo a la estructura de la imogolita sugerida por Cradwick y colaboradores⁴², los grupos OH unidos al Si están situados en la superficie interna de los tubos unitarios mientras que los grupos OH unidos al Al están situados en la superficie externa, lo que significa que la disociación de H^+ desde grupos Si-OH ocurre sobre la superficie interna. Tal estructura podría explicar el comportamiento electroforético característico de la imogolita en medio alcalino, así como explicar la contradicción aparente entre los datos de las curvas buffer de Inoue y Wada⁸⁶ o los datos obtenidos por Horikawa⁷⁷.

Fig. 212. Movilidad electroforética del alofán* pre-acidificado a $25.9 \pm 0.9^\circ\text{C}$; NaCl 0.001M (●); sin adición de NaCl (○). Las flechas señalan los puntos donde la solución de NaOH o HCl fue agregada (según Horikawa⁷⁷).

* Alofán 237 Ak

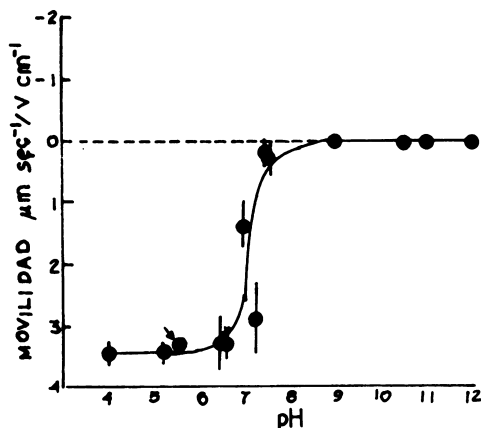
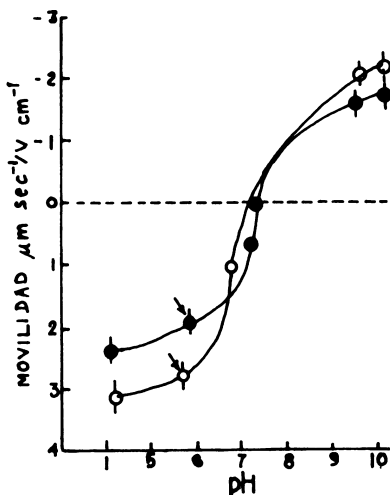


Fig. 213. La movilidad electroforética de la imogolita* en solución de NaCl 0.001M a $25.9 \pm 0.9^\circ\text{C}$. Las flechas muestran un punto donde se agregó sea HCl o NaOH (Según Horikawa⁷⁷).

* Imogolita 117 AC.

d. Adsorción de sílice monomérica por suelos de cenizas volcánicas

Los fenómenos de adsorción/desorción de sílice son muy importantes en la mayoría de los procesos relativos a los suelos derivados de cenizas volcánicas, especialmente en la formación de minerales secundarios y su evolución. Uno de los procesos más importantes se relaciona con la formación de alofán e imogolita, que se forman principalmente por procesos de co-precipitación de sílice y alúmina a partir de los procesos de hidrólisis (Wada e Inoue¹⁶⁴).

La adsorción de sílice monomérica a concentraciones que no excedían 100 ppm de SiO_2 , fueron estudiadas por Wada e Inoue¹⁶⁴ en suelos derivados de cenizas volcánicas de Japón. Estos suelos contenían alofán-imogolita con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alrededor de 1, con o sin humus y sílice opalina; alofán con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alrededor de 2, y haloisita. Según estos autores, la adsorción de sílice aumenta con el incremento de pH desde 6 a 10; la adsorción de equilibrio se obtenía dentro de un día a pH altos, pero ni aún después de una semana a pH bajos. Todas las isothermas de adsorción conforman isothermas de Freundlich, a ciertas concentraciones de SiO_2 , sugiriendo que el efecto del pH se relaciona principalmente con el número total de posiciones de adsorción disponibles. Wada e Inoue encontraron que el punto cero de adsorción de sílice (ZPSA) en todos los suelos estudiados a concentraciones de sílice en el rango de 2.5 a 26 ppm, eran más bajos que aquellos al cual las isothermas se desviaban de la ecuación de Freundlich. Los valores de ZPSA muestran dependencia del pH y del suelo, sugiriendo que el equilibrio de la sílice soluble en los suelos está regido principalmente por los equilibrios de precipitación-disolución de los silicatos y sílice de las arcillas. Wada e Inoue calculan que las capacidades de adsorción del alofán-imogolita y haloisita a pH 8 y 9 podrían llegar a 10 a 25 g y 2.5 g de SiO_2 por 100 g de arcilla respectivamente. Estas capacidades son reducidas ya sea por una baja en el pH ambiental o por la presencia de humus. Capacidades de adsorción tan elevadas no se presentan en otros minerales de arcilla respecto a la sílice monomérica. Wada e Inoue llegan a la conclusión de que la capacidad de adsorción de sílice del alofán son mayores que aquellas de los minerales de arcilla cristalinos, gibbsita, goethita, y se comparan con aquella de los sesquióxidos amorfos que podrían presentarse en los suelos.

Sadzawka y Aomine¹²⁸ efectuaron determinaciones sobre la adsorción de sílice de aguas de ríos por diversos suelos de la región central de Chile, entre 34° a 41° l.s. La adsorción de sílice en agua (y) era linealmente proporcional a la concentración de sílice en el agua de ríos (x), de acuerdo a la ecuación: $y = bx - a$, en la cual a y b eran constantes determinadas por la naturaleza de los suelos. La concentración de sílice en las aguas de ríos parece estar estrechamente relacionada a las rocas del área de colección, y era más alta en las áreas de los suelos volcánicos. Sin embargo, la concentración de sales no guardaba relación con la concentración de sílice, y tendía a ser más baja en el sur, en que aumenta la precipitación y disminuye la temperatura. Los sulfatos bajaban apreciablemente la adsorción de la sílice, pero la acción de los cloruros y nitratos fue escasa. El valor a, esto es, disolución de sílice en agua pura, era mayor en suelos arroceros y aluviales, y ambos valores a y b, eran inferiores en la superficie de los suelos comparado con la de los horizontes profundos. A ciertas concentraciones de sílice los suelos no disuelven ni adsorben sílice.

Esta adsorción de sílice cero varía grandemente según los suelos y el mayor valor se observó en la superficie de un suelo arrocero bajo riego, el cual no adsorbía sílice de ninguna de las aguas de río en el valle central de Chile. En contraste con este suelo, un subsuelo imogolítico de un Andosol exhibió la más alta concentración de adsorción, es decir, adsorbía sílice de cualquier agua de río de la zona central de Chile. El humus parece que protege a la sílice de la disolución y, simultáneamente, previene su adsorción por el suelo. Los coloides alofánicos eran lábiles, entregando sílice al agua cuando no tenían material húmico asociado.

En uno de sus experimentos Sadzawka y Aomine¹²⁸ usaron el horizonte superficial e inferior de dos suelos Trumaos, con arcillas alofánicas y alofán imogolíticas; agua de 14 ríos y agua destilada. Los resultados pueden verse en las Figs. 214 y 215 donde se señala el incremento o disminución de la sílice según el balance entre la concentración de la sílice residual en suspensiones de suelo y el agua agregada inicialmente. La disminución se debe a adsorción, la que es más o menos modificada de acuerdo a la sílice contenida en la solución de los suelos originales. El incremento proviene de la desorción junto con la sílice que existe en la solución de suelo y, probablemente, de la disolución de la sílice del suelo. Como puede verse en la Fig. 215, la variación de los contenidos de la sílice en solución guardaba proporcionalidad a la concentración inicial de la sílice en las aguas de río, y en determinados puntos de concentración de sílice no se producía ni adsorción ni disolución. Los puntos de adsorción cero son característicos de los suelos.

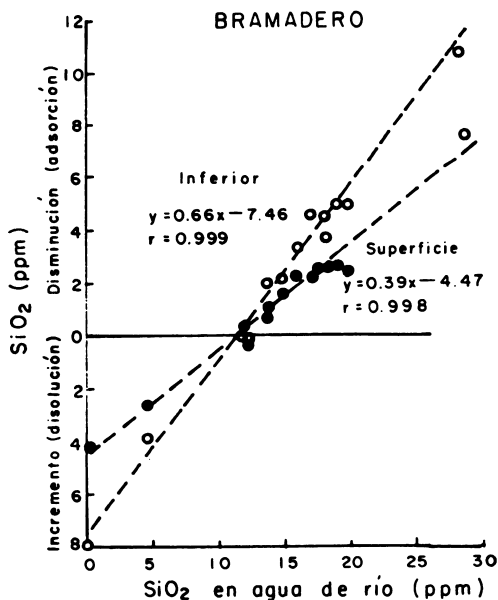


Fig. 214. Cambios de la sílice en agua con el suelo (Según Sadzawka y Aomine¹²⁸).

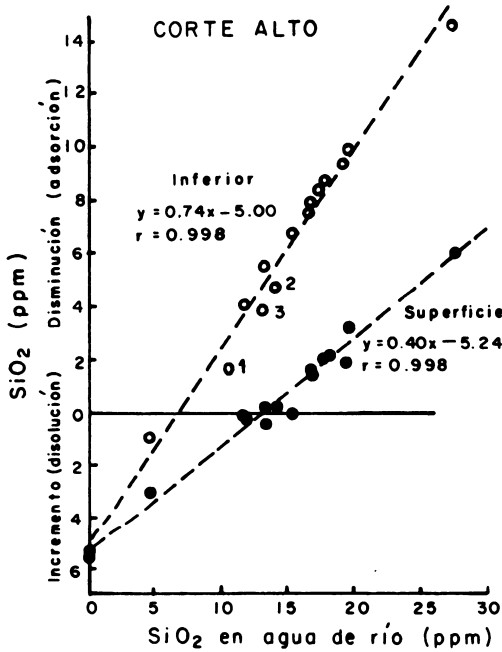


Fig. 215. Cambios en la sílice en agua con el suelo. 1: Cachapoal, 2: Tinguiririca, 3: Teno (Según Sadzawka y Aomine^{1 2 8}).

e. Interacción del alofán e imogolita con componentes orgánicos

La acumulación de humus constituye una característica resaltante de los Andosoles (Wada y Harward^{1 6 3}), siendo común encontrar acumulaciones de 20% en el contenido de carbono en los horizontes superficiales en períodos de 5000 años. El papel desempeñado por el alofán, imogolita y otros componentes de los suelos de cenizas volcánicas, fue estudiado por varios investigadores, sugiriéndose que su reactividad con los componentes orgánicos juega un papel decisivo en la acumulación; ello supone la existencia previa del alofán y demás componentes orgánicos. Sin embargo, como lo indican Wada y Harward^{1 6 3}, parece ser evidente que la formación y transformación del alofán y componentes similares al alofán en la meteorización de las cenizas volcánicas son controlados primariamente por la disponibilidad de sílice y aluminio en la solución de suelo. En los primeros estados de formación la materia orgánica agregada al suelo retendría el aluminio liberado, inhibiendo la formación de alofán y estimulando la formación de sílice opalina; la misma materia orgánica se estabilizaría contra acciones de biodegradación y lavaje. En horizontes A de Andepts, que prácticamente no contienen alofán, se notó una considerable acumulación de humus, como fue detectado por Besoain^{1 8} en el horizonte C, superficial, constituido por un depósito

de ceniza basáltica de 8 años de edad y que contenía, sin embargo, 1.3% de carbono orgánico, aunque prácticamente carecía de alofán.

Wada y Harward¹⁶³ señalan cuatro posibilidades de actuación del alofán con referencia a la acumulación de material húmico:

- 1) Efecto del alofán sobre la acción de enzimas, como proteasa y amilasa (Aomine y Kobayashi^{6,8}; Kobayashi y Aomine¹⁰⁰). Se sugiere una acción protectora del alofán contra la biodegradación de los materiales orgánicos que se incorporan al suelo.
- 2) Efecto catalítico del alofán en una policondensación oxidativa de unidades fenólicas, resultando la formación de estructuras húmicas estables.
- 3) El alofán podría actuar como una fuente de aluminio o hierro, las cuales podrían formar humatos insolubles.
- 4) Adsorción de material húmico por el alofán.

Wada¹⁶⁵ indica que tanto el alofán como la imogolita pueden adsorber aniones orgánicos en forma específica y no específica. Según Wada, el acetato se adsorbe por interacción coulombica por sobre la CIA de estas arcillas, mientras que el citrato, fuerte ligando para el Al, se adsorbe más fuertemente y en mayor cantidad. Además, interacciones de Van der Waals contribuyen a la adsorción de aniones orgánicos de alto peso molecular.

Recientemente Appelt¹³ estudió las características de adsorción de los ácidos húmicos por suelos con alto contenido de alofán y las reacciones del componente orgánico con iones de tipo $Al_x(OH)_y^{3x-y}$. Los suelos en referencia son los Santa Bárbara, Osorno y Puerto Octay, de la zona central sur de Chile, y clasificados como Typic Dystrandeps. Appelt considera que la interacción entre los ácidos húmicos y alofanos puede explicarse mediante dos mecanismos:

- 1) Interacciones partícula a partícula a través de atracciones de carga (adsorción no específica), intercambio de ligando (adsorción específica), enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals;
- 2) formación de complejos entre los componentes húmicos y iones de tipo $Al_x(OH)_y^{3x-y}$ y/o $Fe_x(OH)_y^{3x-y}$, que probablemente constituyen las superficies de las partículas coloidales inorgánicas.

Este autor considera que los mecanismos propuestos pueden actuar simultánea o secuencialmente, y que la adsorción específica de

los compuestos orgánicos puede producir la disolución de Al desde los alófanos, o desde sesquióxidos hidratados de Al, lo que favorecería la coagulación de los ácidos húmicos. Las interacciones partícula a partícula entre los alófanos y ácidos húmicos implicaría solamente las superficies externas de ambos coloides, debido a impedimentos estéricos; por ello los sitios de adsorción en las correspondientes superficies internas quedarían disponibles para reaccionar con iones que no presenten impedimentos estéricos. Sin embargo, la difusión de los iones hacia esos sitios internos podría verse afectada por la carga neta resultante de las interacciones entre los coloides inorgánicos y orgánicos.

REFERENCIAS A LA GENESIS DE LA IMOGOLITA

Existen pocas investigaciones referentes a los mecanismos de formación de la imogolita y sus relaciones genéticas con otros minerales, exceptuando el alofán. Es muy importante conocer realmente cuál es la posición que ocupa en las secuencias de meteorización, así como las condiciones ambientales más aptas a su síntesis. Hasta ahora no fue descrita la síntesis "in vitro" de la imogolita.

Recientemente Yoshinaga y Yamagushi¹⁷⁴ estudiaron la imogolita que se encuentra en forma de películas de geles en suelos de Kurayoshi Tottori Pref. y Chitose, Hokkaido, así como en capas de escorias de Fuji en Shizuoka Pref., Japón. De acuerdo a estas investigaciones la imogolita aparece asociada con miembros de muy bajo contenido de sílice, como alofán y gibbsita, pero no con haloisita. Tales resultados, junto a diversas características de los suelos, sugieren que la imogolita es un producto que identifica con condiciones de lavaje intenso y no se forma en ambientes en que prevalece resili-catación. Se considera que, en una secuencia de meteorización, el alofán evoluciona a imogolita y entonces a gibbsita a medida que el estado de meteorización (desilicatación) progresa. Se estima, sin embargo, que a un cierto grado de meteorización y dependiendo de las condiciones ambientales, dos de estos minerales o los tres podrían formarse simultáneamente. La formación simultánea de alofán e imogolita es muy frecuente (Wada y Matsubara¹⁵⁴) y es la regla en los andosoles chilenos que contienen imogolita (Besoain¹⁷). Imogolita y gibbsita junto a alofán fueron encontradas en las capas de escorias del Fuji (Yoshinaga y Yamagushi¹⁷⁴) y en los suelos Corte Alto y Puyehue, Chile, derivados de cenizas andesíticas (Besoain¹⁷), en suelos muy jóvenes derivados de cenizas volcánicas de Nueva Guinea (Parfitt y McHardy¹¹⁸), y en andosoles de Ecuador (Colmet-Daage et al³⁸) y otros países.

Mayor información sobre la génesis del alofán, imogolita y minerales relacionados se expone en el Capítulo 7, sobre la Formación de los minerales de arcilla de suelos.

BIBLIOGRAFIA

1. ADLER, H.H. E.E. BRAY, STENENS, N.P. et al. Infrared spectra of reference clay minerals. Research Project no. 49. Preliminary Report No. 8. P.Kerr (ed.). Columbia University. N.Y. American Petroleum Institute, 1950. pp. 1-72.
2. ALBERTO, F. y JARÍTZ, G. Amorphe und kristalline Bestandteile einiger typischer Bodenbildungen Skandinaviens. Z. Pflanzenernährung, Düng. Bodenk. 114:27-45. 1966.
3. ALONSO, J., BESOAIN, E. y CATALINA. Observations de microscope electronique en argiles de Chili et allophans de la Nouvelle Zelande. In: International Clay Conference, Estocolmo, 1963. Proceedings. Londres, Pergamon, 1963. v.1, pp. 167-173.
4. AOMINE, S. y M.L. JACKSON. Allophane determination in ando soils by cation-exchange capacity delta value. Soil Science Society Amer. Proc. 23:210-214. 1959.
5. _____ y WADA, K. Differential weathering of volcanic ash and pumices resulting in formation of hydrated halloysite. American Mineralogist 47:1024-1048. 1962.
6. _____ y KOBAYASHI, Y. Effects of allophane on the enzymatic activity of a protease. Soil Science and Plant Nutrition 10:28-32. 1964.
7. _____ y MIYAUSHI, N. Imogolite of imogo-layers in Kyushu. Soil Science and Plant Nutrition 11:28-35. 1965.
8. _____ y KOBAYASHI, Y. Effects of allophanic clays on the enzymatic activity of beta-amilase. Soil Science and Plant Nutrition 12:7-12. 1966.
9. _____ y OTSUKA, H. Surface of soil allophanic clays. 9th. International Congress of Soil Science. Trans. 1:731-737. 1968.
10. _____. Soil clay minerals, including allophane and imogolite. In: Clays of Japan. Tokyo. Geological Survey of Japan, 1969. pp. 167-182.
11. _____ y K. GASHIRA. Heat of immersion of soil allophanic clays. Soil Science and Plant Nutrition 16:204-211. 1970.
12. _____. INOUE, A. y Ch. MIZOTA. Imogolite of Chilean volcanic ash soils. Clay Science 4:95-103. 1972.
13. APPELT, H. Interacciones entre substancias húmicas, iones y coloides inorgánicos en suelos derivados de cenizas volcánicas. Ciencia e Investigación Agraria 3:139-146. 1976.
14. BESOAIN, E. Mineralogía de arcillas de algunos suelos volcánicos de Chile. Agricultura Técnica (Chile) 18:110-165. 1958.
15. _____, SERRATOSA, J. HIDALGO, A. Espectros de absorción infrarroja en la fracción arcilla de algunos suelos volcánicos de Chile. Anales de Edafología y Agrobiología 23:293-303. 1964.
16. _____. Imogolite in volcanic ash soils of Chile. Geoderma 2:151-169. 1968/69.

17. BESOAIN, E. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles. Japans. Deutschlands und Italiens. Inaug. Diss. Bonn, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität. Hohe Landwirtschaftliche Fakultät, 1969. 344 p.
18. _____. Mineralogía de arcillas de algunos suelos volcánicos de Costa Rica. In: II Panel de suelos volcánicos de América, Pasto (Colombia), 1972. Universidad de Nariño-IICA-OEA. Serie "Informes de Conferencias, Cursos y Reuniones No. 82. 1972. pp. 249-278.
19. BEUTELSPACHER, H. y Van der MAREL, H.W. Über die amorphen Stoffe in den Tonen Verschiedener Böden. Acta Universitatis Carolinae-Geologica Supplementum 1:97-114. 1961.
20. BEZAMA, N. Phosphate retention on soils in the central valley of Chile. Soil Science and Plant Nutrition 23:427-435. 1977.
21. BIRRELL, K.S. y FIELDS, M. Allophane in volcanic ash soils. Journal of Soil Science 3:156-166. 1952.
22. _____ y GRADWELL, M. Ion-exchange phenomena in some soils containing amorphous mineral constituents. Journal of Soil Science 7:130-147. 1956.
23. _____. Ion fixation by allophane. New Zealand Journal of Science 4:393-414. 1961.
24. _____. The adsorption of cations from solutions by allophane in relation to their effective size. Journal of Soil Science 12:307-316. 1961.
25. _____. Surface acidity of subsoils derived from volcanic ash deposits. New Zealand Journal of Science 5:453-462. 1962.
26. _____. Some properties of volcanic ash soils. FAO World Soil Rept. Meeting on the Class. and Correl. of Soils from Volcanic Ash. 14:74-81. 1964.
27. BLACK, C.A. Soil-Plant relationships 2 ed. Nueva York, Wiley. 1968. 792 p.
28. BRACEWELL, J.M., CAMPBELL, A.S. y MITCHELL, B.D. An assessment of some thermal and chemical techniques used in the study of poorly-ordered aluminosilicates in soil clays. Clay Minerals 8:325-335. 1970.
29. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60:309-319. 1938.
30. BRINDLEY, G.W. Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 14th, Berkeley, Cal., 1965. Proceedings. Oxford, Pergamon, 1966. pp. 27-34. (International Series of Monographs on Earth Sciences v. 26).
31. _____ y FANCHER, D. Kaolinite defect structures; possible relation to allophanes. In International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, 2:29-34. 1969.
32. _____ y PEDRO, G. Report of the AIPEA nomenclature committee, Association International d'Etude des Argiles (AIPEA) Newsletter 4:3-4. 1970.
33. BROWN, G. Report of the clay mineral group sub-committee on Nomenclature of Clay Minerals. Clay Mineral Bulletin 2:294-302. 1955.

34. BRYDON, J.E., y DAY, H. Use of the Fieldes and Perrott sodium fluoride test to distinguish the B horizon of podzol in the field. *Canadian Journal of Soil Science* 50:35-41. 1970.
35. CAILLIERE, S., y HENIN, S. *Mineralogie des Argiles*. París, Masson, 1963. 335 p.
36. CAMPBELL, A.S., MITCHELL, B.D. y BRACEWELL, J.M. Effect of particle size, pH and organic matter on the thermal analysis of allophane. *Clay Minerals* 7:451-454. 1968.
37. CLOOS, P., LEONARD, J.P., MOREAU, A., HERBILLON, A. y FRIPIAT, J.J. Structural organization in amorphous silicoaluminas. *Clays and Clay Minerals* 17:270-287. 1969.
38. COLMET-DAAGE, F., J. et M. GAUTHEYROU, DELAUNE, M. et al. Caracteristiques de quelques sols d'Equateur derives de cendres volcaniques. 3eme partie (Edition Provisoire). Paris, ORSTOM. 1968. 68 p.
39. _____ et al. Caracteristiques de quelques sols dérivés de cendres volcaniques de la cote pacifique du Nicaragua. *Cahiers ORSTOM. Série Pédologie* 8(2):113-169. 1970.
40. _____ J., M. GAUTHEYROU, DEALUNE, M., BESOAIN, E., de KIMPE, C., et al. Caracteristiques et proprietes hydriques de quelques sols derives de cendres volcaniques du Chili central. ORSTOM, Centre des Antilles. Bureau des Sols. (Edition Provisoire), 1974. 115 p.
41. CHUKHROV, F.V. et al. Allophane from deposits of the U.S.S.R. In *International Clay Conference, Estocolmo, 1963. Proceedings*. Londres, Pergamon 2:19-28. 1963.
42. CRADWICK, P.D.G., FARMER, V.C., RUSSELL, J.D. et al. Imogilite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature Physical Science* 240:187-189. 1972.
43. De MUMBRUM, L.E., y CHESTER, G. Isolation and characterization of some soil allophanes. *Soil Science Soc. Amer. Proc.* 31:473-476. 1964.
44. De VILLIERS, J.M., y JACKSON, M.L. Cation exchange capacity variation with pH in soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28:473-476. 1967.
45. _____. Pedosesquioxides-composition and colloidal interactions in soil genesis during the quaternary. *Soil Science* 107:454-461. 1969.
46. _____. The problem of quantitative determination of allophane in soils. *Soil Science* 112:2-7. 1971.
47. DYAL, R.S., y HENDRICKS, S.B. Total surface of clays in polar liquids as a characteristics index. *Soil Science* 69:421-432. 1950.
48. EDELMAN, C.H. y FAVEJEE, J.C.L. On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. *Zeitschrift für Kristallographie* 102:417-431. 1940.
49. EGASHIRA, K., y AOMINE, S. Effects of drying and heating on the surface area of allophane and imogolite. *Clay Science* 4:231-242. 1974.
50. EGAWA, T. SATO, A., y NISHIMURA, T. Release of OH ions from clay minerals treated with various anions with special reference to their structure and chemistry of allophane. *Advances in Clay Science* 2:252-262. 1960.

51. EGAWA, T. A study on coordination number of aluminium in allophane. *Clay Science* 2:1-7. 1964.
52. _____, y WATANABE, Y. Electron micrographs of the clay minerals in Japanese soils. *Bulletin of the National Institute of Agricultural Science (Japón) Serie B*, 14:173-182. 1964.
53. _____. Mineralogical properties of volcanic ash soils in Japan. *FAO/UNESCO World Soil Resources Reports* 14:89-91. 1964.
54. _____. Soil minerals. In *Volcanic ash soils of Japan*. Ministry of Agriculture and Forestry. Tokyo. 1964. pp. 27-68.
55. EL SWAIFY, S.A., y SWINDALE, L.D. Effect of saline water on the chemical properties of some tropical soils. *Soil Science Soc, Amer. Proc.* 34:207-211. 1970.
56. ESPINOZA, W.G. Detección rápida de alofán en suelos de Ñuble (Chile). *Agricultura Técnica (Chile)* 29:75-80. 1969.
57. FIELDES, M. Clay mineralogy of New Zealand soils. II. Allophane and related minerals colloids. *N. Zealand Journal of Science and Technology (Section B)* 37:336-350. 1955.
58. _____, WALKER, I. y WILLIAMS, P.P. Clay mineralogy of New Zealand soils. III. Infra-red absorption spectra of soil clays. *New Zealand Journal of Science and Technology (Section B)* 38:31-43. 1956.
59. _____. The role of clay in soil fertility. *New Zealand Institute of Agricultural Science. Proceedings* 167:84-102. 1958.
60. _____ y SCHOFIELD, R.K. Mechanism of ion adsorption by inorganic soil colloids. *New Zealand Journal of Science* 3:563-579. 1960.
61. _____. The nature of the active fraction of soils. In *International Society of Soil Science. Joint Meeting of Commission IV and V, Palmerston, New Zealand, 1962. Transactions. Lower Hutt, New Zealand, 1962. pp. 422-427.*
62. _____ y FURKERT, R.J. Nature of allophane in soils. II Differences in composition. *New Zealand Journal of Science* 9:608-622. 1966.
63. _____ y PERROTT, K.W. Nature of allophane in soils. III. Rapid field and laboratory test for allophane. *New Zealand Journal of Science* 9:623-629. 1966.
64. FOLLET, E.A.C. et al. Chemical dissolution techniques in the study of soil clays: Part I. *Clay Minerals* 6:23-34. 1965.
65. _____ et al. Chemical dissolution techniques in the study of soil clays: Part II. *Clay Minerals* 6:35-43. 1965.
66. FRIPIAT, J.J. Surface properties of clays and gels. In *International Congress of Soil Science, 7th Madison, Wisc., 1960. Transactions. Amsterdam, Elsevier, 1961. pp. 502-511.*
67. _____. Les méthodes nouvelles de recherche en chimie du sol. In *International Congress of Soil Science, 8th, Bucharest, Rumania, 1964. Transactions. Bucharest, The Academy of the Socialist Republic of Rumania, 1964. pp. 171-192.*
68. FURKERT, R.J., y FIELDES, M. Allophane in New Zealand soils. In *International Congress of Soil Science, 9th, Adelaide, 1968. Transactions. Sydney, Angus, 3:133-141. 1968.*

69. GALINDO, G.G. y BINGHAM, F.T. Homovalent and heterovalent cation exchange equilibria in soils with variable surface charge. *Soil Science Society America Proceedings*. 41:83-86. 1977.
70. GASTUCHE, M.C., y HERBILLON, A. Etude des gels d'alumine: cristallisation en milieu desionisé. *Bulletin de la Société Chimique de France*. 7:1404-1412. 1962.
71. GRIM, R.E. *Clay Mineralogy*. 2 ed. Nueva York, McGraw-Hill, 1968. 596 p.
72. HARADA, Y., y WADA, K. Release und uptake of protons by allophanic soils in relation to their CEC and AEC. *Soil Science and Plant Nutrition* 19:73-82. 1973.
73. _____ y _____. Effect of previous drying on the measured cation- and anion exchange capacities of ando soils. *International Congress of Soil Science Transactions*. 10th, (Moscú, URSS). II:248-256. 1974.
74. HASHIMOTO, I. y JACKSON, M.L. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. In *National Conference on Clays and Clay Minerals*, 7th, Washington, D.C., 1958. *Proceedings*. London, Pergamon, 1960. pp. 102-113. (*International Series of Monographs on Earth Sciences*. v. 5).
75. HENMI, T., y WADA, K. Surface acidity of imogolite and allophane. *Clay Minerals* 10:231-245. 1974.
76. _____ y _____. Morphology and composition of allophane. *Am. Mineralogist* 61:379-390. 1976.
77. HORIKAWA, Y. Electrokinetic phenomena of aqueous suspensions of allophane and imogolite. *Clay Science* 4:255-263. 1975.
78. HUANG, P.M. y JACKSON, M.L. Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. *Soil Science Society of America. Proceedings* 29:661-665. 1965.
79. _____ y _____. Fluoride interaction with clays in relation to their buffer range. *Nature* 211:779. 1966.
80. IIMURA, K. Acidic property and ion exchange in allophane. *Clay Science* 1:28-32. 1961.
81. _____. Ion adsorption curves in allophane. *Clay Science* 1:40-44. 1961.
82. _____. Cation exchange capacity and total acidity of allophane in volcanic ash soils. *Clay Science* 12:111-120. 1965.
83. _____. Acidic properties and cation exchange capacity of allophane and volcanic ash soils. *Bulletin of the National Institute of Agricultural Sciences (Japón) (Serie B)* 17:101-157. 1966.
84. _____. The chemical bonding of atoms in allophane; the "structural" formula of allophane. In *International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings*. Jerusalem, Israel Universities Press, 1:161-172. 1969.
85. _____. An aspect on the water in allophane. *Abs. Ann. Meeting. Soc. Sci. Soil Manure Japan* 16:149. 1970.
86. INOUE, T., y WADA, K. Reaction between humified clover extract and imogolite as a model of humus clay interaction. Part 2. *Clay Science* 4:71-80. 1971.

87. JACKSON, M.L. Structural role of hydronium in layer silicates during soil genesis. In International Congress of Soil Science, 7th, Madison, Wisc., 1960. Transactions. Amsterdam, Elsevier, 2:445-455. 1961.
88. _____. Aluminium bonding in soils: a unifying principle in soil science. Soil Science Society of America. Proceedings 27:1-10. 1963.
89. _____. Chemical composition of soils. In Chemistry of the soil Bear, F., 2ed Nueva York, Reinhold, 1964. pp. 71-141.
90. _____. Free iron oxides, hydroxides and amorphous aluminosilicates. In Black, C.A. et al., ed, Methods of soil analysis, Part I. Madison, Wisc. 1965. pp. 578-603.
91. _____. Soil chemical analysis-Advanced course. 2° ed. Published by the author. Madison, Wisc. 1956. 1965. 991 p.
92. JARITZ, G. Ein Vorkommen von Imogolit im Bimsböden Westdeutschlands. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde 117:65-77. 1967.
93. KANNO, I., KUWANO, I. y HONJO, Y. Clay minerals of gel-like substances in pumice beds. Advances in Clay Science 2:335-336. 1960.
94. _____. ONIKURA, Y. e HIGASHI, T. Weathering and clay mineralogical characteristics of volcanic ashes and pumices in Japan. In International Congress of Soil Science, 9th, Adelaide, Transactions. Sydney, Agnus, 1968. 3:111-122. 1968.
95. KERR, P.F. et al. Reference clay minerals. American Petroleum Institute. Research Project no. 49. Preliminary Report no. 1-8. 1951. 700 p.
96. KIMPE, C. De, GASTUCHE, M.C. y BRINDLEY, G.W. Ionic coordination in alumino-silicic gels in relation to clay mineral formation. American Mineralogist 46:1370-1381. 1961.
97. KINTER, E.B., y DIAMOND, S. Pretreatment of soils and clays for measurement of external surface area by glicerol retention. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 7th, Washington, D.C., 1958. Proceedings. Londres, Pergamon, 1960. pp. 125-134. (International Series of Monographs on Earth Science v. 5).
98. KITAGAWA, Y. The "unit particle" of allophane. American Mineralogist 56:465-475. 1971.
99. KLUG, H.P. y ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures. Nueva York, Wiley, Inc. 1954. 716 p.
100. KOBAYASHI, Y. y AOMINE, S. Mechanism of inhibitory effect of allophane and montmorillonite on some enzymes. Soil Science and Plant Nutrition 13:189-194. 1967.
101. KOHYAMA, N. y SUDO, T. Hisingerite occurring as a weathering product of iron-rich saponite. Clays and Clay Minerals 23:215-218. 1975.
102. LAI, SHUNG-HO y SWINDALE, L.D. Chemical properties of allophane from Hawaiian and Japanese soils. Soil Science Society of America. Proceedings 33:804-808. 1969.
103. LANGSTON, R.B. y JEENE, E.A. NaOH dissolution of some oxide impurities from kaolins. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 12th, Atlanta, Ga., 1963. Proceedings. Nueva York, Pergamon, 1964. pp. 633-647. (International Series of Monographs on Earth Sciences v. 19).
104. LAUNER, P.J. Irregularities in the infrared absorption spectra in silicate minerals. Clay Minerals Bulletin 4:67-68. 1952.

105. LAZARENKO, E.K. Nomenclature and classification of the clay minerals. *Clay Minerals Bulletin* 4:67-68. 1959.
106. LEONARD, A. et al. Structure and properties of amorphous silicoaluminas. I. Structure from X-ray fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* 68:2608-2617. 1964.
107. McCONNELL, D. The crystal chemistry of montmorillonite. *American Mineralogist* 35:166-172. 1950.
108. McKEAGE, J.A., BRYDON, J.E. y MILES, N.M. Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. *Soil Science Society of America. Proceedings* 35:33-38. 1971.
109. McKENZIE, R.C. The differential thermal investigation of clays. Londres, Mineralogical Society, 1957. 456 p.
110. MATTSON, S. The relation between the electrokinetic behaviour and the base exchange capacity of soil colloids. *Journal of the American Society of Agronomy* 18:458-464. 1926.
111. MEHRA, O. y JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In *National Conference on Clay and Clay Minerals, 7th, Washington, D.C., 1958. Proceedings. Londres, Pergamon, 1960. (International Series of Monographs on Earth Sciences v. 5).*
112. MILLIKEN, T.H., MILLS, G.A. y OBLAD, A.G. The chemical characteristics and structure of cracking catalysts. *Discussions of the Faraday Society* 8:279-289. 1950.
113. MITCHELL, B.D., FARMER, V.C. y McHARDY, W.G. Amorphous inorganic materials in soils. *Advances in Agronomy* 16:327-383. 1964.
114. MIYAUSHI, N. y AOMINE, S. Does "Allophane B" exist in Japanese volcanic ash soils? *Soil Science and Plant Nutrition* 10:199-203. 1964.
115. _____ y _____. Mineralogy of gel-like substances in the pumice bed in Kanuma and Kitakami districts. *Soil Science and Plant Nutrition* 12:187-190. 1966.
116. OKADA, K.S., MORIKAWA, S., IWAI, S., OHIRA, Y. y OSSAKA, J. A structure model of allophane. *Clay Science* 4:291-303. 1975.
117. OLPHEN, H. VAN. Amorphous clay materials. *Science* 171:91-92. 1971.
118. PARFITT, R. y McHARDY, W.J. Imogolite from New Guinea. *Clays and Clay Minerals* 22:369-371. 1974.
119. PARKE, G.A., y de BRUYN, P.L. The zero point of charge of oxide. *Journal of Physics Chemistry* 66:967-972. 1962.
120. PEDRO, G. Commentaires sur la classification et la nomenclature des minéraux argileux. *Ann. Agronomiques* 16. no. Hors-serie 1:69-86. 1967.
121. PERROTT, K.W., SMITH, B.F.L. y MITCHELL, B.D. Effect of pH on the reaction of sodium fluoride with hydrous oxides of silicon, aluminium and iron, and poorly ordered aluminosilicates. *Journal of Soil Science* 27:348-356. 1976.
122. _____., _____ e INKSON, R.E.H. The reaction of fluoride with soils and soil minerals. *Journal of Soil Science* 27:58-67. 1976.
123. ROBERTSON, R.H.S., BRINDLEY, G.W., y McKENZIE, R.C. Mineralogy of kaolin from Pagu, Tanganyika. *American Mineralogist* 39:118-139. 1954.

124. ROMO, L.A. y ROY, R. The substitution of OH^- by F^- in various hydroxic minerals. *American Mineralogist* 42:165-177. 1957.
125. ROSS, C.S. y KERR, P.F. Halloysite and allophane. U.S. Geological Survey, 1934. pp. 135-148. (Professional Papers no. 185-G).
126. RUSSELL, J.D., McHARDY, W.J. y FRASER, A.R. Imogolite: an unique aluminosilicate. *Clay Minerals* 8:87-99. 1969.
127. SADZAWKA, M.A., MELENDEZ, E., y AOMINE, S. The pH of Chilean volcanic ash soils "Trumaos". *Soil Science and Plant Nutrition*: 191-197. 1972.
128. _____ y AOMINE, S. Adsorption of silica in river waters by soils in central Chile. *Soil Science and Plant Nutrition* 23:297-309. 1977.
129. SAUNDERS, W.M.H. Effect of phosphate top dressing on a soil from andesitic volcanic ash. III. Phosphate retention and pH. *New Zealand Journal of Agricultural Science* 2(4):659-665. 1959.
130. SCHALSCHA, E., BINGHAM, F.T., GALINDO, G.G. y GALVAN, H.P. Boron adsorption by volcanic ash soils in southern Chile. *Soil Science* 116:70-76. 1973.
131. _____ . PRATT, P.F., y DOMEQ, T.C. Nitrate adsorption by some volcanic ash soils of southern Chile. *Soil Science Society of America. Proceedings* 38:44-45. 1974.
132. SCHOFIELD, R.K. y SAMSON, H.R. The deflocculation of kaolinite suspensions and the accompanying changes-over from positive to negative chloride adsorption. *Clay Mineral Bulletin* 2:45-51. 1953.
133. SCHWERTMANN, U. The differentiation of iron oxides in soil by extraction with ammonium oxalate solution. *Z. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* 105:194-202. 1964.
134. SEGALÉN, P. Le fer dans le sol. París, ORSTOM, 1964. 150 p.
135. SEKI, T. Zwei vulkanogene Lehms aus Japan. *Die Landwirtschaftliche Versuchs-Stationem* 79/80:871-890. 1913.
136. SEPULVEDA, G. Carga y superficie específica en alofán e imogolita de andosoles chilenos. Tesis. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Chile, 1977. 103 p.
137. SIEFFERMANN, G. y MILLOT, G. Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroon: allophans, metahalloysite, kaolinite, gibbsite. In: *International Clay Conference, Tokyo (Japan)*. v. 1. 1969. pp. 417-430. Israel Universities Press, Jerusalem.
138. STUBICAN, V. y ROY, R. Isomorphous substitution and infra-red spectra of layer lattice silicates. *American Mineralogist* 46:32-51. 1961.
139. SUDO, T. Clay mineralogical aspects of the alteration of volcanic glass in Japan. *Clay Mineral Bulletin* 2:96-106. 1954.
140. _____ y TAKAHASHI, H. Shapes of halloysite particles in Japanese clays. In: *National Conference on Clays and Clay Minerals, 4th, University Park, Pa., 1955. Proceedings*. Washington, D.C., National Academy of Sciences, 1956. pp. 67-79.
141. _____ . Mineralogical study on clays of Japan. Tokyo, Maruzen, 1959. 342 p.
142. SWINDALE, L.D. The properties of soils derived from volcanic ash. *FAO/UNESCO World Soil Resources Report no. 14*. 1964. pp. 74-81.

143. SWINDALE, L.D. The properties of volcanic ash soils. I Panel de Suelos de Cenizas Volcánicas de América Latina. Turrialba-Costa Rica. IICA. B-10:1-9. 1969.
144. TAMURA, T. y JACKSON, M.L. Structural and energy relationships in the formation of iron and aluminium oxides, hydroxides and silicates. *Science* 117:381-383. 1953.
145. TAYLOR, N.H. Soil processes in volcanic-ash beds. *New Zealand Journal of Science and Technology* 14:338-352. 1933.
146. THENG, B.K.G. Adsorption of molybdate by some crystalline and amorphous soil clays. *New Zealand Journal of Science* 14:1040-1056. 1971.
147. UDAGAWA, S., NAKADA, T. y NAKAHIRA, M. Molecular structure of allophane as revealed by its thermal transformation. In *International Clay Conference, Tokyo, Proceedings*. Jerusalem. Israel Universities Press. 1:151-159. 1969.
148. URBINA, A. Relaciones entre algunas características físicas y químicas de suelos derivados de cenizas volcánicas. *Agricultura Técnica (Chile)* 25:9-18. 1965.
149. WADA, K. y ATAKA, H. Ion-uptake phenomena of allophane. *Soil Science and Plant Food* 4:12-18. 1958.
150. _____. Reaction of phosphate with allophane and halloysite. *Soil Science* 87:325-330. 1959.
151. _____. Deuterium exchange of hydroxyl groups in allophane. *Soil Science and Plant Nutrition* 12:8-14. 1966.
152. _____. A structural scheme of soil allophane. *American Mineralogist* 53:690-708. 1967.
153. _____ e INOUE, T. Retention of humic substances derived from rotted clover leaves in soils containing montmorillonite and allophane. *Soil Science and Plant Nutrition* 13:9-16. 1967.
154. _____ y MATSUBARA, I. Differential formation of allophane, "imogolite" and gibbsite in the Kitakami pumice bed. In *International Congress of Soil Science, 9th, Adelaide, 1968*. Transactions. Sydney, *Agnus* 3:123-131. 1968.
155. _____ y HARADA, Y. Effects of salt concentration and cation species on measured cation-exchange capacity of soils and clays. In *International Clay Conference, Tokyo, 1969*. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press. 1:561-571. 1969.
156. _____ y YOSHINAGA, N. The structure of "imogolite" *American Mineralogist* 54:50-71. 1969.
157. _____, YOSHINAGA, H., YOTSUMOTO, H., et al High resolution electron micrographs of imogolite. *Clay Minerals* 8:487-489. 1970.
158. _____ y GREENLAND, J.D. Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of "amorphous" constituents in soil clays. *Clay Minerals* 8:241-254. 1970.
159. _____ y HARADA, Y. Effects of temperature on the measured cation-exchange capacity of ando-soils. *Journal of Soil Science* 22:109-117. 1971.

- 160 WADA, K. Characterization and determination of "amorphous" clay constituents in volcanic ash soils. II Panel sobre suelos volcánicos de América Latina, Universidad de Nariño (Colombia), IICA-OEA. 1972. pp. 295-307. (Serie "Informes de Conferencias, Cursos y Reuniones No. 82").
161. _____ y HENMI, T. Characterization of micropores of imogolite by measuring retention of quaternary ammonium chloride and water. *Clay Science* 4:127-136. 1972.
162. _____ y TOKASHIKI, Y. Selective dissolution and difference infrared spectroscopy in quantitative mineralogical analysis of volcanic-ash soil clays. *Geoderma* 7:199-213. 1972.
163. _____ y HARWARD, M.E. Amorphous clay constituents of soils. *Advances in Agronomy, Academy Press.* 26:211-270. 1974.
164. _____ e INOUE, A. Adsorption of monomeric silica by volcanic ash soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 20:5-15. 1974.
165. _____. Allophane and Imogolite. In *Minerals in soil environments*, J.B. Dixon and S.B. Weed, ed. Soil Science Society of America, Madison, Wisc. USA. 1977. pp. 603-638. 1977.
166. WARREN, B.E., y GINGRICH, N.S. Fourier integral analysis of X-ray powder patterns. *Phys. Rev.* 46:368-398. 1934.
167. WATANABE, Y. Etude des argiles dans les sols au microscope électronique. I-III. *Soil Science and Plant Nutrition* 9(4):132-140; (5):167-170. 1963.
168. _____. A study on the electrokinetic phenomena of clay particles in soil. *Bulletin National Institute of Agricultural Sciences, Japan.* B 16:91-148. 1966.
169. WHITE, A. Allophane from Lawrence County, Indiana. *American Mineralogist* 38:634-642. 1953.
170. YOSHINAGA, N. y AOMINE, S. Allophane in some ando soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 8(2):6-13. 1962.
171. _____ y AOMINE, S. Imogolite in some ando soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 8(3):114-121. 1962.
172. _____. Chemical composition and thermal data of eighteen allophane from ando soils and weathered pumices. *Soil Science and Plant Nutrition* 12(2):47-54. 1966.
173. _____. Identification of imogolite in the filmy gel materials in the Imaichi and Shichihonzakura pumice beds. *Soil Science and Plant Nutrition* 14(6):238-246. 1968.
174. _____ y YAMAGUCHI, M. Occurrence of imogolite as gel film in the pumice and scoria beds of Western and Central Honshu and Hokkaido. *Soil Science and Plant Nutrition* 16(5):215-223. 1970.
175. _____. TAIT, J.M. y SOONG, R. Occurrence of imogolite in some volcanic ash soils of New Zealand. *Clay Minerals* 10:127-130. 1973.

ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DEL SUELO

En este Capítulo se tratará especialmente los óxidos de Fe, Al, Ti y Mn del suelo. En el concepto de óxidos se incluye tanto los óxidos anhidros como los hidróxidos y oxihidróxidos cristalinos, paracristalinos y amorfos. Dentro de estos últimos se considerará brevemente la sílice.

Los óxidos de Al, Fe, Ti y Mn constituyen, en su mayoría, productos de neoformación provenientes de la alteración de sedimentos y suelos y debido a que no se encuentran unidos química o estructuralmente a los silicatos se les llama "óxidos libres". La importancia de los óxidos en el suelo es grande ya que no existe prácticamente un suelo donde no se encuentre, aunque sea en pequeñas cantidades, algo de óxido. Abundan en las regiones tropicales con precipitación elevada y activa desilicatación y desbasificación; en ellas los óxidos de Fe y Al tienden a ser dominantes, como ocurre en las lateritas, plintitas o, en general, oxisoles.

Los conocimientos sobre su estructura, propiedades y naturaleza progresaron fuertemente en los últimos años, si bien estos conocimientos también indican las complejas relaciones que se establecen entre los óxidos y los otros componentes orgánicos e inorgánicos del suelo. La presencia de los óxidos de aluminio y hierro, especialmente, depositados como envolturas de los gránulos minerales o infiltrados en agregados de arcilla, alteran la carga eléctrica, modifican las propiedades de superficie e incrementan la capacidad tampón del suelo. Una de sus propiedades sobresalientes es su capacidad para adsorber compuestos iónicos y no iónicos, lo que es una consecuencia de la carga dependiente del pH, o compuestos no iónicos o polímeros, con base en las fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno u otros mecanismos.

En el curso de la formación y meteorización del suelo, de los nueve cationes más comunes de las rocas sólo cinco (Si, Al, Fe, Ti y Mn) forman óxidos estables. De estos elementos, el silicio tiende a perderse (Reacciones de desilicatación) más rápidamente que los

otros. Por eso los coloides del suelo se encuentran enriquecidos en óxidos de Fe, Al y Ti y, en ciertos casos, Mn respecto al Si. Esto se acentúa a medida que el estado de alteración avanza.

Algunos conceptos sobre génesis y síntesis de los óxidos se presentan en los Capítulos 8 y 9 de esta obra.

HIDROXIDOS, OXIHIDROXIDOS Y OXIDOS DE ALUMINIO

Diversos hidróxidos, oxihidróxidos y óxidos de aluminio se encuentran en los suelos, siendo más comunes las formas hidroxiladas. Los óxidos anhidros, formados a temperaturas elevadas, se presentan como componentes accesorios de rocas ígneas y metamórficas y su presencia en suelos se hereda de esas rocas.

Existe cierta confusión en la nomenclatura de los compuestos de tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$ y AlOOH , llamados hidróxidos y óxidos hidratados, respectivamente. Sin embargo, como lo indica Hsu⁷² debido a que las determinaciones más refinadas indican que el agua libre no se encuentra en la estructura de estos "óxidos hidratados" sino hidroxilos, es que conviene denominarlos oxihidróxidos. Tal nomenclatura fue sugerida por Searle y Grimshaw¹⁴⁶.

La nominación de estos compuestos se hace usualmente de acuerdo con la nomenclatura americana o británica (Newsome et al¹⁴⁴; R.C. McKenzie⁹⁶) que usan prefijos griegos, como puede verse en el Cuadro 87.

Los oxihidróxidos están representados por dos polimorfos AlOOH : boehmita y diaspora. Estos minerales guardan estrechas analogías estructurales con los homólogos férricos lepidocrocita y goethita respectivamente.

De las diversas formas anhidras de la alúmina, la mayoría está conectada a la deshidratación de la bayerita y gibbsita. Hay varias formas reconocidas, como son la $\alpha, \gamma, \zeta, \Theta, \kappa$ y la modificación χ , pero sólo la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, corindón se forma en la naturaleza. Su presencia en suelos es ocasional.

Gibbsita: $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$

La gibbsita es el hidróxido de aluminio más común en los suelos. Constituye el mineral más importante de las bauxitas y oxisoles, y frecuentemente se presenta en los suelos de cenizas volcánicas, en algunos spodosoles, ultisoles, etc. Es un producto secundario de la alteración de minerales aluminicos y se le conoce también con el nombre de hidrargilita.

La estructura de la gibbsita consiste en dos planos de hidroxilos en agrupamiento compacto con iones de Al ocupando 2/3 de los huecos octaédricos y siguiendo una distribución hexagonal, como se ve en la Fig. 216. Cada ión Al^{3+} comparte seis OH con otros tres Al^{3+} ; cada

grupo OH se comparte entre dos iones Al^{3+} . En los bordes de las partículas, cada ión Al^{3+} comparte solamente 4 grupos OH^- con otros dos Al^{3+} , estando los dos sitios de coordinación restantes ocupados uno por OH y el otro por H_2O . Los otros dos polimorfos de la gibbsita, esto es bayarita y nordstrandita, siguen el mismo plan estructural general con algunas diferencias.

CUADRO No. 87. Nomenclatura de los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio.

Componente	Simbología británica	Simbología americana	Oxido de hierro correspondiente
Gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$	γ	α	
Bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$	α	β	
Norstrandita $\text{Al}(\text{OH})_3$			
Boehmita AlOOH	γ	α	lepidocrocita: γ -monohidrato
Diaspora AlOOH	α	β	goethita: α -monohidrato
Al_2O_3 anhidro: modificaciones	ζ $\zeta + \Theta$ γ Θ $\kappa + \Theta$ $\chi + \gamma$	γ ζ η Θ κ χ	
Corindón Al_2O_3	α	α	α -hematita

La gibbsita cristaliza en el sistema monoclinico; los parámetros estructurales de su celda unitaria son, según Megaw¹⁰³ y Saalfeld^{130a} los siguientes:

$$a = 8.624 - 8.68\text{\AA}; \quad b = 5.060 - 5.07\text{\AA} \quad c = 9.699 - 9.72\text{\AA} \quad \beta = 94^\circ 32'$$

Grupo espacial: $P2_1/n$

Los grupos OH no son enteramente iónicos sino ligeramente polares, como resultados del dipolo causado por el mayor grado de covalencia de los enlaces (Searle y Grimshaw¹⁴⁶). Tiene afinidad estructural con la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

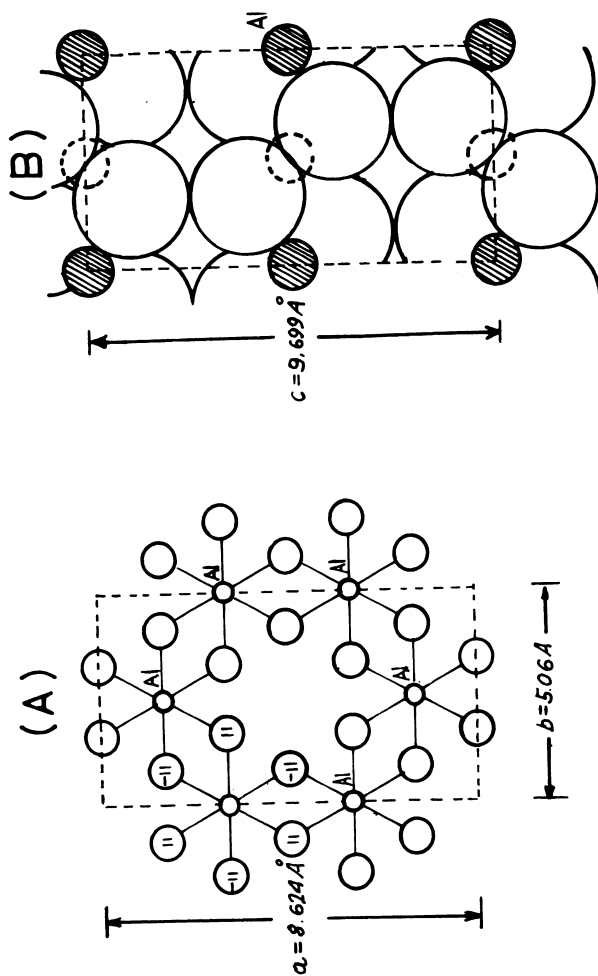


Fig. 216. Estructura de la gibbsita. (A): representación esquemática sobre el plano ab. (B): posición relativa de los átomos en planos adyacentes (Según Megaw¹⁰³).

La densidad varía entre 2.3 a 2.4 y la dureza alcanza a 2.5-3.0 mhos. Macroscópicamente presenta cristales tabulares, de exfoliación perfecta; color blanco gris, de brillo perlado o vítreo.

Caracterización

a. Rayos X. El diagrama de difracción de la gibbsita puede verse en la figura 217 y los datos de rayos X, con sus reflexiones, intensidades relativas e índices de Miller, en el Cuadro 88. La gibbsita se distingue por la fuerte reflexión a 4.85Å (002) y las reflexiones características a 3.31, 3.11, 2.42, 2.04, 1.80 y 1.75Å, que no son exhibidas por los polimorfos bayerita y nordstrandita.

CUADRO No. 88. Datos de difracción de rayos X de la gibbsita (según Berry¹⁰).

d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
4.85	320	002	2.244	10	022, 213	1.654	4	22 $\bar{4}$
4.37	50	110	2.168	8	312	1.638	2	42 $\bar{1}$
4.32	25	200	2.085	2	114	1.593	4	22 $\bar{4}$, 55 $\bar{1}$
3.306	16	11 $\bar{2}$	2.043	18	313	1.584	2	42 $\bar{2}$, 51 $\bar{2}$
3.187	12	11 $\bar{2}$	1.993	12	023	1.573	4	230, 503
3.112	8	10 $\bar{3}$	1.960	2	123	1.555	2	404
2.454	25	021	1.921	12	41 $\bar{1}$	1.551	2	231
2.420	20	004	1.799	14	31 $\bar{4}$	1.486	2	
2.388	25	31 $\bar{1}$	1.750	16	024	1.477	2	
2.285	6	31 $\bar{2}$	1.689	14	314	1.457	10	
						1.441	6	
						1.409	6	

Se utilizó la difracción de rayos X para cuantificar la gibbsita en suelos, en los cuales según Jackson⁷³ puede ser detectada cuando su contenido supera el 5%. Mejores resultados se obtienen, sin embargo, aplicando los procedimientos de evaluación cuantitativa vía análisis térmico diferencial, con posibilidades de llegar a detectar concentraciones de hasta 1-2%.

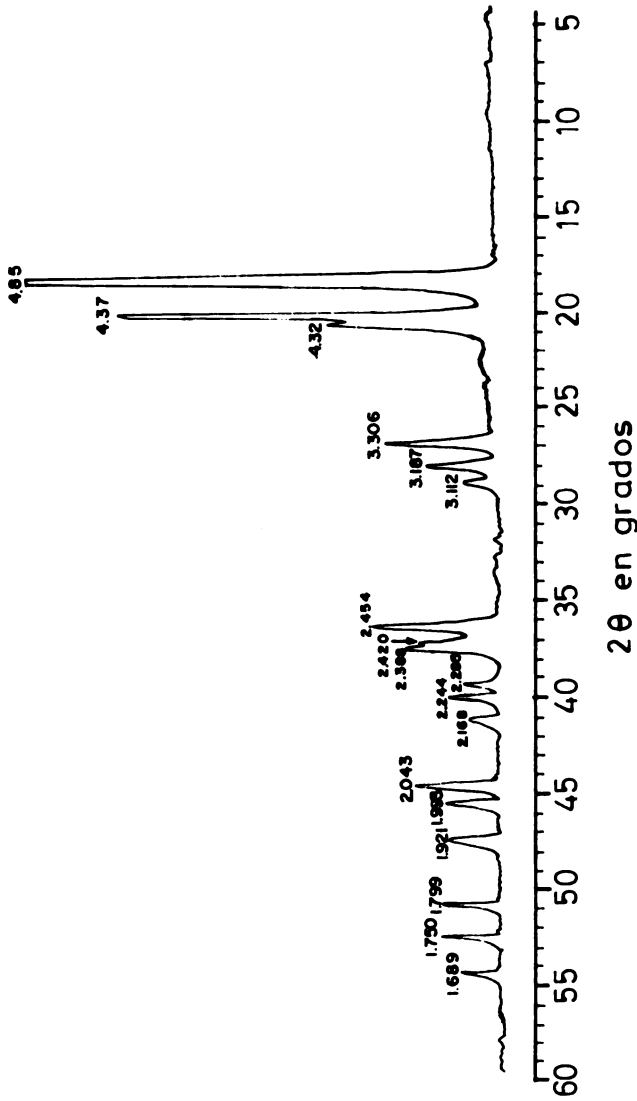


Fig. 217. Diagrama de difracción de rayos X de la gibbsita (Minas Gerais, Brasil). Radiación $K\alpha$ -Cu (Según E. Besoain, 1978. No publicado).

b. Espectrofotometría infrarroja. La gibbsita muestra una serie de bandas en la región de vibración de grupos OH, aproximadamente a 3618, 3518, 3428 y 3361-3378 cm^{-1} . Estos datos, obtenidos por Frederickson⁵⁴, difieren ligeramente de los logrados por otros autores. Como se observa en la Fig. 218, el espectro IR de la gibbsita muy bien cristalizada de Minas Gerais, Brasil, muestra claramente 4 bandas de absorción en las altas frecuencias, sin que se aprecie aquella a 3885 cm^{-1} , observable con fotómetros más precisos.

Elderfield y Hem³⁹ pudieron demostrar que, a medida que la cristalinidad de la gibbsita aumenta, se observa un desplazamiento de las bandas hacia las altas frecuencias y un incremento en la resolución. Tales cualidades no se manifiestan en las gibbsitas mal cristalizadas. En la región de las bajas frecuencias, la gibbsita muestra una serie de bandas de absorción a 1018, 964, 799, 749, 660, 555, 515, 450 y 420 cm^{-1} , además de algunos hombros a 914, 585 y 410 cm^{-1} .

c. Análisis térmico diferencial. La curva de ATD que se muestra en la Fig. 219 presenta un fuerte efecto endotérmico alrededor de 320°C, el cual varía muy poco con el tamaño de partículas (R.C. MacKenzie⁹⁶). Aparte de esta reacción las muestras geológicas, bien cristalizadas, exhiben dos picos endotérmicos subsidiarios entre 250-300°C y otro alrededor de 525°C, los cuales parecen deberse a contaminación con boehmita. Frecuentemente, en muestras de gibbsita de suelos, estos picos endotérmicos no se detectan. Las muestras de gibbsita se descomponen por efectos de la temperatura dando una mezcla de $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ con cantidades variables de boehmita. La descomposición incluiría transiciones hacia la forma $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ y finalmente a la forma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corindón), por una parte, y desde la boehmita a la formas γ, ζ , y $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, llegando a la forma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MacKenzie⁹⁶).

El método de ATD posibilita la determinación cuantitativa de la gibbsita, aún cuando se encuentre en proporción tan baja como 1%. En el laboratorio del autor se usó este método exitosamente en la cuantificación de la gibbsita de suelos.

La presencia de oxihidróxidos férricos, con endotérmicos variables entre 200-450°C, puede provocar incertidumbre diagnóstica frente a un endotérmico a 300°C. Sin embargo, ello se clarifica cuando se efectúan termogramas diferenciales que incluyen la muestra sin tratamiento y con tratamientos de ditionito-citrato para eliminar el FeOOH, dejando intacto el $\text{Al}(\text{OH})_3$, y con NaOH para eliminar el $\text{Al}(\text{OH})_3$ dejando intacto el componente férrico. Tal técnica sugerida por Pa Ho Hsu⁷² permite deducir claramente cuándo existe o no gibbsita.

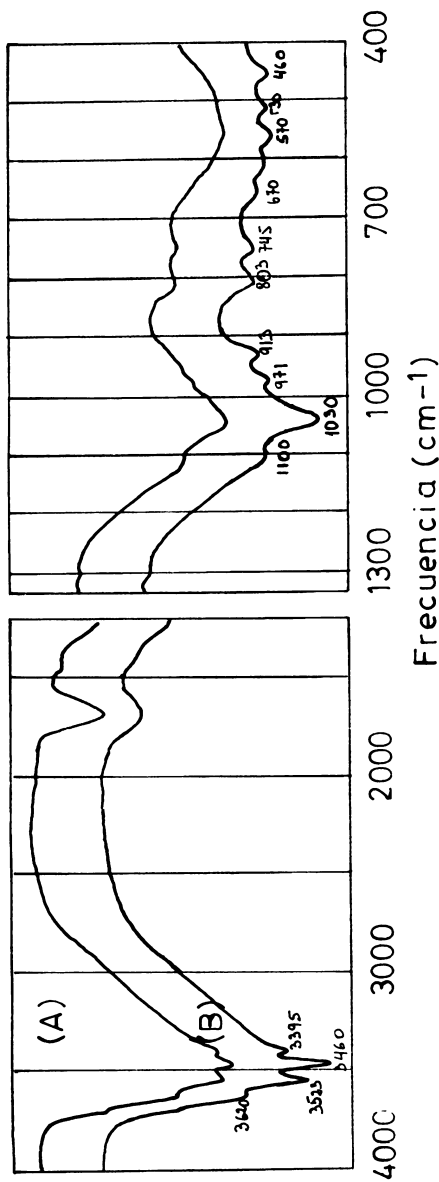


Fig. 218. Espectro de absorción de la arcilla ($< 1\mu$) del suelo Loncoche, un Hydrandept Thapte rico en gibbsita, de la zona centro-sur de Chile, comparado con (B), gibbsita altamente cristalina de Minas Gerais, Brasil (Según E. Besoain, 1978; no publicado).

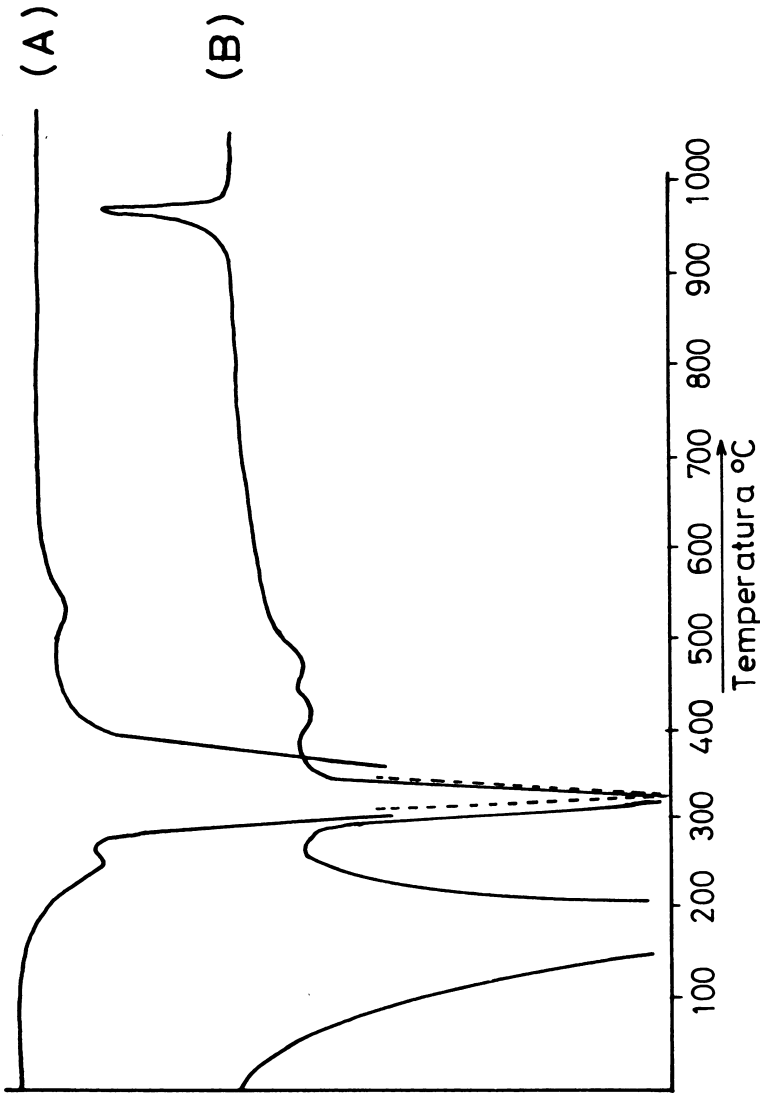


Fig. 219. Curvas de análisis térmico diferencial de gibbsita. (A) especie geológica bien cristalizada de Minas Gerais, Brasil, (B) arcilla ($< 1.2\mu$) altamente gibbsítica, del Entic Dystrandept Santa Bárbara, derivado de cenizas andesíticas, provincia de Malleco (Sta. Julia), Chile (Según Besoain, 1978, no publicado).

d. Disolución selectiva. Sobre la base de la superficie específica y reactividad química se propuso una serie de métodos de disolución selectiva de diversos componentes del suelo, especialmente en componentes no cristalinos y cristalinos (Mitchell, et al¹⁰⁸; Follett et al^{51,52}; Hashimoto y Jackson⁶³; McKeague et al¹⁰⁰). Los componentes amorfos son más susceptibles a la disolución que los minerales cristalinos, en estrecha dependencia de su composición química, y por ello estas técnicas de disolución se usan para determinar tales componentes. Sin embargo, los componentes de los suelos son muy complejos y como lo indica Pa Ho Hsu⁷² “muchos de ellos se diferencian ligeramente de los otros en su grado de solubilidad o disolución frente a un extractante determinado. Dentro de cada grupo las especies podrían diferir en su grado de disolución, de acuerdo a su tamaño de partícula, cristalinidad e impurezas”. Follett et al^{51,52} en sus estudios de técnicas de disolución de arcillas de suelos llegaban a la conclusión de que “las arcillas de suelos constituyen un continuum desde un estado completamente desordenado, pasando por estados pobremente ordenados a material bien cristalizado”. Con estos antecedentes puede comprenderse que no existen métodos específicos de disolución exclusivos para un mineral determinado sin que se afecten otros minerales.

La técnica de disolución de Hashimoto y Jackson⁶³ basada en la acción de una solución de NaOH 0.5N a ebullición durante 2.5 minutos disuelve gibbsita, además de óxidos hidratados no cristalinos y complejos órgano-Al. Disuelve, efectivamente Al y Si en compuestos como alofán, componentes semejantes al alofán, imogolita y, en pequeña escala, en filosilicatos, particularmente en haloisita o metahaloisita de baja cristalinidad. Este procedimiento, combinado con técnicas de disolución de pirofosfato de Na (McKeague et al¹⁰⁰), ditionito-citrato (Mehra y Jackson¹⁰⁴), carbonato de Na (Jackson⁷³), oxalato-ácido oxálico (Schwertmann¹³⁶), conduce, mediante el análisis de espectroscopía IR diferencial (Wada y Greenland¹⁷⁰; Wada y Tokashiki¹⁷¹), a la identificación del Al en óxidos hidratados cristalinos y no cristalinos y en complejos orgánicos; del Fe en complejos orgánicos y óxidos hidratados cristalinos y no cristalinos; del Si en la sílice cristalina y opalina y del Al y Si en componentes semejantes al alofán, alofán, imogolita y silicatos de capa¹⁷⁴).

Recientemente Hsu⁷², en sus estudios sobre la cristalización del hidróxido de Al, encontró que todos los hidróxidos de Al no cristalinos y sales básicas de Al como sulfato, fosfato y silicato pueden disolverse rápidamente en HCl 1N en menos de 20 min., a la temperatura de la pieza; la sílice libre no se disuelve. Considera que una combinación de esta extracción con HCl 1N-20 min, junto al tratamiento de Hashimoto y Jackson⁶³ podría dar buenas informaciones respecto a la naturaleza y cantidad de componentes no cristalinos del suelo.

Presencia de la gibbsita en suelos

La gibbsita es el hidróxido de aluminio más común en los suelos, particularmente en suelos tropicales sometidos a procesos intensos de desilicatación y desbasificación. Su origen proviene de la alteración de materiales que contienen Al, como feldespatos, minerales de arcilla, micas, etc., bajo las condiciones señaladas. Tales condiciones se presentan cuando, debido al lavaje intenso, la concentración de la sílice en la solución de suelos cae bajo 0.5 ppm y el producto de solubilidad de la gibbsita (10^{-33} - 10^{-34}) se sobrepasa (Scheffer y Schachtschabel^{1 3 2}). Las condiciones de formación de la gibbsita implican pH ácido, aunque no excesivamente ácido, y que no coexisten ni minerales de capa, entre las cuales se podría absorber los componentes aluminicos, ni materia orgánica con los cuales podrían formarse complejos órgano-Al. Tales condiciones se presentan principalmente en las regiones tropicales y por ello se encuentra este mineral en los oxisoles. Dentro del orden Oxisol, los miembros más ricos en gibbsita son los llamados Gibbsiaquox, Gibbsumox y Gibbsiorthox, los cuales deben contener nódulos, o agregados, que constituyan más de un 30% del total del suelo. Fue descrita la presencia de gibbsita en algunos Ultisoles y Alfisoles de regiones templadas de Chile central, por ejemplo en los suelos Rojos Arcillosos Collipulli, Cudico, Mirador, Calle-Calle, etc. También se detectó gibbsita en Andosoles de Japón (Wada y Harward^{1 7 2}) y en numerosos Andosoles chilenos, algunos de edad reciente. Besoain y González^{1 3} consideran que en estos suelos la presencia de gibbsita requiere concurso orgánico: el Al, en forma de quelato, v.gr., fulvato-Al, podría descender en el perfil hacia horizontes inferiores en los cuales, al aumentar el pH, el Al tendería a liberarse, por disminución de la carga positiva, y a hidroxilarse, precipitando como $\text{Al}(\text{OH})_3$. En Andosoles recientes de Costa Rica, por ejemplo, en el suelo Birrisito, también se detectó contenidos elevados de gibbsita (Besoain^{1 2}).

Algunos investigadores sugieren que los silicatos primarios aluminicos podrían alterarse directamente a gibbsita (Sherman et al^{1 5 1}), sin pasar por etapas intermediarias. Otros sugieren que la formación de gibbsita requiere pasar a través de minerales de arcilla, como intermediarios, en el curso de la alteración de los minerales primarios (Bates⁷). En Andosoles chilenos se comprobó que, a medida que se incrementa la madurez de éstos y el alofán va siendo reemplazado por metahaloisita, aumenta el contenido de gibbsita, lo cual es interpretado como que el exceso de alúmina liberada por el alofán para poder formar metahaloisita, cristaliza como gibbsita (Besoain y González^{1 3}).

Mayores antecedentes sobre la presencia de gibbsita en los suelos pueden verse en los Capítulos 7 y 8 de esta obra.

Bayerita y nordstrandita:

Aunque se conoce la existencia de estas especies en bauxitas y suelos (Bentor et al⁹; Hathaway y Schlanger⁶⁴) su importancia es muy restringida. Aparentemente debido al hecho de que la formación de bayerita y nordstrandita requiere condiciones alcalinas, los contenidos de aluminio en estas soluciones son usualmente bajos, por lo que difícilmente pueden formarse en la naturaleza (Schoen y Robertson¹³³). Puesto que en condiciones alcalinas habría mayor abundancia de sílice, se facilitaría la formación de minerales de aluminosilicatos en lugar de hidróxidos de aluminio.

Oxihidróxidos de aluminio: boehmita γ -AlOOH y diaspora α -AlOOH

Si bien la existencia de estos oxihidróxidos es muy común en las bauxitas, su presencia en suelos, especialmente la diaspora, es rara.

La diaspora fue estudiada usando cristales naturales de tamaño adecuado. Su estructura fue establecida por Ewing⁴⁰ y confirmada por Pauling¹²¹ y es similar a la de la goethita. El aluminio se encuentra en posición octaédrica entre oxígenos por un lado e hidroxilos por el otro, como se ve en la Fig. 220. Los octaedros se unen por aristas y se alinean en filas dobles, como el rutilo (Segalen¹⁴⁸). Las dobles filas se disponen en planos alternados con espacios vacíos y la cohesión se asegura mediante enlaces de hidrógeno.

La estructura de la boehmita se deduce principalmente por sus analogías con la lepidocrocita γ -FeOOH, ya que no se cuenta con cristales de tamaño suficiente para hacer determinaciones en cristales aislados. La estructura fue estudiada especialmente por Ewing⁴⁰, Milligan y MacAtee¹⁰⁶ y Pauling¹²¹. Un esquema de la estructura puede verse en la Fig. 221. Los átomos de Al se encuentran en posición octaédrica entre oxígenos e hidroxilos. Los octaedros constituyen una hoja de dos capas, y en cada capa los octaedros se unen por una arista para formar una fila que se une a la fila sobre o bajo ella mediante un vértice. Las capas se unen entre sí por puentes de hidrógeno (Segalen¹⁴⁸).

La diaspora cristaliza en el sistema ortorrómbico y sus parámetros estructurales son, según Takané y Deflandre, citados por Searle y Grimshaw¹⁶⁶.

$$a = 4.43\text{Å} \quad b = 9.36\text{Å} \quad c = 2.80\text{Å} \quad \text{Grupo espacial: Pbnm}$$

Macroscópicamente está constituida por cristales tabulares, agregados laminares y aciculares. Sus propiedades físicas se caracterizan por una dureza 6.5-7.0; densidad de 3.3-3.5; fractura concoidal; exfoliación perfecta.

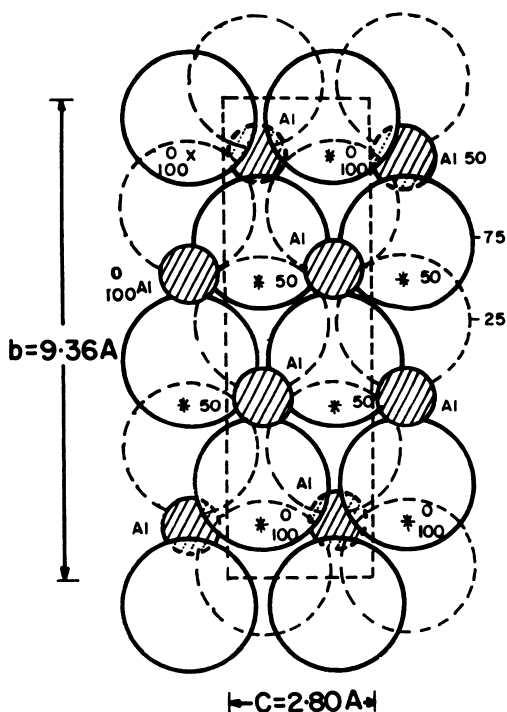


Fig. 220. Estructura de la diaspora y goethita (Según Bragg¹⁷).

La boehmita cristaliza en el sistema ortorrómbico y sus parámetros estructurales son, según Searle y Grimshaw¹⁶⁶:

$$a = 2.85\text{Å} \quad b = 12.20\text{Å} \quad c = 3.69\text{Å} \quad \text{Grupo espacial: Amam}$$

Muy semejante a la diaspora en aspecto y propiedades físicas.

Caracterización

a. Difracción de rayos X. En los Cuadros 89 y 90 pueden verse los datos de difracción de la boehmita, y diaspora, los cuales pueden identificarse perfectamente mediante rayos X. En las Figs. 222 y 223 se puede ver los difractogramas de ambas especies. Los espaciados de la boehmita a 6.11Å (hkl 020) y de la diaspora a 3.99Å (hkl 110), que corresponden a las intensidades máximas, tienen buena separación con los máximos de los hidróxidos de aluminio polimórficos.

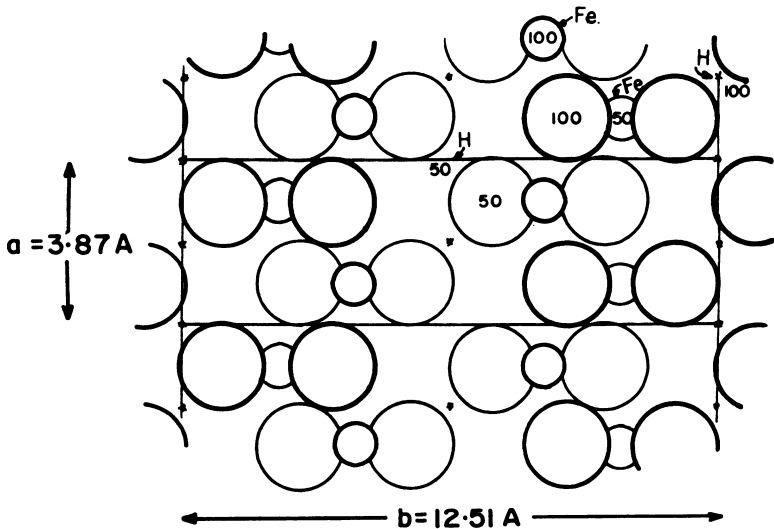


Fig. 221. Estructura de la boehmita y lepidocrocita (Según Bragg¹⁷).

b. Análisis térmico diferencial. La identificación de los oxihidróxidos de Al por este método tiene limitaciones debido a que la reacción de deshidroxilación de la boehmita y diaspora ocurren alrededor de 560 y 550°C respectivamente, zona en que se producen las reacciones endotérmicas principales de algunos caolines como haloisita/metahaloisita y caolinita mal cristalizadas. En la Fig. 224 puede verse los termogramas diferenciales de la boehmita y diaspora.

c. Espectros de absorción IR. Los diagramas de absorción IR de estos oxihidróxidos son bastante característicos. La boehmita (Fig. 225, A) presenta bandas de absorción de vibración de hidroxilos alrededor de 3285 y 3090 cm^{-1} y, en las bajas frecuencias, debidas a vibración de Al-OH, alrededor de 1152 , 1075 , 750 , 640 , 555 cm^{-1} . La diaspora (Fig. 225, B) presenta, en las altas frecuencias, vibraciones de OH a 2995 y 2920 cm^{-1} , en tanto que en la región de las bajas frecuencias tiene bandas de absorción a 1150 (hombro), 1105 , 1065 , 1010 , 960 , 910 , 745 , 618 (hombro), 540 y 480 cm^{-1} .

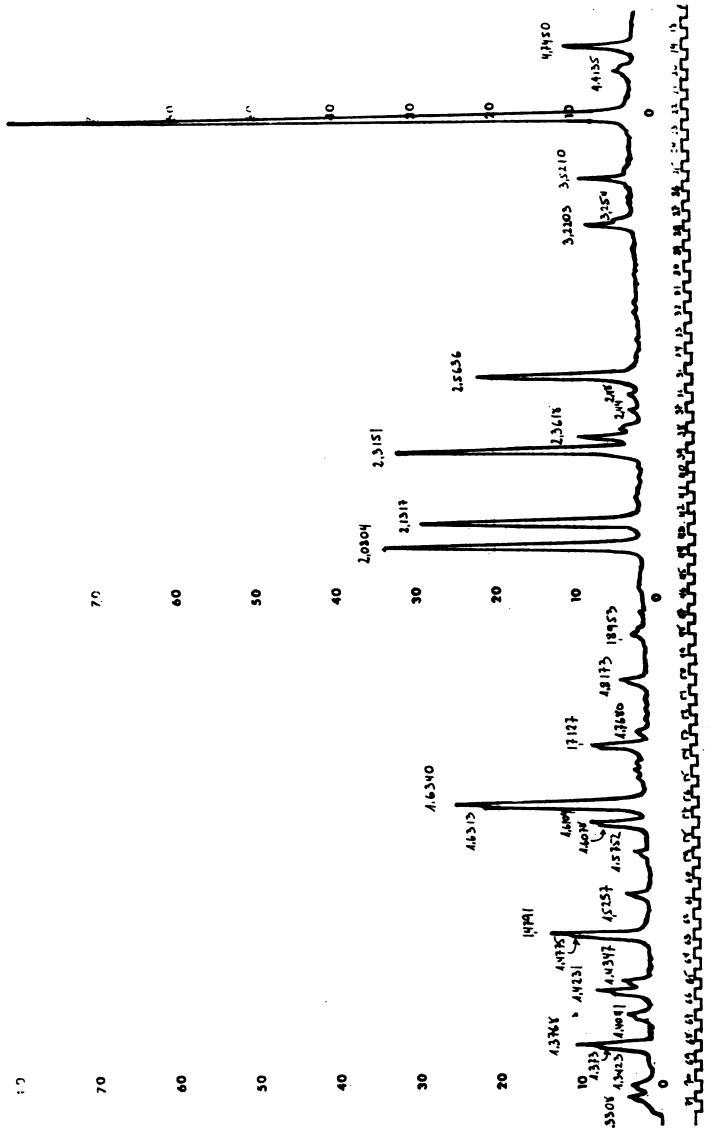
CUADRO No. 89. Datos de difracción de rayos X de la boehmita (según Berry¹⁰).

d (Å)	I/I ₁	hkl	d(Å)	I/I ₁	hkl
6.11	100	020	1.434	10	002
3.164	65	120	1.412	2	180
2.346	55	140-031	1.396	2	022
1.980	6	131	1.383	6	171
1.860	30	051	1.369	2	260
1.850	25	200	1.312	16	251
1.770	6	220	1.303	4	122
1.662	14	151	1.224	2	320
1.527	6	080	1.209	2	320
1.453	16	231	1.178	4	280

CUADRO No. 90. Datos de difracción de rayos X de la diaspora (según Berry¹⁰).

d (Å)	I/I ₁	hkl	d (Å)	I/I ₁	hkl
4.71	13	020	1.733	3	150
3.99	100	110	1.712	15	211
3.214	10	120	1.678	3	141
2.558	30	130	1.633	43	221
2.434	3	021	1.608	12	240
2.386	5	101	1.570	4	060
2.356	8	040	1.522	6	231
2.317	56	111	1.480	20	160-151
2.131	52	121	1.431	7	250
2.077	49	140	1.423	12	002
1.901	3	131	1.400	6	320
1.815	8	041	1.376	16	061

Fig. 222. Diagrama de difracción de rayos X de la diaspora, de acuerdo a la muestra standard (Ncar Rosebud, Missouri, USA, Ward's Establishment). (Según Besoain, 1978. No publicado). Radiación $\text{K}\alpha\text{-Cu}$.



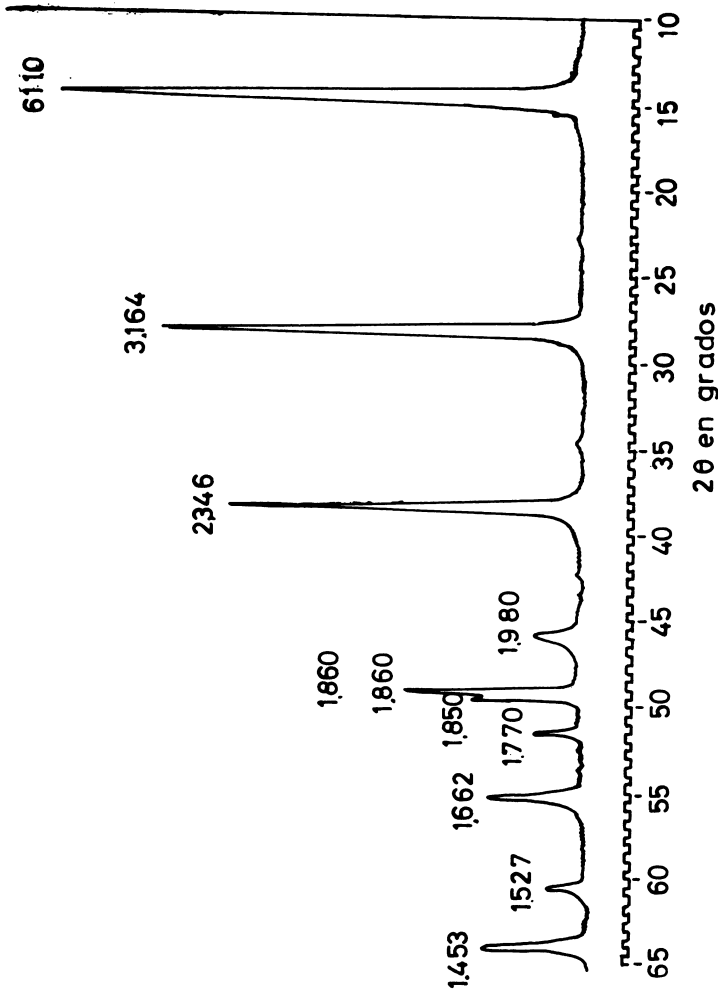


Fig. 223. Diagrama de difracción de rayos X de la boehmita. Muestra de Arkansas, USA; mezclada con gibbsita, en masas pisolíticas. (Según E. Besoain, 1978. No publicado). Radiación $K\alpha$ -Cu.

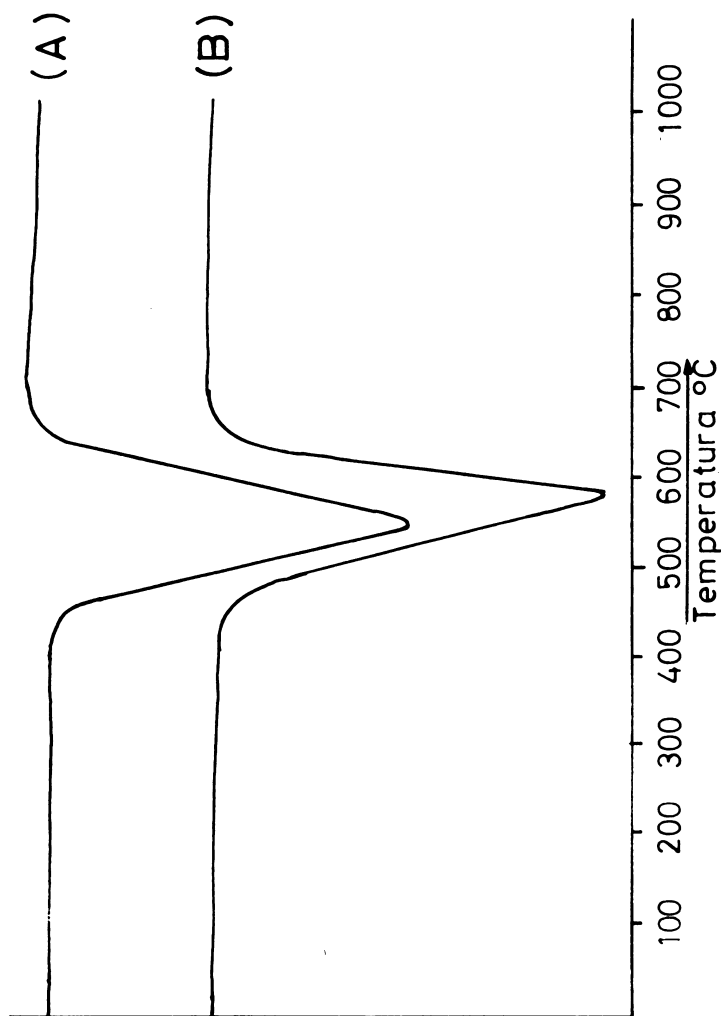


Fig. 224. Curvas de análisis térmico diferencial de la boehmita (Arkansas, USA) (A), y la diaspora (Near Rosebud, Missouri, USA, Ward's Establishment), (B). Pares termoelectrónicos de Pt-Pt/Rh, con un grado de calentamiento de 10°C/min. (Según E. Besoain, 1978. No publicado).

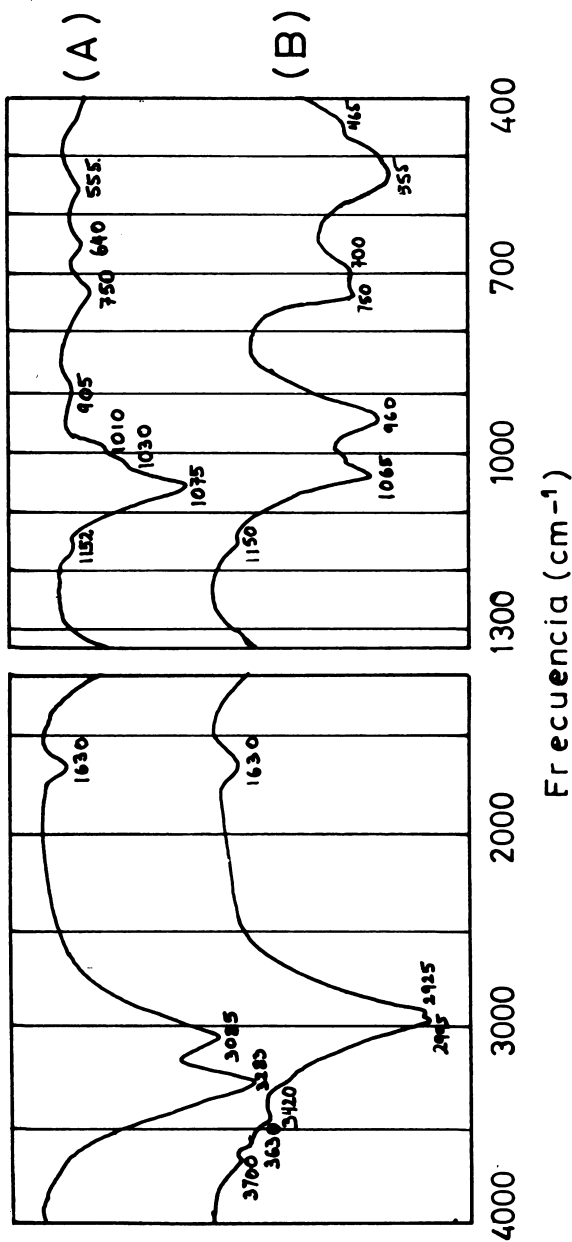


Fig. 225. Espectros de absorción infrarroja de la boehmita (Arkansas, USA), (A), y la diáspora (Near Rosebud, Missouri, USA, Ward's Establishment) (B). Celda de absorción de KBr, con una relación sal:muestra de 1.0:300 (según E. Besoain, 1978. No publicado).

PRESENCIA DE OXIHIIDROXIDOS DE Al EN SUELOS

Tanto a la boehmita γ -AlOOH como la diaspora α -AlOOH se les detectó en bauxitas (Segalen¹⁴⁹), pero su presencia en suelos, especialmente de la diaspora, es sumamente restringida. Varios autores confirmaron la presencia de boehmita en suelos, por ejemplo en suelos lateríticos de Haití (Colmet-Daage et al³¹) o de Nueva Caledonia (Tercinier¹⁶⁶). Esporádicamente se le detectó en las bauxitas del Camerún Central, pero más raramente en los suelos de esta región. No obstante, Sieffermann¹⁵⁷ señala que en un perfil (SND 3) de un suelo ferralítico fuertemente desaturado de Adamaoua encontró boehmita asociada a gibbsita. En depósitos de bauxita cerca de Waipa, Queensland, especialmente en el depósito de Pera Head, Andoom y Weipa, se localizó boehmita en los horizontes más superficiales, asociada a diversas proporciones de gibbsita, hematita, goethita, caolinita, cuarzo y otros minerales (Loughnan y Bayliss⁹³).

Según Caillere y Henin²³, la diaspora es acompañante del corindón, especialmente en los calcáreos metamórficos; se le encuentra también en las rocas volcánicas asociadas a alunita*, en las sienitas nefelínicas y esquistos cristalinos, así como en las bauxitas.

Mückenhausen¹¹² señala que en suelos tropicales se encuentran pequeñas cantidades de boehmita y diaspora.

Bauxita

El nombre de bauxita no corresponde a una especie mineral sino a una nominación usada en varios sentidos. Así, designa a aquellos depósitos ricos en óxidos de aluminio susceptibles de explotación industrial. En forma más restringida se le usa para designar materiales aluminicos asociados más a rocas calcáreos que a rocas eruptivas básicas o ácidas. Pedológicamente se utilizó el nombre de suelo bauxítico para indicar en éste un contenido de aluminio excepcionalmente elevado (Segalen¹⁴⁹). En su acepción más general, bauxita es un producto residual de la meteorización de cualquier clase de roca que contenga aluminio. Como lo señala Schoen y Robertson¹³³, las bauxitas pueden originarse a partir de un completo espectro de materiales parentales que va desde rocas alcalinas, rocas ígneas y aluminicas, pasando por arcillas, basaltos, rocas metamórficas, y llegando hasta calizas pobres en aluminio.

Aparte del requerimiento de una roca aluminica fácilmente soluble, la formación de un depósito óptimo de bauxita necesita clima caluroso, precipitación elevada, un relieve topográfico moderado y que no existan restricciones a la erosión.

(*) Alunita: $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$. Mineral comúnmente identificado con los alumbres, que frecuentemente se asocia a algunas arcillas.

Comúnmente el componente principal de las bauxitas es la gibbsita, a la cual se adicionan boehmita, diversos óxidos de hierro, caolinita, cuarzo y anatasa. En la Fig. 226 se muestra el diagrama de difracción de rayos X de la bauxita de Arkansas, (USA) cuyo principal componente es la gibbsita, incluyendo algo de caolinita, cuarzo.

Existen varias teorías sobre la formación de los depósitos bauxíticos. Algunos creen que se forman por solución, transporte y precipitación del aluminio. La mayoría de las bauxitas tienen un claro origen residual y muestran evidencias de solución y precipitación local; sin embargo no se conoce con certeza si tal mecanismo puede producir depósitos de bauxitas suficientemente potentes, distantes de la fuente de aluminio (Schoen y Robertson^{1 3 3}). El desarrollo de bauxitas a partir de calizas pobres en aluminio constituye, sin duda un enigma, ya que es muy difícil concebir la concentración de aluminio en tales depósitos.

La presencia de boehmita asociada con gibbsita en las bauxitas, y su mayor abundancia en la superficie de los perfiles, es explicada como proveniente de la gibbsita por deshidratación (Harder^{6 2}). Si bien la temperatura requerida para esta transición gibbsita-boehmita es de 130-200°C en el laboratorio, la presencia de sales en el perfil del suelo reduciría la actividad del agua lo suficiente para permitir la deshidratación a temperaturas más bajas. El análisis de los depósitos de bauxita de Jamaica llevó a Hill^{6 7} a la conclusión que la boehmita que allí se encuentra se formó por deshidratación de la gibbsita. Con referencia a la frecuente presencia de caolinita en los depósitos bauxíticos, se considera que ésta se forma por lavaje y alteración de otros minerales de aluminosilicatos, y es precursora en la formación de gibbsita (Schoen y Robertson^{1 3 3}); no se descarta, sin embargo, que la caolinita provenga de la resiliatación de la gibbsita.

OXIDOS DE ALUMINIO AMORFOS

Una de las consecuencias de los descubrimientos de Ross y Shannon^{1 3 0}, Hendricks y Fry^{6 5} y otros investigadores acerca de la naturaleza cristalina de las arcillas fue que todo el interés se polarizó hacia estos minerales, a tal punto que se consideró que los minerales no cristalinos se presentaban en escasa proporción o eran componentes raros de los suelos. Con el desarrollo de métodos de análisis más refinados, los componentes no cristalinos fueron reivindicando su importancia, no sólo por su presencia sino por su influencia cualitativa, muchas veces decisiva, sobre las propiedades físico químicas del suelo. El ejemplo más relevante lo constituyen los Andosoles, derivados de cenizas volcánicas, en los que la presencia de alofán identifica una de sus más conspicuas características. Es necesario recordar la serie de memorables trabajos efectuados por Mattson en la década de

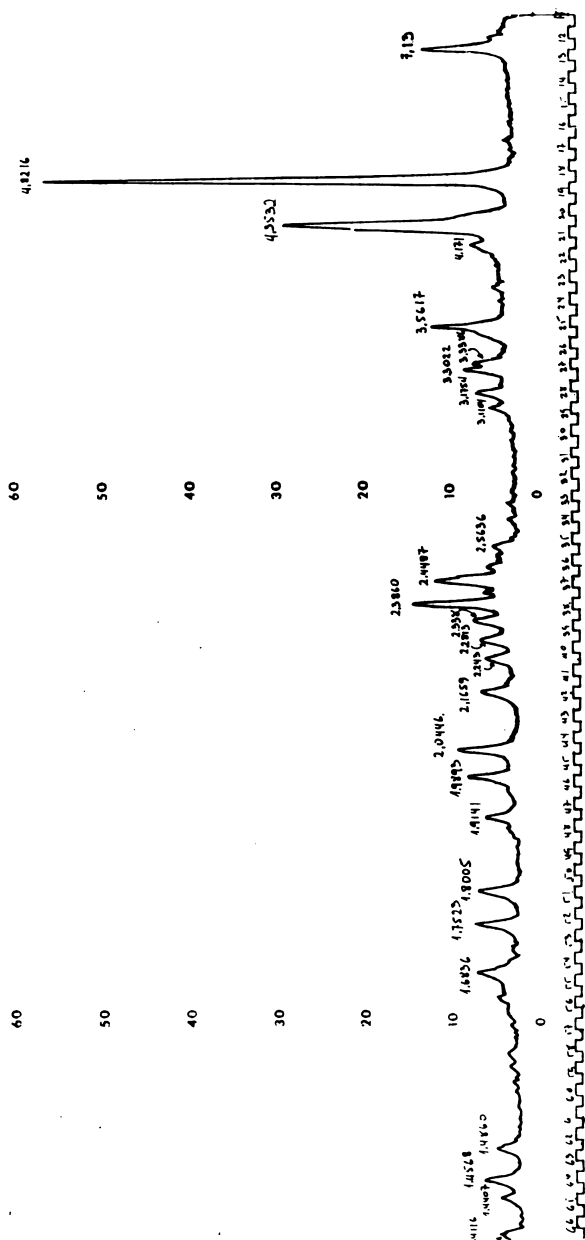


Fig. 226. Diagrama de difracción de rayos X de una bauxita de Arkansas (Estados Unidos, Ward's Establishment). Radiación Cu-K α ; preparación como polvo al azar. (Según E. Besoain, 1978. No publicado).

1930-1940, en los que exaltó el papel que desempeñan los óxidos y silicatos amorfos en las reacciones del suelo. Algunas propiedades de los óxidos amorfos se presentan en el Cuadro 91.

En general los óxidos amorfos tienden a ser más reactivos que sus homólogos cristalinos y ello proviene principalmente de dos causas: su mayor superficie específica, consecuencia del pequeño tamaño de partículas, y del mayor número de grupos reactivos de tipo $(-\text{OH}_2)^+$ ó $(\text{OH})^-$ en la superficie por adsorción de iones H^+ u OH^- (determinantes del potencial) fuertemente dependiente del pH.

Se sabe actualmente que en algunos suelos existen cantidades importantes de hidróxidos u óxidos no cristalinos de aluminio cuya estructura, composición y función que desempeñan en el suelo no están bastante definidas; sus referencias en la literatura son muy restringidas. Hsu⁷² considera que los hidróxidos de aluminio cristalinos y no cristalinos tienen esencialmente la misma estructura y características químicas, diferenciándose sólo en el tamaño de las partículas. Una consecuencia del tamaño de partículas es que, en presencia de componentes de aluminio no cristalinos, las reacciones químicas del suelo son fuertemente dependientes de ellos.

Si bien los geles de alúmina amorfa son muy conocidos productos de síntesis, las referencias sobre su presencia en suelos son relativamente escasas. Según el estudio teórico de Tamura y Jackson¹⁶⁰, el material de partida para la formación de aluminosilicatos, pasando por alofán, era alúmina hidratada amorfa. También Fieldes⁴³ sugirió que la alúmina amorfa, junto al gel de sílice, eran fases independientes constituyentes del alofán B, los cuales se organizaban posteriormente para originar la serie mineralógica — alofán A, haloisita, caolinita — característica de los suelos derivados de cenizas volcánicas de Nueva Zelandia. En estos suelos, Fieldes y Williamson⁴⁴ señalaron evidencias directas de la existencia de alúmina hidratada amorfa, restringida siempre a las primeras etapas de meteorización. Similarmente, Matsui¹⁰¹ determinó su existencia en suelos recientes derivados de pomez en Japón. En algunos suelos podzólicos de Canadá, Wiecklund y Whiteside¹⁷⁷ constataron la acumulación de alúmina amorfa en los horizontes B de esos suelos. Segalen¹⁴⁹ indicó que los primeros resultados de investigaciones llevadas a cabo en zonas intertropicales, mediterráneas y templadas, señalan la presencia de alúmina amorfa en numerosos suelos. Las mayores proporciones se observaron en suelos con gibbsita (5 a 10%) y especialmente en aquellos derivados de basaltos antiguos de Camerún y Madagascar, en los que existía un contenido bajo, pero constante, de alúmina amorfa, del orden del 0.2 a 0.5%. También Delvigne³³ informó sobre la presencia de alúmina amorfa en suelos de Costa de Marfil.

Recientemente, Wada y S.I. Wada¹⁷³ estudiaron la mineralogía de arcillas en el horizonte B de dos Hydrandepts, un Torrox y un Humitropept de Hawaii mediante la combinación de varios métodos. El

horizonte B de los Hydrandepts (suelos Hilo y Akaka) se caracterizaba por el predominio de alúmina hidratada no cristalina y óxidos de hierro asociados a una fuerte cantidad de humus y una muy pequeña proporción de sílice. En cantidades menores se encontró alofán, compuestos semejantes al alofán e imogolita y, en calidad de minerales accesorios, se determinó gibbsita, goethita, clorita e illita. Estos suelos provienen de cenizas volcánicas sometidas a un clima perhúmedo y, de acuerdo a los autores, el predominio de óxidos de aluminio y hierro no cristalinos es un reflejo de la fuerte desilicatación de las cenizas parentales. La mineralogía del Torrox (suelo Molokai) y del Humitropepts (suelo Kolekole) se caracterizaban por la presencia de caolinita, hematita y goethita, lo cual se explicaba por desarrollarse en un clima más seco, el que impidió la formación de alofán o imogolita. En la arcilla del suelo Kolekole, una parte considerable del carbono orgánico constituye una asociación compleja con el aluminio.

En la opinión de Mitchell et al¹⁰⁸, Wada y Harward¹⁷² y otros autores, la forma más común de la alúmina amorfa hidroxilada en los suelos es aquella que se encuentra incorporada como "islas" de hidróxido-Al entre las capas de los silicatos expansibles. Las investigaciones de Rich¹²⁷ demostraron que el hidróxido tiene la estructura de una monocapa de gibbsita incompleta y dispersada al azar en el espacio expansible, particularmente en las especies dioctaédricas. Este aluminio no es intercambiable. Si bien la relación real de OH/Al del material de entrecapas no es muy conocido, su valor, deducido a partir de estudios de síntesis, es muy importante ya que dependiendo de esta razón y el contenido de aluminio los silicatos expansibles podrían promover o retardar la formación de gibbsita. En efecto, los estudios de Turner¹⁶⁸ y Hsu⁷¹ demostraron qué especies con una relación OH/Al de 2.5 a 2.7 son retenidas por la montmorilonita. Rich¹²⁷ citando a Castrea²⁴ indica que usando una motmorilonita (Santa Rita, Nuevo México) preparó un hidróxido-Al de entrecapas con una relación OH/Al de 3.27 que permanecía estable durante un año; sin embargo, su estabilidad disminuía si la relación de OH/Al aumentaba a 3.75.

Mitchell et al¹⁰⁸ sugieren que la fuente de aluminio de entrecapas se encontraría en iones de Al originados a partir de la saturación de las arcillas con H⁺; estos iones Al serían posteriormente hidrolizados, polimerizados y finalmente fijados entre las capas de los minerales expansibles.

Asociado al alofán, en los suelos derivados de cenizas volcánicas podrían presentarse polímeros de hidróxido de aluminio amorfo. Para explicar los fenómenos de dependencia del pH de la carga del alofán y la adsorción de fosfato, de Villiers y Jackson³⁶, Cloos et al^{29,30} y de Villiers³⁷ admitieron el bloqueo de los sitios de cambio por hidróxido de Al. No obstante, no se dio informaciones sobre la

CUADRO No. 91. Algunas propiedades de los óxidos amorfos del suelo.

Óxido de:	A.T.D.		Pérdida de peso a 100°C (%)	Solubilidad en ácidos y alcalis diluidos	C.I.C. (meq/100g)	Producto de solubilidad	Superficie específica (m ² /g)
	Endotérmica T°C	Exotérmica T°C					
Silicio	150; 573		10	alta	30		300-400
Aluminio	100-150; 200-300		20	alta	100-400	10 ^{-32.3}	
Hierro	120	250-500	10-20	alta	10-40	10 ⁻³⁷⁻³⁹	
Titanio	190	450	20	baja	100-400		

naturaleza de estos probables polímeros asociados al alofán (Wada y Harward^{1 7 2}).

CARACTERIZACION DEL OXIDO DE ALUMINIO AMORFO

a. Difracción de rayos X. Este método no es aplicable para caracterizar a los componentes amorfos. Su presencia determina la aparición de una banda amplia que encubre las reflexiones de los minerales cristalinos asociados. Ello no excluye, sin embargo, que cuando la alúmina hidratada amorfa se deposita entre las capas de minerales expansibles constituyendo hojas incompletas, pueda ser evaluada por difracción aprovechando sus cualidades de inestabilidad térmica a 500-550°C.

b. Análisis térmico diferencial. La posibilidad de la existencia libre del óxido de aluminio hidratado amorfo en los suelos es muy precaria. La especie denominada kliachita, a la cual se refirió Fieldes^{4 3} como una de las fases, junto a gel de sílice, constituyentes del alofán B, no fue probado, en forma fehaciente, que exista. Diversos experimentos de síntesis efectuados por MacKenzie^{9 6} intentando preparar este óxido a partir de sales de aluminio (AlCl₃ o Al₂(SO₄)₃) no producían kliachita sino bohemita o bayerita pobremente cristalizada, de acuerdo al pH final. En todo caso, las curvas de ATD de los precipitados frescos que contenían, según MacKenzie, muy poco material amorfo, mostraban pérdidas de agua importantes entre 100-150°C, una segunda reacción endotérmica alrededor de 200 o 300°C y ausencia de un pico exotérmico de cristalización.

c. Fotometría infrarroja. Mitchell et al^{1 0 8} dieron referencias sobre el espectro IR de un gel puro de alúmina, el cual no exhibe características muy resaltantes: hay una absorción que sube desde 8μ (1250 cm⁻¹) hasta un plateau con máximos definidos a 10.6μ (943 cm⁻¹) y 14.5μ (690 cm⁻¹). Comparándola con el espectro de la

gibbsita, Kolesova y Byskin⁹⁰, indican que la absorción en la región de 8 a 12 μ (1250-833 cm^{-1}) proviene principalmente de vibraciones Al-OH y que aquellas de la región de 12 a 16 μ (833 a 625 cm^{-1}) se deben a vibraciones de curvatura de Al-OH y extensión de Al-O junto a la absorción debida al H₂O. Mitchell et al¹⁰⁸ estiman que los geles de óxido férrico se distinguen de los de alúmina por la absorción más débil en la región de las longitudes de onda más largas. De este modo, la absorción de su OH alcanza su máximo alrededor de 3.17 μ (3154 cm^{-1}) y las absorciones debidas a la deformación de Fe-OH y a la de extensión de Fe-O aparece como una absorción que se alza lentamente en la región de 10 a 16 μ (1000 a 625 cm^{-1}).

d. Microscopía electrónica. Las observaciones de microscopía electrónica sobre alúmina amorfa son sumamente restringidas. Fieldes y Williamson⁴⁴ observaron en coloides de suelos de Nueva Zelanda, particularmente en el suelo Middlehurst derivado de basalto, alúmina amorfa constituida por partículas muy finas que excedía el poder de resolución del microscopio por ellos usado. Observaron que cuando la alúmina se encontraba en exceso mostraba la tendencia a recubrir la superficie de los minerales, hecho que fue atribuido por los autores a diferencias de carga: la alúmina amorfa, a los valores de pH del suelo tiene carga positiva, en tanto que las partículas cristalinas, por ejemplo, los aluminosilicatos, poseen carga negativa. Cabe hacer notar que las fotografías obtenidas por Fieldes y Williamson eran de baja potencia (alrededor de 10 000x) y no permitían distinguir detalles. Más recientemente, Jones y Uehara⁸⁰, usando un microscopio electrónico de alta potencia (210 000x) pudieron determinar claramente en varias muestras de suelos y materiales geológicos de Hawaii que, efectivamente, sobre la superficie de partículas minerales altamente aluminicos, aluminosilicatos así como en la superficie de gránulos de cuarzo, se desarrollan cubiertas amorfas con apariencia de gel. Sin embargo, acerca de la naturaleza de estos recubrimientos los autores no dan mayores explicaciones. Las observaciones efectuadas por Wada y Wada¹⁷³ en coloides de los suelos Hilo y Akaka de Hawaii, usando microscopio electrónico de alta resolución, muestran que los óxidos de hierro y la alúmina hidratada amorfa poseen una estructura muy fina pero no bien definida, pese a que con los aumentos empleados podía verse los tubos de imogolita con un diámetro de 20Å. Esta fina estructura de los óxidos es la que explicaría la enorme cantidad de agua que estos Hydrandeps absorben en las condiciones de humedad de campo. Los autores consideran que características de estos suelos como la baja densidad aparente (0.2-0.5), la untuosidad y la contracción irreversible por deshidratación, están probablemente asociadas a la morfología observada de los óxidos hidratados de aluminio y hierro.

De las consideraciones anteriores se desprende que la existencia libre de la alúmina hidratada amorfa en los suelos debe ser de corta

vida y restringida, probablemente, a desarrollos edafológicos juveniles o a aquellos muy antiguos, fuertemente degradados. La alúmina amorfa debe ser, necesariamente, un componente meta-estable, con fuerte tendencia a polimerizarse y a cristalizar o ser adsorbida sobre la superficie de otros minerales. Para estudiar este componente debiera ser separado del medio, pero es evidente que cualquier intento de aislar los constituyentes amorfos de los cristalinos, sin alterar sus propiedades, es prácticamente imposible con las posibilidades tecnológicas actuales.

OXIDOS DE HIERRO DEL SUELO

Los óxidos de hierro desempeñan un papel muy importante en los suelos. Esto se debe a las propiedades específicas del metal y sus iones, y especialmente a la facilidad con que cambian valencia y pueden formar complejos con numerosos productos orgánicos y minerales.

Las fuentes del hierro en los suelos la constituyen diversos minerales primarios ferromagnesianos, destacando los piroxenos, anfíboles, algunas variedades de granate, epidota, filosilicatos como biotitas, olivino, etc. A diferencia del aluminio, sólo una pequeña parte del hierro se incorpora en la estructura de los filosilicatos, particularmente en los minerales 2:1 o se compleja con la materia orgánica.

Los óxidos de hierro contribuyen, junto a la materia orgánica, a pigmentar el suelo, esto es, proporcionarle colores determinados. El tipo de óxido determinará el color, un factor de importancia en la clasificación y en diversas propiedades relacionadas con la temperatura.

Diversos fenómenos como la formación de agregados, cementación, formación de panes como los orstein, o depósitos como en los suelos bog, la formación de nódulos, plintitas, etc., están directamente referidos a la presencia de óxidos de hierro.

La elevada superficie específica de los óxidos de hierro, su naturaleza y el hecho de que, en muchos casos, se dispongan como cubiertas en torno a las partículas, implica que muchas propiedades de superficie de los suelos sean dependientes de los óxidos de hierro. Es así como algunos aniones como fosfato, molibdato y silicato y oligoelementos como Cu, Pb, V, Zn, Co, Ni, algunos esenciales para las plantas, pueden ser adsorbidos por los óxidos de hierro (Schwertmann y Taylor¹⁴⁵).

FORMAS DE LOS OXIDOS DE HIERRO

En el Cuadro 92 se presentan los óxidos más frecuentes del suelo incluyendo algunas propiedades. Excepto la magnetita, todos pueden ser pedogenéticos. Sin embargo, como lo señalan Schwetmann y

Taylor¹⁴⁵ las propiedades de los óxidos pedogenéticos difieren fuertemente de las formas químicas puras, hecho atribuido a la incorporación de iones ajenos, de la solución de suelo, con efectos sobre el desarrollo de los cristales. Schwertmann y Taylor¹⁴⁵ consideran que la presencia de iones isomórficos afecta la posición y anchura de las líneas de difracción de rayos X, la temperatura de los máximos en el análisis térmico diferencial, y otras propiedades.

La ferrihidrita, que fue aceptada por el Comité de Nomenclatura de la Asociación Internacional de Mineralogía (Schwertmann y Taylor¹⁴⁵), no puede seguir siendo considerada como óxido amorfo, sino paracrystalino.

Existen otros óxidos de hierro cuya importancia, en los suelos, es más restringida. Entre ellos se cuenta:

- a. Wüstita: aunque su fórmula es FeO, el producto natural tiene siempre más oxígeno y menor cantidad de Fe (Segalen¹⁴⁷). Su estructura es cúbica de caras centradas, semejante a la del NaCl. Su existencia en suelos es presuntiva.
- b. Green Rust: fue definido por Desgupta y Mackay³⁵, a partir de sus estudios sobre corrosión, por oxidación aérea de soluciones acuosas de Fe²⁺. Se considera que compuestos hidroxilados (Fe²⁺Fe³⁺) precursores de la lepidocrocita, podría ser la causa del color azul verdoso de suelos anaeróbicos (Schwertmann y Taylor¹⁴⁵).
- c. Limonita: se trata de un nombre no vigente, ya que se comprobó que se trata de goethita con un tamaño de partículas muy finas.
- d. Turgita: corresponde a hematita con tamaño de partículas muy finas.
- e. Stilpnosiderita: es el nombre que Caillere y Henin²³ señalaron a un compuesto de fórmula Fe₂O₃.nH₂O (gel) que da un efecto endotérmico a 150°C y un pequeño efecto exotérmico alrededor de 350°C. Es un óxido amorfo.

CUADRO No. 92. Forma y presencia de los óxidos de hierro cristalinos y paracrystalinos del suelo.

Grupo	Fórmula	Nombre	Sistema cristalino	Color	Presencia en suelos
Oxidos anhidros	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	hematita	hexagonal	rojo	Principalmente en suelos de zonas tropicales. Ocasionalmente en zonas templadas o en paleosuelos
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	maghemita	tetragonal	pardo-rojizo	Principalmente en suelos de climas cálidos tropicales o subtropicales
	Fe_3O_4	magnetita	cúbico	negro	Mineral primario, no pedogénico
Oxihidróxidos	$\alpha\text{-FeOOH}$	goethita	ortorrómbico	pardo amarillento	Suelos de climas húmedos, frescos y templados. También en suelos tropicales y suelos hidromórficos en clima mediterráneo
	$\gamma\text{-FeOOH}$	lepidocrocita	ortorrómbico	anaranjado	Suelo hidromórfico, no calcáreos o suelos bien drenados de clima mediterráneo
Oxidos paracrystalinos	$\text{Fe}_2(\text{O}_4\text{H}_2)_3$ *	ferrihidrita	romboédrico	pardo rojizo	Suelos ácidos de climas fríos o templados con abundante materia orgánica

(*) Según Chudkov et al.²⁶

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS OXIDOS DE HIERRO

Goethita. La estructura de la goethita la estudiaron Ewing⁴⁰ y Pauling¹²¹ y consiste en átomos de Fe situados en el centro de un octaedro en agrupamiento hexagonal compacto, con oxígenos en un lado e hidroxilos en el otro. La goethita es isoestructural con la diaspora (Fig. 220). En ella los octaedros Fe-O-OH forman dobles bandas infinitas que se unen mediante enlaces O-H-O, cuyos átomos de H se encuentran ligeramente desplazados respecto al eje O-O.

a. Difracción de rayos X. Los datos de difracción de la goethita y otros oxihidróxidos se muestran en el Cuadro 93 y el diagrama de rayos X puede verse en la fig. 227.

CUADRO No. 93. Datos de difracción de rayos X de la goethita, lepidocrocita (según Rooksby¹²⁹), y de la ferrihidrita (según Chukhrov et al²⁶).

Goethita			Lepidocrocita			Ferrihidrita		
d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	hkl
4.98	15	020	6.27	100	020	2.52	m	
4.18	100	110	3.29	60	021	2.23	m-s	
3.38	10	120	2.437	30	130	1.98	vw	
2.69	30	130	2.362	15	111	1.70	vw	
2.58	8	021	2.086	12	131	1.47	m	
2.52	3	101			150			
2.49	15	140	1.935	30	002			
2.45	25	111	1.848	10	022			
2.25	10	121	1.733	15	151			
2.19	20	140	1.567	8	080			
2.01	2	131	1.532	7	200			
1.920	6	041	1.523	15	132			
1.799	2	211	1.493	2	220			
1.770	2	141	1.452	2	081			
1.721	20	221	1.436	7	171			
1.694	10	240	1.417	1	062			
1.661	4	060	1.391	3	221			
1.606	6	231	1.369	8	152			
		160						
1.564	15	151						
1.509	10	250						
1.467	4	320						
1.453	10	061						

Las reflexiones diagnósticas de la goethita son las de 4.18Å, 2.69Å y 2.45Å. La identificación por rayos X se hace frecuentemente mediante radiación $K\alpha$ -Co ya que la radiación $K\alpha$ -Cu determina una fuerte fluorescencia del Fe con el consiguiente empobrecimiento del diagrama. Ello no impide, sin embargo, que los diagramas sean diagnósticos.

b. Fotometría infrarroja. El espectro de la goethita se muestra en la Fig. 228 (A) y se caracteriza por bandas de absorción fuertes a 890 y 797 cm^{-1} y otras más pequeñas a 610, 1030, 1080 y 1160 cm^{-1} en las bajas frecuencias. En las altas frecuencias se aprecia una sola banda a 3150 cm^{-1} debida a vibraciones de OH. Las bandas a 890 y 797 cm^{-1} fueron utilizadas para propósitos cuantitativos (Fieldes et al⁴⁶).

c. Análisis térmico diferencial (ATD). Como se ve en la Fig. 229 (A) la goethita muestra un pico endotérmico entre 300-400°C con un máximo alrededor de 370°C. Sin embargo, factores como impurezas, v.gr., reemplazo isomórfico de Al, mezcla con hematita u óxidos amorfos de hierro, así como diferencias en el tamaño de partículas y grado de cristalización, determinan variaciones en el máximo endotérmico. MacKenzie⁹⁶ indica que en tanto la goethita bien cristalizada produce el máximo a 390°C, una mal cristalizada podría darlo a alrededor de 300°C. Frecuentemente la goethita de suelos se encuentra contaminada con otros óxidos y mal cristalizada, siendo su detección, mediante ATD, no siempre certera.

d. Microscopía electrónica. La goethita exhibe el microscopio electrónico una morfología acicular, con la dirección del eje c del cristal en el sentido del eje de la aguja. Las goethitas de suelos presentan generalmente un desarrollo bastante pobre de las agujas.

e. Análisis químico. La mayoría de las goethitas de suelo contienen aluminio isomórfico. Norrish y Taylor¹¹⁵ separaron goethitas de suelos de Australia muy alterados que contenían alrededor de 30% de Al, lo que, de acuerdo a Schwertmann y Taylor¹⁴⁵ reduce el tamaño de la celda unitaria (111) de 2.452Å a 2.426Å.

Lepidocrocita. Este mineral, γ -FeOOH, es isoestructural con la bohemita (ver Fig. 221). Difiere de la estructura de la goethita en cuanto a la disposición de los OH y O en el octaedro. En efecto, los octaedros de Fe-O-OH tienen una distribución en capas complejas que se unen mediante enlaces O-H-O, determinando una estructura más abierta que la de la goethita (Schwertmann y Taylor¹⁴⁵). La celda unitaria tiene los siguientes parámetros: $a = 3.88\text{Å}$, $b = 12.54\text{Å}$ y $c = 3.07\text{Å}$, siendo su grupo espacial Amam; $Z = 4$.

a. Difracción de rayos X. Los datos de difracción de la lepidocrocita pueden verse en el Cuadro 93. Los espaciados diagnósticos son: 6.26Å, 3.29Å y 2.47Å.

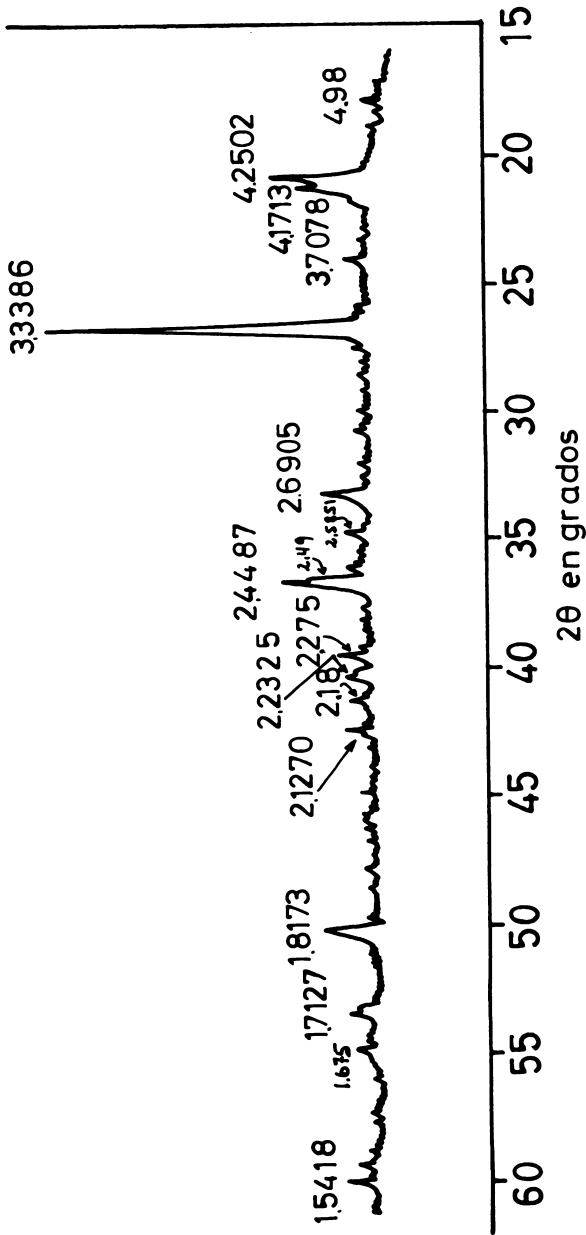


Fig. 227. Diagrama de difracción de rayos X de la goethita (Biwabik, Minnesota, USA. Ward's Establishments), obtenida con radiación $K\alpha$ -Cu (Según E. Besoain, 1978; no publicado). Hay evidente contaminación de cuarzo.

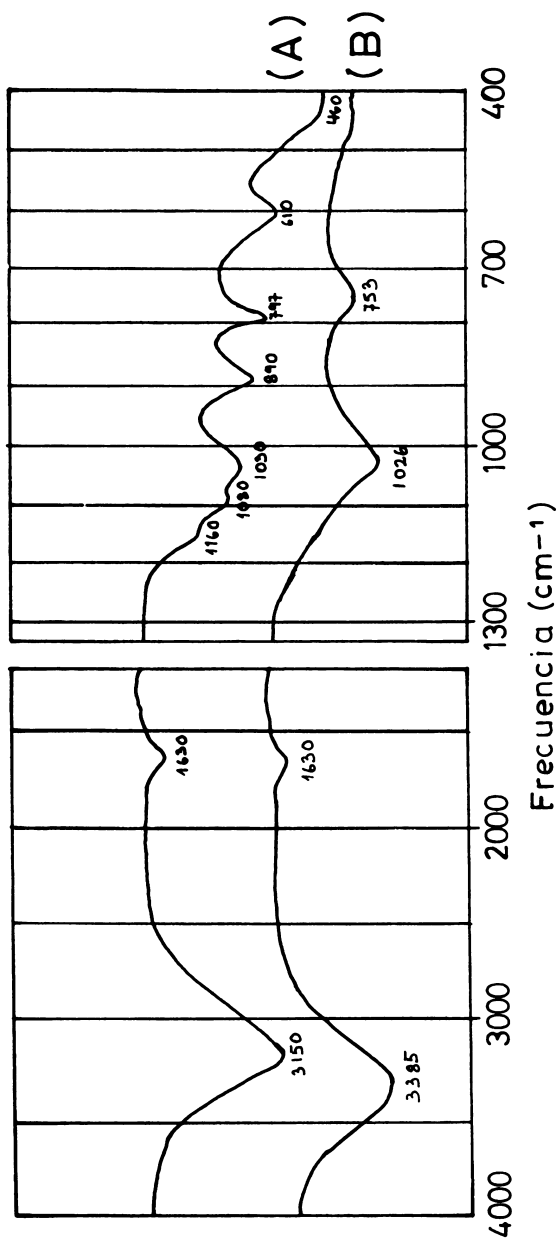


Fig. 228. Espectros de absorción infrarroja de la goethita, (A) (Biwabik, Minnesota, USA. Ward's Establishment) y de la lepidocrocita, (B) (origen desconocido, probablemente sintética). Celdas de absorción de KBr, con una relación sal:óxido de 300:0.5 (Según E. Besoain, 1978. No publicado).

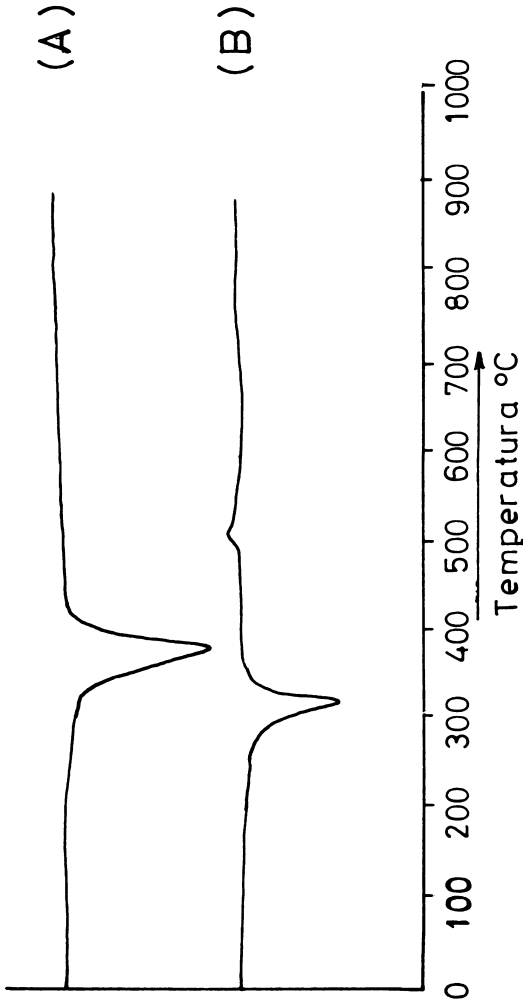


Fig. 229. Diagramas de análisis térmico diferencial de la goethita, (A) (Biwabik, Minnesota, USA. Ward's Establishment) y de la lepidocrocita, (B), (origen desconocido, probablemente sintética). Pares termoelectrónicos de PT-Pt/Rh, grado de calentamiento: 10°C/min. (Según E. Besoain, 1978. No publicado).

b. **Fotometría infrarroja.** El espectro IR puede verse en la Fig. 228 (B). Se caracteriza por bandas a 1026 y 753 cm^{-1} en las bajas frecuencias y una banda a 3385 cm^{-1} en las altas frecuencias. Con propósitos cuantitativos, Fieldes et al⁴⁶ utilizaron la banda a 1026 cm^{-1} de este mineral.

c. **Análisis térmico diferencial.** El termograma diferencial de esta especie es muy variable, por las mismas razones señaladas en el caso de la goethita. En todo caso, parece ser que el tamaño de partículas tiene una influencia decisiva, y, especialmente en lepidocrocitas de suelos, es perfectamente confundible con la goethita. Muestra un efecto endotérmico entre $300\text{-}360^\circ\text{C}$ con un máximo alrededor de 320°C y un pequeño exotérmico, no siempre apreciable, alrededor de 510°C (MacKenzie⁹⁶). En la Fig. 229 (B) puede verse el termograma de la lepidocrocita.

d. **Microscopía electrónica.** Las microfotografías revelan una morfología de láminas aserradas y con los extremos astillados.

Ferrihidrita. Corresponde a un componente que durante mucho tiempo se consideró como un óxido de hierro amorfo. Es un componente difícil de caracterizar por la baja concentración que muestra en los suelos. Los trabajos de Chukhrov et al²⁶ en muestras naturales de la URSS, con el concurso de ATD, IR y difracción de electrones y rayos X pudieron precisar su naturaleza. Estos autores propusieron el nombre de ferrihidrita al hidróxido férrico que exhibía cinco líneas anchas en sus diagramas de difracción de electrones y rayos X, confirmando una estructura defectuosa, semejante a la hematita, como lo sugirieron Towe y Bradley¹⁶⁷. Chukhrov et al²⁶ llaman **protoferrihidrita** a la forma menos organizada la que consideran ser precursora de la ferrihidrita. El nombre sugerido por lo investigadores rusos tiende a generalizarse, aunque con ciertas reservas.

La estructura de la ferrihidrita es semejante a la de la hematita en la disposición hexagonal de los oxígenos, parte de los cuales están reemplazados por moléculas de H_2O y algunas posiciones de los átomos de Fe están vacías. Towe y Bradley¹⁶⁷ asignan a la ferrihidrita una estructura pseudo-hexagonal, con iones Fe^{3+} ocupando posiciones octaédricas en agrupamiento compacto, de modo que en cuatro capas repetidas sucesivas, la parte de las posiciones ocupadas es $2/3$, $1/3$, $1/3$, y $1/3$. Se cree que los vértices del octaedro están ocupados por átomos de oxígeno y moléculas de H_2O . En analogía con la hematita, algunos octaedros de capas sucesivas podrían tener caras comunes. La ferrihidrita no es un mineral amorfo sino paracrystalino. Los parámetros de su celda unitaria estarían definidos por: $a = 5.08\text{ \AA}$ y $c = 9.4\text{ \AA}$ (Schwertmann y Taylor¹⁴⁵).

a. **Difracción de rayos X y electrones.** Las determinaciones efectuadas por Chukhrov et al²⁶ muestran que la ferrihidrita da un diagrama de difracción de rayos X muy pobre pero con líneas definidas,

como se aprecia en el Cuadro 93. De las cinco reflexiones del diagrama, aquella a 1.97\AA (hkl 113) sería la más diagnóstica. Diagramas de difracción de electrones de áreas selectas dan líneas a 2.48\AA , 2.22\AA , 1.98\AA , 1.72\AA y 1.48\AA (Schwertmann y Fischer¹⁴³). Se considera que las líneas a 2.5 y 1.5\AA son características de la protoferrihidrita; la aparición de las otras tres líneas señalaría el ordenamiento superior de la ferrihidrita. Sobre la base de estas líneas de difracción Towe y Bradley¹⁶⁷ propusieron su modelo estructural, cuya fórmula es $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mientras que la fórmula sugerida por Chukhrov et al²⁶ es: $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$.

b. Análisis térmico diferencial. Chukhrov et al²⁶ señalaron que el diagrama de ATD de la ferrihidrita, aparte del pico endotérmico a $100\text{-}150^\circ\text{C}$ debido a la deshidratación, se define por una reacción exotérmica única a $300\text{-}350^\circ\text{C}$. Tal reacción se aprecia para las ferrihidritas de precipitación reciente. Sin embargo, como lo sostienen estos autores, en productos precipitados hace más de 30 años se observan picos parcialmente sobrepuestos a 200 y 450°C , un hecho que sugiere cierto incremento en las dimensiones cristalinas como en la retención del agua unida. Schwertmann y Fischer¹⁴³ notaron que la reacción exotérmica en atmósfera de O_2 se agudiza y se resuelve en dos picos, en tanto que atmósfera de N_2 , el pico es completamente suprimido, y por ello lo atribuyen a materia orgánica. Estiman que se trata de una reacción independiente de la ferrihidrita.

c. Fotometría infrarroja. Towe y Bradley¹⁶⁷ observaron la presencia de bandas de agua a 3450 y 1620 cm^{-1} en productos de síntesis. Los espectros obtenidos por Schwertmann y Fischer¹⁴³ en muestras naturales reproducen estas bandas a 3400 y 1625 cm^{-1} que los autores señalan como características de agua molecular asociada a través de enlaces de hidrógeno. La intensidad de las bandas disminuye por secado de las tabletas de KBr a 120°C durante 22 horas. En tanto la posición de las vibraciones de los grupos OH son constantes, la posición de algunos máximos de vibración de las moléculas de H_2O varía con las diferentes muestras. Todas las ferrihidritas dan, según Chukhrov et al²⁶ una banda adicional en el rango de $930\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$, debida a la presencia de sílice. Schwertmann y Fischer¹⁴³ evidencian una banda ancha, bajo 700 cm^{-1} , debida probablemente a vibraciones de Fe-O.

d. Composición química. La composición teórica de la ferrihidrita calculada por Towe y Bradley¹⁶⁷ es $2.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, con una densidad de 3.96 g/cm^3 . Sin embargo, de acuerdo a Chukhrov et al²⁶ la composición de las ferrihidritas naturales difiere de la fórmula teórica, especialmente en la proporción del $\text{H}_2\text{O}(+)$ y $\text{H}_2\text{O}(-)$. Es frecuente la existencia de contenidos de sílice bastante elevados. Análisis de algunas muestras de ferrihidritas naturales de Rehburg, Alemania Federal, efectuados por Schwertmann y Fischer¹⁴³, muestran contenidos de Fe_2O_3 variables entre $56.71\text{-}62.02\%$, de CaO

entre 2.27-9.01%, de MnO entre 0.04-0.14%, una fracción insoluble al HCl entre 4.53-5.78% y pérdida por ignición a 600°C entre 29.30-30.31%. La fracción insoluble consistía principalmente de cuarzo. El tratamiento con H₂O₂ disminuye la pérdida por ignición y aumenta, correspondientemente, el contenido de Fe₂O₃.

e. Microscopía electrónica. Los estudios de Schwertmann y Fischer^{1 4 3} en muestras naturales revelan agregados redondeados con diámetros de varias decenas a 1 micrón de diámetro, difíciles de dispersar, y consistentes en pequeñas partículas discretas de aproximadamente 100Å de diámetro. Consecuencia de su pequeño tamaño es que la superficie específica es extremadamente alta. Considerando una densidad de 2.8 gcm⁻³ y un radio medio de partículas esféricas de 50Å, la superficie calculada es de aproximadamente 200 m²g⁻¹ que corresponde con el valor experimental de 258 m²g⁻¹. La oxidación de la mayoría de la materia orgánica mediante H₂O₂ incrementa el área superficial entre 61-177 m²g⁻¹ como resultado, según los autores, de la eliminación de las cubiertas de la superficie y/o desagregación.

Schwertmann y Fischer^{1 4 3} determinaron que la superficie específica de las ferrihidritas naturales tiene una correlación positiva con el contenido de Fe y negativa con el contenido de C, de acuerdo a:

$$S(\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = -76.6 - 16.4(\%C) + 9.56(\%Fe)(n=17, r=0.941)$$

Para muestras de hidróxido de hierro férrico fresco los autores determinaron un rango similar.

Hematita. La estructura de la hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, fue establecida por Pauling y Hendricks^{1 2 0} y es semejante a la del corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cada átomo de Fe está rodeado por 6 oxígenos, constituyendo un octaedro no regular, ya que tres oxígenos están más cerca del Fe que los otros tres. Cada oxígeno está rodeado por cuatro átomos de Fe, estando dos más próximos que los otros dos. Sólo 2/3 de las posiciones octaédricas disponibles están ocupadas por átomos de Fe, y la estructura está eléctricamente balanceada. Un esquema de la estructura del corindón, v.gr., hematita, se muestra en la Fig. 230.

La celda unitaria tiene los siguientes parámetros: $a = 5.04\text{Å}$, $c = 13.77\text{Å}$ $\alpha = 55^\circ 17'$: grupo espacial $D_{3d}^6\text{-R}3c$. Sistema cristalino: romboédrico.

Macroscópicamente constituye cristales romboédricos tabulares, en masas granulares, mamelonares u oolíticas o aún en forma de agregados fibrosos. De color rojo vivo (5R-2.5YR escala de Munsell).

a. Difracción de rayos X. Los datos de difracción de la hematita y otros óxidos anhidros se muestran en el Cuadro 94 y el diagrama de difracción en la Fig. 231, los espaciados más diagnósticos son 2.69Å; 3.67Å y 2.51Å.

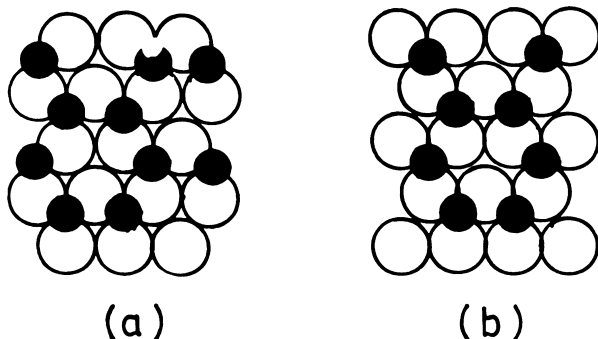


Fig. 230. La estructura del corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, isoestructural con la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La unidad (b) se sobrepone sobre (a), siendo la progresión de las capas de tipo abababab... (Según Searle y Grimshaw^{1 4 6}).

b. Fotometría infrarroja. El espectro IR de la hematita se muestra en la Fig. 232(A). Presenta dos máximos de absorción a 540 y 470 cm^{-1} además de una banda más pequeña alrededor de 1000 cm^{-1} y hombros a 1100 y 1170 cm^{-1} , todos ellos debidos a vibraciones Fe-O. La muestra exhibe, además, una pequeña banda a 1630 cm^{-1} que señala cierta adsorción de agua.

c. Análisis térmico diferencial. No muestra reacción alguna.

d. Microscopía electrónica. Con bajos aumentos las partículas se muestran con bordes redondeados y fuertemente agregadas; sombreadas tienen diseño globular. Breeuwsma^{1 8} indica que a mayores aumentos ($128\ 000\times$), las partículas se revelan como paralelogramos, con un ángulo incluido de 60° y lados de una longitud de $400\text{-}700\text{ \AA}$. Fotografías electrónicas obtenidas por Schwertmann y Taylor^{1 4 5} muestran para la hematita una morfología de láminas hexagonales.

e. Análisis químico. Análisis efectuados por Breeuwsma^{1 8} indican que el contenido de Fe_2O_3 , determinado por disolución con ditionito-citrato y absorción atómica, fluctuaba entre $95.0\text{-}96.0\%$. Agregando a este contenido el porcentaje de agua, medida como pérdida por ignición a 950°C , se obtiene un total de 99.9 a 100.7% . Prácticamente no contiene iones isomórficos.

f. Otras propiedades. La hematita tiene una densidad de 5.26 g/cm^3 y una superficie específica, determinada por adsorción de N_2 , de $26.25\text{ m}^2/\text{g}$ en promedio (Breeuwsma^{1 8}). Este autor, a partir de las áreas, y usando la fórmula $S=3/\rho \cdot a$ (S =área en m^2/g ; ρ =densidad en g/cm^3 y a =radio de las partículas) deduce que los valores varían entre 164 \AA a 318 \AA . Tiene una dureza de 6.5 ; fractura concooidal, es frágil y con brillo metálico.

CUADRO No. 94. Datos de difracción de rayos X de la hematita, maghemita y magnetita (según Rooksby^{1 2 9}).

Hematita			Maghemita			Magnetita		
d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	hkl
3.67	35	102	7.91	1	101	4.85	10	111
2.69	100	104	6.94	2	102	2.97	30	220
2.51	75	110	5.90	6	110	2.532	100	311
2.20	25	113	5.33	1	112	2.425	8	222
2.07	3	202	4.82	6	113	2.100	20	400
1.838	30	204	4.29	2	114	1.714	15	422
1.692	45	116	3.73	6	210	1.617	25	511
1.635	2	121	3.40	7	213	1.485	35	440
1.597	15	108	3.20	3	214	1.327	6	620
1.484	20	214	2.95	30	220	1.280	10	533
1.452	25	300	2.78	3	300	1.266	3	622
1.346	6	208	2.638	4	310	1.212	4	444
		1,0,10	2.514	100	313	1.122	4	642
1.310	10	119	2.408	2	226	1.093	15	731
1.257	8	220	2.315	2	320	1.050	4	800
1.226	3	306	2.230	2	323	0.990	3	822
1.211	3	223	2.086	15	400	0.970	8	751
1.187	6	312	1.865	1	420	0.939	8	840
		218	1.820	3	423			
1.162	6	2,0,10	1.701	9	426			
1.138	7	314	1.670	2	430			
1.102	8	226	1.604	20	513			
1.053	9	2,1,10	1.550	2	520			
			1.525	3	523			
			1.474	40	440			
			1.318	6	620			
			1.272	8	539			
			1.258	3	626			

Magnetita. Este óxido negro, Fe_3O_4 , heredado de las rocas parentales, tiene una estructura de espinela característica. Se llama estructura de espinela a aquella que posee, justamente, la estructura de la especie $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Esta estructura, que es cúbica, es semejante a la que tienen varias especies (espinela; MgAl_2O_4 ; gahnita: ZnAl_2O_4 ; Cromita: FeCr_2O_4 ; Picrocromita: MgCr_2O_4 ; Magnesioferrita:

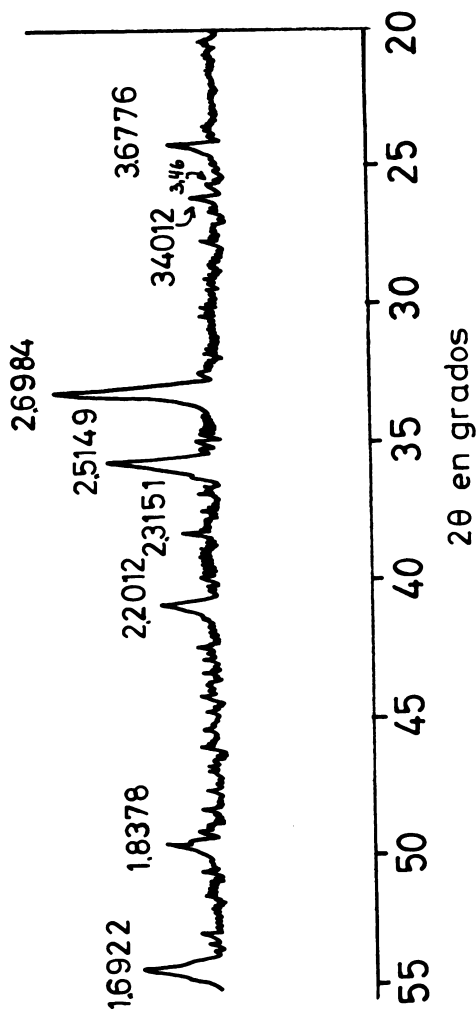


Fig. 231. Diagrama de difracción de rayos X de la hematita, Cerro Negro, Convarvalá Chile. Radiación $K\alpha$ -Cu; diagrama de polvo al azar (Según E. Besoin, 1978. No publicado).

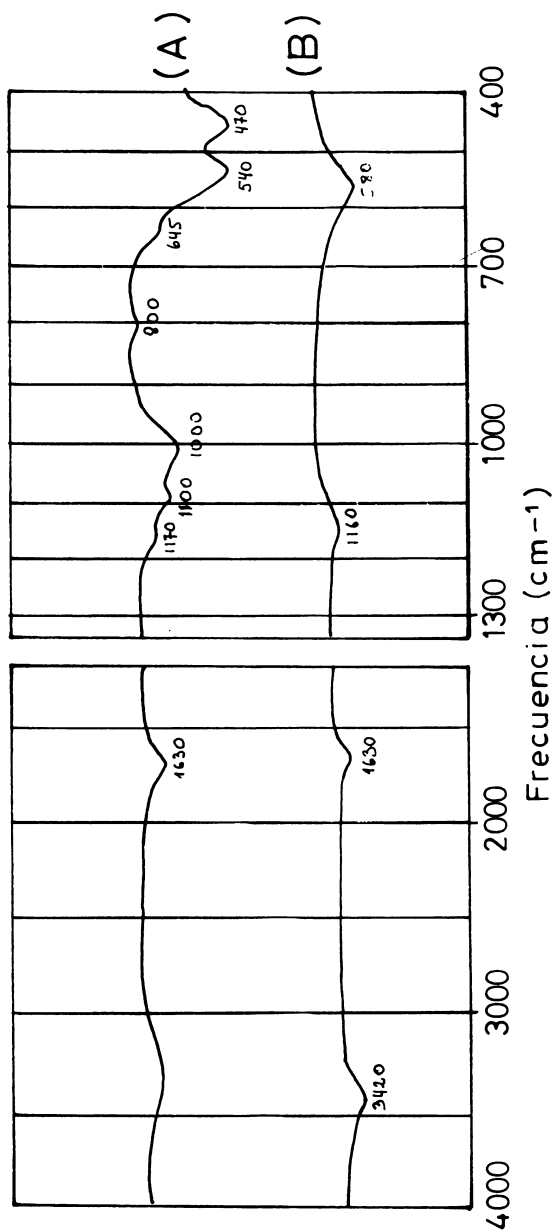


Fig. 232. Espectros de absorción infrarroja de la hematita (A) (Cerro Negro, Convarvalá, Chile) y la magnetita (B) (Ishpening, Michigan, USA. Ward's Establishment). Celdas de absorción de KBr con una relación sal:óxido de 300:0.5 (Según E. Besoain, 1978. No publicado).

MgFe₂O₄, etc.). La magnetita, que correctamente se escribe FeFe₂O₄, es, consecuentemente, una verdadera espinela, ya que en su celda unitaria de 56 átomos, 32 son de oxígeno y 24 cationes, de los cuales 8 son formas ferrosas y 16 férricos. Los iones Fe²⁺ ocupan espacios tetraédricos (1 sobre 8) y están colocados en el centro y vértices de un cubo; los iones Fe³⁺ ocupan espacios octaédricos.

La magnetita cristaliza en el sistema cúbico y su celda unitaria se caracteriza por tener una longitud de 8.39Å. Pertenece al grupo espacial O_h⁷Fd3m.

a. Difracción de rayos X. Los datos de difracción de la magnetita se presentan en el Cuadro 94. Sus líneas de difracción diagnósticas son 2.53Å y 2.97Å. En la Fig. 233 se aprecia el diagrama de difracción de una magnetita.

b. Fotometría infrarroja. El espectro IR se observa en la Fig. 232 (B), el cual muestra una banda de absorción a 580 cm⁻¹, de poca intensidad.

c. Análisis térmico diferencial. Los termogramas de magnetitas naturales muestran curvas poco significativas con sólo un pequeño efecto exotérmico a alrededor de 350-400°C y un efecto exotérmico ancho entre 600-1000°C. El primero se debe a la oxidación de las capas superficiales de las partículas de magnetita y se incrementa con la disminución del tamaño de las partículas. El segundo se debe a la oxidación lenta de la magnetita restante. En atmósfera de nitrógeno, se observa sólo un agudo pico endotérmico a 585°C (MacKenzie⁹⁶).

d. Otras propiedades. Macroscópicamente, se presenta como cristales octaédricos o rombododecaédricos, en agregados granulares compactos. Dureza 5.5 y densidad 5.2. Es frágil, negra, de brillo metálico y fractura concoidal.

De todos los óxidos de hierro, la magnetita es la especie con mayor susceptibilidad magnética, que alcanza a alrededor de 50 000 u.e.m. 10⁻⁶ (Segalen¹⁴⁷). La oxidación de la magnetita conduce a la maghemita.

Maghemita. La forma γ-Fe₂O₃ tiene, como la magnetita, una estructura de espinela, pero en tanto la magnetita contiene 24 átomos de Fe por 32 oxígenos, en la maghemita hay sólo 21 1/3 Fe por 32 oxígenos, con lo cual existen posiciones de Fe vacantes. En la opinión de Taylor y Schwertmann¹⁶⁴ la distribución de estas posiciones vacías es estadística. Según David y Welch³² cierto número de oxígenos de la estructura se reemplazan por OH.

La maghemita cristaliza en el sistema cúbico y tiene una celda unitaria con una dimensión a = 8.34Å. El grupo espacial es Fd3m. Van Oosterhout y Rooymans¹¹⁷ llegaron a la conclusión de que muchas de las líneas supernumerarias que se encuentran en los diagramas de rayos de maghemitas bien cristalizadas, identifican una celda unitaria tetragonal cuyo eje c tiene una dimensión de tres veces el eje a. De este modo la celda unitaria tiene los parámetros reticulares

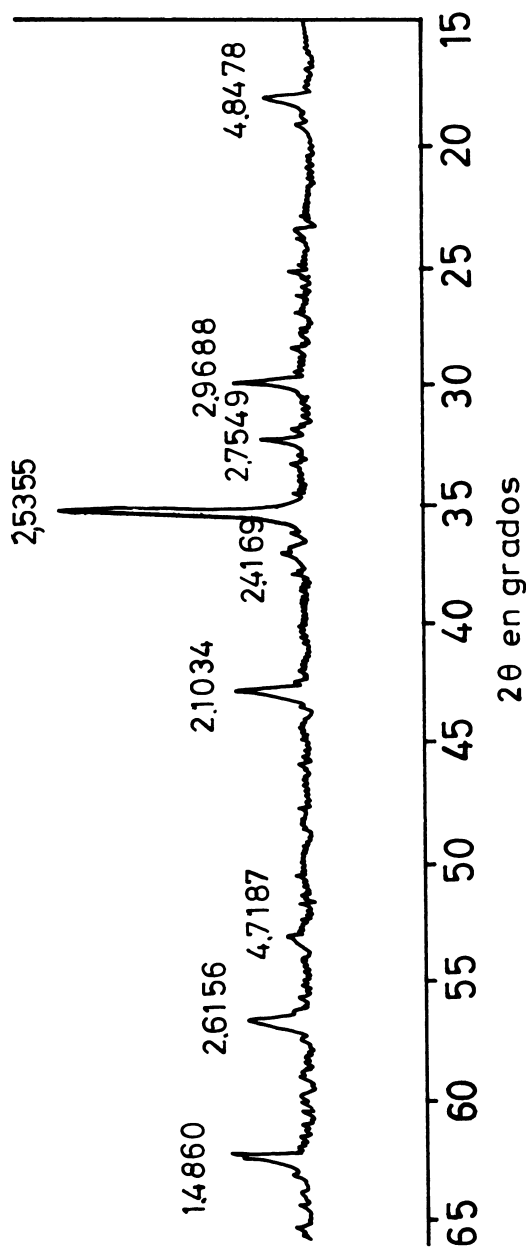


Fig. 233. Diagrama de difracción de rayos X de la magnetita (Ishpening, Michigan, USA. Ward's Establishment). Radiación $K\alpha$ -Cu (Según E. Besoain, 1978. No publicado).

$a = 8.43\text{\AA}$ y $c = 25.02\text{\AA}$. Esta forma pertenece al grupo espacial $P4_12_12$.

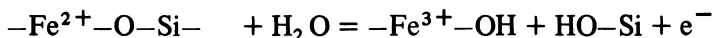
a. Difracción de rayos X. Las informaciones de difracción pueden verse en el Cuadro 94. Las reflexiones diagnósticas de la maghemita se tienen a 2.52\AA y 2.95\AA .

b. Fotometría infrarroja. La maghemita tiene un espectro IR cuyas bandas características se sitúan a 400 , 450 , 590 y 630 cm^{-1} (Schwertmann y Taylor¹⁴⁵).

c. Análisis térmico diferencial, MacKenzie⁹⁶ señala que las maghemitas sintéticas se caracterizan por tener un efecto exotérmico único alrededor de 560 - 570°C . No se tiene informaciones de especies naturales, por la dificultad de poder disponer de muestras con pureza suficiente. Sin embargo, se admite que, a semejanza con la lepidocrocita, la temperatura del máximo debe ser muy variable. En ningún caso es posible distinguir maghemita sólo por ATD.

FORMACION DE LOS OXIDOS DE HIERRO EN LOS SUELOS

Como es sabido, el hierro que se encuentra en las rocas magmáticas, como mineral primario, se presenta en estado divalente y, de acuerdo a Schwertmann y Taylor¹⁴⁵ se libera a través de una reacción combinada hidrolítica oxidativa, del tipo siguiente:



en la cual el oxígeno atmosférico capta el electrón: $\text{O}_2 + 4e^- = 2\text{O}^{2-}$

La baja solubilidad de los óxidos de Fe^{3+} en el rango de pH de los suelos determina que el Fe liberado precipite como óxido o hidróxido.

Fenómenos de óxido-reducción, quelación, etc., determinan que el hierro pueda tornarse móvil o permanezca más o menos estático acumulado en horizontes o difundido en el suelo. La influencia de las reacciones señaladas hace que la posición de los óxidos en una secuencia de meteorización sea difícil de precisar. En todo caso, la tendencia es que el hierro tiende a acumularse como óxido en el tiempo.

La goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$, es el óxido de mayor difusión en los suelos y prácticamente se encuentra en la mayoría de ellos bajo condiciones climáticas muy variadas. Puede presentarse ya sea distribuida uniformemente en el perfil de suelo o acumulada en ciertos horizontes. Según Schwertmann y Taylor¹⁴⁵ la acumulación de goethita puede ocurrir al iniciarse el desarrollo del suelo o, estando este distribuido, concentrarse por variación en los factores de formación.

La difusión de la goethita se explica por el muy bajo producto de solubilidad que tiene (10^{-42}), lo que le proporciona una gran estabi-

lidad. Scheffer y Schachtschabel^{1 3 2} señalan que la goethita se forma en los suelos si iones Fe^{3+} , provenientes de los compuestos de hierro, se proporcionan en cantidades pequeñas y se hidrolizan lentamente en presencia de agua. Como las soluciones puras de Fe(III) se hidrolizan lentamente en medio ácido, su formación es posible en tales medios con bajo abastecimiento de hierro o si esta está frenado por formación de complejos. Durante la fase de hidrólisis se forman gérmenes de goethita que crecen por adición lenta de iones Fe(III) proporcionados por la fuente de hierro. También se forma la goethita por oxidación directa de compuestos de Fe(II) , por ejemplo, siderita, en presencia de CO_2 .

Si la hidrólisis de los iones Fe(III) procede más rápidamente, se forma **ferrihidrita**, cuyo producto de solubilidad (10^{-37} a $10^{-39,4}$) es considerablemente más alto que el de la goethita. Schwertmann y Fischer^{1 4 3} estudiaron la formación de este óxido en ambientes naturales así como en trabajos de síntesis de laboratorio. Según estos autores, el agua que percola desde horizontes ácidos de la superficie del suelo contiene agentes complejantes que reaccionan con los óxidos de hierro y forman complejos Fe-organicos en solución. Expuestas tales soluciones a medios fuertemente oxigenados, como canales de drenaje, o saltos de agua, los complejos son atacados por microorganismos, transformándose la materia orgánica, perdiendo su poder complejante y depositándose posteriormente el hierro como hidróxido férrico. Estos precipitados frescos, con elevada superficie específica, reaccionan fuertemente con componentes orgánicos e inorgánicos (silicato, fosfato), lo que previene su posterior cristalización. La lenta descomposición de los componentes orgánicos asociados determina, finalmente, la formación de óxidos de hierro más cristalinos.

Hay algunas evidencias para creer que la ferrihidrita se encuentra en los horizontes Br de algunos podzoles y en suelos bog (Schwertmann et al^{1 3 9}).

En climas más cálidos la ferrihidrita, debido a la mayor temperatura y a la rápida descomposición de los componentes orgánicos, puede transformarse en hematita. En otras condiciones, también puede transformarse en goethita (Schwertmann y Taylor^{1 4 5}). En experimentos de laboratorio, Chukhrov et al^{2 6} comprobaron que la hematita se forma a partir de la ferrihidrita a 60°C y a pH 7 o 10.5 en corto tiempo y que en algunos casos se forma goethita, especialmente en presencia de Fe(II) . Experimentos llevados a cabo por Schwertmann y Fischer^{1 4 3} a 70°C y pH 6 en agua mostraron que la ferrihidrita no se transformaba en hematita al cabo de dos semanas. Tampoco se formaba hematita en presencia de oxalato 0.02M a pH 6 y 70° , pese a que tales condiciones favorecían el desarrollo de hematita. Los tratamientos con KOH 1M , durante dos semanas y 70°C conducían al desarrollo de algunas líneas de goethita, las cuales se intensificaban si el envejecimiento se había hecho en una solución de FeSO_4 0.02M,

partiendo a pH 6 pero sin control adicional del pH. Schwertmann y Fischer^{1 4 3} llegan a la conclusión que la ferrihidrita no se convierte a hematita por mecanismos topotáticos en las condiciones de temperatura y humedad en que se encuentran las muestras; consideran más probable que la ferrihidrita constituye una fuente de hierro disuelto para la cristalización de la goethita a partir de la fase solución.

La hematita se forma en climas cálidos, tropicales y subtropicales, principalmente por deshidratación de los óxidos hidratados paracrystalinos (ferrihidrita). Existen situaciones, sin embargo, donde coexisten suelos hematíticos y no hematíticos, estando localizados estos últimos en depresiones o en áreas más frescas a mayor altitud. Schwertmann y Taylor^{1 4 5} consideran que tales condiciones ambientales inhiben, probablemente, la formación de hematita debido a la concentración de componentes orgánicos que complejan el Fe liberado, previniendo la formación de la ferrihidrita, precursor indispensable de la hematita. En las áreas en las que el Fe liberado no es complejoado podría formarse ferrihidrita y, consecuentemente, hematita, lo cual se asocia a una rápida descomposición de la materia orgánica con las altas temperaturas, pH neutro (suelos calcáreos) y buena aireación.

Debido a la alta estabilidad de la goethita y hematita no es concebible la transformación directa en el suelo de hematita en goethita por rehidroxilación. Si bien en los trópicos la hematita se forma directamente a partir de ferrihidrita, su transformación en goethita implica su disolución. Scheffer y Schachtschabel^{1 3 2} sugieren que este proceso se logra por reducción o complejación del Fe, bajo la acción de la materia orgánica. A menudo suelos rojos antiguos que contienen hematita evolucionan a suelos pardo-amarillos bajo la influencia de climas húmedos y fríos.

La lepidocrocita se forma principalmente por la rápida oxidación de componentes que contienen iones Fe^{2+} , por ejemplo, hidróxidos de Fe(II, III) y FeS, siempre que la concentración de CO_2 sea baja. De ahí que la lepidocrocita se presenta frecuentemente en suelos muy arcillosos, sin carbonatos y suelos hidromórficos en los cuales puede formarse el Fe^{2+} . Brown^{2 1}, por ejemplo, considera que los suelos de gley del norte y noroeste de Inglaterra contienen moteados de color naranja debidos a la lepidocrocita. Sieffermann^{1 5 6} describió varios suelos rojos, en el sur de Camerún, que contenían caolinita, lepidocrocita y goethita, bajo una precipitación de 2 000 mm anuales, distribuida uniformemente durante el año. Recientemente Tarzi y Protz^{1 6 1} identificaron lepidocrocita asociada con partículas de mica en la fracción arcilla de dos suelos bien drenados de Ontario (Lithic Dystric Brunisol y Dystric Brunisol degradado) desarrollados sobre un granito y granito-gneiss respectivamente. Fuera de los trópicos la presencia de lepidocrocita es rara, y más aún, en suelos bien drenados. Los diagramas de rayos X mostraban muy claramente las cuatro

reflexiones principales a 6.27; 3.29; 2.47 + y 1.93Å. Existía cierta contaminación de hematita.

Contrariamente a la goethita, la lepidocrocita es metaestable y se transforma usualmente en goethita. Se trata de un proceso lento, debido a la baja solubilidad y grado de disolución (Schwertmann y Taylor¹⁴⁵). Los experimentos de síntesis señalan que la transformación de la goethita se acelera por la presencia de iones Fe^{2+} en solución y retardada por efecto de iones silicato. Un componente cristalino hidroxilado, con iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , el llamado "Green Rust", que en experimentos de síntesis parece ser precursor de la lepidocrocita, no fue identificado en suelos. Sin embargo, en suelos hidromórficos bajo condiciones fuertemente anaeróbicas exhiben frecuentemente coloraciones verdes que, por exposición al aire, se tornan pardas (Schwertmann y Taylor¹⁴⁵).

La fracción cristalina de los óxidos de hierro en los suelos hidromórficos está generalmente dominada por la lepidocrocita, lo que concuerda con el hecho de que en el laboratorio este óxido puede ser más fácilmente preparado a partir de hierro ferroso, especialmente en presencia de materia orgánica (Van Schuylenborgh¹³⁴).

La maghemita se forma en los suelos debido a procesos de oxidación muy lentos, a partir de hidróxidos de Fe(II, III) , o de magnetita, o por deshidratación de la lepidocrocita. La deshidratación y oxidación simultánea de hidróxido de $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ parece ser muy importante en la formación de los óxidos y dependiendo del grado relativo de ambos procesos se determinaría la formación de lepidocrocita o maghemita (Taylor y Schwertmann¹⁶⁴). La deshidratación explicaría la presencia de maghemita en suelos de climas cálidos.

La wüstita es un óxido cuya existencia no fue probada definitivamente en la naturaleza, pero se cree que puede existir en condiciones hidromórficas, o sumergidas, o en medios fuertemente reductores.

Schwertmann et al¹⁴⁴ sostienen que al considerar globalmente la asociación de los óxidos de hierro a los diversos tipos de suelo surgen evidencias de zonalidad. La hematita no se encuentra en suelos recientes en zonas templadas húmedas y este óxido, o sus precursores, parecen determinar el color de muchos suelos de las regiones más cálidas, mediterráneas o tropicales. La lepidocrocita, por otra parte, parece estar restringida a la formación intrazonal de suelos (hidromórficos) en áreas húmedas templadas; en estas últimas también puede aplicarse una región goethítica. Estos autores consideran que el principio que regula estas distribuciones es la combinación específica de los factores formadores de suelos (clima, topografía, material parental) los cuales determinan a su vez el ambiente del suelo (humedad, aireación, temperatura, pH y otros). Pese a ello, no es posible, en general deducir la presencia de diversos óxidos y oxihidróxidos de hierro a partir de las relaciones de estabilidad conocidas usando parámetros ambientales usuales como concentración de Fe, temperatura,

E_h y pH ya que, según ello, el único óxido de hierro estable sería la goethita. La presencia de otros óxidos de hierro muestra que este sistema no se encuentra en equilibrio verdadero. Bajo tales condiciones son factores cinéticos los que determinan qué formas pueden existir. Si bien comparadas con la goethita tales formas son metaestables, pueden existir en los suelos por períodos de tiempo muy largos y por ello deben considerarse como fases normales dentro de la perspectiva pedológica. Schwertmann et al¹⁴⁴ sugieren que para explicar la presencia de ciertos óxidos de hierro en los suelos se debe analizar los parámetros ambientales particulares, incluyendo factores cinéticos, y tratar de simular esas condiciones en experimentos de síntesis. Ello permitiría, según los autores, evidenciar de inmediato en qué medida ligeras variaciones en factores cinéticos afectarán los productos finales.

Los resultados de numerosos experimentos efectuados en este campo en tiempos recientes fueron resumidos por Schwertmann et al¹⁴⁴ en la Fig. 234. Tomaron en cuenta sólo las transformaciones y reacciones que probablemente se producen en los suelos, incluyendo disolución y precipitación, hidrólisis, oxidación y reducción, formación de complejos y deshidratación. Se incluyen condiciones de equilibrio, junto a la concentración de Fe, tales como pH, E_h y temperatura. Tales factores tienen dependencia de las condiciones externas de acuerdo al ambiente del sistema en el cual los óxidos se están formando, como son retardo o aceleración inducida por diversos cationes o aniones.

De acuerdo a Mackay⁹⁴, las transformaciones de una especie en otra son de tres clases diferentes. Transformaciones **topotáxicas** de una fase, por ejemplo, una reacción en la cual se preserva la estructura de la fase original, como la oxidación de la magnetita (cúbica) a maghemita (cúbica). Otras transformaciones como la oxidación del "Green Rust" (compuesto hidroxilado con Fe(II, III) a lepidocrocita, es **topotáxica** en dos fases. El tercer tipo es lo que Schwertmann et al¹⁴⁴ llaman **transformación reconstructiva**, por disolución y reprecipitación, representada por la transformación de lepidocrocita \rightarrow goethita o ferrihidrita \rightarrow goethita.

En el sistema férrico, Schwertmann et al¹⁴⁴ señalan que la hidrólisis de las soluciones conduce a hidróxido férrico paracrystalino (ferrihidrita) si el producto de solubilidad del hidróxido férrico amorfo ($10^{-37} - 10^{-38}$) es excedido por hidrólisis rápida ($OH/Fe > 3$) (Fig. 234: reacción 1). Se forma goethita si la hidrólisis procede lo suficientemente lenta de manera que se exceda sólo el producto de solubilidad de la goethita ($10^{-41} - 10^{-42}$) pero no el del hidróxido férrico amorfo (Fig. 234: reacción 2). En tanto la goethita tiende a formarse a valores de pH bajos (aprox. 3), la ferrihidrita lo hace a valores más altos. Los autores explican la amplia difusión de goethita en suelos con $pH > 3$ admitiendo que el hierro es complejado por la

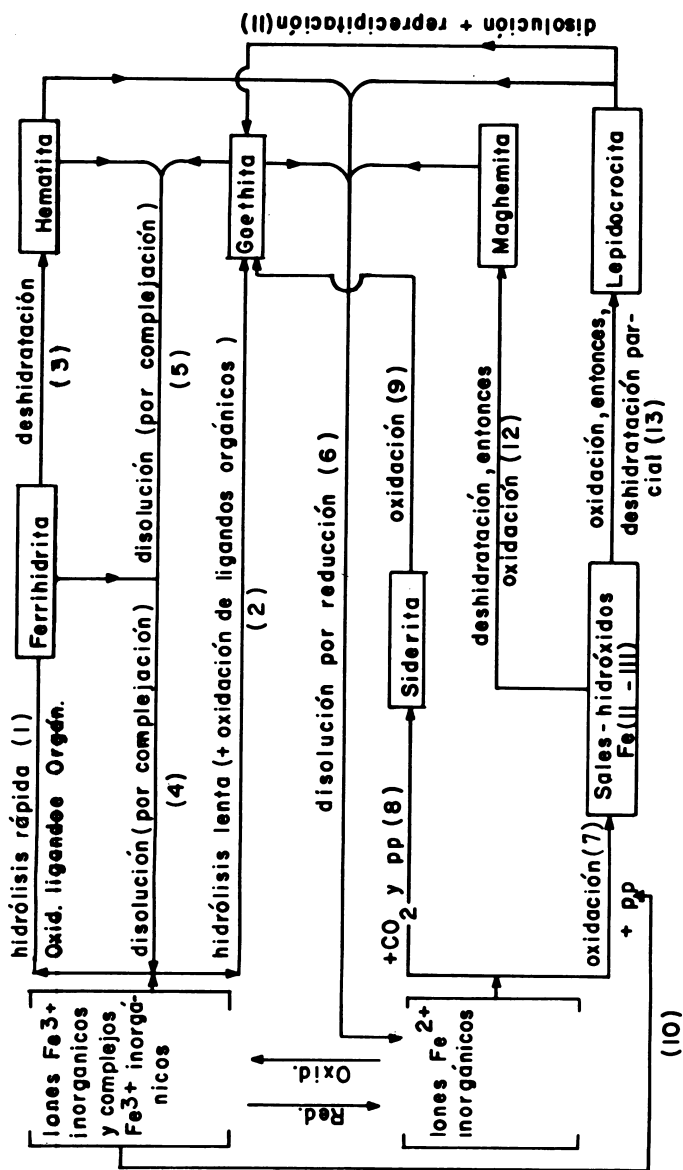


Fig. 234. Procesos de formación de los óxidos de hierro en el suelo (Según Schwertmann, Fischer y Taylor¹⁴⁴).

materia orgánica con lo que la concentración del Fe^{3+} disminuye. Si en tales condiciones se formase ferrihidrita, en lugar de transformarse en hematita, podría redisolverse (Fig. 234: reacción 4) bajo la influencia de la materia orgánica, formándose nuevamente goethita a partir de la solución. Junto a las bajas temperaturas, este proceso explica por qué en suelos de climas húmedos con altos contenidos de ligandos orgánicos, comparados con áreas cálidas, la goethita no se asocia a hematita, para la cual la ferrihidrita es precursora.

La ferrihidrita, que es un óxido de hierro juvenil, se forma por areación de soluciones de agua de suelo que contiene hierro y agentes complejantes orgánicos, probablemente por oxidación de los ligandos orgánicos de los complejos órgano-férricos. Si bien, como lo señalan Schwertmann et al¹⁴⁴, la ferrihidrita puede ser estabilizada por adsorción de componentes orgánicos e inorgánicos, por su alta superficie específica (200-400 m^2/g) y su solubilidad relativamente elevada podría transformarse en formas más cristalinas en suelos de regiones templadas húmedas, un camino en la formación de la goethita. En regiones cálidas, la ferrihidrita se transforma generalmente en hematita (Fig. 234: reacción 3), pero el mecanismo de tal reacción, en la cual el color rojo se intensifica gradualmente, no es bien conocido. Se considera que los procesos de transformación de la ferrihidrita en hematita son esenciales para la rubeficación (intensificación del color rojo) de muchos suelos mediterráneos. La ferrihidrita, como también la hematita, goethita y otros óxidos cristalinos, pueden reaparecer en el sistema como fuentes de hierro férrico debido a la redisolución. Sin embargo, como lo indican los autores, debido a la más alta estabilidad, una redisolución puede ocurrir en condiciones naturales sólo por complejación (Fig. 234: reacción 5) y/o reducción (Fig. 234: reacción 6). La dependencia de estas reacciones a la materia orgánica implica qué alteraciones en el régimen orgánico podrían provocar transformaciones pedogenéticas entre los óxidos de hierro. Por ejemplo, una transformación de la hematita a goethita se produce en suelos rojos antiguos cuando el clima se hace más húmedo y frío (Schwertmann¹⁴⁰).

La formación de hematita y goethita no puede concebirse como conversión mutua a través de mecanismos simples de deshidratación/rehidratación. Schwertmann et al¹⁴⁴ conciben su formación simultánea a partir de una fuente de hierro común, pero por reacciones diferentes (Fig. 234: 1, 2) o por conversión mutua por procesos de disolución-reprecipitación (Fig. 234: reacciones 1-5, y entonces reacciones 1-3).

Con referencia a sistemas que contienen hierro ferroso, Schwertmann et al¹⁴⁴ señalan que a pH 7, a las concentraciones que se encuentran en el suelo, el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ no precipita. En su lugar se producirá sea una mezcla de compuestos hidroxilados de $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$ (por ejemplo, "Green Rust") (Fig. 234: reacción 7) o siderita

(FeCO_3) (Fig. 234: reacción 8) que dependerá del pH y presión parcial del CO_2 . La oxidación del FeCO_3 conduce generalmente a la goethita (Fig. 234: reacción 9). La oxidación de compuestos hidroxilados de Fe(II, III) puede conducir a la lepidocrocita como a la maghemita. Schwertmann et al¹⁴⁴ indican que velocidades de oxidación lentas, valores de pH altos (dentro de pH 6-8), concentración de Fe total alta, temperatura elevada (20-40°C) y la presencia de hierro férrico (Fig. 234: reacción 10) favorecen la formación de maghemita respecto a la lepidocrocita. El principio que explica estas influencias es probablemente la posibilidad de formar (Fig. 234: reacción 7) y posteriormente deshidratar los compuestos hidroxilados de Fe(II, III) antes de que proceda la oxidación (Fig. 234: reacción 12). Por oxidación rápida de los compuestos hidroxilados de Fe(II, III) antes de la deshidratación parcial se llega a la lepidocrocita (reacción 13). La transformación de la lepidocrocita en su polimorfo estable goethita se produce vía solución (Fig. 234: reacción 11).

Schwertmann et al¹⁴⁴ destacaron la importancia que tienen los componentes extraños en la formación pedogénica de los óxidos de hierro. Su interferencia, acelerante o retardante o aún inhibitoria de la cristalización, está influida fuertemente por la materia orgánica, aniones inorgánicos, etc. La acción que sobre la formación de los óxidos juegan los minerales de arcilla es fenómeno poco conocido, pero se estima que su influencia es muy grande.

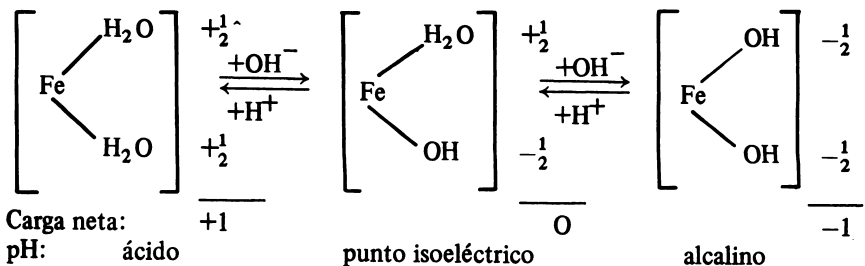
Schwertmann y Taylor¹⁴¹ estudiaron la transformación de la lepidocrocita en su polimorfo más estable, la goethita, en experimentos de laboratorio. Observaron los cambios en la morfología cristalina, solubilidad al oxalato, la superficie específica y difracción de rayos X. Simultáneamente hicieron mediciones cinéticas en función de la superficie específica, temperatura, alcalinidad y siembra de cristales de goethita. Los resultados sugieren que la transformación no es topoquímica, sino que se efectúa a través de una fase solución. Las principales etapas que rigen la velocidad de transformación son: a. la disolución de la lepidocrocita y b. la formación de núcleos de goethita y su desarrollo posterior. Cada uno de estos procesos puede ser un factor limitante de la velocidad bajo condiciones apropiadas. Estos mismos autores¹⁴² estudiaron la influencia del silicato en la transformación de la lepidocrocita a goethita. Encuentran que más que inhibir completamente la reacción, la presencia de Si retarda la etapa de nucleación de la transformación. Determinaron que no existe una disminución en la velocidad de disolución de la lepidocrocita debido a la adsorción superficial de Si. Según los autores, el Si no tiene efecto si se introduce después del estado de nucleación; en las condiciones de pH y temperatura donde la velocidad de disolución de la lepidocrocita determina principalmente la velocidad de transformación, la presencia de Si tiene un efecto reducido. Los resultados indican que el Si es adsorbido e incorporado en la estructura de la

goethita, y debido a su efecto retardante en la nucleación, se forman grandes cristales de goethita, la mayoría de los cuales están maclados. Los autores deducen de estos resultados que la aparente estabilidad de la lepidocrocita de suelos en asociación con la goethita no puede atribuirse sólo a la presencia de iones Si en el sistema suelo.

En regiones tropicales, Sherman et al^{1 5 2} discutieron la formación de nódulos de óxidos de hierro en las islas Hawaii. La formación de los óxidos cristalinos, la interpretan como motivada por una serie sucesiva de deshidrataciones a partir de geles hidratados amorfos, los cuales, por reacondicionamientos atómicos, conducen al desarrollo, primero, de un estado subcristalino y, finalmente, al estado cristalino (ver Fig. 235). Procesos de polimerización progresiva determinarían el crecimiento de los minerales. El resultado final es que se forman nódulos mayores de 2 mm, los que llegan a ser unidades independientes en el sistema suelo, con la pérdida correspondiente de superficie específica. La formación de nódulos se comprobó en los suelos ferruginosos, ferrugíneo-bauxíticos y bauxíticos de las islas Hawaii. La concentración de estos nódulos varía desde un 5% en algunos suelos ferruginosos hasta cerca del 85% en los suelos ferrugíneo-bauxíticos. En estos últimos suelos, los nódulos típicos tienen una capa densa de óxidos de hierro (hematita y maghemita) y en el interior un material suave a duro, levemente coloreado, que contiene gibbsita.

ALGUNAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LOS OXIDOS DE HIERRO

Un aspecto importante de los óxidos de hierro (aplicable a los oxihidróxidos e hidróxidos de aluminio) es que tienen comportamiento anfotérico y contribuyen considerablemente a la capacidad tampón de los suelos ricos en ellos. Sumner^{1 5 9} considera que esta capacidad tampón de los óxidos de hierro se debe, probablemente, a una transferencia de protones en la capa determinante del potencial y consistente en una superficie de grupos O.OH y OH_2 . Los iones H^+ y OH^- constituyen los iones determinantes del potencial. En función del pH, se tiene:



Bajo condiciones alcalinas los óxidos de hierro desarrollan cargas negativas y contribuyen significativamente a la carga negativa dependiente del pH de los suelos; lo mismo ocurre, aunque inverso, en condiciones ácidas. En el punto isoeléctrico (o punto de carga cero) que es aquel pH en el cual cantidades iguales de H^+ u OH^- son adsorbidas, el óxido no tiene carga.

En la agricultura, y especialmente en condiciones tropicales, Sumner¹⁵⁹ considera que el comportamiento anfotérico de los óxidos de hierro del suelo se traduce en dos consecuencias de importancia:

a. Muchos suelos son isoeléctricos al pH de campo. En condiciones de suelos con baja concentración de electrolitos, las cargas positivas y negativas en el punto de carga cero se neutralizan unas a otras debido a que las distancias de separación entre ellas son pequeñas en comparación con el grosor de la doble capa. En consecuencia, la fracción inorgánica tiene poca capacidad para retener nutrimentos esenciales a las plantas: tales suelos son extremadamente infértiles. Aún en suelos que no se encontrasen en el punto de carga cero, las cargas positivas desarrolladas por estos óxidos reducen la carga negativa efectiva y, con ella la capacidad para retener cationes.

b. Otra consecuencia es que la mayoría de los métodos convencionales para determinar la CIC en suelos tropicales ricos en óxidos de hierro no es válida en la medida que esos métodos usen mezclas de alcohol-agua para extraer el exceso de sales de saturación. El lavaje tiende a disminuir la concentración de electrolitos con la consiguiente expansión de la doble capa difusa. En tales condiciones, las cargas positivas y negativas se neutralizan mutuamente con la pérdida resultante de cationes y aniones previamente retenidos.

Valores de punto de carga cero en hematita, determinados por Breeuwsma¹⁸ y en goethita, por Atkinson en 1969 (citado por Schwertmann y Taylor¹⁴⁵) varían entre 7.5 a 9.3 sin diferencias significativas entre ellos. Schwertmann y Taylor¹⁴⁵ creen que tal comportamiento indica una estructura en la superficie y una actividad estrechamente referida a los grupos Fe-OH.

La adsorción de aniones por los óxidos de hierro fue estudiada especialmente en la goethita. Los trabajos de Hingston et al⁶⁹ sobre adsorción específica en goethita llevaron al concepto de que algunos aniones adsorbidos están coordinados con Fe^{3+} . La adsorción máxima y la constante de Langmuir referentes a la cantidad de anión adsorbida y su concentración en solución son fuertemente dependientes del pH, lo que se explica por la adsorción tanto de especies donantes como aceptadoras de protones. Las investigaciones de Hingston et al⁶⁹ demostraron que 1) la adsorción máxima de aniones de ácidos débiles se produce al pH correspondiente a su pKs^* , y

(*) pKs = producto de solubilidad.

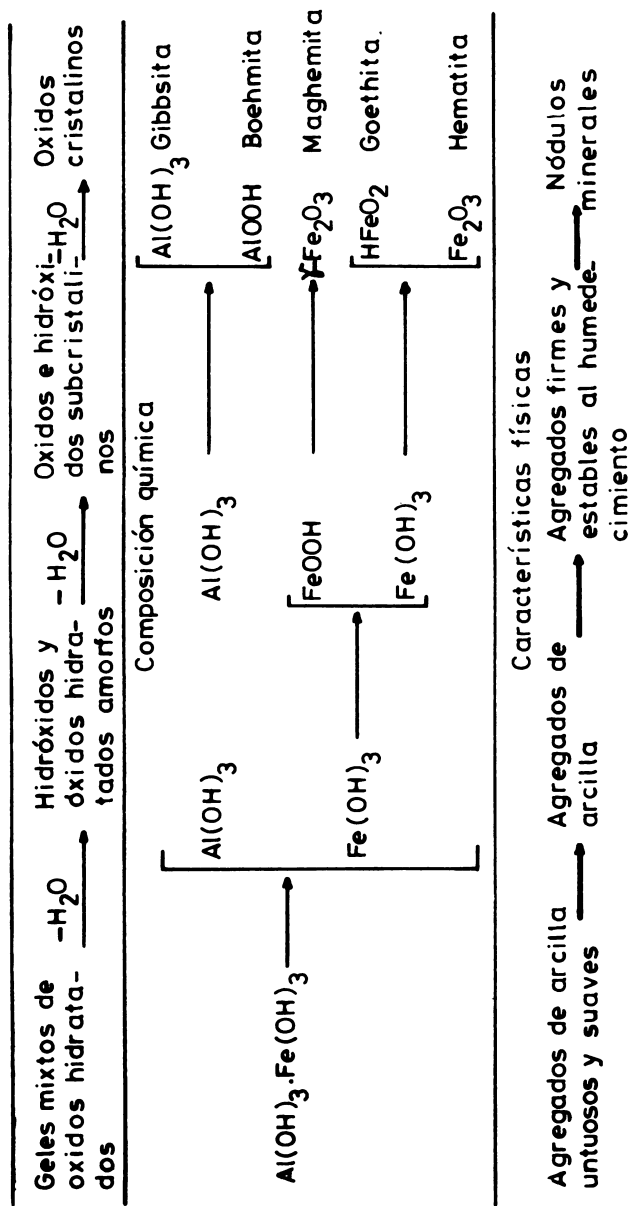


Fig. 235. Cambios progresivos físicos, químicos y mineralógicos que se producen durante el desarrollo de nódulos de óxidos minerales, por endurecimiento, en agregados de arcilla, debido a la deshidratación. (Según Sherman et al^{1, 5, 2}).

2) que los ácidos polibásicos presentan inflexiones en sus “envolturas” de adsorción, las cuales son más acentuadas a los pKs más altos y más bajos. La competencia entre los aniones adsorbidos específicamente depende de su capacidad relativa para aumentar las cargas negativas de la superficie.

Hingston et al^{6,8} investigaron la adsorción de selenita (anión SeO_3^{2-} , derivado del ácido selénico H_2SeO_3) por la goethita, debido a que en el oeste de Australia, lugar de este estudio, se constató deficiencia de selenio en los pastos relacionada con una enfermedad muscular del ganado ovino. Existían evidencias de que en suelos sometidos a intensa precipitación el selenio se presentaba como selenitas férricas. Hingston y sus colaboradores pudieron comprobar que la adsorción específica de selenita por goethita aumentaba con el pH de la suspensión y la carga negativa de la superficie del óxido. Las isoterms, a pH constante, están representadas por la ecuación: $\Gamma = \Gamma_{\text{o(pH)}} \cdot K_L(\text{Se})/[1+K_L(\text{Se})]$ siendo Γ = la selenita adsorbida, $\Gamma_{\text{o(pH)}}$ = la adsorción máxima, (Se) = concentración de equilibrio de la selenita a la solución de equilibrio, y K_L una constante. $\Gamma_{\text{o(pH)}}$ y K_L varían con el pH. La dependencia del pH de K_L está representada por:

$$K_L = K_2 K_D H^+ / (H^+ + K_D)$$

siendo K_D = la segunda constante de disociación del ácido selenioso y $K_2 = K'_2/K_w$ siendo K'_2 una constante de intercambio para OH^- y SeO_3^{2-} y K_w es la constante de disociación del agua. Hingston et al^{6,8} llegan a la conclusión de que la ganancia de entropía de la reacción es concordante con la liberación de moléculas de agua desde la superficie cuando un ión selenito es adsorbido.

OXIDOS DE HIERRO AMORFOS

Aunque hay evidencias de la existencia de óxidos de hierro amorfos en suelos de variados tipos, desarrollados bajo muy diferentes condiciones climáticas, el conocimiento intrínseco de ellos es bastante restringido. Las dificultades de identificación y cuantificación, motivada por su naturaleza, su mezcla usual con óxidos cristalinos o criptocristalinos o con componentes orgánicos, y el hecho de que muchas veces se dispongan como películas finas de recubrimiento en agregados de suelo, difíciles de aislar, hacen que su estudio sea difícil. Es por ello que una parte considerable de las informaciones de que se dispone sobre estos óxidos proviene de geles sintéticos.

Como se señaló anteriormente, la ferrihidrita no puede seguir siendo considerada como un óxido de Fe amorfo, siendo correcta la

acepción de **paracristalina** dada por Schwertmann y Taylor¹⁴⁵. Los óxidos de hierro amorfos a que aquí se hace referencia son aquellos carentes de un diagrama de difracción de electrones o de rayos X y cuyos dominios de orden estructural son de rangos cortos, no repetitivos.

Oxidos hidratados amorfos de Fe fueron identificados, en proporción considerable, en algunos suelos volcánicos de Camerún, bajo meteorización tropical, y especialmente en aquellos suelos con mayor contenido de hierro (Sieffermann¹⁵⁷). También se les identificó en suelos de Hawaii, bajo condiciones de trópico húmedo, (Sherman et al¹⁵⁰) y particularmente en el suelo Akaka (Matsusaka y Sherman¹⁰²). En este suelo, la atracción magnética aumentaba desde 2.2 mg por gramo cuando el suelo estaba con su humedad natural a 3.7 mg por gramo en el suelo seco al aire, y a 9.2 mg por gramo si el suelo se calentaba a 600°C. Matsusaka y Sherman¹⁰² sugirieron una secuencia de alteración cuyos términos eran:

hidróxido de Fe amorfo → lepidocrocita → maghemita
criptocristalina

Fieldes et al⁴⁵ identificaron óxidos de Fe amorfos en algunos suelos de Nueva Zelanda, y Besoain¹¹ sugirió su presencia en varios suelos derivados de cenizas volcánicas andesíticas/basálticas de Chile.

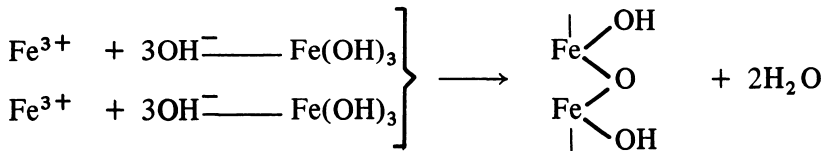
Aunque se considera que los óxidos hidratados amorfos de Fe podrían identificarse con etapas de meteorización primarias, los antecedentes que existen al respecto en Nueva Zelanda (Fieldes y Swindale⁴²) o Japón (Kanno⁸⁶) y otros países, demuestran que también pueden encontrarse en suelos de alteración avanzada. Alexander et al¹, por ejemplo, identificó óxidos de Fe amorfos, junto a goethita y hematita en algunas lateritas, en tanto que Hoyos y Pino⁷⁰ lo detectaron en suelos bien drenados, derivados de granito, en Guinea española e islas Canarias, asociados a goethita.

Sieffermann¹⁵⁷ considera que la mayoría de los suelos de la zona intertropical contiene una cantidad importante de óxidos hidratados amorfos, particularmente los términos más evolucionados de los suelos ferralíticos.

Las investigaciones de Schwertmann^{135,137,138} y Schwertmann et al¹³⁹ sobre diversas singularidades de hierro, incluyendo moteados, concreciones, hardpans, hierro de suelos bog, etc., demostraron que, junto a goethita, existe una apreciable cantidad de óxido de hierro hidratado amorfo. El efecto inhibitorio de la materia orgánica en la cristalización del hidróxido de hierro amorfo fue estudiado por Schwertmann¹³⁸.

La mejor técnica de estudio, tanto de propiedades como estructura, de los compuestos amorfos de hierro, es a través de productos de síntesis, fáciles de preparar en el laboratorio. Estudios de este tipo

fueron efectuados por MacKenzie^{95,96}. Los productos de síntesis obtenidos dependen de las condiciones de preparación (pH, temperatura, naturaleza de los reactivos y otros). La identificación se hace generalmente por ATD y fotometría IR, ya que las técnicas de difracción no son aplicables. Röntgenografía puede usarse sólo cuando la cristalización de estos compuestos progresa por envejecimiento. Una precipitación rápida del ión férrico se logra adicionando álcalis a una solución de ión férrico, lo cual produce un gel pardo oscuro voluminoso que envejece lentamente. Este proceso lo representa Oades¹¹⁶ en la siguiente forma:



Shuryguina considera que las transformaciones de los óxidos amorfos de Fe, por envejecimiento, pasan por las siguientes etapas (Mitchell et al¹⁰⁸):

- a. pérdida progresiva del agua adsorbida;
- b. paso parcial del agua adsorbida a agua de constitución;
- c. adquisición progresiva del estado cristalino, muy variable de acuerdo a la forma como se haya preparado el gel férrico.

Algunos antecedentes hacen suponer que la cristalización de los compuestos amorfos de hierro se inicia en forma espontánea, variando su velocidad, de acuerdo al pH del medio y su temperatura y las condiciones de oxidación prevaescentes.

CARACTERIZACION DE LOS OXIDOS AMORFOS DE HIERRO

Estos óxidos son de caracterización difícil y usualmente se recurre a tres métodos: análisis térmico diferencial, fotometría infrarroja y disolución selectiva. Otros métodos de análisis no son tan diagnósticos.

Los geles frescos sintéticos dan una curva de ATD que se caracteriza por una reacción endotérmica a baja temperatura (agua adsorbida), variable entre 100-250°C, y un fuerte y agudo pico exotérmico en la región de 250-500°C, cuyo máximo es variable y próximo a los 400°C (R.C. MacKenzie⁹⁶). El método de preparación determina la variabilidad del máximo. Se admite que la fuerte reacción exotérmica se debe a la cristalización del óxido amorfo a hematita.

Los óxidos hidratados amorfos naturales, producen también una reacción endotérmica debida a pérdida de agua adsorbida, entre 100 y 300°C y un pico agudo, exotérmico entre 350-400°C. (R.C. MacKenzie⁹⁶). Observando algunos suelos cuyas arcillas contenían 6.7% de Fe₂O₃ y que, sin embargo, no daban respuesta alguna por ATD, rayos X o microscopía electrónica, R.C. MacKenzie⁹⁶ llegó a la conclusión de que algunos óxidos amorfos podrían no ser detectados por métodos térmicos cuando se encontraban constituyendo películas finas de recubrimiento y sus partículas eran demasiado pequeñas para producir difracción de electrones. Sin embargo, su cantidad bastaba para colorear el suelo.

El espectro IR de los óxidos de Fe amorfos, según Mitchell et al¹⁰⁸, se caracteriza por una banda de absorción débil en la región de las longitudes de onda largas; su absorción de OH tiene un máximo a 3.17μ (3154 cm⁻¹) y la absorción debida a FeOH y Fe-O determinan la absorción en la región de 10 a 16μ (1000-625 cm⁻¹).

Se desarrollaron algunos métodos que permiten discriminar la extracción de óxidos cristalinos y amorfos. Uno de estos procedimientos corresponde a una modificación del método de Tamm, en base a oxalatos, el cual implica 2 horas de extracción con una mezcla de ácido oxálico-oxalato-Na 0.2M a pH 3.5 y fue usado exitosamente (Schwertmann¹³⁶; Blume y Schwertmann¹⁶). Wada y Harward¹⁷² indican que la validez del método se base en a. una correlación significativa entre el contenido de goethita (rayos X, ATD) y el residuo, b. ausencia de correlación entre el Fe soluble en ditionito y soluble en oxalato, c. naturaleza de la curva solución-tiempo, y d. la observación de que la relación hematita-goethita en mezclas de óxidos cristalinos y amorfos no varía mayormente después del tratamiento de oxalato. Sin embargo, como lo señalan estos autores, la solución de oxalato extrae aluminio desde los óxidos de aluminio amorfos y hierro y aluminio desde complejos orgánicos; también extrae alofán. Pese a ello, este método proporciona una base para la cuantificación de los óxidos de Fe amorfos.

FORMACION PEDOGENICA DE LOS OXIDOS DE HIERRO AMORFOS

Las dificultades analíticas implicadas en la distinción de los óxidos de hierro cristalinos de los amorfos y las referencias relativamente escasas de su existencia en suelos, hacen difícil considerar su origen (Mitchell et al¹⁰⁸). Se considera que, al igual que los óxidos de silicio y aluminio, los óxidos de hierro son, ya sea residuos del material parental o productos pedogenéticos de minerales primarios férricos. Mitchell et al¹⁰⁸ sugieren que los mecanismos para su movilización y depositación pueden ser físicos y/o químicos que implican abrasión, disgregación, solución, quelación y reducción.

Es bien conocido que en el horizonte iluvial de los podzoles existen cantidades elevadas de formas no silicatadas de aluminio y hierro, probablemente amorfas y complejadas con materia orgánica (Blume y Schwertmann¹⁶; Franzmeier et al⁵³). También Schwertmann¹³⁵ encontró óxido de hierro amorfo junto a óxidos cristalinos en suelos de gley.

En suelos de cenizas volcánicas existen suficientes evidencias de que óxidos de aluminio y hierro se unen a la materia orgánica en forma compleja, un hecho que fue comprobado analizando los extractos de suelos tratados con solución de ditionito-citrato (Oba y Okano, Oba y Hayashi, citados por Wada y Harward¹⁷²). Parece evidente de que las formas complejadas de hierro se asocian directamente a la movilización y transporte del hierro dentro del perfil, en forma de quelatos. Atkinson y Wright⁴ propusieron el nombre de "queluviación" para indicar la solución de hierro en forma de quelato y su migración en el perfil de suelo.

En la opinión de Segalen¹⁴⁷, la precipitación e inmovilización del hierro se produce cuando la estructura hierro-complejante (o quelato) se destruye. Tal destrucción puede producirse por: cambio del pH, del Eh, de los iones en solución; oxidación del medio que destruye el "protector", con cambio del Fe^{2+} a Fe^{3+} ; además, esta oxidación puede ser efectuada por microorganismos. La fijación del hidróxido es favorecida por la presencia de hidróxido preexistente.

OXIDOS DE TITANIO EN EL SUELO

Los compuestos de titanio son relativamente comunes en rocas plutónicas y metamórficas: ilmenita FeTiO_3 , rutilo, TiO_2 y esfena (o titanita), $\text{CaTi}[(\text{O}, \text{OH}, \text{F})]\text{SiO}_4$. Todos ellos son constituyentes accesorios. Sin embargo, el Ti se encuentra oculto en las estructuras de otros minerales de importancia petrográfica. La ilmenita es sin duda, el componente más importante de titanio; se calcula que más del 90% de los compuestos titaníferos de las rocas ígneas están formados por ilmenita (Rankama y Sahama¹²⁵). Como elemento oculto, se sabe que muchos elementos oscuros de las rocas muestran abundancia de Ti, destacando entre ellos el granate, biotita, augita, anfíboles, etc. Geoquímicamente, el titanio es un elemento importante y de acuerdo a las apreciaciones de Clarke²⁸, la composición química promedio de las rocas eruptivas incluye 1.05% de TiO_2 , en tanto que las sedimentarias sólo contienen 0.57%.

Independientemente del material parental, todos los suelos contienen invariablemente titanio. A menudo se considera que los óxidos son inertes. Sin embargo, hay evidencias de que el titanio puede movilizarse en el suelo durante los procesos de meteorización. Frecuentemente el titanio se presenta en sedimentos y suelos como rutilo (TiO_2), anatasa (TiO_2) o ilmenita (FeTiO_3) y su contenido tien-

de a aumentar a medida que progresa el estado de meteorización del suelo. Un factor que podría estimular la disolución del titanio es la formación de complejos orgánicos pero es poco lo que se conoce sobre este fenómeno (Mohr et al¹¹¹).

Se cree que el Ti como ión isomórfico podría reemplazar el Fe o el Al en los filosilicatos; sin embargo, cabe suponer que este reemplazo sea muy reducido.

La ilmenita, FeTiO_3 , que es un óxido heredado de rocas máficas, fue frecuentemente detectado en suelos de las islas Hawaii (Sherman et al¹⁵⁰).

El óxido de titanio hidratado, leucoxeno, es pedogenético y fue identificado en algunos suelos altamente meteorizados de Hawaii provenientes de rocas o sedimentos volcánicos con elevado contenido de Ti. Se estima que el leucoxeno existe en suelos de la isla de Pascua (Besoain et al 1973; no publicado). Bain⁵ pudo determinar elevadas cantidades de TiO_2 amorfo a los rayos X o criptocristalino en algunos podzoles húmicos.

Usualmente el contenido de titanio en los suelos, como TiO_2 alcanza a un promedio de 0.2-0.6%; sin embargo, este contenido puede incrementarse fuertemente en suelos más alterados, como en los latosoles. En algunos ultisoles chilenos, derivados de cenizas volcánicas antiguas (Mindell-Riss/Riss-Würm) llamados suelos Rojos Arcillosos, el contenido de TiO_2 varía entre 0.64-1.01%. Análisis efectuados en numerosos andosoles de Chile, muestran contenidos de TiO_2 fluctuantes entre 0.33-1.13% (Besoain¹¹). Otros análisis efectuados por este autor en andosoles de Costa Rica, mostraron contenidos mucho más elevados, variables entre 0.24-3.0% de TiO_2 . El suelo Birrisito, un Oxíc Dystrandept derivado de cenizas andesíticas, bajo una precipitación media anual de 3800 mm, situado en las cercanías de Turrialba, tenía arcillas ($< 2\mu$) con un contenido de TiO_2 entre 2.06-3.00%. Tal elevado contenido de titanio se relaciona con el clima tropical perhúmedo, en el cual estos suelos se desarrollaron y, por supuesto, los contenidos de titanio de las cenizas parentales. Análisis de cenizas frescas del volcán Irazú (Besoain¹²) o de bombas volcánicas (Murata et al¹¹³) mostraban contenidos de TiO_2 de 0.74%.

La sustitución parcial de Fe por Ti en las magnetitas da origen a las titanomagnetitas (TiFe_2O_3). Walker et al¹⁷⁵ identificaron una serie de minerales titaníferos en suelos de Hawaii, entre los cuales se encontraba titanohematita ($(2-x)\text{Fe}\cdot x\text{Ti})\text{O}_3$, titanomaghemita ($(2-x)\text{Fe}\cdot x\text{Ti})\text{O}_4$, ilmenita (TiFeO_3), anatasa, TiO_2 , rutilo, TiO_2 , pseudobrookita, TiFeO_3 . También Fitzpatrick y le Roux⁴⁷ detectaron estos componentes en suelos. Su formación se cree que provendría principalmente por procesos de oxidación topotáctica de minerales primarios (titanomagnetita, ilmenita) y más limitadamente por coprecipitación y cristalización de Fe y Ti en la solución de meteorización

(Fitzpatrick et al⁴⁸). Recientemente estos últimos autores sintetizaron una serie de coprecipitados de óxidos mixtos de hierro y titanio cuya composición varía entre $0 < \text{Ti}/\text{Ti} + \text{Fe} < 1$ bajo diferentes condiciones de pH, temperatura y tiempo. Su objetivo es establecer un modelo para los óxidos de titanio y óxidos titano-férricos pedogénicos. Los resultados sugieren que óxidos secundarios pedogénicos de Ti-Fe pueden ser formados por coprecipitación y cristalización en la solución de meteorización, teniendo el agua un papel fundamental en la alteración de los minerales titaníferos primarios.

OXIDOS DE MANGANESO EN LOS SUELOS

Los óxidos e hidróxidos de manganeso son constituyentes importantes del suelo, especialmente debido a que es un elemento esencial en nutrición de animales y plantas. Los estados de oxidación o reducción del manganeso son determinantes en lo que respecta a su disponibilidad, ya que de ellos dependerá su solubilidad, su estabilidad en el suelo.

Los óxidos de manganeso en el suelo se forman por alteración de silicatos que contienen Mn, como, por ejemplo, anfíboles, piroxenos y algunas micas. Gran parte del Mn que se encuentra en las rocas ígneas se presenta oculto en la estructura de otros minerales petrográficos. Los minerales propios del manganeso, como son la tefroita, $\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$, la rodonita, $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{SiO}_3$, la piroxmangita, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ rara vez se encuentran en las rocas ígneas (Rankama y Sahama¹²⁵). En las rocas el manganeso se encuentra como ión Mn^{2+} , pero en los óxidos puede presentarse como ión Mn^{3+} y Mn^{4+} .

La mineralogía del manganeso es complicada por la variedad de óxidos que puede formar, con sustituciones de iones Mn en diversos estados de oxidación: Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} . McKenzie⁹⁹ indica que los iones de manganeso pueden ser oxidados o reducidos sin cambiar de posición, y cuando la valencia de un número suficiente de iones es cambiada, la estructura se hace mecánicamente inestable y se reorganiza en una nueva fase. Las sustituciones provocan el cambio en la longitud de las uniones, con los consecuentes cambios en el tamaño de la celda unitaria y la sustitución de algunos O^{2-} por OH para mantener la electroneutralidad. Este autor sostiene que se forma una serie continua de composición entre MnO y MnO_2 dentro de la cual existen distribuciones estables y metaestables que constituyen los bien conocidos minerales, muchos de los cuales cubren un amplio rango de composición.

El manganeso se libera de los minerales de las rocas por meteorización en forma de ión Mn^{2+} , el cual, en condiciones aeróbicas, se oxida formando óxidos poco solubles, de color negro, de tipo MnO_2 .

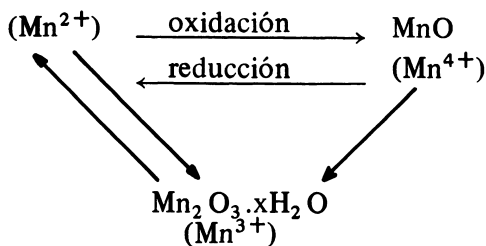
Dentro de los óxidos cristalinos, los más conocidos son la pirolusita, $\beta\text{-MnO}_2$ y la nsutita, $\gamma\text{-MnO}_2$. Se considera que sólo la pirolusita

y la ramsdelita son verdaderas modificaciones del dióxido de manganeso. La hausmanita, Mn_3O_4 , es un óxido raro del que existen, sin embargo, algunas referencias en suelos. De los hidróxidos, las formas estables conocidas en suelos son la manganita γ - $MnOOH$ y la grutita α - $MnOOH$, aunque son bastante poco frecuentes.

Aparte de que los óxidos e hidróxidos pueden incluir iones Mn de distinta valencia y reemplazos de O por OH, también muestran extensa sustitución de Mn por elementos como Al, Fe, Co, Ni, Mg, Ca, Ba, K, Na, Li (Taylor et al¹⁶²; Scheffer y Schachtschabel¹³²). En suelos derivados de basalto y dolerita de Australia se encontraron óxidos secundarios de manganeso que contienen sustituciones de diversos elementos (Mückenhausen¹¹²).

La solubilidad de los óxidos de manganeso aumenta con el aumento de los iones H^+ , es decir, con la disminución del pH. En condiciones anaerobias las formas altamente oxidadas de manganeso se reducen fácilmente a Mn^{2+} , lo que posibilita la formación de sales de Mn(II) y aseguran el abastecimiento de este elemento al requerimiento de las plantas. Sin embargo, esta misma cualidad determina su fácil pérdida del suelo (Mückenhausen¹¹²).

Las condiciones de pH, los potenciales redox, afectan fuertemente el manganeso admitiéndose que se establece el ciclo (Stenuit y Piot¹⁵⁸):



Al igual que el hierro, la solubilidad del manganeso aumenta al disminuir el pH y el potencial redox. El manganeso disuelto está constituido principalmente por iones Mn^{2+} y se forma por reducción microbiana a partir de formas de óxidos de alta valencia. En tales condiciones el Mn no sólo estará disponible para las plantas sino que, como el Fe, puede ser translocado en el perfil (Scheffer y Schachtschabel¹³²). Los iones Mn^{2+} podrán ser eliminados del suelo por lavaje o, si llegan a lugares con mayor potencial redox, ser nuevamente oxidados y separados como un óxido. Este fenómeno ocurre frecuentemente y constituye el origen de las manchas pardo-negrucadas o las películas de recubrimiento de las paredes internas de poros o de concreciones, las cuales pueden contener hasta 5% de Mn.

Durante los estados de meteorización juvenil, y debido a su relativamente baja movilidad, el manganeso permanece más o menos sin cambio en el suelo (Dennen y Anderson³⁴). Con referencia a su distribución en suelo, Yaalon et al¹⁸³ citando a varios autores rusos, indican que el cuadro no es muy claro, excepto que parece acumularse en el horizonte A de los podsoles, suelos pardo forestales y otros suelos ácidos como una resultante probable de acumulación biogénica e inmovilización por oxidación. Estos autores consideran que en forma más soluble y más móvil, bajo condiciones reductoras, también parece que se acumula en perfiles pobremente drenados, a menudo como nódulos. Le Riche y Weir⁹² encuentran que la mayor parte del Mn de las tierras pardas se asocia a los óxidos de hierro. Los trabajos de Biswas y Gawande¹⁵ en una catena de suelos tropicales bajo clima monsonico de la India, señalan que el manganeso se encuentra concentrado en la fracción no arcillosa, especialmente en los horizontes inferiores del suelo. En un estudio sobre la distribución y reorganización del manganeso en suelos, tres catenas de suelos sobre basalto, dolomita y caliza, incluyendo Terra Rossa, suelos Pardo Mediterráneo, Kraznosem, Grumosol y suelos litosólicos (Rhodoxerals, Haploxerals, Chromoxerorts y Xerorthents), Yaloon et al¹⁸³ determinaron contenidos totales de Mn más elevados en la catena basáltica (1900-2500 ppm) y más bajos en la catena de caliza (Terra Rossa, con 1200 ppm). Gran parte del Mn se encontraba en la fracción no arcillosa del suelo. El Mn aumentaba con la disminución de la pendiente, en 50-80% a través de activo transporte lateral, y allí, en los suelos de la pendiente más baja, se inmovilizaba en forma de nódulos ricos en Mn. El proceso de la formación de nódulos era más fuerte en el horizonte B de pedones pobremente drenados, en los cuales la inundación periódica invernal y la sequedad estival determinan la disminución del contenido de Mn en la fracción arcilla a 1000 ppm y el incremento en la fracción no arcilla a 5000 ppm. Yaloon et al¹⁸³, creen que los factores que controlan y gobiernan la distribución y organización del manganeso en superficies pedomórficas son el material parental, procesos geomórficos y el régimen de humedad del suelo.

Existen numerosos antecedentes de que los óxidos de Mn (y de Fe) tienen capacidad de fijar oligoelementos de metales pesados. La acumulación de cobalto en suelos por minerales de manganeso fue discutida por Taylor et al¹⁶² y por Taylor y McKenzie¹⁶³, quienes determinaron que, en la mayoría de los casos, casi todo el Co en el suelo estaba asociado de esa manera. McKenzie⁹⁷ propuso como explicación para este fenómeno, que el Co(III) reemplazaba el Mn(III) en tanto que el Mn(III) substituyera iones Mn(IV) en la red cristalina de los óxidos más altos. La fuerza que determinaba esta reacción se consideró ser el incremento de estabilidad conferida al óxido por la alta energía de estabilización de campo cristalino

(CFSE) de los iones Co(III) de espin bajo. Este punto de vista fue corroborado por trabajos de McKenzie^{9,8} sobre la sorción de algunos metales pesados por óxidos de Mn bajos. En efecto, la consideración de CFSE muestra que el Mn(III) debiera ser desplazado de los óxidos trivalentes por Co, pero no por Cu, Ni o Zn y que el Mn(II) debería ser desplazado desde la hausmanita (Mn_3O_4) y manganosita (MnO) por Co, Cu y Ni, pero no por Zn. Los resultados confirman las predicciones de la teoría de campo de los cristales.

Concreciones con alto contenido de manganeso son relativamente frecuentes en los suelos. La mayoría incluyen altos contenidos de hierro (Clark y Brydon²⁷; Taylor et al¹⁶², Gallaher et al⁵⁷) y en ciertos casos constituyen un elevado porcentaje del suelo, como ocurre con algunos horizontes de suelos de la región de Bluegrass, Kentucky, USA investigados por Phillippe et al¹²⁴, que contenían más del 40% en peso de concreciones de Fe-Mn. La formación de las concreciones de Fe-Mn se debe principalmente a la capacidad de estos elementos para cambiar sus estados de oxidación como respuesta a los cambios de pH y Eh que se producen en los sistemas acuosos naturales. El Fe y Mn, presente originalmente en forma altamente insoluble, podría hacerse relativamente soluble cuando se producen cambios de pH o Eh que posibilitan la translocación en respuesta a gradientes de difusión y movimientos de agua. Depósitos secundarios se producen bajo condiciones en las cuales formas insolubles de Fe y Mn se tornan nuevamente termodinámicamente estables (Childs²⁵). Las concreciones de Fe-Mn interesan también por la capacidad que tienen los óxidos de estos elementos para concentrar y controlar la distribución de algunos iones metálicos en el suelo por sorción a partir de soluciones acuosas. Se sabe, además, que concreciones de Fe-Mn son abundantes en los fondos marinos litorales. Estos nódulos de manganeso-hierro pueden tener importancia económica como fuentes potenciales de metales industriales.

Recientemente Childs²⁵ efectuó un estudio sobre la composición de las concreciones de Fe-Mn en algunos suelos de Nueva Zelanda, derivados de cenizas volcánicas, loess, caliza y andesita. El estudio de las concreciones revela que se desarrollaron por precipitación de óxidos de manganeso y hierro amorfo entre las partículas de suelo. Los análisis de rayos X indicaron que las concentraciones de Fe, Mn, Co y Ba en las concreciones son elevadas, mientras que aquellas de K, Ca, Si y Al son más bajas que en los materiales de suelos que rodean las concreciones, en tanto que el Ti, Zn, S y P muestran poca variación. Otros análisis mostraron que el Cu, Ni, Mo, V y Pb tendían a concentrarse en las concreciones, mientras que el Ga, Zr, Sr, Li y Rb no mostraban ninguna tendencia definida. Algunos microanálisis electrónicos revelaban que en las concreciones más ricas en Mn se concentraba Co y Ba.

Los contenidos de Mn en el suelo son bastante variables, entre 200 a 4000 ppm. Yaloon et al¹⁸³ indica que el contenido medio de algunos cientos de análisis de suelos es de 850 ppm, lo cual se aproxima estrechamente al promedio de abundancia del Mn en las rocas ígneas, esquistos o calizas. El Mn incrementa su contenido en las rocas más básicas, y el promedio en basaltos es de 1500 ppm. Se supone que una parte considerable del contenido de Mn en los suelos está formando óxidos. Algunas determinaciones de Mn total en la fracción arcilla ($< 2\mu$) de suelos derivados de piroclastitas se muestran en el Cuadro 95.

CUADRO No. 95. Contenidos de MnO en la fracción arcilla de suelos derivados de piroclastitas (según E. Besoain¹¹).

Suelo	País	Material parental	MnO (%)	p.p.m.
Rojos arcillosos	Chile	Cenizas básicas	trazas	trazas
Andosoles	Chile	Cenizas andesítico/basálticas	0-0.05	0-500
Braunerde y Pseudo-gley	Alemania	Toba traquítica, basáltica o fonolítica	0.01-0.04	100-400
Braunerde	Italia	Toba traquítica, basáltica-leucítica	0-0.04	0-400
Andosoles	Japón	cenizas riolíticas o andesíticas	0-0.14	0-1400

OXIDOS DE SILICIO NO CRISTALINOS

Las formas de sílice cristalinas, junto a los vidrios volcánicos, fueron tratadas en el Capítulo 2 (Minerales primarios del suelo), y los fenómenos de alteración se consideran en el Capítulo 8 (Meteorización de rocas y minerales de silicatos). Es por ello que este Capítulo se refiere exclusivamente a las formas de sílice no cristalina, y más específicamente a la sílice opalina u opal.

Los óxidos que forma el silicio, de importancia sedimentaria o pedológica, constituyen especies cristalinas (cuarzo, cristobalita, tridimita, coesita, stishovita), criptocristalinas (calcedonia, algunas formas de opal), y no cristalinas (gel de sílice, sílice opalina u opal, hialita, vidrios). La verdad es que tal distinción no puede ser estricta desde el momento en que experiencias recientes indican que el opal es parte de una sucesión continua que varía desde formas no cristalinas, carentes de microestructura, hacia microcristalitos de sílice con ordenaciones a rangos cortos (cristobalita y tridimita) y de ahí a especies más cristalinas, incluyendo las formas bajas de cuarzo y tridimita (Wilding et al¹⁸¹).

Como resultado de la alteración de las rocas, la sílice se disuelve. Las aguas llevan sílice como ácido silícico monomérico H_2SiO_4 o $Si(OH)_4$ u otras formas, lo que es aún materia de discusión. Como ácido ortosilícico tiene una constante de disociación $K_s = 10^{-9}$ a 10^{-10} y bajo pH 7 prácticamente no se disocia. Su solubilidad en agua es muy baja, siendo su concentración de saturación a $25^\circ C$ en equilibrio con el gel de sílice, de 56-66 mg/l (Scheffer y Schachtschabel^{1 3 2}). Sobre pH 8, la solubilidad aumenta considerablemente. El ácido ortosilícico, que es muy débil, por hidrólisis y formación de puentes de hidrógeno se condensa a ácidos polisilícicos, especialmente entre pH 5 a 7.

En la solución de suelo los contenidos de sílice son muy variables y se relacionan a factores como pH, tipo de suelo, drenaje, atmósfera del suelo, contenido de sales, etc. Se considera que la principal forma de sílice en la solución de suelo es el ácido ortosilícico, cuyo contenido varía entre 7-80 mg/l (Jones y Handreck^{7 9}).

El concepto de sílice opalina u opal varió en los últimos años, desde un criterio estricto que la señalaba como simplemente sílice amorfa, hasta ahora en que se admite en su estructura la concurrencia frecuente de fases cristalinas como cristobalita y tridimita. De acuerdo a la proporción de estos últimos componentes, Jones y Segnit^{7 5}, según cita de Wada y Harward^{1 7 2} clasificaron los ópalos en tres grupos: opal C, que se identifica con una cristobalita bien ordenada, el opal Ct, que es una α -cristobalita o α -tridimita desordenada, y el opal A, que es una forma altamente desordenada o amorfa. Puesto que a nivel submicroscópico el ópalo constituye un **continuum** que puede variar desde ordenamientos moleculares de rangos cortos a rangos largos, es difícil diferenciarlo de la α -cristobalita o α -tridimita desordenadas. También Giuseppetti y Veniale^{5 9, 6 0} admiten la existencia de ópalos tridimíticos o cristobalíticos con relación a la proporción de estos componentes en el opal.

Desde el punto de vista de su origen, la sílice opalina puede incluirse en dos categorías: inorgánica y biogénica. La primera, producida sólo por concurso inorgánico, se encuentra en suelos o depósitos sedimentarios, como agente cementante y constituyente de nódulos, cubiertas o inclusiones. Pedológicamente no es tan importante como la sílice biogénica. Esta última se produce a través de acciones biológicas y puede presentarse en la naturaleza en numerosas formas: como microfósiles (fitolitos, espículas del mesoderma de las esponjas, esqueletos de radiolarios, etc.), en rocas sedimentarias terrestres, depósitos marinos, suelos y paleosuelos (Beaver y Stephens⁸). El bioopal producido por las plantas constituye los llamados fitoopalitos. Estos son partículas de sílice hidratada, no cristalina, del tamaño de la arena o limo (2000-50 μ) que se desarrollan en los tejidos vegetales, especialmente en las paredes de hojas y tallos. Al descomponerse los restos vegetales, se acumulan en el horizonte superficial del

suelo y especialmente en los primeros centímetros, pero pueden ser distribuidos a través del perfil por la fauna de suelos, especialmente lombrices. Especial importancia en la producción de fitoopalitos tienen las Gramíneas (Bamuceas, Festuceas, Falarídeas, Agrostídeas, Hordeas, etc.), Ciperáceas (Palmáceas), Equisetáceas (Equisetum silvatic), Juncáceas, etc.

Estructura de la sílice opalina

Wilding et al^{1 8 1} estudiaron la estructura del opal con base en dos conceptos concurrentes: a. la estructura del cristal, con base en la química cristalina a nivel atómico y en la evidencia de ordenaciones de tetraedros en la estructura, y, b. la estructura macromolecular, considerando el ordenamiento físico de esferas que representan entidades estructurales, características del ópalo noble, y cuyos dominios de agregación se encuentran a niveles 20 a 1000 veces más grandes que los cristallitos submicroscópicos deducidos a nivel atómico. Según estos autores, más que la presencia de una estructura per se, es el nivel de ordenamiento el que diferencia el opal de los polimorfos cristalinos de la sílice. Frondel^{5 6} sugirió que el opal era un agregado cristalino compuesto de un *continuum* de cristallitos submicroscópicos de opal-cristobalita con una estructura interna más o menos desordenada. El *continuum* se concibe como una hoja de tetraedros de sílice de alrededor de 4.1 Å de grosor, la cual se apila geométricamente para constituir una mezcla de capas interestratificadas al azar de cristobalita y tridimita; en ellas, como se deduce por estudios de difracción de rayos X. las capas de cristobalita serían predominantes. El aumento en el número y orden de las capas de cristobalita permitiría identificar la cristobalita desordenada del opal. Sanders^{1 3 1}, por estudios de microscopía y difracción de electrones, concibe la microestructura del ópalo noble formada por fases discretas de cristobalita y tridimita sin que existan intercrecimientos entre estas especies. El concepto de Teodorovich^{1 6 5}, de que el opal está formado por una fase dispersa de cuarzo (forma baja) y α -cristobalita en un substratum amorfo a los rayos X, al igual que el concepto del *continuum* de Frondel^{5 6}, no están bien fundamentados (Wilding et al^{1 8 1}).

La estructura submicroscópica, macromolecular del ópalo noble, según el concepto de J.B. Jones et al^{7 4} y J.B. Jones y Segnit^{7 5}, está constituida por un agregado de esferas de sílice en agrupamiento compacto, distribuidas hexagonalmente en forma de capas apiladas al azar. En algunas especies el apilamiento es ordenado, resultando motivos cúbicos de caras centradas o hexagonal compacto, estructura que fue comprobada por Greer^{6 1} mediante estudios de microscopía electrónica. Las esferas que constituyen la estructura agregada submicroscópica del ópalo noble tienen un diámetro variable entre 1500-3500 Å (J.B. Jones et al^{7 4}). Tales esferas son, a su vez, agregados de partículas más pequeñas, estimándose que la agregación se

efectúa como una progresión geométrica a partir de esferas macromoleculares de algunas pocas decenas de angström de diámetro hasta un estado final de 3500Å de diámetro (J.B. Jones y Segnit⁷⁵). Con referencia a la estructura de los fitoopalitos, L.H. Jones et al⁷⁸ y Wilding y Drees^{179,180} consideran que ésta consiste en microfóculos menos regulares y más pequeños que aquellos del ópalo noble.

Composición química. El opal puede definirse como sílice hidratada, de composición $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con diversos grados de impurezas. La composición de fitoopalitos aislados de suelos de cenizas volcánicas de Japón (Kanno y Arimura⁸⁵; Arimura y Kanno²) señala un 86-89% de SiO_2 , 5-9% de H_2O y pequeñas cantidades de Mg, Ca, K, Fe, Al, así como trazas de Ti, Mn, y P. Varios autores detectaron la presencia de carbono orgánico, en proporción baja, pero variable (R.L. Jones y Beavers⁸¹; Wilding et al¹⁷⁸). El carbón podría deberse a la impregnación de celulosa y lignina en la estructura celular o a la oclusión de material citoplasmático durante la síntesis del opal. Dormaar y Lutwick³⁸ sugieren que el opal biogénico podría constituir una fuente de C_{14} para propósitos de datación de suelos. En el mismo sentido Wilding et al¹⁷⁸ opinan que puesto que más del 50% del carbón ocluido no es accesible a la oxidación, puede constituir una fuente de radiocarbono utilizable en datación.

Morfología. En tanto el opal biogénico tiene usualmente una morfología bastante definida y específica, el opal inorgánico es difícil de identificar. Wilding et al¹⁷⁸, señala que el opal inorgánico puede adoptar las siguientes formas microscópicas: masivo, botrioidal, globular, estalactítico, filamentososo o pisolítico.

Von Buch²², estudiando la micromorfología de algunos suelos rojos derivados de cenizas volcánicas antiguas (Alfisoles/Ultisoles), describió la morfología del opal inorgánico en forma de partículas de tamaño entre 50-700 μ hasta 1600 μ de grosor. Se trataba de gránulos de color claro, lechoso, blanco a blanco-amarillento, redondeadas o con débil desarrollo de aristas; carecían de doble refracción pero a veces exhibían birrefringencia debida a tensiones internas, y una estructura fluida. Algunos gránulos marginales mostraban tinción con hidratos férricos. En los horizontes superiores predominaban las partículas de opal en la fracción arena. Von Buch considera que el opal de estos suelos proviene de la alteración de minerales primarios, especialmente feldespatos. Sugiere que el opal (como la calcedonia) pudieron originarse a partir de sílice hidratada asociada con alofán y geles, depositada posteriormente en los poros y cavidades. En estos suelos, Von Buch determinó la presencia de calcedonia de acuerdo a su doble refracción, dureza y brillo de madreperla. El análisis de los componentes minerales en la fracción arena (2-0.02 mm) del suelo Collipulli (Typic Palehumult o Typic Haplohumult) derivado de cenizas volcánicas antiguas (Mindell-Riss) de la zona central-sur de Chile mostraba la composición que se indica en el Cuadro 96.

CUADRO No. 96. Componentes sedimentarios y minerales de la fracción arena del suelo Collipulli (Typic Haplohumult) (72° 25', 37° 45' l.s.) de la zona centro-sur de Chile (según M. von Buch²²).

Componentes	Arena gruesa (0.2–2 mm ϕ)		Arena fina (0.02–0.2 mm ϕ)	
	30 cm (%)	200 cm (%)	30 cm (%)	200 cm (%)
(1) Opal (terroso, blando)	31	14	17	22
(2) Opal (duro)	15	6	8	5
(3) Gránulos de minerales de arcilla (terrosos, blandos)	2	6	12	14
(4) Calcedonia mineral de arcilla (duro)	—	—	8	4
(5) Restos vegetales silicatados	3	—	5	—
(6) Fragmentos de roca (frágil)	24	38	18	24
(7) Fragmentos de roca y minerales (duros)	10	16	20	9
(8) Formas concrecionarias	15	18	22	22

En los suelos rojos arcillosos volcánicos de Chile es muy común la presencia de calcedonia en la fracción arena (2000–50 μ). En la Fig. 236 puede verse una microfotografía con morfología de fibras radiadas de este mineral.

El opal inorgánico frecuentemente se presenta en forma de cutanes (películas de arcilla) ricas en sílice cuando se separan los prismas estructurales en la parte inferior de **duripanes** (horizonte endurecido por sílice). Durante las etapas incipientes de cementación, en la matriz-s (matriz de suelo), el opal se presenta en forma de flóculos difusos, de pocos milímetros de diámetro, o como **durinods** (cuerpos de suelo débilmente cementados con sílice) (Flach et al⁴⁹). Por su parte Brewer et al²⁰ determinaron diversas singularidades como **silanes** (recubrimientos de sílice secundaria), **neosilanes** (zonas impregnadas con sílice secundaria dentro de la matriz-s), y nódulos de sílice en **hardpanes** (duripanes) rojos y pardos de suelos del oeste de Australia. En la fracciones de 0.2–20 μ y 0.2–2 μ de suelos derivados de cenizas volcánicas de Japón, Shoji y Masui^{153,154} identificaron partículas de sílice opalina laminar.



Fig. 236. Microfotografía de un fragmento de calcedonia, con morfología de fibras radiadas, incluyendo esferulitos, obtenida de la fracción arena (2000-50 μ) del suelo Fresia (Typic Haplohumult) derivado de cenizas volcánicas antiguas (Provincia de Osorno, Chile). Profundidad: 105-285 cm. (Nicols cruzados). (Según Besoain¹¹).

El opal biogénico tiene una morfología más definida y específica por el hecho de que en su origen conformó células de tejidos de plantas. Aunque las formas son muy variables, aquellas provenientes de la vegetación de pastos tienen generalmente una morfología tubular, con láminas perforadas, tubos aserrados o estriados o discos, en tanto que los fitoopalitos de origen forestal consisten generalmente en esférulos, cilindros, mosaicos tabulares, pelos silicificados, etc. Muchas veces es posible ver que estas depositaciones tienen una estructura foliar muy fina. Sin embargo, la variabilidad de formas del opal de plantas hace difícil identificar la especie de origen. En todo caso parece posible poder distinguir el opal proveniente de pastos del de vegetación de bosques, y dentro de las gramíneas, podrían identificarse algunos subgrupos (Twiss et al¹⁶⁹). Estudiando opales de suelos de Nueva Zelanda, Reaside¹²⁶ pudo comprobar que el opal proveniente de las hojas del *Mariscus ustulatus* consiste en láminas hexagonales y pentagonales groseras o adopta forma de trompetas, y que el opal producido por el *Desmoschoenus frondosus* es muy específica y consistente en cilindros aplastados con bordes sinuosos sobre la cara aplastada.

Shoji y Masui^{153,154,155} aislaron opal de algunos suelos recientes de Hokkaido (Japón), derivados de cenizas volcánicas, comprobando la existencia de tres clases de sílice amorfa: fitoopalitos, sílice opalina en forma de discos y elipsoides y agregados de sílice amorfa. La sílice opalina se presentaba en la fracción de 0.4-0.5 μ , demostrándose que una proporción relativamente elevada de los agregados de sílice amorfa se concentraban en la fracción arcilla. Los fitoopalitos restringían su existencia a las fracciones limo grueso (50-20 μ) y arena fina (250-100 μ) de los horizontes A de los suelos. Los autores comprobaron que la sílice opalina alterada y sometida a tratamientos alcalinos, parecía ser muy porosa, sugiriendo que estaba constituida por partículas esféricas muy pequeñas. Esta forma de sílice era soluble por acción del NaOH 0.5N caliente; el índice de refracción y el peso específico se encontraban en el rango de 1.42-1.43 y 2.1-2.3 respectivamente.

Caracterización de la sílice opalina

a. Difracción de rayos X. Se considera que la sílice opalina cae en dos categorías: aquella que es amorfa a los rayos X y da un difractograma con bandas difusas o reflexiones débiles alrededor de 4Å y 10Å (Arimura y Kanno^{2,3}; Wilding y Drees¹⁸⁰) y aquella que muestra un diagrama propio de polimorfos de sílice superpuestos sobre las bandas difusas, y característico de la cristobalita desordenada (Wilding y Drees¹⁸⁰; Teodorovich et al¹⁶⁵). Bandas difusas en la región de 8.8-10Å y/o a 4.1-4.3Å fueron observadas tanto en el opal geológico como en el biogénico aislado de suelos desarrollados bajo bosque o cubierta de pastos (Wilding et al¹⁸¹). Las líneas en el rango de 4.1-4.3Å son las mismas que Wilding y Drees¹⁸⁰ detectaron en la fracción de < 2 μ de suelo y proveniente de hojas de árbol. Aunque estas bandas podrían ser consideradas características de opal, no serían diagnósticas y no serían detectables en el caso que el opal fuese un constituyente minoritario (Wilding et al¹⁸¹).

Arimura y Kanno^{2,3} comprobaron que en algunos ópales gruesos separados de un horizonte A enterrado (107-150 cm) en un perfil de suelo de ceniza volcánica de Kanoya (Japón), los difractogramas mostraban la presencia de cuarzo (3.35Å). Estos autores indican que el tratamiento de calentamiento a 900°C durante 12 horas no influyó mayormente en el difractograma del opal, comparándolo con el mismo sin calentamiento alguno, lo cual señalaba que el opal de plantas era muy estable frente a la temperatura.

Frecuentemente el opal aislado desde suelos y materiales vegetales da reflexiones correspondientes al α -cuarzo (bajo) y α -cristobalita (baja) superpuestas a las bandas difusas de sílice opalina. Tales diagra-

mas son semejantes a los del opal geológico inorgánico. El significado de estas reflexiones se atribuye sea a una diagénesis del opal por envejecimiento (Jones et al^{82,83}) o a coprecipitación de fases durante la génesis del opal (Wilding y Drees¹⁸⁰).

El calentamiento de la sílice opalina determina su cristalización parcial a fases de α -tridimita, α -cristobalita y α -cuarzo. Reaside¹²⁶ indica que el opal de plantas es estable cuando se calienta a temperaturas bajo 900°C; sobre esa temperatura presenta trazas de cristobalita. Se presume que el sodio contenido en los tejidos de las hojas puede catalizar esta transformación (Arimura y Kanno^{2,3}). Reaside¹²⁶ sugirió que la estabilidad térmica del opal podría servir para aislarlo, quemando el material orgánico asociado bajo 900°C. Sin embargo, Wilding et al¹⁸¹ consideran que la transformación de la sílice opalina a cristobalita podría ocurrir a temperaturas mucho más bajas y citan el trabajo de Jones y Milne⁷⁶, según el cual la transformación del opal vegetal a cristobalita se inicia a 450°C.

b. Microscopía electrónica. Observando opal separado de suelos de cenizas volcánicas de Japón, Shoji y Masui¹⁵⁵, mediante un microscopio electrónico de transmisión (MET), distinguían cuatro formas: elípticas, rectangulares, circulares y rómbicas. El grosor de las partículas variaba desde 1/20 a 1/15 de su diámetro y tenían una superficie irregular y finamente granulada. Las réplicas micrográficas mostraban zonas separadas con agregados en agrupamiento compacto, similares a los del ópalo noble. Los autores sugieren que el origen del opal sería precipitación autigénica a partir de soluciones sobresaturadas de sílice desde los horizontes superiores.

Wilding y Drees¹⁸⁰ hicieron observaciones con microscopio electrónico de rastreo (SEM) en ópales de suelos y plantas aislados de la fracción limo fino y arcilla, demostrando que las formas opacas, no identificables con el microscopio óptico, correspondían a opal biogénico. Estos mismos autores establecieron¹⁷⁹ con el uso del SEM las diferencias morfológicas existentes entre las formas de opal proveniente de árboles y pastos.

Henstra et al⁶⁶ estudiaron la impregnación de madera petrificada con sílice, fosfatos y óxidos de hierro. La silificación conduce en algunas muestras, a la formación de tridimita desordenada o calcedonia. En los restos fósiles en que predominaba la tridimita, la estructura de la madera estaba muy bien preservada, pudiendo apreciarse detalles celulares. La impregnación con calcedonia, en cambio, exhibía una preservación inferior a la tridimita, aunque suficientemente clara como para poder apreciar detalles.

Parry et al¹¹⁹ estudiaron las depositaciones de sílice en plantas de arroz mediante un microanalizador de electrones. Determinaron sílice en brácteas de inflorescencia, pedicelos, internodios, hojas y raíces de plantas maduras. En la parte aérea, la sílice se acumula en la epidermis en tanto que en las raíces se localiza en las paredes internas

y tangenciales de la endodermis. Papilas y nódulos situados en la superficie de partes aéreas están silicificadas, al igual que constataron la existencia de una capa de sílice externa a la epidermis. Aparentemente estaría ausente en tejidos internos.

c. Fotometría infrarroja. Los espectros IR de opal vegetal aislado de suelos y tejidos de plantas se parece estrechamente a los espectros de los geles sintéticos de sílice (Wilding et al¹⁸¹), con pequeñas diferencias en la posición de las bandas. Arimura y Kanno^{2,3} estudiaron los espectros IR de opal de plantas separadas de la arena fina de dos perfiles de suelos de cenizas volcánicas de Kyushu (Japón) provenientes de hojas de *Sasa* (bambú enano) y *Miscantus sinensis*. Se caracteriza por una banda ancha, entre 760-850 cm^{-1} máxima a 800 cm^{-1} y una banda ancha profunda en el rango de 870-1430 cm^{-1} centrada a 1090 cm^{-1} además de algunos picos agudos a 1640 y 3450 cm^{-1} . Las dos bandas anchas, en ausencia de sílice cristalina, los atribuyen a uniones Si-O de sílice amorfa. La banda a 1640 cm^{-1} se atribuye a la deformación de los enlaces O-H de la molécula de agua, y aquella a 3450 cm^{-1} se considera ser motivada por vibraciones de extensión de OH unidos a grupos silanos. Esta última banda también se atribuye a la presencia de agua de poros (Jones y Beaver⁸¹). Arimura y Kanno² sugieren que los espectros IR del opal de plantas señala esencialmente la existencia de sílice amorfa.

Giuseppetti y Veniale^{59,60} efectuaron estudios muy completos sobre la naturaleza del agua, la morfología y estructura de los ópalos, por medios röntgenográficos, térmicos e infrarrojos. Según estos autores, el agua en el ópalo noble se encuentra adsorbida físicamente y su comportamiento depende de la forma, naturaleza y dimensiones de las cavidades, poros y discontinuidades, y está, además, fuertemente influida por las variaciones estructurales, esto es, su contenido de tridimita o cristobalita. Todo ello implica diferencias en la estabilidad y liberación del agua frente al incremento de temperatura. En la Fig. 237 puede verse el espectro IR del ópalo noble (Czerwenitza, Hungría), el cual es röntgenográficamente amorfo y su espectro comparable con el de la sílice amorfa y el del vidrio.

El espectro IR diferencial de la fracción soluble en NaOH 0.5N de un suelo de cenizas volcánicas de Japón, en el cual la sílice opalina se encontraba en cantidades considerables, mostraba máximos de absorción a 1200 cm^{-1} (hombro), 1075, 935 (hombro) y 790 cm^{-1} (Tokashiki y Wada, citado por Wada y Harward¹⁷²), frecuencias que eran similares a las obtenidas en espectros de geles de sílice amorfa sintética (Mitchell et al¹⁰⁸; Leonard et al⁹¹).

En ópales con elevados contenidos de materia orgánica, pueden observarse bandas adicionales similares en varios aspectos a los ácidos húmicos (Wilding et al¹⁷⁸).

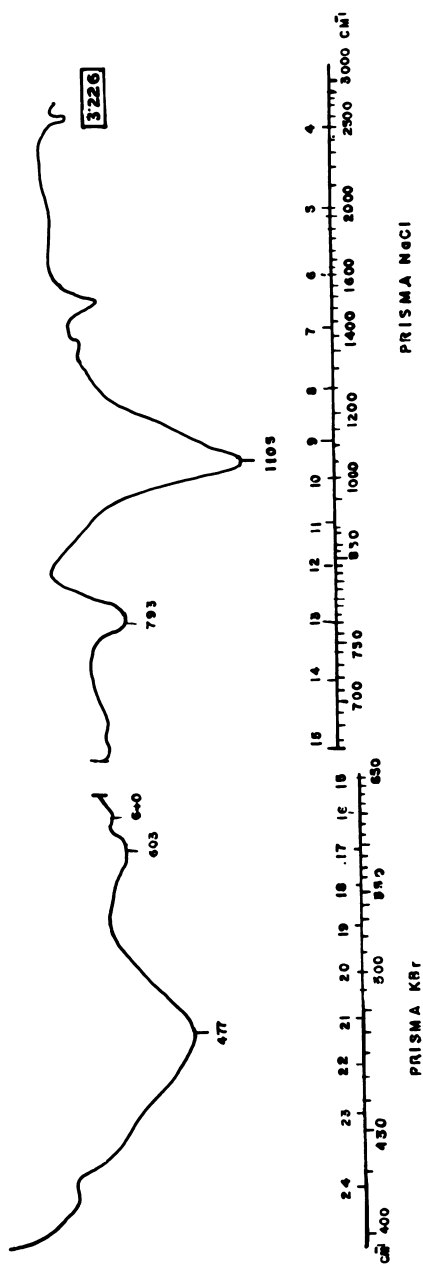


Fig. 237. Espectro IR del ópalo noble (Czerwenitzza, Hungría), obtenido con prisma de NaCl en el intervalo 3.3-15 μ (3030-666.6 cm^{-1}) y prisma de KBr en el intervalo de 15-25 μ (666.6-400 cm^{-1}). Comprimidos de KBr. (Según Giuseppetti y Veniale⁶⁰).

d. Análisis térmico. Las curvas termo-diferenciales del ópalo no son diagnósticas. Jones y Segnit⁷⁵ informaron que el agua retenida físicamente en los grandes capilares del opal se pierde bajo 150°C; entre 150 y 400°C, la pérdida la atribuyen a la liberación de OH dispuestos alrededor de esferas submicroscópicas de 200Å; sobre 400°C, el agua perdida se considera que corresponde a grupos OH (silanoles) aislados unidos a superficies semejantes.

Los estudios de Giuseppetti y Veniale⁶⁰ señalan que el ópalo noble (Czerwenitza, Hungría) muestra curvas de ATD y TGD (termografimetría diferencial) sin efectos marcados y sólo picos débiles endotérmicos alrededor de 300 y 570°C; la pérdida de peso a 1000°C llegaba a 4.62%. Otras especies analizadas por estos autores exhibían un comportamiento térmico distinto. Los semiópalos de Monferrato mostraban picos endotérmicos a 60 y 260°C; los de las islas Ferøe y Sajonia picos acentuados a 110 y 160°C y los de Hungría a 90, 180 y 280°C. Las variaciones térmicas de estos efectos probablemente representaban variabilidad en el contenido de tridimita o cristobalita de los semiópalos. Las curvas termogravimétricas muestran que el ópalo noble tiene una pérdida de peso continua que es función del incremento de temperatura, entre 20 y 1000°C, mientras que los semiópalos completan su deshidratación prácticamente entre 300 y 400°C. Curvas de análisis térmico de ópalo pueden verse en la Fig. 238.

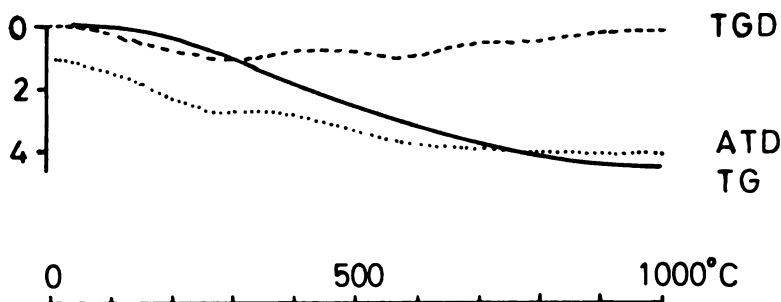


Fig. 238. Análisis térmico: ATD (análisis térmico diferencial), TG (termogravimetría) y TGD (termogravimetría diferencial) de una muestra de ópalo noble de Czerwenitza (Hungría). (Según Giuseppetti y Vaniale⁶⁰).

Los estudios de Wells et al¹⁷⁶ en depósitos termales del parque nacional de Tngariro (Nueva Zelanda), particularmente en un depósito de color blanco-cremoso situado bajo la salida de la fuente en Mount Ruapehu, demostraron que se trata esencialmente de alofán. Una de las muestras colectadas (WS) estaba constituida por gel de sílice, cuyo diagrama de análisis térmico diferencial carecía, prácticamente, de cualquier singularidad.

e. Cuantificación de la sílice opalina. Frecuentemente la sílice opalina, de cualquier origen, se determina mediante microscopía óptica, aprovechando su isotropismo y ausencia de birrefringencia, aunque tal condición puede confundirse con los vidrios volcánicos existente en la fracción arena y limo de los Andepts. Tratándose de fitoopalitos, con su morfología distintiva, ello resulta más fácil. Usualmente, se cuentan 100 granos de una fracción determinada y se evalúa el porcentaje de gránulos de opal. Von Buch²² aplicó esta técnica para cuantificar ópales en suelos de Chile, dispersando el suelo con hexametáfosfato-Na y tamizando. Sin embargo notó que con este tratamiento se destruyen algunas formas de opal blandos. Reaside¹²⁶ aísla el opal biogénico calcinando a 600°C y lavando con HCl diluido o también mediante digestión húmeda con ácidos sulfúrico y nítrico. El tratamiento de calcinación rinde una proporción más elevada de fitolitos, provenientes de células débilmente silicificadas, que el método por digestión húmeda. Aunque el autor no lo indica, tal procedimiento puede servir para cuantificar fitoopalitos. R.L. Jones y Beavers⁸³ sugirieron un método gravimétrico, por flotación, que permite separar el opal de los otros componentes del suelo. La segregación se produce por centrifugaciones y decantaciones sucesivas de los minerales que flotan en mezclas de nitrobencono bromoforme de densidad 2.3. El opal biogénico tiene una densidad variable entre 1.5 a 2.3, con una densidad media de 2.10 a 2.15 (Kanno y Arimura⁸⁵; R.L. Jones y Beaver⁸¹; Kato⁸⁸; Wilding et al¹⁷⁸), la cual es función de la porosidad submicroscópica (debida al apilamiento de las esferas constitutivas), contenido de agua, materia orgánica ocluida y poros microscópicos (Wilding et al¹⁸¹). Ello posibilita esta separación, comparando el peso del opal aislado con el total y efectuando las correcciones de pureza mediante examen microscópico. Wilding et al¹⁸¹ consideran que se trata de un procedimiento efectivo para fracciones mayores de 5 μ .

Otros procedimientos sugeridos, como el de Jones⁸⁴ basado en la disolución selectiva de la sílice mediante una solución de NaOH 0.5N, en caliente, es limitado ya que otros minerales del suelo, como aluminosilicatos mal cristalizados, especialmente feldespatos, alofán, vidrios volcánicos y metahaloisita en los Andepts, se disuelven en mayor o menor grado con este tratamiento, con lo cual se torna inespecífico.

Presencia del opal en la naturaleza

a. En materiales geológicos. Dentro de los sedimentos químicos silíceos más comunes se encuentra la ftanita, la cual es sinónimo del pedernal, silexita, piedra córnea (Pettijohn^{1 2 3}). La ftanita es una roca criptocristalina densa, integrada por calcedonia (sílice fibrosa microcristalina y sílice amorfa microfibrada u ópalo) y cuarzo criptocristalino. El ópalo parece existir sólo en las ftanitas más jóvenes (terciario) y en precipitados bioquímicos de sílice; en cambio las ftanitas más antiguas contienen sólo cuarzo y calcedonia. El contenido de sílice es muy elevado y situado alrededor del 95%. Las ftanitas ricas en opal (ftanitas opalinas) contienen mayor cantidad de agua. Las ftanitas estratificadas constituyen depósitos de sílice precipitada de gran importancia, de mucha potencia y extensión. Especial interés tienen las formaciones de Estados Unidos: Monterrey (Miocena), California, (Jurásico?), Woodford (Devónico), Rex (Pérmico), etc., así como algunas de Europa, en el geosinclinal caledónico al sur de Escocia (Ordovicence), y en el sur de Gales, que son ftanitas de radiolarios. El origen de las ftanitas es muy controvertido, resaltando dos puntos de vista: uno de ellos considera que la sílice es contemporánea con la sedimentación, según el otro, la sílice es un reemplazo postdeposicional de la roca que lo contenía, generalmente caliza. Pettijohn^{1 2 3} considera que el problema del origen de la ftanita no está resuelto y que probablemente sea una roca poligénica.

Se sugirió que la calcedonia, particularmente las formas microfibradas, se transforman con el tiempo en cuarzo, siguiendo una secuencia de transformación probable de: gel hidratado original (ópalo), → calcedonia → cuarzo (Tarr, citado por Pettijohn^{1 2 3}). Fairbridge^{4 1} considera que la deshidratación del gel de sílice para formar opal, calcedonia y cuarzo secundario es un proceso bastante complicado pero que, en todo caso, la deshidratación del opal y el envejecimiento son indispensables.

Como cemento, el opal está distribuido esporádicamente sobre todo en areniscas de edad terciaria o más jóvenes. En depósitos más antiguos su existencia es muy rara, lo que indica que no es estable. Puesto que normalmente el cemento más común es el cuarzo, la presencia del opal en reemplazo de éste es más bien excepcional y los factores que conducen a la formación del ópalo son desconocidos (Pettijohn^{1 2 3}). La formación Ogallala, Kansas, cementada con ópalo, se interpreta como un reemplazo de ópalo en una arenisca cementada con calcita, suponiéndose que los estratos de ceniza volcánica asociada con esta formación sean el origen de la sílice reemplazante. Es un hecho común la asociación estrecha entre arenas cementadas con sílice opalina y estratos de cenizas (Pettijohn^{1 2 3}). Friedman^{5 5} interpretó una secuencia paragenética (ortocuarcita miocénica, Nueva Jersey) en la siguiente forma: capas de calcita están reemplazadas por

opal, el cual a su vez va cambiando hacia calcedonia fibrosa. El cuarzo se encuentra adyacente sólo a la calcedonia, la cual siempre separa el cuarzo del opal. La transición del opal a cuarzo parece ser producto de envejecimiento, pero es posible que el ordenamiento de la red se inhiba por la presencia de algunos cationes grandes como K^+ o Ca^{2+} en las desorganizadas moléculas del opal. A medida que se desarrolla la estructura del cuarzo, estos iones se expulsarían junto con agua (Folk y Weaver⁵⁰).

La sílice amorfa puede ser muy abundante en depósitos arcillosos marinos. En sedimentos del Océano Atlántico, los contenidos de sílice amorfa varían desde 1 a 56% (Biscayne¹⁴). Gran parte de la sílice es biogénica, producida por diatomeas del plankton, radiolarios, silicoflagelados y algunas esponjas bentónicas. Acumulación de sílice no biogénica amorfa y alúmina fue informada por Moberley¹¹⁰ en sedimentos adyacentes a Hawaii, los cuales provienen de basaltos alterados tropicalmente.

En aguas frescas de lagos, pequeñas cantidades de sílice opalina biogénica son principalmente productos de diatomeas.

Keller y Reesman⁸⁹ consideran que una de las condiciones que favorece la precipitación de la sílice, y consecuentemente, la formación de opal, es la supersaturación del agua con sílice, como ocurre en localidades termales o a partir de aguas que se filtran a través de depósitos de cenizas volcánicas. Aparentemente, según estos autores, las grandes moléculas de sílice precipitan como un coloide, las cuales se organizarían, posteriormente, en una red estructural durante el enterramiento, manteniendo apariencia de calcedonia.

b. En suelos. El opal puede tener en los suelos un origen orgánico o inorgánico.

Como opal inorgánico frecuentemente se encuentra como cemento de algunos horizontes, como ocurre en los llamados **duripanes** desarrollados en climas subhúmedos mediterráneos y regiones áridas (Flach et al⁴⁹). Estos duripanes son denominados también **duricrust** o **silcrete**. Se cree que su desarrollo, como ocurre en suelos del sur de Italia y Sudamérica, se efectúa en condiciones tales que la precipitación es suficiente para movilizar productos de meteorización en el perfil pero no suficiente para lavarlos. Con referencia a los duripanes del oeste de Estados Unidos, Flach et al⁴⁹ señalaron que estos se encuentran en componentes de paisajes antiguos tales como viejos abanicos aluviales (Sierra Nevada), pero también en superficies mucho más jóvenes en el desierto y llanuras de Nevada y Arizona influenciadas por cenizas volcánicas y otras piroclastitas. Los duripanes pueden tener espesores que varían entre 50 cm a varios metros. La observación micromorfológica al microscopio revelaba que las cubiertas de sílice estaban constituidas por flóculos de opal de algunos micrones de diámetro, pero en otros casos alcanzaba mayor desarro-

llo. Si bien la sílice era isotrópica, en algunos panes* más desarrollados, aparecía como birrefringente. Los experimentos de disolución efectuados por Flach et al^{4,9} señalaban que el cemento síliceo era altamente soluble en NaOH 0.5N caliente. Estos autores consideran que cantidades pequeñas, como 10% de sílice en forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$ puede cementar efectivamente los horizontes del suelo. Las arcillas cementadas con pequeña cantidad de sílice forman agregados que no pueden ser destruidos con los tratamientos de dispersión usuales del análisis mecánico, perdiendo la arcilla su capacidad de contraerse o expandirse por desecamiento o humedecimiento. No existen evidencias de que el Si o el $\text{Si}(\text{OH})_4$ interactúa con la superficie de los minerales de arcilla, considerando que la sílice amorfa, al pH del suelo, debe tener carga negativa. Más probablemente, la tendencia de los geles a polimerizarse, es el principal factor de su eficiencia como cemento. Flach et al^{4,9} sugieren que la sílice amorfa podría ser un factor de fragilidad en los fragipanes y endurecimiento de las cubiertas, aunque ello es difícil de probar.

Sílice amorfa en forma de gel de sílice fue observada en varias oportunidades, especialmente en suelos derivados de piroclastitas. Fieldes y Williamson⁴⁴, por ejemplo, determinaron apreciables contenidos de sílice amorfa en el horizonte A_2 del podzol Kaieri de Nueva Zelandia. Besoain¹¹ encontró la presencia de gel de sílice en suelos derivados de cenizas volcánicas de Monte Amiata (Italia), visibles al microscopio electrónico como partículas muy finas, separadas o más o menos agregadas. Kanno⁸⁶ y Matzui¹⁰¹ detectaron la presencia de gel de sílice en algunos suelos japoneses derivados de pomez. También en suelos muy alterados o degradados se encontró sílice amorfa como, por ejemplo, en algunos suelos españoles derivados de granito (Hoyos y Pino⁷⁰) o en suelos bien drenados de Escocia (Mitchell y Farmer¹⁰⁷).

Como opal biogénico, la sílice es un constituyente de bastante importancia en los suelos. Pese a que los contenidos de bioopal pueden ser muy variables, existe, aparte de factores geográficos, una serie de condiciones que rigen su concentración, señalando Wilding et al¹⁸¹ entre ellos la especie vegetal, factores de suelos (pH, sílice soluble, sesquióxidos de Fe y Al reactivos, hidrología, etc.), clima, geomorfología y estabilidad del opal.

Se hicieron algunas estimaciones de los contenidos de opal que se adicionan anualmente al suelo y los totales acumulados en períodos de siglos. Partiendo de la base de una tonelada de gramíneas (con un contenido de 2% de fitoopalitos) que se devuelven a un acre (4000.47 m²) de suelo al año, Baker⁶ estima que se adicionarían 20

(*) Panes: Horizontes o capas, en los suelos, que están fuertemente compactados o endurecidos, o que tienen muy alto contenido de arcillas. De muy baja permeabilidad, difieren en propiedades físicas y químicas del suelo situado sobre o bajo el pan.

libras (9.07 kg) de opal de plantas al suelo cada año. Jones y Beaver⁸³ calculan que para una profundidad de 89 cm, un acre del suelo Cisne, de Estados Unidos, contenía 34 813 kg, y el suelo Joy 34 971 kg, de opal, los cuales se adicionaron por la cubierta de pastos en un período estimado en 5000 años. En Illinois, los contenidos de opal varían con los Grandes Grupos de suelos. Los mayores contenidos, según Jones y Beaver⁸² se encontraban a una profundidad de 0 a 25 cm, la segunda concentración entre 25 y 38 cm, y la tercera entre 38 y 51 cms. A partir de esa profundidad, el contenido de fitoopalitos disminuía fuertemente. Pease y Anderson¹²², en suelos de Nuevo México y bajo vegetación de *Bouteloua eriopada* Torr., determinaron aportes de fitoopalitos del orden de 8 a 10 kg/ha anual; Witty y Knox¹⁸², en suelos de Oregon central, cantidades de 40 kg/ha, y Jones y Beaver^{82,83} 150 kg/ha en suelos de Illinois.

Parece estar claro que los suelos desarrollados bajo vegetación de pastos mantenida por períodos muy prolongados contienen 5 a 10 veces más opal biogénico que aquellos formados bajo vegetación de bosque (Wilding et al¹⁸¹). Sin embargo, llegar a precisar los contenidos de fitoopal en relación a la historia de la vegetación puede ser sumamente aleatorio, ya que pueden influir fuertemente los cambios vegetacionales que ocurrieron en el tiempo, la misma susceptibilidad del opal, así como la propia estabilidad del suelo.

Los contenidos de fitoopalitos en el suelo total, considerando la fracción arena y limo grueso (2000-20 μ), parecen variar entre 0.1 a 3%, aunque Geis y Jones⁵⁸ consideran que esta cantidad está, probablemente, subestimada.

Trabajos del Prof. Aomine y colaboradores, en suelos derivados de cenizas volcánicas de la región centro-sur de Chile, revelan que los fitoopalitos son constituyentes comunes e importantes y se asocian, usualmente, a contenidos de materia orgánica elevada y vegetación de pastos. Comparando su contenido con el estado de meteorización del suelo, como se observa en el Cuadro 97, se ve que predomina en suelos de alteración media a elevada, y contenidos de vidrios medios a bajos. En los suelos recientes (Ralún, Puyehue, Coñaripe) la disponibilidad de sílice soluble no fue suficiente para determinar su incorporación a la vegetación, un hecho que se relaciona a la gran cantidad de vidrio volcánico fresco que tienen estos suelos. Con el transcurso del tiempo, disminuye el contenido de fitoopalitos destruyéndose su morfología característica, horadándose, etc. Por ello, según Aomine et al (1976, no publicado) la morfología de los opales puede ser un índice del estado de alteración del suelo.

A veces el contenido de fitoopalitos puede ser muy elevado, especialmente en suelos de cenizas volcánicas. Kanno y Arimura⁸⁵ encontraron que el contenido de opal en la fracción de 20-200 μ de Andosoles japoneses fluctuaba entre 30-60%. Lo explicaban como una consecuencia del material parental, rico en sílice, que se altera en un

ambiente propicio a la disolución de los vidrios y a la elevada receptividad de las plantas (*Imperata cylindrica*, *Miscantus sinensis*) a la sílice. Ello explica por qué, a menudo, los suelos de cenizas volcánicas se asocian a elevados contenidos de fitoopalitos.

Formación y transformación del opal en suelos

Es evidente que el opal de suelos puede ser sintetizado por medios orgánicos e inorgánicos. En tanto el bioopal podría ser formado como un producto de la actividad celular de numerosas especies vegetales, incluyendo criptógamas y fanerógamas, y bajo diferentes ambientes, el opal inorgánico, como cemento silíceo, o gel de sílice, se formaría sólo cuando las condiciones ambientales favoreciesen los niveles de sobresaturación de la sílice soluble (Wilding et al¹⁸¹).

El opal biogénico se forma principalmente por silicificación de tejidos, de vegetación de gramíneas, ciperáceas, esquisetáceas, urticáceas y otras familias. Incluso puede formarse en raíces (Yoshida et al¹⁸⁵) y rizomas de algunos pastos (Kanno y Arimura⁸⁵; Jones et al⁷⁷). Los cereales son particularmente ricos en sílice, pudiendo las cenizas de estas especies llegar a contener entre 70-80% de sílice. Las cenizas de la especie *Equicetum telemantia* contiene 71% de sílice, y las pajas de cebada, trigo y avena contienen alrededor de 51.67 y 46% de sílice respectivamente (Miller¹⁰⁵; Kaufman et al⁸⁷). En todo caso, parece claro que el mecanismo de incorporación de fitoopalitos al suelo implica la destrucción de la parte orgánica asociada por la fauna y microorganismos del suelo, liberándose la sílice.

Parfenova y Yarilova¹¹⁸ efectuaron estudios sobre la acumulación de fitoopalitos en suelos podzólicos bajo vegetación de abetos. Las diferencias existentes entre el contenido actual del suelo y lo que debiera tener por la incorporación de aproximadamente 60 kg/ha anuales de fitoopalitos, la presencia de opalitos corroídos y la existencia de cuarzo secundario en la superficie del suelo, les demuestra que los opalitos se transforman y disuelven en el tiempo. Una de las autoras (Yarilova¹⁸⁴) indica que el opal se transforma en cuarzo secundario vía calcedonia.

En algunos suelos de la isla Reunión, Riquier¹²⁸ describió horizontes A₂, de un espesor entre 5 a 30 cm, constituido por fitoopalitos. Estos suelos se produjeron bajo una precipitación anual de 2000 a 4000 mm una temperatura media de 10-15°C y vegetación de bambúes, acacias, helechos y musgos. El suelo es podzólico y la morfología de los fitoopalitos característica.

Brewer¹⁹ estudió la presencia de diatomeas y espículas de esponjas, formadas por bioopal, en 112 perfiles de suelos de Australia, encontrando que en los horizontes A₁ y A₂ las cantidades de opal, en la fracción de 20 a 5μ podrían alcanzar a alrededor de 35% (11% del suelo). En tres sitios cuidadosamente investigados, Brewer deter-

CUADRO No. 97. Contenido relativo de fitoopalitos y vidrios y su relación con otras características de suelos de cenizas volcánicas de la zona central-sur de Chile (según S. Aomine, Besoain, Barticevic y González, 1976. No publicado).

Suelo	Clasificación	Coordenadas	Prof. en cm	H	G	O	M	D	W
		geográficas Long. Lat. S.							
Ralún	Umbric Vitrandept	72°27'41°15'	0- 11	2	5	2		5	1
Puyehue	Hydric Dystrandept	72°19'40°39'	0- 20	4	5	1	1	5	1
Cofaripe	Hydric Dystrandept	71°54'39°39'	0- 32	5	5	1		3	1
Temuco	Entic Dystrandept	72°27'38°06'	0- 25	4	5	2	1	5	1
Osorno	Typic Dystrandept	73°04'40°31'	0- 20	5	5	1	2	5	3
N. Braunau	Typic Hydrandept	73°05'41°18'	0- 17	5	3	4		4	3
C. Alto	Typic Dystrandept	73°08'33°35'	0- 25	5	1	5	2	4	4
C. Alto	Typic Dystrandept	73°08'33°35'	91-120	1	1	5	2	3	5
Valdivia	Aeric Paleaquult	73°11'39°11'	0- 15	3	4	5	5	2	4
Bramadero	Hydric Dystrandept	71°13'35°36'	0- 20	3	3	3	3	4	1
Pullamí	Hydric Dystrandept	71°48'36°39'	0- 20	3	3	5	2	4	2
Arrayán	Oxic Dystrandept	72°21'37°26'	0- 15	4	2	4	1	4	1
Diguillín	Typic Dystrandept	71°50'36°37'	0- 17	4	5	3	1	4	1
Diguillín	Typic Dystrandept	71°50'36°37'	56-100	1	3	1	3	4	2
Paicaví	Ultic Palexeralf	73°25'37°54'	0- 20	3	1	5	5	4	3
Longaví	Umbric Vitrandept	71°40'35°59'	0- 25	2	1	1	5	2	2
Limanque	Umbric Vitrandept	71°00'34°42'	0- 7	1	1	1	5	3	2

Símbolos y escalas:

H = Contenido de humus: < 5% = 1, 5-10% = 2, 10-15% = 3, 15-20% = 4, > 20% = 5

G = Vidrios volcánicos +++++ = muy abundante: 5; ++++ = abundante: 4, +++ = común:

O = Fitoopalitos 3; ++ = presente: 2; + escaso o raro: 1.

M = cristalinidad = suma de áreas de picos a 14.10 y 7Å en arcilla (< 2μ), que determina la siguiente escala: < 100 mm² = 1, muy baja; 100-200 mm² = 2, baja; 200-300 mm² = 3, media; 300-400 mm² = 4, alta; y > 500 mm² = 5, muy alta.

D = disolución: (A+B+C-O)/(A+B+C-O+X), en la cual A, B y C representan el material disuelto (%) por tratamientos de H₂O₂, Mehra y Jackson¹⁰⁴ y Hashimoto y Jackson⁶³ respectivamente; O es el contenido de materia orgánica y X el de arcilla, ambos en %. La escala es: < 0.5 = 1; 0.5-0.6 = 2; 0.6-0.7 = 3; 0.7-0.8 = 4 y > 0.8 = 5.

W = meteorización: (F/Q)(Y+Z), siendo F/Q la relación entre las intensidades de difracción de rayos X del pico del feldespato (3.18Å u otros) y el del cuarzo (3.33Å); Y es el contenido de limo (50-2μ) en % y Z el % de arena (2000-50μ). Se deduce la siguiente escala: > 100 = 1; 100-50 = 2; 50-25 = 3; 25-5 = 4 y < 5 = 5. Grado 1 significa un grado de meteorización muy baja y grado 5 un grado elevado de alteración.

minó que las muestras provenientes de lugares con drenaje restringido contenían mayor proporción de diatomeas y espículas que aquellas provenientes de lugares bien drenados. Considera que las condiciones de humedad actuales no justifican el desarrollo de diatomeas, suponiendo que éstas se desarrollaron en condiciones paleoclimáticas más favorables.

Mitchell¹⁰⁹ considera, en general, que la fracción inorgánica del suelo representa un *continuum* desde materiales pobremente cristalizados a bien cristalizados. Para él existen evidencias de que la sílice libre satisface este concepto, es decir, que hay una transición gradual desde ácido silícico monomérico en la solución del suelo, que por condensación y polimerización origina, eventualmente, hidrogeles, los que por deshidratación y envejecimiento desarrollan una cristalinidad creciente. Esquematizando las ideas de Mitchell, Wilding et al¹⁸¹ sugieren la siguiente transición:

ácido silícico → hidrosoles → hidrogeles → xerogeles

lo que implica solubilidad molecular (ácido silícico), coloides homogéneamente dispersos (hidrosoles), geles no rígidos (hidrogeles) y geles rígidos (xerogeles). Wilding et al¹⁸¹ conciben el sistema como un *continuum* irreversible, de límites confusos, cuyas entidades pueden ser definidas sólo en forma arbitraria. Mitchell¹⁰⁹ considera que el paso de hidrosoles a geles de sílice requiere tiempos bastante largos para la condensación y polimerización de los ácidos monoméricos a polisilícicos, un período de tiempo corto para la fase de gelación actual y, entonces, un período bastante largo (tal vez millones de años) para el paso de geles de un mineral a otro. Al respecto, Wilding et al¹⁸¹ consideran que tal hipótesis es verosímil aunque su demostración es difícil. Admiten que existe un *continuum* en las estructuras, desde órdenes cristalinos de rango corto a rango largo, y que es posible la neoformación directa del cuarzo, tridimita, cristobalita y opal así como también transformaciones secundarias a través de opal o intermediarios cristalinos, a cuarzo.

BIBLIOGRAFIA

1. ALEXANDER, L.T., CADY, J.G., WHITTIG, L.D. y DEVOR, R.F. Mineralogical and chemical changes in the hardening of laterites. Trans. 6th. Intern. Congress of Soil Science. Vol. 5. París, 1956. pp. 67-72.
2. ARIMURA, S., e I. KANNO. Some mineralogical and chemical characteristics of plant opal in soils and grasses of Japan. Bull. Kyushu Agric. Exp. Station 11:111-120. 1965.
3. _____. Some mineralogical and chemical characteristics of plant opals. -Kyushu Nogyo, Shikensho Iho 11:111. 1965.
4. ATKINSON, H.J. y WRIGHT, J.R. Chelation and the vertical movement of soil constituents. Soil Science 84:1-11. 1957.
5. BAIN, D.C. A titanium-rich soil clay. J. of Soil Science 27:68-70. 1976.
6. BAKER, G. Opal phytolithe in some Victorian soils and "red rain" residues. Austr. Journal of Botany 7:64-87. 1959.
7. BATES, T.F. Halloysite and gibbsite formation in Hawaii. Clays and Clay Minerals. 9th. National Conference, Lafayette, Indiana, 1960. Proceedings. Londres, Pergamon, 1962. pp. 315-328. (International Series of Monographs on Earth Sciences, v. 9).
8. BEAVERS, A.H., y STEPHEN, I. Some features of the distribution of plant opal in Illinois soils, Soil Science 86:1-5. 1958.
9. BENTOR, Y.K., GROSS, S. y HELLER, L. Some unusual minerals from the "mottled zone" complex, Israel. American Mineralogist 48:924-930. 1963.
10. BERRY, L.G. (ed). Selected powder diffraction data for minerals. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pa. 1974.
11. BESOAIN, E. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Inaug. Diss. Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität, Bonn. 1969. 344 p.
12. _____. Mineralogía de arcilla de algunos suelos volcánicos de Costa Rica. II Panel sobre suelos volcánicos de América. Universidad de Nariño, IICA, OEA. 1972. pp. 249-278. (Serie "Informes de Conferencias, Cursos y Reuniones No. 82").
13. _____ y GONZALEZ, S. Mineralogía, génesis y clasificación de suelos derivados de cenizas volcánicas de la región centro-sur de Chile. Ciencia e Investigación Agraria 4:109-130. 1977.
14. BISCAYNE, P.E. Mineralogy and sedimentation of the deep-sea sediment fine fraction in the Atlantic ocean and adjacent seas and oceans. Yale Univ. Dep. Geolog., Geochem. Techn. Rep. 8, 86 p. 1964.
15. BISWAS, T.D., y GAWANDE, S.P. Relation of manganese in genesis of catenary soils. J. Indian Soc. Soil Science 12:261-267. 1964.
16. BLUME, H.P., y SCHWERTMANN, U. Genetic evaluation of the profile distribution of aluminium, iron and manganese oxides. Soil Science Society of America. Proceedings. 33:438-444. 1969.
17. BRAGG, W.L. Atomic structure of minerals. Oxford, Cornell University Press, 1938. 292 p.

18. BREEUWSMA, A. Adsorption of ions on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Thesis. Landbouwhogeschool, Wageningen, 73.1. Holanda, 1973. 124 p.
19. BREWER, R. The occurrence of diatom skeletons and sponge spicules in the soils of New South Wales. *J. Proc. Roy. Soc. N.S.W.* 82:272-285. 1955.
20. _____, BETTENAY, E. y CHURCHWARD, H.M. Some aspects of the origin and development of Red and Brown soils of Bulloo Downs, Western Australia. *Austr. C.S.I.R.O. Div. Soil Tech. Pap.* (13):1-13. 1972.
21. BROWN, G. The occurrence of lepidocrocite in British soils. *J. Soil Science.* 4:220-228. 1953.
22. BUCH, M.W. von. Mikromorphologische Untersuchungen von Strukturelementen und Kieselsäurebindungen in älteren vulkanischen Böden der Collipulli-Serie, Frontera Südchile. *Geoderma* 1:249-276. 1967.
23. CAILLERE, S. y HENIN, S. *Mineralogie des Argiles.* Masson. París, 1963. 355 p.
24. CASTREA, D.D. Formation and stability of Al, Fe and Mg interlayers in montmorillonite and vermiculite. Unpublished Ph.D. Thesis, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 1967. 117 p.
25. CHILDS, C.W. Composition of iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Geoderma* 13:141-152. 1975.
26. CHUKHROV, F.V., ZVYAGIN, B.B., ERMILOVA, L.P., y GORSHKOV, A.I. New data on iron oxides in the weathering zone. *International Clay Conference, Madrid.* I:397-404. 1972.
27. CLARK, J.S., y BRYDON, J.E. Characteristics and genesis of concretionary brown soils of British Columbia. *Soil Science* 96:410-417. 1963.
28. CLARKE, F.W. The data of geochemistry. *U.S. Geological Survey Bulletin* (Ed. 1959). 1924. 841 p.
29. CLOOS, P., HERBILLON, A., y ECHEVERRIA, J. Allophane-like synthetic silicoaluminas. Phosphate adsorption and availability. *Trans. 9th. Intern. Cong. Soil Science (Adelaide), Vol. 2:*733-743. 1968.
30. _____, LEONARD, A.J., MOREAU, J.P., HERBILLON, A. y FRIPIAT, J.J. Structural organization amorphous silico-aluminas. *Clay and Clay Minerals* 17:279-287. 1969.
31. COLMET-DAAGE, F. et al. Caractéristiques et natur de la fraction argileuse de quelques sols rouges d'Haiti situés sur calcaires durs. *Cah. ORSTOM Sér Pédol.* VII(3):345-416. 1969.
32. DAVID, I., y WELCH, A.E. The oxidation of magnetite and related spinels. Constitution of Fe_2O_3 . *Transac. Faraday Soc.* 5:1642. 1956.
33. DELVIGNE, J. Pédogenese en zone tropical. La formation des minéraux secondaires en milieu ferralitique. *Mém. ORSTOM.* Dunod Ed. París, (13):177 p. 1965.
34. DENNEN, W.H., y ANDERSON, P.J. Chemical changes in incipient rock weathering. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 73:375-384. 1962.
35. DESGUPTA, D.R., y MACKAY, A.L. -Ferric oxyhydroxide and green rust. *J. Phys. Soc. Japan.* 44:932-935. 1959.
36. de VILLIERS, J.M., y JACKSON, M.L. Cation exchange capacity variations with pH in soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31:473-476. 1967.

37. de VILLIERS, J.M. The problem of quantitative determination of allophane in soils. *Soil Science* 112:2-7. 1971.
38. DORMAAR, J.F., y LUTWICK, L.E. Infrared spectra of humic acids and opal phytoliths as indicators of paleosols. *Can. Journal of Soil Science* 49:29-37. 1969.
39. ELDERFIELD, H., y HEM, J.D. The development of crystalline structure in aluminium hydroxide polymorphs on ageing. *Mineral. Mag.* 39:89-96. 1973.
40. EWING, F.J. The crystal structure of diaspore. *J. Chem. Phys.*, 3:203-207. 1935.
41. FAIRBRIDGE, R.W. Phases of diagenesis and authigenesis. In: *Diagenesis in sediments*. Edited by G. Larsen and G.V. Chilingar. 19-89. Elsevier, Amsterdam, 1967.
42. _____, SWINDALE, L.D. Chemical weathering of silicates in soil formation. *N.Z.J. Sci. Technol.* 37:314-335. 1954.
43. FIELDS, M. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 2. Allophane and related mineral colloids. *N.Z.J. Sci. Technol.* B37:336-350. 1955.
44. _____, y WILLIAMSON, K.I. Clay mineralogy of New Zealand soils. Electron micrography. *N.Z.J. Sci. Technol.* B37:314-355. 1955.
45. _____, WALKER, I.K., y WILLIAMS, P.P. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 3. Infrared absorption spectra of soil clays. *N.Z.J. Sci. Technol.* B38:31-43. 1956.
46. _____, FURKERT, R.J., y WELLS, N. Rapid determination of constituents of whole soils using infra-red adsorption. *N.Z.J. Sci.* 15:615-627. 1972.
47. _____ y Le ROUX. Pedogenic and solid solution studies on iron-titanium minerals. *Proc. Int. Clay Conf. 1975, Mexico City* (Ed. by S.W. Bailey). Applied Publishing, Wilmette, Ill. 1976. pp. 585-599.
48. FITZPATRICK, R.W., Le ROUX, J. y SCHWERTMANN, U. Amorphous and crystalline titanium and iron-titanium oxides in synthetic preparation at near ambient conditions and in soil clays. *Clay and Clays Minerals* 26:189-201. 1978.
49. FLACH, K.W., NETTELTON, W.D., GILE, L.H. y CADY, J.G. Pedo cementation: induration by silica, carbonates and sesquioxides in the quaternary. *Soil Science* 107:442-453. 1969.
50. FOLK, R.L. y WEAVER, C.E. A study of texture and compositions of chert. *Am. J. of Science* 250:498-510. 1952.
51. FOLLET, E.A.C., McHARDY, W.J., MITCHELL, B.D. y SMITH, B.F.L. Chemical dissolution techniques in the study of soil clays: part I. *Clay Minerals* 6:23-34. 1965.
52. _____. Chemical dissolution techniques in the study of soil clays: part II. *Clay Minerals* 6:35-43. 1965.
53. FRANZMEIER, D.P., HAJEK, B.F. y SIMONSON, C.H. Use of amorphous material to identify spodic horizons. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29:737-743. 1965.
54. FREDERICKSON, L.D. Characterization of hydrated aluminas by infrared spectroscopy. *Anal. Chem.* 26:1883-1885. 1955.
55. FRIEDMAN, G.M. Miocene orthoquartzite from New Jersey. *J. Sediment. Petrol.* 24:235-242. 1954.

56. FRONDEL, C. Dana's system of mineralogy. Vol. III— Silica minerals. John Wiley & Sons, New York, 1962.
57. GALLAHER, R., PERKINS, H.F. y TAN, K.H. Chemical and mineralogical changes in glauclites and enclosing soil with depth in a plintite soil. *Soil Sci.* 117:336-342. 1974.
58. GEIS, J.W., y JONES, R.L. Ecological significance of biogenic opaline silica. In: D.L. Dindal (ed.) First Microcommunities Conf. USAEC, Soil Microcommunities I. 1973. pp. 75-85.
59. GIUSEPPE, G., y VENIALE, F. Relazioni tra natura dell'acqua, morfologia e struttura degli opali. *Rendiconti della Società Mineralogica Italiana.* Anno XXIII:84-97. 1967.
60. ———. Relazioni tra natura dell'acqua, morfologia e struttura degli opali. *Rendiconti della Società di Mineralogia e Petrologia.* Vol. XXV:407-437. 1969.
61. GREER, R.T. Submicron structure of amorphous opal. *Nature (Londres)* 224:1199-1200. 1969.
62. HARDER, E.C. Examples of bauxite deposits illustrating variation in origin. In: *Problems of Clay and Laterite Genesis.* New York, Am. Inst. Mining Metall. Engineers, 1952. pp. 35-64.
63. HASHIMOTO, I., y JACKSON, M.L. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays and Clay Minerals*, 7th National Conference, Austin, Texas, 1958. *Proceeding.* Nueva York, Pergamon, 1960. pp. 102-113. (International Series of Monographs on Earth Science, V. 5).
64. HATHAWAY, J.C., y SCHLANGER, S.O. Norstrandite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) from Guam. *American Mineralogist* 50:1029-1037. 1965.
65. HEDNRICKS, S.B., y FRY, W.H. The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids. *Soil Science* 29:457-478. 1930.
66. HENSTRA, S., BUURMAN, P., y THIEL, F. Investigation of fossilization processes in wood with the scanning electron microscope. *JEOL News* 10:19-20. 1973.
67. HILL, V.G. The mineralogy and genesis of the bauxite deposits of Jamaica, B.W.I. *American Mineralogist* 40:676-688. 1955.
68. HINGSTON, F.J., POSNER, A.M., y QUIRK, J.P. Adsorption of selenite by goethite. Symposium on adsorption from aqueous solution. *Advances in Chem. Series* 70:82-90. 1968.
69. ———. ATKINSON, R.J., POSNER, A.M. y QUIRK, J.P. Specific adsorption of anions on goethite. Intern. Congress of Soil Science. Trans. 9th (Adelaide, Australia) I:669-678. 1968.
70. HOYOS, A., y PINO, C. Comparative study of soils of the Canary Islands and Spanish Guinea. *Agrochimica* 2:218-229. 1958.
71. HSU, PA HO. Heterogeneity of montmorillonite surface and its effect on the nature of hydroxy-aluminium interlayers. *Clays and Clay Minerals* 16:303-311. 1968.
72. ———. Aluminium Hydroxides and Oxyhydroxides. In: *Minerals in soil environments.* J.B. Dickson and S.W. Weed (Editors). 99-143. Soil Science Society of America. Madison, Wisc. USA., 1977.
73. JACKSON, M.L. Soil chemical analysis. Advanced Course. Published by the author. 2a. ed. Madison, Wisc. USA. 1956. 991 p.

74. JONES, J.B., y SANDERS, J.V., y SEGNI, E.R. Structure of opal. *Nature (Londres)* 204:990-991. 1964.
75. _____ y SEGNI, E.R. Water in sphere-type opal. *Mineralogical Magazine* 37:357-361. 1969.
76. JONES, L.H., y MILNE, A.A. Studies in silica in the oat plant. I. Chemical and physical properties of the silica. *Plant and Soil* 18:207-220. 1963.
77. _____, _____ y WADHAM, S.M. Studies of silica in the oat plant. II. Distribution of the silica in the plant. *Plant and Soil* XVIII:358-371. 1963.
78. _____, MILNE, A.A. y SANDERS, J.V. Tabashir: an opal of plant origin. *Science* 151:464-466. 1966.
79. _____ y HANDRECK, K.A. Silica in soil, plants and animals. *Advances in Agronomy* 19:107-149. 1967.
80. JONES, R.C., y UEHARA, G. Amorphous coating on mineral surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37:792-798. 1973.
81. JONES, R.L., y BEAVERS, A.H. Some mineralogical and chemical properties of plant opal. *Soil Science* 96:375-379. 1963.
82. _____ y _____. Aspects of catenary and depth distribution of opal phytoliths in Illinois soils. *Soil Sci. Am. Proc.* 28:413-416. 1964.
83. _____ y _____. Variation of opal phytolith content among some great groups in Illinois. *Soil Sci. Am. Proc.* 28:711-712. 1964.
84. _____. Determination of opal in soils by alkali dissolution analysis. *Soil Science Soc. Am. Proc.* 33:976-978. 1969.
85. KANNO, I. y ARIMURA, S. Plant opal in Japanese soils. *Soil Plant Food* 4:62-67. 1958.
86. _____. Clay minerals of volcanic-ash soils and pumices in Japan. *Advances in Clay Science. (Tokyo)* 1:213-223. 1959.
87. KAUFMAN, P.R., BIGELOW, W.C., PETERING, L.B. y DROGOSZ, F.B. Silica in developing epidermal cells of *Avena* internodes: Electron microprobe analysis. *Science* 166:1015-1017. 1969.
88. KATO, Y. A preliminary note on phytogenic particles in "Kuroboku" soils. *Journal of Science and Soil Manure, Tokyo*, 30:549-552. 1960.
89. KELLER, W.D., y REESMAN, A.L. Dissolved products of artificially pulverized silicate minerals and rocks: Part II. *Jour. Sed. Petrology* 33:426-437. 1963.
90. KOLESOVA, V.A., y BYSKIN, Y.I. Infrared absorption spectrum of hydrargillite $Al(OH)_3$. *Opt. Spektroskopiya* 7:261-263. 1959.
91. LEONARD, A.J., SUZUKI, S. FRIPIAT, J.J. y C. de KIMPE. Structure and properties of amorphous silico-aluminas. I. Structure from X-ray fluorescence spectroscopy and infra red spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 68:2608-2617. 1964.
92. Le RICHE, H.H., y WEIR, A.H. A method of studying trace elements in soil fractions. *J. Soil Science* 14:225-235. 1963.
93. LOUGHNAN, F.C., y BAYLISS, P. The mineralogy of the abuxite deposit near Weipa, Queensland. *American Mineralogist* 46:209-217. 1961.
94. MACKAY, A.L. Some aspects of the topochemistry of the iron oxides and hydroxides. In: J.H. de Boer (ed) *Reactivity of solids. Proc. 4th Int. Symp. Reactivity of Solids (Amsterdam)*, 1960. pp. 571-583.

95. MACKENZIE, R.C. Nature of free iron oxides in soil clays. *Nature* (Londres) 164:244. 1949.
96. ———. The oxides of iron, aluminium and manganese. XII:299-328. **In:** The differential thermal investigation of clays. R.C. Mackenzie (ed). Mineralogical Society, Londres, 1957.
97. McKENZIE, R.M. The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals. *Austr. J. Soil Res.* 8:97-106. 1970.
98. ———. The sorption of some heavy metals by the lower oxides of manganese. *Geoderma* 8:29-35. 1972.
99. ———. Manganese oxides and hydroxides. 6:181-212. **In:** Minerals in soil environments. J.B. Dickson and S.B. Weed (ed). Madison, Wis. USA. Soil Sci. Society of America, 1977.
100. McKEAGE, J.A., BRYDON, J.E., y MILES, N.M. Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35:33-38. 1971.
101. MATSUI, T. Some characteristics of Japanese soil clays. *Advances in Clay Science* (Tokyo) 1:244-253. 1959.
102. MATSUSAKA, Y., y SHERMAN, G.D. Magnetism of iron oxides in Hawaiian soils. *Soil Science* 91:239-244. 1961.
103. MEGAW, H.D. The crystal structure of hydrargillite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Zeit. Krist.* 87:185-204. 1934.
104. MEHRA, O.P., y JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7th National Conference, Texas, Austin. 1958. *Proceedings*. Nueva York, Pergamon, 1960:101-105. (International Series of Monographs on Earth Science, V. 5).
105. MILLER, E.C. *Plant physiology*. Nueva York, McGraw-Hill Book Co., 1938. 1201 p.
106. MILLIGAN, X.O., y McATEE, J.L. Crystal structure of AlOOH and ScOOH . *J. Phys. Chem.*, 60:273-277. 1956.
107. ———, y FARMER, V.C. Amorphous clay minerals in some scottish soil profiles. *Clay Minerals Bull.* 5:128-144. 1962.
108. ———, FARMER, V.C. y McHARDY, W.J. Amorphous inorganic materials in soils. *Advance in Agronomy* 16:327-383. 1964.
109. MITCHELL, B.D. Oxides and hydrous oxides of silicon. 11:395-432. **In:** *Soil Components V. 2. Inorganic Components*. J.E. Gieseking (ed.). Springer. Berlín, 1975.
110. MOBERLEY, R. Amorphous marine muds from tropical weathered basalt. *Amer. J. of Science* 261:767-772. 1963.
111. MOHR, E.C.J., BAREN, F.A. van, y SCHUYLENBORGH, J. van. Tropical soils. Mouton (The Hague). Holanda, 1972. 481 p.
112. MUCKENHAUSEN, E. *Bodenkunde*. DIG-Verlag. Frankfurt (Main), 1975. 579 p.
113. MURATA, K.J., DONDOLI, C. y SAENZ, R. The 1963-65 eruption of Irazú volcano, Costa Rica (The period of March 1963 to October 1964). *Bulletin Volcanologique XXIX*:765-796. 1966.
114. NEWSOME, J.W., HEISER, H.W., RUSSELL, A.S. y STUMF, H.C. *Alumina properties*. 2nd ed. Aluminum Co. of America Tec. Rep. 10:14. 1960.
115. NORRISH, K., y TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *J. Soil Sci.* 12:294-306. 1961

116. OADES, J.M. The nature and distribution of iron compounds in soils. *Soils and Fertilizers*, XXVI:69-79. 1963.
117. OOSTERHOUT, van, G.W., y ROOYMANS, C.J.W. A new superstructure of gamma-ferric oxide. *Nature* (Londres) 181:44. 1958.
118. PARFENOVA, E.I., y YARILOVA, E.A. Mineralogical investigation in soil science. Jerusalem. Israel Program for Scientific Translations, 1965. 177 p.
119. PARRY, W., y SONI, L. Electron probe microanalysis of silica deposition in rice. *JEOL News*, 10:23-25. 1973.
120. PAULING, L., y HENDRICKS, S.B. The crystal structure of hematite and corundum. *Amer. J. Chem. Soc.* 47:781-790. 1925.
121. ————. The nature of the chemical bond and the structures of molecules and crystals. Nueva York. Cornell University Press. 1960. 644 p.
122. PEASE, D.S., y ANDERSON, J.U. Opal phytoliths in *Bouteloua eriopoda* Torr. roots and soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33:321-322. 1969.
123. PETTIJOHN, F.J. Rocas sedimentarias. EUDEBA, Buenos Aires, 1963. 731 p.
124. PHILLIPPE, W.R., BLEVINS, R.L., BARNISHEL, R.I. y BAILEY, H.H. Distribution of concretions from selected soils of the inner Bluegrass region of Kentucky. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36:171-173. 1972.
125. RANKAMA, K., y SAHAMA, T.G. *Geoquímica*. Madrid, Aguilar, 1954. 862 p.
126. REASIDE, J.D. Some New Zealand plant opals. *New Zealand J. Sci.* 13:122-132. 1970.
127. RICH, C.I. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays and Clay Minerals* 16:15-30. 1968.
128. RIQUIER, J. Les phytoliths de certain sols Tropicaux et des podzols. 7th International Congress of Soil Science. Madison, Wisc. (USA). IV:425-431. 1960.
129. ROOKSBY, H.P. Oxides and hydroxides of aluminium and iron. In: *The X-ray identification and crystal structure of clay minerals*. G. Brown (ed.). Mineralogical Londres, Society, 1961. pp. 354-392.
130. ROSS, C.S., y SHANNON, E.V. Minerals of bentonite and related clays and their physical properties. *Journal of the Amer. Ceramic Society*, 9:77-96. 1926.
- 130a. Saalfeld, H. Ein kristall untersuchungen zum Hydrarqillit-Entwdsectung. *Zeit. Kristall.* 112:88-96. 1959.
131. SANDERS, J.B. Microstructure and crystallinity of gems opals. *Am. Mineralogist* 60:749-757. 1975.
132. SCHEFFER, F., y SCHACHTSCHABEL, P. *Lehrbuch der Bodenkunde*. 9a. Ed. Stuttgart. Enke Verlag, 1976. 394 p.
133. SCHOEN, R. y ROBERTSON, Ch.E. Structures of aluminum hydroxide and geochemical implications. *American Mineralogist* 55:43-77. 1970.
134. SCHUYLENBORGH, van J. The formation of sesquioxides in soil. In: *Experimental Pedology*, E.G. Hallsworth and D.V. Grawford (Editors). Londres, Nottingham, Butterworths, 1964. pp. 113-125.
135. SCHWERTMANN, U. Die fraktionierte Extraktion der freien Eisenoxide in Böden, ihre mineralogischen Formen und ihre Entsehungswesen. *Z. Pflanzenernähr. Düng., Bodenk.* 84:194-204. 1959.

136. _____. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. Düng., Bodenk. Z. Pflanzenernähr., 105:194-202. 1964.
137. _____. Zur Goethit- und Hämatitbildung aus amorphem Eisen (III)-Hydroxid. Düng., Bodenk. Z. Pflanzenernähr., 108:37-45. 1965.
138. _____. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. *Nature (Londres)* 212:645-646. 1966.
139. _____, _____ y PAPENDORF, H. The influence of organic compounds on the formation of iron oxides. 9th. International Congress of Soil Science, Adelaide (Australia). I:645-655. 1968.
140. _____. Transformation of hematite to goethite in soils. *Nature (Londres)* 232:624-625. 1971.
141. _____, TAYLOR, R.M. The influence of silicate in the transformation of lepidocrocite to goethite. *Clays and Clay Minerals* 20:159-164. 1972a.
142. _____, y TAYLOR, R. M. The transformation of lepidocrocite to goethite. *Clays and Clay Minerals* 20:159-164. 1972b.
143. _____, FISCHER, W.R. Natural "amorphous" ferric hydroxide. *Geoderma* 10:237-247. 1973.
144. _____, _____ y TAYLOR, R.M. New aspect of iron oxide formation in soils. 10th. International Congress of Soil Science, Moscú (URSS) VI(I):237-248. 1974.
145. _____, TAYLOR, R.M. Iron Oxides. Chapter 16:145-180. In: *Minerals in soil environments*. J.B. Dickson and S.B. Weed (Ed). Madison, Wisc. USA. 1977. 948 p.
146. SEARLE, A.B., y GRIMSHAW, E.W. The chemistry and physics of clays and other ceramic materials. (3th. Edition). Londres, Ernest Benn, 1960. 942 p.
147. SEGALÉN, P. Le fer dans les sols. París, O.R.S.T.O.M.S., 1964. 150 p.
148. _____. Les produits alumineux dans les sols de la zone tropicale humide. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.* III, (2):149-176. 1965.
149. _____. L'aluminium dans les sols. París, O.R.S.T.O.M., 1973. 281 p.
150. SHERMAN, G.D., MATSUSAKA, Y. IKAWA, H. y UEHARA, G. The role of the amorphous fraction in the properties of tropical soils. *Agrochimica* VIII:146-163. 1964.
151. _____, CADY, J.G. IKAWA, H. y BLUMSBURG, N.E. Genesis of the bauxitic Hailu Soils. *Hawaii Agric. Exp. Stn. Tech. Bull.* No. 56. 17 p. 1967.
152. _____, IKAWA, H. y MATSUSAKA, Y. Aluminous-ferruginous oxide minerals nodules in tropical soil. *Pacific Science* XXIII:115-122. 1969.
153. SHOJI, S., y MASUI, J. Amorphous clay minerals of recent volcanic ash soils in Hokkaido (I). *Soil Sci. Plant Nutrition* 15:161-168. 1969.
154. _____, _____. Amorphous clay minerals of recent volcanic ash soils in Hokkaido (II). *Soil Sci. Plant Nutrition* 15:191-201. 1969.

155. _____, _____. Opaline silica of recent volcanic ash soils in Japan. *J. Soil Science* 22:101-108. 1971.
156. SIEFFERMANN, G. Premières déterminations des minéraux argileux des sols du Cameroun. 3me Conf. Interafr. des sols. Publication No. 50. C.C.T.A. 1:139-150. 1959.
157. _____. Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun. Paris, O.R.S.T.O.M. No. 66. 1973. 183 p.
158. STENUIT, D., y PIOT, R. De oplosbaarheid van Mangaan in de Grond. 2:141-150. 1957.
159. SUMMER, M.E. Effect of iron oxides on positive and negative charges in clays and soils. *Clay Mineral Bull.* 5:218-227. 1963.
160. TAMURA, T., y JACKSON, M.L. Structural and energy relationships in the formation of iron and aluminium oxides, hydroxides and silicates. *Science* 117:381-383. 1953.
161. TARZI, J.G., y PROTZ, R. The occurrence of lepidocrocite in two well-drained Ontario soils. *Clays and Clay Minerals*, 26:448-451. 1978.
162. TAYLOR, R.N., McKENZIE, R.N. y NORRISH, K. The mineralogy and chemistry of manganese in some australian soils. *Austr. J. Soil Res.* 2:235-248. 1964.
163. _____, y _____. The association of trace elements with manganese minerals in Australian soils. *Austr. J. Soil Res.*, 4:29-39. 1966.
164. _____, SCHWERTMANN, U. Maghemite in soils and its origin. Parts I and II. *Clay Minerals* 10:289-298, 299-310. 1974.
165. TEODOROVICH, G.I. Authigenic, principally syngenetic minerals in sedimentary rocks, their characteristics, conditions of formation, and classification. p. 17-21. In: Authigenic minerals in sedimentary rocks. (Trad. del ruso) Nueva York, Consultants Bureau, 1961. 120 p.
166. TERCINIER, G. Sols des karsts de l'atoll surélevé de Lifou (illis Loyalty territoire de la Nouvelle Calédonie) et probleme de la bauxitisation. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, D 272:2067-2076. 1971.
167. TOWE, K.W., y BRADLEY, W.F. Mineralogical constitution of colloidal hydrous ferric oxides. *J. Colloid. Interface Sci.* 24:384-392. 1967.
168. TURNER, R.C. Some properties of aluminium hydroxide precipitated in the presence of clay. *J. Soil Science* 54:331-336. 1965.
169. TWISS, P.C., SMITH, R.M. y KRAUSS, R.K. Morphological classification of grass phytoliths. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33:109-115. 1969.
170. WADA, K. y GREENLAND, D.J. Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of "amorphous" constituents in soil clays. *Clay Minerals* 8:241-254. 1970.
171. _____ y TOKASHIKI, Y. Selective dissolution and difference infrared spectroscopy in qualitative mineralogical analysis of volcanic-ash soil clays. *Geoderma* 7:199-213. 1972.

172. _____ y HARWARD, M.E. Amorphous clay constituents of soils. *Advances in Agronomy*, Academic Press, 26:211-260. 1974.
173. _____, y WADA, S. Clay mineralogy of the B horizon of two Hydran-depts, a Torrox and a Humitropept in Hawaii. *Geoderma* 16:139-157. 1976.
174. _____. Allophane and imogolite. Chapter 16:603-638. In: *Minerals in soil environments*. J.B. Dickson and S.B. Weed (Editors). Madison, Wis. USA. Soil Sci. Soc. of America. 1977. 948 p.
175. WELLS, N., CHILDS, C.W. y DOWNES, C.J. Silica springs, Tongariro national Park, New-Zealand analyses of the spring water and characterization of the alumino-silicate deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41:1497-1506. 1977.
176. WIECKLUND, R.E., y WHITESIDE, E.P. Morphology and genesis of the soils of the Caribou catena, New Brunswick, Canadian Soil Sci. 39:222-234. 1959.
177. _____, BROWN, R.E. y HOLOWAYCHUK, N. Accessibility and properties of occluded carbon in biogenetic opal. *Soil Science* 103:56-61. 1967.
- 178 WILDING, L.P., y DREES, L.R. Biogenic opal in Ohio soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35:1004-1010. 1971.
179. _____, y DREES, L.R. Contribution of forest opal and associated crystalline phases to fine silt and clay fractions of soils. *Clay and Clay Minerals* 22:295-306. 1974.
180. _____, SMECK, N.E., y DREES, L.R. Silica in soils: quartz, cristobalite, tridimite and opal. 14:471-554. In: *Minerals in soil environments*. J.B. Dickson and S.B. Weed (Editors). Madison, Wisc. USA. Soil Sci. Soc. of America, 1977.
181. WITTY, J.E., y KNOX, E.G. Grass opal in some chestnut and forested soils in north central Oregon. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28:685-688. 1964.
182. YAALON, D.H., JUNGREIS, C. y KOYUMDJISKY, H. Distribution and reorganization of manganese in three catenas of Mediterranean soils. *Geoderma* 7:71-78. 1972.
183. YARILOVA, E.A. O kristallizatsii fitolitarii v pochvakh (Crystallization of phytoliths in soils). *Doklady AN SSSR* 83:6. 1962.
184. YOSHIDA, S., OHNISHI, Y., y KITAGISHI, K. Histochemistry of silicon in rice plant. II. Localization of silicon within rice tissues. *Soil Science and Plant Nutrition* 8:36-41. 1962.

PRINCIPIOS DE METEORIZACIÓN DE LAS ROCAS Y MINERALES

Los minerales de arcilla tienen en los suelos un ciclo de formación, persistencia y destrucción o degradación. Desde un punto de vista geoquímico, las arcillas son parte del ciclo sedimentario llamado **ciclo exógeno** o **ciclo menor** de la materia, que ocurre en la superficie de la tierra bajo la acción de agentes atmosféricos e hidrosféricos. El ciclo menor comienza con rocas cristalinas y concluye con rocas sedimentarias. Existe también el llamado **ciclo endógeno**, que se relaciona con los procesos formadores de rocas a grandes profundidades de la corteza terrestre. Los ciclos endógenos y exógeno constituyen el **ciclo mayor** de la materia, que reúne todos los procesos que forman rocas, sean estas sedimentarias, metamórficas o ígneas, además de la migmatización (migración o intrusión de elementos mediante el cual se forman migmatitas, propias de las partes profundas de las cadenas montañosas; los granitos pueden formarse parcialmente por migmatización) y la anatexia (proceso de refusión de rocas metamórficas que origina rocas cuasi ígneas o pseudo ígneas. Se trata de una forma de metamorfismo que implica paligénesis). A diferencia del ciclo menor, el ciclo mayor es cerrado para todas las rocas que en él participan: se inicia con rocas fundidas y concluye con una masa de rocas regeneradas (Rankama y Sahama²³⁹).

Comentando las tendencias e información más recientes en el campo de la génesis y síntesis de las arcillas y sus minerales, Millot¹⁹⁹ sugiere que el ciclo geoquímico de estos minerales incluye tres estados genéticos: a. la zona de meteorización, donde los minerales de arcilla son neoformados; b. la zona de sedimentación, a donde estos minerales son transportados y eventualmente transformados; y c. la zona de diagénesis en la cual los minerales de arcilla son transformados y desaparecen. A medida que los minerales surgen, están en equilibrio con soluciones y otros minerales existentes, y si se desplazan desde un ambiente a otro tienden a adquirir un nuevo equilibrio

en ese ambiente nuevo. Millot considera que los equilibrios entre minerales de arcilla, soluciones y otros minerales presentes son multi-variantes.

En los suelos todos los procesos constructivos o destructivos son de naturaleza dinámica y complejos, ya que aparte de la propia complicación físico química, química y estructural del sistema inorgánico, existe una activa participación biológica.

Puesto que los minerales de arcilla provienen de la alteración de los minerales primarios de las rocas, se necesita tratar con algún detalle los fenómenos de meteorización y considerar previamente algunas definiciones y conceptos, como formación de arcilla, arcillosíntesis, arcillificación y acumulación de óxidos, ya que muchas veces suelen confundirse. Un análisis detenido sobre estos términos fue hecho por Scheffer^{2 5 3}.

El concepto pedológico de **formación de arcilla** incluye los procesos de arcillosíntesis, esto es, procesos de neogénesis o neoformación de minerales de arcilla cristalinos, paracristalinos o amorfos a partir de soluciones iónicas o geles.

La **arcillificación** indica el efecto combinado de acciones mecánicas sobre los granos minerales de mayor tamaño, lo que conduce a la ruptura, fragmentación y finalmente a la dislocación de las partículas en tamaños de la arcilla, sin que las redes de los silicatos primarios componentes de esas partículas sufren descomposición química acentuada. La arcillificación se manifiesta, por ejemplo, en los suelos derivados de cenizas volcánicas recientes, en sedimentos volcánicos aluviales y, en general, en los suelos aluviales juveniles.

La **acumulación de óxidos** se refiere al enriquecimiento en óxidos cristalinos o amorfos de elementos liberados desde los silicatos, por disolución química y procesos de precipitación.

Scheffer^{2 5 3} determinó las diferencias existentes entre la **fractura** de los minerales y el proceso siguiente de **descomposición mineral**, por dislocación iónica o molecular de las partículas fracturadas. (Para este autor, fractura significa ruptura o clivaje de cristales simples por fuerzas mecánicas y solución parcial siguiendo zonas de debilidad cristalográfica, combinada con un ensanchamiento de la amplitud de la fisura por procesos de disolución. El resultado es una fragmentación, pero no disolución de los cristales primarios).

Otro aspecto de la meteorización que debe considerarse es la distinción entre sistemas de meteorización cerrados o abiertos. En la opinión de Scheffer^{2 5 3}, la arcillosíntesis en sistemas cerrados sólo puede ocurrir bajo condiciones de larga persistencia de acciones de hidrólisis puras e intensas, y precipitación, con la consiguiente liberación de iones en proporciones constantes, a elevadas concentraciones de equilibrio y a valores de pH específicos para el mineral. En contraposición a los procesos de meteorización profundos, la mayoría de los suelos recientes derivados de materiales parentales sueltos, son

sistemas de meteorización más o menos abiertos, con una intensidad de percolación de las soluciones variable, disturbados por fuerzas mecánicas, interrumpidos por ciclos de secamiento humedecimiento e influidos por el efecto del desbalance químico de los componentes orgánicos. Scheffer considera que en tales suelos la formación de arcilla se basa principalmente en "la arcillificación y acumulación de óxidos, exceptuando la síntesis de arcilla en áreas limitadas".

Estos últimos argumentos de Scheffer tienen vigencia en la formación de arcilla a partir de sedimentos volcánicos, especialmente cenizas. Sin embargo, aunque los conocimientos actuales sobre la meteorización y formación de arcillas en materiales parentales no cohesionados es limitada, hay argumentos, en casos restringidos, según los cuales podrían considerarse como sistemas cerrados.

ASPECTOS GENERALES DE LA METEORIZACION FISICA Y QUIMICA DE LAS ROCAS

Por meteorización se entiende la variación, tanto en composición como en tamaño, de los minerales y rocas de la superficie terrestre, que se encuentran en contacto con agentes de la atmósfera, hidrósfera y biósfera. Es una parte fundamental de los procesos de desarrollo del suelo y, de acuerdo a la naturaleza de las fuerzas que actúan, existe una meteorización física, química y biológica. Estos procesos siempre actúan asociados, si bien en proporciones muy variables.

METEORIZACION FISICA

Los procesos físicos determinan la ruptura del material parental en unidades más pequeñas mediante acciones mecánicas, de tal modo que las partículas o fragmentos retienen la composición que tenía la roca original. La reducción de tamaño facilita la alteración química que operará posteriormente. Estos procesos actúan sobre la roca *in situ* o bien la roca se desplaza y desmenuza en pequeños fragmentos. En cualquier caso, la consecuencia es un aumento de la superficie específica, posibilitando que el agua o soluciones de meteorización penetren en la roca. Puesto que las superficies de fractura son químicamente más activas, un incremento de la superficie específica estimula la velocidad de reacción química.

Un agente importante en la fragmentación de las rocas lo constituye la fragmentación por movimiento. La glaciación, por ejemplo, es un agente muy eficaz. Los glaciares son la causa de la demolición de montañas y grandes extensiones de la tierra están cubiertas por productos de la acción glacial: gravas, arenas, limos, (cuya forma más conocida es el loess) y arcillas. Muchos suelos fértiles de Europa y América del Norte y Sur, son productos de la acción glacial.

El efecto abrasivo de las aguas en movimiento y la acción eólica constituyen otros agentes físicos de meteorización.

En ausencia de agua líquida, la erosión física se basa en cambios de temperatura, los cuales determinan dilataciones desiguales en las rocas, las que provocan fragmentación. Deben considerarse dos efectos de la temperatura: aquellos determinados por su aumento o **termoclastia** y los determinados por enfriamiento o **crioclastia**.

A la termoclastia, Birot^{3 4} atribuye los siguientes fenómenos:

- a. descamación de costras superficiales. La alternancia de dilatación/contracción afecta especialmente la superficie; en profundidad el efecto es despreciable. Los efectos de la tensión provocan una típica fisuración radial;
- b. la disgregación en gránulos de una roca heterogénea, compuesta por granos minerales diferentes en cuanto a su capacidad de absorber rayos solares, conductibilidad térmica, coeficientes de dilatación térmica y compresión. Estos coeficientes reaccionan de modo diferente con las variaciones de temperatura y provocan tensiones sobre las caras que los separan;
- c. producción de un sistema de fracturas que entrecruzan y atraviesan las protuberancias rocosas de tamaños variados.

Como a la termoclastia, se le atribuyen a la crioclastia acciones de disgregación de rocas por efectos de la diferencia de coeficientes de contracción de los granos minerales que constituyen las rocas. Sin embargo, los efectos de la baja temperatura se producen con el concurso mecánico del agua sólida. Por otra parte, el efecto crioclástico está muy ligado a la porosidad de la roca. Birot^{3 4} admite tres mecanismos de ruptura:

1) El efecto expansivo del agua al convertirse en hielo, por enfriamiento, lo que aumenta su volumen en alrededor del 10%. Para que sea eficaz es necesario, sin embargo, que se verifique en tubo cerrado y lleno de agua. El cierre del tubo (grieta, fisura, cavidad en la roca) no se efectúa bien sino cuando éste se va achicando hacia el exterior y el congelamiento del agua procede rápidamente a partir de la superficie externa. Si no se cumplen estas condiciones, a cierta presión el hielo se hace plástico y sale al exterior a medida que se forma.

La magnitud de las tensiones que ejerce el hielo son cifras bastante teóricas, ya que se supone que el hielo es perfectamente elástico.

Para una temperatura dada, la presión soportada por el hielo no puede pasar de cierto valor máximo de 2 200 kg/cm² a -22°C, o 700 kg/cm² a -10°C. Si la presión tiende a sobrepasar este valor, la transformación del agua en hielo se detiene. De ahí que las posibilidades de ruptura sean mucho más eficaces a las temperaturas entre -15°C y -22°C.

2) Presión hidráulica ejercida por el agua en congelamiento. Se cree que la tracción ejercida sobre las paredes del tubo por el agua a medida que se congela, es lo que produce el efecto de ruptura.

3) Presión de cristalización ejercida por los cristales de hielo en crecimiento. Los primeros cristales de hielo que se forman crecen a partir del agua líquida que les rodea, desarrollando una presión considerable, comparable a la presión osmótica. En este caso, como en el anterior, hay un déficit de moléculas de agua en estado de libertad líquida, que atrae las moléculas del agua normal.

Otros procesos físicos que intervienen en la fragmentación mecánica de las rocas son, por ejemplo, la actividad orgánica, las acciones de expansión radicular ejercidas en grietas y poros, por efectos del crecimiento, o la admisión e hidratación de coloides. En condiciones hidrotermales, vapores y gases pueden ejercer una acción explosiva y provocar rupturas mecánicas. En ambientes áridos, las sales pueden ejercer una fuerte acción expansiva. En tales ambientes, las sustancias solubles no se lavan, sino que por evaporación se concentran en la superficie de las rocas. La cristalización de las sales a partir de soluciones sobresaturadas desarrolla una acción expansiva, ya que la suma de los volúmenes de la solución sobresaturada y los cristales separados es mayor que el volumen de la solución misma. Una segunda acción de las sales proviene del aumento del volumen por efectos de la hidratación. Se obtienen así presiones del orden de 100 kg/cm^2 . (Scheffer y Schachtschabel^{2 5 4}).

METEORIZACION QUIMICA

La meteorización, desintegración o alteración química es un requisito fundamental para la formación del suelo que incluye la formación de los minerales secundarios. La meteorización química comprende una serie de reacciones a través de las cuales los minerales varían su estructura y composición o se disuelven. Los minerales de neoformación se diferencian de las rocas parentales ígneas y metamórficas en que están constituidos usualmente por partículas muy finas, son mal cristalizados, están fuertemente hidroxilados y contienen cantidades variables de agua.

El agente de meteorización química más importante es el agua, la cual actúa como un medio de solución y a través de la actividad hidrolítica. La acción del agua es fuertemente estimulada por la adición de ácidos orgánicos e inorgánicos así como por el incremento de temperatura.

Polynov^{2 3 6} estableció que el principal cambio elemental implicado en la alteración química, tanto de minerales primarios como secundarios del suelo, expuestos a las condiciones de alteración superficial y bajo drenaje libre, lo constituían las pérdidas de cationes mono y divalentes, pérdidas de sílice y acumulación de sesquióxidos.

Durante el curso de la meteorización los sesquióxidos, al comienzo, se acumulan como películas o envolturas en la superficie de los filosilicatos o aluminosilicatos no cristalinos, cargados positiva o negativamente, y al final como sesquióxidos libres. El sistema, en el curso de la alteración, experimenta cambios de composición, los cuales están acompañados, a su vez, por variaciones en el valor CIC, superficie, carga eléctrica y otras características físico químicas. Como consecuencia, las propiedades del perfil del suelo y sus propiedades de uso agrícola también cambian (Jackson^{137,140}).

La alteración química de las rocas está gobernada por factores **capacidad e intensidad**, cada uno de los cuales desempeña un papel de importancia. El efecto final es determinado por la influencia integrada de todos los factores concurrentes.

Entre los factores capacidad, llamados también **factores intrínsecos**, se cuentan aquellos como la naturaleza o susceptibilidad de las rocas a los cambios químicos, el tamaño de los minerales, naturaleza de la superficie y otros.

Entre los factores intensidad, llamados también **factores extrínsecos**, se incluye el clima (con todos sus componentes), el drenaje, el lavado, las acciones bióticas y el tiempo. También se agregan los factores modificantes, como el relieve, la posición topográfica, etc.

Los factores intensidad y capacidad se expresan a través de los agentes o reacciones de meteorización, tales como la hidratación, solución, hidrólisis, carbonatación, acidificación, etc. No siempre es fácil individualizar la acción de un agente particular, ya que pueden actuar —y lo hacen frecuentemente— varios agentes en forma simultánea, como ocurre, por ejemplo, en el caso de la hidratación-solución-hidrólisis. Con el tiempo, la influencia de estos factores se modifica, sea por cambios climáticos o movimientos tectónicos, etc.

La erosión física tiende a destruir el lento trabajo de la erosión química.

Causas y condiciones de la meteorización química

En las rocas ígneas, formadas a temperaturas elevadas, el aluminio se une a los átomos de oxígeno principalmente en coordinación tetraédrica, como ocurre en los feldespatos y vidrios. A medida que la meteorización pedogeoquímica progresa, el aluminio adquiere, progresivamente, estados de coordinación octaédrica con hidroxilos, como se observa en la Fig. 239. Se trata de una ecuación fundamental que representa el ciclo de enlace del aluminio en la meteorización pedogeoquímica con los procesos ígneos y metamórficos. Filosilicatos y óxidos hidratados, productos de meteorización, que contienen Al^{VI} , se representan al lado derecho de la ecuación. (Jackson¹⁴⁰).

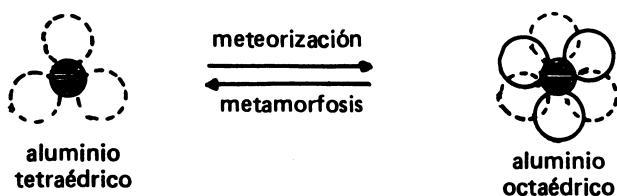


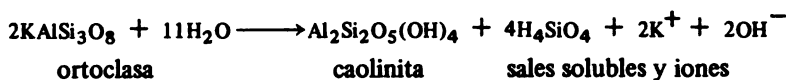
Fig. 239. Cambios de coordinación en el aluminio por meteorización y metamorfismo (Según Jackson¹⁴⁰).

La causa de la alteración de las rocas proviene de un cambio en el ambiente químico. Los minerales formados bajo condiciones metamórficas, magmáticas e hidrotermales o sedimentarias son potencialmente inestables cuando se exponen a la atmósfera, es decir, al ataque por agua, oxígeno, anhídrido carbónico, etc. Espontáneamente tienden a producirse reacciones exotérmicas. El agua penetra a través de fisuras, canales o poros y disuelve los componentes más solubles, y a medida que el proceso se intensifica los residuos se enriquecen progresivamente en componentes menos solubles, en oxígeno y OH^- .

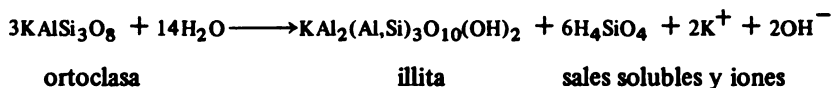
Finalmente, la cristalización de los residuos origina el desarrollo de nuevas fases minerales que se encuentran en condiciones de equilibrio más estable que las precedentes frente a las condiciones ambientales prevaescentes.

Al hablar de equilibrio debe pensarse en un “equilibrio dinámico”, ya que en la naturaleza, mientras no se llegue a un estado de entropía máximo, siempre existirán condiciones de evolución en cualquier sistema físico. El equilibrio lleva implícita la idea de estática y ello realmente no ocurre en ningún sistema pedológico, aún en los ambientes más yermos, desérticos o polares. Keller¹⁵⁸ considera que las mismas rocas están en equilibrio sólo momentáneamente, es decir, en tanto persista el ambiente en el cual se formaron. Si se rompe este equilibrio, la roca se altera, cambia, se transforma. Siempre, aún en materiales muy degradados, como, por ejemplo, los sistemas óxidos de los suelos laterizados, se verifican reacciones en forma lenta. Bajo esta perspectiva, puede decirse que todo el conjunto de los componentes del suelo, frente a una condición ambiental determinada, es metaestable en mayor o menor grado.

Puesto que las reacciones están sujetas a las leyes de los equilibrios químicos, la alteración de los minerales puede sobrepasar este estado de equilibrio sólo si se agregan o se sacan componentes del sistema (Loughnan¹⁷⁷). Así, por ejemplo, la alteración del feldespato potásico ortoclasa a caolinita se produce de acuerdo a la reacción:



en la cual todo el potasio debe eliminarse por solución. Si permaneciese algo de potasio, será illita y no caolinita, el producto residual:



Como se deduce de las ecuaciones anteriores, es obvio que un mineral puede originarse como resultado de un proceso de alteración sólo si los átomos o iones esenciales para la formación de este mineral están presentes en el medio de meteorización o son introducidos y permanecen o se inmovilizan.

En condiciones de alteración pedológica, la inmovilidad de un elemento puede deberse a la baja solubilidad, como es el caso del Al^{3+} , Fe^{3+} y Ti^{4+} o a una ruptura incompleta de la estructura mineral. Esto último, como lo señala Loughnan¹⁷⁷, se aprecia claramente en el caso de las micas, las cuales aunque se encuentren reducidas a partículas muy pequeñas mantienen la estructura polimerizada original de sílice y alúmina junto a cationes K^+ , potencialmente móviles, situados en las interláminas. Loughnan considera que, aún en el caso de un colapso estructural completo, la velocidad de liberación de los constituyentes potencialmente móviles (iones K^+) excede el grado de disolución, de modo que al menos algunos de tales constituyentes pueden incorporarse a las formas cristalinas que se desarrollan a partir de los residuos, y por ello no se pierden.

De la argumentación de Loughnan, señalada anteriormente, se infiere que en la meteorización de los silicatos hay tres procesos simultáneos implicados:

- a. ruptura de la estructura de los minerales parentales, con liberación simultánea de sílice y cationes. La sílice puede liberarse en forma monomérica o persistir polimerizada, manteniendo gran parte de su estructura original;
- b. remoción, en solución, de algunos de los constituyentes liberados;
- c. organización de los residuos, junto a constituyentes atmosféricos como H_2O , O , o CO_2 , para formar nuevos minerales, los cuales están en equilibrio estable o metaestable con el ambiente.

PROCESOS Y AGENTES DE METEORIZACION QUIMICA QUE INTERVIENEN EN LA FORMACION DE LOS MINERALES DE ARCILLA

Los fenómenos de alteración química de las rocas son tan suficientemente complejos que no permiten, salvo excepciones, conocer exactamente la o las reacciones que se producen en el espacio y en el tiempo; debe suponerse que no es uno sino varios procesos concurrentes los que determinan la completa descomposición de un silicato. En todo caso, al menos teóricamente, es posible distinguir cuáles son los agentes comprometidos. Un hecho fundamental es que los procesos químicos actúan siempre en la superficie de los minerales y como la intensidad de la reacción depende directamente de la superficie específica, la eficacia de la alteración química dependerá del grado de fragmentación mecánica previa que tenga el material parental. Es el caso de una ceniza volcánica comparada con una roca coherente, siendo ambas por ejemplo, de composición basáltica: en condiciones de ambiente similar, la ceniza se alterará mucho más aceleradamente que la roca.

El ataque a los minerales primarios puede ser seguido por una redistribución atómica en la red cristalina remanente, lo que conduce a un nuevo mineral más estable (en ese ambiente) que el anterior. La transformación de los minerales puede ser provocada por cambios de presión y temperatura, pero tales transformaciones, por ejemplo metamorfismo térmico, pneumatolítico y otros no se consideran como procesos de meteorización pedogeoquímica.

Los productos originados por los procesos de meteorización primaria pueden reaccionar entre ellos o con otros reactantes, sea "*in situ*" o en otro lugar. El resultado de las acciones de meteorización es que se sintetizan minerales de arcilla.

Como cualquier reacción química, las reacciones de meteorización están influidos por numerosos factores tales como temperatura, pH, potencial redox y sometidas a las leyes de los equilibrios químicos. Visto así el sistema en proceso de alteración* debe incorporar agentes y eliminar productos para no alcanzar estados de equilibrio que podrían detener el proceso. Las constantes de equilibrio y velocidad de reacción dependen esencialmente de la temperatura (principio de Vant Hoff y Le Chatelier); por ejemplo, la constante de disociación del agua ($pK H_2O$) se incrementa fuertemente con el aumento de la temperatura, y aumenta paralelamente su actividad hidrolítica.

(*) Sistema en meteorización: substancia que se altera + agentes de meteorización = reactantes + productos.

Debe destacarse que la meteorización química está controlada esencialmente por la presencia de agua, ya sea como agente, solvente o como medio de transporte. Sin agua sólo muy pocas reacciones de meteorización pueden ocurrir. Piénsese por ejemplo, en las zonas áridas, en las que la meteorización química es mínima por la escasa precipitación.

Agentes de meteorización químicos

Los agentes o procesos de meteorización químicos, entre otros la hidratación, solución, carbonatación, hidrólisis, óxido reducción, etc., son la expresión de los factores de intensidad y capacidad que actúan en la alteración de las rocas. Se considerarán primero los agentes y luego los factores implicados en la meteorización.

a. Hidratación, solución, carbonatación

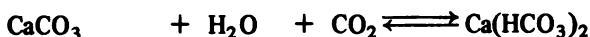
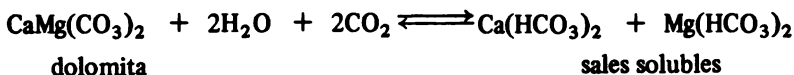
La hidratación como agente aislado, juega un papel menor en la meteorización de los minerales; sin embargo, es muy importante en cuanto a que prepara las acciones de hidrólisis. El carácter fuertemente dipolar del agua permite a estas moléculas disponerse como cubiertas alrededor de los iones del cristal. La constante dieléctrica elevada del agua (80) permite que los iones se suelten, posibilitando las reacciones de disociación hidrolítica.

Profundamente ligada a la hidratación está la solución, consecuencia de la constante dieléctrica del agua. La solución, como factor aislado, no tiene tanta importancia como agente de meteorización, ya que los silicatos que componen las rocas son muy poco solubles en agua. Las sales solubles se encuentran en pequeña cantidad y, aún en regímenes de precipitación moderada, tienden a desaparecer rápidamente. En regiones áridas, donde las sales son abundantes, los fenómenos de solución son muy limitados por la escasa disponibilidad de agua. En muchos casos, el agua asciende a la superficie y se pierde por evaporación acumulando sales en la superficie.

La hidratación y la solución constituyen los principales procesos de meteorización de sales como la halita, la carnalita, la glauberita, yeso, y otros.

La acción disolvente del agua se produce con intensidad en el caso de las rocas calizas y otros carbonatos (Fe^{2+} , Mn , Mg), particularmente cuando el agua lleva disuelta cierta proporción de CO_2 .

La carbonatación, (adición de carbonato o bicarbonato a los minerales) estimula la meteorización de los minerales cálcicos o magnésicos como dolomita y calcita por formación de bicarbonatos solubles, como se ve en las ecuaciones siguientes:



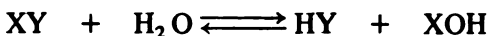
La reacción del CO_2 con el H_2O para formar ácido carbónico es una fuente de ión H^+ . La atmósfera contiene sólo 0.03% de CO_2 en volumen, pero este contenido se eleva casi 10 veces en la atmósfera del suelo. Por ser un ácido débilmente ionizado y bajo la presión parcial normal de la atmósfera, una solución saturada de CO_2 tiene un pH ligeramente inferior a 6.0. Se deduce que el CO_2 no juega un papel significativo en la modificación del pH ambiental. Sin embargo, la solubilidad del CO_2 se incrementa con la temperatura de modo que su acción debe ser más eficaz en los regímenes tropicales.

La solución, en conjunto con la hidratación y la hidrólisis, constituyen las acciones de meteorización más fundamentales. La pérdida de constituyentes conduce a que se produzcan estructuras minerales inestables que tienden a formar en su lugar, nuevas fases cristalinas. Estas tres acciones frecuentemente actúan en forma simultánea.

Si el agua es la causa de la hidrólisis, la alteración química de una roca no sólo requiere que ésta esté en contacto con ella (condición estática) sino que haya una renovación de agua fresca, que aleje los productos solubles de la hidrólisis (condición dinámica). La evidencia geológica confirma el principio implícito en las reacciones hidrolíticas, esto es, que la reacción proseguirá desarrollándose (meteorización continua) en tanto los productos puedan ser eliminados del sistema. El lavaje, en consecuencia, es un complemento indispensable a la hidrólisis.

b. Hidrólisis

El fenómeno químico por el cual una sal reacciona con un solvente se conoce con el nombre de solvólisis. En el caso particular del agua el proceso se llama hidrólisis. Por ejemplo, para un compuesto XY en agua, se tiene:



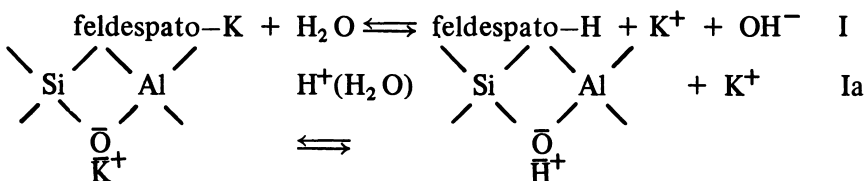
cuya constante de hidrólisis es:

$$K_h = \frac{a_{\text{HY}} \cdot a_{\text{XOH}}}{a_{\text{XY}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{ó} \quad K_h = \frac{a_{\text{HY}} \cdot a_{\text{XOH}}}{a_{\text{XH}}}$$

H^+ del agua son bases cambiadas por Na^+ de la albita. Las capas se disponen en la superficie del feldespato como una red cristalina con elevado grado de orden y, como en las reacciones de hidrólisis, la penetración de protones del agua altera la neutralidad del cristal, el cual trata de mantenerla expulsando iones Na^+ que se encuentran unidos más libremente que los iones H^+ . Esta sustitución iónica determina una expansión del cristal; se incrementa la actividad química y se acelera el eventual colapso. Los productos resultantes de la descomposición son geles o sílice amorfa, de acuerdo a la relación Si/Al que tenga el sistema”.

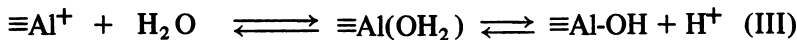
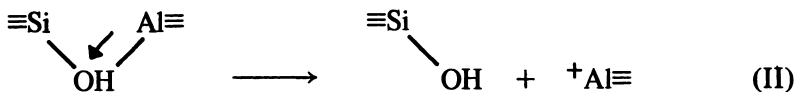
La sustitución de iones alcalinos por H^+ se asemeja a una reacción de cambio iónico, aunque estrictamente no lo sea.

Sticher y Bach²⁸² señalan con ejemplos la secuencia de reacción implicada en la descomposición del feldespato alcalino. Esta se inicia con la pérdida de iones alcalinos desde el mineral, proceso que suele verse como reacción de cambio:



La basicidad que resulta de esta reacción es demostrable en el laboratorio suspendiendo una pequeña cantidad de polvo de feldespato en agua y midiendo el pH de la suspensión antes y después del tratamiento. En los suelos sin embargo, el pH no se incrementa en forma tan marcada debido a su fuerte capacidad tampón. De interés son las experiencias de Correns^{62,65} y Correns y Engelhardt⁶¹ en meteorización de los feldespatos.

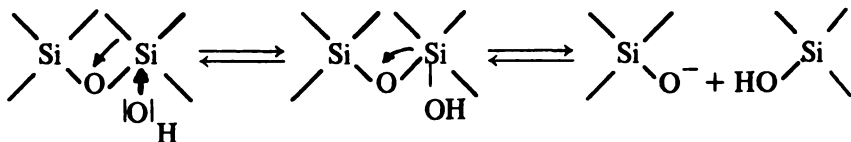
Sticher y Bach²⁸² consideran que la coordinación del protón al oxígeno del Si-O-Al, (Ia), es seguido por la ruptura de la unión Al-O con formación de un grupo silanol y un ión inestable de $\equiv\text{Al}^+$ (II), el cual reacciona de inmediato con agua (III):



Sticher y Bach²⁸² conciben un mecanismo similar para la ruptura de la unión Si-O-Si por catálisis ácida, de la cual se origina un grupo

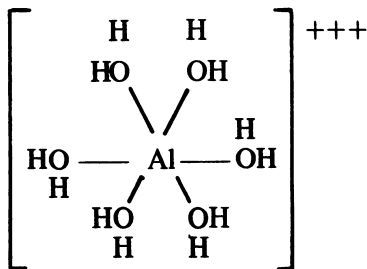
silanol y un ión $\equiv\text{Si}^+$ inestable que al reaccionar con agua forma otro grupo silanol. Sin embargo, el equilibrio de esta reacción no favorece tal ruptura. Debido a que los pares célibes del oxígeno se encuentran parcialmente unidos al Si (uniones $d\pi$ y $p\pi$) su disponibilidad para la coordinación del protón es pequeña. Por eso el cuarzo y la sílice, en general, no se disuelven normalmente bajo pH 7.0.

La ruptura de las uniones siloxano se produce, según estos autores, por la coordinación de un ión OH^- al átomo de silicio y la ruptura posterior de esta unión (hidrólisis catálisis-base):

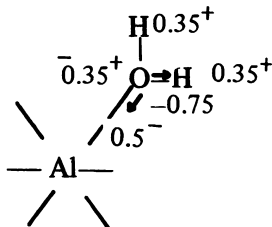


De acuerdo a esta ecuación, el número de coordinación del silicio se incrementa en el estado intermedio. Weyl³³¹ sugirió que el silicio puede exhibir un número de coordinación mayor que cuatro respecto al OH^- ya que el grupo OH^- tiene mucha similitud con el ión F^- , el cual forma complejos $[\text{SiF}_6]^{2-}$ muy estables. Es evidente que la formación de tales compuestos requiere el uso de orbitales d del silicio. Sin embargo, puesto que nunca podrían utilizarse más que dos de tales orbitales el carácter de unión doble de la unión siloxano disminuye. Para aumentar la estabilidad el ión hidroxilo se elimina o el siloxano se rompe.

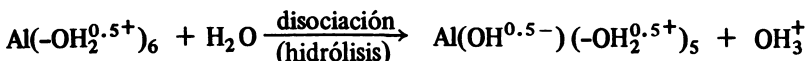
Las reacciones de hidrólisis en los sistemas pedogequímicos están fuertemente unidas al aluminio liberado por meteorización. En los sistemas acuosos, más que el ión hidrógeno o protón actúa el ión hidronio, H_3O^+ , diversamente substituido y probablemente hidratado. El hidronio no substituido es demasiado reactivo para permanecer más que algunas pocas horas en la solución de suelo a actividades mayores que 10^{-4} moles por litro, o pH 4 (Jackson¹³⁹). El ión hidronio se acumula en suelos ácidos principalmente en forma de ión hidronio substituido, aluminohidronio. El átomo de Al se encuentra hexacoordinado con oxígenos, mediante seis enlaces fuertes \pm de carácter fuertemente covalente. En el aluminohexahidronio monomérico, $\text{Al}(\text{OH}_2^{0.5+})_6$ cada átomo de hidrógeno se une al oxígeno mediante $0.75 \pm$ de enlace lo cual deja un cuarto de carga positiva de exceso, $-\text{H}^{0.25+}$, en lugar de $-\text{H}^{0.33+}$ en el ión hidronio no substituido, OH_3^+ . La estructura del aluminohexahidronio es:



La siguiente es la contribución de carga del oxígeno al aluminio y a los hidrógenos en el ión aluminohexahidronio.

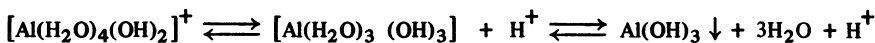
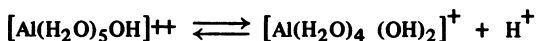
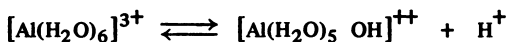


La constante de disociación K_1 de la forma cloruro de este catión ácido (aluminohexahidronio) en la ecuación,



es 1.05×10^{-5} , lo cual indica un ácido de fuerza tan grande como el ácido acético, $K_1 = 1.8 \times 10^{-5}$, siendo nueve veces mayor que la K_1 del agua (Jackson¹³⁹).

Las reacciones de hidrólisis que experimenta el ión complejo aluminohexahidronio, en función de la elevación del pH, es decir, adición de OH^- a la solución, puede representarse por las ecuaciones siguientes:



Durante el proceso de hidrólisis, los iones de aluminio hidratado pierden protones, hecho que origina la formación de una serie de

hidróxidos complejos. Bajo pH 4, el aluminio se presenta como ión Al^{3+} , coordinado a seis moléculas de agua en disposición octaédrica. Entre pH 4 y 5 se disocian protones de las moléculas de agua para neutralizar los OH^- añadidos: el aluminio se hidroxila. Sobre pasado el pH 5, las unidades hidroxiladas constituyen el complejo neutro que, deshidratado, precipita como hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita). Este hidróxido es estable hasta alrededor de pH 9, superado el cual se rompe originando el ión tetrahidroxilado $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ aluminato.

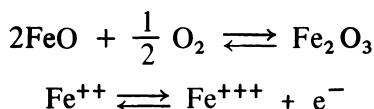
c. Oxidación reducción

La mayoría de los silicatos contiene cationes cuyo estado de oxidación puede variar, por ejemplo, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, etc. Al cambiar el potencial redox ambiental, los cationes pueden experimentar fenómenos de oxidación o reducción. Para mantener la neutralidad electrostática de la estructura cristalina, algún ión debe salir o entrar en la red. Tal transformación determina que la red se haga inestable y por eso, más susceptible a las otras reacciones de meteorización, particularmente la hidrólisis, y se transforma finalmente en otra especie mineral.

En el suelo, el potencial redox Eh es la medida de la capacidad del sistema para producir una reacción de oxidación o reducción. Se mide en voltios. Se determina principalmente por el oxígeno y el CO_2 disueltos en agua y también por la materia orgánica del suelo. Por eso es dependiente de la presión parcial del oxígeno gaseoso, del CO_2 y el pH de la solución de suelo. El agua a pH 7 y sometida a la atmósfera ordinaria, tiene un potencial redox de 0.81 voltios. Tal potencial es suficiente para oxidar, por ejemplo, el Fe^{2+} a Fe^{3+} .

La movilidad de los iones en un sistema en meteorización está influida por el potencial redox. Por ejemplo, el hidróxido férrico precipita a pH 3 y en condiciones de meteorización normal, se mantiene estable en ese ambiente. El hidróxido ferroso requiere un pH más alto para la precipitación. Si se tienen condiciones de reducción adecuadas y el pH está en el lado ácido, parte considerable del hierro puede ser movilizado y eliminado por lavaje, en forma soluble, fuera del medio de meteorización. En condiciones de oxidación, el hierro permanece en forma no soluble.

No es absolutamente indispensable el concurso del oxígeno para oxidar algunos compuestos reducidos, como es el caso del Fe^{2+} . El fenómeno de oxidación-reducción debe verse sólo en términos de migración de electrones: oxidación es la tendencia a eliminar electrones y reducción la tendencia a aceptarlos. Ambos procesos son simultáneos y si una substancia se oxida otra debe reducirse:



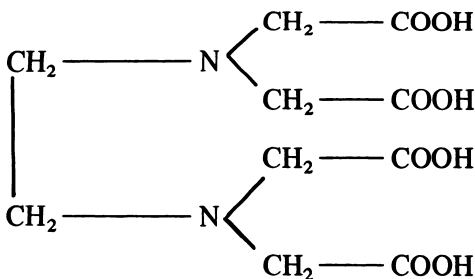
De acuerdo a esta reacción el sistema adquiere un electrón de más, que debe ser aceptado por un átomo que posea una carga positiva, esto es, déficit de un electrón.

Aparte del Fe y el Cr, en el suelo hay otros elementos susceptibles de experimentar reacciones de cambio de valencia, tales como Mn, Ti, Cu, N, S y P.

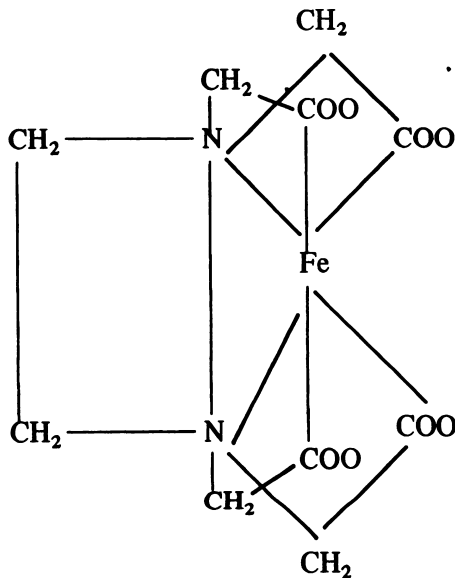
d. Quelatación

Quelatación es la reacción de equilibrio entre un ión metálico polivalente y un agente complejante, generalmente orgánico, que se caracteriza por la formación de una o más uniones entre el metal y las moléculas complejantes, con la formación, finalmente, de una estructura cíclica que engloba el ión metálico. Este ión metálico se mantiene aprisionado por grupos terminales orgánicos, iguales o distintos, a modo de pinzas, por fuerzas de valencia, suponiéndose que el metal es aceptador de electrones cedidos por átomos (dadores) de los grupos o funciones que forman la tenaza. La donación se expresa por una flecha que parte del donante y concluye en el aceptor. Esta disposición estructural previene que el ión metálico pueda combinarse con otras sustancias en solución; queda aislado.

Un agente quelante muy poderoso es el ácido etilendiaminotetracético o EDTA, el cual tiene la siguiente estructura:



Este ácido tiene 6 dadores de electrones: 4 oxígenos de los grupos COOH y 2 N. Una molécula de EDTA es suficiente para el que el Fe se sitúe en el centro de un octaédro cuyos ápices estarán ocupados por 2 N y 4 O, como se ve en la estructura siguiente:



La mayoría de los iones metálicos polivalentes reaccionan con el EDTA mediante reemplazo de H^+ , formando un complejo estable de estructura cíclica. El Ca^{2+} de la calcita es captado por la sal sódica del EDTA sin que ocurra efervescencia, llegando el pH de la reacción a 10-11, permaneciendo el ión carbonato en solución en el sistema (Keller¹⁵⁸). Aunque la solubilidad del EDTA en agua es baja, se incrementa considerablemente al complejarse con iones metálicos.

La importancia de la quelatación como mecanismo de meteorización bioquímica fue precisado por Schatz^{249, 251} y Schatz et al²⁵⁰. Se comprobó que los ácidos húmicos y fúlvicos presentan en su periferia radicales $-COOH$ y $-OH$ que son formadores de quelatos. Experimentos recientes de alteración experimental órgano-química *in vitro* sobre feldespatos, corroboraron la susceptibilidad de estos minerales a la quelatación. (Huang y Keller¹³⁰; Huang y Kiang¹³¹).

Wright y Schnitzer³³⁹ demostraron la eficiencia de los agentes quelantes en la aceleración de las reacciones de meteorización. Por lavaje de un material calcáreo, muy pobre en materia orgánica, con soluciones de EDTA, obtuvieron un perfil que se semejaba a los suelos podsólicos, con un horizonte blanqueado A2. Los autores indicaban que "al comienzo se produjo la descomposición de los carbonatos. El Ca^{2+} y el Mg^{2+} liberados se movilizaron a través del perfil en forma probablemente iónica o quelada. La disminución del pH y la concentración de los metales alcalinotérreos en la solución de la parte superior de la columna de suelo, determinó que mayores cantidades de Fe y Al fuesen complejadas y transportadas hacia abajo. En

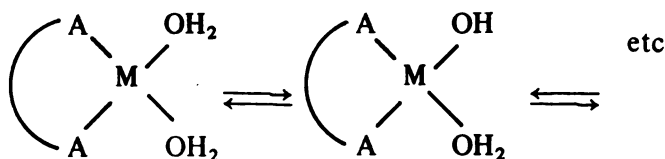
profundidad, la elevación del pH y la mayor concentración de elementos alcalinotérreos, produjeron una competencia creciente por los iones OH^- , la que provocó una separación de parte del Fe y del Al, que precipitaron como óxidos hidratados”.

Aomine¹⁴ atribuye a la materia orgánica un papel esencial para explicar la formación de la costra férrica (“fierrillo”) en los suelos llamados “Nadis”, que son hydrandeps, sometidos a inundación periódica, característicos de la zona sur de Chile. Parece ser que la movilización y depósito del hierro, manganeso y aluminio en los horizontes profundos del suelo constituye un proceso de podsolización. En invierno, la capa superior del suelo se reduce, tanto por efectos de la inundación como por la abundancia de materia orgánica. El hierro y manganeso reducidos se depositan y oxidan en la capa inferior según el valor de su potencial de oxidación, primero el Fe y luego el Mn, ya que la capa inferior se mantiene en estado de oxidación durante casi todo el año debido a la pequeña cantidad de materia orgánica fácilmente degradable. Los ácidos orgánicos acumulados en los primeros horizontes determinan esta podsolización.

En los ambientes de meteorización natural existen cantidades variables de materia orgánica que representan productos de secreción radicular y acumulación de restos de plantas. Algunos de estos componentes son capaces de complejar iones metálicos en forma similar como lo hace el EDTA. Sin duda, el humus mismo es una fuente proveedora de agentes quelantes. Se cree que la materia orgánica juega un papel importante en la meteorización de los silicatos, sea por remoción directa de los iones metálicos desde el mineral, iniciando así la ruptura, o estimulando la movilización efectiva de algunos cationes normalmente inmóviles o poco móviles.

Las investigaciones llevadas a cabo por varios autores (Schatz et al.²⁵⁰ DeKock⁷⁵, Parfenova y Yarilova²²⁰ etc.) demostraron fehacientemente las propiedades fuertemente quelantes de algunos componentes orgánicos del suelo. Schatz²⁵¹ pudo demostrar la eficacia quelante de los extractos de líquenes, uno de los primeros colonizadores de las rocas. Este autor efectuó mediciones sobre la eficiencia de los agentes quelantes en la movilización de diversos elementos de algunos minerales, especialmente biotita y olivino.

La flora microbiana del suelo así como las raíces de las plantas vivientes son capaces de producir substancias quelantes (Schatz y Schatz²⁵²). Según Sticher y Bach²⁸² los quelatos que finalmente se forman en los suelos son quelatos de ligandos mixtos, esto es, varios ligandos diferentes se unen al mismo ión metálico. Sin embargo, debido a que el agua se encuentra casi siempre presente, consideran que es probable que la mayoría de los quelatos sean complejos aquo- o hidrox- de acuerdo al ión metálico y al pH prevalente:



Se demostró que agentes quelantes altamente eficaces son los ácidos hidroximonocarboxílicos (lácticos), dicarboxílico (malónico), dihidroxicarboxílico (tátrico), y otros ácidos como el cítrico, urónicos, pirúvicos, salicílicos y el aldehído salicílico. Se vio también que los derivados del dihidroxibenceno son muy activos en la descomposición de los minerales ya que estos compuestos forman quelatos estables no sólo con cationes polivalentes como Al, Fe, Ti, y otros, sino con el propio Si. El pirocatecol, por ejemplo, es capaz de descomponer no sólo los silicatos sino aún el mismo cuarzo (Weiss et al^{3 2 9}). Salicilatos y numerosos agentes quelantes naturales, en forma de ácidos libres, o sus sales alcalinas, fueron probados en su eficacia para extraer hierro de minerales como epidota, goetita, hematita magnetita, augita, biotita y algunas rocas como granodiorita (Schalscha et al^{2 4 8}).

Efecto de la acidez sobre la meteorización

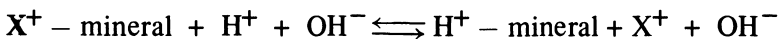
El ión H^+ desempeña un papel fundamental en la meteorización de las rocas, iniciando la alteración de los minerales por reemplazo de los cationes estructurales superficiales. Este hecho fue experimentalmente demostrado por Deubré^{7 4}, en 1879. El ión H^+ tiene fuerte influencia sobre la solución de suelo y puede determinar la precipitación de algunos iones liberados por la meteorización. El tamaño del ión H^+ (#O) y su elevado potencial iónico (Z/r) es la causa de la facilidad de penetración en la red cristalina y su capacidad para reemplazar otros cationes. El incremento en la concentración del ión H^+ disminuye la solubilidad de la alúmina y la sílice.

En el curso de la meteorización de los silicatos primarios, el pH ambiental varía. Desde luego, la única fuente de cationes alcalinos la constituye el material parental. Al comienzo del proceso de meteorización de las rocas, bajo condiciones de lavaje moderadas, el pH tiende a ser alcalino. A medida que el lavaje se incrementa, hay mayor tendencia a que se eliminen cationes alcalinos y el pH ambiental se haga neutro y diferente al que existe en la superficie del mineral. Si la velocidad de eliminación de los cationes supera la velocidad de liberación desde el mineral, el sistema adquiere pH ácido. Tal situación puede modificarse sensiblemente si el medio de meteorización constituye un sistema cerrado o abierto.

El pH ambiental es un resultado de la acción de varios factores concomitantes, entre los cuales están la hidratación, hidrólisis y la

capacidad de reemplazamiento de cationes por H en el mineral. Su acción dependerá de factores como la composición y la estructura del material parental, la velocidad de eliminación de bases por lavaje, la naturaleza de los productos residuales y la capacidad de estos para intercambiar bases. En tal sentido, el pH no puede ser considerado una variable independiente.

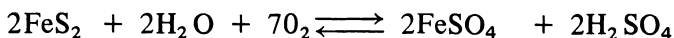
Esquemáticamente, la acción del ión H^+ puede ser formulada como:



Si la hidrólisis es la fuente de H^+ más importante en los procesos de meteorización, existen otras fuentes de producción de H^+ , cuya importancia es variable y circunstancial.

Una de ellas, como se señaló anteriormente, proviene de la reacción del CO_2 y el H_2O , con formación de H_2CO_3 , ácido inestable que se disocia en H^+ y el anión bicarbonato HCO_3^- . La producción de H^+ por este mecanismo es evidente, pero su efecto sobre el pH no es muy marcado.

Otra fuente de acidez la constituye, por ejemplo, la oxidación de las piritas y marcasitas en presencia de agua, minerales particularmente abundantes en terrenos volcánicos ricos en azufre:



La acción de este mecanismo es, sin duda, local y restringida.

Se comprobó que en las inmediaciones de las raíces de las plantas el pH ambiental es ácido y, en ciertos casos, muy ácido (pH 4.0-2.0) (Williams y Coleman³³⁷). Se estima que el H^+ radicular, dispuesto en forma de una doble capa difusa, es cambiado por los cationes metálicos de los minerales o del suelo, cationes que a su vez son incorporados a las plantas. En este caso, la producción de H^+ debe estar restringida a las posibilidades de asimilación de cationes que tenga la planta y se trata de una acción limitada. Es probable que el H^+ provenga de productos segregados por las raíces.

Es posible que el H^+ actúe a través de arcillas ácidas, las cuales son en última instancia las que atacan los minerales. En efecto, las arcillas y la materia orgánica adsorben iones H^+ en su superficie de forma tal que se comportan como ácidos, los cuales son capaces de atacar la superficie de los silicatos. Los experimentos de Graham¹¹⁵, al mezclar separadamente algunos minerales de silicato en partículas del tamaño del limo con bentonita-H, agar-H, ácidos húmicos y ácido acético, demostraron que, con el tiempo, se produce una elevación del pH del sistema. Este efecto se debe a la liberación de cationes alcalinos y alcalinotérreos de los silicatos y su reemplazo por H^+ . En

un sistema cerrado, el efecto de esa acción es débil; si el sistema es abierto, con pérdida irreversible de las bases, el proceso es más acelerado e intenso.

El pH de las soluciones de meteorización afecta la solubilidad de los minerales de silicatos y el grado de movilidad que estos pueden tener. La acidez o alcalinidad determina también si algunos productos pueden precipitar o no. El pH de las aguas de percolación varía generalmente entre 4 y 9 y en este ámbito los hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos son solubles, en cambio, el hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y los óxidos Al_2O_3 y TiO_2 permanecen insolubles y no pueden ser movilizadas (Loughnan¹⁷⁷). Los componentes cuya movilidad está influida por el pH ambiental son aquellos dependientes del pH, como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

En algunos casos extremos, con abundancia de materia orgánica en forma de humus Moor y buenas condiciones de drenaje, como en los podsoles, a pH inferiores a 4.0 la alúmina puede tornarse móvil y migrar a los horizontes profundos. En estos suelos el hierro migra principalmente como un complejo quelado.

La importancia de la concentración de iones hidrógeno en geoquímica fue señalada por Atkins¹⁵. Este autor resumió también un cuadro de los pH de agua naturales de variadas fuentes de procedencia (ver Cuadro 98).

CUADRO No. 98. Valor del pH de aguas naturales (según Atkins¹⁵).

Fuente de agua	pH
Lago del cráter, en Java (tiene H_2SO_4)	1.5
Turbera	4 - 4.5
Lluvia recogida en el campo	5.9
Río Moorland	6.4
Manantiales de las regiones calizas	6.0 - 6.6
Lago y río no calizas	6.5 - 7.0
Lago y río calizas	8.0 - 8.4
Estanques con vegetación (fotosíntesis activa)	9.6
Mar superficial	8.1 - 8.4
Mar de los charcos (fotosíntesis activa)	8.6
Mar a 1000 m de profundidad, mar Negro (tiene H_2S)	7.26
Suelo salino, Sudán (contiene Na_2CO_3)	10.0

El pH de precipitación de algunos hidróxidos de importancia pedológica puede verse en la Cuadro 99. Sin embargo, debe recordarse que no sólo el pH determina la precipitación de algunos elementos. Para el aluminio, la precipitación como $\text{Al}(\text{OH})_3$ se inicia a pH 5 y se

completa a pH 6.0. Para el hierro férrico, la solubilidad sólo ocurre a pH muy ácidos, inferiores a 3, en cambio para el hierro ferroso, como hidróxido, la precipitación no es completa ni en las soluciones neutras (Rankama y Sahama²³⁹); en condiciones reductoras las aguas naturales pueden transportar compuestos ferrosos. Estos últimos autores consideran que la separación del hierro y el aluminio durante el ciclo exógeno se debe a la gran diferencia de pH de precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La solubilidad de la sílice depende del pH, temperatura, tamaño de partículas, pulimiento de la superficie de los gránulos, etc. La influencia del pH se manifiesta marcadamente a partir de pH 8 a 9. La solubilidad disminuye según aumenta el orden estructural y la densidad de agrupamiento de los tetraedros. Ello significa que la solubilidad aumentará en los minerales silíceos según el orden: cuarzo, cristobalita, tridimita, sílice opalina, sílice amorfa.

CUADRO No. 99. Valores de pH para la iniciación de la precipitación de los hidróxidos de algunos elementos (según Atkins¹⁵, con algunas modificaciones).

ión	pH	ión	pH	ión	pH
Fe^{3+}	2.0–3.0	Cr^{2+}	5.5	Ca^{2+}	11
Zn^{4+}	3.0	Cu^{2+}	5.4		
Al^{3+}	4.1–5.0	Mn^{2+}	8.0– 8.8		
Fe^{2+}	5.1–5.5	Mg^{2+}	10.0–10.5		

El pH afecta sensiblemente los productos mineralógicos que se producen durante el curso de la meteorización. Experimentos efectuados por Stevens y Carron²⁸¹ en una amplia serie de minerales que contenían cationes alcalinos y alcalinotérreos demostraron que, para la solubilidad, el valor del pH en los límites de la superficie entre minerales y agua tiene frecuentemente mayor importancia que aquel de la solución de meteorización. Este pH dependiente del mineral se llama pH de abrasión, y sus valores se muestran en el Cuadro 100. Por ejemplo, el cuarzo pulverizado en agua se hidroliza a un pH entre 6 a 7, levemente ácido a neutro, en cambio los feldespatos se hidrolizan a pH entre 8 y 9, los piroxenos a pH 8 a 11 y los anfíboles y feldespatoides a un valor de pH 10 a 11. Keller¹⁵⁸ considera de extrema importancia estos ámbitos en los valores de pH por su efecto en las solubilidades relativas del Al_2O_3 y SiO_2 , los cuales son también productos de la reacción de hidrólisis.

CUADRO No. 100. pH de abrasión de algunos minerales (según Stevens y Carron²⁸¹).

Nombre del mineral	pH de abrasión en agua
Anfiboles	
actinolita	11
hornablenda	10
Carbonatos	
Calcita	8
dolomita	9 , 10
siderita	5 , 6 , 7
Minerales de arcilla y óxidos de Al	
caolinita	5 , 6 , 7
montmorilonita	6 , 7
boehmita	6 , 7
diaspora	6 , 7
gibbsita	6 , 7
Feldespatos	
Albita	9 , 10
oligoclasa	9
labradorita	8 , 9
anortita	8
ortoclasa	8
microclina	8 , 9
Feldespatoides	
nefelina	10 , 11
leucita	10
Micas	
biotita	8 , 9
muscovita	7 , 8
Olivino	10 , 11
Piroxenos	
egirina	9
augita	10
diópsido	10 , 11
hipersteno	8
Cuarzo	6 , 7

En la Fig. 240 puede verse el comportamiento del Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 frente al pH. La solubilidad de la sílice disminuye al aumentar la acidez, mientras que el Al_2O_3 tiene un mínimo alrededor de la neutralidad. El Fe^{3+} no se encuentra en solución verdadera en las condiciones de acidez que prevalecen durante la meteorización química del suelo. Por lo tanto, el SiO_2 precipita cuando la concentración de la solución aumenta, como sucede por evaporación o cuando el grado de acidez de la solución se incrementa (Correns⁶⁴). Esta es la razón por la cual en muchos suelos se encuentran geles de SiO_2 . A pH 8 la solubilidad del Al_2O_3 es muy reducida, pero la solubilidad del SiO_2 se reduce solamente a un cuarto de la que tiene a pH 10. Keller¹⁵⁸ estima que a pH 8, el Al_2O_3 hidratado precipitará, probablemente como gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) o como diaspora o boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), minerales bauxíticos, mientras que gran parte o todo el SiO_2 permanece en solución y puede ser eliminado del medio.

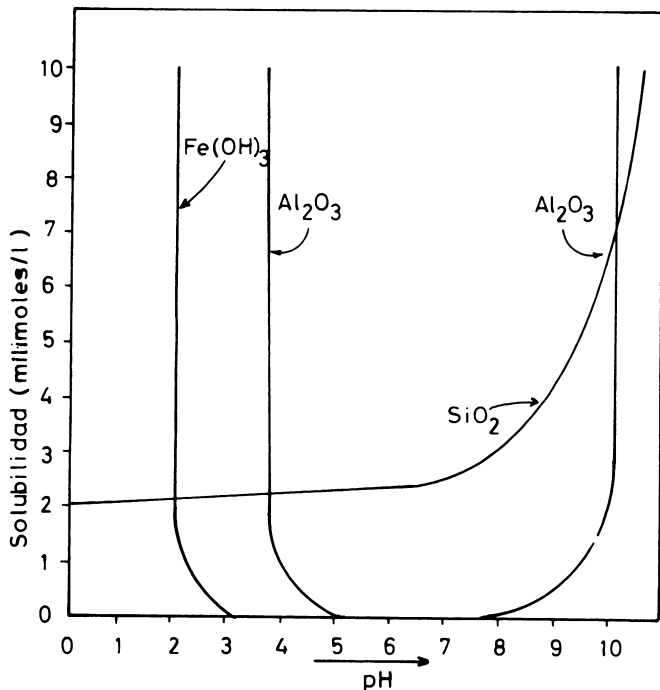


Fig. 240. Solubilidad del gel SiO_2 , hidróxido de aluminio e hidróxido de hierro en función del pH. (Según Correns⁶⁴ y Krauskopi¹⁶⁸).

INFLUENCIA DE LA FIJACION SOBRE LA MOVILIDAD DE LOS CATIONES COMUNES

Con relación a los demás cationes del suelo, el potasio actúa en forma diferente ya que tiende a ser fijado, como se manifiesta en numerosas reacciones de meteorización. Si se compara el contenido de sodio y potasio en las rocas endógenas, se ve que éste es casi equivalente: 3% K_2O y 4% Na_2O . En cambio la concentración en el agua del mar del potasio es sólo 1/10 de la del sodio. Se considera que la causa de esta diferencia se debe a que el potasio liberado desde las rocas primarias por meteorización es fijado por los productos secundarios, particularmente arcillas. Testimonio de ello es la amplia difusión de las illitas en sedimentos y suelos, considerándose que los minerales de redes expansibles (montmorilonitas, vermiculitas, cloritas expansibles) son responsables del fenómeno.

Puesto que la fijación del ión K^+ depende de la densidad de carga del mineral las illitas o cloritas degradadas, que perdieron total o parcialmente sus cationes de entrecapas, y que poseen una elevada densidad de carga, tienen una especial aptitud para fijar iones K^+ (Barshad²¹). La montmorilonita, en cambio, que tiene una densidad de carga relativamente baja, es mucho menos eficiente para retener iones K^+ . Puesto que el fenómeno es coulombico, debe existir una dependencia entre la fuerza con que el catión es retenido en la superficie y la localización del déficit de carga. Sin embargo (Barshad²¹), la ubicación de la carga, sea en hojas tetraédricas u octaédricas, no tiene demasiada importancia.

Sobre este mecanismo se sugirieron varios puntos de vista Wear y White³²⁷; Bassett²³; McKenzie¹⁹⁷, Reichenbach²⁴¹ los cuales ponen de manifiesto que el mismo no está perfectamente dilucidado. El hecho es que en cualquier caso los cationes pueden ser fijados por las arcillas, particularmente el ión potasio lo que en consecuencia retarda la pérdida de cationes del medio de meteorización. En el caso de la fijación del potasio, ésta no se restringe sólo a los minerales de capas expansibles; se comprobó que en los Andosoles el alofán puede retener una cantidad elevada de potasio (Aomine, Com. Pers.) pero el mecanismo de fijación no se conoce con precisión.

PAPEL DEL LAVAJE EN LA METEORIZACION QUIMICA. EXPERIENCIAS DE PEDRO

Uno de los factores individuales más importantes en la alteración estructural y degradación del material parental y en la génesis de los minerales secundarios es la cantidad, composición y velocidad del agua que circula a través del medio de meteorización. Un flujo continuo de agua meteórica tiende a eliminar constituyentes solubles de los minerales por hidratación, hidrólisis y solubilización, permitiendo

que las reacciones de meteorización sean totales. Los constituyentes solubles descienden por gravedad en el perfil, desde el frente de meteorización, y finalmente, por drenaje subsuperficial alcanzan los ríos, lagos u océanos (Loughman¹⁷⁷). Al estudiar la importancia del lavaje en la meteorización de las rocas como en la formación del suelo, Jenny¹⁴⁶ sostiene que "el agua de percolación es el agente más activo que actúa en el desarrollo del perfil del suelo. Mientras más agua pase a través del solum, las sustancias se disuelven, translocan, precipitan y floculan y el suelo no ha llegado aún a un estado de residuo".

Todos los minerales parentales, aún aquellos tan estables como el cuarzo y sus formas, pueden destruirse existiendo suficiente precipitación, tiempo y adecuadas condiciones de permeabilidad pues todos los minerales tienen algún grado de solubilidad. Loughnan y Baylis¹⁷⁵ dan un buen ejemplo en el caso de las bauxitas de Waipae, en Queensland, Australia. Una arenisca caolinítica constituida aproximadamente por 90% de cuarzo y 10% de caolinita fue intensamente lavada bajo un régimen de monzón tropical por largos períodos de tiempo. De ello se originó un depósito residual de bauxita, con una pequeña cantidad de caolinita y un 5% de minerales lateríticos. El cuarzo remanente muestra señales de ataque químico y está recubierto por minerales bauxíticos y lateríticos, los cuales lo preservaron de su destrucción total.

Desde hace algunas décadas se diseñaron experimentos de laboratorio para simular *in vitro* diversas condiciones de meteorización particularmente el lavaje, destacando aquellos de Correns, entre 1935 a 1940^{61,62} y los de Pedro^{228,229,230,231}, Pedro y Lubin²³² y Bondam⁴⁰.

Los trabajos de Correns se llevan a cabo usando cristales finamente molidos, $< 1\mu$ en la mayoría de los casos. Estos fragmentos fueron sometidos a la acción del agua, bajo diferentes pH, circulando de modo continuo y colectando en un ultrafiltro los productos coloidales. En ciertos casos, los cationes que pasaban a la solución fueron eliminados por electrodialisis. Los experimentos de Correns tendían a demostrar que el ataque a las rocas cristalinas se produce esencialmente por procesos de disolución iónica.

Los trabajos de Pedro^{228,229,230} pusieron en evidencia la eficiencia del lavaje con agua destilada, bajo diversas condiciones de pH, en ambientes simulados acelerados de trópico húmedo. Estos experimentos de pedología experimental, tienden a evaluar la evolución cristaloquímica bajo las condiciones habituales de la superficie terrestre. Intentan precisar la dinámica general de los procesos fundamentales de la pedogénesis.

Pedro utiliza un extractor Soxhlet que reproduce, en pequeña escala, el ciclo del agua en la naturaleza (ver Fig. 241). Los fragmentos de roca que se estudiaron se disponen en el cilindro extractor, en un

cartucho de celulosa, y se someten a un lavaje continuo. La evolución geoquímica y mineralógica del material parental será dependiente de las características físico químicas de la solución así como de las características hidrodinámicas y térmicas del ciclo experimental (Pedro²³⁰). Tal dispositivo permite separar dos fases geoquímicas, como en todo proceso pedogenético:

- a. una fase residual que contiene los elementos que se mantienen *in situ* después de la destrucción de los minerales primarios, para recombinarse en estructuras de neogénesis, estables bajo las condiciones de alteración;
- b. la fase lavada que comprende, por el contrario, todos los elementos susceptibles de ser llevados a solución con las aguas de drenaje.

En uno de sus experimentos, Pedro colocó fragmentos de rocas ígneas de 10 a 20 g de peso en un Soxhlet ligeramente modificado, de modo que el agua tenía un ciclo de 3 litros diarios (equivalentes a 1000 mm de lluvia), manteniendo el destilador en ebullición. La temperatura real del agua de percolación era de 65°C. Mediante un sifón de retorno, se creaban dos ambientes en el tubo: una "zona atmosférica", que drena el agua desde el refrigerador, y una zona de "napa de agua fluctuante", periódicamente saturada. El experimento tuvo una duración de dos años y varios tipos de rocas fueron examinados.

Los resultados más interesantes se obtuvieron en las rocas volcánicas basalto y traquiandesita. Ambas rocas produjeron en la "zona atmosférica" una costra de color ocre compuesta por boehmita, stilnosiderita (limonita) y hematita, mientras que en la "zona freática" (napa de agua fluctuante) se formó una película de gibbsita sobre los fragmentos de roca y una película de gibbsita-goethita en la pared interna del tubo. El material lixiviado de las rocas, colectado en el balón de acumulación, mostró predominio de sílice junto a elementos alcalino y alcalinotérreos además de un poco de alúmina. El pH final de la solución fue de 9 a 10. Sin embargo, debido al hecho de que el material coloidal no fue filtrado, es posible que algo de él se arrastrara hasta el balón de acumulación. La meteorización del granito no mostró los grandes efectos visuales de las rocas volcánicas pero el análisis reveló que elevadas cantidades de sílice, álcalis y elementos alcalinotérreos fueron extraídos. Una costra ferruginosa se dispuso en torno a la biotita, además de otra, hidratada, amorfa a los rayos X.

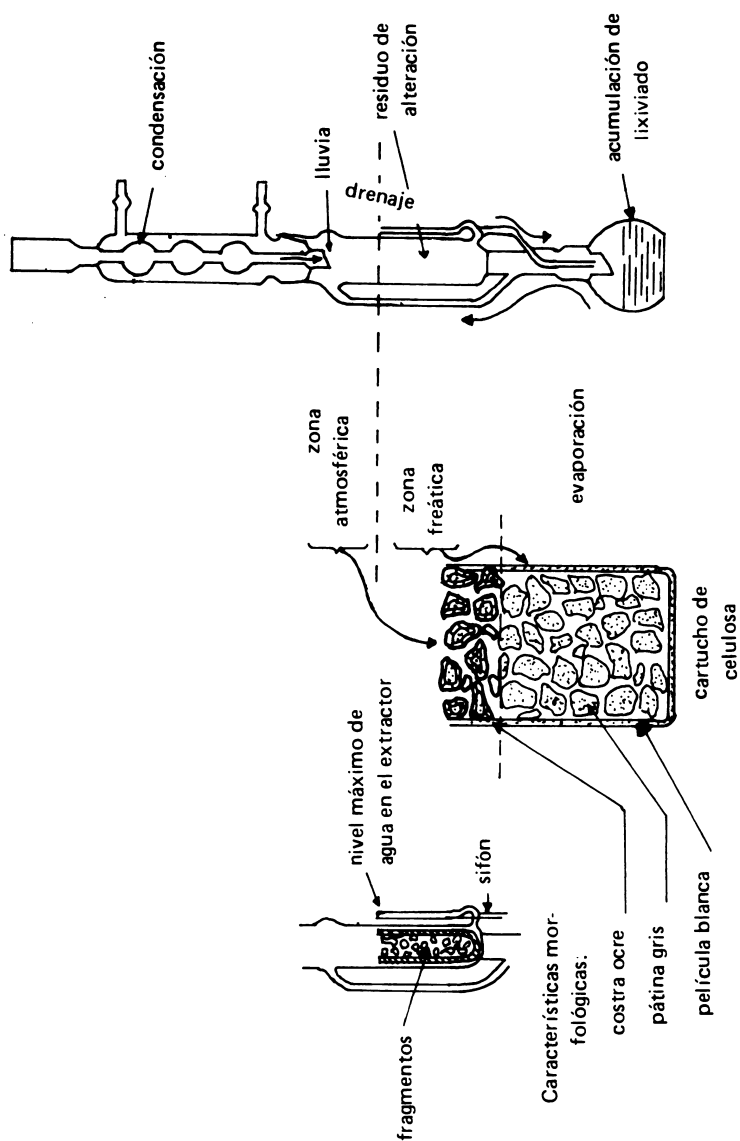


Fig. 241. Dispositivo experimental usado por Pedro en estudios simulados de meteorización acelerada en diversos tipos de roca. En esta figura se muestra la acción sobre las rocas volcánicas basalto y traquiandesita (Según Pedro²²⁸ y Pedro y Lubin²³²).

Bajo condiciones de pH 5-6 y actuando sobre un basalto, en las paredes del balón se precipitó gibbsita. La movilización del aluminio contradice las reglas comunes de la química coloidal, según las cuales la alúmina no es soluble entre los pH 4 y 8. La alúmina se desplaza y precipita sobre las paredes del vidrio seguida por un fenómeno de quimisorción en el que el vidrio se comporta como una superficie negativa sobre la cual precipitan coloides positivos.

Del conjunto de experiencias de Pedro se destaca la acción fundamental que tiene el lavaje en la meteorización pedogeoquímica, con sus características de intensa desilicatación y acumulación casi total de aluminio, individualizado *in situ* bajo forma de hidróxidos libres cristalinos (gibbsita, boehmita).

Algunos conceptos de Pedro sobre la dinámica del aluminio y el silicio y las categorías de filitización serán tratados posteriormente.

INFLUENCIA DEL POTENCIAL IÓNICO EN LA METEORIZACION QUIMICA DE LAS ROCAS

Goldschmidt^{109,110} sugirió que el comportamiento de los diversos iones en las reacciones de meteorización puede ser directamente referido al potencial iónico, $\Phi = Z/r$. La presencia conjunta de dos iones en una solución produce una disminución en la capacidad de adsorción de cada uno de ellos, y la capacidad de adsorción aumenta de acuerdo a la carga iónica. A mayor radio, mayor poder coagulante y mayor capacidad adsorbente. La capacidad de adsorción varía además con la polarizabilidad, con el poder polarizante y la polaridad.

Goldschmidt^{109,110} demostró que el potencial iónico puede explicar razonablemente los fenómenos relacionados con la distribución de elementos entre los sedimentos y el agua del mar. El elemento con menor potencial iónico se adsorbe, mientras que aquel con potencial mayor tiende a permanecer en solución. En la Fig. 242 puede verse los potenciales iónicos de diferentes elementos. De acuerdo a estos valores, el potasio deberá ser adsorbido con preferencia al sodio, como de hecho ocurre en la naturaleza. También, para los cationes alcalinotérreos, se observa que el orden, en potencial iónico creciente, es $\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$, un hecho que concuerda con la concentración que estos iones presentan en las arcillas (exceptuando el ión Be^{2+}).

Sin embargo, los fenómenos de adsorción de iones en las arcillas son bastante más complejos para ser determinados únicamente por el potencial iónico. Si es un índice útil, no puede olvidarse que factores como el pH, el Eh ambiental, la quelatación, estructura y composición del material parental, pueden ejercer una fuerte influencia respecto al régimen de pérdida o retención de un ión determinado.

Basándose en el potencial iónico, Goldschmidt^{109,110} divide los elementos en tres grupos: el grupo I incluye los cationes con potencial iónico pequeño (< 3). Estos elementos tienden a permanecer en solución iónica aún con valores de pH elevados. Los cationes del grupo II tienen un potencial iónico mayor que el grupo I, se hidrolizan y precipitan con facilidad en forma de hidróxidos como sucede con el Be, Al, Ti, Zr y otros. El grupo III incluye los iones de potencial mayor que 12. Ordinariamente constituyen aniones con el oxígeno y tienden a permanecer en solución iónica. Es el caso de los elementos N, C, S, P, lo que en el agua de mar forman los aniones complejos NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} (Rankama y Sahama²³⁹). En la Fig. 242 puede verse el gráfico de Goldschmidt sobre la clasificación geoquímica de los elementos con base en el potencial iónico.

El concepto de potencial iónico explica el comportamiento de los elementos en la meteorización, señalando cuáles serán eliminados y cuáles concentrados en este proceso.

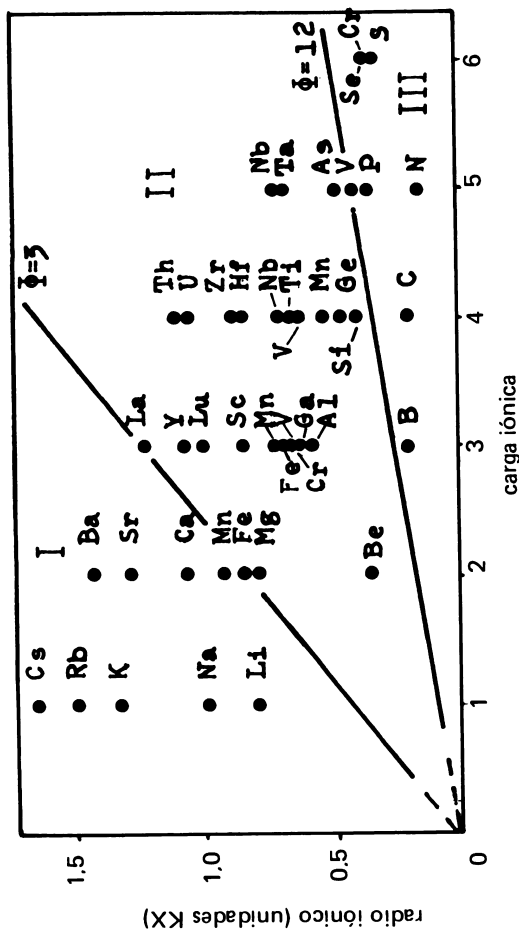


Fig. 242. Clasificación geoquímica de algunos elementos basada en el potencial iónico $\Theta = Z/r$. En las abscisas, la carga iónica, en las ordenadas, el radio iónico en unidades kX (según diagramas de distribución de Goldschmidt^{1,09, 1,10} y revisiones de Wickman^{3,25}).

FACTORES QUE INFLUYEN LA METEORIZACION QUIMICA DE LAS ROCAS

Como se explicó anteriormente, los fenómenos de alteración química dependen de factores, de intensidad y capacidad. Los últimos son intrínsecos al mineral y se refieren directamente a la naturaleza de los constituyentes, esto es, su composición, estructura, textura, superficie específica y otros. Los factores intensidad son extrínsecos y dinámicos e incluyen factores ambientales como el clima y sus componentes, el drenaje, la vegetación y el tiempo. Se verá estos factores con cierta detención.

a. Factores de capacidad (o intrínsecos)

1) **Influencia del material parental.** La influencia del material parental se manifiesta especialmente durante los primeros estados de meteorización del suelo. A medida que éste se desarrolla y la meteorización de los minerales progresa, otros factores se hacen más importantes.

Jackson^{1 3 8} considera que existen tres caminos principales por los cuales el material parental influye directa y profundamente la mineralogía de las arcillas:

- a) proporciona los minerales litológicos que los suelos aluviales jóvenes y los suelos poco meteorizados (litosoles, regosoles) heredan de las rocas. Los suelos viejos heredan también los minerales más resistentes los que se acumulan como un residuo más o menos estable a medida que los minerales más susceptibles son eliminados por meteorización química.
- b) La naturaleza química del conjunto de minerales que constituye una roca determina la provisión de micas, las cuales se cambian a vermiculita, clorita y beidellita, y de cationes divalentes y otros cationes que influyen la dirección y extensión de la meteorización química de los minerales.
- c) La permeabilidad del material parental, controlada por su textura, porosidad y estado de subdivisión, influye fuertemente el grado de lavaje y la acumulación consecuente de productos minerales de meteorización específicos.

El material parental no es un factor de formación simple sino complejo, ya que cualidades como la estructura, composición, porosidad y textura pueden ejercer, cada uno, influencias determinadas sobre otros procesos o agentes de meteorización. Cualquiera que sea el origen de la roca, ígnea, metamórfica o sedimentaria, lo importante es cómo esas cualidades son afectadas.

La influencia del material parental puede evaluarse sólo por comparación bajo constancia o equivalencia de los demás factores de formación, circunstancia que se presenta con dificultad.

Algunos estudios efectuados sobre rocas ácidas (granito) y básicas (basalto), en condiciones similares de clima, demostraron que mientras en los primeros hay tendencia al predominio de minerales 1:1 (caolinita, haloisita), las rocas básicas tienden a originar minerales 2:1 (montmorilonita). Son ilustrativos los estudios de Hosking et al¹²⁹ sobre suelos derivados de granito y basalto en Australia. Allí la meteorización del granito bajo diferentes climas originó podsoles, suelos gris podzólicos, suelos amarillos y rojos, cuyos minerales de arcilla son predominantemente caolinita y haloisita. Sobre basalto, la naturaleza de los minerales secundarios es dependiente de las condiciones de humedad. Con exceso de humedad, buen drenaje y ausencia de una estación seca, se formaron kanditas, mientras que con humedad moderada y una estación seca, durante la cual prácticamente no existe lavaje, se originan esmectitas.

Los estudios de formación de arcillas a partir de rocas cristalinas en Escocia efectuados por Mitchell²⁰³ confirmaron que en los suelos derivados de granito predominaba la illita y caolinita, mientras que en aquellos provenientes de basalto, se encontraba montmorilonita mezclada con vermiculita e illita. En suelos derivados de andesita las arcillas eran predominantemente illita, pero incluían también caolinita, montmorilonita y vermiculita.

Barshad^{20,21} cita algunos ejemplos sobre la influencia del material parental sobre la cantidad de arcilla formada. Comparando algunos latosoles derivados de rocas básicas, intermediarias y ácidas (basalto, dolerita y granito) de Africa del Sur, comprobó que la formación de arcilla era más intensa en suelos derivados de rocas básicas (basalto) que en los suelos provenientes de rocas ácidas (granito), e intermediarias (dolerita). La formación de arcilla era también más activa en materiales de textura fina (basalto) que en los de textura gruesa (dolerita), pese a la similaridad de composición química y mineralógica. El contraste entre la dolerita y el granito indica el efecto combinado de la mineralogía y la composición, ya que ambos tienen textura similar, pero la dolerita es más básica que el granito. El ejemplo de Africa del Sur fue corroborado por Barshad en suelos de Estados Unidos (Piedmont Plateau) derivados de mica esquisto, granito y norita.

Barshad^{20,21} también evaluó el efecto de la composición química de las rocas respecto a la cantidad de arcilla formada. En el caso de algunos suelos de arcillas negras (Black Clay soils) subtropicales de Africa del Sur, derivados de noritas y piroxenitas, comprobó que el contenido de arcilla aumenta a medida que el contenido de Al_2O_3 se incrementa y disminuye el de MgO.

La meteorización de las cenizas volcánicas bajo condiciones de buen drenaje y humedad, confirma también las deducciones de Barshad. Pese a las diferencias de mineralogía, de composición y de clima, los minerales secundarios que de ellas se derivan, particularmente en las primeras etapas, tienden a ser iguales aunque la cantidad de arcilla formada es diferente. Una ceniza basáltica o andesítica, bajo equivalencia de los demás factores formadores del suelo, produce mayor cantidad de arcilla que una ceniza riolítica. En el mismo sentido, una ceniza de grano grueso producirá menor cantidad de arcilla que una de grano fino. Ejemplos de esta naturaleza son conocidos entre los suelos derivados de cenizas volcánicas.

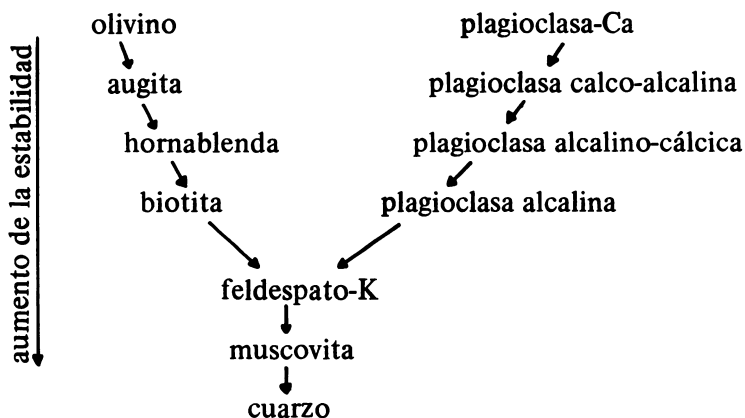
2) Influencia de la estructura cristalina; series de estabilidad de los silicatos. Frente a la meteorización, los minerales exhiben diferencias debidas especialmente a su estructura y composición. La influencia de la estructura se aprecia en el hecho de que algunos minerales que contienen cationes altamente móviles como constituyentes esenciales, tales como el feldespato sódico y potásico y la muscovita, pueden tener una fuerte resistencia a la meteorización química.

La estabilidad se refiere a la resistencia a la alteración química que tiene un mineral determinado. Un mineral es estable en tanto persistan las condiciones ambientales en las que fue creado. Al cambiar estas condiciones (temperatura, presión, humedad y otros) los minerales se hacen susceptibles. Es el caso de una roca formada en el interior de la tierra, en cuyo ambiente era estable: si por denudación o sollevamiento afluye a la superficie, al someterse a esas nuevas condiciones se vuelve inestable, se descompone, disuelve o transforma.

El orden de estabilidad frente a la meteorización fue deducido por evidencias tales como la existencia o frecuencia relativa de los minerales en las rocas o sedimentos de edad decreciente (Pettijohn^{234,235}), o determinando la estabilidad de los minerales sometidos a ambientes de alteración diferentes o bajo condiciones de meteorización experimental (Pedro^{228,229,230}, Correns^{62,67}) y también por su persistencia específica en los suelos (Jackson^{135,140}).

En general, todas las investigaciones se encaminaron a determinar el papel que juega la estructura cristalina en el proceso de ruptura de la red del silicato y al establecimiento de las secuencias de estabilidad para los diversos minerales.

A través de numerosos análisis de perfiles de meteorización, Goldich¹⁰⁸ ordenó los minerales que constituyen las rocas en una serie de estabilidad mineral. Mediante estudios muy elaborados sobre granito, diabasa y anfibolita, estableció que la secuencia de meteorización de los minerales más comunes de las rocas sigue el orden:



Este orden coincide con la serie de reacción de Bowen⁴², propuesto en 1922, referido al orden de cristalización de los minerales a partir de una masa de silicatos fundida y basada en la polimerización creciente de grupos SiO_4 , desde uno en el caso del olivino forsterita (nesosilicatos) hasta cuatro, en el caso del cuarzo (tectosilicatos).

La serie de Goldich "no se trata de una serie de reacción, esto es, el olivino no se meteoriza a augita ni ésta a hornablenda, sino que en rocas que contengan olivino y piroxenos, la velocidad de alteración del olivino puede exceder la del piroxeno y ésta a su vez la de la hornablenda" (Pettijohn²³⁵).

En la parte izquierda de la serie de Goldich, la estabilidad se incrementa desde arriba hacia abajo en forma paralela al grado de polimerización de los tetraedros: tetraedros independientes (olivino) → cadenas simples (piroxenos) → cadenas dobles (anfíboles) → filosilicatos (biotita) → estructuras tridimensionales (cuarzo, feldespatos). En la parte derecha de la serie, la estabilidad se incrementa con la disminución del número de tetraedros de aluminio. Ambas ramas aumentan su estabilidad paralelamente a la disminución de la basicidad de los minerales; efectivamente, la relación bases/tetraedros de sílice crece de abajo hacia arriba.

Keller¹⁵⁷ calculó las energías de enlace para los óxidos comunes (Cuadro 101) usando valores aproximados de la energía de formación de las uniones catión-oxígeno en los minerales de silicatos y vidrios. Se basó en los cálculos de Huggins y Sun^{132,133} referentes a la energía de formación de los óxidos a partir de iones oxígeno y cationes gaseosos. Las energías de formación son aditivas para aquellas substancias en las cuales los oxígenos y los cationes son casi vecinos, categoría en la cual pueden incluirse los silicatos y los óxidos minerales. Considerando constante el número de oxígenos (24 oxígenos) en cada estructura, Keller¹⁵⁷ calculó las energías de formación de los minerales de silicatos sumando las energías correspondientes a los

iones individuales oxígeno (óxidos) que constituyen el mineral (Cuadro 102), las cuales se incrementan con la complejidad estructural (Cuadro 103). Existe, en consecuencia, una relación entre la resistencia a la meteorización o estabilidad y la energía de formación de los minerales de silicato.

CUADRO No. 101. Constantes de energía molal para diversos iones en óxidos simples y complejos (según Keller^{1 57}).

Ión, M	eM en Kg cal*
Ca ²⁺	839
Mg ²⁺	912
Fe ²⁺	919
Na ⁺	322
K ⁺	299
H ⁺ (en OH)	515
Ti ⁴⁺	2.882
Al ³⁺ (en aluminatos)	1.878
(en Al-silicatos)	1.793
Si ⁴⁺ en MSiO ₄	3.142
en MSi ₂ O ₇	3.137
en MSiO ₃	3.131
en MSi ₄ O ₁₁	3.127
en MSi ₂ O ₅	3.123
en SiO ₂	3.110

(*) eM = energía molal en kilo calorías.

Keller^{1 57} ilustra con un ejemplo cómo se computa la energía molal de formación de la forsterita Mg₂SiO₄:

2 x 912 kg.cal (Mg ²⁺)	1.824
1 x 3.142 kg.cal (Si ⁴⁺ en SiO ₄)	<u>3.142</u>
Energía de unión, 1 mol Mg ₂ SiO ₄	4.966 kg cal

La estabilidad, dentro de un grupo estructural determinado, disminuye con el grado de sustitución isomórfica del silicio por aluminio. El cuarzo (sustitución cero) es más estable que la ortoclasa y ésta que la nefelina.

La estabilidad también disminuye con el aumento de la electronegatividad de los iones metálicos por incremento del efecto inductivo dador de electrones (Sticher y Bach^{2 82}). El hipersteno es más estable que la wollastonita.

CUADRO No. 102. Minerales comunes y sus energías de unión aditivas (según Keller¹⁵⁷).

Mineral	Energía aditiva del mineral	Energía de unión ajustada a 24 oxígenos
Akermanita	$\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	30.391
albita	$\text{NaSi}_2\text{AlO}_6$	11.445
almandita	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	34.335
analcima	$\text{NaSi}_2\text{AlO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	31.878
anortita	$\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$	32.400
augita	$\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_2\text{Si}_7\text{AlO}_{24}$	31.935
biotita	$\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$	30.728
dickita	$\text{Al}_4(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$	30.475
diópsido	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	32.165
enstatita	MgSiO_3	32.052
epidota	$\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Fe}_1)(\text{OH})\text{Si}_3\text{O}_{12}$	32.344
forsterita	Mg_2SiO_4	30.020
gehlenita	$\text{Ca}_2\text{AlSi}_2\text{AlO}_7$	29.796
hornblenda	$\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5(\text{OH})_2\text{Si}_7\text{AlO}_{22}$	26.890
idocrasa	$\text{Ca}_{10}(\text{MgFe})(\text{OH})_2\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_2$	31.883
muscovita	$\text{K}_2\text{Al}_4(\text{OH})_4\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}$	30.360
nefelina	NaSiAlO_4	32.494
ortoclasa	KSi_3AlO_8	31.860
pirrofiita	$\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	34.266
cuarzo	SiO_2	32.558
silimanita	Al_2SiO_5	37.320
espinela	MgAl_2O_4	32.957
estaurrolita	$\text{HF}_2\text{Al}_9\text{O}_8\text{Si}_4\text{O}_{16}$	28.008
talco	$\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	31.823
topacio	$\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_2\text{SiO}_4$	32.516
tremolita	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$	31.712
		32.284

Keller¹⁵⁷ considera que dentro de los silicatos y los aluminosilicatos, la unión que contribuye mayormente a la energía del enlace y, por ello, al ámbito de valores, es la unión de alta energía Si-O. Un pronunciado incremento en la energía de unión se produce de acuerdo a la serie nesosilicato < sorosilicato < inosilicato < filosilicato < tectosilicatos, como se aprecia en el Cuadro 103.

CUADRO No. 103. Secuencia de energía desde los nesosilicatos a los tectosilicatos sobre base de 24 oxígenos (según Keller¹⁵⁷)

Tipo	Factor	Energía de unión ajustada a 24 oxígenos	
Nesosilicatos	6.SiO ₄	18.852 kg cal más aquella de 12	enlaces M ⁺⁺
Sorosilicatos	$\frac{24}{7} \cdot 2 \text{ Si}_2\text{O}_7$	21.511 kg cal más aquella de 10	$\frac{2}{7}$ enlaces M ⁺⁺
Inosilicatos	8.SiO ₃	25.048 kg cal más aquella de 8	enlaces M ⁺⁺
Inosilicatos	$\frac{24}{11} \cdot 4\text{Si}_4\text{O}_{11}$	27.290 kg cal más aquella de 7 (comúnmente)	enlaces M ⁺⁺ y 2H ⁺
Filosilicatos	$\frac{24}{5} \cdot 2\text{Si}_2\text{O}_5$	29.981 kg cal más aquella de 6 (comúnmente)	enlaces M ⁺⁺ y 4H ⁺
Tectosilicatos	12 SiO ₂	37.320 kg cal más aquella de 0	enlaces M ⁺⁺

Las energías de enlace para la unión Si-O, referida a 24 oxígenos, es casi 8.500 kg cal mayor para el SiO₂ que para el SiO₄⁴⁻ y Keller estima que es muy grande para los minerales de silicato, debido a que los cationes reemplazarán las valencias negativas del SiO₄ e incrementarán las energías de enlace para todos los grupos diferentes del SiO₂.

Barshad²¹ considera que la estabilidad de los aluminosilicatos está muy relacionada al tamaño del ión que llena el espacio dejado por el apilamiento de los oxígenos en la red cristalina. Por ejemplo, en el tetraedro de silicio, los átomos de Si, con un radio de 0.39Å, distorsionan tan ligeramente el tetraedro que la estructura permanece estable. Pero si el átomo de Si es sustituido por un átomo de Al, con un radio de 0.57Å, los átomos de oxígeno se separan considerablemente, de modo que el tetraedro se hace inestable. La disposición octaédrica de los oxígenos deja un espacio que mide alrededor de 0.55Å de radio, comparable al radio del átomo de Al; el octaedro de Al tiene, consecuentemente, una estructura estable.

Las redes octaédricas que constituyen las micas y demás minerales de capas están formadas por octaedros cuyos oxígenos e hidroxilos dejan un espacio de alrededor de 0.70Å. Barshad²¹ considera que la estructura de tales octaedros será estable siempre que el espacio sea llenado por un catión de radio semejante, como Mg, de radio 0.78Å o Fe³⁺, con radio 0.67Å. Como el tamaño del ión Al³⁺ es demasiado

pequeño (0.57\AA) y el Fe^{2+} demasiado grande (0.83\AA), la presencia de estos iones en el octaedro lo hace menos estable.

Los límites de estabilidad están determinados por la razón entre el radio de los cationes y aniones y, de acuerdo a los principios de Pauling, la estructura de un cristal será estable cuando cada ión se encuentre rodeado sólo por iones de signo opuesto. La razón de los radios determina el índice de coordinación (lineal = $0.155-0.000$; vértices de un triángulo equilátero = $0.225-0.155$; vértices de un tetraedro regular = $0.414-0.225$; vértices de un octaedro regular = $0.732-0.414$ y vértices de un cubo = $1.000-0.732$). Los valores para otros números de coordinación, como 5.7 ó 9 pueden ser deducidos pero no se incluyen, ya que tales poliedros de coordinación no pueden extenderse en distribuciones tridimensionales infinitas.

Sobolev²⁷⁹ señala, en un esquema, la influencia de la polarización en la estabilidad de algunas estructuras (Fig. 243). El límite más bajo de estabilidad corresponde a un catión de radio tal que permite que los aniones que le rodean estén en contacto (Fig. 212 b,e). Más estables son las estructuras donde los aniones están ligeramente desplazados (Fig. 243 a,d). Si el radio del catión es más pequeño que el límite de estabilidad más bajo, la estructura se hace inestable para ese número de coordinación. En la Fig. 243 c,f se observa cómo un catión de radio muy pequeño puede moverse libremente dentro del espacio dejado por los aniones. Cuando este catión se aproxima a los dos aniones de la base, uno de los aniones superiores tiende a ser repelido, mientras que el otro tenderá a aproximarse al catión (Fig. 243 g). Este mecanismo estimula un cambio en el número de coordinación y un reagrupamiento de los iones en la estructura (Fig. 243 h).

Barshad²¹ estudió el efecto que tiene la densidad de empaquetadura de los átomos de oxígeno alrededor de cationes que no forman parte del tetraedro y encontró que mientras más pequeño sea el volumen ocupado por los átomos de oxígeno, mayor será la estabilidad del mineral.

La microclina y ortoclase tienen mucha semejanza, con los mismos enlaces para los tetraedros en su estructura tridimensional y el mismo número de átomos de Al^{IV} , pero la diferencia radica en la densidad de empaquetadura ya que en la microclina triclinica, que es la forma más estable, los oxígenos ocupan un volumen menor que en la ortoclase monoclinica.

Al comparar por ejemplo, el olivino y el zircón, dentro de los nesosilicatos, la influencia del empaquetamiento se hace más ostensible. Se trata de estructuras consistentes en tetraedros independientes SiO_4^- enlazados por cationes. Según Barshad²¹, en el olivino, que es inestable, el volumen de la celda unitaria es de 291\AA^3 , mientras que en el zircón, que es muy estable, tiene la celda un volumen de sólo 231\AA^3 . Esta relación también se cumple en los filosilicatos.

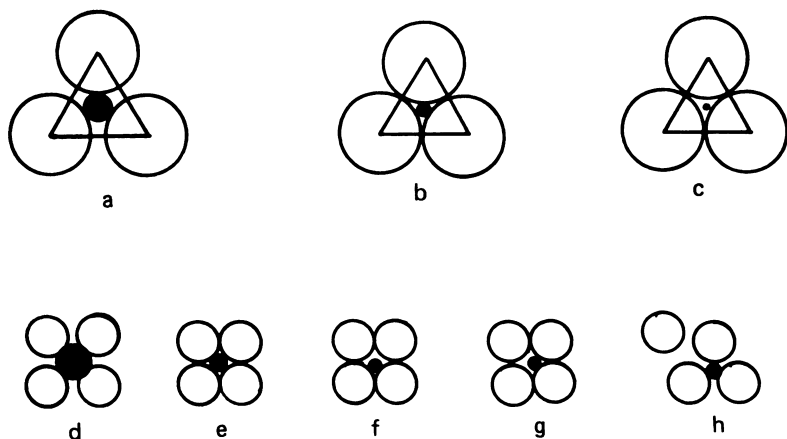


Fig. 243. En este esquema se observa el grado de estabilidad de algunas estructuras, afectado por efectos de la polarización iónica. (Según Sobolev²⁷⁹).

En la biotita, que es poco estable, el volumen de la celda es de 489\AA^3 , mientras que en la moscovita, más estable, el volumen llega a 459\AA^3 . Estos dos últimos minerales tienen los tetraedros de sílice unidos en la misma forma y constan del mismo número de tetraedros de aluminio (reemplazo isomórfico); sin embargo, la inestabilidad de la biotita debe ser adscrita parcialmente a la presencia de Fe^{2+} en la red cristalina.

La estructura del mineral juega un papel importante con referencia a la acción de solubilización del agua sobre los cationes, como fue puesto de manifiesto por Loughnan et al¹⁷⁶. El olivino, por ejemplo, consiste en tetraedros independientes amarrados por cationes Mg y Fe^{2+} . Estos cationes son solubilizados desde los bordes y superficies

de fractura de las partículas, rompiéndose los puentes de enlace catiónicos y liberándose los tetraedros de SiO_4 . El ataque se hace continuo y la persistencia del olivino es efímera. Otros minerales, como los feldespatos, que contienen también cationes alcalinos altamente móviles, son mucho más resistentes, debido a que la red estructural de los tetraedros impide que los cationes puedan liberarse. Para ello, las cadenas continuas de tetraedros deben romperse.

Las diferencias de resistencia a la alteración de los silicatos no terminó de aclararse y los argumentos que la relacionan a la densidad de empaquetamiento o el grado de polimerización de los tetraedros de sílice dejan ver contradicciones serias, particularmente en los nesosilicatos. Comparando la susceptibilidad a la alteración del olivino, el zircón, la andalusita y el granate, Marshall¹⁸³ sugería que la resistencia del zircón se debe parcialmente a la baja relación atómica $\text{Zr}:\text{Si} = 1:1$, pero especialmente que el zirconio no es ni fuertemente ácido ni básico. La mayor resistencia del granate la explica aduciendo que el Al^{3+} o el Fe^{3+} octaédricos reaccionan mucho menos efectivamente que el Mg^{2+} o el Fe^{2+} del olivino, los cuales comprenden 2/5 de los cationes metálicos. Dentro de los tectosilicatos existen también diferencias de resistencia que son difíciles de explicar, como sucede, por ejemplo, entre la albita y la anortita.

Otros autores, como Gruner¹²¹ y Fairbairn⁸⁸, sugirieron series de estabilidad para los minerales de silicato utilizando argumentos de composición y estructura. La secuencia de Gruner utiliza la escala de electronegatividad de Pauling para los cationes presentes en los minerales, cuyo valor, multiplicado por un factor experimental (factor de enlace), da un índice, llamado "índice de energía del mineral". Estos índices de energía coinciden razonablemente con la serie de estabilidad de Goldich, pero incluyen contradicciones ya que varios filosilicatos (montmorilonita, vermiculita) figuran como más estables que el zircón. La secuencia de Fairbairn ordena los minerales de acuerdo a la compactación de los minerales y establece una relación entre ésta con la resistencia relativa. El índice de compactación lo define como la relación entre el volumen de los iones en la celda unitaria y el volumen de esta celda. Existen discrepancias con referencia a la secuencia de Goldich.

Jackson et al¹³⁵ determinaron los minerales residuales en la fracción del tamaño de la arcilla y los ordenaron en una secuencia de meteorización, tanto en suelos como en sedimentos. El hecho de que una especie mineral sea usualmente dominante en la fracción arcilla del suelo como una resultante del proceso de meteorización la convierte en consecuencia, característica y representativa de ese estado.

Bajo condiciones de drenaje abierto se produce la pérdida o reemplazo hidrolítico de cationes mono o divalentes y sílice a partir de los minerales primarios según la ecuación:

mineral primario + agua, iones \longleftrightarrow mineral secundario + agua, iones

La secuencia de meteorización o "índice" de meteorización que expresa el desarrollo sistemático de la ecuación anterior, se presenta en el Cuadro 104.

El concepto central del índice de meteorización de los minerales puede ser establecido así: "una columna de lixiviación, tal como es el perfil del suelo, en un ambiente de buena oxidación y sometida a lavaje, los minerales tienen una susceptibilidad diferencial a la descomposición, transformación y desaparecimiento. La operación del proceso se efectúa como una función de la superficie específica o tamaño de partícula". Como ocurre en las reacciones geoquímicas, las reacciones de meteorización química también son reversibles.

En la secuencia de meteorización propuesta (Cuadro 104) Jackson et al.¹³⁵ consideran que la presencia de ciertos minerales puede ser usada como indicadoras de la intensidad de la meteorización a la que estuvo sometido un suelo determinado, y de ahí que la idea sea la de una facie mineral. Se determinaron 13 estados de alteración ordenándose los minerales de acuerdo a su resistencia creciente. Los minerales indicadores son yeso, calcita, hornablenda, biotita, albita, cuarzo, mica dioctaédrica 1 Md, vermiculita, montmorilonita y clorita dioctaédrica pedogénica, alofán y caolinita, gibbsita, hematita, anatasa. Existen algunas modificaciones a la propuesta original de esta secuencia. (Jackson¹⁴²), por ejemplo, se sitúa a la clorita pedogénica o aluminica con un índice 9, similar a la montmorilonita; se rebaja el índice del alofán de 11 a 10 considerando su carácter precursor en la formación de haloisita y caolinita o, bajo débiles concentraciones de sílice, a gibbsita.

Esta secuencia resulta muy útil ya que permite conocer cuál es el estado de alteración que tiene un suelo o sedimento. No es indicativa, sin embargo, en señalar cómo los minerales secundarios se relacionan con los minerales primarios de los cuales provienen. Jackson¹⁴² puntualiza que; "a un coloide mineral puede en ciertos casos ser material parental de productos coloidales sucesivos a medida que la meteorización progresa, b) las reacciones de meteorización son reversibles, y c) el contenido mineral total de la fracción del tamaño de la arcilla debe ser considerado en la secuencia sin enfatizar las antiguas distinciones de que sean secundarias o residuos (no meteorizados) primarios".

Fieldes y Swindale⁹⁰ sugirieron algunas modificaciones a la secuencia original de Jackson et al.¹³⁵. Sus conclusiones están resumidas en el Cuadro 105, en la cual pueden seguirse las trayectorias de meteorización a partir del material parental hasta la formación de los minerales de arcilla.

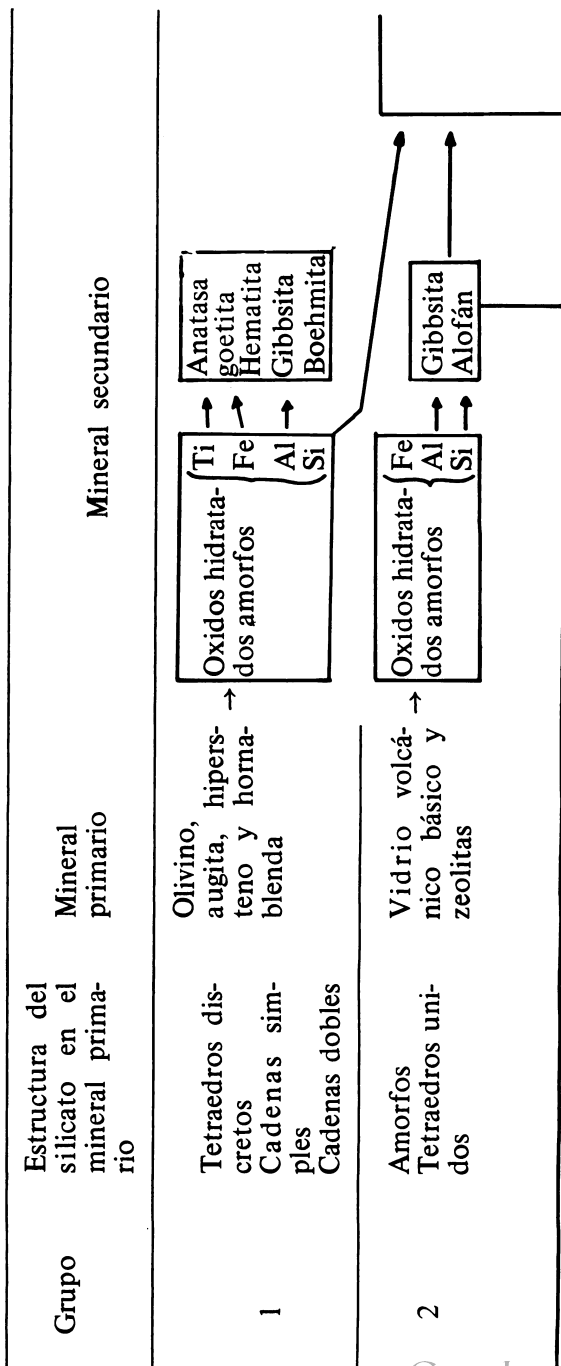
CUADRO No. 104. Índices de meteorización de minerales con tamaño de arcilla en suelos y depósitos sedimentarios. (Según Jackson¹⁴²).

Índice de meteorización y símbolo	Ejemplo de ocurrencia de minerales de tamaño de arcilla	
	Minerales del tamaño de arcilla	en suelos en depósitos sedimentarios
1 Gyp	Yeso (también halita, sulfato-Na, etc.)	Pantanos salinos drenados
2 Cit	Calcita (también dolomita, aragonita, apatita)	Calizas
3 Horn	Hornblenda (también olivino, piroxenos, por ejemplo dióxido, anortita, analcima, etc.)	Derivados de 'till' glacial y loess Harina de rocas glaciares y periglaciares
4 Biot	Biotita (también glauconita, clorita máfica, antigorita, nontronita, etc.)	De loess periglacial Glauconita
5 Alb	Albita (también plagioclasa, microclina, vidrio volcánico, etc.)	De depósitos periglaciales Basalto lixiviado
6 Qtz	Cuarzo (también cristobalita, tridimita, etc.)	De 'till' y loess Sedimentos pelágicos*
7 Mi-d	Micas diocta. 1Md, (también muscovita y zonas de 10Å de sericitas, etc.)	De 'till' y loess derivados de esquistos micáceos Sedimentos arcillosos profundamente enterrados
8 Verm	Vermiculita (también zonas de 14Å colapsables interestratificadas)	Meteorizado de esquisto o granito meteorizado lixiviado

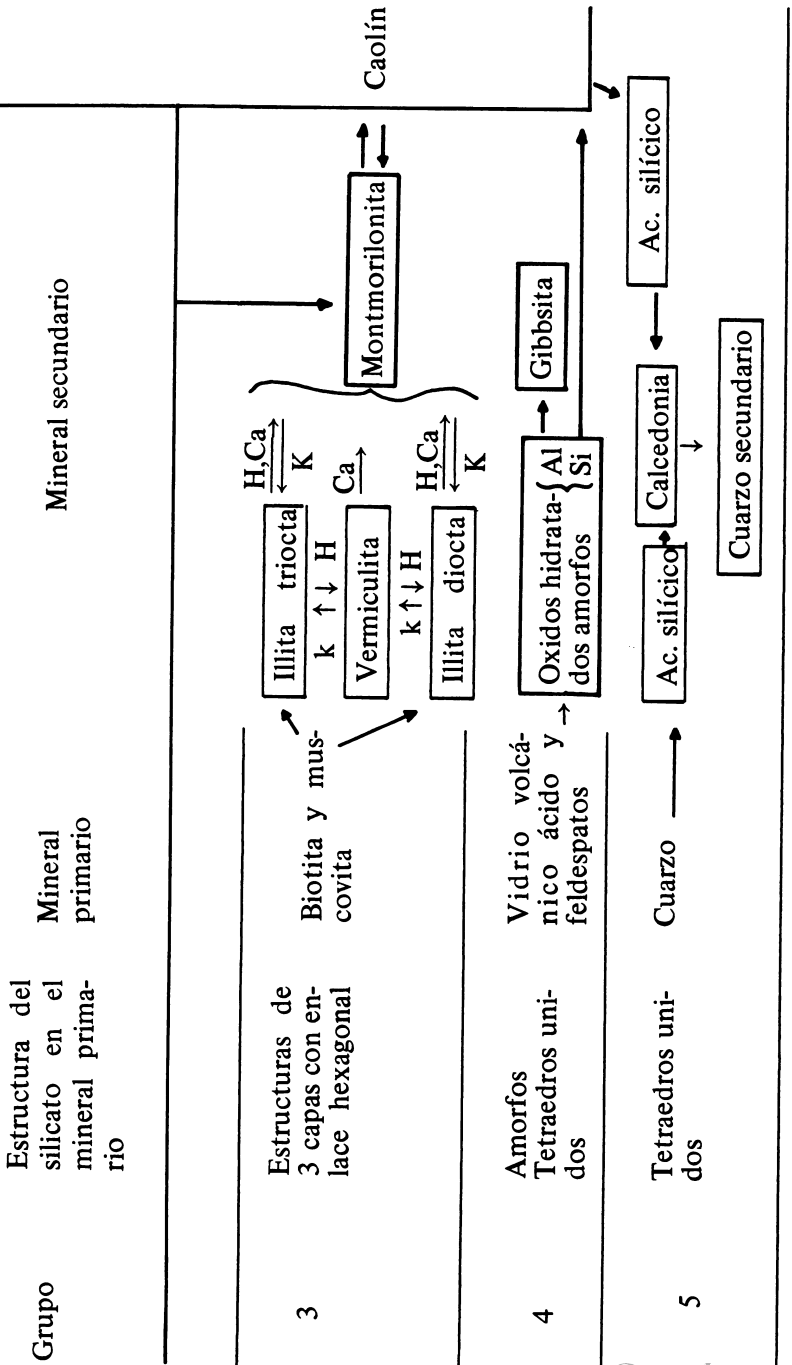
CUADRO No. 104. Cont.

Índice de meteorización y símbolo	Ejemplo de ocurrencia de minerales de tamaño de arcilla		
	Minerales del tamaño de arcilla	en suelos	en depósitos sedimentarios
9 Mont	Montmorilonita (también baidellita, etc.)	Derivado de rocas máficas, y en cuencas o drenes	Bentonita a partir de ceniza volcánica depositada en agua fresca
10 Al-Chl	Clorita pedogénica idocita (incluyendo zonas interestratificadas 2:2)	Comúnmente pedogénica en silicatos de capas expansibles	Comúnmente asociada con montmorilonita
11 Allo	Alofán (sesquióxido, haloisítico, etc.)	Andosoles, Ultisoles	Ceniza alofanizada
12 Caol	Caolinita (también haloisita, etc.)	Ultisoles	Depósito de arcillas blancas
13 Gib	Gibbsita (también boehmita, etc.)	Oxisoles	Bauxita
14 Hem	Hematita (también geotita, limonita, lepidocrocita, magnetita, etc.)	Oxisoles	Mineral de hierro
15 Ana	Anatasa (también rutilo, ilmenita, leucóxeno, corindón, etc.)	Oxisoles	Ganga de titanio

(*) de "pelos" = arcilla.

CUADRO No. 105. Meteorización de los minerales primarios de las rocas (según Fieldes y Swindale⁹⁰).

CUADRO No. 105. Cont.



3) **Influencia de la superficie o tamaño.** La ruptura de las rocas en fragmentos menores, está determinada esencialmente por agentes físicos (termo y crioclastia, expansión del agua por congelamiento, crecimiento radicular y otra) y parcialmente por agentes químicos. Es un hecho que la velocidad de meteorización se incrementa a medida que el tamaño de partículas disminuye y a que reducción de tamaño estimula la reactividad química y las reacciones de meteorización. Es importante, por esto, el grado de fragmentación previo que tenga el material parental en la determinación, curso y naturaleza de la meteorización y sus productos, los minerales secundarios.

Compárese, por ejemplo, un material basáltico, en forma de una ceniza volcánica y de una roca compacta, ambos sometidos a condiciones similares de clima y drenaje. La ceniza volcánica, con una superficie específica varios miles de veces mayor que la roca, será alterada y transformada en un tiempo considerablemente menor. Acelerada por temperaturas elevadas, como sucede en las regiones tropicales, la meteorización de las cenizas volcánicas procede muy rápidamente, en el lapso de algunas decenas a cientos de años.

Jackson et al¹³⁵ señalaron que en los estados 1 a 9, la composición mineralógica de los coloides del suelo, y en cierta extensión de los sedimentos, progresa en la secuencia de meteorización con el incremento de la finura de los gránulos. Estiman que la disminución de tamaño es el "factor capacidad equivalente" que determina una mayor intensidad de meteorización. La misma tendencia se observa para los estados 10 a 12 de la secuencia (caolinita, gibbsita, hematita), aunque estos minerales pueden experimentar un recrecimiento cristalino y actuar con independencia del tamaño de las partículas.

La expresión de la meteorización en la unidad de tiempo (t), como un producto o función de los factores capacidad e intensidad comprometidos, ha sido formulada por Jackson et al¹³⁵ en la siguiente forma:

Grado de meteorización = factores intensidad x factores capacidad
(grado de tiempo)

" = f(temperatura, agua, protones, electrones) x (superficie, naturaleza del mineral)

El estado de meteorización de los minerales del tamaño de la arcilla puede representarse como la suma:

Estado de meteorización = $\Sigma f(T, H_2O, H^+, \Delta e^-, s, k_m, t)$

siendo T la temperatura; H₂O el agua; H⁺, protones; Δe⁻, electrones; s, superficie específica de las partículas; k_m naturaleza específica del

mineral que se está meteorizando y t el tiempo. Para una especie mineral y un tamaño determinado (factor capacidad constante), el estado de meteorización del coloide del suelo es un producto de las funciones intensidad multiplicado por el tiempo empleado en la meteorización o simplemente, el producto de la intensidad \times el tiempo. La meteorización avanza con este producto y además, con la disminución del tamaño de las partículas, es decir, es proporcional a la superficie específica.

La meteorización se completa en corto tiempo con partículas parentales muy finas. Por eso sólo los minerales muy estables pueden persistir en las fracciones más finas del suelo.

4) **Influencia de la forma, inclusiones y clivaje de los granos.** La estabilidad de los minerales varía también con su forma. Por ejemplo, los granos prismáticos del feldespato son más resistentes que sus homólogos tubulares y los granos aciculares de la hornblenda son menos estables aún.

La cantidad y naturaleza de las inclusiones influye considerablemente la estabilidad de los minerales, siendo aquellos con mayor cantidad de inclusiones menos estables que los libres de ellas. Steinert²⁸⁰, cita el caso de horizontes profundos poco meteorizados, situados en un pozo de pruebas en la que la arena contenía granos de granate con numerosas inclusiones. Sin embargo, estos granos, en la zona arcillificada de las capas superficiales, carecían de inclusiones debido a que los granos con inclusiones habían sido completamente destruidos gracias a su menor estabilidad a la meteorización.

Los minerales que exhiben buenos planos de clivaje se astillan más fácilmente que aquellos que tienen un clivaje pobre. Los primeros están más propensos a la alteración por meteorización química, como son piroxenos y anfíboles.

b. Factores de intensidad o extrínsecos

1) **Factores ambientales.** Los factores ambientales incluyen el clima y sus componentes, el drenaje y los factores bióticos. Todos ellos están íntimamente relacionados y su influencia combinada es decisiva en la formación de los minerales de arcilla de los suelos. Sin embargo, la influencia aislada de un componente ambiental, por ejemplo, temperatura o precipitación, es difícil de evaluar tanto por la interacción mútua como por la dificultad de mantener la constancia de los otros factores formadores. Existen, no obstante, casos particulares en que es posible hacer esta evaluación.

El clima es el factor de meteorización química más importante y se manifiesta a través de sus dos componentes principales la lluvia y la temperatura. La precipitación determina la disponibilidad de agua necesaria para las reacciones químicas y es el vehículo por el cual se

eliminan los constituyentes solubles de los minerales o se translocan en el perfil determinados productos. La **temperatura** influye el grado o velocidad de las reacciones a través del principio de Van't Hoff-Le Chatelier e influye también la intensidad de la actividad biológica de plantas y microorganismos.

La influencia del clima se revela más claramente cuando se comparan zonas extremas, por ejemplo, zonas desérticas y húmedas. En regiones desérticas calurosas, la evaporación excede la precipitación. Puede haber penetración de agua a través del material parental, pero esta asciende posteriormente a la superficie y se elimina por evaporación. Resulta, entonces, que los constituyentes solubles de las rocas no se pierden las reacciones son extremadamente lentas. En tal atmósfera los restos vegetales son rápidamente oxidados y estas áreas se caracterizan por abundancia de materiales parentales poco alterados, presencia de sales (yeso, carbonatos, caliches), pH alcalinos (7.5-9.5) y escasa cantidad de materia orgánica. Las condiciones oxidantes mantienen el hierro en estado férrico, que es la causa de la coloración rojiza o amarillenta de la superficie de las rocas o suelos (Aridisoles). Los minerales secundarios son por lo general montmorillonita, illita, clorita y, más frecuentemente, interestratificados de estos minerales. En algunos Aridisoles de la Provincia de Antofagasta, Chile, bajo condiciones muy secas (2 a 4 mm precipitación media anual), se determinó una composición mineralógica semejante a la mencionada (Besoain, no publicado).

No es frecuente encontrar caolinita en los suelos de desiertos calurosos en los cuales si existe no se descompone. En los desiertos fríos puede encontrarse caolinita; en este ambiente los procesos de oxidación se atenúan y hay una mayor acumulación de materia orgánica, los materiales parentales experimentan una descomposición más pronunciada y la coloración de los suelos es más gris.

En zonas húmedas el material parental se lava por movimientos continuos y descendentes de aguas de percolación. Los productos solubles que se producen en la superficie de meteorización de los minerales, se transportan a la zona freática y se pierden finalmente, por drenaje subsuperficial. Si la zona de alteración se encuentra bajo saturación permanente, se desarrollan condiciones de reducción. Se estimula el establecimiento de vegetación abundante, con acumulación de materia orgánica, desarrollo de pH ácidos a muy ácidos y se acelera la pérdida de bases. En estas condiciones la meteorización química actúa rápidamente por pérdida de constituyentes solubles y el residuo se enriquece en minerales ricos en alúmina (caolinita, halosita, gibbsita, boehmita) y titanio (anatasa y rutilo). Si el grado de destrucción de la materia orgánica es adecuado, los constituyentes dominantes pueden ser óxidos férricos (hematita, goetita) (Loughnan¹⁷⁷). Estas características se aceleran cuando las condiciones húmedas son tropicales.

Antipov-Karatayev y Tsyurupa⁵ estudiaron la composición de los minerales secundarios en suelos derivados de rocas ígneas ácidas y básicas en suelos de la URSS y otros países, bajo diferentes condiciones climáticas y geográficas. Sostienen estos autores que, a esos niveles, se cumplen las leyes de la zonalidad en la génesis de los minerales secundarios. Es decir, la asociación paragenética de estos minerales es independiente de la naturaleza de las rocas ígneas primarias, siendo la composición de los productos secundarios la misma para rocas ácidas (granitos, traquitas) que para rocas básicas (andesita/basalto, basalto). De su estudio concluyen que:

a) En la zona de Tundra (Siberia del este) y con rocas primarias de granito, andesita y basalto, los minerales secundarios están constituidos por sustancias amorfas de tipo alofán, opal e hidróxidos de Fe, Al y Mn. Como componente secundario se encuentra hidromica.

b) En desiertos y semidesiertos de alta montaña (Pamir del este, sur de Kazakhstan: suelos pardo grises desérticos y sierozem oscuros), la génesis de los minerales secundarios se limita a la formación de hidromica y a la dispersión de mica primaria (muscovita) y cuarzo.

c) En la estepa seca, estepa y estepa floresta (Kazakhstan central, Chelybiask región transurálica y este de Crimea: suelos Chestnut y Chernozem) se forma montmorilonita con algo de hidromica. A medida que el clima se hace más húmedo y la calcificación de la costra de sedimentación disminuye, aumenta en los suelos el contenido de montmorilonita y sustancias amorfas.

d) En la zona forestal seca más al sur (norte de Bulgaria, Tadzhi-kistan: suelos Cinnamon pardos) el contenido de sesquióxidos libres (goetita, sustancias amorfas) en la cubierta de meteorización y en los suelos aumenta y aparece la caolinita. Sin embargo, la montmorilonita e hidromica continúan siendo los minerales principales.

e) En la zona de bosque de montaña húmeda (Cáucaso, sur de Bulgaria, Francia central: suelos pardo forestales) los minerales secundarios predominantes en la cubierta de meteorización son la hidromica y caolinita incluyendo sustancias amorfas (sesquióxidos hidratados) y menos frecuentemente goetita.

f) En la zona norte de la taiga (Karelia: suelos podzólicos) los minerales predominantes son minerales caoliníticos mezclados con hidromica y fases de sesquióxidos hidratados amorfos.

g) En los subtropicales húmedos de la URSS (Cáucaso: tierras rojas subtropicales) predominan minerales caoliníticos (caolinita, haloisita) y aumenta el contenido de sesquióxidos hidratados (goetita, gibbsita).

h) En los trópicos (Vietnam: suelos lateríticos), la cubierta de meteorización tiene una pronunciada zonalidad vertical con la profundidad: en la zona superior predominan los sesquióxidos hidratados en tanto que hacia abajo predominan los minerales caoliní-

El efecto de la intensidad de la meteorización y la naturaleza de sus productos en relación al clima ha sido también estudiado por Strakhov²⁸⁴, siguiendo un tránsito de norte a sur desde la Tundra, en el Artico, a los bosques y sabanas en los trópicos. Este autor elaboró ideas originales referentes a la variación de la meteorización con la profundidad del perfil en un suelo dado. Por ejemplo, en regiones de bosques tropicales los horizontes fuertemente lavados de la superficie originan un residuo de óxido férrico y alúmina (laterita y bauxita). A medida que el lavaje disminuye en la profundidad hay más disponibilidad de sílice, la que combinada con alúmina forma caolinita. A mayores profundidades, la potasa (K_2O), probablemente magnesio (MgO) y óxido ferroso se mantienen en estructuras de illita y montmorilonita. En la opinión de Strakhov, en un perfil no es uno sino varios los ambientes de meteorización que existen superpuestos siendo los productos residuales de cada ambiente el material parental para los medios de meteorización sucesivos. En consecuencia, la meteorización de un perfil dado es la integral de numerosos micro ambientes diferentes en su dinámica y composición parental.

El clima determina la temperatura y el abastecimiento de calor a través de la radiación solar. El incremento de temperatura estimula la velocidad de meteorización por aceleración de las reacciones químicas (principio de Van't Hoff-Le Chatelier) Jenny¹⁴⁶ estudió el efecto de la temperatura media anual en el contenido de arcilla en suelos derivados de rocas ígneas (principalmente diorita y gabro), bajo constancia de todos los factores formadores. Por combinación adecuada de los análisis en la superficie y subsuelo, calculó el promedio de arcilla (partículas inferiores a 5μ) del perfil a una profundidad de 40 cm; algunos de sus resultados se ven en el Cuadro 106.

CUADRO No. 106. Niveles de arcilla para diversas latitudes e intervalos de temperatura, excluyendo las áreas glaciales. (Según Jenny¹⁴⁶).

Latitud en grados	Ambito de temperatura en grados centígrados	Región geográfica (estados)	Número de perfiles	Contenido de arcilla promedio, por ciento
35-41	10-13	Pennsylvania, Nueva Jersey Maryland, Virginia Carolina del Norte	38	25.6 ± 1.24
30-35	16-19	Carolina del Sur, Georgia, Alabama	33	38.0 ± 1.30

La diferencia del contenido de arcilla de los suelos entre los 35 a 41° latitud (26%) respecto a los suelos de latitudes más australes, 30-35° (38%) debe admitirse como evidencia directa de la influencia climática.

Las altas temperaturas de las regiones templadas cálidas y climas tropicales determinan la producción de los colores rojos y pardos indicativos de la acumulación de óxidos de hierro libres, hematita y goetita, acumulados a veces en grandes cantidades (15 a 60%) (Jackson¹³⁸). Barshad²⁰ estudió el efecto positivo de la temperatura sobre la formación de arcilla en algunos suelos de arcillas negras derivados de basalto amigdaloides de África del Sur.

Así como la temperatura acelera las reacciones de meteorización, también puede visualizarse como un freno a estas reacciones. El aumento de la temperatura implica una mayor evaporación y esta es una condición que tiende a retardar la meteorización, ya que disminuye el volumen que se meteoriza.

La variación del clima con la altura, con relación a los suelos, se refleja en los cambios hipsométricos esbozados por Humboldt en 1807, que determinan variaciones tipológicas y mineralógicas bien definidas. Los cambios hipsométricos determinan variaciones climáticas por efectos de la altura a través de la temperatura y la precipitación. En las regiones tropicales, por ejemplo la zonalidad geográfica horizontal del clima (tropical, subtropical, templada fría, fría templada, subpolar, polar) tiende a reproducirse verticalmente. Kubienski¹⁷⁰ estudió las secuencias edáficas con base en un mismo material parental (basalto), en el volcán Teide de Tenerife y en el pico de Santa Isabel, en el Golfo de Guinea, en función de la altura, observando cómo los suelos cambian a medida que las condiciones ambientales varían. Klinge^{166,167} efectuó varios estudios en El Salvador, en el mismo sentido.

Dudal y Soepraptohardjo⁸² dan un ejemplo ilustrativo sobre el efecto hipsométrico en suelos derivados de cenizas volcánicas básicas de Indonesia. A nivel del mar, bajo clima tropical, se desarrollaron suelos rojos latosólicos con arcillas caoliníticas; en la cima de las montañas, con fuerte descenso de la temperatura y aumento de la precipitación, existen típicos andosoles. Entre ambos extremos se presenta una serie de tipos intermedios. Los minerales de arcilla, en función del aumento de altura (cambio de clima tropical a templado frío húmedo) siguen una secuencia:

caolinita → haloisita → alofán

Una serie mineralógica semejante se determinó en suelos de Costa Rica (Besoain³⁰) siguiendo una climo toposecuencia desde la cima del volcán Irazú (3000 m altura, 9°C y 1400 mm de precipitación medias anuales) hasta las partes bajas de la Meseta Central (600 m

altura, 22°C y 2000-3500 mm de precipitación media anual) sobre un material parental andesítico/basáltico. La secuencia mineralógica es:

cenizas volcánicas ligeramente alteradas incluyendo fases de protoalofán y coloides silíceos → minerales semejantes al alofán y alofán → alofán haloisita

2) **El relieve o topografía.** El relieve influye fuertemente el régimen interno del agua en el suelo y afecta la formación de arcilla a través del drenaje y transporte de los elementos disueltos. La acumulación de agua afecta la hidrólisis, el lavaje y los procesos de óxido-reducción.

El relieve debe considerarse en conjunto con la permeabilidad del material parental.

Sobre pendientes acentuadas, el agua no puede penetrar el material parental y una gran parte se pierde por escurrimiento. La erosión hídrica y eólica son muy activas de modo que la formación y acumulación de minerales secundarios es precaria. La meteorización química está desplazada por agentes físicos.

Áreas planas muestran aptitud para acumular agua. En estas condiciones generalmente el drenaje es bajo y como perseveran los productos solubles liberados por hidrólisis, se crean condiciones de inhibición al ataque del material parental. Se estimula el desarrollo orgánico y prevalece un ambiente reductor.

La permeabilidad del material parental afecta profundamente los minerales de la arcilla. Una permeabilidad elevada determina un lavaje rápido de cationes metálicos y otras sustancias liberadas por meteorización. Los residuos contienen un bajo porcentaje de cationes alcalino y alcalinotérreos y se estimula la formación de minerales caolíníficos. Por otra parte es un hecho establecido que la abundancia de cationes divalentes estimula la formación de montmorilonita.

La cantidad de arcilla formada es también afectada por las condiciones de drenaje. Barshad²⁰ cita el caso de suelos formados a partir de un till calcáreo casi idéntico. Uno de ellos, el suelo franco limoso Miami, tenía buenas condiciones de drenaje, mientras que el otro, el suelo franco limoso Bethal, estaba sometido a un drenaje restringido. La formación de arcilla en el perfil Bethal era mucho mayor que en el suelo Miami, lo que demostraba que la formación de arcilla era estimulada por la restricción del drenaje.

Grandes concentraciones de goetita en las concreciones de Orstein en los podsoles de agua subterránea se deben a las pobres condiciones de drenaje y a los fenómenos de óxido-reducción asociados (Jackson¹³⁸).

Con las cenizas volcánicas ocurren fenómenos diferentes. En Chile, en la región centro sur, con elevada pluviometría, una misma ceniza parental andesítica basáltica y edad comparable (holocena, boreal o preboreal) origina suelos con arcillas predominantemente alofánica, aunque estos se desarrollen en condiciones de buen o mal drenaje. En estas últimas condiciones se producen los Hydrandept llamados "Ñadis", con fuerte acumulación orgánica y condiciones reductoras invernales, como se indicó al tratar el efecto de la quelación. Sin embargo, la naturaleza de la arcilla de los "Ñadis" es alofánica, hecho que también ocurre con la arcilla de los suelos bien drenados de las partes más altas. Aparentemente, una vez que el alofán se forma, pone en juego eficientes mecanismos protectores, probablemente combinaciones órgano alofánicas estables, capaces de frenar los procesos de gleización o podsolización. Tales procesos se producen en suelos derivados de otros materiales parentales, situados en los alrededores.

3) Factores bióticos. Los restos vegetales, los microorganismos y sus productos contribuyen poderosamente a la formación de minerales de arcilla. Debido a que el clima y la materia viviente están íntimamente asociados, su influencia en la génesis de los minerales de arcilla se debe considerar en forma combinada y no como un efecto único (Mitchell²⁰¹).

Como regla general, el contenido de materia orgánica se incrementa con el aumento de la precipitación. Urbina³¹⁰ evaluó la variación del contenido orgánico en función de la precipitación en Andosoles de la región centro-sur de Chile (Fig. 244), y determinó en estos suelos un incremento de la materia orgánica con la disminución de la temperatura.

Un efecto marcado de la acción de los factores bióticos sobre la mineralogía del suelo se produce bajo la influencia de la vegetación tipo Moor. Swindale y Jackson²⁹² citan el efecto de los árboles de Kauri (*Agathis australis*) en Nueva Zelandia, los cuales producen un horizonte A₂ grueso que consiste en más de 90% de SiO₂ libre (cuarzo y cristobalita), mientras que los suelos de los alrededores, bajo pradera u otra cubierta arbórea, exhiben escasa podsolización. El horizonte A₀ produce compuestos orgánicos capaces de quelar el Fe y Al, acelerando así la disolución de los silicatos secundarios y óxidos, con la eluviación consecuente. El efecto combinado (quelación, iluviación) fue llamado por Swindale y Jackson²⁹² queluviación. En algunos Andepts de Costa Rica, Besoin³⁰ determinó efectos de queluviación, con transporte de aluminio, por quelación, hacia horizontes profundos, donde precipita en forma de gibbsita. Acumulación de gibbsita en horizontes inferiores de andosoles chilenos, pueden explicarse por un mecanismo similar.

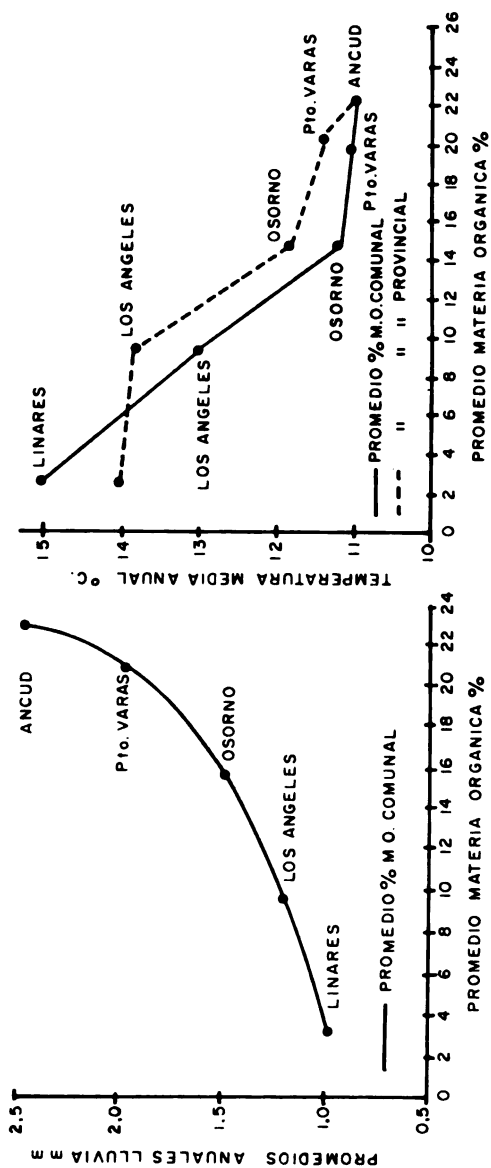


Fig. 244. Variación del contenido de materia orgánica en función de la temperatura y precipitación medias anuales en suelos de cenizas volcánicas de Chile (Según Urbina³¹⁰).

Barshad²⁰ comparó un Podsol pardo gris (franco limoso Miami) desarrollado bajo vegetación arbórea con un Chernozem (franco limoso Hasting), desarrollado bajo pradera; ambos suelos se originaron a partir de un material muy similar, loess calcáreo y till calcáreo de textura similar y bajo condiciones de temperaturas anuales semejantes. La formación de arcilla es mucho más alta en el Chernozem que en el suelo gris podsólico, aunque este último se formó bajo precipitación más abundante. Este ejemplo demuestra que la vegetación de pradera es más eficiente que la vegetación arbórea en la formación de arcilla.

Mitchell y Farmer²⁰⁰ determinaron en algunos suelos de Escocia, que existe un mayor contenido de aluminosilicatos amorfos en la arcilla de los horizontes superficiales con alto contenido orgánico, que en los horizontes basales. La existencia de arcillas amorfas, según estos autores, también es dependiente de la permeabilidad del material parental, ya que fueron determinadas sólo en suelos con drenaje interno libre. Además, el contenido del material amorfo es mayor en horizontes donde existe una mezcla íntima de materia orgánica y mineral.

4) **El factor tiempo.** El tiempo debe ser incluido entre los factores que intervienen en la génesis de los minerales de la arcilla. Sin embargo, no se le puede considerar en forma aislada ya que actúa a través de los otros factores, particularmente el clima. De ahí que sea preferible usar el concepto de “duración de la meteorización” o “intensidad del proceso”, en lugar de tiempo como factor discreto. La evaluación de la acción del tiempo, *sensu-stricto*, debe hacerse sobre una base de constancia de los demás factores formadores, circunstancias que difícilmente se logra.

El tiempo actúa en forma **cuantitativa**, en cuanto a la cantidad de arcilla que se forma a partir de un material parental en un tiempo dado y en forma **cualitativa**, en cuanto al tipo o tipos de arcilla que se originan y a los cambios que pueda experimentar el suelo con la edad.

La incertidumbre de conocer exactamente la edad de un suelo o el poder evaluar los efectos causados por la erosión física, hacen que muchas de estas consideraciones sean especulativas. Existen, sin embargo, algunas informaciones interesantes. Por ejemplo, Parfenova y Yarilova²²⁰ citan los trabajos de Gorbunov¹¹³ y Sung-Ta-Cheng en la URSS, referentes a suelos derivados de lava de 300 y 1000 años respectivamente, y otro originado con anterioridad a esas erupciones. La composición mineralógica de la arcilla del suelo de 300 años estaba determinada principalmente por micas hidratadas y, en menor cantidad, por minerales esmectíticos y coloides hidratados amorfos.

El suelo de 1000 años contenía una menor proporción de minerales esmectíticos, pero se originó algo de caolinita. En el suelo más antiguo se encontraban sólo estos últimos minerales.

En Chile, las cenizas volcánicas basáltico andesíticas desarrollaron en el tiempo una secuencia de meteorización que consiste esencialmente en:

vidrio volcánico → alofán (imogolita) → haloisita (metahaloisita)

referida a la fracción $< 2\mu$ (Besoain^{26,28} Besoain y González³²). Una secuencia similar fue determinada en suelos de Costa Rica derivados de cenizas volcánicas basáltico andesíticas (Besoain³⁰). Se considera que el alofán puede persistir en las condiciones ambientales del centro sur de Chile (clima oceánico, según Troll y Paffen³⁰³), hasta un máximo de 18000-22000 años, para transformarse, posteriormente, en haloisita/metahaloisita. La persistencia mínima del alofán podría ser de 5 a 8000 años. Suelos derivados de piroclastitas básicas, bajo las mismas condiciones climáticas (suelo Rojo Arcilloso, Palehumult/Rodustalf), de edad probable Holstein (interglacial Mindel-Riss; 250 000 años) contienen predominantemente metahaloisita. Pocas veces se detecta la presencia de caolinita en tales suelos. Existen argumentos estratigráficos y glaciológicos que permiten suponer que estos suelos rojos se originaron bajo la influencia de un interglacial más cálido y se consideran paleosuelos. Recientemente, un estudio sobre mineralogía y génesis de suelos de la Isla de Pascua (27° 07'S., longitud 109° 22) bajo un clima subtropical y derivados de materiales volcánicos piroclásticos basálticos de edad variable (recientes a 285 000 años), reveló que la caolinita se asocia a la haloisita en la fracción arcilla. (Besoain, León y Whip³¹).

Comparando la cantidad de arcilla formada en suelos bien desarrollados de diferentes edades del Medio Oeste de EUA, Barshad²¹ dedujo valores que indican que la formación del coloide arcilloso es muy lenta, entre 1 a 2 mg de arcilla por cada 100 g de material parental por año. Sobre una cinerita andesítico basáltica, situada cerca del cráter del volcán Irazú (en la Meseta Central de Costa Rica) con una temperatura media anual de 9°C 1400 mm precipitación media anual y 6-8 años de edad Besoain³⁰ determinó la existencia de 2.5-2.8% de material de tamaño mineral 2μ . Esto daba una velocidad de formación de material coloidal de 0.33% anual, cifra que es muy elevada. La presencia de cristobalita, feldespatos y cuarzo en la fracción coloidal de este sedimento indica que parte del material llegó originalmente al depósito con una granulometría de arcilla, por lo cual la cantidad de material secundario formado debe ser considerablemente más baja. Sin embargo, aún reduciendo esta cifra a la mitad o menos, la formación de arcilla en las cineritas del Irazú procede rápidamente.

METEORIZACION QUIMICA DE LOS MINERALES Y LAS ROCAS. ALGUNOS EJEMPLOS

La meteorización química de las rocas rara vez procede como un sistema químico definido. La meteorización es de naturaleza dinámica, continua y compleja; los reactantes y productos son heterogéneos y la representación de estos fenómenos mediante fórmulas no es sino una aproximación más o menos ajustada a la realidad. Mientras más complejo sea el material parental, más difícil es llegar a establecer el camino que siguió para originar un determinado producto.

Es frecuente que los fenómenos de meteorización se interpreten con base en el material de partida y al producto final, omitiendo los productos intermediarios. Por lo general se considera a la arcilla como un producto final, cuando sólo lo es para las circunstancias de tiempo, espacio y ambiente dentro de límites más o menos estrechos. En los perfiles pedogeológicos, los procesos de descomposición y de síntesis ocurren constantemente, sin límites abruptos. Un mineral de arcilla no es un producto de meteorización final estable, sino parte de un sistema en equilibrio dinámico. La arcilla también se degrada, originando un residuo de óxidos o hidróxidos que, pedológicamente, pueden considerarse estables. La inestabilidad de los minerales de arcilla se constituye en un factor desfavorable al evaluar cualitativa y cuantitativamente los fenómenos de meteorización.

ALTERACION DE LOS MINERALES FERROMAGNESIANOS

Olivino

En el Capítulo 3 se indicaron algunas características del olivino frente a la meteorización. La estructura consiste en tetraedros independientes enlazados por cationes Fe^{2+} , Ca^{2+} y sobre todo Mg^{2+} ; la liberación de estos cationes provoca el colapso de la estructura. Las experiencias de Correns⁶² demostraron que el olivino es el más susceptible de los silicatos y que se disuelve en forma iónica.

Según De Vore^{77,78} de la hidratación de los silicatos puede inferirse que el olivino se disuelve por dos mecanismos: cambio de cationes y cambio de aniones, siendo más importante el primero. Es probable que ocurra una reacción de reemplazo de Mg^{2+} por H^+ en una combinación Si-O-Mg inicial, con fuerte debilitamiento de la estructura Si-O-H.

Si la velocidad de liberación de la sílice supera la velocidad de disolución, el residuo silíceo puede polimerizarse en hojas bidimensionales y captar iones Mg^{2+} , formando finalmente serpentina. Sin embargo, la serpentización del olivino es difícil de interpretar, ya que en su mayoría es de tipo hidrotermal. Si se admite la formación

La formación de minerales de arcilla a partir de anfíboles y piroxenos depende de las condiciones de drenaje y precipitación. La tendencia general es la formación de esmectita o clorita en las primeras etapas; las cadenas silíceas forman láminas bidimensionales sobre las cuales se incorporan iones de aluminio y magnesio formándose montmorilonita o clorita. El hierro se oxida a goetita o hematita y el titanio origina anatasa. Con el incremento de la intensidad de meteorización, hay pérdidas de elementos alcalinotérreos y sílice formándose minerales caoliníticos, enriqueciéndose el medio en óxidos de hierro y titanio.

No existen muchas informaciones sobre la susceptibilidad específica de las diferentes variedades de piroxenos y anfíboles. Puede inferirse que, como en el caso de las micas, su resistencia relativa está influida por el contenido de hierro, pero existen algunas anomalías. Las variedades con hierro férrico, que son simultáneamente sódicas, ribeckita y egrina (anfíbol y piroxeno respectivamente) constituyen los elementos negros de rocas muy resistentes. No hay seguridad de si esta resistencia excepcional pueda provenir de otras características asociadas (Henin^{1 2 8}).

Micas

Los mecanismos de meteorización de las micas fueron tratados con suficiente amplitud en el Capítulo 3. Se hará referencia a sus transformaciones en minerales de arcilla.

La meteorización de las micas, en sus primeras etapas, está gobernada por complejas relaciones entre los cationes de enlace, las hojas de Si_2O_3 y los dipolos de agua. Existen diferencias apreciables entre el grado de disolución del potasio entre las micas dioctaédricas (muscovita) y las trioctaédricas (biotita y flogopita). Varias hipótesis fueron formuladas para explicar estas diferencias, incluyendo la presencia de hierro ferroso en la biotita, y su tendencia a oxidarse a hierro férrico provocando una alteración de la carga de la red; diferencias en la orientación de la unión O-H de los hidroxilos; mayor facilidad de los iones magnesio respecto a los iones aluminio para pasar a solución en condiciones ácidas; contenido de ión fluoruro en las hojas de sílice y efecto del pH. Este último efecto es complejo y es probable que, a medida que la solución se hace ácida, ocurran dos o más reacciones diferentes. Una característica anómala del cambio de potasio de las micas por meteorización es que la remoción de este elemento se dificulta a medida que el tamaño de las partículas disminuye. No existe una teoría adecuada que explique tal efecto, aunque se propone la interestratificación para explicar la tenacidad con que el potasio es retenido por partículas pequeñas ($< 1\mu$) (Norrish^{2 1 3}). La muscovita se altera más lentamente que la biotita, pero la secuencia de

meteorización tiende a originar minerales similares. Es probable que la ausencia de hierro ferroso y la inclinación de los grupos OH respecto al plano 001 determine la mayor resistencia de la muscovita respecto a la biotita, que es más rica en hierro ferroso y magnesio.

La etapa inicial en la meteorización de las micas, que implica pérdidas de potasio, en la opinión de Kukovsky¹⁷¹, no puede deberse a la simple hidratación de los cationes de entrecapas por penetración de moléculas de agua a esos espacios. La energía de hidratación del potasio es mucho menor que la energía de interacción entre el potasio y las dos capas de sílice, ambas cargadas. Kukovsky considera que un paso esencial en esta primera etapa es la penetración de iones H^+ a la red, las cuales neutralizan los puntos de carga negativa. La hidratación del potasio puede producirse sólo si la carga es baja y especialmente si reside en la hoja octaédrica.

La eliminación de K de las micas durante la pedogénesis, la introducción de otros iones como Mg o Al y otros cambios, determinan la formación de diversos filosilicatos, particularmente vermiculita, clorita, illita, montmorilonita y varios interestratificados de estos minerales. El curso de la meteorización lo determinan las condiciones ambientales.

Bajo climas templados y en condiciones de buen drenaje, los productos de meteorización de la biotita son frecuentemente vermiculita y montmorilonita. Matsui¹⁹⁰ indica que la alteración de la biotita en suelos japoneses propone la siguiente secuencia de meteorización:

Biotita → illita → interestratificados → vermiculita → vermiculita-Al →
 → (o montmorilonita-Al) → clorita-Al

Ojanuga²¹⁴ estudió la meteorización de la biotita en suelos formados de saprolita derivada de granito y gneiss, en la meseta sur oeste de Nigeria, bajo clima tropical húmedo. Bajo tales condiciones, con un pH 4.9 a 5.2 y lavaje moderado, la biotita se transforma directamente en caolinita. Ojanuga sugiere que el pasaje de la estructura de la biotita (trioctaédrica) a la de la caolinita (dioctaédrica) se produce a través de un rápido mecanismo de disolución – reprecipitación – recombinación.

MacEwan¹⁸² comprobó la formación de montmorilonita trioctaédrica como producto de meteorización de la biotita y Wilson³³⁶ la formación de vermiculita a partir de un cuarzo gabro rico en biotita en Escocia (Aberdeenshire). La susceptibilidad a la meteorización de las micas, en orden decreciente, es la siguiente: lepidomelano → biotita → flogopita → muscovita → lepidolita.

Los mecanismos de alteración de la biotita en vermiculita fueron formulados por Walker^{324,325} con base en los trabajos de Barshad^{17,18,19}.

Millot¹⁹⁸ indica que las principales transformaciones de las micas originan las siguientes series filíticas:

- transformación de la biotita en hidrobiotita (interestratificado B-V)*, en vermiculita trioctaédrica, en montmorilonita trioctaédrica, con todos los interestratificados intermediarios;
- transformación de la biotita en clorita, en vermiculita trioctaédrica y montmorilonita dioctaédrica, con todos los interestratificados intermediarios;
- transformación de la muscovita-sericita en illita, en vermiculita dioctaédrica y en montmorilonita dioctaédrica con todos los interestratificados intermediarios.

Brown⁴⁶ encontró, en suelos del noroeste de Inglaterra, vermiculita alúmnica proveniente de muscovita; también Rich y Obenshain²⁴² determinaron la formación de vermiculita a partir de un esquistos de muscovita en el Piedmont Plateau del sur este de los Estados Unidos, en suelos podsólicos rojo amarillos.

ALTERACION DE LOS BASALTOS

En las islas Hawaii la alteración de los basaltos fue estudiada detalladamente. La gran masa de rocas de estas Islas especialmente en las montañas, está formada de basalto con alguna derivación a basanitas nefelínicas y andesitas basálticas. En algunos lugares, particularmente en las Islas Maui y Hawaii, los basaltos están cubiertos por finas capas de andesina y oligoclasa-andesina (Swindale y Sherman²⁹³). El contenido de sílice de los basaltos alcanza aproximadamente el 45%.

Bates²⁴, al estudiar la descomposición de las lavas basálticas, llega a la conclusión que los factores que controlan la descomposición son la edad, precipitación, composición, textura de la roca y topografía. Si el lavaje es moderado, la plagioclasa del basalto se altera a halosita, en cambio el vidrio volcánico forma alofán junto a alúmina amorfa y óxidos de hierro amorfos. El olivino se transforma en serpentina o montmorilonita y diversos óxidos y geles de hierro hidratados. Con lavaje óptimo los productos finales son gibbsita, minerales lateríticos, alúmina amorfa e hidratos férricos. La formación de gibbsita, según este autor, es indirecta a través de haloisita, partiendo de plagioclasa o a través de alófana (y/o palagonita) a partir de vidrios. Bates considera que la gibbsita se produce por tres mecanis-

(*) Interestratificados B-V = capas mixtas de biotita-vermiculita. by Google

mos: a. desilicatación de la haloisita, b. deshidratación de geles de Al y c. precipitación a partir de soluciones. La Fig. 245 muestra la secuencia de meteorización de las lavas basálticas en Hawaii. Existe un estado de transición amorfo, variable probablemente en el ámbito de alofán a gel de alúmina, como parte del cambio desde haloisita a gibbsita, hecho que fue comprobado por estudios de microscopía y difracción de electrones. Los productos de alteración de los vidrios son fundamentalmente geles de Fe, Al y Si.

Sherman²⁶¹ considera que la meteorización de los basaltos de Hawaii sigue dos tendencias y el factor principal no es tanto la cantidad de la lluvia sino su distribución. Bajo un clima con alternabilidad de estaciones seca y húmeda, los productos finales de descomposición, a través de una fase de caolinita, se enriquecen en óxidos de hierro y titanio; se forman suelos ferruginosos titaníferos de tipo laterítico. En ausencia de un período seco, las arcillas caoliníticas se descomponen en sus óxidos libres, la alúmina forma gibbsita y se hace dominante y el óxido de hierro se encuentra como limonita. El esquema de la secuencia de Sherman puede verse en la Fig. 246. La influencia de la precipitación y el efecto de una estación seca, en la formación progresiva y descomposición de los productos de meteorización pueden verse en las Figs. 247 y 248. Bajo clima húmedo y seco el producto final es el horizonte laterítico ferruginoso titanífero; bajo clima húmedo los productos dominantes son minerales bauxíticos.

ALTERACION DE LA SAPROLITA ANDESITICA

Hendricks et al¹²⁷ estudiaron los minerales de arcilla asociados en saprolitas andesíticas en las montañas Cascade, en California. En las saprolitas menos meteorizadas, la fracción arcilla es alofán sesquióxido, con un alto valor CIC-delta. A mayor meteorización, el contenido de amorfos es elevado (sobre 30%) pero el valor CIC-delta de la arcilla disminuye bastante. El material amorfo de la saprolita más meteorizada tiene las propiedades de un alofán haloisítico, arcilla que se presenta en todas las saprolitas, pero su contenido es mayor en los términos más meteorizados. Los análisis demuestran que el alofán sesquióxido formado en las primeras etapas de meteorización se transforma en alofán haloisítico y haloisita en las etapas de meteorización finales.

ALTERACION DE LOS TECTOSILICATOS

Dentro de los tectosilicatos se incluye el cuarzo y sus formas polimórficas, los feldespatos, feldespatoides y zeolitas.

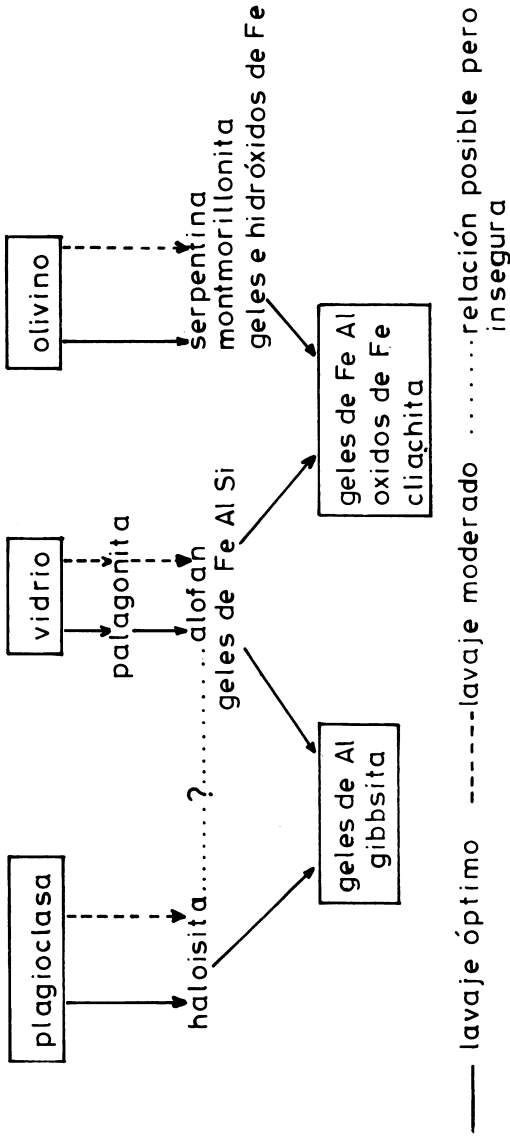


Fig. 245. Transformaciones por meteorización de las lavas basálticas en las islas Hawai (Según Bates²⁴).

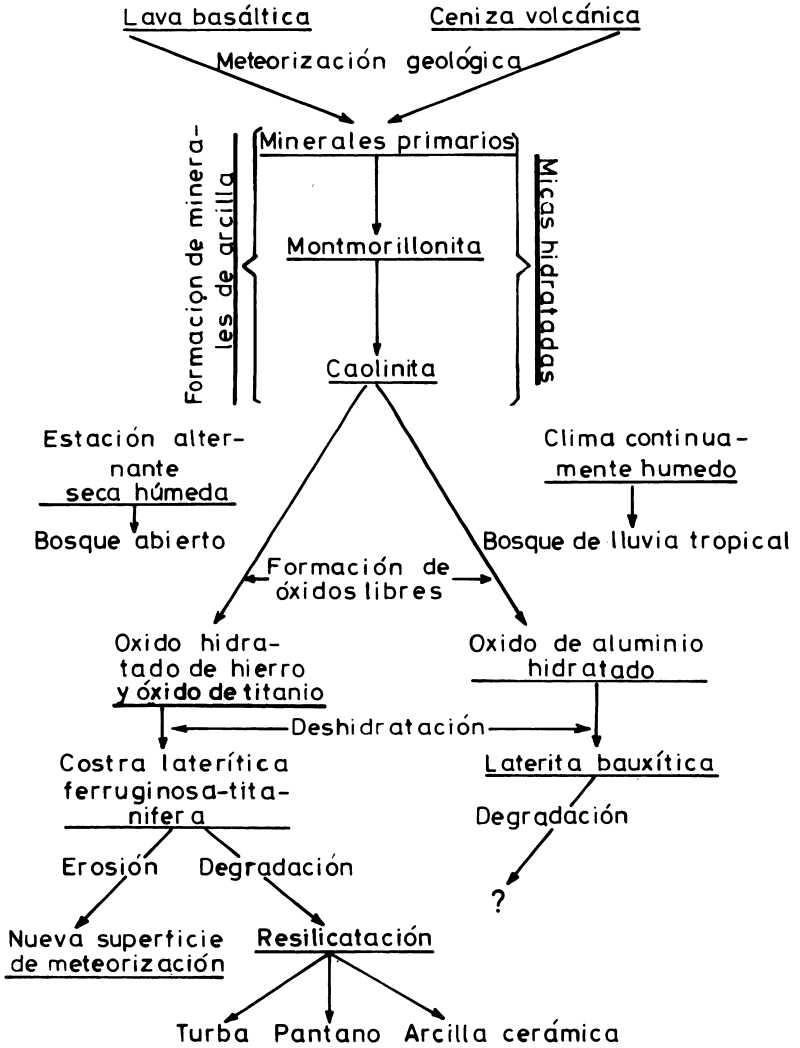


Fig. 246. Esquema de meteorización en los suelos tropicales de las islas Hawaii, derivados de lavas basálticas, mostrando los productos primarios, intermedios y finales de la meteorización pedológica (Según Sherman²⁶¹).

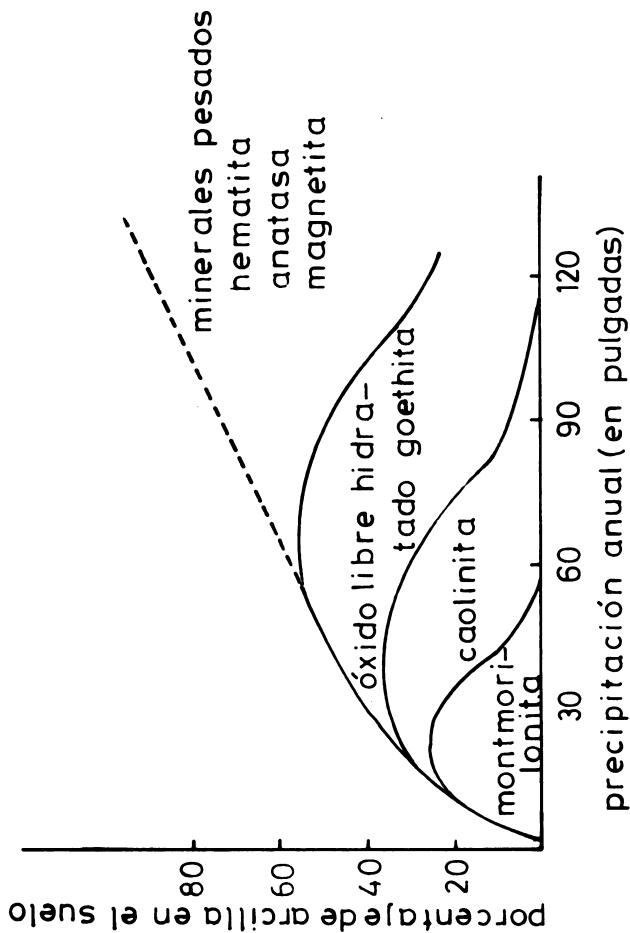


Fig. 247. Desarrollo progresivo de tipos de arcilla en suelos hawaianos bajo un clima con alternabilidad de estaciones secas y húmedas (Según Sherman²⁶¹).

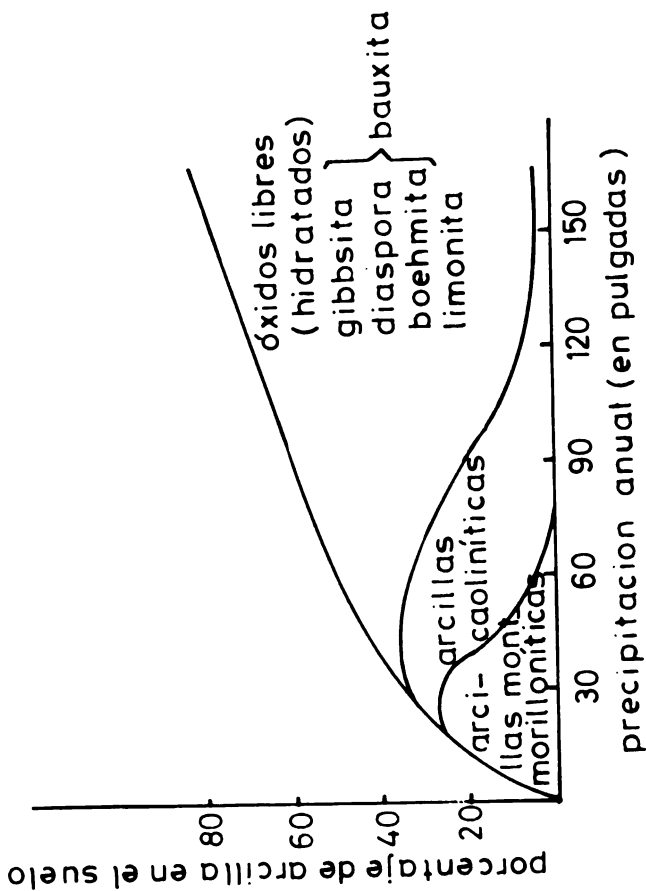


Fig. 248. Desarrollo progresivo de tipos de arcilla en suelos hawaianos bajo clima continuamente húmedo (Según Sherman, 1961).

Cuarzo, sus polimorfos y otras formas de sílice. Los tectosilicatos se caracterizan estructuralmente por presentar una red tridimensional con un motivo distribuido regularmente en el espacio. El cuarzo constituye una estructura en la que cada tetraedro se une a través de sus vértices a tetraedros vecinos. El cuarzo y sus enatiomorfos α y β tiene una estructura más densa que sus formas polimórficas. La densidad del cuarzo a 25°C es de 2.655, la de la tridimita es 2.26 y la de la cristobalita 2.32-2.20. La densidad de la sílice vítrea es de 2.20 (Iler¹³⁴).

Contrariamente a lo que pudiera suponerse, pese a la simplicidad de la fórmula química del cuarzo, y en general de todas las formas de sílice, la meteorización de estos minerales es muy compleja. La estructura no es adecuada para determinar fenómenos de hidrólisis u oxidación definidos, por lo que la disolución es fundamental; de hecho, el cuarzo desaparece muy lentamente y persiste en el suelo en la mayoría de los casos. Contrariamente a los otros silicatos, el cuarzo no se altera para originar nuevas fases cristalinas, sino que entra lentamente en solución y de la reacción con otros productos se originan otros silicatos.

La solubilidad de las distintas formas de sílice depende principalmente de la temperatura, el pH y el tamaño de las partículas.

La determinación de la solubilidad del cuarzo es difícil debido a la adherencia sobre su superficie de partículas más solubles. Si se eliminan estas partículas, aún permanece el problema de determinar su solubilidad (Kittrick¹⁶⁴). Es probable que el problema se derive de la elevada energía de activación requerido para alterar la unión Si-O-Si (Stöber²⁸³). El resultado es un muy bajo grado de disolución y un insignificante grado de precipitación para el cuarzo a la temperatura ambiente. De ahí que el mejor procedimiento para determinar la solubilidad sea la extrapolación a baja temperatura de datos obtenidos a temperaturas elevadas. Estas informaciones indican que el cuarzo tiene una solubilidad, a 25°C de 10.8 ppm o 1.80×10^{-4} M (Kittrick¹⁶⁴). Siever²⁷⁴, por deducciones termoquímicas, calculó que la solubilidad del cuarzo varía entre 7 y 14 ppm a la temperatura ambiente, en cambio la solubilidad de la sílice amorfa, según datos de Krauskopf¹⁶⁸ es diez veces superior. Iler¹³⁴ indica que la solubilidad de la sílice coloidal, con diversos tamaños de partículas, puede ser deducida a partir de la solubilidad de la sílice amorfa $S = 0.01\%$ en agua a 25-30°C. Sus datos se incluyen en el Cuadro 107.

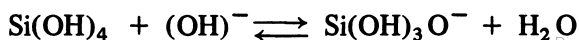
CUADRO No. 107. Solubilidad de la sílice coloidal en agua a 25-30°C (según Iler^{1 3 4}).

Diámetro de partículas (m μ)	Solubilidad calculada a 25-30°C en agua	
	Energía interfacial = 80 ergs/cm ²	133 ergs/cm ²
Infinito (supuesto)	0.010%	0.010%
50	0.011	0.011
10	0.015	0.019
5	0.021	0.035
2	0.06	0.024
1	0.4	5.5
0.5	soluble infinitamente	infinito

Iler sugiere que, si se aceptan como verdaderas las cifras anteriores, la solubilidad del cuarzo bajo cierto tamaño de partículas (alrededor de 5 m μ) excedería la solubilidad de la forma amorfa densa. Tal hecho, según este autor, puede explicar la conversión del cuarzo a sílice amorfa por molienda continua en agua.

La temperatura influye fuertemente en la solubilidad de la sílice. En la Fig. 249 puede verse la solubilidad variable de la sílice con los cambios de temperatura, en condiciones de laboratorio e hidrotermales (Dapples^{7 3}).

El pH tiene un efecto importante en la solubilidad de la sílice. Los estudios más importantes acerca de la solubilidad de la sílice en agua como función del pH fueron hechos por Correns^{6 2, 6 3, 6 7}, a los cuales se agregó posteriormente numerosas determinaciones de mayor precisión. Existió alguna confusión al considerar que la solubilidad de la sílice se incrementa a medida que el pH sube en el tramo de 3 a 8, siendo su origen los trabajos de Correns que indicaban un aumento progresivo de la solubilidad sobre pH 3. Trabajos más recientes (Okamoto et al^{2 1 5}, Alexander et al¹, Krauskopf^{1 6 8} y otros) indican que la solubilidad de la sílice (cristalina o amorfa) es independiente del pH bajo 9, pero se incrementa fuertemente sobre este pH. Parece ser que la rápida solubilidad sobre pH 9 se debe a la ionización del ácido monosilícico:



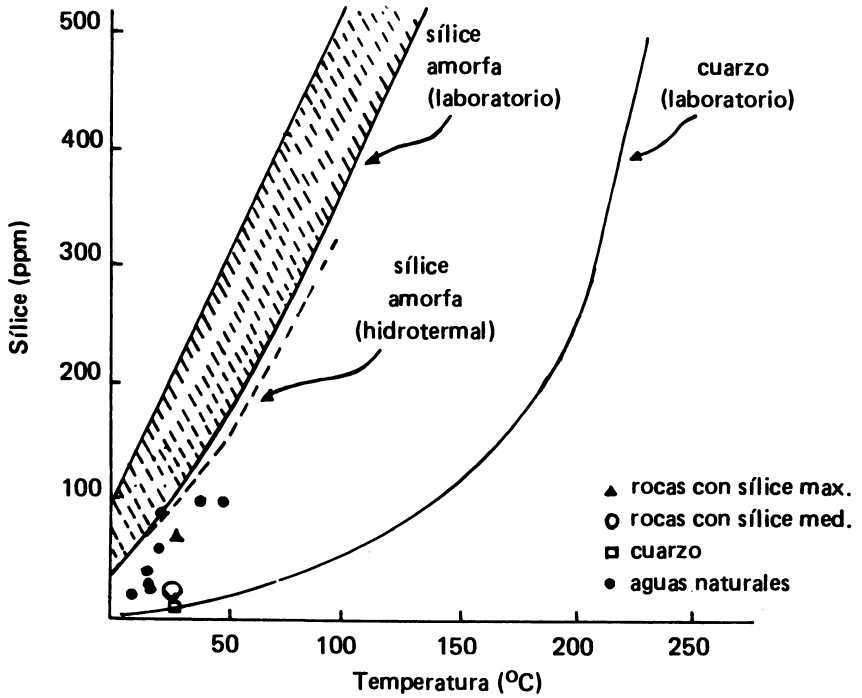


Fig. 249. Solubilidad de la sílice con los cambios de temperatura de la solución (Según Dapples⁷³).

La sílice puede entrar en solución en forma monomérica, $\text{Si}(\text{OH})_4$, o en forma de polímeros de tamaño variable. Iler¹³⁴ comprobó la existencia de formas monoméricas de ácido ortosilícico en solución.

Henin¹²⁸ calculó la cantidad de sustancia disuelta a partir del cuarzo, como función del tiempo. En el agua, a pH 11 y a 25°C obtuvo una velocidad de disolución de 5 a 6 mg/l en 20 días de tratamiento (partículas de 5-25 $\mu\phi$). Para el agua a pH 7 y 25°C, calculó, por extrapolación, la disolución a partir de medidas efectuadas a temperaturas de 70, 80, 90, y 100°C. Estas medidas permitieron calcular una función que da, por una parte la concentración, y por la otra la velocidad de reacción. La fórmula que da la concentración máxima C es:

$$-\log C = -0.151 \times 1.162 \times \frac{1}{T} \times 10^3$$

siendo C expresado en moléculas/kg disueltos en 1 litro, T la temperatura absoluta. En el agua pura (pH 7) a 100°C la concentración obtenida es de 65 mg/l; a 90°C, 55 mg/l y a 25°C se calculó un tenor de 10 mg/l.

Mucho más variable es la velocidad de reacción en función de la temperatura. En agua pura, la velocidad con que la sílice se pone en solución a 70°C es igual a 3.6×10^{-12} mg/cm² por segundo. Una serie de mediciones de esta naturaleza permiten calcular una función K, en relación con la temperatura, en la que K señala la cantidad de sílice que pasa a solución por cm² por segundo:

$$-\log K = -5.62 + 5.83 \left(\frac{1}{T} \times 10^3 \right)$$

en la cual T es la temperatura absoluta (Henin¹²⁸). A 70°C se obtuvo un resultado de 3.6×10^{-12} y a 90°C es del orden de 10^{-11} . A 25°C es 1500 veces más pequeña que la solución a 70°C. Para apreciar la pequeñez de estos valores, según cálculos de Henin, la reducción del diámetro de un grano de cuarzo de 1 mm a 0.8 mm, en agua a pH 7 y a 25°C demoraría 60 000 años.

En la opinión de Henin¹²⁸, la solubilidad de la sílice amorfa no es un factor limitante en la descomposición del cuarzo, pero puede regular la naturaleza del mineral arcilloso que se forma a expensas del cuarzo. La solubilidad de la sílice amorfa está fuertemente influida por la temperatura y se duplica entre 0°C a 90°C. Respecto al pH varía poco entre pH 2 a 9, pero aumenta bruscamente en medios más alcalinos. Alexander et al¹ calcularon la solubilidad de la sílice amorfa (sílice Linde) en función del pH, y sus resultados se ven en el Cuadro 108.

CUADRO No. 108. Solubilidad de la sílice amorfa a diferentes pH (según Alexander et al¹).

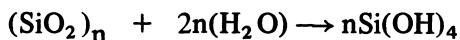
pH	Solubilidad de la sílice amorfa (25°C)
1.0	0.014%
2.0	0.015
3.0	0.015
4.2	0.013
5.7	0.011
7.7	0.010
10.26	0.049
10.60	0.112

El grado de polimerización de la sílice soluble aumenta rápidamente en el ámbito de pH de 3 a 10; Iler^{1 3 4} supone que esta reacción es catalizada por iones hidroxilo. Examinando la curva de solubilidad de la sílice en función del pH parece que la sílice existiera como ácido silícico monomérico H_4SiO_4 , con disociación en H_2SiO_3 a pH alcalino; de ahí la argumentación de la fuerte solubilidad a $pH > 10$.

El tamaño, que determina la superficie específica de las partículas es un factor importante. Jackson et al^{1 3 5} asignan al cuarzo de tamaño de la arcilla, un índice de meteorización 6, antes que la illita con un índice 7, basados en que el cuarzo en estas condiciones, es más vulnerable que la illita. Jackson et al^{1 3 5} admiten que la solubilidad del cuarzo es una función lineal de la superficie específica e indican que su contenido disminuye en un décimo por cada décimo que se reduzca el tamaño de las partículas.

Los mecanismos de disolución de los minerales de sílice constituyen una gama de fenómenos superficiales que atacan los minerales sin una transformación química apreciable e implican hidratación. En la superficie límite de la sílice, cuarzo o cualquier otra forma, deben quedar átomos de Si y O con cargas sin compensar, capaces de ejercer intensa polarización al agua unida a la superficie, la cual se orienta dipolarmente y puede adoptar la estructura cristalina del substrato. La fuerte polarización determinada por el ión Si puede facilitar la disociación de la molécula de agua en H^+ y OH^- y de este modo, un ión Si superficial, unido a la red mediante dos átomos de oxígeno, puede atraer dos hidroxilos y reconstituir el tetraedro. A su vez, los iones H^+ liberados pueden penetrar la red y formar grupos OH^- con los oxígenos del tetraedro, iniciándose la formación de $Si(OH)_4$.

Iler¹³⁴ sostiene que la disolución de la sílice sólida en agua implica hidratación y despolimerización simultánea:



Cuando la sílice pasa a la solución debe haber una reacción química entre la superficie de la fase sólida y el agua, lo que determina que la superficie de la partícula de sílice se hidrata así, a medida que cada átomo de silicio con los átomos de oxígenos que le rodean se separa de la superficie, forma ácido monosilícico soluble mediante una reacción posterior con agua.

Respecto a la solubilidad de los polimorfos del cuarzo, cristobalita y tridimita, hay poca información aunque su estructura más abierta debe estimular una meteorización más acelerada. A partir de las constantes de formación de las especies silíceas en solución pueden calcularse las actividades de especies iónicas y moleculares como función del pH. Elgawhary y Lindsay⁸⁷ utilizaron para estos las constantes de formación calculadas por Sillen y Martell²⁷⁵ como constantes de concentración a cierta fuerza iónica o como constantes termodinámicas corregidas a una fuerza iónica cero. Las constantes de equilibrio de Sillen y Martell, para el cuarzo, cristobalita y sílice amorfa son:

reacción de equilibrio	Log K
$\text{SiO}_2(\text{cuarzo}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_4$	-4.0
$\text{SiO}_2(\text{cristobalita}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_4$	-3.35
$\text{SiO}_2(\text{sílice amorfa}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_4$	-2.74

Para el cuarzo se establece la ecuación:

$$K_1 = \frac{(\text{Si}(\text{OH})_4)}{(\text{H}_2\text{O})^2 (\text{SiO}_2)_{\text{cuarzo}}}$$

en la cual el paréntesis externo señala actividad, en moles por litro. Puesto que las actividades del cuarzo y el agua se consideran unitarias, la medición de K_1 se hace: $\text{Si}(\text{OH})_4 = 10^{-4}$ y representa la actividad molar del $\text{Si}(\text{OH})_4$ en equilibrio con la fase sólida cuarzo. Para la cristobalita se tiene un valor de K_1 : $[\text{Si}(\text{OH})_4] = 10^{-3.35}$ y para la sílice amorfa este valor es $[\text{Si}(\text{OH})_4] = 10^{-2.74}$.

La disolución de la sílice en los suelos está afectada no sólo por la solubilidad sino por componentes orgánicos e inorgánicos, formación de películas superficiales y otros. Se sabe que algunas moléculas orgánicas, como el ácido algínico, algunos aminoácidos, el ATP aumentan la disolución de la sílice. La mayor disolución de cuarzo observada en

la zona radicular de algunos suelos parece deberse a la acción de componentes orgánicos capaces de complejar la sílice.

Algunos componentes inorgánicos como óxidos de hierro, carbonatos y sulfato de Ca, incrementan la solubilidad de la sílice. Por el contrario, sustancias con las cuales la sílice reacciona, por ejemplo, la alúmina, disminuyen su solubilidad. Determinaciones experimentales efectuadas por Okamoto et al²¹⁵ demostraron que 20 mg/litro de Al^{3+} reducen la concentración del Si dispersado molecularmente a 7 mg/litro, mientras que 100 mg/litro de Al^{3+} reducirán la concentración a aproximadamente 0.5 mg/litro. Se atribuye a la presencia de capas moleculares de Fe y Al la estabilidad de los gránulos redondeados de cuarzo.

En suelos y sedimentos, los minerales de arcilla juegan un papel importante en la disolución del cuarzo y existen algunos ejemplos sorprendentes de desilicatación en mezclas de arena cuarcífera arcilla, como frecuentemente se encuentran en algunas grauvacas (grauvaca es una arenisca, con alto contenido de matriz detrítica, sin cemento químico). La formación de estilolitas* en areniscas o cuarcitas fue explicada por Thomson³⁰⁰ por acción de capas de arcilla entre los granos de arena de cuarzo. La arcilla, sometida a la acción de aguas ricas en CO_2 , puede liberar K_2CO_3 . La fuerte alcalinidad desarrollada puede movilizar el SiO_2 en contacto inmediato con la arcilla, el cual precipita en los alrededores en un ambiente generalmente ácido. Un esquema de este mecanismo puede verse en la Fig. 250.

La cristobalita es descrita en la fracción arcilla de Andosoles; se le determinó en Chile (Besoain²⁸), Japón (Miyashi y Aomine²⁰⁴), Nueva Zelanda (Fieldes y Furkert⁹⁶) y en suelos húmedos de las Antillas y Ecuador (Colmet-Daage et al^{54,55}). En Chile se evidenció su existencia en arcillas de edad Würm o incluso anteriores. Su persistencia en fracciones del tamaño de la arcilla, en condiciones de meteorización húmeda parece indicar que, su susceptibilidad a la meteorización no difiere en mucho de la del cuarzo, al menos en una escala pedogenética. Sin embargo, no puede descartarse un origen autigénico.

(*) Junta estilolítica es una superficie marcada por nítuas penetraciones o enlazamientos de los dos lados. Las prolongaciones dentiformes de una parte encajan en fasetas de dimensiones semejantes en la otra. En perfil, la superficie estilolítica se semeja a una sutura. Comunes en rocas carbonáticas, calizas, dolomías, areniscas, cuarcitas (Pettijohn²³⁵).

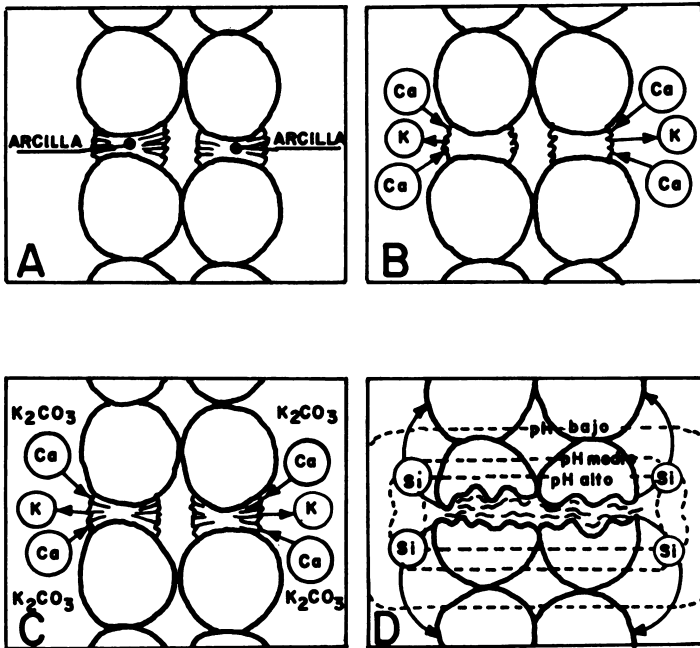


Fig. 250. Desilicatación de granos de arena de cuarzo, estimulado por el cambio de bases producido por arcillas intercaladas, en cuatro etapas:

- naturaleza del cuarzo y la arcilla poco después de su depositación. La arcilla se encuentra entre algunos granos y en otros no.
- cambio de bases, K^+ por Ca^{2+} y Mg^{2+} , comienza a lo largo de los bordes.
- el intercambio procede rápidamente a lo largo de las superficies de clivaje. Se forma K_2CO_3 y se desarrolla un pH elevado en las regiones ricas en arcilla.
- ha medida que la presión se incrementa, el ión Si^{4+} disuelto en la región de pH elevada, migra a regiones de pH bajo y precipita.

Feldespatos

El predominio de los feldespatos entre los minerales de las rocas de la litósfera hace que su meteorización constituya la reacción química cuantitativa más importante de la corteza terrestre. Cálculos de Clarke y Washington⁵¹ indican que los silicatos constituyen alrededor del 80% de las rocas magmáticas, y los feldespatos representan alrededor del 60% de esas rocas. No obstante su importancia, falta investigarse más especialmente sobre la meteorización pedológica de los feldespatos o sobre su alteración *in vitro* bajo condiciones de temperatura y presión normales. Gran parte de los estudios con feldespatos se hizo en condiciones aceleradas o hidrotermales y muchas conclusiones son especulativas. Estrictamente, la cinética y energética de las reacciones de meteorización son poco conocidas.

En este sentido son promisorias las investigaciones de la luna, llevadas a cabo por el LSPET (Lunar Sample Preliminary Examination Team: ^{178,179,180}) y otros autores o instituciones, debido a las posibilidades de aplicación terrestre. Los minerales de las rocas y regolita lunar indican la existencia, en orden decreciente, de piroxenos (augita, pigeonita, ortopiroxeno), plagioclasa (Bytownita-anortita, albita), olivino (forsterita), ayalita, ilmenita, fases de sílice cristalina (cristobalita, cuarzo, tridimita), sílice vítrea, apatita y varias otras especies en proporción menor (Klein¹⁶⁵). Comparada con la tierra y supuesto un origen semejante, la luna, desde un punto de vista pedocosm-químico, se encuentra en el estado inicial, o de meteorización cero, similar al de la tierra cuando comenzó a solidificarse el magma primitivo. Es probable que a medida que estas investigaciones progresen puedan establecerse relaciones fundamentales respecto a los fenómenos de meteorización acaecidos en la tierra.

La mayor dificultad que surge en las investigaciones de descomposición de los feldespatos por soluciones acuosas en las condiciones de pH que normalmente existen en los suelos es su lentitud. Para acelerar el proceso se emplean partículas finas, pH ácidos o alcalinos, temperatura y presión elevadas, agitación, renovación de solventes y otras técnicas.

Los feldespatos, desde el punto de vista del ciclo de meteorización geológica, tienen una persistencia efímera; bajo una consideración pedológica exhiben un ámbito de estabilidad variable. En cualquier caso, a igualdad de tamaño de partículas son más susceptibles a la meteorización que el cuarzo. Jackson et al¹³⁵, con partículas del tamaño de la arcilla, sitúan los feldespatos en un estado de meteorización 5 y al cuarzo en el estado 6. Esta diferencia es una consecuencia de la estructura que en los feldespatos (tectosilicatos) consiste en una doble cadena en zig zag de tetraedros de sílice y alúmina, paralelas al eje b, y unidas entre sí a intervalos regulares. Los espacios intermedios están ocupados por cationes alcalinos o alcalinotérreos.

Las contribuciones de Correns^{6,2,63,67} y Correns et al⁶¹, permitieron establecer las modalidades de la disolución iónica de los feldespatos, particularmente de los potásicos. Correns determinó que la descomposición de los feldespatos se produce en dos etapas, una rápida y otra lenta. En un comienzo (etapa rápida) en tanto que la pérdida de potasio es acelerada, la de la alúmina y la sílice son restringidas. En la segunda etapa (etapa lenta), los elementos se disuelven proporcionalmente a su contenido relativo en el cristal y las pérdidas de sílice y alúmina respecto al potasio son mucho más rápidas que en la primera etapa.

Correns⁶⁷ informa de muchos experimentos sobre meteorización de feldespatos, micas y otros minerales en su mayoría llevados a cabo, mediante un sistema con reciclaje continuo de agua y eliminación automática de los constituyentes solubles. En este sistema las partículas de feldespato fueron retenidas mediante un ultrafiltro. Aparte de las especies, otras variables usadas fueron el tamaño de partículas ($< 1\mu$ y de $3-10\mu$), pH (3.0; 6.6 y 11), temperatura (20°C , 40°C) y tiempos.

Los experimentos de Correns demuestran que la emigración iónica no es uniforme y procede según la etapa rápida y lenta señalada anteriormente. Como se ve en la Fig. 251 después del paso de 5000 ml de una solución a pH 3 en el feldespato-K, las cantidades de SiO_2 , Al_2O_3 y K_2O disueltas son constantes; la proporción molar con que se disuelven es de 0.02 K_2O ; 0.02 Al_2O_3 y 0.12 SiO_2 milimoles por litro, lo que da una proporción de 1:1:6.

Correns⁶⁷ comprobó que "bajo la influencia del disolvente, se forma en primer lugar, una fina capa de descomposición residual de SiO_2 y Al_2O_3 hidratado alrededor de los granos de feldespato. Esta película retarda la difusión de los iones K^+ de modo que, después de cierto tiempo, las tres clases de iones implicados pasan a la misma velocidad: la velocidad de migración del K^+ equipara la velocidad de descomposición de la capa de Si-Al-O". Para polvo de feldespato-K de 1μ de radio, en experimentos a pH 3, se ha calculado que el grosor de la película es de 0.03μ o 300\AA (30 celdas elementales) y tiende a permanecer constante. Se trata de una película amorfa que probablemente tiene mucha importancia en los procesos de intercambio de iones del suelo y que se forma en todos los silicatos. Correns cree que la carga negativa producida por la pérdida de K^+ en los feldespatos se compensa por el ión Al^{3+} . Jones y Uehara¹⁴⁹ comprobaron el desarrollo de películas amorfas en diversos minerales de suelos con alto contenido de aluminio y cuarzo.

Aparte del pH, la descomposición de los feldespatos depende del tamaño de los granos. La cantidad de K_2O disuelta a partir de polvo de feldespato $< 1\mu$ es 2.11 veces mayor que la disuelta a partir de partículas de $3-10\mu$. También la velocidad de filtración influye, ya que se demostró que pasa más substancia a solución mientras más

lentamente filtre, o sea, cuanto más prolongado sea el contacto de la solución con el polvo mineral (Correns^{6,7}).

Correns^{6,2} y Correns y Engelhardt^{6,1} en sus experimentos sobre el efecto de la temperatura en la alteración de feldespatos encontraron que cuando la temperatura pasa de 20°C a 40°C, la primera etapa (etapa rápida) es más prolongada debido a que en este primer estado de desequilibrio se efectúa la principal migración de potasio. Simultáneamente, la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a pH 7 que es alrededor de 6 a 20°C y se duplica a 40°C.

El efecto de la presión es antagónico. Un incremento de la presión favorece la estabilidad de los feldespatos.

Nash y Marshall^{2,10,2,11} estudiaron la reactividad de diferentes feldespatos en agua pura o soluciones muy diluidas de HCl a pH 2 por agitación durante 24 horas. Partieron de 2 g de material molido en benceno. Los resultados pueden verse en el Cuadro 109. En la albita el ataque inicial es más rápido en presencia de ácido libre que en agua. En este último tratamiento el establecimiento de condiciones alcalinas provoca un incremento regular en la liberación de Na mientras que el tratamiento con ácido lo frena. Con mayores adiciones de ácido el ataque inicial es muy rápido pero la actividad del Na, sobre o bajo ese equivalente al ácido, disminuye. Estos autores consideran que cerca de la neutralidad, en presencia de sales, la estructura de la superficie del feldespato es estable y participa en una reacción reversible entre los iones Na e H. Parece ser que los feldespatos son estables en ambientes neutros o ligeramente ácidos en presencia de cationes alcalinos, pero bajo condiciones fuertemente ácidas o alcalinas su descomposición es continua. Un experimento con NH_4Cl liberó 2.74 a 9.06 meq/100 g de cationes Na desde los feldespatos, siendo más eficiente este catión que los cationes Mg^{2+} y Sr^{2+} . Los autores llegan a la conclusión de que la superficie de los feldespatos no tiene una capacidad de cambio de cationes fija sino que ésta es una función del catión presente en el feldespato y los cationes de intercambio de la solución. Los autores también concluyen que la superficie reactiva es una capa fina, no mayor de 1 ó 2 celdas unidas de grosor. Creen que hay dos tipos de posiciones de cambio, poros descubiertos y uniones Si-O-Si fracturadas. Las primeras son posiciones con alta energía de unión para los cationes de dimensiones apropiadas, lo cual identifica un mecanismo de selectividad catiónica en la superficie del feldespato. La ruptura de uniones Si-O-Si deja posiciones libres de acceso a los cationes de cambio, aunque si se acepta la formación de silanoles, estas serían utilizables sólo a pH muy elevados (Rich^{2,4,3}).

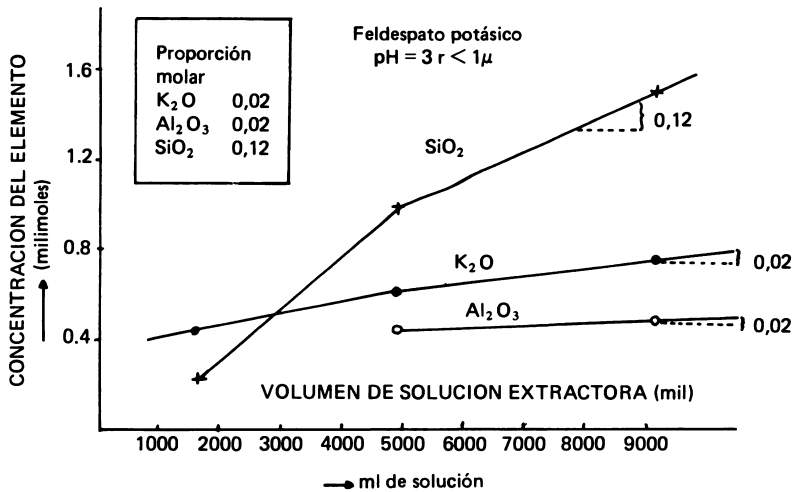


Fig. 251. Descomposición del feldespato potásico, $KAlSi_3O_8$. Razón de los componentes en función de la cantidad de disolución ($r < 1\mu$ = radio de las partículas de feldespato). (Según Correns⁶³).

CUADRO No. 109. Reacción de las superficies de los feldespatos con soluciones ácidas (Según Nash y Marshall²¹⁰):

	Roca fresca				Tratamiento con HCl 0.01N				Tratamiento con H ₂ O						
	Ca	Na	Ca	%	Na	Ca	Na	K	Si	Al	Ca	Na	K	Si	Al
					miliequivalentes*				miliequivalentes						
Microclina	0.08	0.8	0.20		0.10	0.20	0.35	1.8	0.03	0.01	0.02	0.04	0.07	0	
Albita	0.40	7.8	0.85		0.32	0.06	0.60	—	0.08	0.04	0.00	0.07	0		
Oligoclasa	2.80	7.1	0.30		0.45	—	0.40	1.8	0.05	0.07	0.00	0.05	0		
Andesina	5.50	4.9	0.60		0.60	—	0.80	3.2	0.05	0.03	0.00	0.05	0		
Labradorita	8.20	3.2	0.80		0.42	—	1.40	3.5	0.08	0.04	0.00	0.05	0		
Bytownita	9.90	2.1	0.70		1.22	—	2.40	—	0.10	0.05	0.00	0.09	0		
Anortosita	12.80	0.2	0.85		0.18	—	6.30	7.3	0.05	0.01	0.00	0.07	—		

(*) por 100 g de feldespatos tratados.

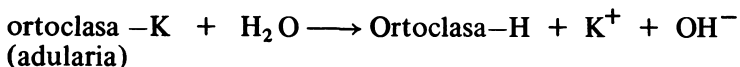
En los tratamientos de feldespato con agua pura se produce una elevación del pH sobre 7, lo cual influye la marcha de la disolución, aunque tenga una duración tan breve como son 24 horas (Henin¹²⁸).

Si los experimentos de meteorización simulada se desarrollan a gran velocidad, en los suelos la ruptura de las estructuras de feldespato se produce a un ritmo mucho más pausado, incluso en materiales especialmente aptos para alterarse como lo son las cenizas volcánicas. Hay¹²⁵ estudió un suelo volcánico de 4000 años de antigüedad, derivado de cenizas andesíticas y desarrollado bajo condiciones de clima tropical húmedo, en St. Vicent, Islas Windward (Indias Occidentales Británicas). En este suelo los feldespatos (anortita y labradorita) presentan signos de alteración modesto que contrasta con la intensa alteración que exhiben los vidrios volcánicos. Puesto que la meteorización corresponde a reacciones de hidrólisis, Hay sugiere que el vidrio, fácilmente meteorizable, pudo consumir gran parte del exceso de iones H^+ disponibles en su propia descomposición, reduciendo la cantidad utilizable en la hidrólisis de otros silicatos. La liberación de cationes por la descomposición del vidrio según Hay, retardará la hidrólisis de los minerales, a menos que estas sean eliminados rápidamente del sistema. Weyl³³² notó un comportamiento semejante de los feldespatos en depósitos piroclásticos de El Salvador y estableció que los minerales en estos suelos se meteorizaban más lentamente que los minerales pesados y feldespatos en perfiles de meteorización postglacial bajo clima templado húmedo.

a. Mecanismos de alteración de los feldespatos. La meteorización de los feldespatos es descrita como un proceso mediante el cual se liberan iones potasio, sodio o calcio de la red del mineral con disolución parcial o total de la sílice, y se originan sean arcillas residuales u óxidos de aluminio hidratados. Estos procesos se desarrollan en lapsos muy variables según las especies y condiciones ambientales.

Existen muchos puntos de vista sobre los mecanismos de alteración de los feldespatos, pero en este libro se dará énfasis a las ideas de Bondman^{39,40} Frederickson⁹⁹, Garrel y Howard¹⁰³ y Devore^{77,78}.

Garrel y Howard¹⁰³ conciben la hidrólisis del feldespato-K como un proceso de cambio iónico. Sus experimentos fueron hechos en adularia y soluciones de KCl y agua; el proceso está representado como una reacción de cambio simple:



La reacción se verifica de modo que se produce una liberación permanente de potasio y elevación de pH del medio. Sin embargo, como lo había ya notado Tamm²⁹⁶ existe una discrepancia entre los

valores teóricos y reales del contenido de OH^- , siendo inferior a la cantidad calculada.

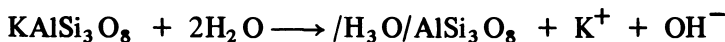
Refiriéndose a los experimentos de Garrel y Howard¹⁰³, Bondman³⁹ formula dos indicaciones:

- 1) Los radios iónicos del K^+ y el H^+ son muy diferentes, con una relación aproximada de 10:1, hecho que debe provocar una discrepancia en la distribución de carga de la red del feldespato, en la que el ión K^+ está rodeado por 10 átomos de oxígeno.
- 2) La electronegatividad de los puentes de oxígeno es adecuada para atraer el protón y formar grupos OH^- covalentes en la estructura.

Estas razones hacen poco probable la existencia de una ortoclasa-H en ambientes húmedos, y por ello Bondman³⁹ considera que no debe ser usada, como lo hicieron Garrel y Howard¹⁰³, para calcular constantes de equilibrio de las reacciones de cambio iónico. Bondman concuerda con el carácter iónico de los procesos hidrolíticos en los feldespatos y en que el pH del agua es una medida de la capacidad de reacción con el feldespato. En este sentido se considera la hidrólisis como una reacción consumidora de protones y por lo tanto como una reacción de cambio iónico. Una acción siguiente del protón, para formar grupos estructurales OH^- , debilita probablemente los enlaces existentes y liberan las uniones de la cadena Si-O-Al, con lo cual la sílice puede pasar a la solución.

Correns⁶⁷ no comparte el criterio de identificar los fenómenos de meteorización del feldespato con el intercambio iónico.

Bondman^{39,40} sugiere que el espacio dejado por el cambio del potasio en la red de feldespato al perderse por hidrólisis, es ocupado probablemente por moléculas de H_2O o H_3O^+ , dado que la concordancia de tamaños entre la molécula de agua (1.38Å) y el ión K^+ (1.33Å) hace posible un cambio isoestructural. La red del feldespato, transformado, hidrolíticamente, sufrirá una ligera expansión. La reacción de cambio, en formulación simple, sería:



La formulación anterior tampoco explica la disminución de iones OH^- observada por Tamm²⁹⁶ y Garrel y Howard¹⁰³, cuya explicación, según Bondman, puede encontrarse en los fenómenos que siguen a la reacción de cambio. Como se ve en la Fig. 252 el espacio entre las hojas formadas por enlaces cruzados de las cadenas Si-O-Al, proyectadas normalmente a (001), están ahora ocupadas por H_3O^+ . Las moléculas de agua, con distribución de valencia tetraédrica, están unidas en forma alternada, esto es, los tetraedros (H_3O^+) apuntan en

direcciones opuestas y las fuerzas que originalmente atraían el ión K^+ mantienen la molécula de agua en posición ordenada. La contribución iónica actúa con la configuración protónica del hidronio con lo que la coordinación no se altera y permanece idéntica después de la sustitución.

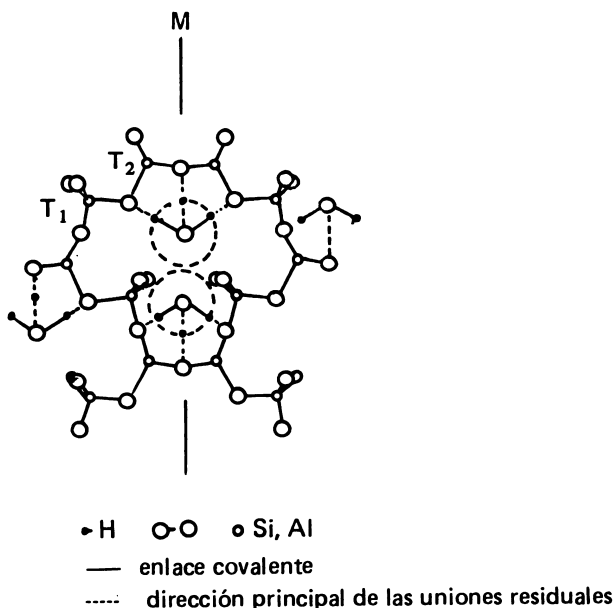


Fig. 252. Disposición estructural en el feldespato-K monoclinico visto en posición normal a (001). El H_3O^+ (encerrado en círculo punteado) ocupa ahora la posición del potasio. (Según Bondam³⁹).

Un debilitamiento posterior de los enlaces afecta también la molécula de agua, la que se rompe por incorporación de grupos iónicos en la estructura neogénica, como se ve en la Fig. 253. Esta etapa produce grupos OH^- que se incorporan a la estructura, especialmente en torno al Al, catión que tiene tendencia a adoptar coordinación octaédrica. Esto explicaría la disminución del OH^- determinada por Tamm²⁹⁶ y Garrel y Howard¹⁰³. Es posible que cierto número de iones OH^- pueda unirse a la sílice formando $\text{Si}(\text{OH})$, monomérico, ligeramente soluble en agua. Bondman considera que, la transformación neogénica continua del feldespato es más o menos autónoma, en tanto los cationes y la sílice liberados sean eliminados del sistema.

El modelo propuesto muestra dos características definidas:

- 1) entrada de agua "molecular" ordenada en la red del feldespato (se sugiere que el hidronio balancea las cargas) y
- 2) mantenimiento autónomo de las reacciones protónicas bajo condiciones de meteorización (eliminación permanente del solvente portador desde el medio de meteorización).

El autor considera que este modelo no explica suficientemente el cambio estructural desde un tectosilicato a un filosilicato. En este punto las condiciones ambientales deben incluir un mecanismo de deshidratación de los productos de reacción.

El mantenimiento autónomo de las reacciones sugeridas por Bondam hace que el proceso de meteorización sea independiente del pH, en tanto persistan las condiciones de baja concentración alcalina y de sílice.

Respecto a la expansión que experimenta la red de feldespato transformada por hidrólisis, Bondam³⁹ sugirió una explicación. En la Fig. 254 se muestra la posición del hidronio (o una molécula de agua) en la red del feldespato. Este modelo se ve en una "cadena doble" de Si-O-Al simplificada omitiendo los enlaces cruzados que forman una estructura cerrada. La posibilidad de expansión de la estructura del feldespato radica en los diferentes ángulos O-Si(Al)-O dentro de las cadenas dobles. Si todos los ángulos O-Si(Al)-O están a su máxima inclinación, la longitud del espacio 001 en el feldespato-K monoclinico, es teóricamente 6.59° . Al respecto, la posición estructural de los átomos de Al puede explicar la diferencia en la capacidad de expansión de los diferentes feldespatos potásicos. Sin embargo, esta no parece ser una condición necesaria para el modelo de reacción de cambio, si los átomos de Al se encontrasen en posición T-1 o T-2 en el feldespato-K (ver Fig. 253).

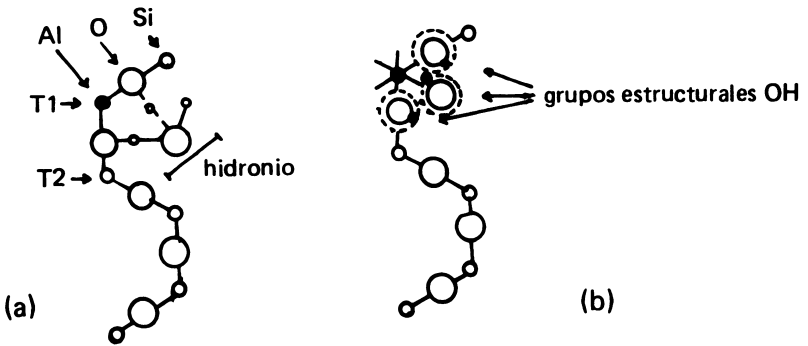


Fig. 253. La unión semejante a cadena en el feldespato-K paralelo a (010).

- (a) hidronio ocupando la posición del ión K^+ : el átomo de Al sobre una posición T-1 está en coordinación 4
- (b) distribución probable de los grupos estructurales OH alrededor del átomo de Al, después de la desintegración de la molécula de H_3O en sus componentes iónicos: desarrollo simultáneo de Al-hexacoordinado que parece requerirse (según Bondam³⁹).

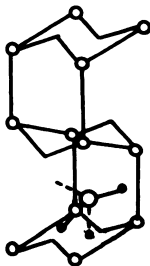


Fig. 254. La "cadena doble" en el feldespato potásico: hidronio coordinado tetraédricamente está incorporado a la estructura. Sólo se muestran las posiciones (Si,Al) en la red del tectosilicato (según Bondam³⁹).

Bajo condiciones de hidrólisis experimental Bondam³⁹ pudo verificar (por rayos X, espectrometría infrarroja y análisis térmico diferencial), el cambio isoestructural de K^+ por H_3O^+ en la estructura de la adularia. La estructura resultante muestra expansión de la red, por desplazamiento de las reflexiones 001 y 010 de rayos X. Las mediciones infrarrojas indican que se forman uniones hidrógeno, de tipo M-O-H...OH₂, las cuales tienen una disposición colinear con los enlaces existentes en la red del feldespato.

Frederickson⁹⁹ concibe el ataque a los feldespatos potásicos y sódicos como una sustitución del K^+ o Na^+ de la red del mineral por el H^+ del agua. Considera posible que el acceso del agua a la albita ocurra por una adaptación a la superficie del cristal. Los oxígenos sin compensar de la superficie atraen los polos positivos de las moléculas de agua cuyos polos negativos atraen dipolarmente otras capas de agua. La primera capa de agua sobre la albita tendría una estructura epitáxica, semejante al hielo. El mecanismo de alteración consiste en la penetración del ión H^+ en el interior del cristal de feldespato, debido a su pequeño tamaño y su fijación en el límite de dos oxígenos. Este cambio crea un exceso de carga positiva obligando la expulsión de un ión K^+ o Na^+ , lo cual debilita la estructura; además, la admisión del H^+ implica un requerimiento espacial, para lo cual dos oxígenos deben separarse. La expulsión del ión alcalino provoca un desequilibrio, ya que sólo los dos oxígenos en contacto con el H^+ son neutralizados, en tanto que los otros oxígenos, en contacto, se repelen y la estructura aumenta de volumen y tiende a desintegrarse. Frederickson admite como causa final de destrucción del feldespato, el reemplazo de un Al^{3+} por tres H^+ , hecho que es difícil de concebir ya que el ión Al, coordinado en forma tetraédrica, está firmemente retenido en la red. Los productos residuales de alteración son geles o sílice insoluble y dependen de la relación Al/Si existente en el sistema considerado.

La teoría de Frederickson⁹⁹ fue objeto de críticas, especialmente por discrepancias en cuanto a la similitud de estructuras entre los feldespatos y la red de agua cristalina (McConnell¹⁹⁶).

DeVore^{77,78} realizó estudios sobre la formación de filosilicatos, especialmente minerales micáceos, a partir de la alteración de los feldespatos. Cree que la asociación de moléculas de agua y oxígenos no saturados de la superficie del feldespato son incapaces de debilitar la unión de los iones alcalinos en la estructura. Su punto de vista implica la sustitución de un oxígeno de un grupo Si-O-Si por un ión hidroxilo (OH⁻) del agua a que el ión oxígeno en un enlace Si-O-Si está más polarizado que aquel situado entre un enlace Si-O-Al; el primero es más rígido mientras que el segundo es más flexible. Funcionaría el principio de que los iones más polarizados son reemplazados por iones más polarizables por lo que la unión Si-OH es más fuerte que la unión Si-O. Cuando varias uniones Si-O se transforman

en uniones Si-OH, los iones alcalinos están más débilmente ligados y pueden ser intercambiados con iones H^+ .

DeVore^{7,8} sugiere que en la alteración de los feldespatos se liberan cadenas estructurales fragmentarias que mantienen cierto grado de estabilidad y conservan los ordenamientos originales Si-Al de los tetraedros. Los grupos más probables que pueden ser liberados como unidades desde las superficies (100) y (010) de los feldespatos ordenados, son cadenas simples que tienen la razón Si/Al del feldespato. Sin mayor transformación, las cadenas derivadas de las caras (100) y (010) pueden polimerizarse directamente a capas micáceas. Una transformación simple de las cadenas posibilita la formación de caolinita.

Basado en la distribución asimétrica de los enlaces covalentes del oxígeno alrededor del Si y Al, Bondam^{3,9} tiene dudas de que el modelo propuesto por DeVore está suficientemente desarrollado como para poder explicar la real conversión estructural de un tectosilicato a un filosilicato.

b. Sericitización de los feldespatos. Algunas de las transformaciones hidrotermales por las cuales el feldespato puede formar muscovita, paragonita, caolinita y bohemitita fueron expuestas por Gruner^{1,20}; Morey y Chen²⁰⁶; Brindley y Radoslovich⁴⁴. También se conocen las transformaciones del feldespato en caolinita o haloisita por meteorización pedoquímica (Hay¹²⁵; Bates²⁴). Sin embargo, los tramos intermedios de estos desarrollos no están bien explorados.

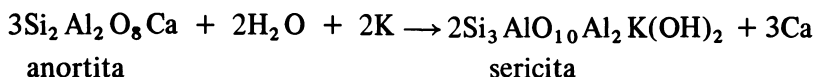
Uno de los productos más frecuentes de alteración del feldespato es la sericita* que es una mica potásica próxima a la muscovita. La transformación del feldespato en sericita se llama sericitización, lo cual se logró reproducir en el laboratorio a temperatura ordinaria. Es probable que la liberación de cadenas Si-Al estables de los feldespatos sea la que, por polimerización, origine la estructura micácea, (o montmorilonítica) en presencia de potasio y con el concurso de octaedros de Al, Mg, Fe^{2+} y Fe^{3+} . Debe producirse también un cambio en el estado de coordinación del Al de 4 a 6.

En la formación de illita, beidellita o montmorilonita a partir de feldespatos, los cationes liberados por meteorización juegan un papel muy especial por su significación como cationes de cambio o de entrecapas.

La mayor dificultad en poder precisar las reacciones que ocurren en la transformación de los minerales de las rocas es la intervención

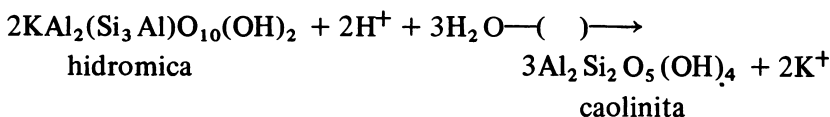
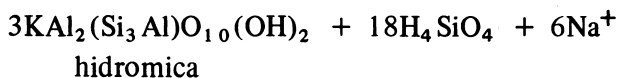
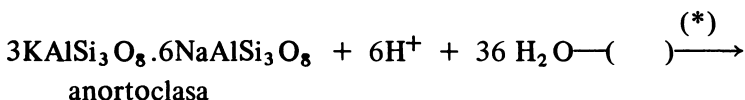
(*) Sericita designa también a micas dioctaédricas finamente granuladas, de origen hidrotermal, que frecuentemente contienen mayor contenido de SiO_2 , MgO, H_2O y K_2O que la muscovita (Weaver y Pollard^{32,8}).

de elementos alogénicos al cristal que se transforma. En el caso de la sericitización de la plagioclasa esto implica un aporte de iones potasio externos que, de ser granito la roca que se meteoriza, puede provenir de feldespatos-K o de biotita de las roca (Henin^{1 2 8}). La alteración del feldespato anortita ($\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$) implica cambios exteriores mínimos, ya que la proporción de sílice y alúmina permanece igual. Hay sólo aparición de 4OH en lugar de 4 O por aporte de 2 H_2O y reemplazo de 3 Ca por 2K. Esta reacción, según Henin es:



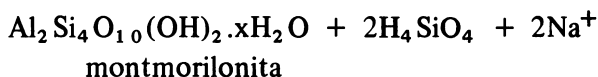
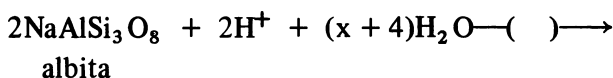
Como lo sostiene este autor, persisten algunas incertidumbres. El granito puede ser sericitizado, pero el problema surge en la parte cálcica (interna) de la plagioclasa ya que si ésta se transforma, debe suponerse una migración de iones en medio sólido. Frecuentemente el examen microscópico señala la aparición de sericita en el interior del feldespato.

Micas hidratadas fueron encontradas como productos intermedios de la descomposición del feldespato alcalino, el cual se transforma en caolinita o haloisita. Yaalon^{3 4 1} representa esta reacción como:

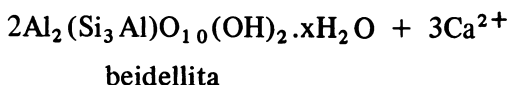
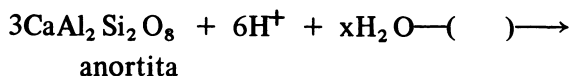


Yaalon^{3 4 1} sugiere que si se representa la montmorilonita por $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sin considerar la substitución isomórfica y cationes de intercambio, se podría escribir una reacción de meteorización para producir montmorilonita en la siguiente forma:

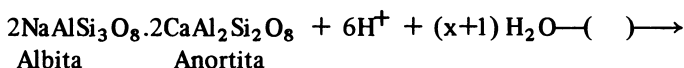
(*) () designa las etapas intermedias, que implican descomposición continua seguidas por la reconstitución de las nuevas estructuras minerales (Yaalon^{3 4 1}).



Con anortita como material de partida, existiría exceso de aluminio en lugar de sílice. Si se toma en cuenta la substitución diadócica en la capa de sílice, se obtiene:



Aunque por lo general se considera que los ambientes de formación de la montmorilonita y de la caolinita son antagónicos, hay veces en que ambos minerales se encuentran simultáneamente en un suelo. Partiendo de plagioclasa como material de partida, Yaalon³⁴¹ propone las siguientes ecuaciones a través de las cuales se formarían ambas especies:



Sin embargo, como la montmorilonita y otros minerales 2:1 requieren la presencia de Mg o Fe, por substitución parcial de Si y Al en su red estructural, no pueden formarse a partir de feldespatos puros.

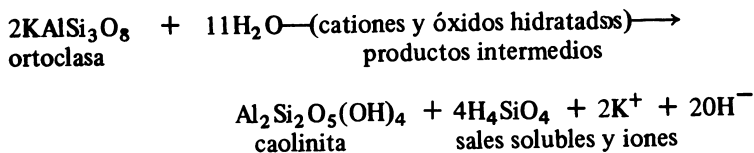
En todas las reacciones formuladas, el concepto implícito es que el mineral primario (en este caso feldespato) se descompone íntegramente, y los elementos se reorganizan en un orden tal que se forma una estructura neogénica de filosilicato.

c. Caolinización de los feldespatos. Se conoce que los feldespatos originan minerales caolíníficos, por meteorización en condiciones ambientales que favorezcan una desbasificación y desilicatación intensa. Si se considera que los mecanismos de alteración son de naturaleza hidrolítica, la red cristalina del feldespato debe ser descompuesta íntegramente para que se pueda reorganizar una estructura caolínífica.

Evidencias directas fueron presentadas sobre la transformación de feldespatos en caolín. Bates²⁴ observó la formación de haloisita en la periferia de cristales de plagioclasa en andesitas de Honolulu (Hawaii), la cual, en una fase de meteorización siguiente, originó geles de aluminio y gibbsita. Parham²² comprobó que los productos de meteorización formados en la superficie de feldespatos-K y plagioclasa (An₇₀) lixiviados utilizando un Soxhlet (140 días, 7.2 litros de agua destilada/día; 78°C temperatura) eran morfológicamente idénticos a los productos naturales desarrollados por el feldespato-K meteorizado bajo condiciones de buen drenaje en los trópicos húmedos; los nuevos productos se identifican con haloisita o una forma primitiva de haloisita. Aomine y Wada⁷ determinaron la formación de haloisita, probablemente a través de una fase alofánica, a partir de feldespato (andesina-labradorita), en capas de cenizas volcánicas de Choyo (Japón). Hay¹²⁵ también comprobó la transformación del feldespato anortita en haloisita, en suelos de cenizas volcánicas de San Vicente (Indias Occidentales Británicas) bajo condiciones de meteorización tropical húmeda.

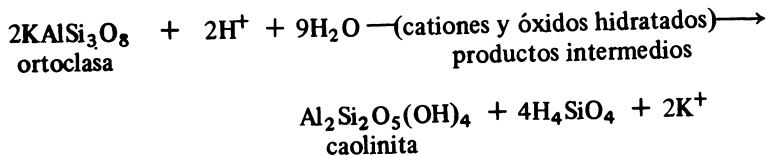
Henin¹²⁸ considera que la transformación de anortita en caolinita implica cambios poco profundos, considerando la similitud en las relaciones Si/Al el fácil reemplazo del Ca por 2 H con aporte de H₂O. La caolinización, según Henin, juzgándola a partir del análisis microscópico, parece comenzar por las bandas más cálcicas de la plagioclasa.

La alteración del feldespato-K a caolinita la representa Yaalon³⁴¹ mediante la ecuación:



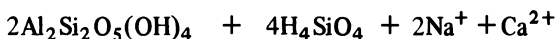
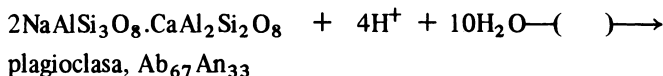
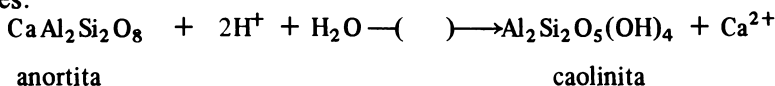
Esta reacción es de hidrólisis e incrementa la alcalinidad de la solución.

Si se quiere acentuar la importancia del ión hidrógeno en la reacción de meteorización, más que el incremento de alcalinidad, la reacción se escribiría:



Las dos reacciones destacan la elevada cantidad de agua que se requiere en la meteorización y que, además de la caolinita, se producen sales solubles y sílice.

Para otros feldespatos, Yaalon^{3 4 1} desarrolla las siguientes ecuaciones:



d. Cinética de alteración del feldespato-K a caolinita. Tsuzuki, Mizutani y Shimizu^{3 0 4} efectuaron algunos experimentos sobre la cinética de alteración del feldespato-K a caolinita bajo condiciones hidrotermales, en relación a la génesis de los depósitos de caolín. El feldespato-K se trató con soluciones de diversas concentraciones de H^+ y K^+ a temperaturas de 210-270°C en tubos de vidrio de sílice y se determinó el Si, Al y K en la solución. En general, el producto de alteración formado fue caolinita, además de un material amorfo en solución fuertemente ácida. El grado de reacción es dependiente de la composición química de la solución y temperatura. Con base en los datos experimentales, los autores expresan los resultados en la siguiente fórmula:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$$

en la cual α es la fracción caolinita en el sólido, t el tiempo y k y n son constantes. En la Fig. 255 puede verse la cinética de alteración del feldespato K a caolinita en solución hidrotermal.

En una solución con una concentración elevada de H^+ , baja en K^+ y alta temperatura, la reacción procede rápidamente. El tipo de reacción es diverso cuando se expresa en términos de fracción de sólido caolinita versus tiempo. Algunas reacciones son de baja velocidad al comienzo, se hacen más altas y luego decrecen gradualmente (Fig. 255a). Otras progresan rápidamente en la primera etapa, luego se hacen más lentas y difícilmente alcanzan la última etapa (Fig. 255b).

e. Acciones orgánicas sobre los feldespatos. Los feldespatos, especialmente las plagioclasas, son sensibles a los productos de descomposición de las plantas o productos excretados por las raíces. Fragmentos de anortita expuestos a la acción de un extracto de turba durante 110 días, pierden alrededor del 3% de calcio. (Graham¹¹⁵). Hay certidumbre de que algunas bacterias pueden extraer potasio de la microclina y la muscovita y de que el ácido láctico destruya los feldespatos en algunas horas. Schalscha et al^{2 4 8} en un experimento de 168 horas a una temperatura de 30°C encontraron que la mayor cantidad de Al y K es extraída por una solución de HCl (1.7 y 2.67 mg respectivamente) mientras que el EDTA y el ácido salicílico extrajeron casi el doble de K que el agua destilada (0.16 y 0.12 mg versus 0.08 mg respectivamente). El Al extraído fue casi cuatro veces mayor con los agentes quelantes comparados con el agua (1.54 y 1.48 mg versus 0.38 mg respectivamente).

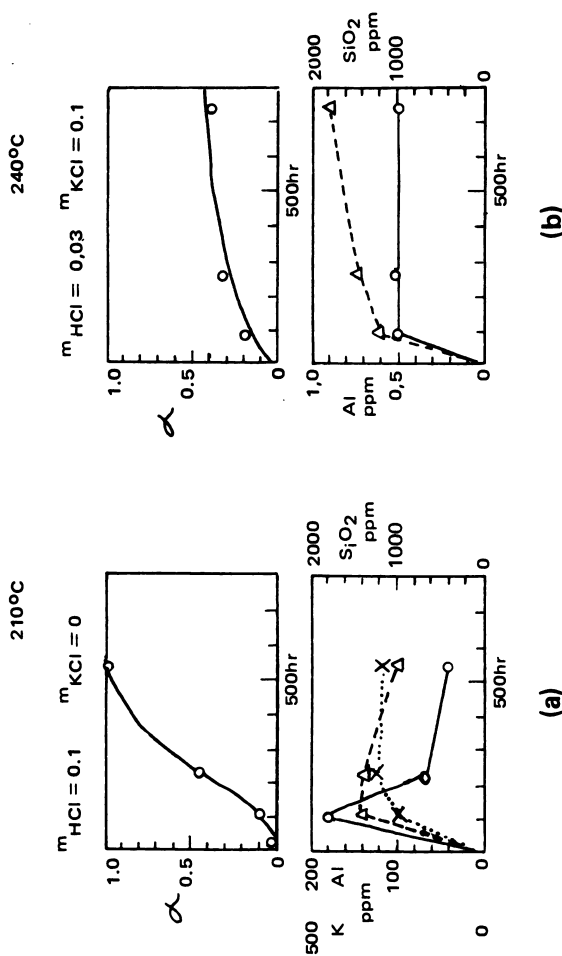


Fig. 255. Cinética de reacción en la alteración del feldespato-K a caolinita en solución hidrotermal (según Tsuzuki, Misutani y Shimizu³⁰⁴). α (fracción de peso de la caolinita del sólido): O, observado; — calculado; en los diagramas de arriba. Concentración en solución: O, — Al, Δ , — Si, X, K, en los diagramas de abajo.

Henin¹²⁸ cita que los granitos del norte de Irlanda, recubiertos por un depósito de turba, son completamente transformados en una especie de "harina", sin que se forme ningún mineral de arcilla. Autores americanos consideran que esta acción no está ligada directamente a la acidez y opera a pH de 4 a 5.

Diversas investigaciones (Jenny y Overstreet¹⁴⁵; Williams y Coleman³³⁷, Graham y Baker¹¹⁶) demostraron que las raíces de las plantas tienen un papel de importancia en la provisión de grandes cantidades de iones H^+ . Las raíces tienen cargas negativas pero en el suelo están rodeadas por una atmósfera iónica formada principalmente por iones H^+ , en tanto ellas crecen. El pH es bajo, del orden 2 a 4. Los iones H^+ son cambiados por los cationes del mineral actuando la arcilla como un puente entre las raíces y las partículas de mineral.

Feldespatoïdes

Los feldespatoïdes son componentes importantes de las rocas básicas y ultrabásicas. Su persistencia geológica es precaria, e inferior a la de los feldespatos, debido a su estructura más abierta.

Krüger¹⁶⁹ efectuó algunos experimentos de meteorización en leucita de composición $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3.92SiO_2$ mediante electrodiálisis y demostró que no sólo los iones alcalinos entran en solución, sino que el silicio y el aluminio migran como iones. Entre los feldespatoïdes y los feldespatos existe un paralelismo de descomposición, el potasio se solubiliza rápidamente en un comienzo pero al constituirse una capa protectora su migración es lenta. Los resultados obtenidos con un aparato de ultrafiltración pueden verse en el Cuadro 110.

Keller et al¹⁵⁹ al estudiar la descomposición de algunos minerales finamente molidos, determinaron que la nefelina, comparada con los demás minerales, producía la mayor cantidad de sales disueltas.

CUADRO No. 110. Meteorización artificial de la leucita (según Krüger¹⁶⁹).

pH	3	3	3	5.8	6	11
temperatura	22°	22°	42°	42°	22°	22°
tamaño del grano, μ	1	3-10	3-10	3-10	1	1
ml/día	200	200	200	—	—	—
mg/l K_2O	15	7.9	10	2.6	5.6	6
mg/l Al_2O_3	9.2	6.2	7.2	0.1	0.95	3.3
mg/l SiO_2	8.6	3.5	13	2.2	3.4	9.8

Correns^{6 7} calculó la cantidad de substancia disuelta, según el pH, en partículas de $< 1\mu$ de leucita y otros minerales por pasaje de 4 litros de solución. Los resultados, como pueden verse en el Cuadro 111 indican que el olivino es el mineral más vulnerable; el fedespato-K, la albita y la leucita le siguen con valores parecidos entre ellos; continúa la tremolita, más susceptible en soluciones alcalinas y finalmente la muscovita.

CUADRO No. 111. Cantidad de material original solubilizado por pasaje de cuatro litros de solución (tamaño de gránulo $< 1\mu$) (según Correns^{6 7}).

pH de la solución	Olivino	Feldespato potásico	Albita		Leucita	Tremolita	Muscovita
				%			
3	15.8	10.3	7-13.6		9.1	6.3	5.7
5.8	6.1	5.4	1.6-3.5		—	—	2.2
6.8	—	—	—		1.9	—	—
9	7.9	—	—		—	10.8	2.5
11	—	10.4	—		8.6	—	7.2

Zeolitas

Estos tectosilicatos tienen una existencia muy breve en condiciones ambientales ácidas, debido tanto a su naturaleza como a su modo de formación. Su estructura, llena de canales suficientemente amplios para alojar moléculas de agua, cationes y aniones, facilita la alteración ácida. Su génesis, sea en condiciones hidrotermales, sea por alteración de vidrios volcánicos, ocurre en ambientes alcalinos y su neogénesis en suelos se observó sólo en condiciones de alta alcalinidad, lo que explica su inestabilidad en ambientes ácidos. En condiciones alcalinas pueden persistir en los suelos.

METEORIZACION DE ALGUNAS ROCAS CRISTALINAS ACIDAS

Las rocas cristalinas ácidas se caracterizan por tener abundancia de feldespatos potásicos o sódicos, cuarzo y cantidades menores de micas y anfíboles. Entre estas rocas se encuentran los granitos, las riolitas, los gneiss y las porfiritas.

Según las condiciones de meteorización la evolución de estas rocas tomará un curso diferente. En condiciones de alteración intensa y buen drenaje, se formará preferentemente minerales kandíticos; si las condiciones son moderadas y el drenaje tolera cierta acumulación de bases, habrá tendencia a que se forme montmorillonita e illita. Si las condiciones imperantes son muy severas (condiciones de meteoriza-

ción tropical), los minerales pueden originar bauxitas o lateritas, por desilicatación y desbasificación intensa.

Bajo condiciones de clima tropical húmedo seco, en Mysore, India Murali et al²⁰⁷ informan que rocas gnéicas originaron un suelo clasificado como Udic Paleustalf, (suelo profundo, bien drenado y rojizo). El examen petrográfico de la fracción arena y el material parental revelan la presencia de cuarzo, feldespato, pequeñas cantidades de biotita y trazas de muscovita. Las fracciones más gruesas constan principalmente de biotita y pequeñas cantidades de magnetita. En la fracción limo se encuentra una considerable cantidad de esmectita y caolinita. La fracción arcilla muestra predominio de caolinita (57.2-63.3%), esmectita (6.4-19.3%) y material amorfo (16.4-27.8%). Una posible secuencia de la transformación de los minerales parentales se muestra en la Fig. 256.

Vijansorn y Fehrenbacher³¹⁴ estudiaron las características de tres suelos derivados de granito en Narathievot, Tailandia. El valle estudiado se encuentra entre dos montañas de granito binario del Cretácico superior y Terciario inferior, con igual o más muscovita que biotita y con hornablenda y trazas de zircón, apatita y turmalina. El clima del valle es tropical monzónico (Af según Köppen) con una temperatura uniforme de 26.9°C y 2750 mm de precipitación media anual sin estación seca. El suelo Phubet (Typic Paleudult) se encuentra sobre un relieve ondulado con 8% de inclinación; el suelo Thung Wa (Udoxic Dystrandept) está en el pie de monte con un 2% de inclinación, y el suelo Huai Pong (Typic Paleaquult), se encuentra en relieve plano y limita con los dos suelos anteriores. La mineralogía de las arcillas está dominada, en todos los horizontes de los suelos por caolinita, pero en la arcilla de los suelos Huai Pong y Thung Wa se encuentra también illita. Este mineral podría haberse originado, según los autores, por meteorización de micas o microclina.

Numerosos suelos derivados de granodiorita, en la cordillera de la Costa de la zona central de Chile, bajo clima mediterráneo con invierno algo húmedo (> 700 mm precipitación anual) contienen arcillas predominantemente caoliníticas, asociadas a illita o minerales de 14Å (vermiculita, clorita), interestratificados y/o montmorilonita. (DIPROREN-SAG⁸⁰).

METEORIZACION DE ALGUNAS ROCAS IGNEAS ALCALINAS

Estas rocas se caracterizan por tener una elevada relación álcalis/sílice o álcalis/alúmina. Son rocas feldespatoídicas cuyos representantes más frecuentes son la sienita nefelínica, la sienita analcímica, la sienita leucítica, la fonolita. Son ricas en minerales alcalinos, especialmente nefelina, leucita, sodalita, ortosa, anortosa, piroxenos y anfíboles alcalinos (egirina, riebeckita y otras).

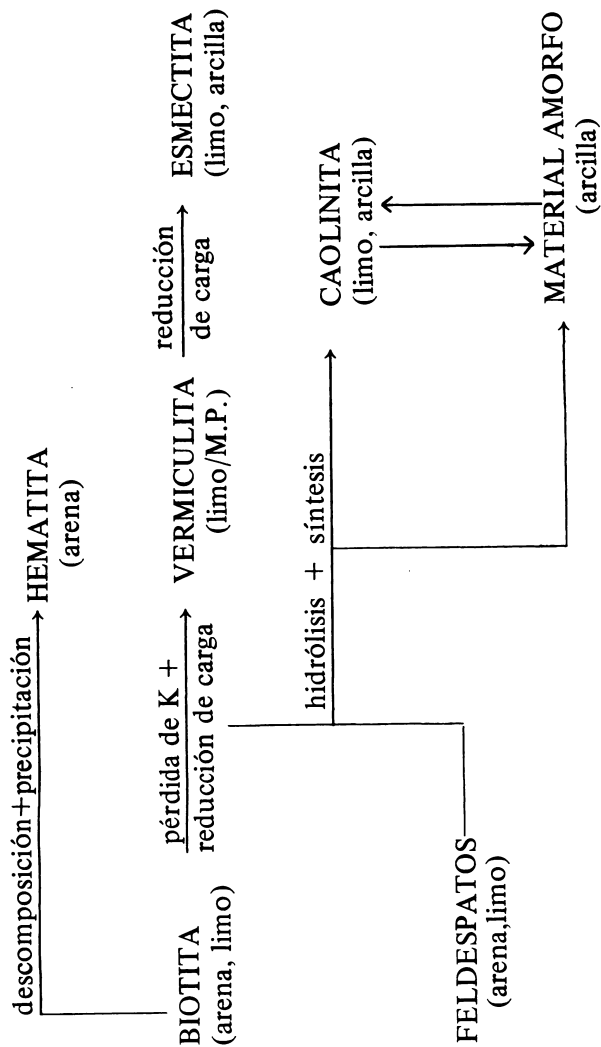


Fig. 256. Secuencia de transformación de los minerales en un Alfisol de Mysore, derivado de rocas gnésicas. (Según Murali et al²⁰⁷).

Bajo condiciones tropicales las rocas alcalinas son fácilmente descompuestas a causa de su gran solubilidad. Los elementos alcalinos son disueltos y algo menos lo son los alcalinotérreos, quedando un residuo de compuestos hidratados de silicio, aluminio y hierro. Bajo la acción de aguas de meteorización neutras o alcalinas, buen drenaje y clima cálido (condiciones de meteorización laterítica), el ácido silícico producido por la descomposición de los silicatos originales, es parcial o totalmente solubilizado y no se recombina para formar silicatos hidratados secundarios. Se origina un residuo de compuestos resistentes de hierro, aluminio y titanio en forma de hidróxidos u óxidos hidratados, estado final de la laterización.

Se conocen varios estudios sobre la meteorización de las rocas alcalinas con referencia especial al desarrollo de bauxitas.

Herder^{1 2 2} describió la meteorización de rocas alcalinas y su transformación a lateritas en Poços de Caldas, Brasil y en Los Island y Arkansas, E.U.A. Las rocas de Poços de Caldas correspondían a una fonolita fresca (variedad tinguaita), una sienita nefelínica (variedad foyaíta) y otras rocas referidas a los tipos anteriores, siendo la nefelina el mineral más importante en todas ellas. La capa residual de bauxita porosa o celular, amarilla a pardo clara o pardo oscura a rojiza, sobre la fonolita o foyaíta subyacente, alcanza a una profundidad de 14 m (50 pies), siendo el contacto entre ambas abrupto e irregular. Lenguas de la roca se extienden arriba o abajo del límite. Sin embargo, el contacto real entre la bauxita y la roca fresca, a nivel microscópico, es bastante neto, ya que cristales de gibbsita se encuentran dentro de los cristales de nefelina descompuesta a lo largo de la zona de contacto de alteración.

Dentro de la bauxita porosa residual son frecuentes las masas lenticulares de arcilla caolinítica de color blanco, rojo o de colores variados, horizontales o verticales o inclinadas a diferentes ángulos. Tales masas corresponden a cuerpos intrusivos de rocas originales más silíceas o de xenolitos de tales rocas con las rocas nefelínicas. En toda la masa se encuentran nódulos y geodas de bauxita compacta y dura debidas al enriquecimiento de alúmina proveniente de la parte superior. Un análisis de las rocas nefelínicas y las bauxitas puede verse en el Cuadro 112.

Los depósitos de bauxita de Los Islands y Arkansas y su relación a las rocas parentales, se asemeja a la descripción de las bauxitas de Poços de Caldas de Brasil.

Gordon y Tracey^{1 4} describieron los depósitos de bauxitas en Arkansas EUA, formados por meteorización en el Eoceno temprano, a partir de una sienita nefelínica fresca o caolinizada, en un clima subtropical casi continuamente húmedo. La meteorización originó un perfil en el cual la sienita se transforma gradualmente hasta llegar a una zona completamente caolinizada, que retiene parcialmente la textura original de la roca parental. Se puede reconocer cuatro tipos:

CUADRO No. 112. Análisis de las rocas alcalinas de Poços de Caldas y las bauxitas derivadas (según Harder^{1 2 2}).

Composición	Fonolita	Foyaíta	Bauxita	
			Residual porosa	Superficie fragmentada
SiO ₂	53.06	53.18	5.50	1.60
Al ₂ O ₃	20.85	21.18	55.06	58.58
Fe ₂ O ₃	4.47	3.39	9.60	6.87
FeO	0.79	0.76	—	—
MgO	0.61	1.60	0.008	0.008
CaO	1.29	1.01	0.02	0.02
Na ₂ O	7.18	7.34	—	—
K ₂ O	8.32	8.42	—	—
H ₂ O ⁺	1.67	1.44	27.65	31.50
H ₂ O ⁻	0.25	1.20	—	—
TiO ₂	0.35	0.70	1.77	1.11
P ₂ O ₅	0.10	1.10	0.33	0.18
BaO	0.20	0.18	—	—
MnO	—	—	0.06	0.13

a. depósito de bauxita residual o sienita nefelínica caolinizada, b. depósito residual de caolín y detritus de bauxita, c. depósitos aluviales de gravas clasificadas y pisolitos de edad Wilcox temprana, y d. depósitos de ripios de edad Wilcox tardía.

METEORIZACION DE LOS FILOSILICATOS

Los filosilicatos se alteran por ataques químicos y físicos. Procesos mecánicos, como la porfirización en molino de bolas, pueden alterar la naturaleza del mineral y caolinitas bien cristalizadas, sometidas a molienda intensa durante muchas horas, se transforman en productos no cristalinos, semejantes a los alófanos, por fracturación extrema de sus redes cristalinas (Takahashi^{294,295}). La separación de fracciones de arcillas finas por ultracentrifugación determina algunas modificaciones morfológicas de los cristales de arcilla y los tratamientos ultrasónicos, cuando se usan intensidades relativamente elevadas, pueden fragmentar cristales tubulares de haloisita, como se observó por microscopía electrónica.

Los minerales de arcilla son susceptibles a los cambios ambientales y a los efectos que acompañan la depositación, el transporte o la erosión. Si los cambios que experimentan los minerales de arcilla son

conocidos en sus rasgos generales no se conocen con precisión las fases intermediarias, metaestables.

Los cambios mineralógicos que se producen por meteorización de los filosilicatos (particularmente micas) fueron estudiados por Pedro et al²³³ con especial referencia a los acontecimientos cuaternarios. Según la estabilidad de los constituyentes distinguen dos categorías: minerales estables, filosilicatos 1:1, (tipo caolinita) y minerales 2:1, menos estables y transformables en períodos de tiempo relativamente breves.

Bajo condiciones de meteorización y lavaje intensos (medio hidrolítico o ambiente muy ácido), la meteorización de los filosilicatos (micas) afecta primero a las hojas de sílice y luego a las hojas de gibbsita, conduciendo a la formación de caolinita y gibbsita *in situ* (monosialitización o alitización) o a la acumulación de sílice (podzolización). Bajo condiciones de meteorización más suaves (hidrólisis moderada, ataque menos ácido), la alteración se produce sin dislocación de las hojas estructurales. Los constituyentes secundarios formados no proceden de neoformación sino de transformación en fase sólida a través de las entrecapas.

Pedro et al²³³ estiman que en la constitución de las entrecapas pueden presentarse tres casos:

- a. presencia de cationes deshidratados, como K, en las micas originales (espaciado estable a 10Å);
- b. presencia de cationes hidratados como Na(H₂O), Ca(H₂O)₆, Mg(H₂O)₆... (espaciados de 14Å que se contraen a 10Å por calentamiento);
- c. presencia de cationes hidroxilados, capaces de formar una capa de hidróxido cuando el espacio entre las capas se rellena con el catión (espacio estable de 14Å).

Puede presentarse cualquier caso intermediario (minerales interestratificados o intergradientes*) en cuanto a grado de hidroxilación y relleno de las entrecapas. Sin embargo, los autores consideran que desde un punto de vista fundamental, pueden establecerse sólo dos tipos principales de meteorización en los filosilicatos (Cuadro 113).

- d. si el lavaje es débil y la hidrólisis limitada o si la meteorización es afectada por soluciones ricas en elementos como Ca, Na y otros, la eliminación de sílice es inferior a la de las bases (SiO₂ < bases), como en los feldespatos; en una arcilla micácea, esto significa que SiO₂ < K₂O. Pero, debido a que los cationes

CUADRO No. 113. Caracterización mineralógica y geoquímica de los principales tipos de meteorización de las filitas micáceas (según Pedro, Jamagne y Begon²³³).

Mecanismos de alteración	Hidrólisis			Acidólisis
	Inmovilización del aluminio	Moderada	Intensiva	
Caracterización geoquímica de la evolución	Desilicatación intensiva $\text{SiO}_2 > \text{bases}$	Desilicatación limitada $\text{SiO}_2 < \text{bases}$	Redistribución de Al (Aluminación)	Remoción de Al
Tipo de transformación	Dislocación de las capas	Hidratación de las entrecapas y expansión	Hidroxi-aluminación de las entrecapas	Solubilización de las capas
Residuo de disolución	—	—	—	Silice
Minerales de neoformación	Caolinita, neoforbisita	—	—	—
Minerales de transformación	—	Interstratificados de vermiculite-montmorillonita	Intergradientes Al. Cloritas secundarias	—
Procesos de meteorización	Caolinización Laterización	Vermiculitización	Cloritización (caolinización)	Podzolización
Distribución geográfica	Zona tropical húmeda	Zona temperada y semiárida	Zona temperada fría	Poco frecuentes (pantanos, turbas)

En general se considera que los minerales 1:1 son los filosilicatos más resistentes tanto a soluciones ácidas como alcalinas, aunque existen algunas diferencias entre ellos. La haloisita es más susceptible a la meteorización que la caolinita, especialmente en soluciones ácidas, siendo raro que la caolinita se presente como producto de meteorización cuaternaria. En efecto, contrariamente a la opinión generalizada, la revisión de la literatura sobre minerales 1:1 formados en períodos de meteorización cuaternaria señalan que es la haloisita, y no la caolinita, la especie predominante tanto en suelos como sedimentos. A nivel mundial, se constata que en la columna de materiales meteorizados, con el aumento de la edad, hay una disminución del contenido de haloisita y un incremento del de la caolinita (Parham^{223,224}). Sin embargo, no deja de haber incertidumbres, ya que se encontró, en relictos derivados de granito gneisses precambrianos de Minnesota, de meteorización jurásica o cretácica, haloisita tubular bien preservada junto a caolinita laminar.

La caolinita fue identificada entre productos de meteorización modernos (Parham²²³). Pequeñas cantidades de caolinita se encontraron entre los productos de alteración de cenizas volcánicas de edad holocena, en algunos andosoles chilenos, probablemente provenientes de la meteorización diferencial de los feldespatos (Aomine et al¹³). Pecrot et al²²⁷ también determinaron la existencia de caolinita en la fracción arcilla de suelos recientes derivados de cenizas volcánicas del volcán Nyamuragira, en el Kivu septentrional, Congo.

En condiciones de meteorización tropical la caolinita se altera rápidamente y en tales condiciones es frecuente que la descomposición de los caolines origine productos bauxíticos, pudiendo citarse numerosos ejemplos al respecto.

Loughnan y Byliss¹⁷⁵, en Queensland, Australia, demostraron que las bauxitas de Waipa, provienen de arcillas caoliníticas. Fripiat¹⁰¹ y Fripiat et al¹⁰⁰ determinaron en el Congo que la caolinita se destruye originando gibbsita. Sherman²⁶⁰, Patterson y Robertson²²⁵ y Bates²⁴ observaron muy claramente la degradación de material caolínico a otro con predominio de gibbsita. Los estudios de Bonifas⁴¹ sobre la dolerita de Guinea, indican que la gibbsita se forma a expensas de la caolinita.

Las illitas son minerales 2:1 muy abundantes en suelos y sedimentos arcillosos, particularmente en ambientes fríos o templados. En los sedimentos oceánicos, las illitas, heredadas de micas o derivadas autigénicamente a partir de arcillas más susceptibles, constituyen el mineral de arcilla más estable. Fairbridge⁸⁹ cree que pueden formarse por halmirólisis* de montmorilonita o caolinita y son particularmente

(*) Halmirólisis: se llama así a las redistribuciones y reemplazamientos que ocurren cuando el sedimento se encuentra aún en el lecho del océano. Corresponde a una meteorización submarina (Pettijohn²³⁵).

abundantes y dominantes en la región templada del Atlántico norte y del Pacífico (Grim et al¹¹⁸).

La meteorización de las illitas procede en forma similar a la de las micas, pero debido a su tamaño más fino y bajo grado de cristalinidad son más vulnerables a las soluciones de meteorización (Loughnan¹⁷⁷).

Loughnan et al¹⁷⁶ describieron la meteorización de la illita alumínica en esquistos de edad triásica en el área de Sydney, New South Wales, sometidos a laterización desde el terciario hasta el presente. Partiendo de los esquistos parentales, hacia arriba se encuentra sucesivamente una zona pálida, una zona moteada una capa de laterita y en la superficie un suelo rojo. La alteración de la illita comienza en la zona moteada y al perder potasio produce un mineral residual, de carga elevada, expansible, semejante a la montmorilonita, susceptible a la desilicatación y a la caolinización. Esta forma degradada persiste parcialmente en la zona laterítica donde, por absorción de iones Fe o Al o ambos, estabiliza su estructura por la formación de un mineral de 14Å semejante a la vermiculita.

La alteración de la glauconita en areniscas cámbricas de Wisconsin fue descrita por Wurman³⁴⁰. Este proceso, que conduce a un suelo altamente ferruginoso, se inicia con la pérdida de potasio y hierro de la red de la glauconita, la formación siguiente de un interestratificado de 10 a 14Å o de 17Å y continúa con la ruptura de la estructura, dejando un residuo de óxidos e hidróxidos de hierro.

En las rocas sedimentarias no es abundante la montmorilonita, y este constituye una manifestación de la susceptibilidad que esta especie tiene frente a las condiciones del lavaje. Sin embargo, este mineral es muy abundante en diversos tipos de suelos, como los entisoles, vertisoles y mollisoles, en sedimentos volcánicos, o como producto de alteración de rocas básicas, ultrabásicas e intermediarias, siempre que las condiciones ambientales restrinjan los procesos de desbasificación activa.

La transformación de montmorilonita a caolinita ha sido estudiada en detalle por Altschuler y Dwornik³ en las extensas formaciones de arenas arcillosas del centro y norte de Florida, EUA. Se trata de depósitos de varios metros de espesor y algunos cientos de kilómetros cuadrados de superficie. Un producto de esta transformación lo constituyen las capas postdeposicionales de opal y calcedonia, ampliamente distribuidas. La caolinización se inicia como una modificación hexagonal de los bordes de las láminas de montmorilonita que se degradan y causan reflexiones a 7.2Å de caolinita junto a otras pequeñas de 20 a 21Å. Simultáneamente se producen pérdidas de sílice y ganancias de alúmina y agua hasta formar probablemente un intermedio interestratificado regular de montmorilonita caolinita. La transformación procede a través de lavaje intracristalino de las capas de sílice tetraédrica, mediante soluciones ligeramente ácidas. Alts-

chuler y Dwornik³ consideran que la transformación de montmorilonita a caolinita evidencia un proceso geoquímico de mayor magnitud que incluye la formación de arenas caoliníticas, con manchas de goetita, en extensión regional; se libera suficiente sílice como para constituir depósitos de calcedonias y enriquecer las aguas subterráneas, y se constituye en un proceso aluvial que conduce, en algunas áreas, a la formación de planicies de cuarzo residual.

La presencia de montmorilonita así como de clorita y de vermiculita en suelos tropicales húmedos constituye un índice de mal drenaje, no sólo de la sílice sino de los cationes (particularmente los alcalinotérreos) que no se eliminan (Segalen²⁵⁹). En condiciones de buen drenaje la montmorilonita sólo se encuentra en los primeros estadios de meteorización. Segalen²⁵⁸ determinó la presencia de montmorilonita en basaltos de Madagascar, y Leneuf¹⁷³ la encontró en rocas calco-alcalinas de la Costa de Marfil. Como regla, la montmorilonita, la clorita y la vermiculita, o los interstratificados de estos minerales, se degradan rápidamente en los suelos tropicales bien drenados, siendo reemplazados primero por caolinita y luego por gibbsita.

Correns et al⁶⁷ efectuaron estudios de meteorización experimental de montmorilonita y caolinita. Utilizaron un aparato de ultrafiltración, partículas con tamaños de gránulos $< 1\mu$ siendo las superficies específicas totales de $60\text{ m}^2/\text{g}$ y $700\text{ m}^2/\text{g}$ para la caolinita y montmorilonita respectivamente. En la Fig. 257 puede verse los resultados del experimento con soluciones a pH 7. La cantidad de SiO_2 disuelta es mayor que la de Al_2O_3 , como en el caso de los feldespatos, las cantidades solubilizadas en el comienzo son considerables. Después de 63 días, la cantidad de Al_2O_3 en solución, proveniente de la caolinita es de 0.01 ppm y aquella proveniente de la montmorilonita es de 0.02 ppm, en cambio las cantidades de SiO_2 en solución fueron de 0.2 ppm para la caolinita y 1.5 ppm para la montmorilonita.

Droste et al⁸¹ estudiaron los procesos de alteración de 13 perfiles de suelos derivados de till glacial, loess y calizas de edad Mississipiense de Indiana, Estados Unidos. Los análisis de rayos X indican que en algunos suelos la clorita del material parental está completamente transformada en montmorilonita, incluyendo algunos intermedios de interstratificados al azar de clorita-vermiculita-montmorilonita. En otros la illita parental produjo montmorilonita a través de minerales de capas mezcladas al azar de tipo illita-montmorilonita. Sin embargo, en ningún perfil la illita se transformó totalmente. Se considera que la caolinita podría ser un producto de meteorización o haber permanecido inalterada como material parental.

Paquet y Millot²¹⁹ estudiaron la evolución geoquímica de los minerales de arcilla bajo clima mediterráneo, en diversos suelos ferralíticos e isohúmicos de Marruecos, Líbano, Grecia y sur de Francia y llegaron a las siguientes conclusiones:

- a. bajo precipitación media anual de 1000 mm y buen drenaje, los minerales illita y clorita evolucionan por degradación (substracción) a minerales de capas mixtas de illita-vermiculita y luego a vermiculita;
- b. bajo precipitación de alrededor de 500 mm anuales y drenaje restringido, la illita y la clorita evolucionan por sustracción (iones solubles) y adición (sílice), a minerales de capas mixtas illita montmorilonita. Corresponde a una degradación agradaación (transformación positiva; construcción y adquisición de substancia. Opuesto al concepto de degradación [Millot¹⁹⁸]) hacia montmorilonita;

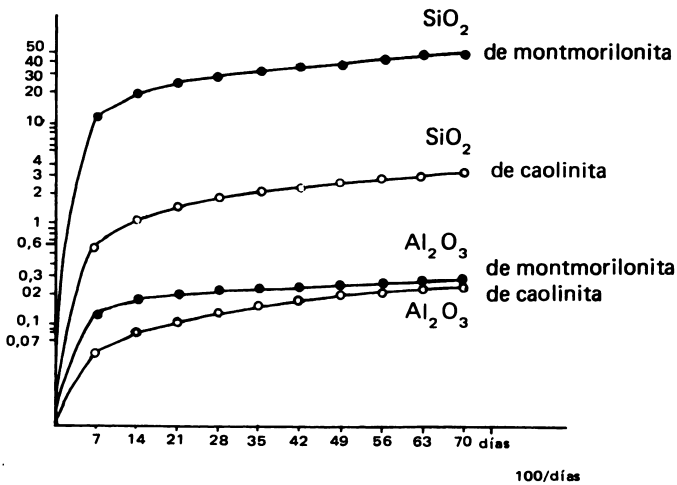


Fig. 257. Descomposición de la montmorilonita y caolinita con grano de radio $< 1\mu$, en agua a pH 7 (según Correns⁶⁷).

- c. bajo precipitación media anual inferior a 300 mm, las illitas tienden a contraerse y los minerales de capas a reconstruirse por fijación de iones previamente perdidos. Se trata de un fenómeno de agradación;
- d. bajo precipitación media anual de 300 a 500 mm, en las partes bajas, con alternabilidad de estaciones húmedas y secas, los iones eliminados durante la estación húmeda se concentran durante la estación seca produciéndose la autigénesis de la montmorilonita. Se trata de una neoformación;
- e. bajo clima árido, en las partes bajas, con pluviometría inferior a 300 mm y en presencia de una gruesa costra calcárea, se forma attapulgita, que corresponde al 100% de la arcilla de la costra. Se trata de una neoformación.

Paquet y Millot²¹⁹ deducen que las condiciones de lavaje de las partes más altas, induce la transformación de los silicatos por sustracción o degradación y que en las partes bajas, que reciben los iones originados por la hidrólisis de las partes altas y el drenaje es restringido, los silicatos evolucionan por adición, mediante mecanismos de agradación y neoformación.

CATEGORIAS DE FILITIZACION EN LOS SUELOS EN RELACION A LA DINAMICA DEL ALUMINIO Y LA SILICE

Pedro et al²³³ estudiaron las interacciones minerales y sus transformaciones con relación a la pedogénesis cuaternaria. Definen diversos procesos de filitización* en relación a la dinámica del aluminio y la sílice en los suelos, con referencia particular a la secuencia de meteorización de los feldespatos. Algunos procesos utilizados por estos autores, fueron establecidos previamente, por ejemplo, el concepto de queluviación de Swindale y Jackson²⁹², o el de sialitización de Harrassowits¹²⁴.

Pedro et al²³³, consideran que en las condiciones que prevalecen en la superficie terrestre (zonas templadas y tropicales) el agua, más o menos unida al CO₂, constituye el principal factor de alteración química a través de la hidrólisis. En la estructura condensada de los aluminosilicatos se produce una despolimerización, con liberación de constituyentes al medio, en forma de Si(OH)₄ monomérico, ácidos y bases, pudiendo estas últimas estar más o menos disociadas de acuerdo a la naturaleza del catión. Los elementos compensantes, tal como

(*) (Filita es una roca arcillosa. El término filitización lo usan los autores, en el sentido de formación de minerales filíticos, v.gr., minerales de arcilla en el suelo).

K^+ , Na^+ , Ca^{2+} por ejemplo, se encuentran como iones, en tanto que el aluminio está en forma insoluble, como $Al(OH)_3$, con posibilidad de desarrollar el crecimiento de capas de gibbsita. El SiO_2 y los cationes alcalinos, que son solubilizados, pueden ser eliminados del medio, mientras que el aluminio tiende a permanecer *in situ*. Este proceso corresponde a la **soluviación**.

La naturaleza de los minerales de arcilla de neoformación depende del grado de eliminación de la sílice que forma las hojas tetraédricas y de los cationes, como Na, K, Ca y Mg, situados en los espacios entre las capas. Tomando en cuenta las capas de gibbsita en el curso del desarrollo, los autores conciben la formación de tres clases de minerales según la intensidad del lavaje:

- a. si el lavaje es débil, la desilicatación será limitada; si la cantidad de SiO_2 que permanece en el horizonte eluvial es suficientemente alta como para determinar la neogénesis de minerales de arcilla con dos hojas tetraédricas (tipo 2:1), parte de los cationes alcalinos son retenidos entre las capas. A tal proceso le llaman **bisialitización** y caracteriza la formación de esmectitas (montmorilonita, beidellita y otros);
- b. si el lavaje es más intenso, la desilicatación será moderada y permitirá sólo la génesis de **filosilicatos** con una hoja tetraédrica (tipo 1:1), los cuales tienen siempre capas neutras (caolinita). Tal proceso se llama **monosialitización** o **caolinización**;
- c. si el lavaje es muy intenso, habrá desilicatación completa, de modo que las hojas octaédricas permanecen libres e independientes (gibbsita). Este proceso es designado como **alitización**.

De ahí que Pedro et al²³³ desde el punto de vista del mecanismo geoquímico, conciben la formación pedológica como dependiente de la velocidad de eliminación de la sílice frente a la de los cationes alcalinos alcalinotérreos y le prestan atención al uso de las relaciones moleculares $SiO_2 / (Na_2O + K_2O + CaO + MgO)$.

Existen otras condiciones en la superficie de la tierra, por ejemplo, aquellas que caracterizan las áreas frías con vegetación acidificante (coníferas, ericáceas, y otras), en las cuales la meteorización se produce bajo la acción de aguas que llevan ácidos orgánicos más o menos quelantes. El mecanismo de alteración es diferente, ya que la degradación no libera los cationes de los minerales primarios como bases libres sino como sales o complejos solubles. Se desarrolla como si fuese una **ácido-complexolisis**, la cual determina eliminación preferencial del Al^{+3} , de elementos alcalinotérreos y alcalinos respecto a la sílice. Tal proceso constituye la **queluviación**. En tales condiciones, el horizonte eluvial se empobrece en Al_2O_3 y el término del proceso está constituido por un residuo de sílice pura (**podsolización**).

En el Cuadro 114 se indican estos procesos con referencia a las condiciones climáticas que controlan o controlaron, a escala terrestre, los diferentes tipos de evolución.

Swindale y Jackson²⁹² consideran que la descomposición por solución, combinada con eluviación, que saca los iones disueltos de su ambiente original, es proceso formador de suelos al que designan como **soluviación**. El resultado de tal proceso es la eliminación de iones de acuerdo a su solubilidad diferencial en agua. Debido a que los iones Al^{3+} y Fe^{3+} son menos solubles que los otros constituyentes de los minerales, tienden a acumularse a medida que la soluviación progresa, el primero como un aluminosilicato tal como la caolinita o como un óxido hidratado tal como la gibbsita, el último generalmente como un óxido tal como la goetita o la hematita. Si la fase acuosa en contacto con un mineral de silicato contiene agentes quelantes, la descomposición del mineral será diferente debido a que los agentes quelantes estabilizan algunos iones en solución en ámbitos que exceden sus solubilidades sin quelatación. La combinación de la quelatación y la eluviación constituyen un segundo proceso formador de suelos que se designa como **queluviación**. Por ser la quelatación y la solución completamente diferentes, los dos procesos, queluviación y soluviación se consideran como independientes.

Harrassowits¹²⁴ dio el nombre de **sialitización** a los procesos que originan arcillas aluminicas (caolinita, por ejemplo) a expensas de los minerales de silicatos, siendo la caolinización una forma de sialitización.

GENESIS DE LOS MINERALES DE ARCILLA DE SUELOS

CONCEPTO DE HERENCIA, TRANSFORMACION Y NEOFORMACION

Millot¹⁹⁹ concibe el ciclo geoquímico de los minerales de arcilla incluyendo tres estados: a. la zona de meteorización donde los minerales de arcilla son neoformados; b. la zona de sedimentación donde los minerales de arcilla son transportados y eventualmente transformados y c. la zona de diagénesis donde los minerales de arcilla son transformados y entonces desaparecen. Esto conlleva a la distinción de tres mecanismos que originan minerales de arcilla: herencia, transformación y neoformación.

Las arcillas heredadas, corresponden a arcillas detríticas, mecánicas o alóctonas según Millot¹⁹⁸ pueden ser:

a. Arcillas heredadas en los horizontes de alteración:

- 1) cuando la roca madre es sedimentaria y especialmente arcillosa (arcillolitas, pizarras y otras). Gran variedad de minerales puede estar representada;

CUADRO No. 114. Caracterización mineralógica y geoquímica de los principales tipos de descomposición implicados en la secuencia de meteorización de los feldspatos (según Pedro, Jamagne y Bergon^{2,3}).

Mecanismo de meteorización		Hidrólisis (soluvación)		Acidocomplejación (queluvación)
Caracterización geoquímica de la evolución	Naturaleza del proceso principal	Desilicatación		Remoción de Al
	Intensidad	Intensiva $\text{SiO}_2 > \text{Bases}$	moderada $\text{SiO}_2 < \text{Bases}$	
Caracterización mineralógica de la meteorización de horizontes	Intensidad	Hidróxido Al	Filitas 1/1	Filitas 2/1
		Gibbsita	Caolinita	Esmectita
Procesos de meteorización	Intensidad	Alitización (late-rización)	Monosialitización (Caolinización)	Biasialitización
		Sialitización		
Distribución geográfica	Zona tropical húmeda		Zona templada y semiárida Depresiones (vertisoles)	Zona boreal fría o zona templada húmeda (clima oceánico)

2) cuando la roca madre es cristalina, la arcilla proviene de esquistos, micaesquistos, gneiss y granitos, especialmente bajo la forma de micas y cloritas.

b. Arcillas heredadas en los suelos:

- 1) minerales filíticos heredados de la roca madre sin ser transformados ni destruidos;
- 2) minerales transformados por la alteración: biotitas alteradas a clorita, clorita alterada a vermiculita o montmorilonita, muscovita alterada a illita, vermiculita, montmorilonita;
- 3) minerales neoformados en el curso de la alteración: alteración de feldspatos y silicatos de aluminio en sericita, parcialmente en montmorilonita; alteración de los minerales ferromagnesianos en cloritas y eventualmente en vermiculita, celadonita y montmorilonita; alteración de vidrios volcánicos en montmorilonita y eventualmente en illita; alteración de silicatos en caolinitas y de caolinitas en gibbsita.

c. Arcillas heredadas en los sedimentos. La masa de arcillas es una herencia continental proveniente de fuentes múltiples:

- 1) aporte directo de rocas madres de los continentes;
- 2) por aporte de capas de alteración que pueden, bajo climas favorables, representar decenas de metros de productos como arenas, o arcillas lateríticas;
- 3) por aporte de arcillas de suelos a partir de las cuencas de alimentación de los ríos hacia las cuencas de sedimentación;
- 4) arcillas transformadas en los suelos;
- 5) arcillas neoformadas en los suelos.

d. Arcillas heredadas sometidas a diagénesis.

Las arcillas heredadas por cualquiera de los casos antes señalados, no se modifican si en el nuevo medio encuentran condiciones de estabilidad. Si estas condiciones se alteran, cada mineral se transforma de acuerdo a la estabilidad de su estructura.

Millot¹⁹⁸ define la transformación de los minerales arcillosos como "los cambios que modifican un mineral, manteniendo su tipo de estructura de dos o tres capas". Puesto que fundamentalmente

intervienen procesos diagenéticos, conviene precisar la semántica del término **modificación**, que experimentan los sedimentos después de su depósito y que ocurre entre la sedimentación (singenética) y el metamorfismo (epigenético).

Las transformaciones más comunes ocurren en los minerales de tres capas, como lo señala Millot:

biotita \rightleftharpoons clorita	illita \rightleftharpoons interestratificado I-V*
biotita \rightleftharpoons sericita	illita \rightleftharpoons vermiculita (Di)
biotita \rightleftharpoons vermiculita	vermiculita (Di) \rightleftharpoons interestratificado V-M*
clorita \rightleftharpoons vermiculita	vermiculita \rightleftharpoons montmorilonita
vermiculita \rightleftharpoons montmorilonita	illita \rightleftharpoons montmorilonita
clorita \rightleftharpoons vermiculita (Di)*	illita \rightleftharpoons clorita
clorita \rightleftharpoons interestratificado C-V*	

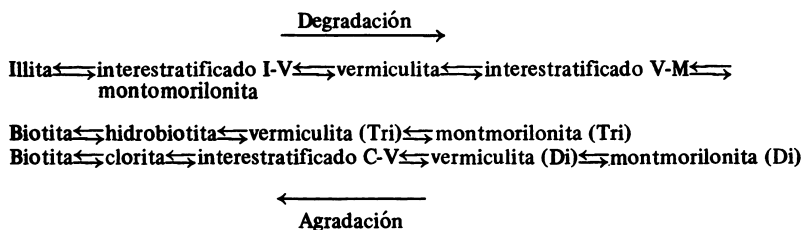
Las transformaciones de tipo caolinítico son menos conocidas:

caolinita \rightleftharpoons caolinita desordenada (fireclays)
caolinita \rightleftharpoons haloisita
haloisita \rightleftharpoons caolinita desordenada (?)

Millot también precisó los conceptos de degradación y agradación. Pese a no existir este último en la lengua castellana (y francesa), hay una simetría útil de los términos que permite un uso preciso. Degradación es la transformación negativa, en el sentido de alteración y pérdida de substancia. La agradación es la transformación positiva, en el sentido de la construcción y adquisición de substancia. Un ejemplo de degradación ocurre en las transformaciones de la mica o cloritas de las rocas, se pasa de un mineral estable (en su medio original) a un mineral abierto, de espaciado variable, más frecuentes en los medios de alteración ricos en agua. Por el contrario, puede pasarse de productos de espaciado variable, entreabiertos e inestables, a filitas más o menos semejantes a las micas por proceso de agradación.

Millot¹⁹⁸ cita los siguientes casos en los que, de izquierda a derecha, se verifica una degradación, y de derecha a izquierda una agradación:

(*) Di = dioctaédrico; C-V = clorita-vermiculita; I-V = illita-vermiculita; V-M = vermiculita-montmorilonita.



Las degradaciones se producen en medios abiertos, sometidos a lavaje, caracterizados por la pérdida de constituyentes de los minerales arcillosos. Son transformaciones por sustracción y ocurren esencialmente en los procesos pedogenéticos y algunas diagénesis.

Las agradaciones se producen en un medio cerrado, rico en cationes, y se caracterizan por la penetración de elementos suplementarios en las redes de los minerales arcillosos. Son transformaciones por adición y ocurren especialmente en procesos de sedimentación y diagénesis y pocas veces en los suelos.

El mecanismo de transformación de los minerales filíticos implica la transformación de una fase cristalina en otra, esencialmente en fase sólida. Tal modificación puede lograrse por aportes de elementos nuevos o eliminación de otros en el mismo lugar donde se produce la alteración de mineral primario. El mineral heredado se produce por reemplazo de átomo por átomo en el mineral parental, heredando gran parte de la estructura primitiva. Un ejemplo es la formación de illita a partir de biotita, la cual mantiene gran parte de su esqueleto original. La estructura cristalina del material parental tiene una influencia importante sobre la estructura del producto, la cual puede ocurrir en tres dimensiones (reacción topotáctica), o en dos dimensiones (reacción epitáctica).

Las arcillas de neoformación se llaman también arcillas de neogénesis o neosíntesis o autigénicas. En la naturaleza se produce neoformación de minerales de arcilla en las zonas de meteorización superficial, sedimentación y diagénesis. Interesa especialmente la neoformación en la zona de meteorización superficial, que corresponde a la neoformación en los suelos y será tratada con algún detalle.

INTERACCION ENTRE REACTANTES Y PRODUCTOS NEOFORMACION

Los minerales de arcilla pueden formarse por reacción en fase líquida, sea por precipitación o coprecipitación de geles o soluciones iónicas (Fieldes y Swindale⁹⁰; Tamura y Jackson²⁹⁷; Yaalon³⁴¹, Correns⁶⁷). Esto implica una disolución total de los elementos que constituyen la roca y la síntesis de la arcilla podría ocurrir a grandes distancias del medio de alteración.

Algunos reactantes son enteramente solubles mientras que otros, como la sílice, sólo lo son parcialmente (ver Fig. 240). Gran parte de los productos solubles se eliminan del medio a través de las aguas de percolación, pero siempre queda una parte que reacciona entre sí o con los reactantes. Cationes solubles como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} pueden ser adsorbidos por las estructuras filíticas en formación, a través de reacciones de intercambio, o pueden penetrar en las redes de minerales primarios o combinarse con otros productos e intervenir en la confección de la red del mineral de arcilla.

La sílice y la alúmina liberadas por meteorización desde los minerales primarios no pueden permanecer solubles durante un período de tiempo prolongado. La sílice es más soluble que la alúmina, particularmente cuando se separa en forma de monómeros o polímeros simples. Bajo condiciones de pH 6 a 8 parte de la sílice puede eliminarse del medio de meteorización, como sucede en los latosoles, pero la gran masa permanece allí y junto al Al_2O_3 y Fe_2O_3 constituyen la materia prima de los minerales de arcilla. Si se considera que el pH de la solución de suelos fluctúa ordinariamente entre 4.5 a 7.4, el Fe_2O_3 , el Al_2O_3 y el TiO_2 se separarán de los minerales parentales en descomposición como iones hidroxilados complejos o hidróxidos coloidales polimerizados. (Barshad²¹).

Barshad²¹ considera que la arcilla resulta en última instancia de la interacción de cargas diferentes, ya que el SiO_2 tiene carga negativa y los sistemas $Al_2O_3 - Fe_2O_3$ y $Al(OH)_3 - Fe(OH)_3$ tienen carga positiva, especialmente los hidróxidos polimerizados. La síntesis de un mineral de arcilla específico dependerá entonces de la razón $SiO_2 : Al_2O_3$, del pH del medio y la presencia en solución de cationes básicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ de acuerdo a las siguientes condiciones:

- a. si la proporción SiO_2 coloidal/ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ varía desde 2 a 4 con pH 7.0 o más y contiene una proporción relativamente elevada de Ca^{2+} y Mg^{2+} de cambio y soluble, hay tendencia a que se formen montmorilonoides;
- b. si el contenido de K^+ es más elevado que el de Ca^{2+} y Mg^{2+} , se forman minerales tipo illita y
- c. si la proporción de SiO_2 coloidal/ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ es < 2 , con $pH < 7.0$ y baja cantidad de cationes solubles y de cambio, tienden a formarse minerales kandíticos. Si en tal ambiente el contenido de Mg es alto, tienden a formarse minerales de tipo vermiculita.

Barshad²² considera que cualquier condición del suelo que tienda a inhibir la coprecipitación de la sílice y la alúmina, conduce a la formación de gibbsita, siendo los movimientos diferenciales de la

sílice y la alúmina dentro del perfil, uno de los principales procesos responsables de esa inhibición. En los podsoles, la alúmina se mueve diferencialmente respecto a la sílice desde el horizonte A_e (horizonte eluvial) al horizonte B_s (horizonte iluvial, enriquecido en sesquióxidos) y cristaliza como gibbsita. En los latosoles y las lateritas, la sílice se mueve en forma diferente a la alúmina desde la parte superior del solum, o del solum en conjunto, eliminándose parcialmente del sistema lo que causa un enriquecimiento en hierro y aluminio en forma de hematita y de gibbsita.

Los factores integrantes del suelo (material parental, tiempo, topografía o relieve, factores climáticos y bióticos), afectan la formación de los minerales de arcilla. En suelos bien drenados, sometidos a abundante precipitación, hay tendencia a que se formen caolines o vermiculita y, en suelos con drenaje deficiente, o sometidos a baja precipitación, con acumulación de carbonatos de Ca o Mg, hay tendencia a que predominen minerales montmoriloníticos, independientemente del tipo de material parental.

Los siguientes son procesos de neosíntesis característicos de los suelos:

a. La caolinización de los feldespatos, en medio ácido y drenaje acelerado es muy definida en los climas tropicales y subtropicales. Existen numerosos testimonios de la meteorización de feldespatos a haloisita o caolinita. (Hay¹²⁵, Sand²⁴⁷, Parham^{222,223}).

b. La sericitización de los feldespatos es particularmente eficaz en medios con circulación lenta del agua, de modo que favorezca el mantenimiento de un ambiente alcalino. La sericitización no es exclusiva de los feldespatos ya que se describieron algunos ejemplos de alteración de vidrios volcánicos a illita (Schollocker y Van Horn²⁵⁵).

c. La formación de montmorilonoides en los suelos formados a partir de sedimentos o rocas sedimentarias es un hecho bien establecido. Se conoce la procedencia de montmorilonita como producto de transformación de micas, vermiculitas y cloritas. La montmorilonita también puede formarse a partir de materiales solubles, como mineral de neoformación. Hay numerosos ejemplos de la formación de montmorilonita por alteración de vidrios de cenizas volcánicas, en condiciones de drenaje moderado, en medio alcalino, con abundancia relativa de Mg, Ca, Na y K y elevada razón Si/Al. (Mohr et al²⁰⁵; Keller¹⁶⁰). Las rocas máficas y, en general, cualquier roca con abundancia de Mg, Fe, Ca es adecuada para formar montmorilonita, siempre que pueda proporcionar los cationes indispensables a su síntesis. Las condiciones de formación de la montmorilonita son antagónicas a las de la caolinita.

d. La formación de alofán, haloisita y metahaloisita, a partir de la alteración de cenizas volcánicas, en ambiente de precipitación media a alta y drenaje adecuado a una desbasificación intensa.

e. La cloritización de los minerales ferromagnesianos. Estos minerales pueden, en el ambiente alcalino creado por hidrólisis, desarrollar cloritas.

f. La formación de zeolitas, en ambientes fuertemente alcalinos. Se demostró que la analcima puede ser sintetizada en los suelos (Kelley¹⁶¹; Baldar y Whitting¹⁶).

g. Formación de sesquióxidos, de hierro, aluminio y titanio. La liberación de estos iones por procesos pedogenéticos (podsolización, laterización y gleización) determina finalmente la formación de óxidos o hidróxidos cristalinos, hecho que constituye una neoformación. La formación de gibbsita en ambientes tropicales, de intensa precipitación y buenas condiciones de drenaje, es un proceso de neosíntesis. También lo es la formación de gibbsita en climas templados o aún fríos, a partir de la meteorización de cenizas volcánicas básicas (Besoain²⁹). La naturaleza de los fenómenos en los ejemplos citados es de peculiaridad diferente.

h. La neogénesis de las illitas, contrariamente a la neoformación de montmorilonita, está determinada por las cualidades del material parental y en menor grado por las condiciones de lavaje. Según Barshad²¹ sólo los materiales con elevado contenido de K_2O pueden formar illitas; los granitos, granodioritas y otras rocas ricas en micas primarias originan illitas por herencia y transformación, por reducción del tamaño de las partículas micáceas y pérdida parcial de potasio. Pero en rocas ricas en potasio que carecen de micas primarias, como son la obsidiana o las cenizas volcánicas ácidas (área del Cráter Mono, California) o cenizas volcánicas con alto contenido de leucita (área del Vesuvio, Italia), Barshad cree que la illita se sintetiza en la misma forma que los minerales caoliníticos o vermiculíticos. Keller¹⁶⁰ indica que otra fuente de material micáceo potencialmente illítica es la hidromica derivada de la meteorización de los feldespatos (sericitización). Keller considera que parte de este material está parcialmente degradado, ya que el espaciado a 10Å es una banda en lugar de un pico agudo, como debería presentar una mica primaria. Es decir, esta sería una forma de neosíntesis de illita.

MECANISMOS DE FORMACION DE LOS MINERALES DE ARCILLA

De los tres orígenes que pueden tener las arcillas de suelos, herencia, transformación y neoformación, los dos últimos son los que ofrecen mayores dificultades de interpretación.

Anteriormente fue planteada la hipótesis de que un mineral de arcilla puede formarse en fase sólida por transformación de una fase cristalina en otra. Tal transformación se efectúa por aporte de elementos nuevos (agradación) o eliminación de algunos elementos (degradación), en el mismo lugar de alteración del material parental. Un

mineral A se transforma en un mineral B cambiando determinados iones estructurales, pero conservando gran parte de la matriz cristalina original. Tales cambios de iones difícilmente pueden efectuarse a la temperatura ambiente excepto en el caso de las esmectitas (Sudo²⁸⁹). Sin embargo, acelerando las condiciones de reacción, mediante temperatura y presión, las reacciones de cambio pueden producirse, no sólo a nivel de cationes de entrecapas sino incluyendo los cationes estructurales lo que conduce a transformaciones mutuas. En la naturaleza, los fenómenos de transformación de los minerales de arcilla en un ciclo de meteorización ocurren en tiempos considerablemente largos, y en ellos el lavaje de los iones juega un papel importante.

Una segunda posibilidad es que la arcilla se forme durante una reacción en fase líquida. Esto implica que la roca debe disolverse íntegramente en sus elementos constitutivos y que la síntesis de la arcilla puede ocurrir a grandes distancias del medio de alteración (Gastuche¹⁰⁴). Los mecanismos mediante los cuales se origina una red filítica a partir de una solución iónica o coloidal (neogénesis) no están suficientemente aclarados. En tal sentido, los trabajos de síntesis de minerales filíticos, bajo condiciones que simulan las condiciones de meteorización pedogénica, contribuyeron mucho a aclarar los mecanismos de formación. Sin embargo, pese al considerable volumen de trabajo efectuados, subsisten aún muchas incertidumbres.

Durante la meteorización de las rocas se producen fenómenos de desilicatación, formación de coloides y sistemas iónicos. El énfasis en cada uno de ellos respaldó las diversas teorías sobre la formación de la arcilla:

- a. Jackson y Sherman¹³⁶ admiten un **origen residual** por pérdida de sílice. El mineral de silicato se transforma; pierde parcialmente sílice, bases alcalinas y alcalinotérreas y se hidrata. El residuo origina el mineral arcilloso.
- b. Mattson^{192,193,194,195}, sugiere la neoformación de minerales de arcilla a partir de coloides. Los silicatos se descomponen completamente hasta el estado coloidal; precipitan al punto isoelectrico; originan una arcilla amorfa por fusionamiento de moléculas que en el tiempo evoluciona hacia minerales cristalinos.
- c. Correns^{64,67} supone la neoformación al estado cristalino. Como lo sostiene Mattson, los silicatos se destruyen, pero los productos de descomposición no son coloides, sino iones cargados (sílice negativa y alúmina positiva). Estos iones se combinan para formar minerales de arcilla con estructura cristalina, en su mismo lugar de origen.

Estas teorías tienen validez parcial; el criterio de Mattson puede aplicarse, como hicieron Fieldes y Swindale⁹⁰, para explicar la formación de alofán; la teoría de Jackson y Sherman¹³⁶ se adapta a las condiciones de sialitización observada especialmente en climas templados.

Fieldes y Swindale⁹⁰ consideran que, exceptuando las micas, todos los silicatos primarios deben pasar por un estado amorfo en su tránsito a minerales de arcilla cristalinos. Esto significa que las unidades constitutivas de los cristales deben ser reducidas a fragmentos de tamaño molecular para que puedan organizar una estructura nueva. Tal razonamiento se admite por ejemplo, en el caso de alofanos provenientes de la meteorización de vidrios volcánicos y feldespatos; si el estado amorfo implica la carencia de estructura, se hace difícil concebir cómo la illita puede originarse a partir de feldespato potásico. Puesto que el feldespato debe necesariamente ser reducido a tetraedros independientes, como lo indica la hipótesis, y el potasio debiera ser completamente disuelto.

Barshad²¹ y Tamura y Jackson²⁹⁷, estiman que la formación de minerales de arcilla de suelos a partir de soluciones iónicas o coloidales, debe ser catalizada por filosilicatos preexistentes en el suelo por adsorción de esos productos en su superficie. Tomando en cuenta diversos resultados de la transformación de geles alúmino silícicos en el laboratorio y su evolución hacia minerales de arcilla, Segalen²⁵⁹ llega a las siguientes conclusiones:

- a. el rendimiento de productos cristalinos a partir de geles es reducido; los geles alúmino silícicos están fuertemente cargados y tienen tendencia a fijar cationes;
- b. cuando el medio de evolución se encuentra a pH elevado y es rico en cationes, el aluminio adquiere coordinación IV, lo que favorece la génesis de arcillas 2:1 (illita, montmorilonita);
- c. cuando el medio de evolución tiene pH bajo y es pobre en cationes, se asegura la coordinación VI del aluminio, llegándose a minerales 1:1 (caolinitas);
- d. parece indispensable la necesidad de un germen de aluminio hexacoordinado (capa gibbsítica) para inducir la cristalización, debido a que el ión Al^{3+} es demasiado pequeño en relación al O^{2-} y, excepto en presencia de un germen, se organiza rápidamente un polímero tridimensional.

Se admite que es la superficie de algún filosilicato preexistente, o de determinadas caras de algún cristal primario, las que funcionan como núcleos o gérmenes (somatoides) y las que inician el desarrollo de las filitas. La red cristalina inicia su crecimiento tan pronto como

algunos tetraedros de sílice se adsorban sobre la superficie hidroxilada de alguna partícula de caolinita o sobre la superficie de otros minerales cubiertos de iones hidroxialuminio o cuando unas pocas moléculas de alúmina o de iones hidroxialuminio se adsorban sobre la superficie de oxígeno de una partícula de mica, caolinita o montmorillonita (Barshad²¹). El substrato ejerce una influencia estructural ya que las moléculas adsorbidas tienden a orientarse igual o en forma complementaria a la red en que se condensan (epitaxia). La hidroxilación y la deshidratación determinan la condensación en hojas bidimensionales de tetraedros u octaedros unidos. Barshad²¹ considera que en un momento determinado el crecimiento de la red se produce en la dirección de cualesquiera de los ejes cristalográficos, de acuerdo a los reactantes disponibles y las condiciones que favorecen la adsorción y condensación, como son el pH, la humedad, la presencia de substancias complejantes, quelantes o peptizantes y otras condiciones que requieren ser estudiadas.

Los trabajos sobre síntesis de la caolinita efectuados por Wey y Siffert³³⁰, Siffert²⁷¹, Gastuche et al^{106,107}, señalan la gran necesidad de la existencia de aluminio hexacoordinado. Tamura y Jackson²⁹⁷, en un estudio teórico, sugirieron los mecanismos que siguen la alúmina y la sílice, a través de alofán, para formar caolinita. Adaptando estas ideas, Fieldes⁹¹ explica la formación de caolín en los suelos de cenizas volcánicas en tres etapas:

- a. un precipitado de alúmina hidratada cristaliza en la estructura de la gibbsita, en la cual el aluminio se encuentra dentro de una hoja octaédrica de hidroxilos y las hojas adyacentes se unen por enlaces de hidrógeno;
- b. una deshidratación parcial saca de la gibbsita algunos OH, los que son reemplazados por átomos de oxígenos de tetraedros de sílice de la solución. La sílice se deposita al azar entre las hojas octaédricas de gibbsita, formándose una estructura llena de canales, pero relativamente rígida. Esta forma de alúmina silicada corresponde al alofán A, según la nomenclatura de Fieldes⁹¹;
- c. cuando hay suficiente sílice disponible, bajo la influencia de fases de humedecimiento y desecamiento, la sílice se reorienta en una sola dirección para formar una hoja hexagonal de sílice que se coordina con la hoja de gibbsita, con el resultado de un mineral caolinítico.

Las ideas de Tamura y Jackson²⁹⁷ y Fieldes⁹¹ constituyen un breve argumento para explicar la génesis de alófanos y caolines en suelos derivados de materiales volcánicos, pero no es el único.

Barshad²⁰ efectuó algunas evaluaciones sobre la velocidad de crecimiento de las redes cristalinas de minerales de arcilla, estimando que aún en los perfiles bien desarrollados la velocidad de formación de arcilla es muy baja. Este autor cita el ejemplo de un suelo bien desarrollado del medio-oeste de los Estados Unidos, en el que la arcilla formada en la capa superficial de 0 a 15 cm era alrededor de 20 g por 100 g de material parental. Adscribiendo al suelo una edad de 10 000 años, la cantidad de arcilla formada anualmente fue de 2 mg por 100 g de material parental. El área superficial de esa cantidad de arcilla, si consistiese en una monocapa de celdas unitarias, puede calcularse en 1.8 m². Haciendo el cálculo del desarrollo de arcilla con base en superficie, la velocidad habría sido de 1.8 m² por año o 2.5 cm² por hora. Barshad considera tal desarrollo muy elevado para la mayoría de los suelos.

La formación de arcilla es más acelerada cuando predomina una condición de fragmentación extrema del material parental como sucede en las cenizas volcánicas. Algunos autores, por ejemplo Uchiyama et al^{308,309} y Shoji y Masui^{268,269} proporcionaron algunos ejemplos al respecto. Besoain³⁰ determinó en cenizas volcánicas del volcán Irazú, en Costa Rica, una velocidad de formación de 0.33 g de arcilla por 100 g de material parental por año. Se trata de una cifra muy elevada que disminuirá fuertemente a medida que se forman minerales más resistentes.

La velocidad de formación de la arcilla influirá en que haya predominio de una o más especies de minerales en el suelo. Si la velocidad de formación es muy baja, existirá la tendencia para que simultáneamente se formen varios minerales de arcilla en el mismo perfil, según la naturaleza de las superficies de adsorción, posición en el perfil, abastecimiento de reactantes y otros. Si la velocidad de formación es alta, habrá tendencia a que se forme una especie predominante en el perfil, proceso que se refleja en la meteorización de las cenizas volcánicas en ambientes bien drenados bajo suficiente humedad, en los que existe un predominio absoluto de alofán. En este caso la meteorización no es paulatina, con avance desde el exterior al interior de la roca sino simultáneo, afecta casi la totalidad del perfil.

El desarrollo de una red cristalina arcillosa sobre cualquier superficie puede experimentar variaciones periódicas, debido a cambios estacionales o de cualquier naturaleza que afectan el abastecimiento de reactantes.

Generalizando sus puntos de vista, Barshad²⁰ considera que toda condición que estimule las reacciones de adsorción y condensación aceleran la formación de filosilicatos en el suelo mientras que las condiciones que limitan o inhiben estas reacciones retardan su formación. En un sistema que proporciona una cantidad determinada de reactantes los minerales se formarán más rápidamente en un material parental con una superficie de adsorción grande (tal

como uno que contenga minerales de arcilla), que en otro con una superficie de adsorción pequeña. Describiendo la formación de minerales de arcilla por procesos de adsorción condensación, Barshad²⁰ llega a dos conclusiones:

- a. las redes cristalinas no deberían contener iones Al^{IV} , ya que la alúmina coloidal, con carga positiva, no es adsorbida por la misma superficie que adsorbe la sílice coloidal (cargada negativamente). Es muy improbable la persistencia de tetraedros de Al^{3+} después que han sido separados desde la red cristalina de un mineral primario, a causa de la inestabilidad del tetraedro aluminico;
- b. las partículas cristalinas de los minerales de arcilla del suelo deberían tener generalmente formas pobremente definidas, ya que las condiciones de cristalización descritas no conducen a la formación de caras cristalinas bien definidas. Esta conclusión está sustentada por las fotografías electrónicas de los minerales de arcilla de suelos.

Sin embargo, estados de coordinación tetraédrica y octaédrica del aluminio existen entre los minerales de arcilla de los suelos. En el caso de algunas montmorilonitas y vermiculitas que contienen Al^{IV} debe admitirse que su presencia señala dos procesos de formación diferentes. Según Barshad²⁰ uno implica adsorción y condensación, que no favorece la existencia de Al^{IV} ; el otro incluye la herencia, esto es, la transformación de los minerales micáceos vía reemplazo de K^+ , por Ca^{2+} , Na^+ o Mg^{2+} y preserva la coordinación tetraédrica que el aluminio tiene en la mayoría de las micas primarias.

Un fenómeno semejante se produce en los alófanos de los suelos, en los cuales se comprobó experimentalmente la presencia de las dos formas de coordinación del aluminio (tetraédrica y octaédrica). La primera (herencia) preserva el estado de coordinación IV del aluminio en los vidrios y feldespatos originales en la cenizas volcánicas; la segunda (neosíntesis) implica la salida de iones aluminio^{IV} de la red vítrea, su hidratación y adopción de el estado de coordinación VI.

METEORIZACION DE LAS CENIZAS VOLCANICAS

Los principales cambios básicos en la meteorización química de los minerales del suelo, bajo drenaje libre, son la pérdida de cationes mono y divalentes, la pérdida de sílice y la acumulación de sesquióxidos (Polynov²³⁶). Los cambios en la composición van acompañados por cambios simultáneos en la capacidad de intercambio iónico, en la superficie específica y otras características fisicoquímicas de los minerales. Bajo buenas condiciones de lavaje y drenaje, los minerales

tienen una susceptibilidad diferencial a la descomposición, transformación y desaparición (Jackson¹⁴²) como lo demuestran las series de persistencia de Goldich¹⁰⁸, Pettijohn²³⁴, u otras referidas a la meteorización de minerales primarios y secundarios de suelos y sedimentos (Jackson et al¹³⁵; Fieldes y Swindale⁹⁰ Jackson¹⁴²).

Las cenizas volcánicas están subordinadas a los principios generales de meteorización; pero, comparadas con otros materiales parentales, exhiben una conducta específica cuando la alteración procede sobre cierto nivel de humedad mínima, (más de 700 mm de precipitación anual en Chile).

Se acostumbra clasificar las cenizas volcánicas como **materiales parentales fuertes**, en el sentido que forman suelos sobre los cuales la influencia del ambiente es débil frente a la influencia del material parental ya que imponen condiciones de intrazonalidad. Sin embargo, esta intrazonalidad se manifiesta sólo en ambientes húmedos bajo buenas condiciones de drenaje, circunstancias que favorecen la formación de Andosoles y el predominio de arcilla amorfa (alofán). Puesto que la alteración química de los vidrios debe ser previa a la formación de alofán, la intrazonalidad de los suelos de cenizas volcánicas no aparece en zonas áridas.

Dependiendo de las condiciones ambientales, las cenizas volcánicas pueden originar varios tipos de suelos. Influyen en ello el clima como factor crítico, actuando especialmente a través de la lluvia, y el drenaje y el tiempo.

Los ambientes áridos a semiáridos imponen una marcada zonalidad y las cenizas desarrollan Aridisoles (Suelos Pardos, Sierozems, Suelos desérticos), similares en sus propiedades químicas y físicas a los suelos asociados no influidos por cenizas. En un medio rico en bases, prevalecen condiciones alcalinas y los minerales de arcilla que se forman están representados por minerales de capas, esmectitas, vermiculita, sericita y otros.

Bajo condiciones de mayor precipitación (> 700 mm anual) y buen drenaje, normalmente se forman Andosoles. No obstante, estos pueden formarse con precipitaciones menores (~ 500 mm anuales o menos), siempre que las condiciones de evapotranspiración lo permitan. Es el caso de algunos suelos de **Páramo** (Cryandept y/o Thapto Tropic-Dystrandept) de Ecuador, con una pluviometría alrededor de 500 mm pero con temperaturas que no superan los 10°C y abundante nubosidad, lo que crea condiciones de humedad adecuada al desarrollo de Andosoles (Colmet-Daage et al⁵⁴). En condiciones muy húmedas y bajo la influencia de humus ácido se tiende a formar Podsoles; si el drenaje es restringido, hay tendencia a la aparición de débiles formas de gleyzación y en la cercanía de los volcanes, las cenizas gruesas o arenas volcánicas constituyen Vitrandepts, Regosoles o Rankers. Los procesos de podsolización o gleyzación no se desarrollan bien en los suelos derivados de cenizas volcánicas; la pre-

sencia de alofán atenúa fuertemente estos procesos que, sin embargo, se producen en otros materiales parentales situados en las inmediaciones.

De todos estos suelos, los Andosoles o Andepts son los más importantes y se tratará sobre ellos en particular. Debe considerarse, en cualquier caso, que si bien los Andosoles son suelos intrazonales, a medida que en el tiempo el alofán se transforma en minerales cristalinos los suelos tienden a tomar fuerte impresión zonal y a asimilarse a los tipos de suelos zonales de la región.

CLASIFICACION DE LOS ANDOSOLES

Andosol proviene de las palabras japonesas An (oscuro) y Do (suelo): aunque formada de raíces japonesas, es una palabra artificial que no existe como tal en ese idioma. Thorp y Smith³⁰¹ divulgaron ese nombre como connotativo de un suelo intrazonal, oscuro y bien drenado derivado de cenizas volcánicas. Razones de popularidad o difusión mantienen en vigencia el nombre de Andosol, suelo que se caracteriza por la constancia de sus propiedades mineralógicas, físicas, químicas y morfológicas.

En la Reunión sobre clasificación y correlación de suelos derivados de cenizas volcánicas, de Tokyo, Japón⁴, se acordó definir Andosol como un "suelo mineral en el cual la fracción activa está dominada por minerales amorfos (mínimo alrededor del 50%). Estos suelos tienen una elevada capacidad sorptiva, un horizonte A oscuro, friable y relativamente grueso, un elevado contenido de materia orgánica, baja densidad aparente y baja pegajosidad. Pueden tener un horizonte (B) y no exhiben movimientos significativos de arcilla. Son suelos que se encuentran bajo condiciones húmedas a subhúmedas".

En la definición de las unidades de suelos para la Carta de Suelos del Mundo, Proyecto FAO/UNESCO, Dudal⁸³ propuso dividir los Andosoles en háplicos, vítricos y gléyicos. En esta clasificación definió los Andosoles (T) como:

- a. **Andosoles (T):** suelos desarrollados a partir de materiales vítreos, que tienen una densidad aparente inferior a 0.85 (medida a la capacidad de campo en la fracción tierra fina), al menos en algunos subhorizontes hasta 50 cm de la superficie, y un complejo de cambio dominado por componentes amorfos; no tienen horizontes diagnósticos (excepto si están enterrados a más de 50 cm de la superficie) salvo un horizonte de gley a más de 50 cm de la superficie, un horizonte A o un horizonte B cámbico. Esta unidad se subdivide en:

- 1) **Andosol mólico (Tm):** andosoles que tienen un horizonte A mólico (tienen un color subido, con **chroma** de menos de 3.5

en húmedo y 5 en seco; un porcentaje de saturación de cationes de cambio de más de 50%, un tenor de materia orgánica de más de 1% y una profundidad superior a 18 cm).

- 2) **Andosol húmico (Th):** andosoles que tienen un horizonte húmbrico (se distingue del horizonte A mólico, por el porcentaje de saturación de bases, el cual es inferior al 50%).
- 3) **Andosol ócrico (To):** andosoles que tienen un horizonte A ócrico (se distingue de los horizontes A mólico o húmbrico por un color menos subido, o un tenor de materia orgánica inferior al 1% sobre 18 cm, o una profundidad inferior a 18 cm).
- 4) **Andosol vítrico (Tv):** andosoles que se distinguen de los anteriores por la ausencia de un horizonte A mólico o húmbrico, una textura más gruesa que la limosa (franco arenosa), hasta menos de 50 cm de profundidad, y por la ausencia de una consistencia grasosa.

En el sistema de clasificación americano, Soil Taxonomy USDA^{311,312,313}, los Andosoles se incluyen en el suborden **Andepts**, dentro del Orden de los **Inceptisoles**. Según este sistema los **Andepts** son **inceptisoles** que:

Los **Andepts** se subdividen en los siguientes grandes grupos:

1. **Cryandepts:** **Andepts** de las regiones frías, con temperatura media anual (del suelo) inferior a 8°C.
 - a. Tienen una o ambas de las siguientes características:
 - 1) una densidad aparente de la fracción **tierra fina** del suelo inferior a 0.85 g por cm³ en el epipedón u horizonte cámbico, o ambos, y el complejo de cambio está dominado por constituyentes amorfos;
 - 2) más del 60% de cenizas volcánicas vítreas u otros materiales piroclásticos vítreos se encuentran en las fracciones limo, arena y gravas.
 - b. No están saturados con agua ningún período, o faltan las características de humedad definidas para los **Aquepts**.
 - c. Falta un epipedón plágeno.

- 2) **Durandepts:** Andepts de regiones cálidas, con temperatura media anual (del suelo) superior a 8°C ; tienen un horizonte endurecido.
- 3) **Dystrandepts:** Andepts de países cálidos, caracterizados por un horizonte A húmbrico u ócrico; son tixotrópicos (en algunos horizontes); con capacidad de retención de agua superior a 20% a pF 4.2 para el suelo entre 25 cm y 100 cm de profundidad, carecen de arcillas que se deshidraten irreversiblemente en forma de agregados duros del tamaño de la grava.
- 4) **Eutrandepts:** (llamados primitivamente Mollandepts) se caracterizan por tener un epipedón mólico, algunos horizontes tixotrópicos o porque la retención de agua a 15 atmósferas es de 20% o más, tomando el promedio para el suelo entre 25 cm y 100 cm de profundidad. El horizonte mólico se distingue del húmbrico en que la saturación de bases es superior a 50%. Tienen temperaturas del suelo superiores a las de los cryandepts (8°C), carecen de arcillas que se deshidraten irreversiblemente en agregados del tamaño de la grava y falta un duripan dentro del metro o un fragipan.
- 5) **Hydrandepts:** son Andepts que tienen arcillas que se deshidratan irreversiblemente en agregados del tamaño de la grava y temperaturas del suelo superiores a las de los cryandepts.
- 6) **Vitrandepts:** son Andepts que no son tixotrópicos y la retención a 15 atmósferas es inferior a 20% basado en el promedio para el conjunto del suelo entre 25 cm y 100 cm; contacto lítico o paralítico el cual es aún más delgado; tienen temperaturas del suelo superior a la de los cryandepts; carecen de arcillas que se deshidraten irreversiblemente en agregados del tamaño de la grava y carecen de un duripan dentro de 1 m.

Los vitrandepts se forman a partir de piroclastitas gruesas poco alteradas, son suelos poco evolucionados, situados generalmente cerca de los volcanes activos.

DISTRIBUCION GEOGRAFICA DE LOS ANDOSOLES

Los Andosoles se encuentran ligados a los sitios de volcanismo activo reciente (especialmente Holoceno) de la tierra, bajo condiciones de clima húmedo a subhúmedo y condiciones de buen drenaje. Su distribución depende de la distancia al centro eruptivo, edad y petrografía del material parental y régimen pluviométrico. Si se superpone un plano de distribución de los suelos de cenizas volcánicas

sobre otro que señale los centros volcánicos recientes, se verá que hay una estrecha correspondencia.

Los principales centros de actividad volcánica y consecuentemente de suelos derivados de cenizas volcánicas, son:

a. El círculo volcánico circumpacífico que se inicia en las Aleucianas y continúa sobre Kamtschatka y las Kuriles hacia Japón y Corea. Hacia el sur y sureste prosigue por las Filipinas, las Molucas y el Archipiélago Malayo, el centro de mayor actividad volcánica de la tierra. Continúa por Nueva Guinea y Nueva Zelanda, islas Salomón, Australia, Samoa, etc. En el extremo sur hay centros volcánicos activos en el borde Antártico y alrededor del Mar de Ross. Prosigue el círculo a través del borde occidental de América del Sur, Centro y Norte, incluyendo la cordillera de los Andes, Montañas Rocosas y Alaska.

b. El sector volcánico Mediterráneo incluye los volcanes del Mediterráneo sus islas y golfos (Lacio, Vesubio, Etna, Lipari) y los volcanes Egeos (Santorin).

c. El círculo volcánico del Atlántico Sur incluye los volcanes de las Islas Canarias, Azores, Madera y Cabo Verde. En la prolongación del círculo sobre Bretaña a Groenlandia se encuentra Islandia, con gran actividad volcánica.

d. El territorio volcánico de Africa Oriental y Oriente Medio incluye los volcanes de Etiopía, Kivu, Camerún, y algunos sectores de Líbano y Arabia.

Es difícil evaluar la superficie de los territorios ocupados por suelos de cenizas volcánicas o influidos por ellas. Se trata, en todo caso, de una gran extensión, de importancia agrícola considerable, cuyos suelos manifiestan particularidades de gran significación en manejo, comportamiento y nutrición de plantas.

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES QUE RIGEN LA METEORIZACION DE LAS CENIZAS VOLCANICAS ESPECIALMENTE CON REFERENCIA A LOS ANDOSOLES

Al comparar la composición de las arcillas de los Andosoles originados a partir de cenizas de petrografía diferente (desde basáltica hasta riolíticas) o bajo condiciones climáticas distintas (desde subpolares como en la isla Kodiak, en Alaska, hasta tropical perhúmedo, como en la isla de Java), sorprende la estrecha similitud mineralógica de estos suelos. No existe prácticamente otro grupo de suelos que presenta tal característica. Componentes comunes, especialmente el aluminosilicato no cristalino alofán y la forma paracrystalina imogolita, son los que imponen una serie de propiedades y comportamientos semejantes. La existencia de alofán, (e imogolita) en estos suelos no señala una coincidencia arbitraria, sino que indica el desarrollo de una edafogénesis específica motivada por materiales particulares y

que debe obedecer a ciertos principios comunes. Como se señaló en el Capítulo 5, el nombre de alofán engloba una serie de componentes no cristalinos muy próximos (componentes semejantes al alofán) pero con diferencias químicas y estructurales entre sí. En tal sentido lo seguimos usando.

Diversos autores (Fieldes y Swindale⁹⁰; Fieldes⁹¹; Fieldes y Furtkert⁹⁶; Kanno¹⁵³; Aomine y Wada⁷; Wada y Harward³²³; Besoain^{23,30}) sugirieron secuencias de alteración de las cenizas volcánicas en condiciones de humedad y drenaje adecuados, coincidentes en sus líneas generales. Tales ideas, unidas a argumentos recientes (Colmet-Daage et al^{55,57,58}; Calhoun y Carlisle⁴⁹; Cortez y Franzmeier⁶⁰; Franzmeier y Cortez⁹⁸; Quantin²³⁷; Aomine¹⁴; Sieffermann²⁷³) permiten coordinar tres principios fundamentales referentes a la alteración de las cenizas volcánicas, que son la universalidad de la secuencia de meteorización, la especificidad y continuidad de los procesos y el efecto de la dominancia del alofán entre los primeros productos neoformados.

Universalidad de la secuencia de meteorización

Durante la alteración de las cenizas volcánicas los minerales primarios se transforman en minerales secundarios produciendo principalmente un mismo producto llamado alofán, el cual tiende a ser formado en un comienzo independientemente de la composición petrográfica o ambiente climático, en tanto prevalezcan niveles de humedad adecuados (condiciones subhúmedas a húmedas) y el drenaje sea bueno. En esta secuencia el alofán encabeza una serie mineralógica que progresa en el tiempo hacia minerales cristalinos más libres de defectos, de acuerdo al principio de que todo sistema tiende a evolucionar hacia uno cuya energía potencial sea mínima; el estado cristalino es más estable que los sistemas amorfos.

Sin duda, los factores intensidad (edad o duración de la meteorización, clima, drenaje y vegetación) y capacidad (superficie específica, estructura cristalina y estabilidad específica) implicados pueden influir variando la velocidad de formación o permitiendo la síntesis de pequeñas cantidades de minerales cristalinos, pero no afectan la tendencia. A igualdad petrográfica y granulométrica, una ceniza se meteorizará más rápidamente en un régimen tropical que en uno de tundra, pero en ambos casos el alofán será el mineral dominante de la arcilla. Aomine y Wada⁷ demostraron la existencia de una **meteorización diferencial** en cenizas y pomez de varios lugares de Japón, con el resultado de la formación local de haloisita, intermediaria entre el alofán y la haloisita hidratada, en tanto la porción remanente permanece en estado alofánico. Aomine¹⁴ y Aomine et al¹³ evidenciaron la formación de pequeñas cantidades de caolinita en algunos Andosoles de Chile, hecho también demostrado por Sieffermann y Millot²⁷²

en Andosoles de Camerún. Podrían citarse numerosos ejemplos de la presencia en Andosoles, de pequeñas cantidades de montmorillonita, minerales de 14Å, interestratificados esmectita, vermiculita, clorita, illita, y otros, sin embargo, la existencia de estos filosilicatos en los Andosoles constituye un fenómeno de carácter restringido, motivado por variaciones locales de drenaje, composición o vegetación, que no contradicen en ningún caso la generalidad de la secuencia enunciada.

Se admite que la evolución de esta secuencia en el tiempo es continua, en el sentido que existe una gradación continua en el grado de orden desorden proyectándose desde los componentes amorfos, con ordenaciones a rangos cortos no repetitivos hacia los minerales cristalinos, con redes ordenadas. Con el propósito de clarificar estas ideas y siguiendo el punto de vista de Sherman²⁶⁴, pueden definirse cuatro etapas de desarrollo: iónica, coloidal, criptocristalina y cristalina. En el curso de esta cristalización progresiva se producen primero los productos secundarios que caracterizan la arcilla de los Andosoles y, sucesivamente, los diversos minerales cristalinos que tipifican los suelos de meteorización más avanzada con cualidades bien definidas de estabilidad o persistencia frente a las condiciones del ambiente y tiempo. Un esquema de las reacciones más probables de esta secuencia puede verse en la Fig. 258. En tanto subsistan cenizas volcánicas o dominen los componentes amorfos en el suelo la meteorización es marcadamente intrazonal; al transformarse el alofán en minerales de capas la evolución de la secuencia tiende a ser zonal ya que no depende del material parental sino de la acción clima/tiempo; eliminándose los mecanismos protectores y los complejos alófanohúmicos y su propiedad tampón que preservan el alofán y sus propiedades peculiares, tienden a desaparecer a medida que esta especie se transforma. De este modo el curso de la meteorización varía profundamente y en los trópicos tiende a ser alítica (laterización), mientras en las zonas templadas tiende a ser monosialítica (caolinización).

Especificidad y continuidad de los procesos

El proceso de andolización* es específico y continuo.

(*) Andolización, es el proceso mediante el cual se forman Andosoles. Equivale a alofanización o sea la formación de alofán. En forma de ecuación, este proceso sería:

vidrios volcánicos (y feldespatos, minerales básicos, etc.)	+	agua (con grupos ácidos, etc.)	→	alofán (e imogolita, compuestos semejantes al alofán, etc.)	+	solutos (bases y sílice)
--	---	-----------------------------------	---	--	---	-----------------------------

En esta reacción uno de los reactantes (agua) se agrega en forma constante, siendo los solutos eliminados del sistema. Ello evita el establecimiento de estados de equilibrio que pudiesen frenar transformaciones ulteriores. La velocidad de reacción es proporcional a la concentración de los vidrios, y en tal sentido, la reacción de alofanización tiene analogía con las reacciones químicas de primer orden (Ruxton²⁴⁶). Como toda reacción química, la meteorización de las cenizas volcánicas está sometida a las leyes de los equilibrios.

Es específico porque tiende a no reproducirse en otros materiales parentales aparte de las cenizas volcánicas. La condición determinante del proceso se basa en la existencia de componentes vítreos lábiles muy reactivos, con elevada superficie específica por unidad de volumen, condición que no se presenta en otros materiales parentales, exceptuando las cenizas y otras piroclastitas como escorias, o arenas volcánicas porosas. El till glacial y el loess son también materiales muy fragmentados, con elevada superficie específica, pero carecen de los componentes vítreos de las cenizas; aunque en tales materiales se producen alófanos, estos se presentan en pequeña proporción.

El proceso es continuo en cuanto a que se concibe que una transición continua se produce término a término de la secuencia. En este proceso los productos (protoalofán, alofán, haloisita, metahaloisita) señalan niveles de estabilidad, es decir, predominio de una especie en tiempos y ambientes de alteración determinados, pero sin que la transición se detenga en momento alguno, de modo que una serie de intermediarios debe producirse. Es admisible que la masa de alofán de un Andosol no se transforma repentina, sino gradualmente en haloisita, por lo que cabe suponer que entre el alofán y la haloisita deben existir intermediarios con aproximación sea al límite amorfo o al límite cristalino, según la intensidad o duración de la meteorización. Limitaciones analíticas, instrumentales o aún conceptuales dificultan encontrar estos intermediarios adecuadamente como lo ilustra la morfología de la haloisita. Formas globulares, de ciruela o cebolla fueron evidenciadas por Sudo y Takahashi^{28,9} suponiendo estos autores que son etapas primitivas de cristalización del alofán hacia haloisita. Las formas de haloisita glomerular son consideradas también por Sieffermann y Millot^{27,2} y Sieffermann^{27,3} como iniciación de cristalización del alofán. Chukhrov et al^{6,9,70}, en el estudio de los alofanos de Europa, informaron que algunos minerales con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alrededor de 2, corresponden a haloisita mal cristalizada criptocristalina. Por otra parte, muchas de las haloisitas laminares que se encuentran en las arcillas de suelos rojos derivados de cenizas volcánicas, de edad probable Mindell-Riss, en Chile (Besoain²⁹) tienen muchas características de caolinita mal cristalizada (fire-clay).

Todos los términos de la secuencia de meteorización de las cenizas volcánicas son metaestables, pero a medida que se avanza en la secuencia las especies se hacen más estables (protoalofán < alofán < haloisita < metahaloisita < caolinita mal cristalizada) y los períodos de persistencia aumentan considerablemente.

Evaluadas en término de tiempo las primeras etapas son muy rápidas, en particular en regímenes tropicales. La etapa iónica, por ejemplo, debe iniciarse inmediatamente que la ceniza toma contacto con los agentes de meteorización y concluir cuando no hayan minerales primarios que abastezcan de iones al sistema. Esta etapa puede

cumplirse desde algunos años a decenas de años, aunque su duración total puede prolongarse cientos de años de acuerdo a la susceptibilidad diferencial de la ceniza parental así como a la adición de cenizas frescas que reinician el proceso. La etapa coloidal puede iniciarse tempranamente y ocurriría en forma simultánea con la etapa iónica.

Estudios hechos en cenizas volcánicas de 6 a 8 años del volcán Irazú, de Costa Rica (Besoin³⁰), demuestran que la cantidad de material coloidal $< 2\mu$ alcanza a 2.5 a 2.8%, lo que da un promedio de formación de arcilla (arcilla en cuanto a tamaño ($< 2\mu$) no en cuanto a propiedades) de 0.33 g por 100 g de material parental anual. Cabe suponer, sin embargo, que una parte considerable de esta fracción debe haber llegado preformado con la ceniza parental misma, pero otra parte debe ser producto de la meteorización. Fieldes⁹⁵ reconoce que los alofanos se forman en una etapa muy temprana por meteorización de los minerales de silicatos básicos en rocas basálticas y ultrabásicas. La mineralogía del horizonte B del suelo Papakauri, Nueva Zelanda, derivado de una escoria de basalto de olivino, bajo precipitación de 1524-1651 mm y una edad de 10 000 años, contenía un 50% de alofán, aparte de otros constituyentes como cristobalita, gibbsita, y minerales primarios. Osaka²¹⁶ determinó la formación de pequeñas cantidades de geles alofánicos en cenizas de sólo dos años de antigüedad, en algunos centros volcánicos activos de Japón. Las cenizas eruptadas por el volcán Sakurajima (Japón) en 1914 (Shinagawa²⁶⁷) y del Novorupta (Kodiak, Alaska) en 1912 (Rieger y Wunderlich²⁴⁴; Simmonson y Rieger²⁷⁶) formaron en menos de 60 años andosoles bien definidos.

Estudios de Soerianegara²⁷⁸ en la Isla Peutjang, Java, identifican la formación de un Entic umbrandept a partir de una toba pumicítica eruptada por el volcán Krakatoa en 1883. El Andept se identifica con un regosol tobífero, sobre el cual se inició un proceso de latosolización. En las Nuevas Hébridas, Quantin²³⁷ constató que la alteración de las cenizas volcánicas, bajo clima tropical muy húmedo, es tan rápida que al cabo de unas pocas decenas de años se forma un suelo poco evolucionado, con un horizonte humífero, muy rico en materia orgánica y arcillas alofánicas. Señala que en un millar de años se desarrolla un Andosol bien diferenciado. Una vez formado el alofán, este puede permanecer por algunos miles de años en el sistema, aunque fuertes variaciones de persistencia pueden ser introducidos por la intensidad de los factores climáticos y bióticos.

Los Andosoles son propios de materiales volcánicos jóvenes, del Holoceno a la época actual. Aomine y Miyauchi⁸ y Aomine¹⁰ determinaron un tiempo de 8 a 9 000 años para la transformación del alofán en haloisita bien cristalizada, en Choyo, Kyushu (Japón). En Andosoles de Chile y Nueva Zelanda, bajo condiciones de clima mediterráneo, hay persistencia de fases alofánicas por más de 18 000 años (Besoin²⁹). Recientemente se encontró en el sur de Chile hori-

zontes alofánicos fósiles, de edad aproximada de 25 000 años (datos por radio-carbono), preservados por estratos morrénicos del Würm*; sin embargo, esto constituye una situación de conservación especial. En Costa Rica, las arcillas de los horizontes IIB3 y IIC del suelo Cervantes (Umbric, Vitrandept, ashy-skeletal, isothermic), derivado de una lava basáltica escoriácea de edad probable 13 000 años, recién inicia su transformación hacia haloisita, a pesar de que la condición ambiental es tropical perhúmeda. Es posible que, en este caso, deba influir la condición más cohesionada de la roca parental, que retardó el proceso de formación inicial. Bajo condiciones de clima tropical húmedo y cenizas volcánicas basálticas de la isla St. Vicent, en las Antillas, se transformó íntegramente en haloisita en un período de 4000 años (Hay¹²⁵). Midiendo la velocidad de meteorización de cenizas volcánicas dacíticas en el noreste de Papua, Nueva Guinea, Ruxton²⁴⁶ determinó períodos de persistencia de media vida del vidrio de 5600, 3000 y 1650 años en tres perfiles, admitiendo que el vidrio se altera a alofán y a cantidades menores de otros minerales.

Transformado el alofán en minerales cristalinos (minerales 1:1) este puede persistir según las condiciones de meteorización o preservación por decenas o miles de siglos. En Chile, por ejemplo, se conocen algunos Ultisoles constituidos esencialmente por haloisita laminar o fire-clay; dentro de ellos algunas series, por ejemplo Collipulli, muestran un contenido relativamente elevado de caolinita mal cristalizada, (Besoain²⁹; Besoain y García Vicente²⁵). Paleosoles derivados de piroclastitas de edad Riss-Würm o Mindel-Riss, en la península de Shimokita, al norte de Honshu Japón, contienen arcillas predominantemente caoliníticas (caolinita, haloisita) y algunos óxidos férricos, (Matsui¹⁸⁹).

Con las restricciones del caso, puede concebirse que las cenizas volcánicas se meteorizan, originando una serie mineralógica que evoluciona siguiendo una secuencia asimilable a la ley de las reacciones sucesivas o ley de fases intermedias enunciada por Ostwald en 1897²¹⁷. Esta ley indica que “una masa fundida al cristalizar no obtiene, por lo general la forma de la red cristalina estable a la temperatura de solidificación, sino que en primer lugar se origina la modificación sólida inestable y más energética; esta forma inestable pasa sucesivamente a formas poco estables, hasta llegar a la modificación más estable; las formas inestables son metaestables”. Si se substituye en el enunciado, “masas fundidas” por “iones o geles hidratados de Al, Si, Fe” (primeros productos de descomposición de las cenizas) y si se refieren las condiciones térmicas a las condiciones de meteori-

(*) Información proporcionada por el geomorfólogo Laugenio (1972). Departamento de Geología, Universidad de Concepción, Chile.

zación andosólicas, esta ley explica los términos de la secuencia. Las formas de alofán más primitivas (protoalofán o alofanos B. AB) constituyen la modificación inestable, a la que siguen sucesivamente el alofán A, haloisita y metahaloisita como formas cada vez más estables hasta llegar a caolinita. Si la transformación de metahaloisita a caolinita no es posible, entonces la metahaloisita o la caolinita se consideran independientemente, las formas más estables de la serie.

La etapa de meteorización límite o final de cualquier suelo debe ser un sistema de óxidos (Fe, Al, Ti) estabilizados, con escasa proporción de sílice; los minerales 1:1 se destruyen. De acuerdo al propósito de esta obra sólo interesan las fases arcillosas más estables.

Dominio del alofán como un primer producto de meteorización

Según el grado de cohesión del material parental (toba compactada, brecha volcánica, roca efusiva y ceniza incoherente) el proceso de meteorización, cuando los otros factores formadores, son similares tomará direcciones diferentes. El fundamento de esta variación se basa en que la meteorización química de los minerales primarios es esencialmente una reacción de superficie. Bajo condiciones adecuadas de humedad y drenaje, la ceniza volcánica incoherente finamente dividida se meteorizará más rápido que un sustrato compacto. Tales cualidades determinan no sólo una dinámica distinta sino diferencias cualitativas y cuantitativas en los productos de meteorización. Factores como la estructura, la densidad, la composición química y mineralógica, las sustituciones isomórficas, el pH, el Eh, la temperatura y la precipitación influyen la alteración de los minerales, pero es el desarrollo de las superficies la que cuantifica la magnitud del ataque.

Un depósito de ceniza volcánica, debido a su naturaleza fragmentaria y vesicular, es un sistema abierto, permeable y poroso, capaz de absorber agua y con una infiltración óptima. Son sustratos que experimentaron una intensa fragmentación física, lo cual otros materiales coherentes deben sufrir previo a su alteración química. La permeabilidad de un depósito de ceniza permite a las soluciones introducirse profunda y rápidamente en el perfil, de modo que las partículas se descomponen por todos lados en forma simultánea, lo que determina que un primer producto de meteorización se haga dominante en el depósito. Tratándose de un sistema abierto, las substancias reaccionantes no alcanzan un equilibrio con sus productos, de modo que la alteración se hace continua y acelerada. Por el contrario, en un material compacto de composición similar como la roca basáltica la ignimbrita basáltica, la meteorización se inicia en la periferia. Los primeros productos que se forman se disponen como una película de nuevos componentes, cuya naturaleza variará sucesivamente mientras más profunda sea la meteorización en la roca. Con el tiempo, los fenómenos de alteración internos se distancian de aquellos de la superficie,

ya que las condiciones del interior (substrato y soluciones) son diferentes a las superficiales. Este proceso es lento y permite que diferentes productos de meteorización coexistan con el material parental, lo que con frecuencia conduce a una mezcla mineralógica heterogénea y variable. De ahí que persevere cierta resistencia al lavaje de solutos y a que los materiales coherentes tiendan a desarrollar suelos que, durante largo tiempo, exhiben reacciones neutras.

Las cenizas volcánicas no son materiales exclusivos en la génesis de componentes amorfos ya que en la mayoría de los suelos existen pequeñas cantidades de estos materiales (Mitchell et al²⁰²). El horizonte Bir de los Podsoles tiene un fuerte contenido de materiales no cristalinos, algo diferentes al alofán de cenizas volcánicas. Mientras en los Andosoles el material amorfo es un compuesto de Si-Al, en los Podsoles frecuentemente es Si-Fe-Al-materia orgánica, con escasa capacidad de retención de agua. Raman y Mortland²³⁸ estudiaron detenidamente el Espodosol franco arenoso Onoway (EUA) y encontraron que el contenido de material amorfo en los horizontes Ap, (0-22 cm), B_{2ir} (22-24 cm), B_{2t} (24-38 cm) y C (bajo 38 cm) era de 59.4, 68.8, 58.2 y 53.5% respectivamente. Además determinaron que parte del Fe total de la muestra (1.43-2.17%) estaba estructuralmente unido a la sílice alúmina amorfa. La relación sílice-sesquióxidos del material amorfo variaba entre 1.25 a 1.71, lo cual, según los autores, lo diferenciaba de la mayoría de los alofanes de origen volcánico. En algunos casos el material amorfo podsólico tiene muchas analogías con el alofán, como aquel que encontraron Brydon y Shimoda⁴⁷ en un Podsol de Nova Scotia, Canadá, derivado de un "till" glacial, bajo condiciones de drenaje imperfecto. Furket y Fieldes¹⁰² indican que un material semejante al alofán se produce en los procesos de podsolización. En algunos suelos derivados de loess se determinó la existencia de un gel mixto ferro-alumínico-silíceo, como aquel descrito por Kirkman^{162,163} en suelos derivados de grauvaca, en Nueva Zelanda. El desorden del material amorfo puede ser heredado, como en los vidrios volcánicos, o inducido por acciones físicas, como en las harinas de roca glacial. Fieldes⁹⁶ determinó la existencia de silicatos de aluminio amorfos en los suelos de la serie Te Anau en Nueva Zelanda, formados a partir de morrena, y originados presumiblemente por trituración glacial. Tal material amorfo, tiene propiedades parecidas a los alofanes, y satisface la definición general de alofán dada por Fieldes. Patterson²²⁶ encontró alofán casi puro y gel de sílice alúmina en una saprolita basáltica de Maui. Posteriormente se comprobó que este "alofán" era imogolita (Wada y Harward³²³). Un alofán de composición SiO₂.2Al₂O₃.4.5H₂O fue encontrado en una granodiorita de California. Su presencia conjunta con cristales de plagioclasa representa, probablemente, estadios iniciales de meteorización de la roca (Snetsinger²⁷⁷). En el horizonte A y B de un Latosol de Papua se encontró una apreciable cantidad de un material soluble en

NaOH 0.5N, después que éste había sido tratado con ditionito-citrato y solución de Na_2CO_3 al 2% (Parfitt²²¹). Sin embargo, se sabe que este tratamiento no es específico para el alofán y que disuelve filosilicatos de bajo grado de cristalinidad, como es este caso.

Debe insistirse en el carácter restringido de estos hechos. Los materiales amorfos producidos en los podsoles, materiales loésicos, en algunos latosoles (alofán estable), y en general en cualquier material de suelo, si cuantitativamente pueden ser significativos, son cualitativamente diferentes, en la mayoría de los casos, al alofán producido en los Andosoles a partir de cenizas volcánicas, escorias y lavas porosas. Además, no siempre es claro si los autores usan el nombre de alofán como un alúmino silicato específico o como un sinónimo de sustancia amorfa.

La formación masiva de alofán en la meteorización de las cenizas volcánicas jóvenes otorga propiedades y comportamientos definidos al suelo. El alofán actúa como un sistema conservador que tiende a autopropetuar en el tiempo, particularmente a través de asociaciones complejas y estables con la materia húmica. Se desarrollan mecanismos también muy eficientes frente a acciones destructivas o modificantes (podsolización, gleysación, etc.) una vez formado, el alofán puede persistir en los suelos por tiempos pedológicos de relativa longitud, aún tratándose de una especie amorfa. Las condiciones de humedad permanente favorecen su persistencia y los períodos de sequedad estimulan su transformación en minerales 3:1.

Si se comparan materiales parentales de la misma composición petrográfica, como cenizas y tobas compactadas o lavas, se nota que en las primeras predominan componentes alofánicos, y en las segundas los minerales cristalinos. Si en la superficie de una roca consolidada se forman minerales amorfos, lo harán en pequeña cantidad y tenderán a transformarse rápidamente en minerales cristalinos, ya que el medio no es favorable a su preservación.

MINERALOGIA DE LOS SUELOS DERIVADOS DE CENIZAS VOLCANICAS

Existen muchos trabajos sobre la mineralogía de los suelos derivados de cenizas volcánicas. (Sudo et al²⁹⁰; Fieldes⁹¹; Kanno^{153,154}; Yoshinaga y Aomine^{342,343}; Aomine y Wada⁷; Filedes y Furker⁹⁶; Furkert y Fieldes¹⁰²; Colmet-Daage et al^{52,53,55,58}; Sieffermann²⁷³; Wada³²⁰, Wada et al^{317,322}). Deben incluirse algunas excelentes revisiones bibliográficas sobre Andosoles (Quantin²³⁷), y sobre constituyentes amorfos de las arcillas de suelos. (Mitchell et al²⁰²; Wada y Harward³²³). Tales trabajos permitieron clarificar muchas ideas sobre la naturaleza mineralógica de estos suelos, sus propiedades y génesis y señalar las grandes dificultades que su estudio implica.

En los suelos de cenizas volcánicas se distinguen varios grupos de componentes:

- a. minerales primarios inalterados o parcialmente alterados;
- b. minerales secundarios no cristalinos;
- c. minerales secundarios paracristalinos;
- d. minerales secundarios cristalinos.

Minerales primarios de los Andosoles

Los suelos derivados de cenizas volcánicas desarrollados bajo condiciones de humedad y buen drenaje (Andosoles), en particular los recientes, contienen un porcentaje elevado de minerales alterados o parcialmente alterados. Muchos Andosoles, en particular aquellos de zonas de vulcanismo activo, tienen perfiles acrecionarios, formados por la adición intermitente de cenizas frescas. Tales aportes, que determinan un rejuvenecimiento de los perfiles, incorporan gran cantidad de minerales primarios frescos.

De todos los componentes de las cenizas volcánicas, los vidrios son los constituyentes mayoritarios y los más susceptibles a la alteración. Los vidrios básicos son más susceptibles que los vidrios ácidos. Los demás minerales se alteran en un orden que sigue la secuencia de meteorización de Goldich¹⁰⁸ o las series de susceptibilidad de Pettijohn²³⁵: olivino > plagioclasa > piroxenos ≥ anfíboles > feldspatos potásicos > cristobalita > cuarzo. La hiperstena puede, excepcionalmente, alcanzar niveles de resistencia elevada. Es frecuente, además, encontrar en la fracción arena de los Andosoles, fragmentos líticos, provenientes de la chimenea volcánica.

Diversos factores determinan las asociaciones de minerales que se presentan en las cenizas. La clasificación eólica como función de la distancia al cráter, la naturaleza petrográfica de la ceniza (basáltica, palagonítica, andesítica, riolítica, etc), el carácter vítreo, lítico o cristalina de la ceniza, son algunos factores que determinan dichas asociaciones.

En el Cuadro 115 puede verse la constitución mineralógica de la fracción mayor de 0.02 mm de cuatro Andosoles chilenos de edad variable, derivados de cenizas básicas del centro-sur de Chile. Estos suelos siguen un tránsito desde las proximidades del volcán Puyehue (suelo Chanleufu) hasta el llano central (suelo Corte Alto), distante 85 km en línea recta del volcán Puyehue. Se trata de suelos situados en la Provincia de Osorno y con las siguientes edades: Corte Alto 10 a 20 000 años; Osorno 3 a 5000 años; Puyehue, estrato inferior 2 a 3000 años, horizonte IHh reciente; Chanleufu, estrato inferior 1 a 2000 años, horizonte IAh, reciente.

En las primeras etapas de meteorización los vidrios y otros minerales volcánicos se hidratan. Los alofanos B y AB de Fieldes⁹¹ constitu-

yen, realmente, un protoalofán, que podría identificarse con los vidrios y feldespatos desordenados altamente hidratados. Las palagonitas hidratadas pueden, con algunas restricciones, ser también consideradas como un protoalofán.

Es frecuente encontrar minerales primarios en la fracción arcilla gruesa (2-0.2 μ) de los Andosoles. La mayoría de las arcillas de los Andosoles chilenos contienen, como componentes habituales, cuarzo, cristobalita y feldespatos (Besoain²⁹; Besoain y González³²). Estos componentes, a los cuales se les agrega paragonita y anfíbol sódico, fueron identificados en suelos de la cordillera central de Colombia (Cortéz y Franzmeier⁶⁰). Cuarzo y feldespato y/o cristobalita fueron identificados en arcillas de numerosos Andosoles de Ecuador (Colmet-Daage et al^{54,55}) y Papua (Pain²¹⁸, Parfitt²²¹; Bleeker y Parfitt³⁸).

En tanto que el origen del cuarzo, feldespatos, piroxenos y anfíboles en estos suelos es detrítico, el de la cristobalita es dubitativo. Este mineral fue identificado en los Andosoles, tanto en la fracción gruesa como en la fina (Miyashi y Aomine²⁰⁴; Fieldes y Furkert⁹⁶ Besoain^{29,30}; Besoain y González³²). Sin embargo, el hecho de que la cristobalita tienda a concentrarse en las fracciones inferiores 2 μ , sugiere una formación autigénica, al menos en regiones muy húmedas (Quantin²³⁷). En estas condiciones se forman nódulos de substancias opalinas, (Shoji y Masui^{268,269}) alternando con cristobalita y cuarzo. Henderson et al¹²⁶ determinaron la existencia de cristobalita autigénica en depósitos de bentonitas de Texas, Estados Unidos. Apoyándose en las conclusiones de Gruner¹¹⁹ y Carozzi⁵⁰, afirman que cristobalita parental no se encuentra en las cenizas frescas, y la que se encuentra en ellas es un producto de la alteración de las cenizas volcánicas vítreas ya que soluciones muy ricas en sílice pueden formar sílice opalina y cristobalita por su cristalización. Henderson et al¹²⁶ señalan que cuando la concentración de la sílice monomérica excede 100 a 140 ppm de SiO₂, valor de solubilidad de la sílice amorfa (Krauskopf¹⁶⁸), se produce precipitación de SiO₂. No obstante, Hardjoesastro¹²³ determinó elevadas cantidades de cristobalita en la fracción fina de cenizas volcánicas de Indonesia, y Besoain³⁰ determinó fuertes líneas a 4.04Å de cristobalita en cenizas frescas del volcán Irazú y en cenizas provenientes de la erupción de 1972 del volcán Hudson, de Chile. Murata et al²⁰⁸ también señalan la existencia de cristobalita en las cenizas volcánicas del volcán Irazú de Costa Rica. Si la cristobalita existe en el material parental, en especial en las fracciones finas, debe existir en el suelo derivado, dada la resistencia a la meteorización de esta especie. En tal caso la cristobalita es un mineral primario residual, aunque no se descarta que en Andosoles parte de la cristobalita pueda tener un origen secundario.

La palagonita consiste principalmente en vidrios básicos de color verde oliva (sideromelano) hidratados por contacto con vapor de

agua cuando aún están calientes. Su existencia se conoce en el suelo de ceniza volcánica Aitutaki de Nueva Zelanda (Birrell y Grdwel³⁵) y en el suelo Pohala de Hawaii (Birrell³⁶). Es probable que se encuentre en algunos suelos de Islandia, parte importante de los cuales se derivó de cenizas y tobas palagoníticas (Johanneson¹⁴⁸).

Se conoce la presencia de zeolitas en algunos Andosoles. Colmet-Daage y Lagache⁵² determinaron zeolitas, especialmente analcima, en suelos derivados de cenizas gruesas en las Antillas francesas. Besoain²⁹ encontró analcima tanto en el suelo, como agregados megascópicos blancos, como en la arcilla de varios suelos de la Toscana, Italia, derivados de toba leucítico basáltica y de reoignimbrita traquítica. En este caso, es probable que la analcima provenga de la alteración de la leucita. La asociación de zeolitas con fenómenos y productos volcánicos es bien conocida. Se comprobó que las tobas depositadas por nubes ardientes (ignimbritas) forman rápidamente zeolitas en su superficie, como sucede con las rocas del volcán Vesubio (Norin²¹²). Algunos autores conciben que la analcima puede originarse por reacciones entre el agua congénita y el vidrio volcánico (Bradley⁴³; Eitel⁸⁶). Se cree que la desvitrificación del vidrio puede originar heulandita ($(Ca,Na_2)Al_2Si_6O_{16}.5H_2O$) y laumontita ($(CaAl_2Si_4O_{12}.4H_2O)$) (Faibridge⁸⁹).

Minerales secundarios no cristalinos de los Andosoles

En la fracción arcilla de los Andosoles hay predominio absoluto de alofán, al cual puede acompañar la especie paracristalina imogolita, además de diversos geles de aluminio, hierro, silicio y titanio. Con el tiempo y la influencia de factores ambientales, el alofán se transforma en minerales cristalinos caoliníticos o, si las condiciones son predisponentes, en montmorilonita, o aún retrogradan a gibbsita. Los compuestos amorfos de hierro y titanio también evolucionan en el tiempo, originando primero óxidos hidratados o hidróxidos y luego, un sistema de óxidos anhidros. Existen algunos antecedentes que permiten suponer la existencia en los suelos volcánicos, de ferrosilicatos amorfos (hissingeritas) junto a los aluminosilicatos amorfos (alofanes).

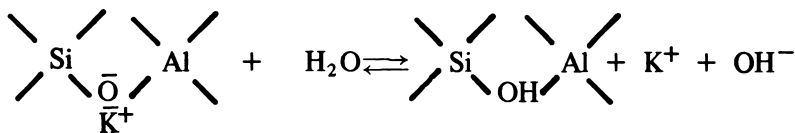
Las relaciones entre todos estos componentes, su formación, evolución y degradación son muy complejas, aún no bien establecidas y en muchos casos especulativas.

En la Fig. 258 se presenta un esquema simplificado de la secuencia de meteorización de las cenizas volcánicas bajo buenas condiciones de humedad y drenaje. Los componentes de las cenizas (y escorias o lavas porosas), se agrupan en el extremo izquierdo, sin destacar su importancia relativa. Aunque micas y cloritas son componentes minoritarios, y aún raros, se incluyeron para poder explicar la presencia de minerales 2:1 y 2:2 en los Andosoles y suelos derivados de ellos. No todas las reacciones descritas en el texto se muestran en el esquema.

No se hizo discriminación sobre la calidad de los vidrios (ácidos, intermediarios, básicos), pese a que existen fuertes diferencias de estabilidad a igualdad de condiciones de meteorización. Los vidrios básicos, que incluyen cationes alcalino y alcalinotérreos y hierro de enlace en la matriz silíceo, son más susceptibles que los vidrios ácidos, constituidos por redes desordenadas tridimensionales de sílice. Se acepta, sin embargo, que el sentido de las reacciones de meteorización es el mismo, variando sólo la velocidad o la magnitud. Un criterio similar se adopta respecto a la temperatura (climas fríos, templados y cálidos), ya que las constantes de equilibrio y velocidad de reacción dependen de ella según los principios de van't Hoff-Le Chatelier. La mayoría de las reacciones se expresan en forma irreversible, aunque, de acuerdo a las circunstancias, pueden producirse procesos reversibles. Finalmente, el esquema se concibió como debido sólo a acciones inorgánicas simples, omitiendo la participación orgánica en la meteorización. Tales reacciones tienen gran importancia (producción de CO_2 , quelación, ácidos orgánicos: complejación, transporte, etc.) pero su expresión sería demasiado compleja y tentativa.

Se considera que los silicatos primarios deben ser descompuestos en forma total, probablemente hasta celdas unitarias o iones, para permitir la modificación de organización que produce el paso de un silicato primario a otro secundario. Aunque este proceso no es exclusivo, es el más importante de la neosíntesis pedogénica.

Vidrios volcánicos, feldspatos y minerales básicos se hidratan e hidrolizan parcialmente, con cambio de las uniones O en OH, fuerte debilitamiento de la estructura y haciendo básica la solución:



Una intensa meteorización (hidratación, hidrólisis y disolución) origina al inicio un sistema iónico: $\text{Al}(\text{OH})_2^3+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^3+$, $\text{Si}(\text{OH})_4^0$: : $\frac{0}{4}$ de composición variable (reacción 1), produciendo simultáneamente pérdidas de sílice y cationes metálicos en medio acuoso. Tales condiciones favorecen el desarrollo de un sistema iónico coloidal, originando probablemente, primero oligómeros y luego, polímeros reticulados tridimensionales de silicio, $\text{Si}(\text{OH})_4$, aluminio, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{OH}_2)_2]^+ \dots \text{Al}(\text{OH})_3$ y de hierro $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_2]^+ \dots \text{Fe}(\text{OH})_3$. Este sistema, bajo condiciones de fuerte desbasificación y desilicatación, forma geles activos hidratados de alúmina y sílice (reacción 2) y hierro y titanio (reacción 12). La evolución de estos últimos geles depende del clima.

CUADRO No. 115. Composición mineralógica de la fracción mayor de > 0.02 mm de algunos Andosoles de la región centro-sur de Chile (según Besoain^{2,9}).

Suelo	Horizonte	Vidrio	Pomez	Cuarzo	Opal, Calcedonia	Cuarzo-feldespato As.	Plagioclasa (fresca)	Plagioclasa (epidiorizada)	Microclina	Clorita
Corte Alto	A ₁	4	-	15	2	-	10	10 ^{III}	3 ^{VI}	1
	C	3 ^{IV}	-	20	1	-	10	12 ^{III}	4 ^{VI}	1
Osorno	A ₁	25 (f ₁ , f ₂ , d)	-	Ac	2	3	28	2	-	-
	C	10 (a, f ₁ , d)	-	-	-	-	30	-	-	-
Puyehue	IAh	20 (f ₁ , f ₂ , d)	12	-	-	-	20	Ac	-	-
	VI	-	-	-	-	-	Ac	-	-	-
Chanleufu	IAh	20 (a, f ₁ , f ₂)	30	-	-	-	15	-	-	-
	IV	20 (a, f ₁ , f ₂ , d)	-	-	-	-	20	-	-	-

Clinopiroxeno	Ortopiroxeno	Turmalina	Olivino	Oligisto (hematita)	Fragmentos opacos metálicos	Fragmentos de roca basálticoide y basáltica	Fragmentos de rocas impregnadas	Fragmentos de rocas intermedias	Fragmentos de intercrecimientos complejos	Fragmentos cristalinos	Fragmentos cristalinos (epidotizados)
7 3	6 3	1 1	7 5	3 -	3 5	2 5	2 5	.7 10 ^V	- 10 ^{VII}	15 -	2 2
7 13	5 1	Ac -	1 2-3	- -	10 15-20	2 4	12 15	3 4	- 3 ^{VIII}	- -	2 -
8 30	4 -	- -	Ac Ac	Ac -	4 -	Ac Ac	12 -	20 ^X 70 ^{XXX}	- -	- -	- -
2 10	3 10	- -	1 2	- -	3 3	1 -	10 20	15 -	- -	- -	- -

Una vez depositadas las cenizas el pH del sistema es ácido por efecto de los componentes sulfurados que llevan, pero con las primeras lluvias esta acidez disminuye fuertemente. La disolución posterior de los componentes básicos de las cenizas, hace que el pH se haga alcalino y persista, en tanto siga produciéndose una intensa eliminación de bases. Con el tiempo el pH deriva hacia valores neutros o ligeramente ácidos, a medida que el sistema se desalcaliniza.

Los geles de sílice y alúmina coprecipitan bajo condiciones de pH alrededor de 6.2 (reacción 4) que corresponde al punto isoeléctrico del alofán, originando, según Fieldes⁹¹ un componente de fases discretas de alúmina y sílice con partículas ultrafinas (10-50Å de diámetro) al que llama alofán B. Estas partículas se integran luego, a través de enlaces cruzados de tipo Si-O-Al para originar el alofán A, con partículas de 50-300Å de diámetro, pasando por una etapa intermedia que Fieldes llama alofán AB. Como se explicó en el Capítulo 5, los alofanos B y AB no representan una "especie", ya que se trata de una mezcla de óxidos al azar y su existencia ha sido puesta en duda (Miyauchi y Aomine²⁰⁴), pero constituye una expresión conceptual útil en cuanto a que define la iniciación de la secuencia de meteorización de las cenizas. Para estos componentes antecesores del alofán sería preferible el uso del nombre **protoalofán**. El alofán propiamente tal (aluminosilicato hidratado no cristalino, con órdenes a rangos cortos y predominio de enlaces Si-O-Al) se formaría en consecuencia, por hidrólisis de los vidrios y coprecipitación *in situ* de los geles de alúmina y sílice, pasando por una etapa intermedia, muy breve, de protoalofán.

Bajo condiciones que incluyan una estación seca, el alofán tiende a formar xerogeles, con fuerte contracción isométrica por deshidratación e incremento de la condensación y proporción de enlaces cruzados. Aún cuando estos alofanos (hidrogeles y xerogeles) tienen diferencias de comportamiento, mantienen muchas características comunes (Fieldes⁹⁵; Fieldes y Furkert⁹⁶).

La síntesis del alofán por coprecipitación de soluciones o geles silícicos y aluminicos es un criterio sustentado por numerosos autores (Egawa y Sato⁸⁴; Fieldes y Swindale⁹⁰; Kanno¹⁵³; Birrell³⁶). Pruebas evidentes de la precipitación de alofán a partir de sílice y alúmina hidratadas en regiones termales del volcán Asama, así como en experimentos de laboratorio, fueron proporcionadas por Osaka²¹⁶ en Japón.

El alofán puede originarse en los suelos directamente a partir de los vidrios volcánicos o feldespatos desordenados, a través de reacciones de desilicación, desbasificación, hidratación e hidroxilación y permanecer pseudomorfo a los minerales de origen (reacción 9). Fieldes⁹⁵ concibe que los productos de transformación directa de los vidrios volcánicos, tienen una estructura al azar similar al alofán, independientemente de los procesos de disolución o precipitación.

Fieldes y Furkert⁹⁶ y Furkert y Fieldes¹⁰² amplían el concepto de alofán, extendiéndolo a materiales como vidrios hidratados o feldespatos desordenados hidratados, y haciéndolo sinónimo de cualquier aluminosilicato que, con un tamaño de partículas inferior a 2μ , tenga propiedades de superficie similares al alofán. De este modo, el residuo amorfo de un vidrio hidratado que mantuviese su estructura original, se identifica con el alofán. Este punto de vista prescinde de diferencias de estructura química y propiedades entre los diversos componentes amorfos de los suelos.

Swindale²⁹¹, sobre la base de que en feldespatos y vidrios el aluminio está en estado de coordinación tetraédrica y que en el alofán se encuentra parcialmente en estados de coordinación tetraédrica y octaédrica, concibe la transformación de vidrios y feldespatos desordenados a alofán como un proceso directo. Swindale considera que la meteorización debe proceder preservando, en todo momento, el estado de coordinación tetraédrica del aluminio, lo que ocurre en el interior de las partículas (Al^{IV}), en tanto que en la periferia de ellas dominarían estados de coordinación seis (Al^{VI}). Para este autor, la génesis del alofán procedería de acuerdo a los siguientes pasos: 1) hidratación de los vidrios, 2) pérdida o difusión de bases y sílice y 3) ruptura de los fragmentos en unidades más pequeñas para formar alofán. La tensión cristalina (diferencias de tamaño molecular y factores electroquímicos) producida entre los pasos (1) y (2) proporcionan la energía para desarrollar el paso (3). Los minerales básicos como el olivino, los piroxenos, los anfíboles, bajo condiciones apropiadas de pH ácido, desbasificación, desilicatación, hidratación y otros pueden formar alofán. Escorias de basalto de olivino del suelo Papakauri, Nueva Zelanda, contienen 50% de alofán con una razón $SiO_2:Al_2O_3 = 0.9$ (Fieldes⁹⁵).

Jackson¹³⁷ y Whitting et al³³⁴ consideran que la destrucción de las redes cristalinas kandíticas, bajo condiciones de meteorización intensas y tiempo, conduce a la formación del llamado **alofán estable**, **alofán relicto**, el cual tiene propiedades diferentes que las del alofán normal de los Andosoles (reacciones 28, 38).

Es probable que la desbasificación de las palagonitas origine un alofán o un mineral próximo al alofán.

La afinidad de los coloides silícicos y aluminicos para formar geles mixtos fue confirmada en forma experimental (Gastuche, Herbillion¹⁰⁵; Gastuche y De Kimpe¹⁰⁷; Pedro^{229,231}; Pedro y Lubin²³²). En regiones de volcanismo activo de Japón, Ossaka²¹⁶ confirmó la formación de geles alofánicos por coprecipitación directa de alúmina y sílice. Este mismo autor reprodujo experimentalmente productos similares a esos geles, con una razón $SiO_2/Al_2O_3 = 1/1$.

La presencia de algunos componentes amorfos ricos en sílice determinada en algunos suelos poco evolucionados, derivados de cenizas volcánicas, se designan como **alofán silícico** y tiene una razón

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superior a 2.0. Besoain³⁰ encontró estas formas silíceas en la fracción inferior a 2μ de las capas superiores del suelo Irazú, en Costa Rica, de 8 años de antigüedad. Las razones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ eran del orden de 4.2 y 5.8, por lo que se suponía que se trataba de un protoalofán con fuerte adición de geles silíceos y vidrios hidratados. Shoji y Masui^{26, 8, 269} encontraron en suelos de cenizas volcánicas recientes de Hokkaido, Japón, arcillas silíceas, con fuerte proporción de sílice opalina. Esta última de origen pedogenético.

La sílice amorfa fue identificada en diversos suelos de cenizas pumicíticas de Japón (Kanno¹⁵¹; Matsui¹⁸⁷) y en el horizonte A_2 de suelos podsólicos volcánicos de Nueva Zelandia (Fieldes y Williamson⁹²). Estudios detallados sobre la sílice opalina fueron efectuados por Shoji y Masui²⁷⁰ en suelos de Hokkaido, provenientes de cenizas volcánicas recientes de menos de 500 años de antigüedad. Algunos suelos de esa región, de más de 7000 años de antigüedad, contenían aún algo de sílice opalina. En Kuyshu, Japón, en ambientes más cálidos, es raro encontrar sílice opalina en suelos de más de 4000 años. En la opinión de Wada y Harward³²³ tales diferencias se atribuyen al clima más frío de Hokkaido, que determina una más lenta meteorización de la sílice. No se descarta el concurso de acciones biogenéticas en su formación.

En los suelos de cenizas volcánicas existe una relación inversa en el contenido de sílice opalina y alofán. Tokashiki y Wada³⁰² comprobaron la existencia de sílice opalina y productos semejantes al alofán en algunos suelos de cenizas recientes con alto contenido de materia orgánica (15-17% carbón). Esta observación sugiere que el aluminio liberado por meteorización desde el material parental es retenido por la materia orgánica, la cual lo estabiliza y reduce su lavado y degradación biótica (reacción 3). La consecuencia de la supresión de la actividad del aluminio en la solución de suelo favorece la formación de sílice opalina e inhibe la formación de alofán (reacciones 3, 6, 7, 8). (Wada y Harward³²³).

La **alúmina amorfa o kliachita**, fue encontrada en algunos suelos recientes derivados de pomez en Japón (Matsui¹⁸⁷) y en algunos **Yellow brown pumice loams** de Nueva Zelandia (Fieldes y Williamson⁹²). La kliachita debe formarse inmediatamente después del estado iónico, en la meteorización de las cenizas (reacción 2). Su alta reactividad impide su permanencia por tiempos prolongados como fase discreta. No obstante, en algunos suelos tropicales los hidróxidos de aluminio amorfos pueden ser abundantes. Sieffermann²⁷³ informó de cantidades elevadas, 32 a 48% de estos productos en Andosoles de Camerún. La única posibilidad de persistencia de estos óxidos amorfos hidratados es cuando están ligados a la materia orgánica (reacción 3) en forma de complejos, con lo que la cristalización se retarda. No se conoce la verdadera composición de estos productos. Es probable que el hidroxialuminio polimérico pueda asociarse al

alofán, sin que se tenga mayores referencias sobre la naturaleza y estructura de tales compuestos (Wada y Harward^{3 2 3}).

Los óxidos de hierro amorfos pueden ser abundantes en los suelos de cenizas volcánicas, particularmente en los suelos tropicales ferralíticos. Sieffermann^{2 7 3} determinó que estos óxidos representan alrededor del 33 a 45% del total de los componentes amorfos de los Andosoles desaturados de Camerún. En la mayoría de los Andosoles chilenos, las arcillas contienen alrededor de 8 a 10% de Fe_2O_3 , en forma de hierro libre, el cual no produce reflexiones en los diagramas de difracción de rayos X, por lo que presumiblemente es amorfo o de muy baja cristalinidad. Es un hecho cierto que los sesquióxidos se unen a la materia orgánica de los suelos de cenizas volcánicas, como se comprobó al analizar los productos de las extracciones con ditionito citrato. Frecuentemente los óxidos amorfos de hierro se producen en las primeras etapas de alteración, a partir de vidrios y minerales básicos (reacción 12) pero su permanencia en el suelo no es usualmente larga.

Se supone que el hierro sigue una secuencia homóloga a la del aluminio en la alteración de las cenizas volcánicas produciendo *hissingerita*. Durante las etapas de meteorización iniciales, el sistema iónico origina geles de alúmina, sílice, hierro (y titanio); los geles de hierro y sílice pueden originar, por coprecipitación, primero un compuesto de fases separadas de gel ferrosilícico (reacción 12) el cual se integra en una fase única mediante enlaces cruzados de Si-O-Fe y produce el homólogo férrico del alofán llamado *hissingerita* (reacción 13). La *hissingerita* puede, como el alofán, formarse directamente a partir de los vidrios volcánicos y minerales básicos, por procesos que incluyen hidratación, desilicatación y reemplazo de enlaces Si-O-Si por Si-O-Fe. Con el transcurso del tiempo, la *hissingerita* puede evolucionar a filosilicatos férricos (reacción 37). Con la posible formación de algunos componentes intermediarios entre el alofán y la *hissingerita* (reacción 14). Gran parte de las ideas sobre la *hissingerita* las concibió teóricamente Tamura y Jackson^{2 9 7} cuya existencia fue obtenida por Sudo y Nakamura^{2 8 5}. Kanno et al^{1 5 5} determinaron por espectroscopía infrarroja, una banda a 1400 cm^{-1} en arcilla de Andosoles, que los autores atribuyen a la *hissingerita*; esta banda fue determinada en muchas arcillas de Andosoles de Chile y Costa Rica por Besoain^{2 9, 3 0} y González et al^{1 1 1}. Por otra parte, Wada (Com.Pers.) y Colmet-Daage (Com.Pers.) consideran que la banda alrededor de 1400 cm^{-1} tiene origen orgánico. Sin embargo, determinaciones efectuadas en muestras rigurosamente exentas de materia orgánica, e incluso en la fracción menor de 0.1μ de cenizas frescas del volcán Irazú, reproducen esta banda. En el laboratorio del autor* las tentativas para

(*) Trabajo hecho por el Ing. Agr. S. González M.

aislar esta presunta hisingerita del componente alofánico asociado, sea por vía magnética o mediante gradientes de densidad (método isopícnico) no dieron resultados positivos. Whelan y Goldich³³³ encontraron hisingerita como producto de alteración hidrotermal de piroxenos y olivino. También confirmaron su presencia en Victoria, en un suelo profundo sobre caliza, asociada a una costra férrica de α y γ -Fe₂O₃·H₂O. Como mecanismo genético sugirieron la adsorción de sílice en la superficie hidratada de la costra férrica y el reemplazo de Al por Fe en el alofán adyacente al depósito de hierro.

Los óxidos de hierro y titanio hidratados evolucionan, a través de formas criptocristalinas, hacia óxidos cristalinos como la lepidocrocita, la goetita y la anatasa (reacción 33). Con el transcurso del tiempo, y en ambientes tropicales, se forman óxidos cristalinos anhidros como la maghemita, la hematita y el rutilo (reacción 34). Los óxidos de titanio de algunos suelos de cenizas volcánicas de Hawaii, se encuentran en forma hidratada, criptocristalina (TiO₂·H₂O = leucoxeno) o amorfa (Sherman et al²⁶⁵, Walker et al³²⁶) estudiaron la transformación de los óxidos de titanio amorfos por deshidratación, al eliminar la cubierta arbustiva de Waimea, Kauai, islas Hawaii, en el Latosol titanífero ferruginoso derivado de rocas básicas y ultrabásicas asociadas a piroclásticos. Los óxidos amorfos se transforman rápidamente a formas bien cristalizadas de anatasa, rutilo, pseudobrookita, titanohematita y titanomaghemita. Es probable que el titanio liberado de los minerales primarios basálticos lo haga como Ti(OH)₄ en ambiente ácido (pH < 5). A pH 5 precipita a TiO₂ insoluble.

MINERALES SECUNDARIOS PARACRISTALINOS DE LOS ANDOSOLES: IMO GOLITA

Los minerales paracrystalinos en los Andosoles están representados por la imogolita. La existencia de esta especie, que exhibe ámbitos de orden largo en una dimensión, fue constatada en muchos países y su frecuencia aumenta a medida que se incrementa el uso de microscopios electrónicos de gran resolución (Wada y Harward³²³). La imogolita fue encontrada en suelos de cenizas volcánicas de Japón (Yoshinaga y Aomine^{342,343}; Aomine y Miyaushi⁹; Wada y Yoshinaga³¹⁸; Kanno et al¹⁵⁵ y otros), de Chile (Besoain^{28,29}; Aomine et al¹³, Colmet-Daage et al⁵⁸), de Camerún (Sieffermann²⁷³; Sieffermann y Millot²⁷²), Papua (Greenland et al¹¹⁷; Parfitt²²¹), en suelos de tobas pumicíticas de Alemania Occidental (Jaritz¹⁴³), en suelos alofánicos fuertemente hidratados de Nicaragua (Colmet-Daage et al⁵⁶) y Cortés y Franzmeier⁶⁰ la encontraron en Andepts de Colombia.

Esta especie, cuya estructura de fina naturaleza fibrosa es única, se relaciona genéticamente con el alofán y la gibbsita. (Yoshinaga y Aomine^{342,343}; Wada³¹⁶; Wada y Harward³²³; Yoshinaga y Yamagushi³⁴⁴).

En Japón suelos de cenizas volcánicas recientes están constituidos por alofán y en general no contienen imogolita; en cambio, los suelos de cenizas más maduros no contienen imogolita pero sí haloisita, metahaloisita y gibbsita (Aomine^{1 1}). La imogolita se encuentra en suelos medianamente meteorizados y por ello se la considera como un término metaestable, producido a expensas del alofán (reacción 11) en la meteorización de las cenizas volcánicas. Más aún, se sostiene que el desarrollo estructural de la imogolita indica una fase intermedia entre el alofán y minerales de capa cristalinos, en especial haloisita. Recientemente Wada y Aomine^{3 2 2}, Wada y Harward^{3 2 3} y Yoshinaga y Yamagushi^{3 4 4}, consideran que por razones de composición química ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$) y de su estructura tubular única, con diámetros internos y externos de 10 y 20Å respectivamente, la imogolita no puede transformarse en haloisita. Creen que la imogolita representa una fase intermedia en la transformación de alofán a gibbsita (reacciones 11 y 15), en un proceso de desilicatación. Una transición entre alofán e imogolita fue observada en suelos de ceniza vítrea de Imogo, Kyushu (Aomine y Miyaushi⁹).

El hecho de que la imogolita se presente siempre en forma de películas sobre las partículas del suelo sugiere que este mineral se forma a partir de iones Al y Si en medio húmedo, sobre los gránulos o en espacios huecos del suelo, siendo los iones proporcionados por el agua de percolación (ver reacción 5). (Aomine y Mizota^{1 2}). Estos autores consideran que las condiciones de formación de la imogolita implican una elevada porosidad no capilar y un medio que proporcione los iones Al, agua y una adecuada concentración de iones Si. Tales condiciones se presentan en las capas superiores de Andosoles jóvenes bajo clima húmedo permanente. Las condiciones de formación de la gibbsita parecen ser similares a las de la imogolita, excepto en la más baja concentración de iones Si en solución (Aomine y Mizota^{1 2}). En ningún caso puede formarse imogolita si las condiciones favorecen la resilicatación.

En Japón el suelo más joven en que se encontró imogolita tiene 1610 años, y el más antiguo, 30 200 años. El primero deriva de cenizas volcánicas y el segundo de depósitos de pómez (Wada y Harward^{3 2 3}).

MINERALES SECUNDARIOS CRISTALINOS DE LOS ANDOSALES

Estos constituyentes son filosilicatos y óxidos. Entre los filosilicatos son comunes la haloisita y la metahaloisita mientras que la caolinita es rara; con frecuencia, se encuentran pequeñas cantidades de montmorilonita, vermiculita, clorita e interestratificados de estos minerales y en raras ocasiones se identificó la presencia de illita o minerales fibrosos, sepiolita y attapulgita. Entre los óxidos presenta

con mucha frecuencia y en proporciones importantes gibbsita, y con menos frecuencia goetita. Otros óxidos como bohemitita, bayerita, lepidocrocita y algunos óxidos de titanio o titanio férricos tienen una representación más reducida aunque, bajo ciertas condiciones de clima y material parental, puedan tener gran importancia local.

Haloisita metahaloisita

Son minerales que se encuentran en los Andosoles más antiguos, en estratos cubiertos por depósitos modernos o en perfiles acrecionarios de suelos de cenizas volcánicas. Su presencia se circunscribe principalmente a dos orígenes:

- a. a partir de alofán, por cristalización progresiva en el curso del tiempo, lo que implica un reordenamiento molecular, y concurso de iones Si, (reacción 18);
- b. a partir de minerales primarios, particularmente plagioclasas. (Reacción 20).

La transformación de alofán a haloisita o metahaloisita fue sustentada por numerosos autores (Fieldes^{91,92}; Sudo y Takahashi²⁸⁸; Sudo et al²⁹⁰; Yoshinaga y Aomine^{342,343}; De Mumbrum y Chester⁷⁶; Besoain^{25,26,29}; Masui y Shoji¹⁸⁴; Sieffermann²⁷³). Estas observaciones descansan sobre el hecho comprobado de que, con el transcurso del tiempo, disminuye el contenido de alofán en los Andosoles y aumenta el de haloisita. La resiliatación es indispensable para que se forme haloisita. Depósitos de cenizas frescas sobre un suelo favorecen el proceso de transformación (Mejía et al¹⁹⁷).

Aomine y Wada⁷ sugieren que el mecanismo que conduce a la formación de haloisita puede seguir las siguientes etapas:

- a. La hidratación parcial de los vidrios volcánicos y feldespatos determina una alteración de las uniones O a OH, lo cual provoca la liberación de algunos átomos de Si y cationes metálicos.
- b. El Al y Si remanentes se redistribuyen junto con el O, OH y H₂O *in situ* y forman una entidad diferente o permanente pseudomorfa a los minerales originales. Las condiciones químicas prevalescentes ajustan la composición del sistema sílice alúmina resultante.
- c. Se forma una estructura similar a la gibbsita con algunos tetraedros de SiO₄ adsorbidos.
- d. Hay reemplazo de grupos OH por O por sucesiva adición de tetraedros SiO₄, o por condensación, con lo que se produce una deshidroxilación.

e. Los tetraedros de SiO_4 se reorientan en una dirección.

Los pasos b y c implican la formación del alofán.

La organización de una red octaédrica primitiva gibbsítica sobre la cual se coordinarían tetraedros SiO_4 , desordenadamente al comienzo, y unidireccionalmente después, fue concebida teóricamente por Tamura y Jackson²⁹⁷ (ver reacción 18) bajo la influencia de fases de humedecimiento-dsecamiento.

Sudo et al²⁹⁰ al estudiar la meteorización de una ceniza andesítica del área de Kanto, Japón, consideraron que el alofán se forma por fijación de alúmina sobre sílice disuelta y que este precipita al punto isoeléctrico. Aunque el comportamiento de la sílice disuelta puede depender de las condiciones ambientales, también puede verse afectado por condiciones de coagulación en horizontes profundos del perfil, causadas por deficiencia en el descenso del agua de percolación (que retardan el transporte de la sílice disuelta) y por la acción de iones férricos. La coagulación puede estimularse por asociación con sustancias húmicas, debido a su acidez. Estos autores sugieren que, junto a la alteración de los vidrios volcánicos a alofán, se puede producir resilicatación en profundidad, con el resultado de la transformación del alofán a haloisita hidratada. Con el tiempo se producirá un incremento en la cristalinidad de la haloisita.

El estudio de algunos depósitos de arcillas plásticas de pantanos y de saprolitas bien drenadas, derivadas ambas de basaltos olivínicos y picríticos, en Kauai, Hawaii, reveló el predominio de alofán, gibbsita y haloisita, Pattinson²²⁶ considera que alofanos y geles de alúmino-silíceos constituyen fases intermedias en la formación de la gibbsita y haloisita.

La haloisita puede formarse a partir de cenizas y pomez de composición muy variada: basalto (Sieffermann y Millot²⁷²), andesita (Aomine y Wada⁷; Besoain²⁹), dacita (Dingus et al⁷⁹), fonolita (Besoain²⁹), riolita (González y Besoain¹¹²).

Las investigaciones de síntesis de minerales de arcilla a baja temperatura a partir de geles de sílice y alúmina, demostraron que la organización de un mineral de capas requiere que previamente se forma una red gibbsítica (Wey y Siffert³³⁰; Caillere y Henin⁴⁸). Tal red induciría una orientación bidimensional progresiva de los tetraedros de SiO_4 , de manera que actuaría como un germen de cristalización (Gastuche y de Kimpe^{106,107}). Si las condiciones no favorecen el desarrollo de estos gérmenes, la sílice tiende a polimerizarse en tres dimensiones, originándose geles mixtos de sílice y alúmina.

La formación de haloisita vía imogolita fue concebida por Wada³⁷⁶ mediante la unión de cadenas alofánicas simples (alofán con Al^{VI}) a través de deshidroxilación, pequeños desplazamientos de átomos de silicio y reordenamiento de los octaedros de alúmina. Esta teoría fue descartada (Wada y Aomine³²²).

La intensidad del lavaje y el abastecimiento de sílice juegan un papel decisivo en la evolución del alofán hacia haloisita o gibbsita. Si el lavaje es intenso, el alofán tiende a desilicarse formando gibbsita (reacción 16); si el lavaje es moderado y ocurren depositaciones periódicas de cenizas, puede mantenerse un contenido elevado de sílice en solución y se formará haloisita (reacción 18).

La haloisita puede originarse a partir de la alteración de minerales primarios (reacción 20). Pseudomorfo de haloisita fueron observados por varios autores a partir de plagioclasa (Nakamura y Sherman²⁰⁹; Alexander et al¹), de feldespatos potásico (Fieldes y Williamson⁹²) y de feldespatos sódico-potásico (Sand²⁴⁷). De acuerdo a las observaciones de Sieffermann²⁷³ en suelos ferralíticos desaturados de Adamaoua, Camerún, la transformación de los minerales primarios en haloisita, a los cuales permanece pseudomorfa y separada del mineral fresco sólo décimas de milímetro, se explica a través de un estado de gel fugas o inexistente. El crecimiento de las arcillas neoformadas se logra por la reutilización casi instantánea de los iones a medida que se van liberando del mineral primario. La alteración de la plagioclasa según ese mecanismo, al menos en los horizontes BC y C de los suelos estudiados, ocurre preferentemente en las estaciones secas, en las que el suministro de sílice se detiene (reacción 20).

La presencia de haloisita en suelos de cenizas volcánicas fue comprobada por muchos autores (Aomine y Wada⁷; Colmet-Daage et al⁵⁴; Sieffermann²⁷³; Sudo et al²⁹⁰).

Se considera que la metahaloisita se forma por deshidratación de la haloisita, particularmente en ambientes que incluyan períodos de desecamiento y humedecimientos periódicos o estacionales. Tal condición no es absoluta en medios muy desaturados (Sieffermann²⁷³).

En Chile, el análisis de varios cientos de muestras de arcillas de suelos de cenizas volcánicas, bajo clima húmedo o de humedad alterante, revela que sólo en pocos casos se presenta haloisita hidratada, siendo en cambio muy frecuente encontrar metahaloisita (Besoain y González³²).

Algunas características morfológicas de la haloisita parecen concordar con el estado de evolución del suelo. Sieffermann y Millot²⁷² consideran que las formas glomerulares de la haloisita corresponden a una forma primitiva de iniciación de la cristalización del alofán. Besoain²⁹, y Colmet-Daage et al⁵⁸, en arcillas de suelos volcánicos antiguos chilenos (interglacial Mindel-Riss) encontraron formas laminares y glomerulares en la superficie y formas tubulares sólo en el fondo de los perfiles. En general, las formas no tubulares predominan en los suelos derivados de cenizas volcánicas, mientras que las formas tubulares de haloisita parecen conectarse a la meteorización en rocas volcánicas. Es difícil, en muchos casos, poder establecer diferencias entre haloisita laminares y formas de fire-clay, al menos en los suelos rojos de cenizas volcánicas antiguas de Chile.

Otros mecanismos fueron sugeridos para explicar la formación de haloisita en los suelos derivados de cenizas volcánicas:

- a. por transformación directa del vidrio sin pasar necesariamente por una fase alofánica (Bates²⁴; Hay¹²⁵; Keller¹⁶⁰).
- b. Por disociación del alofán, a partir de la alúmina de éste y de iones Si en solución (Sieffermann²⁷³). En Andosoles de Moun-go, Camerún, este último autor admite que, bajo alternabilidad de estaciones secas y húmedas, en las épocas secas los complejos alofánicos formados en los períodos lluviosos a partir de minerales primarios aún abundantes en los horizontes superficiales se disocian. La alúmina liberada y la sílice en solución forman haloisita, esta última es abundante en tal ambiente por efectos de la desecación, menor precipitación y presencia de minerales primarios.

Puede establecerse, en resumen, que la transición cristaloquímica del alofán hacia metahaloisita, es un proceso continuo de deshidroxilación, a través de reemplazo y condensación de grupos SiO_4 , lo cual conduce hacia una más alta cristalinidad de los minerales. La metahaloisita, $(\text{OH})_8 \text{Si}_4 \text{Al}_4 \text{O}_{10}$ se originaría por deshidratación de la haloisita $(\text{OH})_8 \text{Si}_4 \text{Al}_4 \text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, proceso en el cual juega un papel fundamental la alternabilidad de estaciones secas y húmedas.

Caolinita

Aunque por razones de orden estructural la caolinita fue situada como filosilicato final en la serie de meteorización de las cenizas volcánicas, su cristalización vía alofán-haloisita es una hipótesis no demostrada. Con frecuencia la existencia de caolinita se restringe a suelos de cenizas volcánicas recientes, aunque hay evidencia de que *fire-clay* se presenta en suelos antiguos derivados de cenizas y otros materiales piroclásticos (Besoain²⁹; Colmet-Daage et al⁵⁸).

En zonas tropicales, la caolinita fue identificada en suelos de cenizas andesíticas y dacíticas de las Antillas francesas (Colmet-Daage y Lagache⁵²) y en algunos suelos de Kivu, en el Congo (Pecrot et al²²⁷). Asociada con haloisita y gibbsita o alofán, Thiesen^{298,299} la encontró en Andosoles de Kenia. Flach⁹⁷ informa de la existencia de pequeñas cantidades de caolinita junto a alofán y gibbsita en las series Hilo y Waimea, de Hawaii. En la isla de Pascua se determinó la existencia de caolinita asociada a haloisita y gibbsita, en suelos derivados de piroclastitas basálticas (Besoain et al³¹). En regiones de climas templados de Chile, Besoain y García-Vicente²⁵ identificaron caolinita en el horizonte A/(B) del suelo Santa Bárbara, un Andosol derivado de cenizas andesítico basáltica, junto a una masa dominante

de alofán. Estos mismos autores encontraron una elevada cantidad de caolinita en un antiguo suelo rojo (serie Collipulli) de edad probable Mindel Riss, y derivado, de cenizas volcánicas básicas. Aomine¹⁴ y Aomine et al¹³ confirmaron la presencia de pequeñas cantidades de caolinita en varios Andosoles chilenos jóvenes, y haloisita en Andosoles de meteorización más avanzada, ambos provenientes de cenizas comparables y desarrollados en un medio ambiente parecido. Aomine considera que la presencia de estos minerales (caolinita y haloisita/metahaloisita) en los suelos parece identificar dos procesos genéticos diferentes. La caolinita se produce directamente a partir de los feldespatos de las cenizas, mientras que la haloisita lo hace indirectamente a través de una etapa alofánica. En este último caso, el alofán debe encontrarse en un medio capaz de proporcionar suficientes iones silicio para determinar su resiliatación a haloisita (reacción 18).

Se considera que la caolinita puede formarse en los suelos de cenizas volcánicas a través de varios mecanismos:

- a. directamente a partir de feldespatos (Aomine et al¹³), sea por transformación sólido-sólido o a través de una fase micácea (Keller¹⁶⁰) (reacción 19);
- b. a partir de la montmorilonita o a través de clorita-Al por procesos de desbasificación y desilicatación (Keller¹⁶⁰, Tamura y Jackson²⁹⁷) (reacción 27);
- c. hipotéticamente, por transformación y cristalización progresiva de la metahaloisita en el tiempo (Fieldes⁹¹, Parham²²⁴) (reacción 42);
- d. por liberación de alúmina desde complejos órgano alumínicos y órgano silícico-alumínicos, al degradarse la parte orgánica de los complejos. La alúmina reacciona con la sílice en solución para originar caolinita (Sieffermann²⁷³). La fuente de sílice pueden ser cenizas frescas o las diatomeas, proceso considerado por Sieffermann como preponderante en los Andosoles bajo pluvio-metría alta en Camerún (reacción 41).

Dentro del grupo de la caolinita se incluyen los **fire-clay**, nombre inespecífico para señalar una caolinita altamente desordenada en el eje b. En suelos chilenos derivados de piroclastitas antiguas (Mindel-Riss), se identificaron **fire-clay**, mezclado con haloisita laminar y tubular. Una distinción concluyente entre **fire-clay** y haloisita laminar, no puede deducirse con precisión, particularmente por vía microscópica. (Besoain²⁹). Beutelspacher y Van der Marel³³ dan ejemplos de asociación de caolinita y haloisita con algo de alofán, en suelos derivados de cenizas volcánicas en Kiara Pajung, Java, Indonesia y Mt. Hagen, Papua y Australia. Aunque esta evidencia puede

considerarse como un argumento favorable en pro de la hipótesis de la cristalización progresiva de la haloisita a caolinita, las objeciones de Chukhrov y Zvyagin^{71,72} en el orden cristalográfico son restrictivas para admitir una interfiliación genética. Con todo, no puede descartarse totalmente tal posibilidad, y en la opinión de Parham²²⁴ bajo condiciones naturales la haloisita podría transformarse en caolinita a través de tiempos geológicos. Los mecanismos implicados en la transición son desconocidos.

Montmorilonita

Es un mineral con frecuencia relacionado con depósitos de cenizas volcánicas, especialmente en regiones semiáridas o de drenaje restringido. En tales condiciones, bajo un ambiente con abundancia de cationes básicos, bajo concentración de H^+ y alta relación sílice/alúmina, se estimula la síntesis de esmectitas. A condición de drenaje imperfecto puede asociarse con elevada pluviometría y originar montmorilonita. Bajo condiciones húmedas y buen drenaje, como las que prevalecen en los Andosoles, las posibilidades de formación de montmorilonita son precarias, al menos en proporciones importantes. La montmorilonita fue identificada con frecuencia en suelos de cenizas volcánicas de Japón (Uchiyama et al^{307,308,309}; Kanno¹⁵³; Sudo²⁸⁶), en pequeñas cantidades en los suelos arcillosos granulares pardos de Nueva Zelandia (Birrell³⁶; Fieldes y Swindale⁹⁰), y en suelos de cenizas volcánicas de Indonesia (Mohr et al²⁰⁵). En forma de nontronita Schuylenborg²⁵⁶ la encontró en suelos latosólicos podsolizados derivados de tobas dacíticas también en Indonesia. Junto a coloides amorfos, Jenne¹⁴⁴ identificó montmorilonita en algunos suelos volcánicos de la costa oeste de Oregón, Estados Unidos.

Sieffermann²⁷³ encontró en arcillas de Andosoles del Camerún, en un medio bien drenado y desaturado, alrededor de 10% de montmorilonita en una masa dominante de alofán, junto a caolinita y gibbsita. Concibe que la montmorilonita puede provenir de los minerales ferromagnesianos (olivino, piroxenos) o de productos amorfos, pero más particularmente por alteración de los minerales ferromagnesianos en microambientes de la ceniza parental. La situación es tal que la desaturación del medio permite la cristalización regular de la caolinita a partir de la alúmina liberada en el curso de la lenta degradación de complejos órgano-alofánicos. La sílice provendría de diatomeas, muy abundantes en estos suelos

Uchiyama et al^{308,309} encontraron cantidades importantes de montmorilonita en suelos derivados de cenizas volcánicas recientes en Hokkaido, Japón, (menos de 500 años). Los autores estiman que en las primeras etapas de meteorización de las cenizas hay abundancia de bases y sílice solubles, siendo la reacción del suelo neutra o ligeramente ácida. Consideran que tales condiciones favorecen más la formación de minerales montmoriloníticos que caolines.

Besoain y González³² sugieren la hipótesis de que minerales como montmorilonita, y probablemente otros minerales como vermiculita, clorita y minerales de capas mixtas, podrían sintetizarse localmente en alvéolos o cavidades de los vidrios volcánicos en las cenizas frescas. En estas cavidades existiría un microambiente con alta concentración de bases y sílice, adecuado a la formación de minerales 2:1 y 2:2. Mella (Com.Pers) observó en cortes micromorfológicos de escorias y cenizas gruesas de depósitos chilenos, zonas de alteración en el interior de las vesículas, en tanto que la periferia permanece inalterada. Este hecho lo lleva a concebir el desarrollo de una meteorización "alveolar, diferencial, rápida y temprana" de los vidrios. Algunas veces los alvéolos de los vidrios volcánicos están saturados de gases o soluciones congénitas muy activas, las cuales, en medio cerrado, pueden determinar la neosíntesis de minerales de capas. La montmorilonita así formada, debe incorporarse paulatinamente al suelo, a medida que los vidrios se rompen por meteorización; parte de esta montmorilonita podría alterarse a otros minerales. Si tal mecanismo fuese válido, debería entregar pequeñas cantidades de montmorilonita al suelo, y podría explicar la presencia simultánea de montmorilonita junto a alofán y a minerales caoliníticos, cuya génesis se produce en condiciones ambientales diferentes. Chichester et al⁶⁸ también sugieren que la montmorilonita y otros minerales 2:1 presentes en suelos de Mazama, Oregón, derivados de materiales volcánicos, pudieron originarse dentro de los canales, vesículas o poros de las partículas, a consecuencia del incremento en la concentración de la sílice, alúmina y bases en tales espacios.

Se considera que la montmorilonita encontrada en algunos suelos recientes (menos de 500 años) en Japón, se formó a partir de la meteorización de eyectas antiguas, en un ambiente cerrado de la caldera volcánica, y fue erupcionada y redepositada junto a las cenizas. Durante la erupción del volcán Shinmoe, región de Kirishima, Japón, Kanno¹⁵³ encontró la presencia de silicatos de capa cristalinos junto a la ceniza fresca. Existen evidencias de que el origen de minerales 2:1 y 2:2 presentes en cenizas y pomez meteorizadas se relaciona directamente a los fragmentos piroclásticos líticos de los depósitos (Wada y Matsubara³¹⁷).

En resumen, la montmorilonita, en los suelos de cenizas volcánicas, podría formarse a través de varios mecanismos:

a. por meteorización interna, en un microambiente local, en vidrios básicos en cenizas volcánicas o alvéolos de escorias básicas, o minerales ferromagnesianos en cavidades preservadas (Sieffermann²⁷³; Besoain y González³²; Chichester et al⁶⁸) (reacción 23);

b. por resilicatación y basificación de alofán (Tamura y Jackson²⁹⁷; Fieldes y Swindale⁹⁰; Kanno¹⁵³) o a partir de

- geles amorfos derivados de la alteración de cenizas y rocas básicas (Uchiyama et al³⁰⁷) (reacción 36);
- c. por alteración de las micas existentes en la ceniza parental (Kawasaki y Aomine¹⁵⁶) (reacción 23);
- d. por alteración de eyectas antiguas en el cráter volcánico. En tal caso, la montmorilonita preformada se expulsa junto a las cenizas (Kanno¹⁵³). Sería una montmorilonita no pedogenética.

Vermiculita

A menudo detecta la vermiculita en pequeña cantidad en muchos Andosoles, pero en ciertos casos su contenido puede ser importante. La vermiculita fue identificada en Andosoles de Japón; Matsui y Totani¹⁸⁸ describen la vermiculita dioctaédrica en un Kuroboku derivado de cenizas dacíticas en Mutsu, Shimokita, y Kanno et al¹⁵⁰ la encuentran en suelos de Kikuchi, Kyushu derivados de ceniza andesítica. Junto a interstratificados de montmorilonita clorita, imogolita y clorita-Al, Kawasaki y Aomine¹⁵⁶ encontraron vermiculita en Kuriyagawa Kawasaki. Flach⁹⁷ encontró vermiculita asociada a montmorilonita y gibbsita en suelos derivados de tobas andesíticas en el Condado Amador, California. Cortés y Franzmeier⁶⁰ y Franzmeier y Cortés⁹⁸ identificaron vermiculita en la fracción arena y arcilla de varios Andepts de la Cordillera Central de Colombia. Consideran que la presencia de vermiculita macroscópica y la ausencia de mica en las fracciones arena y limo de los suelos indica que la vermiculita es un producto de la alteración de la biotita y flogopita, existentes en las cenizas originales. La alteración de la mica se produce en un rápido proceso, por remoción de potasio a través de soluciones supergénicas. La presencia de la vermiculita en la arcilla la atribuyen a la alteración de la paragonita, identificada en la arcilla de algunos suelos. La vermiculita también fue identificada en Andosoles de Nueva Guinea (Rutherford²⁴⁵) y en varios suelos de cenizas volcánicas de Ecuador (Colmet-Daage et al⁵⁵). El origen de la vermiculita de algunos Dystrandeps de altitud media, derivados de cenizas básicas en Mauna Kea, Hawaii, es atribuida a procesos de resilicatación de la gibbsita, del alofán o del caolín (Lognathan y Swindale¹⁷⁴).

La fracción arcilla de numerosos Andosoles de Chile contiene vermiculita asociada a alofán y pequeñas cantidades de esmectita, clorita o interstratificados de diversa naturaleza (Besoain y González³²). Se sugiere la posibilidad de que la vermiculita se originara por alteración de feldespatos, vía sericita, bajo condiciones de humedad alternante, o a partir de mica presente en la ceniza de origen. La plagioclasa parcialmente sericitizada y restos de biotita se encuentran en fragmentos líticos de la fracción mayor de 0.02 mm de numerosos Ando-

soles chilenos. (Besoain²⁹). No obstante, la presencia de la montmorilonita, asociada a veces a la vermiculita, hace suponer que esta última especie puede haberse formado por procesos de aluminación de la montmorilonita. Sieffermann²⁷³ sostiene este último punto de vista al explicar el origen de la vermiculita en Andosoles del Camerún. Para este autor la vermiculita es un estadio en la secuencia:

piroxenos-anfíboles → montmorilonita → vermiculita → clorita (reacciones 23, 24, 25, 26)

Kawasaki y Aomine¹⁵⁶ sugieren que los silicatos 2:1 y 2:2, incluyendo la vermiculita de los suelos Kuroishibaru y Kikyogahara de Japón, se originaron a partir de mica, piroxenos y anfíboles existentes en la ceniza. Masui et al¹⁸⁶ sostienen que los silicatos 2:1 de suelos volcánicos del noreste de Japón tienen origen pedogenético y se han formado a expensas de minerales amorfos. Constatan que con el incremento de la meteorización se produce un aumento simultáneo de los silicatos 2:1. Tal punto de vista fue criticado por Wada y Aomine³²² quienes indican que el material parental de estos suelos, cenizas dacíticas, contiene elevados tenores de mica y hornablenda, por lo que los minerales 2:1 son heredados y no productos de pedogénesis. Blasco et al³⁷ encontraron en la arcilla de un Andosol del Valle del Cauca, Colombia (suelo Cerrito), contenidos de vermiculita sobre 25%.

En resumen, la vermiculita en los Andosoles puede originarse por varios caminos:

- a. por alteración de micas presentes en la ceniza original (Cortés y Franzmeier⁶⁰; Kawasaki y Aomine¹⁵⁶; Wada y Aomine³²²; Besoain y González³²) (reacción 23);
- b. a partir de minerales primarios básicos (olivino, piroxenos, anfíboles) vía montmorilonita, con fijación progresiva de aluminio entre las capas 2:1 (Sieffermann²⁷³; Besoain y González³²) (reacción 23);
- c. por destrucción de la capa brucítica de la clorita-Mg por meteorización (Aomine y Miyaushi⁶; Kawasaki y Aomine¹⁵⁶);
- d. a partir de minerales amorfos (alofán) por basificación y silicatación (Masui et al¹⁸⁶) (reacción 36).

Clorita

Fue identificada en algunos Andosoles. En Chile, por ejemplo se encontró clorita en la fracción mayor de 0.02 mm como mineral accesorio en Andosoles antiguos, por ejemplo, el suelo Corte Alto

(10-20 000 años de antigüedad) (Besoin²⁹). En la fracción arcilla se le encontró en Andosoles de edad intermedia y madura con menos frecuencia en Andosoles recientes (Besoin y González³², González y Besoin¹¹²) en especial bajo condiciones de clima más seco. Sin embargo, Aomine¹⁴ encontró clorita en Andosoles muy jóvenes de Chile (suelos Vilches y San Fabián). Esto lleva a suponer que la clorita puede ser un mineral heredado, existente en la ceniza parental o ser un mineral pedogenético. Esta última forma puede ser consecuencia de la transición de micas y minerales ferromagnesianos a clorita-Al, vía minerales 2:1 y 2:2. Las transiciones mineralógicas observadas por Kawasaki y Aomine¹⁵⁶ en los suelos Kuro chibaru y Kiyogahara en Japón definen dos series, cuyo término final es una clorita aluminica dioctaédrica:

micas → vermiculita → (montmorilonita) → intergradientes
 → clorita-Al y

piroxenos (anfíboles) → clorita-Mg → montmorilonita
 → intergradientes → clorita-Al

La clorita puede originarse en los suelos por los siguientes caminos:

- a. a partir de minerales básicos (piroxenos, anfíboles), vía clorita-Mg, montmorilonita, intergradientes para formar clorita-Al dioctaédrica como especie secundaria pedogenética (Kawasaki y Aomine¹⁵⁶; Sieffermann²⁷³) (reacción 26);
- b. a partir de clorita existente ya en la ceniza original. Besoin²⁹ identificó clorita y fragmentos de plagioclasa parcialmente cloritzada en la fracción mayor de > 0.02 mm en Andosoles maduros de Chile;
- c. a partir de la meteorización de mica presente originalmente en las cenizas, a través de vermiculita, montmorilonita, intergradientes, para originar clorita-Al (Kawasaki y Aomine¹⁵⁶) (reacciones 23, 24, 25, 26).

MINERALES INTERESTRATIFICADOS

Estos minerales de capas mixtas fueron identificados en Andosoles de Colombia (Cortéz y Franzmeier⁶⁰; Franzmeier y Cortéz⁹⁸); Japón (Aomine¹¹, Masui et al¹⁸⁵; Uchiyama et al³⁰⁹; Kawasaki y Aomine¹⁵⁶) y Camerún (Sieffermann y Millot²⁷²). La naturaleza de

estos interestratificados es compleja, difícil de identificar por rayos X y a veces indefinida (Sudo et al²⁹⁰). Briner y Jackson⁴⁵ determinaron un interestratificado de vermiculita-esmectita-clorita en Andosoles de Australia. Aomine¹¹ señala que los intergradientes se encuentran representados en todos los Grandes Grupos de suelos de Japón, de modo que deben considerarse como un producto característico de suelos japoneses desarrollados bajo condiciones de clima templado húmedo. Bajo condiciones tropicales de Nueva Guinea, Rutherford²⁴⁵ identificó interestratificados en algunos Andosoles. En Chile con frecuencia fueron identificados complejos de tipo clorita-vermiculita (Cl-V), vermiculita-esmectita (V-E) y rara vez mica-clorita (M-Cl) o mica-esmectita (M-E) (Besoin y González³²).

La identificación de los interestratificados se dificulta por su complejidad y la escasa cantidad con que se presentan, lo que determina reflexiones de difracción muy pobres, la fuerte atenuación que determinan los componentes amorfos que la acompañan y la presencia de imogolita, que también produce reflexiones alrededor de 14Å.

Probablemente, el origen de los minerales interestratificados se debe a procesos concurrentes en la formación de esmectitas, vermiculita y clorita pedogénica (reacciones 24, 25).

Mica o illita

Es un mineral poco común en los Andosoles. La razón se encuentra en que, como mineral primario, no es frecuente en las cenizas volcánicas. No obstante, su existencia se conoce en algunos Andosoles. Considerables cantidades de mica fueron encontradas en la arena y limo de los suelos Kuroichibaru y Kikyogahara, de Japón, lo que sugiere que este mineral se hallaba en la ceniza parental del suelo (Kawasaki y Aomine¹⁵⁶). Uchiyama et al^{308,309} encontraron pequeñas cantidades de illita, asociada a vermiculita y montmorillonita en la arcilla de suelos derivados de cenizas recientes de Hokkaido, Japón. El hecho de que el material parental de esos suelos careciera de mica, les lleva a suponer que la illita y los minerales expansibles acompañantes se formaron a partir de minerales diferentes de las micas. Fieldes⁹⁴ encontró illita en arena de algunos Andosoles de Nueva Zelandia. En ambientes secos, en algunos valles intramontanos de los Andes ecuatorianos, Colmet-Daage et al⁵⁵ determinaron la presencia de pequeñas cantidades de illita. Blasco et al³⁷ encontraron en un Andosol del Valle del Cauca de Colombia (suelo Cerritos) alrededor de 4% de mica en la fracción menor de $< 2\mu$. En este suelo, el análisis de la fracción 50-250 μ dio sólo un 0.2% de biotita, por lo que se infiere que parte de la mica de la arcilla debe ser heredada. Cortéz y Franzmeier⁶⁰ y Franzmeier y Cortéz⁹⁸ señalaron la presencia de mica (biotita, flogopita, paragonita) en las cenizas originales de algunos Andosoles de la Cordillera Central de Colombia. El análisis

de las arcillas de varios suelos de Japón y Hawaii reveló la presencia de mica, junto a caolín y gibbsita en la fracción gruesa $2-0.1\mu$, en tanto que la fracción fina menor de $< 0.1\mu$, contiene material dominante amorfo a los rayos X (Lai y Swindale¹⁷²).

Aomine et al¹³ encontraron pequeñas cantidades de illita en la fracción gruesa ($2-0.2\mu$) del Hydrandepht San Fabián de Chile, pero sólo trazas en la fracción inferior a 0.2μ . González y Besoain¹¹² identificaron la presencia de mica en los suelos San Antonio (Oxic Dystrandepht), Quiriquina (Andephtic Xerumbrept), La Unión (Typic Dystrandepht), en la región centro sur de Chile, pero siempre en muy baja proporción.

La existencia de illita o mica en los Andosoles, particularmente en la arcilla, es rara y su origen parece ser primario en la mayoría de los casos aunque no lo consideran así Uchiyama et al^{308,309}. La sugerencia de Loganathan y Swindale¹⁷⁴ en el sentido de que la illita y la vermiculita presentes en la arcilla de algunos Dystrandephts derivados de cenizas volcánicas de Mauna Kea, Hawaii, se formaron por resiliación de la gibbsita, alofán o caolín, conduce a adscribirle un origen secundario.

OXIDOS E HIDROXIDOS CRISTALINOS

Los óxidos cristalinos (de hierro, aluminio, titanio, titanioféricos) en los Andosoles son más bien frecuentes que abundantes. Los óxidos amorfos, comunes en suelos jóvenes, cristalizan en el curso de la evolución. Tal transformación parece estar fuertemente estimulada por la alternabilidad de estaciones secas y húmedas. Como regla, los óxidos cristalinos son más abundantes en los Andosoles más maduros sometidos a períodos de sequedad.

Gibbsita

Se trata del óxido de aluminio cristalino más frecuente y abundante de los Andosoles, y fue descrito en Japón (Wada y Aomine³¹⁵; Wada y Matsubara³¹⁷; Wada y Aomine³²²; Kanno¹⁵³), Hawaii (Lognathan y Swindale¹⁷⁴; Bates²⁴). Papua (Ruxton²⁴⁶), Nueva Guinea (Rutherford²⁴⁵), isla de Pascua (Besoain et al³¹) y Camerún (Sieffermann y Millot²⁷²; Sieffermann²⁷³). En México se encontró gibbsita en Andosoles derivados de cenizas andesíticas de la zona oriental del Iztaccihuatl (Cortéz et al⁵⁹), en Colombia, en Andosoles del Departamento del Cauca (Luna¹⁸¹), en Andosoles de la Meseta Central de Costa Rica (Besoain³⁰), en suelos volcánicos de Ecuador (Colmet-Daage et al⁵⁴), en numerosos Andosoles de Chile (Besoain y García-Vicente²⁵; Besoain et al²⁷; Besoain²⁹; Besoain y González³²) y en suelos de cenizas volcánicas recientes del archipiélago de las Nuevas Hébridas (Quantin²³⁷).

La gibbsita se presenta con mayor abundancia en suelos de pH ácido (4.8 a 5.5), fuertemente desaturados, condición que satisface los requerimientos de cristalización de la gibbsita sustentados por experimentos de síntesis (Gastuche y Fripiat¹⁰⁶, Gastuche y De Kimpe¹⁰⁷, Gastuche y Herbillon¹⁰⁵). La tendencia a aumentar su contenido con la profundidad del perfil, fue interpretada como consecuencia del aumento en el estado de meteorización de las capas profundas bajo un abastecimiento restringido de sílice desde las capas superiores (Kanno¹⁵³). También fue interpretada como consecuencia de la movilidad del aluminio complejado con ácidos húmicos desde la superficie hacia las capas profundas, seguido por degradación orgánica y precipitación y cristalización de la alúmina en condiciones menos ácidas (Besoain^{29,30}; Besoain y González³²).

Bajo condiciones de meteorización húmedas y calurosas, Sieffermann²⁷³ considera que las cenizas básicas, basálticas a basáltico andesíticas, pueden originar gibbsita por dos mecanismos; directamente a partir de los minerales aluminicos de la ceniza parental o indirectamente a partir de complejo órgano alofánicos. La formación de gibbsita a través de intermediarios aluminio orgánico es perfectamente verosímil; la alúmina liberada por alteración de las cenizas puede formar complejos aluminio orgánico o silícico-aluminio-orgánicos. Los coloides orgánicos tienen fuerte tendencia a complejarse con coloides inorgánicos formando compuestos resistentes cuya degradación es lenta. Sieffermann sugiere que la parte mineral del complejo, luego de la destrucción de la parte orgánica, no tiene las mismas propiedades que el comienzo, siendo una hipótesis admisible que la porción mineral segregada del complejo pueda formar gibbsita en un medio desaturado. En tal ambiente, el valor del pH (5 a 6) no es suficiente para solubilizar el aluminio como ión Al^{3+} . Los dos mecanismos sugeridos por Sieffermann parecen funcionar simultáneamente en los suelos de Camerún.

La formación de gibbsita por alteración de los feldespatos bajo condiciones adecuadas de desilicatación, fue demostrada por varios autores (Gordon y Tracy¹¹⁴; Nakamura y Sherman²⁰⁹).

Besoain³⁰ determinó una elevada proporción de gibbsita en la arcilla del suelo Birrisito, un Oxyc Dystrandept, ashy isohyperthermic, bajo 3800 mm de pluviometría y 21°C de temperatura media anual. La gibbsita aumentaba desde 10% en la superficie hasta 32% en el horizonte IIB23 (151-170 cm) para disminuir a 12% en el horizonte IIB24. (+ 170 cm). El suelo enterrado, de color pardo amarillento, es fuertemente discordante del superficial, de intenso color negro. Agregados megascópicos blanco cerosos, distribuidos a lo largo del perfil, corresponden a gibbsita prácticamente pura. El pH (en agua) del suelo varía desde 4.6 en la superficie a 5.9 y 5.7 en los horizontes IIB23 y IIB24. Besoain sugirió que la formación de gibbsita ocurrió por dos mecanismos:

- a. geles de alúmina y ferroalumínicos son complejados y transportados, en vehículo orgánico, desde la superficie (pH 4.6) hasta capas más profundas del perfil. Tales complejos son probablemente de tipo fulvato-Al. En profundidad, en condiciones menos ácidas (pH 5.8) la parte orgánica del complejo se degrada y el componente alumínico cristaliza como gibbsita. El alofán puede ser una fuente parcial de aluminio para formar gibbsita;
- b. La presencia de pequeñas cantidades de un caolinoide (¿haloisita?) coexistiendo con alofán en este suelo, podría señalar que el caolín se formó a expensas del alofán, por desaluminación de éste. En tal caso, el aluminio liberado forma gibbsita y del remanente de alúmina y sílice se origina el caolín en forma simultánea. Kanno¹⁵³ definió un proceso de esta naturaleza para explicar la presencia de gibbsita en el suelo Kuroichibaru en Japón (alofán → gibbsita + haloisita hidratada). Besoain considera que el primer mecanismo es más correcto. Un razonamiento semejante puede utilizarse para explicar la existencia de gibbsita en Andosoles de la zona centro sur de Chile, bajo fuerte pluviosidad.

En la opinión de Wada y Harward³²³, la transformación de alofán e imogolita a gibbsita ocurre en estados de meteorización final de las cenizas volcánicas en ambientes que favorecen la desilicatación. Tal opinión se contrapone a la evidencia de la formación de gibbsita en Andosoles de edad media y textura fina del centro sur de Chile.

En resumen, la gibbsita puede formarse en los Andosoles por los caminos siguientes:

- a. por degradación de la parte orgánica de los complejos órgano alumínicos u órgano-silícico-alumínicos (órgano-alofánicos), formados en las primeras etapas de alteración de las cenizas, sin pasar a través de haloisita (reacción 22) (Sieffermann²⁷³; Besoain^{29,30}; Besoain y González³²);
- b. por cristalización de geles de alúmina (reacción 17) bajo intensa desilicatación (Wada y Aomine³¹⁵; Bates²⁴; Tamura y Jackson²⁹⁷; Fieldes⁹⁵);
- c. por destrucción del alofán bajo condiciones de pH ácidas a fuertemente ácidas (reacción 16), (Kanno¹⁵³; Egawa⁸⁵);
- d. por desilicatación de la imogolita, en etapa destructiva, bajo condiciones de pH ácido (reacción 15) (Wada y Harward³²³; Wada y Aomine³²²);

- e. por desilicatación de los caolines o alitización (Bates²⁴; Segalen²⁵⁷; Millot¹⁹⁸; Sherman²⁶⁰; Uehara et al³⁰⁶), (reacciones 21, 43);
- f. por degradación de la "alófana estable" en etapas finales de meteorización (reacción 30).

La Boehmita $\gamma\text{-AlO.OH}$ y la bayerita $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ son minerales poco frecuentes en los suelos, especialmente el segundo. Colmet-Daage y Lagache⁵² sugieren la presencia de bayerita en suelos volcánicos de las Antillas Francesas, bajo condiciones de meteorización tropical. La boehmita es más frecuente en suelos altamente meteorizados; Sherman et al²⁶⁵ señalan su existencia en suelos de Hawaii, y Fieldes⁹³ la identificó en suelos Franco Pardo-Rojizos de Nueva Zelanda. Colmet-Daage et al⁵⁴ refieren la presencia de boehmita en Andosoles de Ecuador.

Se considera que la boehmita se forma en el suelo a expensas de la gibbsita a través de procesos de deshidratación y envejecimiento (reacción 32). Probablemente se forma como producto de descomposición final del alofán estable (reacción 31). No se conocen referencias sobre la formación de la bayerita.

OXIDOS DE HIERRO Y TITANIO CRISTALINOS

Como se indicó anteriormente la gran masa de los óxidos de hierro que se encuentra en los Andosoles es de naturaleza no cristalina. A menudo los Andosoles contienen importantes cantidades de hierro, tanto en el suelo total como en la fracción arcilla, como lo demuestra el análisis elemental de la arcilla de algunos Andepts de la región centro sur de Chile (series Corte Alto, Osorno, Puyehue, Chanleufu, Prov. Osorno) cuyo contenido de Fe_2O_3 es del orden de 8 a 11%. Los óxidos cristalinos identificables en la arcilla de estos suelos se reducen a una pequeña cantidad de goetita en un estrato profundo del suelo Puyehue; el resto se encuentra como óxidos no cristalinos. Tal situación fue comprobada a través del análisis de algunos cientos de muestras de Andosoles chilenos, bajo clima templado húmedo. La coexistencia de estos óxidos junto a una fuerte proporción de alofán y otros componentes amorfos hace difícil precisar su verdadera naturaleza (Besoain²⁹).

Goetita

Asociada a la hematita, fue identificada en los suelos de cenizas volcánicas de las áreas más secas de Camerún (Sieffermann y Millot²⁷²). En suelos de cenizas volcánicas antiguas, Besoain et al³¹ identificaron la presencia de goetita y hematita en suelos de la isla de

Pascua, derivados de cenizas y lavas basáltico andesíticas, bajo condiciones de meteorización subtropical. En condiciones tropicales, los procesos de formación, diferenciación y cristalización de los óxidos de hierro son más acelerados. De acuerdo a la hipótesis de la cristalización progresiva (etapa iónica, amorfa, criptocristalina y cristalina) de Sherman²⁶³, pueden identificarse series más o menos definidas, al menos para las condiciones de meteorización tropical prevalescentes en Hawaii. Por envejecimiento y bajo la acción alterna de ciclos de hidratación y deshidratación, con activo concurso de procesos de oxidación reducción, los geles férricos originan las series de óxidos lepidocrocita-maghemita y goetita-hematita. Para el titanio, la serie es anatasa-rutilo (reacciones 33, 34).

Matsusaka y Sherman¹⁹¹ comprobaron que la deshidratación de los óxidos de hierro amorfos conduce a la formación de maghemita magnética, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, las circunstancias de cómo estos sistemas se generan son desconocidas. Sherman et al²⁶⁶ consideran que los agregados de minerales secundarios que con frecuencia se encuentran en los suelos tropicales (gravas lateríticas, óxidos de hierro nodulares, nódulos gibbsíticos) no se desarrollan por depositaciones concrecionarias, sino a través de repetidas deshidrataciones de geles de óxidos hidratados amorfos que conducen al desarrollo, primero de un estado subcristalino y, finalmente y en forma progresiva, a un estado cristalino bien estructurado. La polimerización por condensación estimula el desarrollo de los agregados minerales, lo que determina el desarrollo de unidades estables inertes.

Como sucede con los óxidos de hierro, en raras ocasiones pueden identificarse los óxidos de titanio cristalinos en los Andosoles de climas templados. Bajo condiciones tropicales, se identificó anatasa, en suelos derivados de material basáltico en Hawaii (Sherman et al²⁶⁵) y en Camerún (Sieffermann y Millot²⁷²). Sin embargo, tales antecedentes no son suficientes para generalizarlos.

Sílice cristalina

El cuarzo secundario puede producirse en estados avanzados de meteorización. Fieldes y Swindale⁹⁰ sugieren que el cuarzo secundario puede formarse a partir de ácido silícico proveniente de la alteración del cuarzo primario (reacción 40) vía calcedonia o por destrucción de las redes caoliníticas. Esta última reacción probablemente implica una etapa de alofán estable (reacción 29). Geles de sílice pueden evolucionar directamente hacia cuarzo secundario (reacción 35). La existencia de cuarzo- α y el hecho de que esta forma no se detecte en las rocas parentales, sugiere que la sílice cristalina puede formarse como material secundario bajo ciertas condiciones (Sherman et al²⁶⁵).

CONCLUSIONES GENERALES SOBRE LA METEORIZACION DE LAS CENIZAS VOLCANICAS

La formación de los minerales secundarios durante la meteorización de las cenizas volcánicas y otras piroclastitas, con relación particular a los Andosoles permite formular algunas conclusiones generales.

a. En los Andosoles predominan componentes no cristalinos cuya formación y transformación es compleja. Se requiere desarrollar métodos más eficaces de evaluación cualitativa y cuantitativa para el alofán, imogolita, óxidos amorfos, complejos órgano-alofánicos u órgano-alumínicos. Es necesario definir los antecesores del alofán (protoalofán) y los compuestos semejantes al alofán (allophane-like). Junto a estos componentes, y según las condiciones petrográficas de las cenizas y del ambiente, la meteorización puede originar diversos filosilicatos (1:1, 2:1, 2:2), minerales de capas mixtas y óxidos e hidróxidos cristalinos. No siempre puede deducirse con claridad la génesis de los filosilicatos.

b. El alofán constituye la especie central de la arcilla de los Andosoles. El criterio de Fieldes⁹¹ y otros autores de que la alteración de las cenizas volcánicas determina una serie mineralógica característica (alofán-haloisita-caolinita), satisface el punto de vista de que en estos suelos la meteorización avanza en el tiempo en etapas de cristalización progresiva. La forma más primitiva de alofán (protoalofán) puede englobar conceptualmente el alofán silíceo ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2$) observado en cenizas volcánicas de alteración reciente, así como fel-despatos desordenados hidratados y vidrios hidratados.

La formación y transformación del alofán y minerales próximos al alofán en la meteorización de las cenizas volcánicas están controladas por la disponibilidad de aluminio y sílice en la solución de suelo. En las primeras etapas, la materia orgánica formada tiende a retener el aluminio liberado de componentes primarios, en forma de complejos. Se inhibe la formación de alofán y se estimula la formación de la sílice opalina con estabilización de la materia orgánica.

Los alofanos predominan en ambientes húmedos. Su persistencia requiere no sólo un medio húmedo y la evacuación rápida de las soluciones, sino la presencia de sustancias húmicas con las cuales se compleja y adquiere estabilidad. La acumulación orgánica, característica de los Andosoles, es una consecuencia directa de la existencia de alofán, imogolita o aluminio en el sistema, quizás relacionada con fenómenos de inhibición de actividad enzimática.

c. La imogolita, especie paracristalina muy difundida en los Andosoles, se asocia estrechamente al alofán. Es posible que la imogolita se origine a partir de alofán pero existen serias dudas de que la imogolita sea un paso obligado en el curso de la cristalización del alofán a haloisita. Diferencias estructurales y químicas hacen improbable este

punto de vista (Wada et al³¹⁹; Wada y Aomine³²²; Wada y Harward³²³). Estos últimos autores ubican la imogolita como una etapa en el curso de la transformación del alofán a gibbsita.

d. La existencia de los Andosoles concluye cuando el alofán y demás componentes amorfos se transforman en minerales cristalinos. El alofán desaparece y en su lugar, casi invariablemente, se forma haloisita y metahaloisita. No se conoce el verdadero mecanismo de esta transformación pero se supone que es progresivo a través de formas más o menos metaestables. Sin embargo, no se identificaron los intermediarios entre alofán y haloisita, hecho que no excluye su existencia. Se puede decir que dentro de las posibilidades analíticas actuales tales componentes intermediarios no son identificables.

El tiempo requerido para la cristalización del alofán en minerales de capas es variable y depende de las condiciones de meteorización, de la asociación mineralógica original en la ceniza parental, de si hay suplementos o no de cenizas frescas, de la velocidad de evacuación de las soluciones, y otros. En Chile, fueron señalados períodos de persistencia máxima de 18 a 20 000 años (Besoain²⁹). De acuerdo al clima, ésta puede ser corta en regímenes tropicales y más prolongada en climas fríos. En Japón, se encontró imogolita en suelos de pomez de 30 200 años de antigüedad, y en suelos tan jóvenes como 1610 años (Wada y Harward³²³).

e. Hay argumentos para creer que el alofán puede transformarse en caolinita, vía haloisita/metahaloisita pero no existe al momento ninguna prueba concluyente que lo demuestre. No obstante, la existencia de **fire-clay** junto a haloisita laminar y tubular, en suelos de cenizas volcánicas antiguas (Besoain²⁹), así como la asociación de caolinita y haloisita en suelos volcánicos de regiones tropicales (Beutelspacher y Van der Mare³³), podría señalar un nexo entre ambas especies. Tiempos geológicos son indispensables para que tal transformación ocurra, siendo improbable el poder asegurar una filiación genética con cenizas volcánicas ya que todo vestigio de ese material debería haber desaparecido.

f. La existencia de vermiculita, esmectita, clorita e interestratificados en los Andosoles puede tener origen múltiple, sea a partir de montmorilonita preformada en la caldera volcánica y arrastrada durante la erupción junto a las cenizas, a partir de micas primarias, a partir de la clorita contenida en fragmentos líticos de la ceniza, por síntesis en microambientes (en ciclo cerrado, en canales, vesículas o poros de los fragmentos) o a partir de la silicatación y basificación del alofán. El desarrollo de estructuras de capas mixtas entre estos minerales es frecuente aunque no tienen mayor significación cuantitativa, salvo las excepciones.

g. La gibbsita aparece como un componente usual de los Andosoles. Contrario al criterio generalizado que identifica la gibbsita con procesos de meteorización avanzados, este mineral puede presentarse

en los Andosoles con excepción de los muy recientes. Su formación parece ligada a la existencia de complejos orgánico alofánicos u órgano aluminicos, medio húmedo y desaturado. La precipitación y cristalización como $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ en profundidad, es una consecuencia de la degradación orgánica, un pH más elevado y una solución de suelo rica en cationes. También un medio que favorece la desilicatación, en ambiente abierto, bajo fuerte lavaje, estimula la transformación de la imogolita y alofán a gibbsita.

El diagrama de la Fig. 259 resume la formación y transformación en el tiempo de los minerales de arcilla más importantes en los suelos de cenizas volcánicas desarrollados en zonas templadas y húmedas de Japón. Se basa en el trabajo de Wada y Aomine³²², sobre el desarrollo de suelos volcánicos cuaternarios, con algunas modificaciones introducidas recientemente por Wada y Harward³²³.

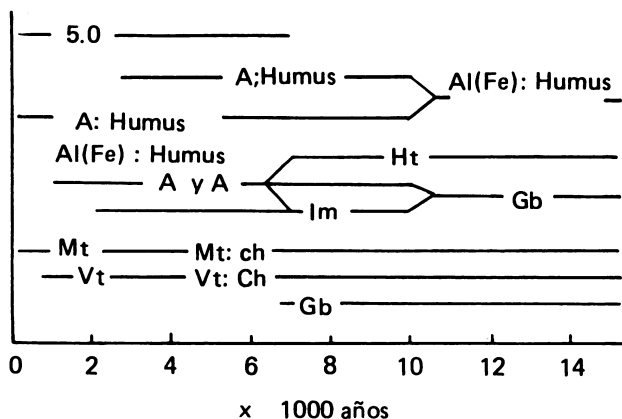


Fig. 259. Formación y transformación de los más importantes minerales de arcilla en suelos de cenizas volcánicas, desarrollado en zonas húmedas, templadas. Abreviaturas: A, alofán; A; semejantes al alofán (allophane-like); Al (Fe), sesquióxidos; Ch, clorita; Gb, gibbsita; Ht, haloisita; Im, imogolita; Mt, montmorilonita; Mt-Ch intergradiente de montmorilonita-clorita; S.O., sílice opalina; Vt, vermiculita; Vt:Ch, intergradiente de vermiculita-clorita. Las barras horizontales indican la duración aproximada de los constituyentes respectivos (Según Wada y Aomine³²², con modificaciones de Wada y Harward³²³).

BIBLIOGRAFIA

1. ALEXANDER, G.B., HESTON, W.M., y IHLER, R.K. The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.* 58:453-455. 1954.
2. ALEXANDER, L.T., FAUST, G.T., HENDRICKS, S.B., y McMURDIE, H.F. Relationship of the clay minerals halloysite and endellite. *Am. Mineralogist* 28:1-18. 1943.
3. ALTSCHULER, Z.S., y DWORNIK, E.J. Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering. *Science* 141: 148-152. 1963.
4. ANONIMO. Summary and Technical Discussions. Chapter V:139-142. In: Report 14, World Soil Resources Reports No. 14. Meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash. Tokyo, FAO/UNESCO. 1964. 169 p.
5. ANTIPOV-KARATAYEV, I.N., y TSYRUPA, I.G. Problem concerning the zonality of rock weathering and the formation of secondary finely dispersed minerals. *Soviet Soil Science* 8:924-930. 1964.
6. AOMINE, Sh., y MIYAUSHI, N. Clay mineral from diallage in warm and humid climates. *Soil Science and Plant Nutrition* 8:186-190. 1962.
7. _____ y WADA, K. Differential weathering of volcanic ash and pumice, resulting in formation of hydrated halloysite. *American Mineralogist*, 47:1024-1048. 1962.
8. _____ y MIYAUCHI, N. Age of the youngest hydrated halloysite in Kyushu. *Nature*, 119:1311-1312. 1963.
9. _____ y _____. Imogolite of imogo-layers in Kyushu. *Soil Science and Plant Nutrition* 14, 3:94-98. 1965.
10. _____. Age of the youngest hydrated halloysite of Kyushu. *Nature* 212:648. 1966.
11. _____. Soil clay minerals, including allophane and imogolite: Chapter II. 167-182. In: *The clays of Japan*. Ed. S. Iwao. Tokyo, Geological Survey of Japan, 1969.
12. _____ y MIZOTA, C. Distribution and genesis of imogolite in volcanic ash soils of northern Kanto, Japan. *Inter. Clay Conf.* 1:263-270. 1972. Madrid. Sociedad española de cerámica/Association Internationale pour l'étude des Argiles. 1972.
13. _____, INOUE, A., y MIZOTA, C. Imogolite of Chilean volcanic ash soils. *Clay Science* 4:95-103. 1972.
14. _____. Reconocimiento e investigación de Suelos. Chile. Suelos volcánicos. Roma, AGL:SF/CHI 18, UNDP/FAO. 1972. 58 p. Informe Técnico No. 1.
15. ATKINS, W.R.G. Some geochemical applications of measurements of hydrogen ion concentration. *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* 19:455-466. 1930.
16. BALDAR, N.A. y WHITTING, L.D. Occurrence and synthesis of soil zeolites. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 32, 2:235-238. 1968.

17. BARSHAD, I. Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reaction, x-ray analysis, differential thermal curves and water content. *Am. Mineralogist*, 33:655-662. 1948.
18. _____. The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite. *Am. Mineralogist*, 34:675-679. 1949.
19. _____. The effect of interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice. *Am. Mineralogist*, 35:225-232. 1950.
20. _____. Factors affecting clay formation. *Clays and Clay Minerals*. 6th Nat. Conf. Berkely, California. 1957. pp. 110-132. 1959. (International Series of Monographs on Earth Science. v. 2).
21. _____. Chemistry of soil development. In: *Chemistry of the Soil*. Ed. por F.E. Bear (2o. Ed.) N. York. Reinhold Publ. Corp. 1964. 1-70.
22. _____. The effect of a variation in precipitation on the nature of clay mineral formation in soils from acid and basic igneous rocks. *Proc. Inter. Clay Conf. Vol. I.:167-173*. Jerusalem. Israel. Israel Program for Scientific Translations. 1966.
23. BASSET, W.A. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. *Bull. Geol. Soc. Am.* 71:449-456. 1960.
24. BATES, T.F. Halloysit and gibbsit formation in Hawaii. *Clays and Clay Minerals* 9th Nat. Conf. N. York. Pergamon Press. 1962. pp. 315-328.
25. BESOAIN, M.E., y GARCIA-VICENTE, J. Clay mineralogy of some volcanic ash soils of Chile. *Z. Neues Jb. Miner. Abh.* 98:349-366. 1962.
26. _____. Clay formation in some chilean soils derived from volcanic materials. *N.Z.J. Sci.* 7:79-86. 1964.
27. _____, SERRATOSA, J.M., e HIDALGO, A. Espectros de absorción infrarroja en la fracción arcilla de suelos volcánicos de Chile. *Anales de Edafología y Agrobiología*. XXIII:293-303. 1964.
28. _____. Imogolite in volcanic ash soils of Chile. *Geoderma* 2:151-169. 1968/69.
29. _____. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Inaug. Diss. Landwirtschaft Fakultät, Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn. 1969. 344 p.
30. _____. Mineralogía de arcillas de algunos suelos volcánicos de Costa Rica. In: *II Panel de Suelos volcánicos de América*. Pasto (Colombia), 1972. Universidad de Nariño-IICA-OEA. 82:249-278. 1972. (Serie Informes de Conferencias, Cursos y Reuniones).
31. _____, LEON, L., y WRIGHT, C.S. Rapa-nui (Easter Island) soil mineralogy and soil genesis relationships. Sometido a la Editorial de *Geoderma*. 1973. 27 p. (No publicado).
32. _____ y GONZALEZ, M.S. Mineralogía, génesis y clasificación de suelos derivados de cenizas volcánicas de la región centro-sur de Chile. *Ciencia e Investigación Agraria*, 4:109-130. 1977.
33. BEUTELSPACHER, H., y VAN DER MAREL, H. Atlas der Elektronmikroskopie der Tonminerale und ihrer Beimengungen. Elsevier. 1968. 333 p.

34. BIROT, P. Contribution a l'étude de la désagrégation des roches. I Partie: La désagrégation mécanique, p.: 4-62. Le cours de Sorbonne. CDU (Centre de Documentation Universitaire). 1962. 229 p.
35. BIRRELL, K.S. y GRADWELL, M. Ion-exchange phenomena in soils containing amorphous mineral constituents. *J. Soil Sci.* 7:130-147. 1956.
36. _____. Some properties of volcanic ash soils. Meeting on the Classification and Correlation of soils from volcanic ash: Report 14:74-81. FAO/UNESCO. Soil Map of the World. 1964.
37. BLASCO, M.L., WEIR, A.H., CATT, J.A., y OMEROD, E.C. Mineralogy of the soils of the Rio Cauca valley, Colombia. *Turrialba* 19, (3):332-339. 1969.
38. BLEEKER, P. y PARFITT, R.L. Volcanic ash and its clay mineralogy at Cape Hoskins, New Britain, Papua, New Guinea. *Geoderma* 11(2):123-135. 1974.
39. BONDAM, J. Structural changes in adularia in hydrolytic environments. *Meddelelser fra Dansk Geologisk Forening.* 17(3):357-370. 1967.
40. _____. Soxhlet extraction of albite. *Proc. Intern. Clay Conference.* Tokyo, I:475-492. Israel Universities Press. Jerusalem. 1969.
41. BONIFAS, M. Contribution a l'étude géochimique de l'alteration latéritique. These Sci. Strasbourg. (Doctorat). 1959. 159 p.
42. BOWEN, N.L. Evolution of the igneous rocks. Nueva York. Dover. 1956. 132 p.
43. BRADLEY, W.H. The occurrence and origin of analcite and meerschaum beds in the Green River formation of Utah, Colorado and Wyoming. U.S., Geol. Survey. 158-A:1-8. 1929. *Profess. Papers.*
44. BRINDLEY, G.W., y RADOSLOVICH, E.W. X-ray studies of the alteration of soda feldspars. *Proc. Natl. Conf. Clays and Clay Minerals,* 4(1955):330-336. Nueva York. Pergamon Press. 1956.
45. BRINER, G.P., y JACKSON, M.L. Allophanic material in Australian soils derived from Pleistocene basalt. *Aust. J. Soil Res.* 7:163-169. 1969.
46. BROWN, G. The dioctahedral analoge of vermiculite. *Clay Min. Bull.* 2:64-69. 1953.
47. BRYDON, J.E., y SHIMODA, S. Allophane and other amorphous constituents in a Podzol from Nova Scotia. *Can. J. Soil Sei.* 52:465-475. 1972.
48. CAILLIERE, S., y HENIN, M.S. Vues d'ensemble sur le probleme de la synthese des minéraux phylliteux a basse temperature. *Genese et Synthese des Argiles. Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique.* Paris. Ed. C.N.R.S. 165:31-41. 1962.
49. CALHOUN, F.G., y CARLISLE, V.W. Microfabric characteristics and pedogenesis of a Colombian Andosol climosequence. II Panel sobre Suelos volcánicos de América. Pasto (Colombia). 82:209-224. IICA-OEA-Universidad de Nariño. 1972. Serie Informes de Conferencias, Cursos y Reuniones.
50. CAROZZI, A.V. *Microscopic Sedimentary Petrography.* 485 p. Nueva York. Wiley & Sons. 1960.

51. CLARKE, F.W., y WASHINGTON, H.S. The composition of the Earth's crust. U.S. Geol. Survey, 127:117. 1924. (Profess. Paper).
52. COLMET-DAAGE, F. y LAGACHE, P. Caracteristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles francaises. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., III:(2):91-121. 1965.
53. _____, CUCALON, F., DELAUNE, M., GAUTHEYROU, J. et al. Caracteristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques: 1ere. partie. Cah ORSTOM, Sér. Pédol. V:3-38. 1967.
54. _____, _____, _____, _____, et al. Caracteristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques. 2eme. partie. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., V:353-391. 1967.
55. _____, _____, _____, _____, et al. Caracteristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques. 3eme. partie. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., VII:493-560. 1969.
56. _____, _____, GAUTHEYROU, M., de KIMPE, C., SIEFFERMANN, G., et al. Caracteristiques de quelques sols dérivés de cendres volcaniques de la cote pacifique du Nicaragua, Cah. ORSTOM., Sér. Pédol., VIII:113-172. 1970.
57. _____, _____, _____, _____. Contribution à l'étude des propriétés et de nature des sols à allophane des Antilles et d'Amérique Latine. II Panel sobre los suelos volcánicos de América. Pasto (Colombia), 1972. Universidad de Nariño-IICA-OEA. 82:97-106. 1972. (Serie Informes de Conferencias, Cursos y Reuniones).
58. _____, BESOAIN, M.E., FUSIL, G., KIMPE, C. (de), TRICHET, M., et al. Caracteristiques et propriétés hydriques de quelques sols dérivés de cendres volcaniques du Chili central. Publication ORSTOM-Antilles 85 Bis:412. 1974.
59. CORTEZ, A., LEON, V.G. y HERNANDEZ, S.R. Suelos derivados de rocas y cenizas volcánicas andesíticas de la zona oriental del Iztacihuatl. *Agrociencia*, 1(1):143-153. 1966.
60. _____ y FRANZMEIER, D.P. Weathering of primary minerals in volcanic ash-derived soils of the central cordillera of Colombia. *Geoderma*, 8, (2/3):165-176. 1972.
61. CORRENS, C.W., y ENGELHARDT, W. Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. *Chemie der Erde*, 12:1-22. 198.
62. _____. Die chemische Verwitterung der Silikate. *Die Naturwissenschaftlicher Jg*, 28, Heft 24:369-376. 1940.
63. _____. La descomposición química de los silicatos en el laboratorio y en el suelo. *Anales de Edafol. y Fis. Veget.* X(6):625-636. 1951.
64. _____. Sobre los minerales de las arcillas. *Anales Edafol. y Fis. Veget.* XI(3):283-290. 1952.
65. _____. The experimental chemical weathering of silicates. *Clay Min. Bull.* 4:249-265. 1961.
66. _____. Beobachtungen über die bildung und umbildung von Tnmineralen bei der zersetzung von Basalten. *Genese et Synthèse des Argiles*. París, C.N.R.S. Colloques Internationaux (Centre National de la Recherche Scientifique), 1962. pp. 109-116. scanned by Google

67. _____. Experiments on the decomposition of silicates and discussion of chemical weathering. *Clays and Clay Minerals*, 10th Nat. Conf. p: 443-459. 1961. Texas Austin. Pergamon, 1963. (International Series of Monographs on Earth Sciences. Vol. 10).
68. CHICHESTER, F.W., YOUNBERG, C.T., y HARWARD, M.E. Clay mineralogy of soils formed on Mazama pumice. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33:115-120. 1969.
69. CHUKHROV, F.V., BERKLIN, S.I., ERMILOVA, L.P., MOLEVA, V.A., y RUDNITSKAYA, E.S. Sobre el problema de los alofanos. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, serie Geol.* 4(29):3-19 (en ruso). 1964.
70. _____, _____, _____, _____. Allophanes from deposits of the USSR. *Intern. Clay Conf. Estocolmo, (Suecia)*, II:19-28. 1965.
71. _____, y ZVYAGIN, B.B. Halloysite, a crystallochemically and mineralogically distinct species. *Intern. Clay Conference, Jerusalem, Israel*, I:11-26. 1966. Israel Program for Scientific Translations.
72. _____, _____, RUDNITSKAYA, E.S., y ERMILOVA, L.P. Nature and genesis of halloysite *Isv. Akad. Nauk USSR. Ser. Geol.* 1:3-17 (en ruso). 1966.
73. DAPPLES, E.C. Diagenesis of sandstones. Capítulo 3:91-125. *In: Developments in sedimentology. Diagenesis in sediments.* Elsevier, J. Larsen and G.V. Chillingar (Editors), 1967. 551 p.
74. DAUBREE, A. *Etudes synthétiques de géologie expérimentale.* París, Dunod (Vol. 1 y 2). 1879.
75. DeKOCK, P.C. The effect of natural and synthetic chelating substance on the mineral status of plants. 7th. *Intern. Congress of Soil Sciences.* Madison, Wis. EUA. III:573-578. 1960.
76. De MUMBRUN, L.E., y CHESTER, G. Isolation and characterization of some soils allophanes. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28:355-359. 1964.
77. DeVORE, G.W. Surface chemistry and chemical control of mineral association. *J. Geol.* 64:31-35. 1956.
78. _____. The surface chemistry of feldspars as an influence on their decomposition products. 6th Nat. Conf: *Clays and Clay Minerals.* California, Berkeley, 1957. pp: 26-41. Nueva York, Pergamon, 1959 (International Series of Monographs on Earth Sciences. vol. 2).
79. DINGUS, D.D. Diss. Abstr. 34. 3037B (Citado por K. Wada y M.E. Harward, *In: Amorphous clay constituents of soils.* *Advances in Agronomy*, Academic Press. 26:211-260: 1974.
80. DIPROREN-SAG. Estudio agrológico de la provincia de Colchagua. Ministerio de Agricultura, SAG. Div. Protección de Recursos Naturales Renovables. 1977. 207 p.
81. DROSTE, J.B., BHATTACHARYA, N., y SUNDERMAN, J.A. Clay mineral alteration in some Indiana soils. 9th. National Conf. *Clay and Clay Minerals*, Texas, Austin. 1961. pp: 329-342. Nueva York, Pergamon, 1962. (International Series of Monographs on Earth Sciences, Vol. 11).

82. DUDAL, R. y SOEPRAPTOHARDJO, M. Some consideration on the genetic relationship between latosols and andosols in Java (Indonesia). 7th. Intern. Congress of Soil Science. Madison, Wisc. USA. IV:229-236. Madison, Wisc., 1960.
83. _____. Definition of soils units for the Soil Map of the World. Soil Map of the World FAO/UNESCO Project. Rome. 1968. 72 p. Report 33.
84. EGAWA, T., y SATO, A. A study of DTA curves of the allophanic clays from volcanic ash soils in Japan. *Advances in clay science.* 2(385):498-500. 1960.
85. _____. Soil minerals. Capítulo III. In: *Volcanic ash soils in Japan*: 27-68. Edited by Ministry of Agriculture and Forestry, Japan, 1964. 211 p.
86. EITEL, W. *The Physical Chemistry of the silicates.* Chicago, Ill, Chicago Univ. Press. 1954. 1592 p.
87. ELGAWHARY, S.M., y LINDSAY, W.L. Solubility of silica in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36:439-442. 1972.
88. FAIRBAIRN, H.W. Packing in ionic minerals. *Bull. Geol. Soc. Am.* 54:1305-1374. 1943.
89. FAIRBRIDGE, R.W. Phases of diagenesis and authigenesis. Capítulo 2:19-89. In: *Diagenesis in Sediments.* Edited by G. Larsen and G.V. Chilinger. Amsterdam. Ed. Elsevier, 1967. 551 p.
90. FIELDS, M., y SWINDALE, L.D. Chemical weathering of silicates in soil formation. *N. Zealand J. Sci. Techn.* 36:195-210. 1954.
91. _____. Allophane and related mineral colloids. *N. Zealand J. Sci. Techn.* 37:336-350. 1955.
92. _____ y WILLIAMSON, K.I. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 1. Electron micrography. *N. Zealand. J. Sci. Techn.* 37:314-335. 1955.
93. _____. Clay Mineralogy of New Zealand soils. Part 4. Differential thermal analysis. *N. Zealand J. Sci. Techn.* 38:533-570. 1957.
94. _____. The nature of the active fraction of soils. G.J. Neale (ed.). *Trans. of Joint Meeting Commissions IV & V. Intern. Soc. Soil Sci.* New Zealand. Palmerston, 62-78. 1962.
95. _____. The nature of allophane in soils. Part 1. Significance of structural randomness in pedogenesis. *N. Zealand J. Sci.* 9:599-607. 1966.
96. _____ y FURKERT, R.J. The nature of allophane in soils. Part 2. differences in composition. *N. Zealand J. Sci.* 9:608-622. 1966.
97. FLACH, K.W. Genesis and morphology of ash-derived soils in the United States of America. In: *Report 14, World Soil Resources. Soil Map of the World, FAO/UNESCO Project. Meeting on the Classification and Correlation of soils from volcanic ash:* 61-70. Tokyo, 1964. 169 p.
98. FRANZMEIER, D.P., y CORTES, A. Climosecuencia de suelos derivados de cenizas volcánicas de la Cordillera Central de Colombia. II Panel sobre suelos volcánicos de América. pp: 139-152. Pasto. Universidad de Nariño, IICA, OEA. 1972. Serie "Informes de Conferencias, Cursos y Reuniones" No. 82.

99. FREDERICKSON, A.F. Mechanism of weathering. *Bull. Geol. Soc. Am.* 62:221-232. 1951.
100. FRIPIAT, J.J., GASTUCHE, M.C., COUVREUR, J., y FOCAN, A. Les argiles des sols de Luélé. 5o. Congress Intern. Science du Sol. (Leopodville). 4:308-315. 1954.
101. _____. Les argiles des sols tropicaux. Silic, Bruselas, Industr. 1958. 11 p.
102. FURKERT, R.J., y FIELDES, M. Allophane in New Zealand soils. 9th. Inter. Congr. Soil Sci. Adelaide. III:133-141. 1968.
103. GARRELS, R.M., y HOWARDS, P. Reaction of feldspars and mica with water at low temperature and pressure. 6th Natl. Conf. Clays and Clay Minerals. p:66-88. California, Berkeley, 1957. Nueva York, Pergamon, 1959. (International Series of Monographs on Earth Sciences. v. 2).
104. GASTUCHE, M.C. La genese des mineraux argileux. *Revue des Questions scientifiques*: 64-92. 1959.
105. _____ y HERBILLON, A. Etude des gels d'alumine: cristallisation en milieu désionisé. *Bull. de la Soc. Chim. France.* 243:1404-1412. 1962.
106. _____, FRIPIAT, J.J., y De KIMPE, C. La genese de mineraux argileux de la famille du Kaolin. I. Aspect colloidal. *Genese et Synthese des Argiles*: 57-65. *Colloques Internationaux. C.N.R.S.* 1962.
107. _____ y De KIMPE, C. La genese des Mineraux Argileux de la famille du Kaolin. II. Aspect cristallin. *Genese et Synthese des Argiles*: 67-74. *Colloques Internationaux. C.N.R.S.* 1962.
108. GOLDICH, S.A. A study in rock-weathering. *Journ. Geol.* 46:17-23. 1938.
109. GOLDSCHMIDT, V.M. Drei Vorträge über Geochemic. *Geol. Fören. Förhandl.*, 56:385-427. 1934.
110. _____. The principles of the distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc. Londres*, 1655-672. 40:655-673. 1937.
111. GONZALEZ, M.S., IGUE, K., y BESOAIN, M.E. Secuencia de meteorización y su relación con las propiedades de carga y superficie de la fracción arcilla de algunos andosoles de Costa Rica. *Turrialba* 22:439-448. 1972.
112. _____ y BESOAIN, M.E. Minerales 2:1 y 2:2 en suelos volcánicos de Chile. 2. Suelos derivados de toba riolítica de la región central. *Ciencia e Investigación Agraria*, 3:129-137. 1976.
113. GERBUNOV, N.I. Sung-Ta-Cheng. Formation of secondary minerals during the initial stage of soil formation. Citado por E.I. Parfenova y A.E. Yarilova In: *Mineralogical investigation in soil science.* Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1965. 178 p.
114. GORDON, M. y TRACEY, J.I. Origin of the Arkansas bauxite deposits. *Problems of clay and laterite genesis. Amer. Inst. Min. Met.* 12-34. 1952.
115. GRAHAM, E.R. Acid clay, an agent in chemical weathering. *J. Geol.* 49:392-401. 1941.

116. _____ y BAKER, W.L. Ionic saturation of plant roots, with special reference to hydrogen. *Soil Science*, 72:435-451. 1951.
117. GREENLAND, D.J., WADA, K. y HAMBLIN, A. Imogolite in volcanic ash soil from Papua. *Australian J. Sci.* 32:56-58. 1969.
118. GRIM, R.E., DIETZ, R.S. y BRADLEY, W.F. Clay mineral composition of some sediments from the Pacific Ocean of the California coast and the Gulf of California. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 60:1785-1808. 1949.
119. GRUNER, J.W. Abundance and significance of cristobalite in bentonites and fuller's earth. *Econ. Geol.* 35:867-875. 1940.
120. _____. Hydro-thermal alteration of feldspars in acid solutions between 300°-400°C. *Econ. Geol.*, 29:578-589. 1944.
121. _____. An attempt to arrange silicates in the order of reaction energies at relatively low temperature. *Am. Mineralogist*, 35:137-148. 1950.
122. HARDER, E.C. Examples of bauxite deposits illustrating variations in origin. Problems of clay and laterite genesis. *Amer. Inst. Min. Met.*:12-34. 1952.
123. HARDJEESASTRE, R. Preliminary note on cristobalite in clay fraction of volcanic-ashes soils. *J. Soil Sci.* 7:186-188. 1956.
124. HARRASSEWITS, N. Laterit. *Fertschr. Geol. Peläent*, IV:253-566. 1926.
125. NAY, R.L. Origin and weathering of late Pleistocene ash deposits on St. Vincent B.W.I. *Jour. Geol.* 67:65-88. 1960.
126. HENDERSON, J.H., JACKSON, M.L. y SYERS, J.K. Cristobalite authigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites. *Clay and Clay Minerals* 19:229-238. 1971.
127. HENDRICKS, D.M., WHITTIG, L.D., y JACKSON, M.L. Clay mineralogy of andesite saprolite. 15th National Conf. Clays and Clay Minerals:395-407, Pittsburg, Pennsylvania, 1966. Nueva York, Pergamon, 1967. (*International Series of Monographs on Earth Sciences*, v. 27).
128. HENIN, S. Descomposition des roches silicates. Chapitre III. In: Contribution a l'étude de la désagrégation des roches. p: 85-176. París, Le cours de Sorbonne. C.D.U. (Centre de Documentation Universitaire). 1962. 232 p.
129. HOSKING, J.S., NIELSON, M.A. y CARTHEW, A.R. A study of clay mineralogy and particle size. *Australian J. Agr. Res.* 8:45-74. 1957.
130. HUANG, W.H., y KELLER, W.D. Dissolution of rock forming minerals in organic acids. *Am. Mineralogist* 55:2076-2094. 1970.
131. _____, y KIANG, W.C. Laboratory dissolution of plagioclase feldspars in water and organic acids at room temperature. *Am. Mineralogist* 57:1849-1859. 1972.
132. HUGGINS, M.L., y SUN, K.H. Energy additivity in glasses. *Jour. Am. Ceram. Soc.* 28:149-151. 1945.
133. _____ y _____. Energy additivity in oxygen-containing crystals and glasses. *Jour. Phys. Chem.* 50:319-328. 1946.
134. ILLER, R.K. The colloid chemistry of silica and silicates. Ithaca, N.Y. Cornell University Press, 1955. 324 p.

135. JACKSON, M.L., TYLER, S.A., WILLIS, A.L., Bourbeau, G.A. y PENNINGTON, R.P. Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments. *J. Phys. Colloid Chem.* 52:1237-1260. 1948.
136. _____ y _____. Chemical weathering of minerals in soils. *Advances in Agronomy*, 5:219-318. Academic Press. 1953.
137. _____. Soil chemical analysis. Advanced course. Univ. of Wisconsin, Madison USA (Second printing, 1965). Mimeo published by the author. 1955.
138. _____. Frequency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formation. *Proc. 6th. National Conf. Clays and Clay Minerals, Berkeley, Calif. 1957.* pp:133-143. Pergamon, 1958 (International Series of Monographs on Earth Sciences, v. 2).
139. _____. Structural role of hydronium in layer silicates during soil genesis. *Trans. 7th. Intern. Congr. Soil Sci. Madison, 2:445-455.* 1960.
140. _____. Aluminum bonding in soils: a unifying principle in soil science. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27:1-10. 1963.
141. _____. Chemical composition of soils. Capítulo 2:71-141. *In: Chemistry of the soil.* (2^o Ed. 1965). Ed. by F. E. Bear, Nueva York, Reinhold Publ. Corp. 1964. 515 p.
142. _____. Weathering of primary and secondary minerals in soils. *Proc. 9th Intern. Congr. Soil Sci. Adelaide. II:281-292.* 1968.
143. JARITZ, G. Ein Vorkomén von Imogolit im Bimsböden Westdeutschlands. *Pfl. Ernähr. Düng. Bodenk.* 117:66-77. 1967.
144. JENNE, E.A. Mineralogical, chemical and fertility relationships of five Oregon costal soils. Ph.D. thesis, Oregon State College. 1961 (Citado por K.S. Birrell, en *World soil resources Reports*, No. 14, FAO/UNESCO soil map of the World: 74-86, 1964).
145. JENNY, H. y OVERSTREET, R. Cation interchange between plants roots and soil colloids. *Soil Science*, 47:257-272. 1939.
146. _____. *Factors of soil formation* Nueva York, McGraw-Hill, 1941. 281 p.
147. _____. *Origin of soils.* Applied sedimentation (P.D. Trask, ed): 41-61, Nueva York. John Wiley & Sons Inc., 1950.
148. JOHANNESSON, B. The soils of Iceland. Reykjavík. University research Institute. Dept. Agr. 1960. 140 p. (Report, Serie B, No. 13).
149. JONES, R.C. y UEHARA, G. Amorphous coatings on mineral surfaces. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37:792-803. 1973.
150. KANNO, I., HONJO, Y., ARIMURA, Sh., KUWANO, Y. y TOKODUNE, Sh. Chemical properties and clay minerals of andesitic volcanic-ash soils developed on the Kikuchi table land, Kyushu. *Bull. Kyushu Agric. Experiment Station.* V:277-310. 1959.
151. _____. Clay minerals of volcanic ash soils and pumice in Japan. *Advances Clay Sci.*, I:213-233. 1959.

152. _____, HONJO, Y. y KUWANO, Y. Clay minerals of volcanic ash erupted from the Shimmoe-dake of the Kirishima volcanic cluster on February, 17 1959. *Advances in Clay Science*, 3:214-224. 1959.
153. _____. Genesis and classification of main genetic soil types in Japan. *Bull. Kyushu Agric. Exp. Station*. VII:185. 1961.
154. _____. Genesis and classification of humic allophane soil in Japan. *Trans. Joint Meeting of Commissions IV & V. Inter. Soc. Soil Sci, New Zealand*. 442-427. 1962.
155. _____, ONIKURA, Y. y HIGASHI, T. Weathering and clay mineralogical characteristics of volcanic ashes and pumices in Japan. 9th Intern. Congr. Soil Sci. Adelaide, III:111-122. 1968.
156. KAWASAKI, H. y AOMINE, Sh. So-called 14A clay minerals in some Ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 12:18-24. 1966.
157. KELLER, W.D. The bonding energies of some silicate minerals. *Am Mineralogist* 39:783-793. 1954.
158. _____. Principles of chemical weathering. Columbia, Los Angeles. Lucas Brothers (1968 printing). 1957. 111 p.
159. _____, BALGORD, W.D., y REESMAN, A.L. Dissolved products of artificially pulverized silicate minerals and rocks. Part I. *Jour. Sed. Petrol.* 33:191-204. 1963.
160. _____. The origin of high-alumina clay minerals. In: 12th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals. 1963. Atlanta, Georgia. p. 129-151. New York, Pergamon. 1964. (International Series of Monographs on Earth Sciences, v. 19).
161. KELLEY, W.P. 1957. Adsorbed Na^+ , cation exchange capacity and percentage Na^+ saturation of alkali soils. *Soil Sci.* 84:473-478. 1957.
162. KIRKMAN, J.H. Amorphous inorganic materials in three soils formed from loess. Application of selective dissolution techniques. *N. Zealand J. of Sci.* 16:73-93. 1973.a.
163. _____. Amorphous inorganic materials in three soils formed from loess. 2. Amounts and distribution. *N. Zealand J. of Sci.* 16:95-100. 1973.b.
164. KITTRICK, J.A. Soil minerals in the Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O system and a theory of their formation. *Clays and Clay Miner.* 17:157-167. 1969.
165. KLEIN Jr. C. Lunar materials: their mineralogy, petrology and chemistry. *Earth-Sci. Rev.*, 8:169-204. 1972.
166. KLINGE, H. Die Böden El Salvador, Zentralamerika. *Neues Jb. Miner. Geol. Paläont.* 9:404-416. 1960.
167. _____. Beiträge zur Kenntnis tropischer Böden. III: Der rezente hypso-metrische Formenwandel der Bodendecke in El Salvador (Zentralamerika). *PflErnähr. Düng. Bodenk.* 90(135):70-82. 1960.
168. KRAUSKOPF, K.B. Dissolution and precipitation of silica at low temperature. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 10:1-26. 1956.
169. KRUGER, G. Verwitterungsversuche an Leuzit. *Chemie der Erde*, 12:236-264. 1939.
170. KUBIENA, W.L. Materialien zur Geschichte der Bodenbildung auf der West Kanaren. VI^o Congres International de la Science du Sol. Vol. 5:241-246 (Paris) 1956.

171. KUKOWSKY, E.G. Alteration processes in clay minerals. *Clay Minerals*, 8:234-237. 1969.
172. LAI, S., y SWINDALE, L.D. Chemical properties of allophane from Hawaiian and Japanese soils. *Sci. Amer, Proc. Soc.* 33:804-808. 1969.
173. LENEUF, N. L'altération des granites calco-alcalins et des granodiorites en Cote-d'Ivoire forestiere et les sols qui en sont dérivés. These Ph.D., Sorbonne, París, Fac. Sciences, París, ORSTOM, 1959. 210 p.
174. LOGANATHAN, P., y SWINDALE, L.D. The properties and genesis of four middle altitude dystrandept volcanic ash soil from Mauna Kea, Hawaii. *Pacific Science*, XXIII:161-171. 1969.
175. LOUGHNAN, F.C. y BAYLISS, P. The mineralogy of the bauxite deposits near Weipa, Queensland. *Am Mineralogist* 46:209-217. 1961.
176. _____, GRIM, R.E., y VERNET, J. Weathering of some Triassic shales in the Sydney area. *J. Geol. Soc. Australia* 8:245-258. 1962.
177. _____. Chemical weathering of the silicate minerals. Nueva York, Elsevier, 1969. 154 p.
178. LSPET (Lunar sample preliminary examination team), Preliminar examination of lunar samples from Apollo 11. *Science*, 165:1211-1227. 1969.
179. _____. (Lunar sample preliminary examination team). Preliminary examination of lunar samples from Apollo 14. *Science*, 173:681-693. 1971.
180. _____. (Lunar sample preliminary examination team). The Apollo 15 lunar samples A preliminary description. *Science*, 175:363-375. 1972.
181. LUNA, C. Caracterización físico-química de algunos suelos volcánicos del Departamento del Cauca. II Panel sobre suelos volcánicos de América. IICA/OEA/Universidad de Nariño. Pasto, Colombia, 1972. 23 p.
182. MacEWAN, D.M.C. A trioctahedral montmorillonite derived from biotite. XVIII Intern. Geol. Congr. Great Britain, Abstr.: 128. 1948.
183. MARSHALL, E.G. The physical chemistry and mineralogy of soils. Vol. I. Soil Materials. Nueva York, John Wiley & Sons, Inc. 1964. 388 p.
184. MASUI, J. y SHOJI, S. Some problems on clay minerals of volcanic-ash soil. *Pedologist*, 11(1):33-45. 1967.
185. _____, _____ y UCHIYAMA, N. Clay mineral properties of volcanic ash soils in the northeastern part of Japan. *Tohoku J. agric. Res.*, 17:17-35. 1969.
186. _____ y _____. Crystalline clay minerals in volcanic ash soils of Japan. *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, Japón*. I:383-392. 1969.
187. MATSUI, T. Some characteristics of japanese soil clays. *Advance in Clay Sci.* 244-259. 1959.
188. _____, y TOTANI, M. Studies in the fractions of vermiculite clay separates from japanese soils. *Clay Science*. 1:155-166. 1963.
189. _____. On the relic red soils of Japan. *Quaternary Soils*. p. 222-244. R.B. Morrison y H.E. Wright (Editors). Proceedings Vol. 9, VII Congress International Association for Quaternary Research. Reno,

- Nevada. USA, 1967.
190. _____. Two-cycle concept of soil clay genesis and its application to the study of the polygenetic red soils in Japan. Proc. Intern. Clay Conf. I:533-540. Tokyo. Israel Universities Press. 1969.
 191. MATSUSAKA, Y., y SHERMAN, G.D. Magnetism of iron oxides in Hawaiian soils. *Soil Science* 91:239-245. 1961.
 192. MATTSON, S. The laws of soil colloidal behavior. VI. Amphoteric behavior. *Soil Science* 32:343-365. 1931.
 193. _____. The laws of soil colloidal behavior. IX. Amphoteric reactions and isoelectric weathering. *Soil Science* 34:209-240. 1932.
 194. _____. The laws of soil colloidal behavior: XV. The degradation and the regeneration of the soil complex. *Soil Science* 39:75-84. 1935.
 195. _____. The laws of soil colloidal behavior: XX. The neutral salt effect and the amphoteric point of soil. *Soil Science* 44:151-166. 1937.
 196. McCONNELL, D. Mechanisms of weathering. *Bull. Geol. Soc. Am.* 62:700. 1951.
 197. MEJIA, G., KOHNKE, H., y WHITE, J.L. Clay mineralogy of certain soils of Colombia. *Soil Sci, Soc. Amer. Proc.* 32:665-670. 1968.
 198. MILLOT, G. *Géologie des Argiles*. París, Masson, 1964. 499 p.
 199. _____. Data and tendencies of recent trends in the field "Genesis and Synthesis of clays and clay minerals". Intern. Clay Conf. I:205-212. Madrid, 1972.
 200. MITCHELL, B.D. y FARMER, V.C. Amorphous clay minerals in some Scottish soil profiles. *Clay Min. Bull.* 5(28):128-144. 1962.
 201. _____. The influence of soil forming factors on clay genesis. *Genese et Synthese des Argiles. Colloques Internationaux du C.N.R.S. París.* 139-146. 1962.
 202. _____, FARMER, V.C. y Mc HARDY, W.J. Amorphous material in soil. *Advance in Agronomy* 16:327-383. Nueva York, Academic Press, 1964.
 203. MITCHELL, W.A. Review of the mineralogy of Scottish soil clays. *J. Soil Sci.* 16:94-98. 1955.
 204. MYYAUCHI, N. y AOMINE, Sh. Does "Allophane B" exist in Japanese volcanic ash soils? *Soil Sci. and Plant Nutr.* 10(5):199-203. 1964.
 205. MOHR, E.C.J., BAREN, F.A. VAN. y SCHUYLENBORG, J. VAN. *Tropical Soils. A comprehensive study of their genesis*. The Hague, Mouton, 1972. 481 p.
 206. MOREY, G.W., y CHEN, W.T. The action of hot water on some feldspars. *Am. Mineralogist*, 40:996-1000. 1955.
 207. MURALI, V., SARMA, V.K.A., y KRISHNA MURTI, G.S.R. Mineralogy of two red soils (Alfisol) profiles of Mysore State, India. *Geoderma*, 11:147-155. 1974.
 208. MURATA, K.J., DONDOLI, C., y SAENZ, R. The 1963-65 eruption of Irazú volcano, Costa Rica (The period of March 1963 to October 1964). *Bull. Vulcanologique*, XXIX:765-796. 1966.

209. NAKAMURA, M.T. y SHERMAN, G.D. The genesis of halloysite and gibbsite from mugearite on the island of Mani. *Tech. Bull. Hawaii Agric. Exper. St.* 62:36. 1965.
210. NASH, V.E. y MARSHALL, C.E. The surface reactions of silicate minerals. Part I. The reactions of feldspars surfaces with acidic solutions. *Univ. Missouri Agr. Exp. Sta. Res. Bull.* 613:29. 1956.
211. _____, y _____. The surface reactions of silicate minerals. Part II. The reaction of feldspars surface with salt solutions. *Univ. Missouri Agr. Exp. Sta. Bull.* 614:36. 1956.
212. NORIN, E. The mineral composition of the Napolitan Yellow tuff. *Geol. Rundschau* 43:526-534. 1955.
213. NORRISH, K. Factors in the weathering of mica to vermiculite. *International Clay Conference. II.*:83-101. Madrid, 1972.
214. OJANUGA, A.G. Weathering of Biotite in soils of a humid tropical climate. *Soil. Sci. Amer. Proc.* 37:644-646. 1973.
215. OKAMOTO, G., OKURA, T. y GETO, K. Properties of silica in water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 12:123-132. 1957.
216. OSAKA, J. On the mechanism of formation of precipitated allophane. *Advances Clay Science.* 3:342-343. 1961.
217. OSTWALD, W. Ley de las reacciones sucesivas. Citado por H. Salmang In: *La Cerámica, los fundamentos químicos y físicos y físicos.* Barcelona, Reverté. 1955. 337 p.
218. PAIN, C.F. Micromorphology of soils developed from volcanic ash river alluvium in the Kokoda valley, northern district, Papua. *J. Soil Science* 22:274-280. 1971.
219. PAQUET, H. y MILLOT, G. Geochemical evolution of clay minerals in the weathered products and soils of mediterranean climates. *Intern. Clay Conf. I.*:255-261. Madrid. 1972.
220. PARFENOVA, E.I. y YARILOVA, E.A. Mineralogical investigation in Soil Science. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translation, 1965. 177 p.
221. PARFITT, R.L. Amorphous material in some Papua New Guinea Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36:683-687. 1972.
222. PARHAM, W.E. Formation of halloysite from feldspar: low temperature, artificial weathering versus natural weathering. *Clays and Clay Minerals*, 17:13-22. 1969.
223. _____. Halloysite-rich tropical weathering products of Hong Kong. *Intern. Clay Conf. I.*:403-416. Jerusalem, Israel Universities Press, 1969.
224. _____. Clay mineralogy and geology of Minnesota's kaolin clays. *Minnesota Geological Survey.* Minneapolis. Univ. of Minnesota, 1970. 142 p. (Special Publ. Series, SP-10).
225. PATTERSON, S.H. y ROBERTSON, C.E. Weathered basalt in the eastern part of Kauai, Hawaii; Art. 219 In *U.S. Geol. Survey Prof. Paper* 424-C:195-198. 1961.
226. _____. Halloysitic underclay and amorphous inorganic matter in Hawaii. 12th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals: 153-172. Pergamon Press, 1964.

227. PECROT, A., DELVIGNE, J., GASTUCHE, M.C., VIELVOYE, L. y FRIPIAT, J.J. L'alteration des roches et la formation des sols au Kivu. Bruselas, Publ. INEAC (Institut pour l'étude agronomique du Congo), Sér Scientifique No. 79, 1962. 92 p.
228. PEDRO, G. An experimental study on the geochemical weathering of crystalline rocks by water. *Clay Min. Bull.* 4:266-281. 1961.
229. _____. Genese des mineraux par lessivage des roches cristallines au laboratoire. Genese et synthese des argiles. Paris. Colloques internationaux du C.N.R.S. 105:99-108. 1962.
230. _____. Principes géochimiques de la pédogenese. Incidences mineralogiques. 8th Intern. Congr. Soil Sci. III:1087-1094. Bucharest, 1964.
231. _____. Contribution experimentale a l'étude du role du calcaire dans l'évolution géochimique des sols. Adelaide, 9th Int. Congr. Soil Sci. 4:511-522. 1968.
232. _____ y LUBIN, J.C. Etudes sur l'évolution geochimique de gels aluminosiliciques et la formation des hydroxydes d'aluminium on conditions de libre drainage. *Ann. Agron.*, 19(3):293-347. 1968.
233. _____, JAMAGNE, M., y BEGON, J.C. Mineral interaction and transformation in relation to pedogenesis during the Quaternary. *Soil Sci.* 107(6):462-469. 1969.
234. PETTIJOHN, F.J. Persistency of heavy minerals and geologic age. *J. Geol.*, 49:610-625. 1941.
235. _____. Rocas sedimentarias. Buenos Aires, Ed. Eudeba, 1963. 731 p.
236. POLYNOV, B.B. The cycle of weathering (A. Muir, Transl.), Londres, Thos Murby, 1937. 220 p.
237. QUANTIN, P. Les Andosols. *Revue bibliographique des connaissances actuelles. Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, X(3):273-301. 1972.
238. RAMAN, K.V., y MORTLAND, M.M. Amorphous material in a apodosol: mineralogical and chemical properties. *Geoderma*, 3(1):37-44. 1969.
239. RANKAMA, K., y SAHAMA Th. G. *Geoquímica*. Madrid, Aguilar, 1954. 862 p.
240. REICHE, P. A survey of weathering processes and products. Univ. New Mexico Publ. in geology, Rvd. Ed. 1:1-87. 1950.
241. REICHENBACH, GRAF v.H. Exchange equilibria of interlayer cations in different particle size fractions of biotite and phlogopite. *Intern. Clay Conf. II*:131-141. Madrid. 1972.
242. RICH, C.I., y OBENSHAIN, S.S. Chemical and clay mineral properties of a red-yellow podsollic soil derived from muscovite schist. *Soil Sci. Soc. Am., Proc.*, 19:334-339. 1955.
243. _____. Mineralogy of soil potassium. The Role of Potassium in Agriculture. Madison, ASA, CSSA, SSSA, 79-108. 1968.
244. RIEGER, S., y WUNDERLICH, E. Soil survey and vegetation of northeastern Kodiak island area, Alaska. U.S.D.A. Washington, 1960. 46 p. *Soil Survey Serie*, No. 17.
245. RUTHERFORD, G.K. The yellow Brown Soils of the highlands of New Guinea. *Int. Soc. Soil Sci. Comm. IV and V. Joint meeting. Palmerston North, New Zealand*: 434-439. 1962.

246. RUXTON, B.P. Rates of weathering of quaternary volcanic ash in north-east Papua. 9th. Inter. Congress of Soil Science. IV:367-376. Adelaide (Australia). 1968.
247. SAND, L.B. The genesis of residual kaolins. *Am. Mineralogist*. 41:29-40. 1956.
248. SCHALSCHA, E., APPELT, H. y SCHATZ, A. Chelation as a weathering mechanism. I. Effect of complexing agents on the solubilization of iron from minerals and granodiorite. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 31:587-596. 1967.
249. SCHATZ, A. Chelation as a biological weathering factor. *Proc. Penn. Acad. Sci.* 28:44-51. 1954.
250. _____, SCHATZ, V., y MARTIN, J.J. Chelation as a biochemical weathering factor. *Bull. Geol. Soc. Am.* 68:1792-1793. 1957.
251. _____. Soil microorganism and soil chelation. The pedogenic action of lichens and lichen acids. *J. Agr. Food Chem.* 11:112-118. 1963.
252. _____, y SCHATZ, V. Soil organic matter as a natural chelating material. Part 3. Did the Incas use plant products as chelating agents? *Compost Sci.* 6:19-26. 1965.
253. SCHEFFER, F. Holocene weathering intensities as weathering sequences of minerals species and clay formation in soils developing from loose sedimentary parent material in the temperate humid zone of middle Europe. Neale (Ed.) *Trans. of Joint Meeting of Commissions IV & V. Intern. Soc. Soil Science.* Palmerston (New Zealand), Massey University, G.L. (Ed), 1962. pp. 55-59.
254. SCHEFFER, F., y SCHACHTSCHABEL, P. *Lehrbuch der Bodenkunde.* Verlag. Ferdinand Enke, 1976. 394 p.
255. SCHLOCKER, J. y van HORN, R. Alteration of volcanic ash near Denver, Colorado. *Journ. Sedim. Petrol.* 28:31-35. 1958.
256. SCHUYLENBORGH, J.V. Investigation on the classification and genesis of soils derived from acid tuffs under tropical conditions. *Nether. J. Agric. Sci.* 5:195-210. 1957.
257. SEGALÉN, P. Les principaux groupes de sols du Nord-ouest de Madagascar. 6th. Intern. Congress of Soil Science, París. Vol.E: 561-565. 1956.
258. _____. Les sols dérivés de roches volcaniques basiques á Madagascar. *Mém. IRSM D (VIII):*1-181. 1957.
259. _____. Le produits alumineux dans les sols de la zone tropicale humide. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., III(3):*179-205. 1965.
260. SHERMAN, G.D. Factors influencing the development of lateritic and laterite soils in the Hawaiian Islands. *Pacific Sci.* 3:307-314. 1949.
261. _____. The genesis and morphology of the alumina-rich laterite clays. In: *Problems of Clays and Laterite Genesis*, A.I.M.E. New York Symposium: 154-161. 1952.
262. _____ y UEHARA, G. The weathering of olivine basalt in Hawaii and its pedogenic significance. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 20(3):337-340. 1956.
263. _____, IKAWA, H., UEHARA, G. y OKASAKI, E. Types of occurrence of nontronite and nontronite-like minerals in soils. *Pacific Sci.* 16:57-62. 1962.

264. _____. Weathering in soil science. (ed. J.G. Neale). Intern. Soil Sci. Soc, Transactions Joint Meeting of Commision IV and V.:24-32. Palmerston, New Zealand. 1962.
265. _____, MATSUSAKA, Y., IKAWA, H. y UEHARA, G. The role of the amorphous fraction in the properties of tropical soils. *Agrochimica VIII*, 2:146-163. 1964.
266. _____, IKAWA, H., MATSUSAKA, Y. Aluminous-ferruginous oxide mineral nodules in tropical soils. *Pacific Sci.* XXIII:115-122. 1969.
167. SHINAGAWA, A. Further accumulation of humus on the volcanic ash soils originated from volcano Sajurajima's ashes. *Bull. Fac. Agr. Kagoshima Univ.* 11:155-205. 1962.
268. SHOJI, S. y MASUI, J. Amorphous clay minerals of recent volcanic ash soils in Hokkaido (I). *Soil Sci. and Plant Nutr.* 15(4):161-168. 1969.
269. _____. y _____. Amorphous clay minerals of recent volcanic ash soils in Hokkaido (II). *Soil Sci. and Plant Nutr.* 15(5):191-201. 1969.
270. _____, y _____. Opaline silica of recent volcanic ash soils in Japan. *J. Soil Science (Oxford)* 22:101-108. 1971.
271. SIFFERT, B. Quelques réactions de la silice en solution: la formation des argiles. *MemCarte Géol. Als. Lorr.*, 21:1-86. 1962.
272. SIEFFERMANN, G. y MILLOT, G. Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroun. Allophanes, halloisite, metahalloysite, kaolinite and gibbsite. *Intern. Clay Conf. Tokyo.* I:417-430. 1969.
273. _____. Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun. París, *Mémoires ORSTOM*, No. 66, 1973. 183 p.
274. SIEVER, R. The silica budget in the sedimentary cycle. *Am. Mineralogist* 42:821-841. 1957.
275. SILLEN, L.G., y MARTELL, A.E. Stability constants of metal-ion complexes. *Spec. Publ. No. 17 (2nd.ed.)*. The Chemical Society of London. 1964. 754 p.
276. SIMONSON, R.W., y RIEGERS, S. Soils on the Andepts Suborder in Alaska. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31:692-699. 1967.
277. SNETSINGER, S.G. High-alumina allophane as a weathering product of plagioclase. *Am. Mineralogist*, 52:254-262. 1967.
278. SEERIANEGARA. I. Soils of Peutjang Island, suthwest Java. *Geoderma*, 2:297-308. 1969.
279. SEBOLEV. V. Vvedenie v mineralogiyu silikatov (Introduction to the mineralogy of silicates). Izdatel'stve L'vovskogo universiteta. (Citado por E.I. Parffenova y E.A. Yarilova, on *Mineralogical Investigations in Soil Science*, p. 42. Israel Program for Scientific Translation, 1965. 178 p.).
280. STEINERT, H. Verwitterung und Schwermineralassoziationen. *PflErnerh. Düng. Bodenk. B*, 65(110):1-3. 1954.
281. STEVENS, R.E. CARRON, M.K. simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. *An. Mineralogist* 33:31-49. 1948.

282. STICHER, H. y BACH, R. Fundamentals in the chemical weathering of silicates. *Soil and Fertilizers*. 29(4):321-325. 1966.
283. STÖBER, W. Formation of silicic acid in aqueous suspensions of different silica modifications. In: *Equilibrium concepts in natural water systems*. Edited by R. F. Gould. Washington, American Chemical Society, 1967. 161-182. (Advan. Chem. Ser. 67).
284. STRAKHOV, N.M. Principles of lithogenesis. (J.P. Fittsimmons, S.I. Tomkeieff and J.E. Hemingway, translators). Vol. I Londres, Ed. Oliver and Boyd, 1967. 212 p.
285. SUDO, T., y NAKAMURA, T. Hissingerite from Japan. *Am. Mineralogist* 37:618-621. 1952.
286. _____. Clay minerals formed by alteration of volcanic glass from Japan. *Congr. Intern. Geol. Comptes rendus de la dix-neuvieme session*. Alger. Fascicule XVIII; 123-135. 1953.
287. _____. Clay mineralogical aspects of the alteration of volcanic glass in Japan. *Clay Min. Bull.* 2(1):96-106. 1954.
288. _____ y TAKAHASHI, H. Shapes of halloysite particles in Japanese clays. *Clays and Clay Minerals*. IVth Nat. Conference. University Park, Pennsylv. 1955. 67-79. *Proceedings*. Nueva York, Pergamon, 1956.
289. _____. Mineralogical study on clays of Japan. Tokyo. Ed. Maruzen, 1959. 328 p.
290. _____. KURABAYASHI, S., TSUDRIYA, T. y KANEKO, S. Mineralogy and geology of japanese volcanic ash soils. 8th. Intern. Congr. Soil Sci. Bucharest, III:1095-1104. 1964.
291. SWINDALE, L.D. The properties of soils derived from volcanic ash. Meeting on Classif. and Correl. of soils from volcanic ash. Rome FAO/UNESCO. *World Soil Resources Report No. 14*, 82-88. 1964.
292. _____. y JACKSON, M.L. Genetic processes in some residual podzolised soils of New Zealand. 6th. Intern. Congress of Soil Science, París, vol. E:233-239. 1956.
293. _____. y SHERMAN, G.D. Hawaiian soils from volcanic ash. Meeting on the Classification and Correlation of soils from volcanic ash. Tokyo. *World Soil Resources Reports, No. 14, Soil Map of the World FAO/UNESCO Project*:36-49. 1964.
294. TAKAHASHI, H. Effects of dry grinding on kaolin minerals. I-III. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 32:235-263. 1959.
295. _____. Wet grinding on kaolin minerals. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 32:381-387. 1959.
296. TAMM, O. Experimentelle Studien über die Verwitterung und Tonbildung von Feldespaten. *Chemie der Erde* 4:420-430. 1930.
297. TAMURA, T., y JACKSON, M.L. Structural and energy relationships on the formation of iron and aluminium oxides, hydroxides and silicates. *Science* 117:381-383. 1953.

298. THEISEN, A.A. Kristalline Bestandteile saurer tropischer Böden auf vulkanischem Ausgangsmaterial in Kenia. Pfl. Ernähr. Düng. Bodenk. 115:173-181. 1966.
299. _____. Röntgenamorphe Bestandteile saurer tropischer Böden auf vulkanischem Ausgangsmaterial in Kenia. II. Pfl. Ernähr. Düng. Bodenk. 115:181-191. 1966.
300. THOMSON, A. Pressure solution and porosity. In: Silica in sediments. Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists. Spec. Publ. 7:92-110. 1959.
301. THORP, J., y SMITH, G.D. Higher categories of soil classification: Order, Suborder and Great Soil Groups. Soil Science 67:117-126. 1949.
302. TOKASHIKI, Y., y WADA, K. Clay mineralogy of volcanic ash soils in the Kuju district. Abstr. Soc. Sci. Soil Manure, Japan. 18:23. 1972.
303. TROLL, C., y PAFFEN, K.H. Karte des Jahreszeiten-Klimate der Erde. Erdkunde XVIII(1):5-28. 1964.
304. TSUZUKI, Y., MIZUTANI, S. y SHIMIZU, H. Kinetics of alteration of K-feldspar to kaolinite and its application to the genesis of kaolin deposits. Intern. Clay Conf. Madrid. I:377-384. 1972.
305. TUNN, W. Untersuchungen fiber die Verwitterung des Tremolit. Chemie der Erde, 12:275-303. 1940.
306. UEHARA, G., IKAWA, H. y SHERMAN, G.D. Desilication of halloysite and its relation to gibbsite formation. Pacific Sci. XX:119-124. 1966.
307. UCHIYAMA, N., MASUI, J. y ONIKURA, Y. Humus clay pan developed on a volcanic ash soil. 7th. Inter.Congr. Soil Sci. Madison. IV:443-450. 1960.
308. _____ y SHOJI, S. Crystalline clay minerals of the soils derived from recent ashes in Hokkaido, Japan. I. Mineralogical composition of clay fraction. Soil Sci. Plant Nutr. 14:125-132. 1968.
309. _____, _____ y _____. Crystalline clay minerals of the soils derived from recent volcanic ashes in Hokkaido, Japan, II. 2:1 Type caly minerals. Soil Sci. Plant Nutr. 14:133-140. 1968.
310. URBINA, A. Relaciones entre algunas características físicas y químicas de suelos derivados de cenizas volcánicas. Mesa redonda de Suelos Volcánicos, Valdivia. Sociedad Agronómica de Chile, Publ. Especial.:49-66. 1964.
311. U.S.D.A. Soil Survey Staff. Soil Conservation Service 1960. Soil Classification. A comprehensive System. 7th Approximation. Washington D.C., 1962. 165 p.
312. _____. Supplement to Soil Classification System. 7th Approximation, Washington D.C., 1967. 207 p.
313. _____. Soil Taxonomy, USDA, Revised 7th Approximation and Supplements. Soil Survey Staff, Agriculture Handbook No. 436. Washington, D.C., 1975. 754 p.
314. VIJARNSORN, P. y FEHRENBACHER, J.B. Characteristics and classification of three granite-derived soils in peninsular Thailand. Geoderma, 9:105-118. 1975.

315. WADA, K. y AOMINE, Sh. Occurrence of gibbsite in weathering of volcanic materials at Kuroishibaru, Kumamoto. *Soil Sci. Plant Nutr.* 12:25-31. 1966.
316. _____. A structural scheme of soil allophane. *Amer. Mineralogist.* 52:690-708. 1967.
317. _____. MATSUBARA, I. Differential formation of allophane, "imogilite" and gibbsite in the Kitakami pumice bed. *Trans. 9th. Int. Congr. Soil Science, Adelaide (Australia). III:*123-131. 1969.
318. _____, YOSHINAGA, N. The structure of "imogolite" Am, *Mineralogist* 54:54-71. 1969.
319. _____, _____, YOTSUMOTO, Y., IBE, K., y AIDA, S. High resolution electron micrographs of imogolite. *Clay Minerals* 8:487-489. 1970.
320. _____. Characterization and determination of "amorphous" clay constituents in volcanic ash soils. II Panel sobre Suelos Volcánicos de América. Pasto, Colombia. IICA-OEA-Univ. Nariño, 1972. 28 p.
321. _____, y TOKASHIKI, Y. Selective dissolution and difference infrared spectroscopy in quantitative mineralogical analysis of volcanic ash soil clays. *Geoderma* 7:199-213. 1972.
322. _____ y AOMINE, Sh. Soil development on volcanic materials during the Quarternary. *Soil Science* 116:170-177. 1973.
323. _____, y HARWARD, M.E. Amorphous clay constituents of soils. *Advances in Agronomy*, 26:211-260. 1974.
324. WALKER, G.F. Descomposition of biotite in the soil. *Min. Mag.* 28:693-708. 1949.
325. _____. Trioctahedral minerals in soil-clays. *Min. Magn.* 29:72-84. 1950.
326. WALKER, J.L., SHERMAN, G.D., y KATSURA, T. The iron and titanium minerals in the Ferruginous Latosol of Hawaii. *Pacific Science* XXIII:291-304. 1969.
327. WEAR, J.I., y WHITE, J.L. Potassium fixation in clay minerals studies as related to crystal structure. *Soil Science* 71:1-14. 1951.
328. WEAVER, C.E., y POLLARD, L.D. The chemistry of clay minerals. Amsterdam. Elsevier, 1973. 213 p.
329. WEISS, A., REIFF, G., y HOFMANN, G. Die Staublungenerkrankungen, Band 3, 1958. p. 79 (citado por H. Sticher y R. Bach. *Fundamentals in the chemical weathering of silicates. Soil and Fertilizers* 29:321-325. 1966).
330. WEY, R., y SIFFERT, B. Reactions de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al^{3+} et Mg^{2+} . *Genese et Synthèse des Argiles. Paris Colloques Internat. C.N.R.S.* 105:11-23. 1962.
331. WEYL, W.A. A new approach to surface chemistry and to heterogeneous catalysis. State College, Pa. 1951 (Citado por H. Sticher y R. Bach, *In: Fundamental in the chemical weathering of silicates. Soil and Fertilizers* 29:321-325. 1966).

332. WEYL, R. Beiträge zur Geologie El Salvador. IV Die Bimsaschen in der Umgebung San Salvador. Neues Jahrb. Geol. u. Paläont. 101:49-70. 1954.
333. WHELAN, J.A., y GOLDICH, S.S. New data for hisingerite and neotorite. Am. Mineralogist 46:1412-1423. 1961.
334. WHITTING, L.D., KILMER, V.J., ROBERTS, R.C. y CADY, J.D. Characteristics and genesis of Cascade and Powell soils of northwestern Oregon. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 21:226-232. 1957.
335. WICKMAN, F.E. Some notes on the geochemistry of the elements in sedimentary rocks. Arkiv Kemi Mineral. Geol. 19B(2):1. 1944.
336. WILSON, M.J. The weathering of biotite in some Aberdeenshire soils. Mineral. Mag. 35:1080-1092. 1966.
337. WILLIAMS, D.E., y COLEMAN, N.T. Cation exchange properties of plant root surface. Plant and Soil 2:243-256. 1950.
338. WRIGHT, A.C.S. The "Andosols" or "Humic Allphane" soils of South America. Meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash. Tokyo World Soil Resources Report No. 14. Soil Map of the World FAO/UNESCO Project. 1964. p. 9-22.
339. WRIGHT, J.R., y SCHNITZER, M. Metallo-organic interections associated with podsolization. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27:171-176. 1963.
340. WURMAN, E. Mineralogical study of a gray-brown podzolic soil in Wisconsin derived from glauconitic sandstone. Soil Science 89:38-46. 1960.
341. YAALON, D.H. Weathering reactions. Jour. Chemical Education 36:73-76. 1959.
342. YOSHINAGA, N., y AOMINE, Sh. Allophane in some Ando Soils. Soil Sci. Plant Nutr. 8:6-13. 1962.
343. _____ y _____. Imogolite in some Ando soils. Soil Sci. Plant Nutr. 8:22-29. 1962.
344. _____ y YAMAGUSHI, M. Occurrence of imogolites as gel film in the pumice and scoria beds of western and central Honshu and Hokkaido. Soil Sci. Plant Nutr. 16:215-223. 1970.

FRECUENCIA Y DISTRIBUCIÓN DE LOS MINERALES DE ARCILLA EN LOS SUELOS

La distribución o la abundancia relativa de los minerales de arcilla varía de acuerdo a los principios de Dukuchaiev, con los cinco factores que controlan la formación del suelo. El material parental se altera en períodos de tiempo variables, como respuesta a los factores climáticos, a los bióticos o los factores de posición (relieve, topografía). Cada factor tiene efectos específicos de importancia sobre la mineralogía del suelo, de acuerdo a circunstancias particulares como sucede con el relieve, el cual define en gran parte el drenaje de un área.

La arcilla es una resultante de la evolución pedológica. Según Jackson¹⁰ no es posible referir un tipo de suelo al predominio de un mineral de arcilla determinado y por lo general la arcilla de un suelo es un conjunto de minerales simples, o más o menos mezclados o interestratificados. Es muy difícil efectuar correlaciones pedominerológicas debido a la incidencia de factores concomitantes tales como la naturaleza y la estabilidad de los minerales secundarios heredados, la intensidad de los procesos de alteración, la duración de su acción y otros (Pedro et al¹⁹). Sin embargo existen especies que guardan estrecha correspondencia con procesos pedogenéticos como sucede con el alofán en suelos derivados de cenizas volcánicas bajo condiciones de humedad y buen drenaje (Andosoles), o la existencia de caolinita, asociada a gibbsita y sesquióxidos de hierro en los Latosoles.

Según Jackson⁹ los minerales de arcilla en los Grandes Grupos de suelos referidos a los factores de formación es tal que los minerales heredados, tales como la illita, el cuarzo, los feldespatos, los minerales ferromagnesianos, los carbonatos y el yeso, son más abundantes en arcillas de materiales parentales poco meteorizados y en suelos zonales (Desérticos, Pardos Castaños o suelos de Tundra), así como en grupos intrazonales de Montaña o azonales como Regosoles y Litosoles. Los filosilicatos secundarios como la vermiculita, la clorita, la montmorilonita, la caolinita y la haloisita, son más abundantes en arcillas de materiales parentales moderadamente meteorizados y en

suelos zonales como Chernozem, suelos de Pradera, suelos gris pardo podsólicos, Podsoles, suelos rojo amarillo podsólicos y Latosoles de poco húmicos, además de los suelos intrazonales como Planosoles, Rendzinas, suelos pardo magnésicos y suelos Wiesenboden. Minerales de sesquióxidos secundarios, como hematita, goetita, alofán, gibbsita y anatasa, y minerales primarios residuales resistentes como ilmenita y magnetita predominan en los materiales parentales más meteorizados y suelos zonales, como los Latosoles ferrohúmicos, Latosoles hidro húmicos, Pardo latosólicos y Lateritas, así como también, en el orden intrazonal, los suelos de Savana tropical, suelos de Orstein y Podsol de agua subterránea.

En el Cuadro 116 se presentan los minerales de arcilla dominantes en los diversos órdenes de la Taxonomía de Suelos (USDA²⁹) incluyendo los equivalentes aproximados de otras clasificaciones, con base en la comparación hecha por Knox¹².

Las relaciones entre los factores de formación de suelos y la frecuencia y distribución de los minerales de arcilla se comprenden mejor al analizar algunos de los Grandes Grupos de Suelos de la Clasificación Americana de 1949 (Thorp y Smith²⁶) que en la referencia a la Taxonomía de Suelos; de ahí que se utilice la primera.

ORDEN ZONAL

Suelos de Tundra. Es un grupo de suelos desarrollado en climas fríos, bajo vegetación de musgos, juncos y arbustos, en condiciones semiáridas a húmedas, propias de las regiones árticas. El horizonte superficial es pardo oscuro, rico en humus bajo el cual se encuentra un horizonte congelado permanentemente (permafrost). De drenaje restringido, tienen ciertas semejanzas con los suelos Gley. Las reacciones químicas son retardadas, por lo que dominan los fragmentos sin descomponer resultantes de acciones físicas. La mineralogía de las arcillas está representada por minerales interestratificados, cloritas neoformadas, esmectitas e ilitas.

Suelos desérticos. Estos suelos se desarrollan bajo condiciones de poca humedad; presentan coloraciones parda, rojiza o gris, dependientes de la temperatura; su textura varía desde arcillosa a arenosa y generalmente bajo el horizonte superficial se encuentra material calcáreo formando un pan endurecido (hardpan). Bajo estas condiciones la meteorización física predomina sobre la química; hay escasa acumulación orgánica y la meteorización es precaria. En la mayoría de estos suelos predomina el material parental fragmentado o poco alterado, con un ambiente alcalino que favorece la formación de esmectitas e ilita y minerales interestratificados (Vermiculita-Esmectita). Existe información (Buol⁴) del predominio de minerales caolínicos en suelos de zonas semiáridas y áridas.

CUADRO No. 116. Minerales de arcilla dominantes en diversos grupos de suelos.

Orden*	Equivalente aproximado**	Mineral de arcilla dominante
Entisoles	Suelos azonales	Variable: esmectita, ilita, interestratificados, vermiculita
	Gley poco húmicos	Montmorilonita
Vertisoles	Grumosoles	Montmorilonita, ilita
Inceptisoles	Ando	Alofán, imogolita, gibbsita
	Sol brun Acide***	Mica, minerales interestratificados
	Algunos suelos Pardo Forestales	
	Gley poco húmicos Gley húmicos	Montmorilonita, minerales de 14Å
Aridisoles	Desérticos, Rojo Desérticos, Sierozem, Solonchak	Mica, minerales de 14Å (clorita, vermiculita), interestratificados
	Suelos Pardos, Pardo Rojizos y Solonetz asociados	ilita, esmectita, vermiculita, clorita
Molisoles	Castaños, Chernozem, Brunizem (pradera) Rendzinas, algunos suelos Pardo Forestales y Solonetz y Gley húmicos asociados	ilita, montmorilonita, vermiculita, clorita, mica
Espodosoles	Podsoles, suelos Pardo podsólicos y podsólicos hidromórficos	ilita, caolinita, minerales interestratificados e intergradientes 2:1-2:2, sesquióxidos
Alfisoles	Suelos Gris pardo podsólicos, suelos Grises forestales, Pardo no cálcicos, Chernozem degradados y Planosoles asociados, así como algunos suelos semiturbosos (Half bog)	ilita, montmorilonita, caolinita, intergradientes 2:1-2:2, clorita
Ultisoles	Suelos Podsólicos rojo amarillos, lateríticos pardo rojizos de Estados Unidos y Planosoles y semiturbosos asociados	Caolinita, vermiculita, clorita, montmorilonita, intergradientes 2:1-2:2, gibbsita, sesquióxidos
Oxisoles	Suelos lateríticos y Latosoles	Oxidos de hierro, aluminio (gibbsita), titanio, caolinita, oxialofán, intergradientes 2:1-2:2.

(*) USDA²⁹(**) Según Knox¹².

(***) Suelos original clasificado en Francia y Bélgica. Se encuentra en las mismas condiciones que los suelos podsólicos, pero se diferencia por tener color uniforme en el horizonte B, estructura de bloques, subangular y débil, textura uniforme a través del

Suelos castaños (Chestnut). Son suelos caracterizados por un horizonte superficial oscuro sobre un horizonte más claro, el cual descansa sobre otro de acumulación calcárea. De menor contenido orgánico que los Chernozem (alrededor de 6%); se desarrolla bajo cubierta herbácea alta o baja, en climas templados a fríos y subhúmedos a semiáridos; se le encuentra en el Hemisferio Sur (Sud Africa; Sud América). En ellos predominan las arcillas esmectíticas (montmorilonita) aunque pueden contener clorita, vermiculita, ilita y minerales interstratificados.

Chernozem (Tierras negras). Son suelos zonales con un horizonte superficial negro, con abundancia de materia orgánica (alrededor de 10% o más), que deriva hacia un horizonte más claro, calcificado y finalmente a otro con fuerte acumulación de cal. Se desarrollan preferentemente en regiones templadas, bajo cubierta de praderas de hierbas altas aunque puede existir en condiciones tropicales y subtropicales. Los Chernozem tienden a retener elementos alcalinotérreos lo que favorece la formación de minerales esmectíticos, en especial montmorilonita e ilita. La caolinita puede formarse en el horizonte A debido a la prevalencia de condiciones más ácidas y a veces incluyen pequeñas cantidades de goetita y gibbsita (Gorbunov y Gradusov⁶).

Suelos de pradera. Se caracterizan por tener un horizonte superficial pardo oscuro a grisáceo, que deriva hacia un horizonte pardo claro y finalmente al material parental calcáreo más claro. Son suelos de transición entre los Chernozem y los suelos podsólicos de áreas forestales, y se desarrollan en climas templados a húmedos bajo cubierta de hierbas altas. Tienen una mineralogía parecida a la de los Chernozem, por ejemplo, los suelos de Pradera de Oklahoma, en Estados Unidos, contienen arcillas con predominio de ilita y montmorilonita y contenidos menores de caolinita y vermiculita (Gray et al⁷).

Podsoles y suelos podsólicos. Suelos caracterizados por tener, bajo el horizonte superficial orgánico (O), un horizonte blanco (A_h) de acumulación silíceo, seguido por horizontes de acumulación (B_{hs}) de colores negro, debido a humus precipitado y de color pardo rojizo por acumulación de sesquióxidos y coloides arcillosos. A estos horizontes sigue generalmente un horizonte C. Suelo fuertemente ácido, se desarrolla preferentemente en climas húmedos, frescos, a partir de material parental pobre en bases y bajo la influencia de plantas productoras de humus ácido (ericáceas, pináceas y otras). De acuerdo al grado de podsolización, al grado de desarrollo del horizonte Bs (Ortstein) y a la variación del nivel freático, se producen variaciones del Podsol (Suelos podsólicos pardos, gris pardo, amarillento y rojo). La dinámica de los procesos que ocurren en los Podsoles, (desbasificación, transporte de hierro y alúmina del horizonte A al B y transporte de materia orgánica del horizonte O al horizonte B_h) es lo que

constituye la podsolización y permite la formación de minerales como caolinita, gibbsita y sesquióxidos de hierro. El ataque ácido al material de suelo origina componentes amorfos, con cierta semejanza a los alofanos. Bryant y Dixon³ al estudiar un suelo derivado de cuarzo micaesquistado en Alabama Piedmont encontraron que el horizonte superficial era rico en mica e intergradientes clorita vermiculita; en el horizonte B₂ encontraron 15% de gibbsita y 12% de óxidos de hierro libre y caolinita, con aumento de este último mineral en profundidad. La presencia de minerales de 14Å en el horizonte B de suelos podsolizados fue confirmada por Pawluk^{1 5} en Alberta, Canadá. Junto a estos minerales se encontró material amorfo a los rayos X, minerales interstratificados, pequeñas cantidades de cuarzo, caolinita e ilita. Pawluk cree que estos minerales de 14Å se derivan de la montmorillonita y que la formación ocurre *in situ* en el horizonte B.

Laterita. El término laterita fue introducido por Buchanan a comienzos del siglo XIX para designar un material arcilloso ferruginoso, vesicular, apto para la confección de ladrillos. Existe mucha confusión en el significado de laterita, en cuanto a su uso geológico, mineralógico, agronómico, ingenieril o edafológico. Sherman^{2 1} redefinió el concepto de laterita eliminando sus implicaciones litológicas y describiéndolo como un producto (un suelo) desarrollado por procesos pedogenéticos. La laterita es un producto residual de meteorización constituido principalmente por óxidos e hidróxidos de hierro, incluyendo hematita, maghemita y goetita. Existen lateritas ricas en óxidos de aluminio, residuos de meteorización conocidos con el nombre de bauxitas y constituidos por gibbsita, bohemita y diaspora.

Suelos lateríticos. Constituyen un suborden de suelos zonales formados en regiones calientes, temperadas o tropicales, incluyendo los Grandes Grupos de suelos amarillos podsólicos, rojos podsólicos, pardo amarillentos lateríticos, y lateríticos. Se forman principalmente bajo condiciones de intensa precipitación, lavaje y fuerte oxidación. Los constituyentes móviles son eliminados del medio y se concentran los óxidos de aluminio, hierro y titanio. Algo de sílice puede persistir y combinarse con la alúmina para formar caolinita.

Latosol. Corresponde a un suborden de los suelos zonales formados bajo bosques en condiciones tropicales y subtropicales húmedas y caracterizados por una baja relación sílice/sesquióxidos de la arcilla, bajo valor CIC, baja actividad de la arcilla, bajo contenido de minerales primarios y de componentes solubles, con agregados estables y color rojo, con frecuencia se desarrollan a partir de rocas ricas en hierro y pueden contener niveles elevados de materia orgánica. El filosilicato dominante en la fracción arcilla es la caolinita, acompañada por fuertes cantidades de goetita y gibbsita.

En numerosos Latosoles de Hawaii se encontró un alto contenido de nódulos de óxidos minerales secundarios en la superficie o cerca de la superficie de los suelos. Sherman et al^{2 4} consideran que los

nódulos se forman por endurecimiento a partir de hidróxidos y óxidos hidratados en su transformación (por deshidratación) a óxidos cristalinos. Los nódulos típicos, producidos en los suelos bauxíticos ferruginosos, constan de una capa externa y densa de óxido de hierro (hematita y maghemita), y un núcleo interno constituido por un material blando a duro, ligeramente coloreado, con alto contenido de gibbsita.

La mineralogía de las arcillas en una serie de suelos latosólicos situados al norte de Queensland, Australia, determinada por Simnett y Bauleke²⁵ revela que, pese a las apreciables variaciones de precipitación media anual, el contenido de los minerales de arcilla de los suelos permanece constante. Dominan caolinita mal cristalizadas asociadas, en algunos suelos, a gibbsita, hematita y goetita. En todas las arcillas se encuentra magnetita y esporádicamente cuarzo; en las áreas de mayor precipitación puede encontrarse haloisita. El análisis de la fracción limo revela una composición similar a la de las arcillas con adición de ilmenita y rutilo. La hematita y/o la goetita constituyen los minerales dominantes de todos los perfiles.

En Hawaii, Uehara et al²⁷ determinaron gibbsita en un Latosol ferrohúmico de Pauwela, formada por desilicatación de la haloisita.

Sherman et al²³ estudiaron el papel de la fracción amorfa en los suelos tropicales, particularmente en los Latosoles alumínicos, ferruginosos y alumínico-ferruginosos de Hawai. Los materiales amorfos incluyen todos los coloides minerales no cristalinos y geles de los óxidos de aluminio, hierro, silicio y titanio que se encuentran en el suelo. Sherman²² concibe que el sistema evoluciona desde un sistema iónico, pasando por etapas amorfas, criptocristalinas y cristalinas, sobre las cuales el envejecimiento y la deshidratación desempeñan un papel esencial. Las elevadas cantidades de óxidos hidratados amorfos presentes en los suelos tropicales influyen sobre sus propiedades; en los Latosoles de Hawaii los óxidos hidratados se encuentran frecuentemente en suelos que se desarrollaron por meteorización rápida a partir de rocas de textura fina o materiales piroclásticos. En la Fig. 260 se observa el sistema básico-iónico-amorfo-cristalino que se desarrolla en los suelos tropicales calurosos húmedos. El sistema de óxidos es muy sensible a los cambios en las condiciones de hidratación-deshidratación, con fuerte incidencia en las propiedades del suelo. Los geles de óxidos amorfos y los óxidos criptocristalinos hidratados tienen un elevado contenido de agua, llegando el primero a tener más de 300% de agua a la capacidad de campo. Los geles de óxidos tienen muy alta capacidad de cambio, la que se reduce a un 50% cuando se deshidratan a óxidos criptocristalinos. La capacidad de cambio se reduce más aún cuando se transforman por deshidratación a óxidos cristalinos. También se producen cambios similares en la densidad aparente.

SISTEMA:

Iónico Soluble ↑ ↓ Cambiante	Amorfo		Cristalino	
	Gel	Criptomicrocristalino	Primario	Envejecido o deshidratado
$Al^{+++} OH^{-}$	$Al(OH)_3$?	$Al(OH)_3$ gibbsita	$AlOOH$ boehmita
$Fe^{++} OH^{-}$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$FeOOH$ lepidocrocita	$\gamma-Fe_2O_3$ maghemita
$Fe^{+++} OH^{-}$	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$HFeO_2$ goetita	Fe_2O_3 hematita
Ti^{++}	?	$TiO_2 \cdot nH_2O$ leucoxeno	TiO_2 anatasa	TiO_2 rutilo
Si^{++++}	gel de sílice	opal concreciones síliceas (silcrete)	SiO_2 cuarzo- α	

Fig. 260. Relaciones entre el sistema iónico, hidróxidos, óxidos hidratados y óxidos cristalinos, como se manifiesta en los suelos tropicales de regiones húmedas y calurosas (según Sherman et al²³).

SUELOS AZONALES

Litosoles y Regosoles. Comprenden un grupo de suelos azonales caracterizados por un solum incompleto o de morfología poco definida, con perfiles A-C, consistentes principalmente en rocas o fragmentos de rocas poco meteorizadas. Se identifican con el concepto de Sierozem de Kubiens¹³. Los Litosoles se diferencian de los Regosoles en que el primero se deriva de rocas compactas, y el segundo lo hace a partir de rocas sueltas o sedimentos (dunas, arenas volcánicas, loess y till glacial). En ellos predominan los fragmentos de minerales primarios, con influencia del tipo de roca parental, sean calizas, areniscas, granitos y otros. El clima juega un papel secundario. La proporción de arcilla es muy baja, como consecuencia de la pedogénesis reducida y los minerales son heredados del material parental. Si las rocas son cristalinas, los minerales de arcilla se formarán de la alteración de silicatos; su mecanismo es como la sericitización de los feldes-

patos, la exfoliación de las micas y la cloritización de los minerales ferromagnesianos. Si el material parental corresponde a rocas arcillosas, morenas, argilitas, esquistos arcilloso, en la arcilla del Litosol o Regosol se encontrará la mezcla que predomina en la roca original (Millot¹⁶).

Rankers. Corresponde a la nominación de Kubiena¹³ para un suelo A-C, de fuerte contenido esquelético, derivado de rocas cristalinas silíceas pobres en calcio. Más desarrollado que los Litosoles o Regosoles, presenta un horizonte A húmico pero la alteración química es aún limitada. Los minerales de la arcilla son cualitativamente semejantes a los de los Litosoles y Regosoles.

Suelos aluviales. Constituye un grupo azonal de suelos originados a partir de materiales transportados de depositación reciente sin desarrollo de horizontes genéticos y sin modificación substancial del material parental por pedogénesis. El aluvión parental puede estar constituido por fragmentos de rocas frescas o por materiales previamente meteorizados y transformados en arcillas u óxidos. Por su modo de formación se presentan en llanuras de inundación, deltas, playas de lagos y ríos. Las arcillas de estos suelos son alógenicas, transformadas o heredadas, aunque pueden presentarse neotransformaciones.

En Chile los suelos aluviales tienen una considerable extensión en la depresión central del país, situada entre las cordilleras de los Andes y la Costa, y desde el cordón de Chacabuco, por el Norte, hasta el río Bio-Bio en el Sur (33° a 37° Latitud Sur). La mineralogía de las arcillas es variable pero esencialmente está compuesta por ilita, vermiculita, montmorilonita, interstratificados, caolinita y clorita. En algunos suelos se encuentran materiales amorfos.

Herath y Grimshaw⁸ estudiaron la fracción arcilla en más de 30 muestras de suelos aluviales de Ceilán, representando tres zonas climáticas bien definidas; la zona húmeda con medias anuales de 254-508 mm de precipitación y 29°C de temperatura; la zona seca con medias anuales de 127 mm de precipitación y 32°C de temperatura; y la zona intermedia, con valores intermedios entre los de las zonas seca y húmeda. Los resultados demuestran que pese a la variación mineralógica (especies arcillosas y no arcillosas) existe una marcada analogía entre los conjuntos minerales de distintas zonas, como puede verse en el Cuadro 117.

SUELOS INTRAZONALES

Suelos halomórficos (Solonchak, Solonetz, Solod). Estos suelos constituyen un suborden dentro del orden intrazonal y comprenden los suelos salinos y alcalinos formados en condiciones de drenaje deficiente en regiones áridas o semiáridas. Los **Solonchak** son suelos salinos, con una costra salina en la superficie (cloruros y sulfatos de Na y Mg), friables, formados en condiciones áridas, frías o calurosas,

CUADRO No. 117. Mineralogía de las arcillas de suelos aluviales de Ceilán (según Herath y Grimshaw⁸).

Grupo	Minerales presentes invariablemente	Otros minerales
I—Zona húmeda (incluye 11 suelos)	Caolinita, gibbsita, goetita cuarzo e ilmenita	Haloisita, mica, minerales interestratificados (biotita/vermiculita) vermiculita, boehmita, monazita, óxidos de hierro
II—Zona seca (incluye 9 suelos)	Caolinita, montmorilonita, feldespato, cuarzo, ilmenita	Goetita y otros óxidos de hierro, mica, material calcáreo
III—Zona intermedia (incluye 11 suelos)	Caolinita, cuarzo e ilmenita	Mica, gibbsita, goetita, óxidos de hierro, montmorilonita

bajo cubierta de pastos halofíticos o arbustos. Los Solonetz son suelos alcalinos, con elevado contenido de sales, principalmente carbonato de sodio, $\text{pH} > 8.5$ delgados con un subsuelo de color oscuro, denso, columnar y fuertemente alcalino. Los Solod son suelos alcalinos degradados, consistentes en un horizonte superficial, delgado, friable, de color pardo, sobre un horizonte gris lixiviado, que descansa sobre un horizonte pardo a pardo oscuro; se desarrollan bajo vegetación herbácea o arbustiva en climas semiáridas y presentan una reacción alcalina a ácida.

Las condiciones de drenaje restringido y el ambiente alcalino en los que se forman estos suelos favorecen la interacción de minerales de capas expansibles, especialmente montmorilonita e interestratificados. Gorbunov y Gradusov⁶ señalan para los Solonetz y los Solods de regiones semiáridas de Rusia, una composición de la arcilla ($< 1\mu$) basada en el predominio de hidromicas, minerales esmectíticos, interestratificados y, algunas veces, pequeñas cantidades de caolinita. Los Solods pueden incluir pequeñas cantidades de sustancias amorfas y vermiculita.

En algunos suelos alcalino sódicos del valle de San Joaquín, California, se determinó la existencia, en la arcilla, de la zeolita analcima (Kelley¹¹). Baldar y Whittig¹ determinaron la presencia de analcima de origen pedogenético en suelos fuertemente alcalinos derivados de un aluvión granítico en el valle de San Joaquín, California.

Suelos calcimórficos. Dentro de este suborden se incluyen las Rendzinas, suelos Pardo forestales (Braunerde), Grumosoles (Vertisoles) y Calcisoles.

Los Calcisoles se forman a partir de rocas calcáreas ricas en carbonato de calcio y bajo climas semiáridos o subhúmedos, de manera que la pérdida del carbonato de calcio es muy reducida. En ellas se produce una depositación de carbonato en el horizonte C, la que puede originar una capa calcárea; el perfil A-C, generalmente es de color claro con subsuelo rosado.

Los Grumosoles o Vertisoles se derivan de materiales calcáreos, con elevado contenido de arcilla ($> 30\%$) y formación de grietas cuando se secan; los fenómenos de dilatación y contracción determinan la formación de un microrelieve caracterizado por pequeños levantamientos y depresiones, llamado gilgai. A diferencia de los calcisoles, el límite entre el horizonte A y C es difuso.

Las Rendzinas constituyen un grupo intrazonal, que se forma sobre rocas calcáreas con alto contenido de carbonato de calcio, son suelos de perfil A-C, con horizonte A pardo o negro y un horizonte C de color amarillo o gris, textura arcillosa y se desarrollan bajo cubierta herbácea en regiones semiáridas o húmedas.

Los Suelos Pardo Forestales (Braunerde) tienen perfil A-B_v-C. El horizonte A es oscuro y rico en humus; el horizonte B_v es de transición entre A y C, sin iluviación reconocible. Estos suelos de color pardo claro a pardo sepia se desarrollan en climas semihúmedos, bajo vegetación de bosque decíduo y material parental abundante en bases. La materia orgánica está poco humificada y es de tipo humus Mull. Diversas condiciones, por ejemplo la clase de material parental su coherencia, contenido de bases, el clima, la vegetación y el drenaje causan variantes en el tipo. Entre los suelos Pardo forestales y el concepto de Braunerde europeo no puede establecerse una sinonimia rigurosa. Braunerde es un concepto más amplio, ya que el material de partida no está restringido a material calcáreo. Si proviene de este último material se nomina Kalkbraunerde (Kubiena¹³) o Basenreiche Braunerde (Mückenhausen¹⁷). En cualquier caso, el mineral de arcilla dominante es illita.

Todos los suelos calcimórficos se caracterizan por una mineralogía de arcillas variable, pero con predominio de montmorillonita y vermiculita o minerales interestratificados de vermiculita-esmectita, illita y clorita. Sin embargo, las arcillas de Rendzinas suelen contener una abundante proporción de caolinita.

Dan y Singer⁵ estudiaron la evolución de los suelos derivados de basalto y materiales piroclásticos básicos en las alturas de Golán, Israel, con condiciones climáticas semiáridas. Entre esos suelos un Grumosol pardo rojizo, contenía arcillas predominantemente montmorilloníticas, con una pequeña cantidad de caolinita, calcita y cuarzo. Otro, un Grumosol pardo oscuro (calcáreo basáltico) contenía es-

mectita con caolinita, calcita, en proporción moderada y en la superficie paligorskita, también en proporción moderada.

La formación de Grumosoles en las Provincias de Santiago, O'Higgins y Colchagua, en Chile, se caracteriza por una mineralogía de arcilla uniforme con predominio de montmorilonita, vermiculita, ílita y minerales interestratificados.

Ravikovitch et al²⁰ llegaron a la conclusión de que dentro de los suelos calcimórficos de Israel existen dos asociaciones, las Terras rossas y las Rendzinas. Las primeras contienen arcillas ricas en caolinita y una moderada cantidad de ílita, siendo pobres en montmorilonita; las segundas, en cambio, contienen predominantemente montmorilonita asociada a paligorskita.

Suelos hidromórficos. Dentro de este suborden se incluyen los suelos Gley, Planosoles, Podsol hidromórfico (Ground water podzol), Laterita hidromórfica (Ground water laterite), Praderas alpinas y los suelos de Turba (Bog, Half Bog). Todos estos suelos se han formado bajo la condición común de drenaje restringido, sea en pantanos o ciénagas o en áreas planas sin escurrimiento. Se asocian con tipos de vegetación hidromórfica. El nivel freático es alto y muchas veces el suelo se inunda con las lluvias; la condición de encharcamiento temporal estimula el desarrollo orgánico, permitiendo su acumulación como humus turboso.

En la mayoría de los suelos hidromórficos se diferencian tres zonas de acuerdo a la posición de la napa freática: una zona saturada permanentemente, anaeróbica, de color verdoso, con frecuente formación de núcleos de vivianita; otra zona de saturación intermitente, definida por los movimientos ascendentes o descendentes de la napa con los cambios estacionales periódicos, y con alternabilidad de condiciones de oxidación y reducción; la zona no saturada, aeróbica, que se humedece sólo por ascenso capilar, pero no por efectos de la napa, y en la que predominan los procesos oxidativos.

McKeage et al¹⁵ analizaron varios Luvisoles (en el sistema de clasificación canadiense, 1970), incluyendo Gleyic luvisols o Gleyed Brunisolic, con una arcilla dominada por minerales expansibles y mica, en la superficie, con disminución de los expansibles y aumento de las micas y clorita con la profundidad. Los minerales expansibles están constituidos por montmorilonita interestificada con mica, en el horizonte superficial Ae, y con vermiculita en el horizonte inferior Bmgj. En todos los horizontes se presenta cuarzo.

Gray et al⁷ estudiaron la formación y acumulación de las arcillas en suelos de la parte central y centro este de Oklahoma, Estados Unidos. Estos suelos (Pradera, Planosol y Rojizo de pradera) se desarrollaron bajo vegetación de hierbas altas y el material parental corresponde a esquistos Pennsylvanienses. La composición mineralógica de las arcillas del Planosol, serie Parsons, Mayes Country, para la arcilla gruesa (2-0.1 μ) y finas (< 0.1 μ) puede verse en el Cuadro 118

observándose que la composición mineralógica se uniforma en la fracción fina de la arcilla.

CUADRO No. 118. Composición mineralógica de la fracción arcilla de un Planosol.

Horizonte	Arcilla guesa Rayos X	(2-0.1 μ) ATD	Arcilla fina Rayos X	(< 0.1 μ) ATD
A ₁₁	Hm (K Q M)*	K	M	MK
B ₂₁	K (Q M)	KM	M	MK
C ₂	K (I Q M)	K	M (I K)	MK

(*) - Hm: hidromica; K: caolinita; Q: cuarzo; M: montmorilonita; I: ilita.

CUADRO No. 119. Composición mineralógica de la fracción arcilla de un suelo gley podsolizado.

Q: cuarzo, F: feldespato, K: caolinita, M + I: mica (+ilita), H-E: hinchable y/o expandido (+ intermediario) ilita, Cl: clorita (+ clorita de suelo) L: limonita.

Horizonte	Q	F	K	M + I	H-E	Cl	L	Total
A ₁	44	2	8	20 ⁺	20 ⁺	6 ⁺		100
A _{2g}	40	2	17	8 ⁺	27 ⁺	6 ⁺		100
B _{21g}	28	2	15	28 ⁺	21 ⁺	6 ⁺		100
B _{22g}	26	2	12	18 ⁺	32 ⁺	8 ⁺	2	100
B _{3g}	28	2	10	30 ⁺	20 ⁺	8 ⁺	2	100
C _g	27	2	10	27 ⁺	24 ⁺	8 ⁺	2	100

Van den Broek y Van der Marel² estudiaron los fenómenos de meteorización, migración de la arcilla y podsolización en un suelo hidromórfico derivado de loess, en la provincia de Limburgo, Holanda. En esta zona, cuando los fenómenos de gleyzación están provocados por movimientos fluctuantes de la napa de agua, la formación de suelos está afectada por procesos de podsolización. En los suelos de Gley cuando la acumulación de agua es causada por un substrato impermeable a baja profundidad no se producen los fenómenos de

podsolización. En estos suelos hidromórficos se producen procesos de ilimerización, queluviación, podsolización y gleyzación, confirmando resultados obtenidos previamente por otros autores en Podsoles, suelos Gley podsolizados, Gley y otros suelos relacionados. La composición mineralógica de la fracción $< 2\mu$ según Van der Broek y Van der Marel² puede observarse en el Cuadro 119.

BIBLIOGRAFIA

1. BALDAR, N.A. y WHITTIG, L.D. Occurrence and synthesis of soil zeolites. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32:235-238. 1968.
2. BROEK, J.M.M. van Der., y MAREL, H.W. van Der. Weathering, clay migration and podzolization in a hydromorphic loess soil. *Geoderma* 2:121-150. 1969.
3. BRYANT, J.P., y DIXON, J.B. Clay mineralogy and weathering of a red-yellow podzolic soil from quartz mica schist in the Alabama piedmont. *Proc. 12th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals*: 509-522. 1964.
4. BUOL, S.W. Present soil forming factors and processes in arid and semi-arid regions. *Soil Sci.* 99:45-49. 1965.
5. DAN, J., y SINGER, A. Soil evolution on basalt and basic pyroclastic material in the Golan heights *Geoderma* 9: 165-192. 1973.
6. GORBUNOV, N.I., y GRADUSOV, B.P. Clay and accessory minerals in the main genetical soil types. 8th Intern. Congress of Soil Science, Bucharest, Rumania. III:1251-1255. 1964.
7. GRAY, F., REED, L.W. y MOLTHAN, H.D. Clay formation and accumulation in selected Oklahoma soils. 13th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals: 211-224. Nueva York, Pergamon Press, 1963.
8. HERATH, J.W. y GRIMSHAW, R.W. A general evaluation of the frequency distribution of clay and associated minerals in the alluvial soils of Ceylon. *Geoderma*, 5:119-130. 1971.
9. JACKSON, M.L. Frequency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formation. *Proc. 6th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals*: 133-143., Nueva York, Pergamon Press, 1958.
10. ———. Chemical composition of the soil. Chapter 2:71-141. In: *Chemistry of the Soil* (2a. Ed. 1965) Ed. By F.E. Bear, Nueva York, Reinhold Publ. Corp. 1964. 515 p.
11. KELLEY, W.P. Adsorbed Na^+ cation exchange capacity and percentage Na^+ saturation of alkali soils. *Soil Sci.* 84:473-478. 1957.
12. KNOX, E.G. Curso de génesis y clasificación de suelos. Turrialba, Costa Rica. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA. Centro Tropical de Enseñanza e Investigación, 1968. 128 p.
13. KUBIENA, W.L. Claves sistemáticas de suelos. Madrid. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.). 1953. 382 p.
14. MALDONADO, F. La adaptación al castellano de los nombres usados en la 7a. Aproximación (Mecanografiado) Turrialba, Costa Rica, IICA-CETEI, 1970.

15. McKEAGE, J.A., MILES, N.M., PETERS, T.W. y HOFFMAN, D.W. A comparison of luvisolic soils from three regions of Canada. *Geoderma*, 7:49-69. 1972.
16. MILLOT, G. *Geologie des argilles*, París, Masson Ed., 1964. 499 p.
17. MUCKENHAUSEN, E. Entstehung, Eigenschaften und Systematik der Böden der Bundesrepublik Deutschland. Frankfurt (Main). DGL-Verlag, 1962. 149 p.
18. PAWLUK, S. Characteristics of 14Å clay minerals occurring in B horizons of podzolized soils in Alberta. Proc. 11th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals: 74-82. Nueva York, Pergamon Press, 1963.
19. PEDRO, G., JAMAGNE, M. y BEGON, J.C. Mineral interaction and transformation in relation to pedogenesis during the Quaternary. *Soil Sci.* 107(6):462-469. 1969.
20. RABIKOVITCH, S., PINES, F. y BEN-YAIR, M. Composition of colloids in soils of Israel. *J. Soil Sci.* 11:82-91. 1960.
21. SHERMAN, G.D. Genesis and morphology of the Hawaiian ferruginous laterite. crust. *Pacific Sci.* 4:315-322. 1950.
22. ———. Weathering in Soil Science. Intern. Soil Sci. Soc. Transactions. Joint Meeting of Commission IV and V:23-32. Palmerston, New Zealand, 1962.
23. ———, MATSUSAKA, Y., IKAWA, H. y UEHARA, G. The role of amorphous fractions in the properties of tropical soils. *Agrochimica VIII*, No. 2:146-163. 1964.
24. ———, IKAWA, H. y MATSUSAKA, Y. Aluminous-ferruginous oxide minerals nodules in tropical soils, *Pacific Science*. XXIII:115-122. 1969.
25. SIMONETT, D.S. y BAULEKE, M.P. Mineralogy of soils of basalt in North Queensland. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27:205-212. 1963.
26. THORP, J. y SMITH, G.D. Higher categories of soil classification: Order, Suborder and Great Soil Groups. *Soil Sci.* 67:117-126. 1949.
27. UEHARA, G., IKAWA, H. y SHERMAN, G.D. Desilication of halloysite and its relation to gibbsite formation. *Pacific Science* XX:119-124. 1966.
28. U.S.D.A. Soil Survey Staff. Soil Conservation Service 1960. Soil Classification A Comprehensive System, 7th Approximation. Washington, D.C., 1962. 265 p.
29. ———. Supplement to Soil Classification System, Washington, D.C., 7th Approximation, 1970. 207 p.

SÍNTESIS DE LOS MINERALES DE ARCILLA

La síntesis *in vitro* de los minerales de arcilla proporciona argumentos para inferir las condiciones de formación de los minerales en la naturaleza. Con los minerales de arcilla de suelos, cuya génesis implica la concomitancia de factores geológicos, petrográficos, químicos, físicos y aún biológicos, a menudo desconocidos o difícilmente evaluables, la reproducción experimental permite fijar la termodinámica de formación y discernir las causas de estos fenómenos, con base en factores simples, controlables y mensurables. Los estudios de envejecimiento de geles amorfos son de utilidad para precisar los procesos de génesis de los alofanos y su secuencia evolutiva.

La síntesis de los minerales se efectúa a presión y temperatura ordinarias y a temperatura y presión elevadas, el último caso conocido como síntesis hidrotermal.

Fripiat y Gastuche^{1 8} sitúan los procesos de síntesis de minerales de arcilla dentro del problema general de las reacciones en fase heterogénea. La velocidad absoluta de reacción k y la energía libre de activación ΔF^* se relacionan por la expresión:

$$k = (T,P) e^{\frac{-\Delta F^*}{RT}}$$

La energía libre de activación ΔF^* está compuesta por el término ΔH^* que es la entalpía o calor de activación, relacionada directamente con el factor temperatura en la ecuación de Arrhenius, y por el término ΔS^* o entropía de activación. Esta ecuación expresa cuantitativamente el grado de orden o desorden existente en todo momento en el sistema. Expresando k en función de estas cantidades se tiene:

$$k = \rho(T,P)e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

La velocidad de reacción está dada por el producto de dos exponenciales, una función explícita de la temperatura y otra dependiente del grado de orden a efectuar en el sistema. Tales consideraciones hacen posible establecer nexos entre los mecanismos hidrotermales y las síntesis obtenidas bajo condiciones normales de temperatura y presión.

Si las condiciones son hidrotermales varios factores contribuyen a aumentar la velocidad de la reacción, mientras que el término entálpico favorece una evolución rápida del sistema, con diversos factores que tienden a modificar el término entrópico ΔS^* . Ejemplos son la presión de vapor de agua, que asegura una mayor solubilidad de la sílice y favorece el desarrollo de las estructuras de filosilicatos y el pH del agua, que puede cambiar muchos órdenes de magnitud. En las condiciones normales de temperatura y presión la velocidad es frenada simultáneamente por el término entrópico y entálpico. Por eso, Fripiat y Gastuche¹⁸ consideran que el éxito de la síntesis, o sea la obtención de resultados positivos en límites de tiempo de una experiencia de laboratorio, está condicionada por el valor entrópico.

El término ΔH^* es casi equivalente a la energía de activación experimental E_a de la ecuación de Arrhenius, ya que $\Delta H^* = \Delta E^* + P \cdot \Delta V^*$. En los sistemas líquidos y sólidos el término $P \Delta V$ es despreciable a temperatura y presión normal, de modo que se puede obtener las ecuaciones:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{\Delta H^* - RT}{RT^2} \quad \text{y} \quad E_a = \Delta H^* - RT$$

La entropía de activación puede ser calculada a partir de los valores experimentales de k y E_a . Como lo hacen notar Fripiat y Gastuche¹⁸, tales consideraciones teóricas deben corregirse teniendo en cuenta los valores absolutos respectivos de ΔH^* y ΔS^* .

Síntesis a baja temperatura y presión

La síntesis a baja temperatura (menos de 100°C) tuvo un considerable desarrollo en los últimos 30 años y, con excepción de la atapulgita, la mayoría de los minerales comunes fueron obtenidos en estas condiciones. Existe, sin embargo, incertidumbre respecto a la verdadera naturaleza de los fenómenos implicados en las reacciones. Las primeras tentativas de síntesis fueron efectuadas por Sedletky^{5,8}, a partir de una mezcla de silicato y aluminato sódicos que a *Google* lavó con

una solución de $MgCl_2$ y dejó en reposo durante 4 años. Los productos obtenidos se semejaban a la montmorilonita. Stresse y Hoffman^{6,3} obtuvieron resultados análogos por ebullición prolongada de un gel de sílice alcalino, en presencia de $MgCl_2$. Las contribuciones hechas por Caillere y Henin⁵, Caillere et al^{6,7}, Henin y Robichet^{26,27}, Henin²⁸, pueden considerarse como las primeras síntesis de los minerales de arcilla a baja temperatura.

Caillere y Henin⁴ desarrollaron una extensa serie de trabajos empleando el ataque electrolíticos, la mezcla de soluciones diluidas, soluciones de suelos, el ataque a silicatos sólidos y otras técnicas.

Intentando superar las dificultades de cristalización por coprecipitación de la sílice y la alúmina o el hierro, los cuales no cristalizaban ni por calentamiento suave ni por ciclos alternos de humedecimiento y desecado, Caillere y Henin trataron de facilitar la organización de los constituyentes mediante un método electrolítico. Usando un electrodo de magnesio en una solución de silicato de potasio obtuvieron un mineral de 7.2Å, semejante a la antigorita pero con deficiencia en sílice (Caillere y Henin⁴). En apariencia lograron formar capas de hidróxidos que unían pequeñas cantidades de sílice. Usando electrodos de Fe, Mg, Al, Ni y Zn y soluciones de silicatos, aluminatos y cromatos pudieron sintetizar numerosas especies.

Henin y Robichet²⁷ utilizaron con éxito el método de las soluciones diluidas, con lo que trataban de aproximarse a las condiciones existentes en la naturaleza. Para ello emplearon soluciones muy diluidas (décimos de mg/l) de silicatos, aluminatos y soluciones ácidas, en concentraciones similares a las que existen en los suelos. Mezcladas convenientemente y llevadas a 100°C, obtuvieron montmorilonitas Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn y Ni. Agregando KCl, formaron un mineral micáceo (flogopita), y empleando soluciones de Mg y Ni sintetizaron antigoritas Mg y Ni. También obtuvieron bohemitita, en un amplio ámbito de pH, mediante soluciones de silicato de Na y cloruro de aluminio. La mayoría de los experimentos los efectuaron a temperaturas alrededor de 100°C, también obtuvieron productos cristalinos a 20°C. Comprobaron que la velocidad de formación varía en una proporción 1:560 entre las temperaturas de 0 a 100°C.

Henin y Robichet²⁷ usando el agua de drenaje producida en experimentos de meteorización experimental de rocas para ensayos de síntesis, concentrando las soluciones y calentando a 90°C, lograron producir montmorilonita.

En general los experimentos de Caillere, Henin y Robichet demostraron que es más fácil la preparación de minerales de arcilla que incluyen una hoja brucítica en su estructura, que aquellos que contienen una hoja gibbsítica.

Caillere y Henin⁸ sugieren que los minerales de arcilla se forman por fijación de una hoja de tetraedros de sílice sobre otra octaédrica hidroxilada (magnésica, aluminica o férrica) que representa una es-

estructura de filosilicato. Aunque prepararon muchos filosilicatos, fracasaron en la obtención de filitas aluminicas como la caolinita, debido al hecho de que el aluminio precipita simultáneamente, bajo la forma de diferentes hidróxidos, impidiendo su fijación a la hoja silícica. Los filosilicatos aluminicos presentan un problema complicado debido a la doble coordinación del aluminio, y como estos autores lo indican es probable que la dificultad provenga de que en un medio ácido el gel de alúmina se transforma espontáneamente en bohemita o pseudoboemita y no en gibbsita, indispensable para la síntesis.

La Escuela Belga encabezada por Fripiat, Gastuche y de Kimpe, hizo contribuciones importantes en la síntesis de los filosilicatos. Gastuche, Fripiat y de Kimpe²¹ trabajando con sistemas amorfos, como material de partida, procuraron inducir su fijación sobre una base ya cristalina o precristalina. El aluminio posee una fuerte afinidad por la sílice y se incorpora en forma fácil en una red silícea para formar geles cargados. La formación de una red octaédrica de alúmina exige estados de coordinación seis del aluminio, lo cual se dificulta por la doble posibilidad que tiene este ión de adoptar índices de coordinación tetraédrica y octaédrica.

La coordinación del aluminio en los geles silícico-aluminicos es esencial. Se demostró que estos geles se comportan como intercambiadores de iones y además (Fripiat¹⁷) que la carga eléctrica negativa es dependiente de la cantidad relativa de alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$). La variación de la CIC en función de esta relación pasa por un máximo para un valor de la abcisa de 0.3. La alúmina puede tomar coordinación 4 en los tetraedros, siendo este el origen de la carga negativa. La sustitución de Si por Al en los tetraedros es limitada, ya que todo tetraedro de Al debe estar rodeado por cuatro tetraedros de Si. Cuando se sobrepasa el valor de 0.3 en la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, todas las posiciones disponibles para el aluminio en el gel están ocupadas, haciéndose posible la coordinación 6. En esto opera la limitación de Löwenstein³⁵ que señala la imposibilidad de que dos tetraedros de Al se encuentren como vecinos inmediatos. Se comprobó que los geles, dosificados convenientemente, y obtenidos a partir de soluciones de silicato y aluminato si se baja el pH 8 con HCl aparece gibbsita. De ahí que pueda indicarse que el aumento de la proporción de alúmina favorece la forma hexacoordinada del aluminio.

Gastuche y de Kimpe²⁰ demostraron que en geles aluminicos silícicos de composición comparable (con $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ constante), preparados en condiciones de pH variables, la carga negativa aumenta con el pH de preparación. Es decir, el número de iones Al tetracoordinados aumenta con el incremento del pH mientras el Al hexacoordinado se forma con pH bajo. Esta relación puede verse en la Fig. 261.

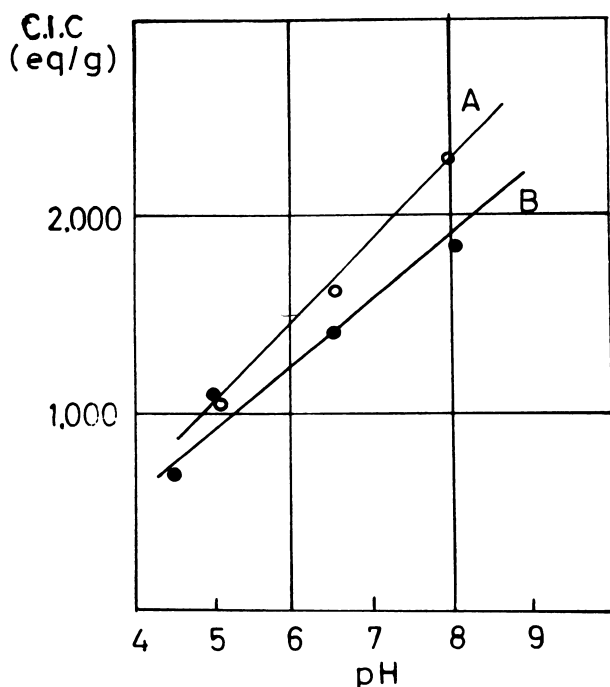


Fig. 261. Variación de la capacidad de cambio de bases en geles como función del pH de formación ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \approx 0,29$).

A: productos formados en medio saturado con NaCl.

B: productos obtenidos en ausencia de sales.

Gastuche y De Kimpe²⁰ consideran que otro factor que influye el estado de coordinación del aluminio es la naturaleza de la solución en la cual se efectúa la formación del gel. La coordinación tetraédrica del aluminio se favorece por el contenido de electrolitos. Estos autores demostraron que en el curso del tiempo el envejecimiento de los geles determina una disminución de la superficie interna y de carga, que se aproxima a la densidad de carga media de 1.3 electrones/ $\text{m}\mu^2$, característica de los alúmino-silicatos cristalinos. Estos resultados son el efecto de la organización de los geles, hecho comprobado por observaciones al microscopio electrónico. Mientras los geles frescos muestran aglomeración de partículas finas, los geles envejecidos se organizan en plaquetas que semejan a las de las arcillas laminares. Similarmente, los espectros de infrarrojos muestran en la región de 8

a 11μ un aumento de la frecuencia de vibración Si-O, lo que implica aumento en la rigidez de la estructura y una organización bidimensional.

Gastuche y de Kimpe²⁰ al estudiar el envejecimiento de geles observaron la aparición de caolinita en geles preparados a pH bajos (4.5 a 5). Esta cristalización coincide con la estabilización de la estructura hexacoordinada del aluminio, en tanto que a pH más elevados aparece una mica. Estos autores lograron estabilizar un gel de aluminio hexacoordinado a pH ácido y ajustando muy lentamente la sílice, obtuvieron a la temperatura de 43°C cristales tubulares de caolinita observables al microscopio electrónico e identificables por difracción de electrones. Consideran verosímil que las redes se construyan a partir de una gibbsita o una pregibbsita en medio desaturado y con escasa disponibilidad de sílice.

Los trabajos de Gastuche et al²⁰ y Gastuche y De Kimpe²² permiten establecer las siguientes conclusiones:

- a. el aumento en el contenido de aluminio en un gel alúmino silícico y los pH ácidos estimulan la coordinación 6 del aluminio; mientras que la presencia de electrolitos la inhibe;
- b. el envejecimiento de los geles determina la organización de las micelas en plaquetas y una disminución de la superficie interna, con un aumento de la rigidez de la estructura y un desarrollo bidimensional;
- c. si el magnesio es el ión que forma la hoja octaédrica, sólo es posible la coordinación 6. Los geles magnésico silícicos evolucionan rápidamente hacia el estado cristalino y elevan la superficie específica;
- d. contenidos elevados de sílice, pH elevados y abundancia de electrolitos favorecen la neoformación de minerales 2:1;
- e. contenidos elevados de alúmina, pH bajos y medio desionizado favorecen la neoformación de caolines;
- f. la orientación del filosilicato es ayudada por la presencia de gérmenes cristalinos. Tal es el caso de la capa gibbsítica y brucítica en la formación de caolinita y serpentinas 1:1. En ausencia de condiciones que favorezcan la aparición de tales gérmenes, la polimerización de la sílice se efectúa en las tres dimensiones del espacio, dando origen al nacimiento de geles mixtos silícico aluminicos.

Pedro^{44,45,46} estudió el problema de la alteración geoquímica de las rocas cristalinas en las condiciones de la superficie del globo y precisó la dinámica general de procesos pedogenéticos fundamentales. En un extractor Soxhlet, este autor usó los residuos de sus alteraciones experimentales para propósitos de síntesis, y a partir del granito, al basalto o la andesita obtuvo suspensiones alcalinas con materiales amorfos semejantes a los alofanos. Este material envejecido por tres años no experimentó cambio alguno hacia un mineral cristalino. Sin embargo, al tratarlo con acetato de magnesio produjo minerales semejantes a la montmorilonita o la antigorita (Pedro^{44,45}).

Pedro y Lubin⁴⁷ estudiaron la evolución geoquímica de geles alúmino silícicos y la formación de hidróxidos de aluminio en condiciones de drenaje libre. Una serie de estos geles de composición variada fue sometida a tratamientos de lavaje y maceración a fin de precisar la naturaleza de su evolución en el tiempo. Los geles silícico aluminicos artificiales usados, con razones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1, 2, 4.5 y 5.2 fueron sometidos a lavaje intensivo y continuo (3 litros/día) a 70°C temperatura, usando agua pura (pH = 6.4) ó agua con CO_2 (pH = 4.5) y maceración en un pequeño volumen de agua pura a 70°C.

Se encontró que los parámetros hídricos constituyen los factores primordiales en todos los casos (manteniendo la temperatura constante). El lavaje con agua pura conduce a una intensa desilicatación de los geles, los que se enriquecen en alúmina, en forma de hidrato libre que cristaliza como boehmita ($\alpha\text{-AlO.OH}$). El lavaje con agua con CO_2 conduce a un desarrollo geoquímico alítico. Sin embargo, el aluminio aparece como gibbsita (Al(OH)_3), y la maceración con agua no determina desarrollo alguno, ni químico ni cristalquímico.

Pedro y Lubin⁴⁷ concluyen que la hidrólisis de los aluminosilicatos depende del factor lavaje y se desarrolla en medios que renueven las soluciones de ataque (drenaje libre). Estiman el lavaje como el verdadero motor de los fenómenos de alteración en la superficie del globo.

Siffert⁶¹ encontró que a partir de una solución saturada de sílice con una razón molar SiO_2/MgO de 0.702 de pH 11.3 se puede sintetizar una montmorilonita trioctaédrica. Usando una razón molar de 1.432 obtuvo talco a pH 12 y con una solución de razón molar 0.70, formó sepiolita a pH 8. En el último caso, si se eleva el pH sobre 9 se destruye la sepiolita y se origina montmorilonita o serpentina.

SÍNTESIS DE LA CAOLINITA A BAJA TEMPERATURA

En la naturaleza, los caolines se producen en una amplia gama de temperaturas y presiones. Bajo condiciones pedogenéticas la caolinita se forma en medio ácido, desionizado y a la temperatura del suelo, en ambientes hidrotermales hay concurso de temperaturas y a

menudo presiones elevadas. En el laboratorio la síntesis de estos minerales es difícil y sólo en los últimos años hay certidumbre de su reproducción a temperatura y presiones normales.

La síntesis de la caolinita bajo condiciones hidrotermales está claramente definida (Noll^{37,38}; Norton^{39,40}; Roy^{54,55}). Se conoce también su formación por recristalización de geles mixtos de sílice y alúmina (Gastuche, Fripiat y de Kimpe²¹; Fripiat, de Kimpe, Herbillion¹⁹; Rayner⁴⁹) o por alteración de otros filosilicatos (Kittrick³³) o minerales como feldespatos (Pedro^{44,45}; Tsuzuki y Mizutani⁶⁶; Trichet⁶⁵).

Oberlin y Tchoubar⁴² consideran que la caolinita se forma a partir de la boehmita mal cristalizada que se produce en la superficie de los feldespatos alterados. Las partículas de boehmita constituyen núcleos activos capaces de fijar moléculas de $\text{Si}(\text{OH})_4$ de la solución y la caolinita precipita sobre los feldespatos por polimerización de los monómeros así formados. El tratamiento de una pseudoboehmita mediante una solución saturada de sílice, efectuado por Oberlin y Couty⁴³ condujo a resultados similares.

La caolinita en los procesos pedogenéticos se forma a temperatura ordinaria; no obstante los intentos de sintetizar caolinita a partir de la transformación de sólidos cristalizados (gibbsita) en presencia de sílice, bajo condiciones normales de temperatura y presión no tuvieron éxito (Caillere y Henin⁸).

Correns¹⁰ observó que la acción de soluciones ácidas calientes sobre los feldespatos deja en su periferia una película gelificada de sílice y alúmina susceptible de disolverse en la solución. Correns concibe la formación de arcilla por recombinación de iones de la solución, punto de vista con el que concuerdan Siffert y Wey⁶². Por este mismo método, Caillere y Henin⁸ sintetizaron la mayoría de los minerales de arcilla, excepto los filosilicatos aluminicos.

La formación de la caolinita en medio natural a baja temperatura debe ser un proceso pedogenético muy lento. Rayner⁴⁹ indica que en condiciones normales (20°C) el tiempo requerido para la semiformación de caolinita debe ser de 160 000 años. Como el mismo autor lo reconoce, es ésta una cifra tentativa y especulativa.

Trabajando con geles sílice aluminicos, De Kimpe et al¹² intentaron la síntesis de la caolinita y comprobaron que con incrementos en el pH aumenta la tendencia del aluminio a sustituir el silicio en el gel precipitado, hecho que determina un incremento en la capacidad de cambio (CIC). Comprobaron también que, a medida que el pH disminuye, hay tendencia a la disminución de los estados de coordinación cuatro respecto a seis del aluminio, de modo que a valores de pH bajos (4.5 a 5.0) pudieron sintetizar pequeñas cantidades de caolinita. A valores de pH más elevados, se forma un mineral semejante a la mica.

De Kimpe et al¹³ demostraron la absoluta necesidad de que la coordinación del Al sea seis previa a su combinación con el Si para formar caolinita. Se presume que, partiendo del aluminio hexacoordinado, disminuye la barrera de energía libre necesaria para la formación de caolinita. La gibbsita es un material de partida demasiado estable para formar uniones con la sílice despolimerizada y requiere para ello estar en estado dinámico, es decir usarla durante el proceso de su transformación a boehmita.

Wey y Siffert^{6,8} hicieron ver la importancia de las moléculas orgánicas como agentes de hexacoordinación del aluminio. Siffert^{6,2} sintetizó con caolinita a temperatura ambiente, mediante la interacción de un complejo alúmino-oxálico en el cual el Al se encuentra hexacoordinado, y un monómero silícico. Se explica la formación de caolinita en forma similar a la de una sal básica. El material daba, por difracción de rayos X, una reflexión ancha alrededor de 7Å; y el análisis químico indicaba una relación SiO₂/Al₂O₃ más baja que la de la caolinita. Siffert^{6,1} sugiere que, en la naturaleza, los materiales húmicos desempeñan una función semejante a la del anión oxálico.

Las investigaciones de Wey y Siffert^{6,8} y Siffert^{6,1} se continuaron usando diferentes ácidos cítrico, tártrico y salicílico e inorgánicos como clorhídrico y el sulfúrico, confirmando la necesidad de disponer de una estructura pregibbsítica para poder sintetizar caolinita. Los experimentos de Dennefeld et al¹⁶ reafirmaron las ideas de Siffert.

En los últimos años fueron publicados diversos trabajos que informan de éxitos en la síntesis de la caolinita a baja temperatura (Poncelet y Brindley^{4,8}; De Kimpe y Fripiat^{1,4}; De Kimpe^{1,5}; Linares y Huertas^{3,4}; Harder^{2,4}; Siffert y Wey^{6,2}; de la Iglesia-Fernández y Martín-Vivaldi^{1,1}).

Linares y Huertas^{3,4} lograron sintetizar caolinita a la temperatura ambiente, usando soluciones silícicas y aluminicas y ácido fúlvico como catalizador, para inducir la hexacoordinación del aluminio. Usaron como variables en la solución de ácido fúlvico, la razón SiO₂/Al₂O₃ y el pH con un tiempo de envejecimiento de un mes. Con una razón SiO₂/Al₂O₃ variable entre 1 a 10 y un ámbito de pH experimental de 4 a 9, obtuvieron una caolinita pobremente cristalizada o **precaolinita**. Simultáneamente se formaban gibbsita, bayerita, boehmita y diversos geles de sílice-alúmina.

Kittrick^{3,3} logró obtener caolinita a la temperatura ambiental a partir de montmorilonita con tamaño de partículas de 0.2 a 5μ, exenta de hierro y acidificada inicialmente con HCl, equilibrándola con soluciones de H₄SiO₄ a diferentes pH. Después de 3 a 4 años se formó caolinita en algunas muestras sobresaturadas respecto a caolinita pero no en aquellas no saturadas o en la montmorilonita original. La caolinita obtenida no expandió con glicerol, fue de baja cristalinidad y no mostró rasgos típicos al microscopio electrónico. La estabilidad térmica fue comparable a la de la caolinita cristalina.

Siffert y Wey⁶² consideran que la dificultad para sintetizar caolinita a baja temperatura proviene del comportamiento del aluminio en solución debido a la fuerte hidratación del ión Al^{3+} y a su insolubilidad en el ámbito favorable a la formación de la caolinita. El ión Al^{3+} tiene carga elevada y radio iónico pequeño (0.5\AA), de modo que las moléculas de agua son fuertemente polarizadas y retenidas en forma de una nube alrededor del ión, impidiendo que los cationes aluminio y las moléculas de sílice reaccionen entre sí. Según Siffert y Wey⁶², si la temperatura se eleva sobre 175°C , la solubilidad de la alúmina aumenta y se deshidrata, pudiendo cristalizar la caolinita. De este modo se explica la preparación de la caolinita a 200°C en tiempos relativamente cortos, cuando un mineral aluminico o un silicato aluminico (hidróxido, feldespato, montmorilonita, pseudoboehmita) se pone en contacto con sílice amorfa.

La insolubilidad del aluminio está gobernada por el pH de la solución. Se demostró a partir del producto de solubilidad, que a pH 7 la sílice es 10 millones de veces más soluble que el hidróxido de aluminio. Siffert y Wey⁶² creen que tal desequilibrio perturba la reacción entre el aluminio y la sílice ya que además se provoca un depósito superficial de sílice sobre los compuestos de aluminio que impide las reacciones ulteriores. Dennefeld et al¹⁶ comprobaron que la transformación hidrotermal de la gibbsita en boehmita es frenada en presencia de sílice, admitiendo un bloqueo de los sitios reactivos de la gibbsita y la formación superficial de un alúmino-silicato amorfo.

Siffert y Wey⁶² estiman que el desequilibrio entre el aluminio y la sílice en solución es aparente. El aluminio presenta una solubilidad mucho más elevada cuando se encuentra en formas diferentes a las del ión Al^{3+} . De acuerdo a las condiciones de pH puede obtenerse una serie de policationes condensados de tipo $\text{Al}[\text{Al}_2(\text{OH})_5]_n^{(n+3)+}$ o aún cationes $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ y $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$. Los menos condensados de estos cationes son solubles y si la condensación aumenta se pasa a altos polímeros coloidales insolubles. Si los policationes se unen a la sílice, no engendran caolín sino geles.

Para aumentar la solubilidad del aluminio respecto a la sílice y para evitar el agua de hidratación y la formación de policationes, Siffert y Wey⁶² recomiendan la descomposición rápida de un complejo oxálico de aluminio en una solución saturada de sílice monomolecular, y el ataque ácido y molienda de la gibbsita previo al tratamiento con sílice amorfa. Aunque el medio ácido constituye un factor importante en la disolución del aluminio, no es el único; el anión asociado tiene un papel importante.

Siffert y Wey⁶² concluyen que la formación de la caolinita requiere la solución simultánea de la sílice y el aluminio y que para superar la insolubilidad de este último, el Al debe usarse en forma de iones orgánicos o minerales complejos. Según estos autores, la sílice puede,

bajo ciertas condiciones de pH y concentración, provocar la formación de tales complejos de aluminio solubles. Reconocen que se trata de un dominio poco explorado de la química de las soluciones diluidas, en las que posiblemente reside la clave de la génesis más común de la caolinita supergénica.

De la Iglesia-Fernández y Martín-Vivaldi¹¹ obtuvieron éxito en la síntesis de la caolinita con soluciones de iones de silicio y aluminio en presencia de ácidos fúlvicos, en tanto que la concentración de la sílice se mantenga bajo su límite de solubilidad. Lograron una mejor cristalinidad del producto al aumentar la dilución de las soluciones. En todos los casos comprobaron la formación de una fase amorfa que al calentarse a 132°C y 2 atm de presión se transformó en caolinita, siempre que estuviese suspendida en solución de ácido fúlvico (en agua pura no ocurrió transformación alguna). La síntesis de la caolinita se produjo con menor energía de activación especialmente a $\text{pH} < 4$, cuando se operó a un pH alejado de 6, región de solubilidad mínima de la gibbsita, particularmente en el lado de los pH bajos. En esta zona de pH, la caolinita también exhibe una solubilidad mínima respecto a una solución diluida de ácidos fúlvicos. El precipitado obtenido a pH 4 fue más rico en caolinita de buena cristalinidad, y con comportamiento frente al DMSO (dimetilsulfóxido) de politipo T ordenado.

De la Iglesia-Fernández y Martín Vivaldi¹¹ consideran que los ácidos fúlvicos son agentes eficientes en promover la síntesis de la caolinita, sea a partir de soluciones o geles que tengan estructura precaolínítica. Estiman que sus experimentos demuestran que la síntesis de la caolinita es realmente una coprecipitación de iones sílice y alúmina, hecho que es impedido cuando se alcanza la solubilidad mínima de la gibbsita y la caolinita.

SÍNTESIS A TEMPERATURA Y PRESIÓN ELEVADAS

La síntesis de minerales de arcilla en ambientes hidrotermales se realiza en condiciones diferentes a las condiciones pedogenéticas que prevalecen en la superficie terrestre. Puesto que se opera bajo condiciones fisicoquímicas precisas, estos trabajos tienen una expresión termodinámica adecuada a la formulación de los principios que rigen la cristalografía de los minerales y su utilidad, en la explicación de fenómenos de pedogénesis, es importante.

En este tipo de síntesis el material se somete a temperatura elevada o temperatura y presión elevadas, con lo cual se aceleran los fenómenos de cristalización que en la naturaleza se producen en períodos largos. Generalmente se utilizan autoclaves o bombas calorimétricas que se mantienen a temperatura alta y cuya presión se produce por la tensión del vapor de agua, ya que la bomba está herméticamente cerrada.

En estas síntesis se usan de preferencia óxidos de aluminio y silicio y minerales cristalinos naturales. Existe una serie de trabajos en este campo efectuados inicialmente por Noll^{37,38} y Norton^{39,40} y posteriormente por Roy⁵⁵, en Estados Unidos.

Noll trabajando con mezclas de sílice, alúmina y diversos cationes obtuvo caolinita al usar una solución neutra exenta de iones alcalinos y en solución ácida incluyendo alcalinos, a temperaturas inferiores a 400°C. La formación de montmorilonita se logró en presencia de iones alcalinos o alcalinotérreos, especialmente magnesio, en medio alcalino. En solución alcalina con alto contenido de potasio se forma una mica (sericita). Cuando se empleó gel de sílice y gel de alúmina, este último cristalizó rápidamente a bayerita y boehmita si el gel se envejeció previo el experimento. En la mayoría de sus experimentos, Noll usó una mezcla de bayerita y boehmita; el empleo separado de estos componentes reveló sólo diferencias de velocidad de reacción, siendo la boehmita de reacción más eficaz. El resultado de los trabajos de Noll³⁸ mediante los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Ca, Mg})\text{O-(K}_2\text{Na}_2)\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ puede verse en los Cuadros 120 y 121.

CUADRO No. 120. Síntesis a presión y temperatura elevada en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Productos de reacción (según Noll³⁸).

Temp. °C (Presión atm)	Razones moleculares $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ (H_2O constante)					
	1:0	> 1:2	1:2	1:4	< 1:4	0:1
500 (530-540)	Corindón		Pirofilita + ?		Pirofilita	
400 (300)			Pirofilita + Boehmita + Caolinita ?	Pirofilita	+ SiO_2 (Amorfos)	
350 (168)	Boehmita	Caolinita +				SiO_2 (Amorfos)
300 (87)		Boehmita			Caolinita + SiO_2 (Amorfos)	
250 (41)			Caolinita	Caolinita		

En el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ se observa que con una relación $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 1:2 se forman caolinita y boehmita hasta 400°C , además de una fase no identificable a 500°C . Si la razón molecular es 1:2, se forma sólo caolinita hasta 350°C y entre esa temperatura y 400°C , se sintetizan caolinita, pirofilita y boehmita. Hasta 500°C se identifica únicamente pirofilita. Con razones moleculares $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 1:4, hasta 350°C sólo se desarrolla caolinita; entre 350°C y 400°C se identifica sólo pirofilita. Si la razón $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ es inferior a 1:4, se obtienen los mismos productos que con la razón 1:4, además de una fase de sílice amorfa en todo el ámbito de temperaturas. Si el sistema incluye sólo sílice, no se desarrolla ninguna fase de sílice cristalina, sino amorfa. Respecto a las velocidades de reacción, Noll indica que a 300°C , la caolinita se desarrolla en una hora, mientras que a 200°C se requieren 111 horas.

En otro ensayo con un sistema $(\text{CaMg})\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, a presión constante de 87 atm y 300°C y a 300 atm a 400°C , Noll mantuvo las condiciones por tiempos de 8 a 24 horas. La adición creciente de elementos alcalinos y alcalinotérreos a una mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{SiO}_2$ aumentó la formación de esmectitas respecto a la caolinita. La esmectita se formó mejor cuando se usó una concentración de 0.2 moles de $(\text{CaMg})\text{O}$ o $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{O}$ por mol de alúmina con una razón $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ de 1:4. Aumentos ligeros de la concentración del MgO favorecen aún más la formación de esmectita. Con altas concentraciones de Na_2O se sintetiza la zeolita analcima y con cantidades moderadamente elevadas de K_2O se forma muscovita. Los compuestos formados con elevada concentración de calcio no pudieron ser identificados por Noll. Con una elevada cantidad de K_2O y relación $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ de 1:4 (1:1:4), Noll obtuvo feldespato-K a 300°C . Con la misma relación molecular alúmina:sílice, a altas concentraciones de Mg, se formó serpentina, caolinita y pirofilita.

Como puede observarse en el Cuadro 121 resulta evidente que en los sistemas ácidos a 300°C , se forma preferentemente caolinita, aunque contengan elementos alcalinos.

Las experiencias de Noll permiten afirmar que entre las diferentes redes de aluminosilicatos existen relaciones análogas a las que se presentan entre las fases cristalinas de otros compuestos. La caolinita es el mineral más estable que se forma a la temperatura y presión más bajas, para una cierta relación sílice:alúmina. Su formación se favorece por la presencia del ión H^+ , en tanto que la montmorilonita se produce sólo en presencia de cationes alcalinotérreos.

Romo y Roy⁵¹ intentaron sin éxito sintetizar minerales interestratificados. Llegaron a la conclusión de que estas fases de capas mezcladas son termodinámicamente metaestables y formadas, a través de un proceso secundario durante la meteorización. Sin embargo, la posibilidad de que estas fases pudiesen formarse directamente a partir de geles y persistiesen en forma estable bajo ciertas condiciones particu-

lares de presión, temperatura y composición, no pudo ser corroborada.

Iiyama y Roy^{3,2} sintetizaron varios minerales de capas mezcladas (heteropolitipos) con el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, señalando que fases de capas mezcladas al azar se formaron a la presión de 1 kb en el rango de temperatura de 450 a 575°C. A presiones más elevadas se tendía a formar heteropolitipos regulares.

Gruner^{2,3} utilizó los feldespatos como material de partida, suplementando el contenido de óxido de aluminio, dado que los feldespatos son más pobres en aluminio que los minerales de arcilla. En experimentos con microclina y albita, en presencia de hidróxido de aluminio, sílice y cloruro de potasio en condiciones ácidas y a alta temperatura y presión, Gruner sintetizó caolinita, pirofilita, muscovita y boehmita. Estas especies se obtuvieron como función de la relación $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ y el contenido de potasio del sistema. Gruner obtuvo caolinita a temperaturas inferiores a 350°C, con una razón sílice/alúmina alrededor de 1. Entre 350 y 500°C formó pirofilita y con la presencia de potasio provocó la formación de muscovita.

Rodrique et al^{5,0} estudiaron la evolución hidrotermal de sílico-alúminas amorfas con variadas razones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ y bajo diferentes condiciones de pH, tratando de favorecer una alta solubilidad de la sílice o la alúmina. El envejecimiento fue hidrotermal, en solución de ácido clorhídrico (pH 0.1 ó 4.8) y agua destilada, bajo diferentes condiciones de temperatura y presión; los resultados se evaluaron por rayos X y microscopía electrónica. Los autores consideran, con base en las características estructurales de los geles de sílice-alúmina, que el estado despolimerizado del aluminio que se observa cuando el material es rico en sílice, es un factor importante en la síntesis de la caolinita. Sugieren también que los microcristales de arcilla se obtienen más bien por una distribución progresiva de hileras de cadenas de O-Si-Al-OH que por una silicificación de un soporte aluminico pobremente cristalizado. La formación de estas hileras se favorece cuando el mecanismo que conduce a la formación de caolinita implica substracción de sílice. La morfología de los productos obtenidos reveló formas predominantes de filamentos, membranas rugosas, fibras semejantes a haloisita y partículas esféricas, muy raras formas del diseño pseudohexagonal típico de la caolinita, aunque las líneas de difracción indicaban la presencia de caolinita bien cristalizada. Rodrique et al^{5,0}, observaron marcadas analogías entre estas partículas esféricas (2000 a 10 000Å) y los alofanos de suelos y sostienen que, al menos parcialmente, la caolinita se produce a expensas de estos elementos esféricos, centros activos en la génesis de la arcilla. Sobre la base de los trabajos de Tchoubar^{6,4} y Trichet^{6,5}, sugieren que el paso inicial puede ser la transformación de estas partículas similares a alofán en filamentos de caolín, evolución siguiente de los filamentos en membranas rugosas y a la transformación de estas en listones y láminas de caolinita.

CUADRO No. 121. Síntesis a temperatura elevada y presión constante de 87 atm en el sistema $(Ca, Mg)O-(K_2, Na_2)O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Influencia de la naturaleza del catión (según Noll³⁸).

Temperatura °C y catión	Razones molares $[(CaMg)O-(K_2, Na_2)O]:Al_2O_3:SiO_2 (H_2O \text{ constante})$			
	Tipo de solución	< 0.2:1:4	0.2:1:4	0.37:1:2
300 MgO	Solución alcalina	Caolinita(>) Esmectita(<)	Esmectita	—
300 CaO	Solución alcalina	Caolinita(>) Esmectita(<)	Esmectita	—
300 Na ₂ O	Solución alcalina	Caolinita(>) Esmectita(<)	Esmectita (+caolinita)	—
300 K ₂ O	Solución alcalina	Caolinita(>) Esmectita(<)	Esmectita (+caolinita)	Mica Feldespato K*+?
	Solución ácida	Caolinita	Caolinita	Caolinita
400 K ₂ O	Solución alcalina		—	Mica
	Solución ácida	—	—	Pirofilita++ Boehmita y Caolinita

(*) En condición pura a $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

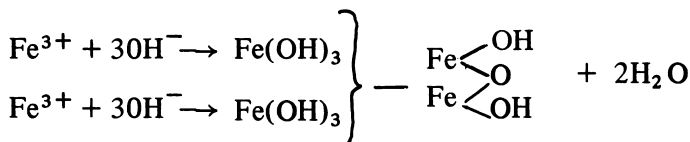
SINTESIS DE LOS HIDROXIDOS DE HIERRO Y ALUMINIO

Oxidos e hidróxidos de hierro

Según Oades⁴¹, la precipitación del hierro a partir de una solución iónica puede lograrse por elevación del pH ó por oxidación del hierro ferroso en solución, debido a que el producto de solubilidad del hidróxido férrico (10^{-38}) es mucho más bajo que la del hidróxido ferroso (10^{-14}).

Oades⁴¹ considera que la valencia del hierro en el momento de la precipitación es crítica con referencia a la estructura del cristal. Disponiendo sólo de iones férricos durante la precipitación se obtiene siempre el óxido hidratado α , con agrupamiento hexagonal de átomos de oxígeno. La disponibilidad simultánea de iones ferrosos y férricos permite la síntesis del hidróxido γ , que tiene agrupamiento cúbico.

La rápida precipitación del ión férrico mediante la adición de un álcali a una solución de iones férricos, produce un gel voluminoso de color pardo, el cual lentamente se transforma por envejecimiento a hidróxidos cristalinos. Oades sugiere el siguiente esquema de reacción:



En la Fig. 262 se presentan las relaciones entre los óxidos de hierro y algunos componentes estrechamente relacionados a ellos.

El gel resultante se engloba en la fórmula $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y se nomina como **gel pardo**. Por envejecimiento origina goetita, hematita e hidrohematita así como mezclas de dos o tres de estos componentes. Los factores que influyen la naturaleza de los productos de envejecimiento del gel férrico son la temperatura y el pH. Bajas temperaturas y pH elevados favorecen la formación de goetita, mientras que alta temperatura y pH bajo estimulan la formación de hematita. El envejecimiento de geles férricos a baja temperatura y pH neutro conduce a la formación de hidrohematita, una forma amorfa y parda precursora de la hematita. El envejecimiento es acelerado por temperaturas elevadas pero es retardado por la presencia de aniones, como los fosfatos que podrían reemplazar grupos hidroxilos.

El hierro ferroso, da mayores posibilidades de formación de óxidos de hierro férrico. Oades⁴¹ considera dos posibilidades iniciales: a. la oxidación del hierro ferroso en solución, y b. la precipitación de hidróxido por elevación del pH. (Fig. 262). Scheffer et al⁵⁶ indican que la oxidación de iones ferrosos a bajo pH conduce a la precipitación de óxidos hidratados α , y si la oxidación procede lentamente

aparecen manchas amarillas de goetita. La precipitación del hierro ferroso por elevación del pH conduce al $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Se considera que los productos de oxidación del hidróxido ferroso dependen de la velocidad de oxidación, pH y presencia de iones carbonato. La oxidación del hidróxido ferroso en ausencia de carbonatos a pH 4-5 origina una lepidocrocita pobremente cristalizada, mientras que con un rango de pH 5-8, se produce lepidocrocita bien cristalizada. La oxidación a pH sobre 8-9 conduce a mezclas de magnetita y maghemita. La oxidación rápida del hidróxido ferroso en solución hirviendo usando H_2O_2 origina la especie ferromagnética $\text{FeO}\cdot\text{OH}$.

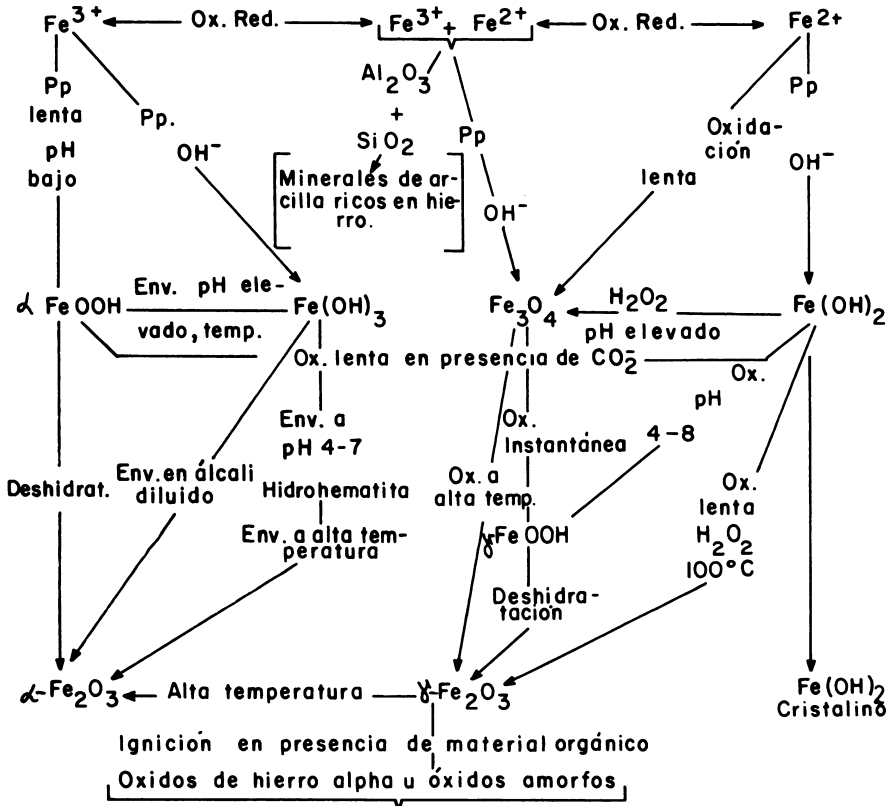


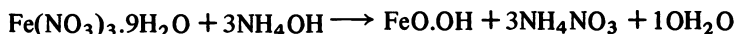
Fig. 262. Relaciones entre los óxidos de hierro y algunos componentes estrechamente relacionados con ellos (Según Oades⁴¹).

La síntesis de los óxidos de hierro en el laboratorio es conocida desde hace largo tiempo, aunque se presentan limitaciones en cuanto a la pureza de los productos y niveles óptimos de rendimiento. Los métodos de preparación resumidos a continuación se basan en las consideraciones de Oades⁴¹, Segalen⁵⁹ y la revisión de métodos, para la obtención de estos productos, efectuada por Henry²⁹.

Goetita (α FeO.OH). La formación de este mineral puede ocurrir por:

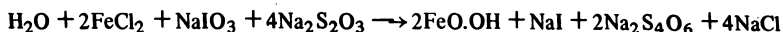
- a. precipitación lenta de iones férricos en solución a pH bajos;
- b. envejecimiento de gel de hidróxido férrico a elevada temperatura y pH, y
- c. oxidación de carbonato ferroso e hidróxido ferroso en presencia de iones carbonato.

La precipitación por amoníaco del hidróxido férrico a partir de una sal férrica conduce a un producto amorfo que por envejecimiento produce goetita; es un proceso que dura algunos meses. Henry²⁹ sugiere la precipitación del hidróxido de hierro férrico por acción del amoníaco sobre el nitrato férrico; el precipitado se trata con vapor de agua durante dos horas en presencia de KOH, lavando con NH_4Cl para facilitar la filtración. La reacción es la siguiente:



Lepidocrocita (γ -FeO.OH). Varios métodos son sugeridos para sintetizar lepidocrocita, todos partiendo de hierro ferroso. Su formación puede ocurrir por:

- a. oxidación del hidróxido ferroso a pH 4-8 en ausencia de iones carbonato;
- b. oxidación de bicarbonato ferroso;
- c. tratamiento de una sal ferrosa mediante hexametilenotetramina (urotropina) y oxidación del producto obtenido con nitrito sódico. El rendimiento de lepidocrocita es muy bajo y
- d. tratando FeCl_2 por iodato sódico en presencia de tiosulfato sódico se obtiene un rendimiento de cerca de 80% de lepidocrocita. La reacción es según Segalen⁵⁹ la siguiente:



Hematita (α - Fe_2O_3). Este mineral puede formarse por:

- a. calentamiento de cualquier óxido de hierro a elevada temperatura;

- b. envejecimiento de gel de hidróxido férrico a alta temperatura en solución alcalina muy diluida y
- c. deshidratación de la goetita a temperaturas sobre 500°C.

Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Su formación ocurre por calcinación de oxalato ferroso a 400-420°C, en presencia de vapor de agua (Henry²⁹).

Bernal et al³ describieron métodos específicos para la preparación de los diferentes tipos de maghemitas. Estos autores distinguen cuatro tipos de este mineral: una forma completamente ordenada de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, una forma de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cúbica, otra con estructura semejante a la ferrita lítica y una especie con una dimensión a de 8.35Å. Los métodos de referencia son, los siguientes:

- a. oxidación de la magnetita (forma cúbica);
- b. deshidratación de la lepidocrocita (forma con $a = 8.35\text{Å}$);
- c. oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a pH 9 y 100°C usando H_2O_2 (forma cúbica) y
- d. ignición de cualquier forma de óxido amorfo en presencia de materiales orgánicos (forma cúbica).

Magnetita (Fe_3O_4). Su formación se logra por:

- a. tratamiento de goetita con NaOH a ebullición en presencia de sales ferrosas;
- b. precipitación de una mezcla de iones férricos y ferrosos, y
- c. oxidación del hidróxido ferroso a baja temperatura usando H_2O_2 .

Hidróxidos amorfos ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Puede formarse por:

- a. precipitación de un hidróxido ferroso a partir de una sal ferrosa y hexametilenotetramina. La oxidación del producto obtenido con un nitrito origina un hidróxido férrico amorfo (Segalen⁵⁹) y
- b. por hidrólisis de compuestos férricos.

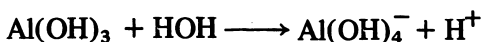
Hidróxidos de aluminio

Estudios efectuados con relación a las condiciones de formación de los óxidos e hidróxidos de aluminio en el laboratorio, discrepan en sus resultados con las observaciones efectuadas en medios naturales.

La precipitación de los hidróxidos de aluminio a partir de los iones Al^{3+} o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ depende del pH. La relación de concentración de aluminio/pH permite distinguir tres zonas (Segalen⁶⁰):

- a. una zona ácida ($\text{pH} < 4$) en la que el ión Al^{3+} se considera estable;
- b. una zona intermedia ($4 < \text{pH} < 10$) donde precipitan los hidróxidos y
- c. una zona alcalina ($\text{pH} > 10$) en la que el ión $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ es considerado como estable.

En la zona ácida hay evidencias de la existencia de complejos grandes como $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ó $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ en mezcla. El primero de los complejos se considera más probable. En la zona alcalina, se concluye con el $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ a partir del $\text{Al}(\text{OH})_3$ sólido:



Con referencia a la zona de los hidróxidos, Segalen resume los resultados de numerosos autores en los siguientes puntos:

- a. a pH bajos los productos son amorfos o mal cristalizados; su naturaleza es pseudoboehmítica. La presencia de aniones constituye un freno a la cristalización e impide que el Al adquiera coordinación VI (conserva la coordinación IV). Por envejecimiento se puede obtener bayerita o gibbsita;
- b. a pH neutro o ligeramente alcalino, los precipitados obtenidos son pseudocristalinos (pseudoboehmita). El envejecimiento de este producto puede acelerarse por ligero calentamiento, conduciendo a la boehmita, y
- c. a un pH más elevado (9-10), o por un tratamiento alcalino de los productos anteriores, se obtiene dos trihidratos diferentes de acuerdo a las condiciones de operación: bayerita $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, nordstrandita $\text{Al}(\text{OH})_3$ o gibbsita cristalizada, con coordinación seis.

Hasta hace poco tiempo se consideró que el único polimorfo como producto natural era la gibbsita y que la bayerita y la nordstrandita eran productos de síntesis; sin embargo, ambas especies fueron identificadas en la naturaleza. La nordstrandita fue detectada en Guam (Hathaway y Schlanger²⁵) y en Borneo, Sarawak (Wall et al⁶⁷) Bendor et al² comprobaron la existencia de bayerita en depósitos en Israel y Colmet-Daage y Lagache⁹ sugieren su existencia en suelos volcánicos de las Antillas.

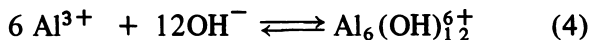
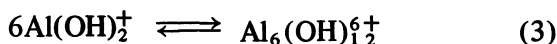
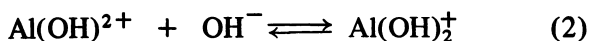
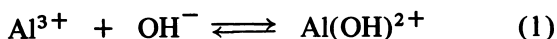
Rooksby⁵² considera que una lenta acidificación con CO_2 de una solución de aluminato sódico conduce a la precipitación de gibbsita a temperaturas alrededor de 100°C , mientras que si se mantiene la

temperatura ambiental se obtiene bayerita, la que por envejecimiento puede convertirse en gibbsita. Cree que la nordstrandita puede precipitar en condiciones de pH muy altas y largo tiempo de envejecimiento.

Estudiando el efecto de los aniones en la formación de hidróxidos de aluminio, Hsu y Bates³⁰ llegaron a la conclusión de que la inhibición es directamente proporcional a la concentración del anión y la eficiencia se incrementa en el orden cloruro < sulfato < fosfato < fluoruro. La formación de complejos parece ser un factor que interviene en los efectos observados por Hsu. En la opinión de Schoen y Roberson⁵⁷, la formación de complejos de aluminio con aniones reduce permanentemente la cantidad de aluminio disponible para la precipitación.

Barnhisel y Rich¹ señalaron que la nordstrandita se forma en soluciones ligeramente ácidas a neutras, la gibbsita en soluciones ácidas y la bayerita en soluciones alcalinas, todas ellas a la temperatura ambiente. Hsu³¹ también indicó que los ambientes ácidos y alcalinos favorecen la formación de la gibbsita y bayerita respectivamente.

Hsu y Bates³⁰ sugieren que en soluciones ácidas el aluminio reacciona con iones OH⁻, en la medida que estos iones están disponibles, de acuerdo a los siguientes pasos:



Cuando se agrega NaOH a una sal de aluminio, la reacción inicial se expresa por las ecuaciones 1 y 2. Sin embargo, ni las unidades $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ni $\text{Al}(\text{OH})_2^{\dagger}$ son estables, y en consecuencia la polimerización comienza de inmediato después que los iones OH⁻ se unen al ión Al³⁺. Consideran que la estructura más probable del polímero de hidroxialuminio resultante es un anillo compuesto de seis unidades $\text{Al}(\text{OH})_2^{\dagger}$ (ecuación 3), y la reacción se resume en la ecuación 4. Una polimerización posterior puede conducir a altos polímeros, de tipo $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+}$ o $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{30}^{9+}$. Sin embargo, como lo sugieren Schoen y Roberson⁵⁷ a medida que la carga positiva de los polímeros se incrementa, las polimerizaciones más avanzadas disminuyen debido a la repulsión eléctrica. Sólo cuando se forman suficientes hidroxilos para descargar los polímeros, pueden conglomerarse para formar $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristalino.

Schoen y Roberson⁵⁷ efectuaron estudios sobre la estructura del hidróxido de aluminio y su implicación geoquímica. Estos autores

hicieron diversos experimentos de síntesis, por mezcla de tres soluciones acuosas, a la temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. La solución 1 contenía iones de hidrógeno, perclorato, sodio y aluminio (4.53×10^{-4} molar). La solución 2 contenía iones sodio, perclorato e hidroxilo (6.53×10^{-3} molar) y la solución 3 contenía iones sodio, perclorato y aluminio (9.06×10^{-4} molar). La cantidad deseada de solución 2 (20.0 a 36.5 ml) se agregó a 25.0 ml de solución 1 agitando vigorosamente. Una cantidad de solución 3, igual en volumen a la solución 2 se agregó simultáneamente, con el objeto de mantener la concentración del aluminio a 4.53×10^{-4} molar. Se usó el ión perclorato debido a que no forma complejos con el aluminio. La concentración del perclorato fue 0.01 molar en todas las soluciones, a fin de mantener una fuerza iónica constante y relativamente baja. El control de los productos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica. Con referencia a la síntesis, las conclusiones más importantes de estas investigaciones fueron:

- a. el pH de las soluciones madres controla la estructura del precipitado de hidróxido de aluminio;
- b. se forma una estructura de gibbsita cuando el pH es < 5.8 . La estructura de la bayerita se forma cuando el pH > 5.8 ;
- c. la estructura de la nordstrandita se forma lentamente a pH mayores que 5.8. Debido a que la nordstrandita parece formarse a expensas de la bayerita, podría ser el polimorfo estable del hidróxido de aluminio en soluciones alcalinas, y
- d. aunque las estructuras de la bayerita y nordstrandita no son perfectamente conocidas, parecen diferir de la gibbsita y entre ellas sólo en la forma como se apilan las capas sucesivas de hidróxido de aluminio.

BIBLIOGRAFIA

1. BARNHISEL, R.I., y RICH, C.I. Gibbsite, bayerite and norstrandite formation as affected by anions. pH and mineral surfaces. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29:531-534. 1965.
2. BENTOR, Y.K., GROSS, S., y HELLER, L. Some unusual minerals from the "mottled zone" complex, Israel. *Amer. Mineralogist*, 48:924-930. 1963.
3. BERNAL, J.D., DESGUPTA, D.R., y MacKAY, A.L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. *Clay Min. Bull.* 4:15. 1959.
4. CAILLERE, S. y HENIN, S. Essais de synthèse des minéraux argileux. *Verre Silicates Ind.*, 13:63-64. 1948.
5. _____ y _____. Quelques remarques sur la synthèse des minéraux argileux. *Congr. Intern. Sci. Sol.* Amsterdam, 4me, 1:96-98. 1950.
6. _____, _____ y ESQUEVIN, J. Recherches sur la synthèse des minéraux argileux. *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.* 76:300-314. 1953.
7. _____, _____ y _____. Synthèse de quelques phillites nickelifères. *C.R. Acad. Sci. Fr.*, 239:1535-1537. 1954.
8. _____ y _____. Vues d'ensemble sur le problème de la synthèse des minéraux philliteux a basse temperature. *Genese et Synthèse des Argiles. Colloques Internationaux, Paris, C.N.R.S.* 31-41. 1962.
9. COLMET-DAAGE, F. y LAGACHE, P. Caractéristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles francaises. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.*, III(2):91-121. 1965.
10. CORRENS, C.W. Beobachtungen über die Bildung und Umbildung den Tonmineralen bei der Zersetzung von Basalten. *Genese et Synthèse des Argiles. Colloques Internationaux, Paris, C.N.R.S.*, 105:109-116. 1962.
11. De la IGLESIA-FERNANDEZ, y MARTIN-VIVALDI, J.L. A contribution to the synthesis of kaolinite. *International Clay Conference, Madrid. I:*227-240. 1972.
12. De KIMPE, C.R., GASTUCHE, M.C., y BRINDLEY, G.W. Ionic coordination in alumino-silicic gels in relation to clay formation. *Am. Mineralogist*, 46:1370-1381. 1961.
13. _____, _____ y _____. Low-temperature synthesis of kaolin minerals. *Am. Mineralogist*, 49:1-16. 1964.
14. _____ y FRIPIAT, J.J. Caolinite crystallization of H-exchanged zeolites. *Am. Mineralogist*, 53:216-230. 1968.
15. _____. Crystallization of kaolinite at low temperature from an aluminium-silicic gel. *Clays and Clay Miner.*, 17:37-38. 1969.
16. DENNEFELD, F., SIFFERT, B. y WEY, R. Etude de l'influence des complexants de l'aluminium et du broyage des hydroxydes d'aluminium sur la formation hydrothermale de la kaolinite. *Bull. Groupe Franc. Argiles.* t 22:179-190. 1970.

17. FRIPIAT, J.J. Surface properties of clays and gels. 7th. Intern. Congress of Soil Sci., Madison, Wisc. U.S.A. IV:502-510. 1960.
18. FRIPIAT, J.J. y GASTUCHE, M.C. Réflexions sur les problèmes de synthèse. Genese et Synthèse des Argiles. Colloques Internationaux, París, C.N.R.S. 105:207-210. 1962.
19. FRIPIAT, J.J., de KIMPE, C., y HERBILLON, A. Synthesis of analcite and clay minerals in relation to the reactivity of the starting materials. Proc. Int. Clay Conf. (Jerusalem), V(1):109-119. 1966.
20. GASTUCHE, M.C., y De KIMPE, C. Tentative de synthese des argiles du groupe du kaolin dans les conditions normales de temperature et de pression. Bull. Classe des Sciences. Acad. Roy. de Belgique, 5eme série 45:1087-1104. 1959.
21. ———, FRIPIAT, J.J., y De KIMPE, C. La genese des mineraux argileux de la famille du kaolin. I-Aspect colloidal. Genese et Synthese des Argiles. Colloques Internationaux du C.N.R.S. París: 57-65. 1962.
22. ——— y De KIMPE, C. La genese des mineraux argileux de la famille du kaolin. II- Aspect cristalin. Genese et Synthese des Argiles. Colloques Internationaux du C.N.R.S. no. 105. París: 67-74. 1962.
23. GRUNER, J.W. Hydrothermal alteration of feldspars in acid solutions between 300 and 400°C. Econ. Geol., 29:578-589. 1944.
24. HARDER, H. Kaolinite-Synthese bei niedrigen Temperaturen. Naturwissenschaften 57 (4):193. 1970.
25. HATHAWAY, J.C. y SCHLANGER, S.O. Norstrandite from Guam. Nature 196:265-266. 1962.
26. HENIN, S. y ROBICHET, O. Sur les conditions de formation des mineraux argileux par voie experimentale, a basse temperature. C.R. Acad. Sci. Fr., 236:517-519. 1953.
27. ——— y ———. Nouveaux résultats concernant la préparation de mineraux argileux au laboratoire; synthese de l'antigorite. C.R. Acad. Sci. Fr., 238:2554-2556. 1954.
28. ———. Synthesis of clay minerals et low temperature. Proc. Natl. Conf. Clays and Clay Minerals. 4th. Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Conf. Publ. 456:54-60. 1956.
29. HENRY, S. Synthese de quelques oxydes de fer en laboratoire. Compt. Rend. Congr. Intern. Chemie Liege, 1958.
30. HSU, P.O. y BATES, T.F. Formation of x-ray amorphous and crystalline "aluminium hydroxyde". Mineral Mag. 33:749-768. 1964.
31. ———. Formation of gibbsite from aging hydroxy-aluminium solutions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 30:173-176. 1966.
32. IYAMA, J.T. y ROY, R. Controlled synthesis of heteropolytypic (mixed-layer) clay minerals. Proc. 10th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals:4-22. Nueva York, Pergamon Press, 1963.
33. KITTRICK, J.A. Precipitation of kaolinite at 25°C and 1 Atm. Clays and Clay Minerals, 18:261-267. 1970.
34. LINARES, J. y HUERTAS, F. Kaolinite: synthesis at room temperature. Science, 171:896-897. 1971.
35. LOWENSTEIN, W. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. Amer. Mineralogist, 39:92-96. 1954.

36. MATSUI, T. On the relic red soils of Japan. Quaternary Soils. Proc. VII Congr. INQUA, Nevada, USA. 9:222-244. 1965.
37. NOLL, W. Mineralbildung im System Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . Neues Jarb. Min. Geol., Beil. Bd. A, 70:65-115. 1935.
38. ———. Über die bildungsbedingungen von Kaolinit, Montmorillonit, Pyrophyllit und Analcim. Min. Petr. Mitt., 48:210-247. 1936.
39. NORTON, F.H. Hydrothermal formation of clay minerals in the laboratory. Part I. Amer. Mineralogist., 24:1-17. 1939.
40. ———. Hydrothermal formation of clay minerals in the laboratory. Part II. Amer. Mineralogist, 26:1-17. 1941.
41. OADES, J.M. The nature and distribution of iron compounds in soils. Soils and Fertilizers, XXVI(2):69-79. 1963.
42. OBERLIN, A. y TCHOUBAR, C. Formation de kaolinite par altération de l'albite. Bull. Gr. Fr. Argiles, 18(13):49-51. 1965.
43. ——— y COUTY, R. Conditions of kaolinite formation during alteration of some silicates by water at 200°C. Clays and Clay Minerals, 18:347-356. 1970.
44. PEDRO, G. Altération expérimentale des roches par l'eau sous atmosphère de CO_2 . C.R. Acad. Sci. Fr., 250:2035-2038. 1960.
45. ———. An experimental study on the geochemical weathering of crystalline rocks by water. Clay Min. Bull., 4(26):266-281. 1961.
46. ———. Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Ann. agron., 15 (2,3,4):344. 1964.
47. ——— y LUBIN, J.C. Etudes sur l'évolution géochimique de gels aluminosiliciques et la formation des hydroxydes d'aluminium en conditions de libre drainage. Ann. agron., 19(3):293-347. 1968.
48. PONCELET, G. y BRINDLEY, G.W. Experimental formation of kaolinite from montmorillonite at low temperature. Amer. Mineralogist. 52:1161-1173. 1967.
49. RAYNER, J.H. An examination of the rate of formation of kaolinite from a co-precipitated silica gel. Genèse et Synthèse des Argiles. Coll. Internationaux du C.N.R.S. Paris, 105:123-126. 1962.
50. RODRIQUE, L., PONCELET, G. y HERBILLON, A. Importance of the silica subtraction process during the hydrothermal kaolinitization of amorphous silico-aluminas. Intern. Clay Conf. Madrid. I:241-253. 1972.
51. ROMO, L.A. y ROY, R. Essais de synthèse des minéraux argileux dits a "couches mixtes". Bull. Soc. Franc. Mineral., 78(7-9):433-448. 1955.
52. ROOBSKY, H.P. Oxides and hydroxides of aluminum and iron. In: X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Londres. Mineralogical Society. 354-392. 1961.
53. ROY, R. y OSBORN, E.F. Some simple aids in the hydrothermal investigations of mineral systems. Econ. Geol., 47:717. 1952.
54. ———. Aids in hydrothermal experimentation: II. Methods of making mixtures for both "dry" and "wet" phase equilibrium studies. Jour. Am. Cer. Soc., 39:145-146. 1956.
55. ———. The preparation and properties of synthetic clay minerals. Genèse et synthèse des argiles. Colloques Internationaux du C.N.R.S. Paris, 105:83-95. 1962.

56. SCHEFFER, F., WELTE, E. y LUDWIG, S. Zur Frage der Eisen Oxidhydrate in Böden. *Chemie der Erde*, 19:51-64. 1958.
57. SCHOEN, R. y ROBERSON, Ch. E. Structures of aluminum hydroxide and geochemical implications. *Amer. Mineralogist*, 55:43-77. 1970.
58. SEDLLETSKI, I.D. Genesis of minerals from soil colloids of the montmorillonite group. *Compt. Rend. Acad. Sci. U.S.R.*, 17:375-377. 1937.
59. SEGALEN, P. Le fer dans les sols. París O.R.S.T.O.M. 1964. 150 p.
60. ———. Les produits alumineux. Iere Partie. Cah. ORSTOM, sér. Pédol. III:151-174. 1965.
61. SIFFERT, B. Quelques reactions de la silice en solution: la formation des argiles. *Mem. Serv. de la Carte Geol. d'Alsace et Lorraine.*, 21:1-86. 1962.
62. ——— y WEY, R. Contribution a la connaissance de la synthese des kaolins. *Intern. Clay Science. Madrid I*:213-226. 1972.
63. STRESSE, H. y HOFFMAN, U. Synthesis of magnesium silicate gels with two dimensional regular structures. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 247:65-95. 1941.
64. TCHOUBAR, C. Formation of kaolinite a partir d'albite altérée par l'eau a 220°C. Etude en microscopie et diffraction électronique. *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist.*, 88:483-518. 1965.
65. TRICHET, J. Contribution a l'étude de l'altération expérimentale des verres volcaniques. Ph.D. Thesis, París 1969. 232 p.
66. TSUZUKI, Y. y MIZUTANI, S. Kinetics of hydrothermal alteration of sericite and its application to the study of alteration zoning. *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo. I*:513-522. Israel Univ. Press, 1969.
67. WALL, J.R.D., WOLFENDEN, E.B., BEARD, E.H. y DEANS, T. Nordstrandite in soil from west Sarawak, Borneo. *Nature*, 196:264-265. 1962.
68. WEY, R. y SIFFERT, B. Réactions de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al^{3+} et Mg^{2+} . *Genese et Synthese des Argiles. Colloques Internationaux C.N.R.S. París*, 11-19. 1962.

MÉTODOS FÍSICOS USADOS EN EL ANÁLISIS DE LAS ARCILLAS DE SUELOS

En capítulos anteriores fueron señaladas las dificultades de identificación que presentan los minerales de arcilla de suelos como consecuencia de su tamaño (inferior a 2μ) y de su imperfecta cristalización. Esto explica el por qué los métodos ópticos, de uso en mineralogía y petrografía, tienen una aplicación limitada en la identificación de los minerales de arcilla, además de existir la circunstancia limitante de que numerosas características físicas y químicas son semejantes entre los minerales de un grupo determinado.

No existe una técnica de análisis universal, cuali o cuantitativa, que permita la caracterización de estos minerales. Los métodos son complementarios y sólo la combinación de diferentes métodos posibilita una identificación segura. En los últimos años las técnicas de análisis fueron perfeccionadas y se abrieron nuevos campos (resonancia nuclear magnética, espectros de Mossbauer y otros), aunque la herramienta más poderosa sigue siendo la difracción de rayos X.

Los métodos físicos que se utilizan en el análisis de arcilla son fundamentalmente los térmicos, incluyendo análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico y termogravimetría diferencial; los métodos electrónicos, incluyendo la microscopía y difracción de electrones, la difracción de rayos X, espectrometría (fluorescencia) de rayos X, espectrometría infrarroja se emplean con frecuencia.

MÉTODOS TÉRMICOS

Los minerales de arcilla contienen hidroxilos y moléculas de agua, unidos a la red cristalina con diferente energía. La temperatura requerida para eliminar estos iones o moléculas, la pérdida de peso que experimenta la sustancia o la energía requerida, son características y se usan con propósitos diagnósticos. Estos fenómenos de deshidratación implican cambios en la estructura de los minerales de arcilla,

cambios que deben considerarse simultáneamente a la deshidratación. Sin embargo, algunas transformaciones que se producen a alta temperatura, como la formación de nuevas fases minerales no están asociados a fenómenos de deshidratación.

La dependencia de ciertas reacciones con la temperatura posibilita una caracterización cualitativa y aún cuantitativa de los minerales. Los métodos de análisis térmico pueden dividirse en dos grupos: los que miden cambios de peso debidos a la pérdida o ganancia de substancias gaseosas y aquellos que miden cambios de energía en una fase sólida. Las variaciones de peso provocadas por la pérdida de agua, en sus diferentes formas (incluyendo los grupos OH^-), anhídrido carbónico o por ganancia de oxígeno, se miden mediante el análisis termogravimétrico (ATG) o por termogravimetría diferencial (ATGD). Los cambios de energía asociados a las reacciones térmicas que experimenta una substancia en calentamiento se determinan mediante el análisis térmico diferencial (ATD).

Antes de someter la muestra a alguno de estos análisis debe tratarse de manera tal que el análisis refleje lo mejor posible la naturaleza de la arcilla. Tres condiciones son indispensables: a. la muestra debe ser homionizada con un catión determinado (Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ...), b. debe estar equilibrada a un contenido de humedad relativa determinada y c. debe corresponder a un tamaño granulométrico bien definido. Dependiendo del propósito, puede efectuarse el análisis con o sin su contenido de materia orgánica. En la misma forma pueden o no eliminarse previamente los óxidos de hierro libre.

Análisis termogravimétrico (o análisis térmico integral)

En los minerales de arcilla y en los óxidos hidratados o hidróxidos existe agua adsorbida en las superficies externas o internas y grupos OH estructurales. Estos últimos provienen principalmente de la hidroxilación que experimentan los materiales parentales durante los procesos de hidrólisis. La suma total de la pérdida de peso de una arcilla o un suelo por calentamiento, en equilibrio frente a una temperatura dada, es una medida analítica útil por cuanto los minerales tienen temperaturas de deshidratación o deshidroxilación diferentes. En una forma simple, el contenido de humedad del suelo entre 00 y 100°C - 110°C se conoce como **contenido de humedad** aunque alguna humedad se retiene aún a mayores temperaturas.

El ATG puede expresarse como $\Delta w = f(T)$, en la cual T es la temperatura y w es el peso de la muestra que puede variar en el curso de la reacción. Las variaciones de peso causadas por la temperatura pueden evaluarse con un sistema dinámico o estático.

En el **sistema dinámico** o de calentamiento continuo, la muestra se somete a un aumento constante de la temperatura, registrándose la pérdida de peso de manera automática; las pesadas se hacen en ca-

liente. Este sistema requiere el uso de una termobalanza. En el **sistema estático** o de calentamiento intermitente, la muestra se somete a una temperatura dada, hasta constancia de peso. El proceso se repite a una temperatura más elevada, y así sucesivamente hasta 800°C o 1000°C . Los intervalos de temperatura más comunes son de 100°C , pero mientras más frecuentes sean se obtiene un mejor detalle del régimen de pérdida de peso.

En los análisis térmicos es indispensable llevar la muestra previamente a equilibrio con una atmósfera de humedad relativa determinada. Para ello se utiliza una solución saturada de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la cual da una atmósfera con 56% de humedad relativa a 18°C y de alrededor de 51.5% a 300°C . Este método, sugerido por Mackenzie¹⁴⁶, requiere mantener la muestra alrededor de 96 horas al vacío para obtener el equilibrio.

Las curvas termogravimétricas se representan con figuras en las que el porcentaje de pérdida de peso es el eje de las ordenadas, y la temperatura es el eje de las abscisas.

En ausencia de materia orgánica, sales volátiles, carbonatos, sulfuros y hierro ferroso, la pérdida de peso total por calentamiento entre 110°C y 300°C se considera como **agua sorbida**, mientras que la pérdida entre 300°C y 950°C se adscribe a **agua hidroxílica**. El agua que se pierde bajo 110°C , se considera como parcialmente sorbida, agua libre o agua de entrecapas y canales.

Las curvas termogravimétricas se designan como **curvas de deshidratación**.

Características termogravimétricas de algunos minerales de arcilla

Caolines: se caracteriza este grupo por presentar un salto brusco alrededor de 400 a 500°C . A temperaturas superiores las pérdidas son de poca consideración (Fig. 263).

La caolinita, de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pierde muy poca agua a temperaturas inferiores a 400°C , y la que pierde es agua adsorbida ya que la curva termogravimétrica, en el tramo correspondiente a dicho intervalo de temperatura, tiene la forma de una isobara de absorción.

La haloisita, de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pierde a temperaturas inferiores a 50°C , un 12% de peso que corresponde a la pérdida de dos moléculas de agua de hidratación. A partir de esta temperatura, la curva es semejante a la de la caolinita, aunque el salto brusco, se produce a una temperatura inferior a la de ésta (Fig. 263). Si la pérdida de agua bajo 100°C es inferior a la pérdida teórica, significa que la haloisita está parcialmente deshidratada.

Esmectitas: estos minerales poseen una considerable cantidad de agua que puede tomarse o cederse reversiblemente según la temperatura y humedad relativa. La curva de deshidratación de la montmori-

lonita se caracteriza porque hasta 400°C hay cesión continua de agua; la mayor parte de esta pérdida se produce bajo 200°C, siendo el régimen mucho más moderado entre 200 y 400°C. Un salto brusco, pero muy inferior al de los caolines, se produce entre 400-600°C. Sobre 600°C, la disminución de peso es lenta (Fig. 263). Las curvas de otras esmectitas, como nontronita y beidellita, tienen un régimen de pérdidas de peso comparables a la montmorilonita.

Micas hidratadas e ilitas: pierden peso hasta 400°C en forma continua, pero en menor proporción que las esmectitas. Entre 400 y 500°C se presenta un pequeño salto, y encima de 500°C la curva adopta una forma semejante a la de la montmorilonita (Fig. 263).

La **vermiculita** muestra una fuerte pérdida de agua bajo 100°C; posteriormente la pérdida se hace continua, hasta 850°C.

Alofanos e imogolita presentan un régimen de deshidratación diferente. El alofán se caracteriza por tener una pérdida continua hasta 700-800°C que alcanza en total hasta alrededor de 30%. Bajo 400°C se producen las pérdidas más elevadas, extendiéndose luego en forma casi asintótica hacia las temperaturas más altas (Fig. 264a). La fuerte reacción endotérmica que se observa en la curva termodiferencial, corresponde a la pérdida de 17 a 18%, en base seca, de la curva termogravimétrica. La imogolita exhibe dos intervalos de pérdidas abruptos, cuando se les equilibra en una atmósfera de 50% de humedad relativa (Yoshinaga²²⁹). Según este autor, la primera pérdida de peso abrupta en el ámbito de la humedad relativa desde cero (muestra seca al vacío sobre P₂O₅) a 50%, se observa por la escala estrecha de abscisas usada. La segunda pérdida abrupta, entre 250 y 350°, se debe a la deshidroxilación de la imogolita. Es del todo probable que la primera pérdida de peso deba adscribirse a agua intersticial, dispuesta en microcanales entre las fibras de imogolita que constituyen una red plana (Fig. 264b).

Las pérdidas de peso en ATG se interpretan considerando que el agua, en los filosilicatos, se desprende continuamente bajo 400°C, y es agua retenida por adsorción, mientras que la que se pierde bruscamente a cierto intervalo de temperatura, como un salto, es agua reticular que se encuentra formando parte de la red cristalina en forma de grupos OH. Al aumentar la temperatura aumenta también el movimiento térmico de los hidroxilos los que a cierta temperatura se desprenden de la red en forma de moléculas de agua, con el desmoronamiento de la estructura del cristal. Se pudo comprobar que al aumentar la fragmentación de los cristales el salto se desplaza hacia las bajas temperaturas, hecho que es una consecuencia del incremento de la superficie específica. En tal caso los grupos OH quedan más expuestos al efecto térmico que si estuviesen resguardados en el interior de la red.

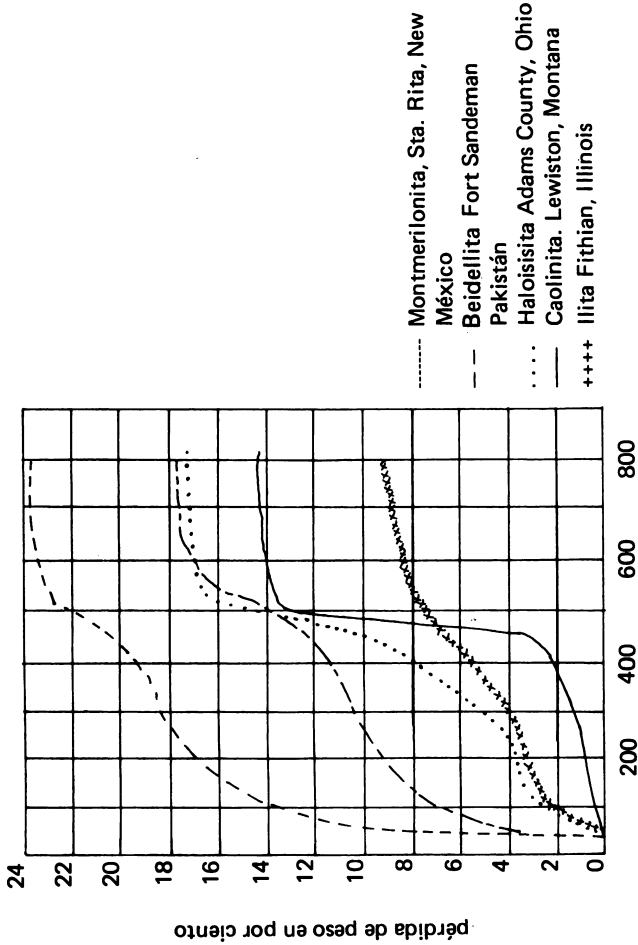


Fig. 263. Curvas de deshidratación de algunos minerales de arcilla comunes (estándares de Ward's Establishment, EUA) (según Besoain^{3,3}).

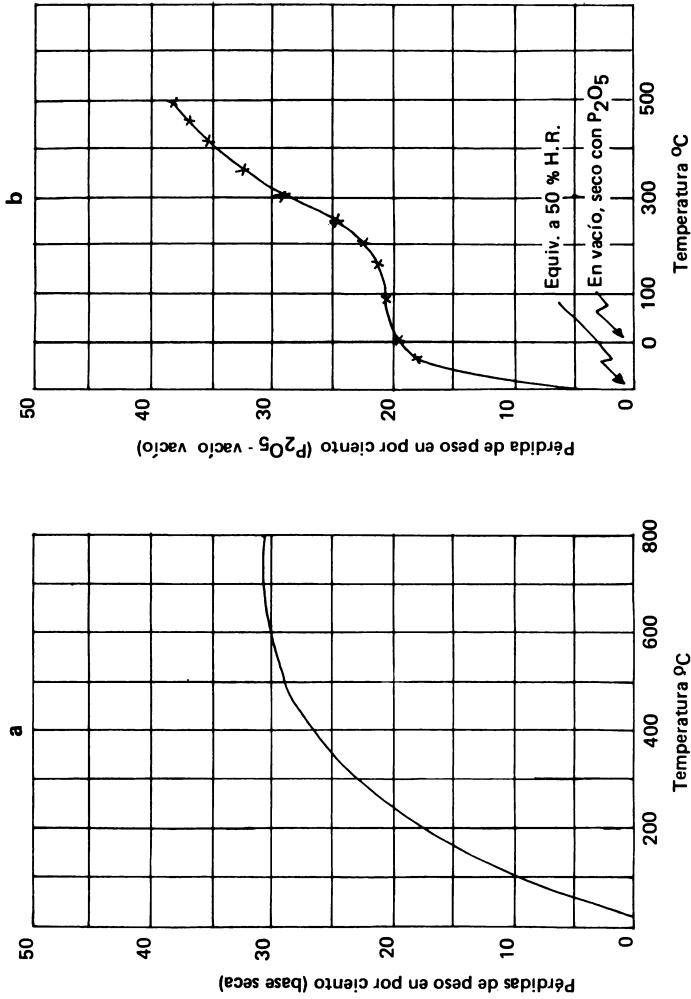


Fig. 264. Curvas de deshidratación de alofán e imogolita. a) Alofán extraído de la arcilla del horizonte A del suelo Osorno (Typic Dystrandept), Prov. Osorno, Chile; b) Imogolita extraída de depósitos de pomez de Imaichi (Según trabajos de García Vivente y Besoain⁹⁴ y Yoshinaga²²⁹, respectivamente).

Análisis termogravimétrico diferencial (ATGD)

Este método consiste en determinar la pérdida de peso diferencial a medida que una muestra se calienta. Se le conoce también como calorimetría diferencial dinámica (CDD) y permite determinar pérdidas de peso asociadas con los cambios de energía. Este método se originó a partir de los trabajos de Dekeyser, en 1953⁶⁹ aunque otros investigadores (Erdey y Paulik⁷³) desarrollaron, en forma independiente, un sistema de registro directo de la derivada de la curva termogravimétrica, basado en elementos muy simples (balanzas, magnetos y solenoides) y de gran eficiencia. Se considera que los límites de la iniciación y término de las reacciones son determinados con mayor exactitud mediante el ATGD que el ATD. Sin embargo, el ATGD es menos sensible que el ATD en la detección de las pequeñas reacciones, así como la delimitación exacta de la temperatura a la cual se producen.

Así como la teoría de la termogravimetría relaciona el peso como una función de la temperatura, $w = f(t)$, la termogravimetría diferencial relaciona la función derivada de la temperatura, $\frac{dw}{dt} = f'(t)$. Esta ecuación constituye la base de los métodos de ATGD.

El ATGD produce picos térmicos en tanto haya pérdidas o ganancias de peso (pérdidas de agua, hidroxilos, CO_2 , reacciones de oxidación con el oxígeno del aire y otros), pero las reacciones de cambio de fases o reacciones de fase sólida, que no implican ningún cambio de peso, no son registradas por este método. Esto constituye una limitación frente al ATD. Sin embargo, en los últimos años se construyeron aparatos comerciales que registran simultáneamente, en una misma muestra, los tres análisis térmicos: ATG, ATGD y ATD.

Mackenzie¹⁵¹ considera que ambos métodos ATD y ATGD son cuantitativos, pero los resultados obtenidos con el último son absolutos, mientras que los resultados obtenidos con el primero están condicionados por la seguridad de control en las condiciones experimentales. Por eso los picos obtenidos por descomposición en ATGD son más adecuados para uso cuantitativo. El ATGD no tiene tanta difusión como el ATD o el ATG, en mineralogía de suelos.

En la Fig. 265 puede verse algunas curvas de ATD y ATGD de una nontronita y de una saponita obtenidos con un instrumento que da simultáneamente ambas curvas (Derivatógrafo Metrimplex), según Veniale y van der Mare¹²¹⁰.

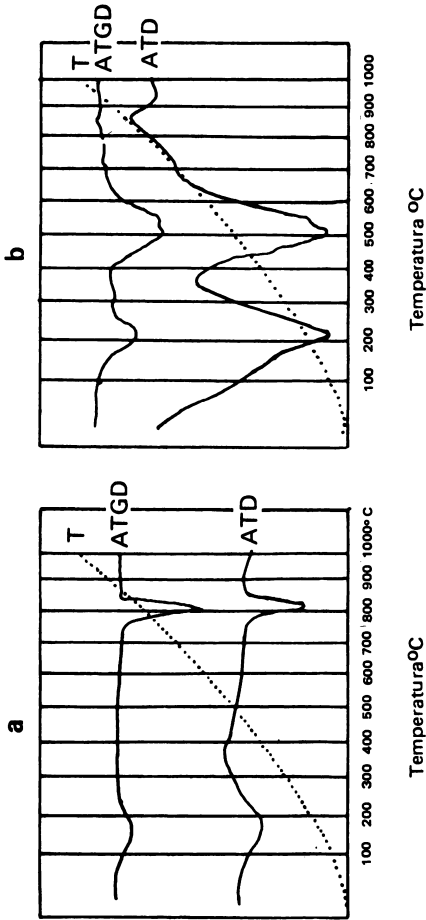


Fig. 265. Curvas de ATGD y ATD obtenidas simultáneamente con un Derivatógrafo Metrimplex. a. Saponita de Transvaal, S. Africa; b. Nontronita, de Manito Estados Unidos (Según Veniale y van der Marel²¹⁰).

Análisis térmico diferencial (ATD)

El ATD se basa en la observación y medida del calor absorbido o desprendido cuando un material experimenta cambios físicos o químicos al ser calentado o enfriado. El fundamento del ATD se conoce desde fines del siglo pasado, siendo Le Chatelier^{1 3 5} en 1887, quien en un horno de combustión de propio diseño obtuvo la primera curva termodiferencial de una arcilla. Sin embargo, en las primeras décadas de este siglo la principal aplicación que tuvo fue el estudio de los cambios de estructura que experimentaban los metales con el calentamiento.

Si en un horno se calientan dos sustancias bajo las mismas condiciones, una capaz de experimentar cambios con la temperatura y otra térmicamente inerte, en tanto se produzca alguna reacción se establecerá una diferencia de temperatura entre ellas. Tal diferencia (dT), se mide como una función de la elevación de temperatura (T) del portamuestra, a medida que la temperatura se eleva uniformemente desde 0°C a 1000°C o más. De este modo se tiene:

$$dT = f(T)$$

También es posible que la temperatura diferencial se registre como una función del tiempo (dT/dt) si el horno se calienta a una velocidad constante.

La diferencia de temperatura entre la muestra de prueba que experimenta cambios físicos o químicos, y el material inerte (o el horno), se deben esencialmente a:

- a. **reacciones endotérmicas** en los que se absorbe calor durante la reacción; en las arcillas tales reacciones se deben a la evaporación del agua por deshidratación ($\text{H}_2\text{O-sólido} \rightarrow \text{H}_2\text{O (gas)}^{\uparrow}$), o a la deshidroxilación de los grupos OH estructurales ($2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O (gas)}^{\uparrow} + \text{O}^{2-}$) ó a cambios de fases o transformaciones polimórficas; y
- b. **reacciones exotérmicas** en las que se cede calor en la reacción. Tales efectos se producen en la combustión de compuestos orgánicos, oxidación de sulfuros, desarrollo de nuevas fases cristalinas, nucleación, recristalizaciones y otros.

El ATD es un método simple, rápido y de costo relativamente bajo. Es útil como criterio diagnóstico en sustancias que no pueden ser analizadas por otros métodos como difracción de rayos X o difracción de electrones, como lo son los minerales no cristalinos del suelo. Sin embargo, limitaciones operacionales e instrumentales,

como la posición de las termocuplas, compactación de la muestra, tipo de portamuestra, velocidad de calentamiento y otros influyen la posición e intensidad de las reacciones y limitan las posibilidades de aplicación cualitativa y cuantitativa (Mackenzie y Mitchell¹⁴⁹).

Para estudios de mineralogía de arcilla de suelos, rayos X es la mejor técnica unitaria, pero su aplicación es limitada porque no permite diferenciar minerales dentro de una serie debido a que la difracción no hace discriminación respecto a los elementos que ocupan posiciones específicas en la red cristalina. Las especies amorfas, de importancia en pedología, no pueden ser estudiadas por esta técnica. El análisis elemental, por otra parte, da informaciones específicas cualitativa y cuantitativas sobre los elementos componentes pero no los relaciona estructuralmente con las series. El ATD proporciona información sobre la estabilidad estructural de acuerdo a la magnitud de la sustitución isomórfica, situándose así en una posición intermedia entre el análisis de rayos X y el análisis químico.

Técnica y aparatos de ATD

Las diferencias de temperatura entre el material inerte (o el horno) y la muestra de prueba que se produce durante el calentamiento se miden mediante un sistema termométrico capaz de registrar diferencias de temperatura. El termómetro consiste en un termoelemento o termocuplas en oposición. Un par termoelectrico consiste en una soldadura de dos metales diferentes, la cual produce espontáneamente una pequeña fuerza electromotriz, diferencia de potencial llamada de contacto. La ley de las cadenas metálicas de Volta, señala que, en tanto la temperatura del circuito sea uniforme, la suma de las diferencias de potencial es nula, pero cuando se mantiene una diferencia de temperatura entre dos partes del circuito la ley no se cumple (efecto Peltier). Si se colocan metales diferentes soldados como lo indica la Fig. 266 manteniendo entre ellos una diferencia de temperatura, la fuerza electromotriz desarrollada puede medirse mediante un milivoltímetro intercalado entre los extremos de los metales y se conoce como fuerza electromotriz termoelectrica. La corriente eléctrica que se desarrolla convenientemente amplificada, puede operar un registrador automático o un galvanómetro de espejo. El termopar desempeña el papel de un termómetro sensible capaz de medir elevadas temperaturas*.

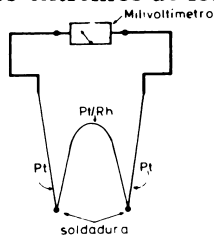


Fig. 266. Esquema de un sistema de pares termoelectricos en oposición, formado por alambres de Pt y Rh.

(*) Para estudiar aspectos teóricos del análisis térmico pueden consultarse los trabajos de MacKenzie^{146,147,148,152}.

Una muestra inerte adyacente a la muestra de prueba se calienta simultáneamente en un horno cuya velocidad de calentamiento es constante y lineal. La muestra inerte debe tener una conductividad térmica muy próxima a la muestra de prueba y en el caso de los minerales de arcilla de suelos se usa frecuentemente arcilla o alúmina calcinadas. La temperatura diferencial entre ambas muestras se registra de manera continua, la muestra de prueba experimenta una reacción de absorción de calor, su temperatura será más baja que la de la sustancia inerte, lo que indica que está ocurriendo una reacción endotérmica; si la muestra de prueba señala mayor temperatura que la muestra inerte, cede calor y ocurre una reacción exotérmica. Ambas reacciones, exotérmicas y endotérmicas, son acusadas por el instrumento que mide la fuerza electromotriz desarrollada (milivoltímetros, galvanómetros, etc.) y si un inscriptor reproduce en forma gráfica estas reacciones desplazará el trazado de la curva hacia arriba o abajo de la línea base o línea cero del registro. Usualmente los desplazamientos hacia arriba indican reacciones exotérmicas y hacia abajo endotérmicas. Un ejemplo de un termograma convencional, en este caso metahaloisita, puede verse en la Fig. 267.

Las diferencias de temperatura que se producen corresponden a cambios de calor netos, y por eso no puede excluirse que se produzcan reacciones exotérmicas y endotérmicas simultáneamente. Una ausencia de picos en un registro de ATD no indica en forma categórica ausencia de reacciones, pues la producción simultánea de reacciones endotérmica y exotérmica anula las reacciones. Martín^{1 5 6} sostiene este criterio para la región libre de factor entre 700 y 900°C en la vermiculita y entre 700 y 800°C en algunas cloritas.

Aparatos de ATD

Un aparato de ATD consiste en cuatro partes: 1) unidad de calentamiento 2) unidad de control y programación, 3) unidad de registro y 4) unidad portamuestras y porta termoelementos. Un esquema de los elementos componentes de un aparato de ATD puede verse en la Fig. 268.

Unidad de calentamiento (horno)

La unidad de calentamiento consiste en un horno eléctrico capaz de calentarse entre 0°C y 1000°C o 1200°C. Puede ser horizontal o vertical, con predominio de los últimos, aunque los horizontales tienen ciertas ventajas prácticas. Frecuentemente las resistencias eléctricas son hechas de alambre de Kanthal. Los hornos deben poder ser calentados con diversas velocidades de calentamiento (5°C, 10°C, 20°C y 50°C por minuto), lo que se obtiene variando el voltaje mediante un transformador variable. La mayoría de los hornos ope-

ra a voltajes relativamente bajos (10 a 15v) y amperajes elevados (alrededor de 75A). El horno debe estar bien cerrado para evitar corrientes que alteran el proceso de calentamiento.

Unidad de control y programación

Su función es mantener una velocidad de calentamiento constante y lineal. Generalmente la velocidad de calentamiento y la temperatura final obtenida a la cual debe desconectarse el aparato pueden ser programadas. También esta unidad incluye un dispositivo de regulación de la tensión inicial del horno.

La obtención de una velocidad de calentamiento lineal debe ser automatizada, omitiéndose cualquier control manual. La forma más simple de lograrlo es haciendo actuar un motor sincrónico sobre un transformador variable, de modo que regule los incrementos de voltaje de acuerdo a los requerimientos del horno. La información de la temperatura del horno y, en consecuencia, los incrementos de voltaje requeridos para mantener un calentamiento uniforme, son proporcionados por una termocupla externa a las muestras y próxima o en contacto con la pared del horno. Se llama par termoelectrónico de control. En los instrumentos modernos los circuitos de la unidad de programación son transistorizados.

Unidad portamuestras y termoelementos

Consisten en un bloque cerámico o metálico generalmente cilíndrico, con agujeros en los cuales se pone la muestra y las termocuplas. Los portamuestras metálicos tienen algunas ventajas ya que no son porosos y presentan mejores dimensiones pero, como las transferencias de calor son más rápidas entre el portamuestra y la muestra, las reacciones o picos tienden a ser más pequeños. Cuando se usan portamuestras cerámicos los picos obtenidos son más grandes ya que la transferencia de calor es más lenta. Las desventajas de estos últimos portamuestras radican en la obtención de una exacta posición en el horno; su naturaleza porosa puede también influir la forma del pico y la inclinación de la línea base.

Es muy frecuente el uso de portamuestras metálicos de platino, cromo níquel o níquel y aún de vidrio de cuarzo. Las dimensiones del portamuestra deben ser suficientemente grandes, por ejemplo 0.5 g de muestra y permitir la medición de reacciones débiles. La disposición de ambos portamuestras, para la substancia de prueba y la muestra inerte, debe ser simétrica.

Termopares o termocuplas muy usadas son las de platino y platino radiado (90% Pt + 10% Rh), de alta resistencia térmica y química, aunque su fuerza electromotriz es pequeña (a 20°C es de 0.113 mv y a 1100°C es de 10.741 mv); un buen sistema de amplificación puede

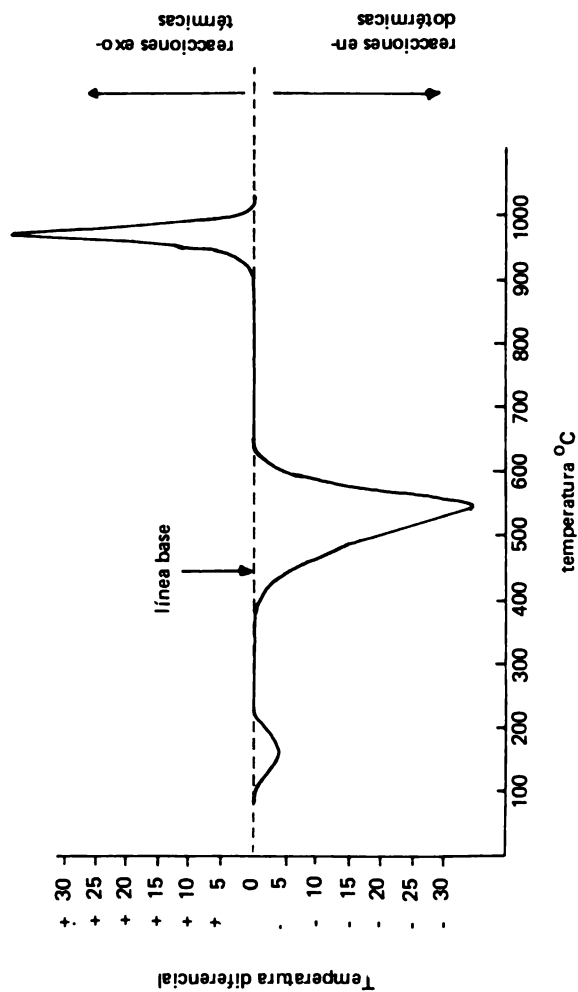


Fig. 267. Termograma diferencial de una metahalosita (Convencional). El desarrollo del diagrama es de izquierda a derecha. En algunos instrumentos es de derecha a izquierda.

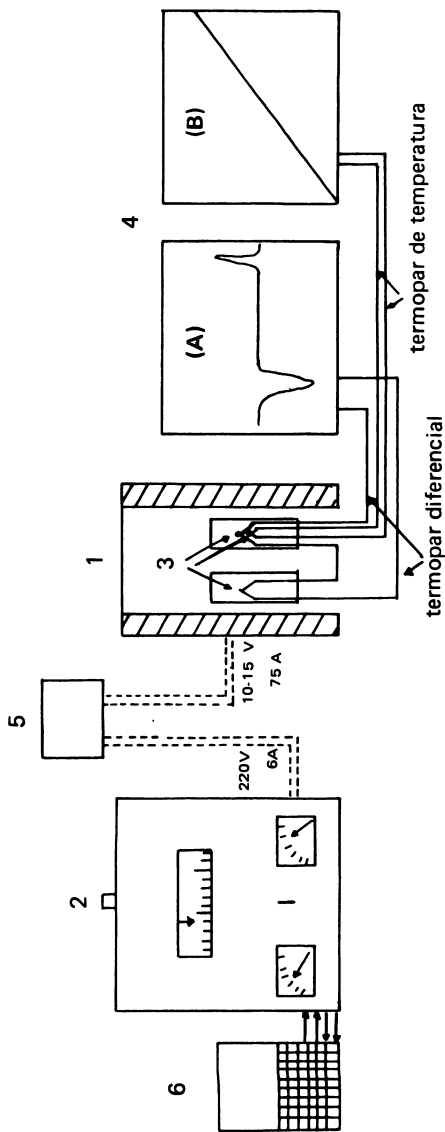


Fig. 268. Esquema de un aparato de análisis térmico diferencial.

- a. Unidad de calentamiento (horno); 2) unidad de programación y control;
- c. termocoplas para obtención de la temperatura diferencial (en oposición) y otra para el registro de la temperatura de la muestra inerte;
- d. unidad de registro. En (A) se ve el diagrama de ATD de un alofán; en (B), la curva de temperatura correspondiente. La curva diferencial y de temperatura van superpuestas en un diagrama único; 5) transformador; f. estabilizador de voltaje.

obviar este problema de menor sensibilidad. La posición de estos termoelementos se ve en la Fig. 268(3). Termocuplas hechas de otros metales, por ejemplo chromel-alumel, o níquel/cromo-níquel, aunque producen una mayor fuerza electromotriz con la temperatura, se deterioran fácilmente. Una termocupla de chromel-alumel produce a 20°C 0.80 mv y a 1100°C 45.16 mv de fuerza electromotriz.

Muy importante es la colocación simétrica de las termocuplas ya que una disposición asimétrica determina variación en la forma de los picos y desplazamientos de la línea base.

El termopar de temperatura va situado inmediatamente bajo el termopar de la muestra inerte. Su función es señalar el curso de la temperatura durante el calentamiento y sirve para saber a que temperatura se produjeron las reacciones. En caso de ruptura, los termopares deben ser fácilmente reemplazables.

Unidad de registro. Esta unidad debe permitir el registro simultáneo del voltaje diferencial y la temperatura, y debe ser lo suficientemente sensible, con una inercia muy baja, como para permitir el registro de reacciones térmicas pequeñas. Con frecuencia se emplean los sistemas de registros fotográficos o de incriptor puntual o lineal. El sistema fotográfico registra la diferencia de temperaturas y la temperatura del horno, colocando en el circuito de la termocupla un galvanómetro de reflexión, capaz de inscribir la variación de la fuerza electromotriz sobre un papel fotográfico arrollado sobre un tambor que gira a una velocidad constante. El registro lineal o puntual utiliza dispositivos electrónicos transistorizados, capaces de dar una figura luego de una adecuada amplificación de la fuerza electromotriz producida y de responder rápidamente a las variaciones térmicas.

El registro fotográfico tiene la ventaja de una mayor sensibilidad y requiere un uso limitado de piezas móviles; tiene el inconveniente de no verse la reacción que está ocurriendo y hay que revelar la película o el papel, lo que implica el uso de cámaras oscuras. Se trata de equipos de bajo costo. Los sistemas automáticos de registro a tinta o puntuales, tienen la ventaja de poder observar las reacciones, amplificarlas manualmente y variar la sensibilidad; son mucho más costosos y complicados.

Técnica del ATD. Uno de los grandes problemas que tiene este sistema de análisis de arcillas es la gran diferencia en equipos y técnicas en uso, lo cual implica diferencias y dificultades de comparación de resultados. Existe un subcomité de la CIPEA que intenta lograr una estandarización internacional del ATD (Mackenzie y Farquharson); hasta ahora no hubo mucho éxito, aunque por lo menos hay tendencia hacia la uniformidad de aparatos.

Muestra: no debe ser demasiado pequeña para evitar problemas de control de la temperatura de las reacciones y su registro. Generalmente se usa una cantidad de 200 a 500 mg, pero esto dependerá del

equipo usado, el sistema de registro y su sensibilidad. La tendencia actual es reducir el volumen utilizando todo un sistema micro.

El tamaño granulométrico de la muestra deber ser fino para que el contacto entre la muestra y la termocupla sea lo más estrecho posible. La trituración no afecta demasiado a los minerales de arcilla, ya que el tamaño de las partículas es más bajo que el tamaño dado por el tamiz. Sin embargo, las trituraciones prolongadas pueden afectar la intensidad o área del pico de deshidroxilación de las kanditas. Tratándose de cristales es muy importante que el sistema de fragmentación que se use no sea destructivo.

Material inerte: debe ser térmicamente muy similar a la muestra de prueba, con tamaño de partículas semejantes. En el laboratorio del autor se usó satisfactoriamente arcilla de suelos calcinada a 1100°C como sustancia inerte. El uso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es también adecuado.

Velocidad de calentamiento: las curvas de ATD son afectadas por la velocidad de calentamiento el que debe ser lineal, en particular cuando se trata de hacer estimaciones cuantitativas. Si la velocidad de calentamiento es baja ($< 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), las desviaciones de la línea base se hacen mínimas, pero se requiere más sensibilidad y más tiempo. Las velocidades más elevadas tienen el inconveniente de que las reacciones se aproximan mucho unas a otras, que las reacciones pequeñas son precariamente o no detectadas y que hay desviaciones serias de la línea base. La velocidad más común es $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Materia orgánica: tratándose de muestras de arcilla de suelos se puede contar con la presencia de materia orgánica. Esta tiene un efecto perjudicial ya que los amplios efectos exotérmicos que produce la combustión del carbón ($400\text{-}700^{\circ}\text{C}$) puede enmascarar efectos térmicos importantes de los minerales mismos. Tradicionalmente se recurre a eliminar con anterioridad la materia orgánica mediante el uso de H_2O_2 . Sin embargo, hay antecedentes que indican que tal tratamiento puede alterar la arcilla (Farmer y Mitchell⁷⁹); de ahí la conveniencia de usar un dispositivo que mantenga una atmósfera inerte en tanto dure el calentamiento. Frecuentemente se usa nitrógeno o argón, lo que impide que el carbón orgánico se quemé en el proceso.

Otras variables que influyen el desarrollo del ATD es el catión de saturación de la arcilla y el grado de compactación de la muestra en el portamuestra. La influencia del catión de saturación se manifiesta en la primera reacción endotérmica debida al agua sorbida, ya que un número determinado de moléculas de agua se asocia a un catión específico. Se prefiere el uso de Mg^{2+} al de Ca^{2+} ya que este último puede conducir a la formación de oxalato cálcico si la muestra se trata con H_2O_2 para la eliminación de la materia orgánica (MacKenzie¹⁴⁵). La influencia de la compactación de la muestra de prueba respecto a la muestra inerte puede originar desviaciones de la línea base por diferencias en la difusividad térmica entre ambas muestras.

Este efecto parece ser más pronunciado a bajas temperaturas (MacKenzie^{1 4 6}).

Como se señaló con respecto a la termogravimetría, también para el ATD es necesario que las muestras se encuentran equilibradas a un contenido de humedad relativa determinado.

Evaluación de los diagramas de ATD

Una comparación de los diagramas de ATD puede ser hecha sólo sobre la base de aparatos, tratamientos y pretratamientos similares. Esto es difícil, por la gran cantidad de variables que pueden influir la temperatura del pico, su altura y su forma.

MacKenzie^{1 5 6} publicó una útil colección de tarjetas perforadas (Scifax) en las cuales están codificadas informaciones tales como temperatura de los picos, intensidad, anchura y carácter de la reacción. Según la temperatura de los picos de la substancia analizada, se pueden seleccionar las tarjetas que muestran esa reacción térmica coincidente, selección que se hace sobre la base de dos picos principales. Al respecto es ilustrativo el ejemplo de la caolinita, para la cual MacKenzie ha reunido 44 informes; para el pico de deshidroxilación se cubre un ámbito entre 540°C y 660°C y para la reacción exotérmica a alta temperatura, los máximos se encuentran en el ámbito de 995 y 1060°C. Para la dolomita se dispone de 31 informes que dan una temperatura de descomposición en el ámbito de 740-820°C y, para la descomposición subsecuente de la calcita el ámbito de 830-1010°C. Todo esto indica que los datos obtenidos por otros observadores deben ser utilizados con precaución.

Tres efectos térmicos fundamentales se asocian a los minerales de arcilla: una región a baja temperatura, entre 50 a 250°C, otra a temperatura intermedia entre 400-700°C y una región de alta temperatura sobre 800°C.

La región a baja temperatura se debe a la pérdida de agua sorbida y agua de entrecapas, y se asocia a fenómenos endotérmicos; son de utilidad en la identificación los alofanos de suelo, haloisita y algunas esmectitas.

La región de temperaturas intermedias (entre 400-700°C) se debe a reacciones de deshidroxilación, asociadas a fenómenos endotérmicos o a reacciones de cristalización, como ocurre con los geles de hierro y que se asocian a fenómenos exotérmicos. El alofán no presenta reacciones de deshidroxilación.

La región de alta temperatura (mayor de > 800°C) se debe a reacciones de nucleación (caolinita) o recristalización (pico exotérmico de las cloritas a 900°C). Se trata de fenómenos exotérmicos.

Dependiendo de la energía de unión del agua sorbida, pueden producirse uno o más picos endotérmicos en la región de baja temperatura, los cuales no son muy diagnósticos. En presencia de alofán es

muy difícil distinguir entre una haloisita y una metahaloisita. La caolinita exhibe sólo una breve insinuación endotérmica y la metahaloisita una pequeña reacción. El alofán, en cambio, muestra un pico prominente a esta temperatura. Las esmectitas suelen mostrar un pico doble que depende del agua asociada al catión de saturación.

En la región de 400-700°C se producen los picos más diagnósticos, aunque estos están influidos por el grado de cristalinidad de la muestra y el tamaño de las partículas. En las Figs. 269 y 270 pueden verse diagramas de ATD de algunos minerales de arcilla de suelos y minerales estándar; en el Cuadro 122 se muestran los principales fenómenos térmicos de algunos minerales y óxidos

CUADRO No. 122. Reacciones termodiferenciales de algunos minerales y óxidos de suelos.

Especie	Endotérmicos a baja temperatura	Endotérmicos de deshidroxilación	Exotérmicos a alta temperatura	Otros endotérmicos
Caolinita	—	600 mf	980 f,a	
Metahaloisita	140 d	570 mf	980 f,a	
Haloisita	140 mf	560 mf	970 f,a	
Alofán	140-160 mf	—	900-920 var.	
Imogolita	160 mf	420 d	940 mf,a	
Montmorilonita	180 mf; 225 m,d	690 m	980 d	850 d
Illita	130 m	535 m	920 d	885 d
Vermiculita	180 mf; 270 m	—	830 var.	900 md
Clorita	100 d	600 mf	900 f,a	700 m; 860 d
Gibbsita	—	300-320 mf	—	
Goetita	—	380 mf	—	

md = muy débil; d = débil; m = medio; f = fuerte; mf = muy fuerte; a = agudo; var = variable.

Aplicación del ATD en pedología

A partir de la década de 1940 el ATD se aplicó intensamente en la identificación de minerales de arcilla de suelos. Numerosos trabajos difundieron esta técnica y sus posibilidades de aplicación pedológica (Mackenzie¹⁴³), Mackenzie et al¹⁴², Mackenzie^{144,146}; Van der Marel¹⁵³; Muñoz Taboada y Alexandre Ferrandis¹⁶²; Bramaio et al⁴⁵, Fieldes et al⁸⁶; Aomine¹¹ y Yoshinaga, Sudo²⁰⁶).

En Chile el ATD fue usado en la caracterización de arcillas, con particular éxito en la identificación de minerales de los Andosoles (García Vicente y Besoain⁹⁴; Besoain y García Vicente²⁵; Besoain²⁸).

En general todos los minerales de arcilla comunes, los óxidos y otros componentes accesorios pueden ser determinados cualitativa-

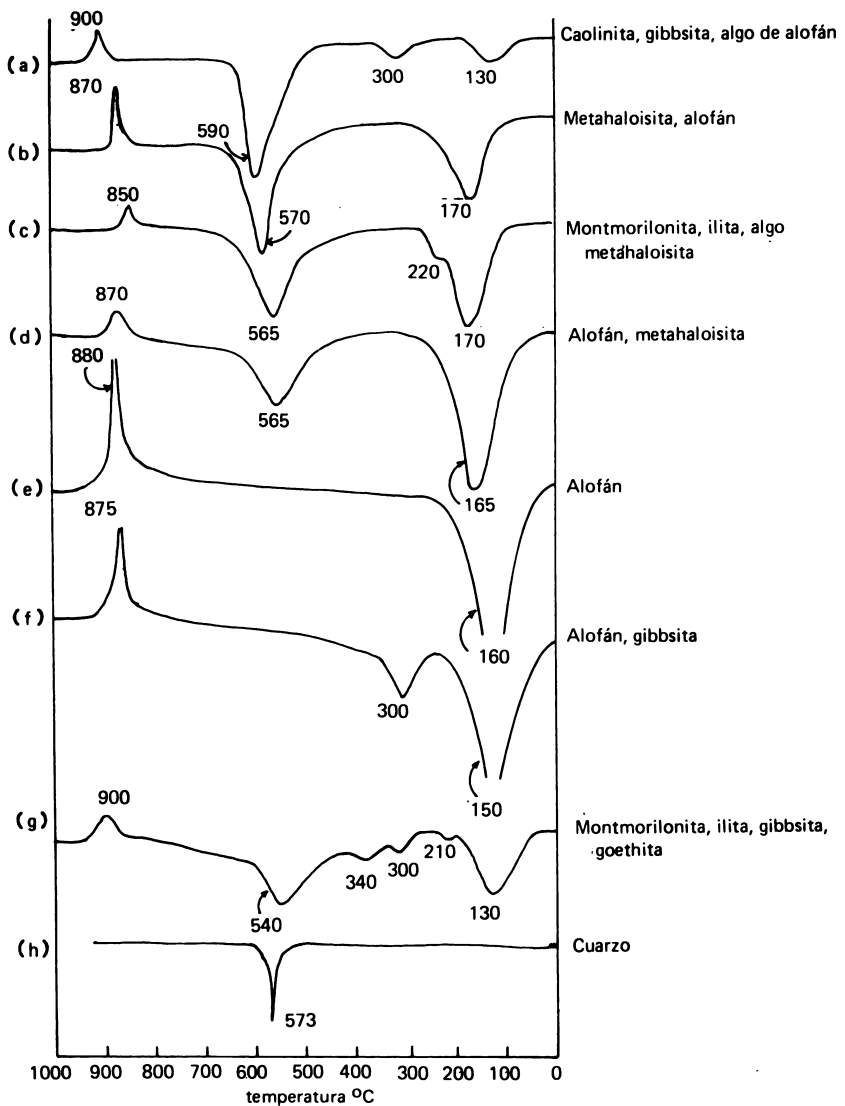


Fig. 269. Diagramas de ATD, fracción arcilla $< 3\mu$, de diversos suelos chilenos (según Besoain y González²³).

- a. Suelo Alto Colorado, Prov. Colchagua. Haploxerult. Hor. C1, 108-150 cm
- b. Suelo Puente Negro, Prov. Colchagua. Duraqualf, Hor. IICm, + 76 cm
- c. Suelo Gatera, Prov. Colchagua. Haplaquolls, Hor. C2g, 72-160 cm
- d. Suelo Polonia, Prov. Colchagua. Typic Pelloxert. Hor. C1, 90-110 cm
- e. Suelo Puyehue, Prov. Osorno. Hydric Dystrandeps, Hor. C3, + 198 cm
- f. Suelo Llanquihue, Prov. Llanquihue. Aquods, Hor. Ap, 0-11 cm
- g. Suelo Nilahue, Prov. Colchagua. Aquic Xerofluvents. IIC1, 22-28 cm
- h. Polvo de cuarzo cristalino.

mente por ATD. Sin embargo, si para minerales únicos hay variaciones, para la fracción arcilla de suelos que a menudo comprende varios minerales u óxidos la identificación es más complicada. Mackenzie^{146,147} cita el ejemplo de algunas montmorilonitas cuyo pico de deshidroxilación fue descrito con un máximo alrededor de 700°C, 550°C y entre 550 y 650°C. Para las ilitas se describen casos semejantes. Sin embargo, como lo verificó Mackenzie¹⁴⁸, pese a estas diferencias la energía asociada a estas deshidroxilaciones es la misma en todos los casos.

La forma y magnitud de los picos está influida por cubiertas amorfas, diferencias en el tamaño de los cristales, grado de cristalinidad de los cristales, sustitución isomórfica y complejos orgánicos, y de ahí que una evaluación cuantitativa segura por ATD es bastante precaria. Van der Marel¹⁵³ sostiene que el ATD cuantitativo sólo puede aplicarse a minerales de composición química definida, siempre que den diagramas agudos e intensos y se formaron bajo condiciones naturales semejantes. Este mismo autor reafirmó este punto de vista negativo sobre las posibilidades del ATD en trabajos recientes (Van der Marel¹⁵⁵).

Besoain³² aplicó con éxito la estimación cuantitativa de la gibbsita en Andosoles vía ATD, midiendo el área de la reacción endotérmica alrededor de 300°C, comparándola con la de patrones diluidos en diversos grados en muestra inerte.

En la Fig. 269 se observan algunos diagramas de ATD de arcillas de suelos chilenos, incluyendo una muestra de cuarzo para evaluar la magnitud de los picos. Los resultados obtenidos fueron corroborados por otras técnicas de análisis (IR, rayos X). En muchos casos las asociaciones más o menos complejas de minerales llevan a una deformación tan grande de los efectos individuales de los componentes que es imposible establecer un diagnóstico certero.

DIFRACCION DE RAYOS X

El conocimiento de la distribución de los átomos, iones o moléculas en los cristales, es decir su estructura, se basa principalmente en la aplicación del análisis de difracción de rayos X. Estos rayos, descubiertos por Röntgen en 1895, tienen aplicación en campos muy variados, como medicina humana, cristalografía, metalurgia y otros.

Las primeras aplicaciones de la difracción en la identificación de minerales de arcilla fueron realizados por Hadding¹⁰², en 1923, en Suecia y por Rinne¹⁷⁴ en 1924 en Alemania. Estos autores determinaron en forma independiente y poco difundible la existencia de material cristalino en la fracción fina de diferentes arcillas.

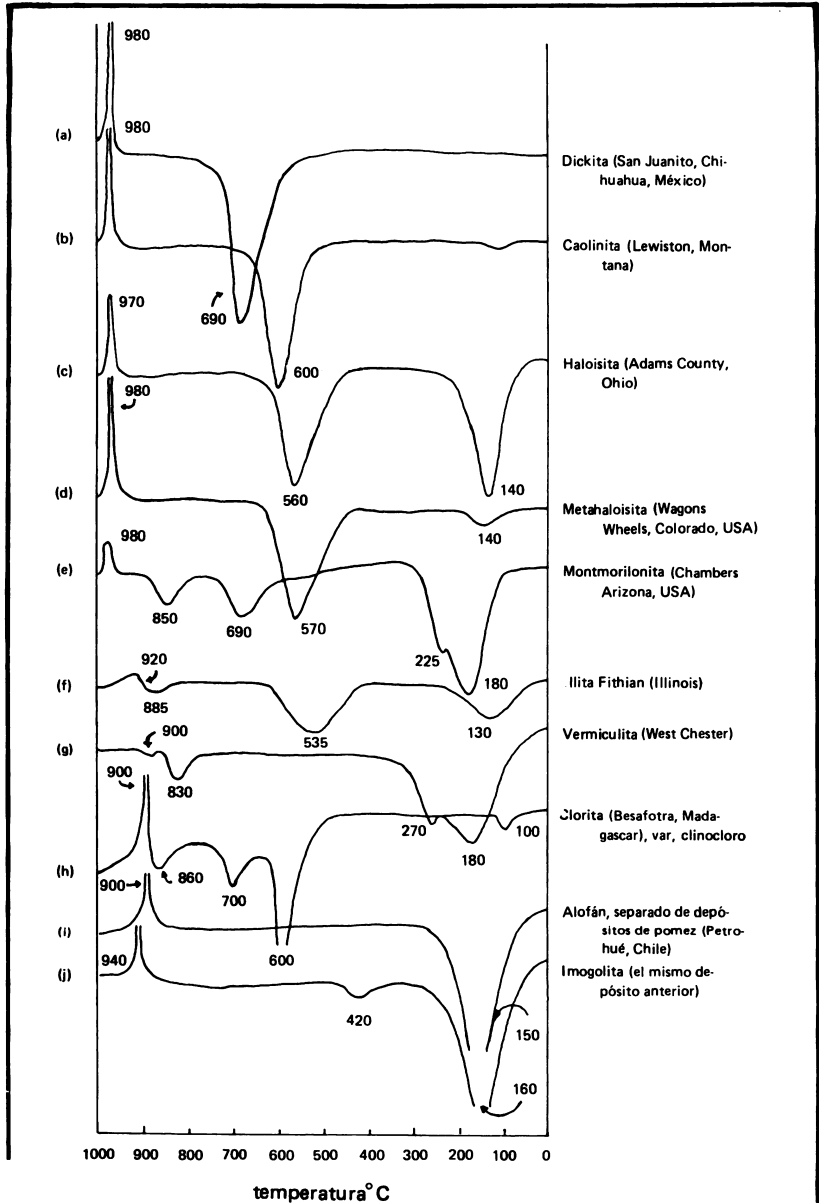


Fig. 270. Diagramas de ATD de minerales de arcilla estándar. (Con excepción del alofán e imogolita, todos son de Ward's Establishment, EUA). Las condiciones instrumentales fueron: velocidad de calentamiento, 10°C/min; termopares de Pt-Pt/Rh; sensibilidad 0.5 mV; atmósfera inerte (N). Aparato Netzsch, automático (Según Besoain y González³⁴).

Como resultado de las investigaciones de Hendricks y Fry¹⁰⁶, en 1930 y de Kelley et al¹²⁵, en 1931, en el sentido de que la arcilla de los suelos estaba formada por minerales cristalinos capaces de dar diagramas de difracción de rayos X, se promovió una vasta investigación de las arcillas de suelos por este método, cuya aplicación persiste hasta hoy día. En pedología la difracción de rayos X se adentra en los campos de la génesis, química de la meteorización, cationes de intercambio, nutrimento de las plantas y otros; más que ningún otro método, entrega información sobre las propiedades y constitución de los coloides del suelo.

La arquitectura de las estructuras cristalinas se basa en la distribución periódica de los átomos, iones o moléculas, en una red tridimensional. Se trata de distribuciones regulares, separadas por distancias constantes y características. La difracción en los cristales es una consecuencia de la disposición periódica de los átomos en los cristales. En un diagrama de difracción estos espacios constantes se traducen en una distribución característica de máximos (picos) que permiten identificar cualitativamente el cristal. Además, puesto que la intensidad de estos picos es proporcional al número de planos que difractan, es decir a la concentración de una estructura específica, el método hace posible la evaluación cuantitativa.

Propiedades y características de los rayos X

Los rayos X son parte del espectro electromagnético, situados en la región de las ondas cortas (0.01 a 100Å), comparables a la luz visible pero con una longitud de onda 5000 a 10 000 veces inferior. Como puede verse en la Fig. 271 se sitúan entre los rayos γ , que emiten los elementos radioactivos, y la radiación ultravioleta.

La radiación electromagnética se desplaza a través del espacio sin **transferencia de materia**: viaja en línea recta, sin ser afectada por campos magnéticos o eléctricos y no está electrizada. Su velocidad es similar a la de la luz (3×10^{10} cm/seg), produce efectos fotográficos y fluorescentes; atraviesa cuerpos opacos a la luz ordinaria e ioniza los gases.

Las radiaciones electromagnéticas tienen la doble propiedad de exhibir efectos de interferencia (efectos de onda) y actuar como partículas, esto es como cuantos discretos de energía que pueden ser difundidos por los electrones.

Los rayos X se miden en unidades angstrom ($1\text{Å} = 1 \times 10^{-7}$ mm = 10^{-4} μ). También se miden en unidades kX, que es equivalente a 1.00202Å. Aunque el espectro de los rayos X se extiende desde 0.01 a 100Å, la longitud de onda de mayor interés para el análisis mineralógico se extiende sólo de 0.4 a 3Å.

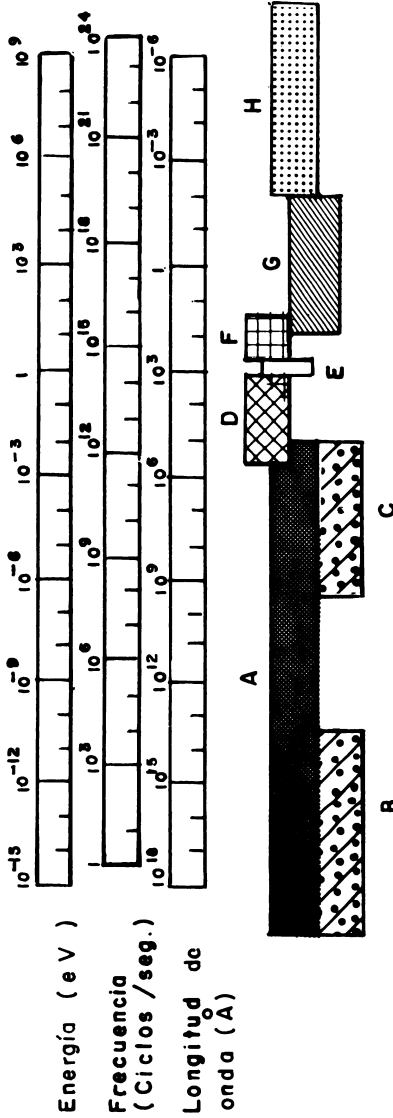


Fig. 271. El espectro electromagnético. A) ondas eléctricas, hertzianas; B) ondas largas de radio; C) ondas cortas de radio; D) radiación infrarroja; E) espectro visible; F) radiación ultravioleta; G) rayos X; H) rayos gamma. Bajo estas longitudes de onda se encuentra la radiación cósmica.

Producción de rayos X

Los rayos X se producen sea por interacción de electrones sobre la materia o por acción de fotones de rayos X sobre la materia mediante la llamada absorción fotoeléctrica. Se producen cuando los electrones, en rápido movimiento, chocan contra la materia. El fenómeno de desaceleración de los electrones es complejo y resulta de dos tipos de interacción con los átomos. El primero se produce cuando electrones de alta velocidad chocan con los átomos de una lámina metálica. Dependiendo de la energía que lleven ($E = h\nu/\lambda$) son capaces de sacar electrones desde la órbita más interna (K) con lo cual el átomo se ioniza. El lugar de este electrón es ocupado casi instantáneamente por otro de una capa más externa (L, M), cuyo lugar es ocupado a su vez por otro electrón más lejano. El átomo excitado retorna en varios pasos a su estado normal, emitiendo un fotón en cada uno de ellos que son cuantos de luz o rayos X. Los rayos producidos en esta forma tienen alta energía, son penetrantes y se denominan característicos.

El segundo implica que los electrones pueden ser desacelerados por un mecanismo diferente, y en lugar de chocar contra electrones de órbitas internas es el fuerte campo magnético del núcleo quien los frena. Se trata, también, de un proceso cuántico en el que la disminución de la energía ΔE del electrón aparece como un fotón de rayos X, de frecuencia ν . Esto se expresa por la ecuación de Einstein $E = h\nu$, en la que h es la constante de Planck y ν es la frecuencia. Siendo ν el producto de la longitud de onda λ por la velocidad de la luz (c), la energía de los rayos X de una longitud de onda de 1 Å es:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.624 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{10^{-10}} \text{ joules} = 2 \times 10^{-15} \text{ joules}$$

$$E = \frac{2 \times 10^{-15}}{1.6 \times 10^{-19}} = 12.400 \text{ eV} = \frac{12.4}{\lambda}$$

La radiación X producida por la interferencia con el campo magnético nuclear es independiente de la naturaleza de los átomos bombardeados y aparece como una banda de longitud de onda variable continua (radiación continua) cuyos límites son función de la energía máxima de los electrones bombardeantes (Klug y Alexander¹³⁰).

Los procesos señalados para la producción de rayos X mediante electrones definen el espectro de los rayos X, formado por la llamada radiación característica y la radiación continua.

Los rayos X pueden también producirse por acción de otros rayos X, mediante la llamada absorción fotoeléctrica. Un fotón de rayos X altamente energético puede desplazar un electrón desde la capa K. El

sitio de este electrón es ocupado por electrones de órbitas más externas. Este método de excitación es el que se usa en espectrografía (fluorescencia) de rayos X. La excitación por absorción de cuantos produce un espectro característico y discontinuo diferente al determinado por el choque de electrones. En la Fig. 272 se esquematiza cada uno de estos mecanismos para la producción de rayos X.

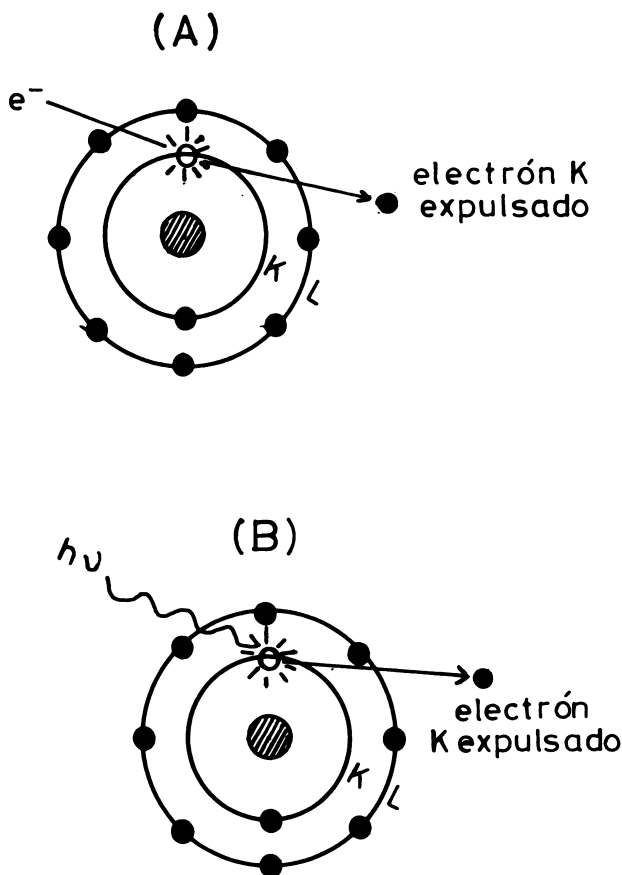


Fig. 272. Producción de rayos X por bombardeo con electrones (A) y por absorción fotoeléctrica (B).

Radiación continua y característica

La radiación emitida por un tubo de rayos X es compleja, policromática y dependiente de la naturaleza del anticátodo y la tensión de aceleración usada. Los rayos X se producen cuando cualquier partícula cargada eléctricamente, con energía cinética suficiente, son bruscamente desacelerados tal cual sucede con electrones permitidos por un filamento (cátodo) y acelerados por una diferencia de potencial de decenas de miles de voltios cuando chocan contra una lámina metálica (Cu, Cr, Mo, Fe, etc. anticátodo). La energía cinética de los electrones, bruscamente frenados, se transforma en calor y en energía radiante en forma de rayos X, los cuales radian en todas direcciones. Sólo alrededor del 1% de la energía cinética de los electrones se transforma en rayos X.

La radiación emitida por un tubo de rayos X corresponde a un espectro continuo sobre el que se superpone un espectro de líneas. La radiación continua proviene de la desaceleración de los electrones por el campo magnético del núcleo. La distribución de la intensidad del continuo, esto es, el número de fotones como función de energía correspondiente, se caracteriza por un límite (λ_{lim}) de corta longitud de onda, que corresponde a la energía máxima de los electrones, o sea a la tensión usada:

$$\lambda_{lim} = \frac{12.407}{kV} = \frac{hc}{eV} 300$$

Esta ecuación da el límite de la más corta longitud de onda obtenible según el voltaje aplicado. En la Fig. 273 puede verse el espectro de emisión de un ánodo (anticátodo) de Cu, mediante un voltaje de aceleración de 50 000 voltios.

La radiación característica proviene de la redistribución de los electrones orbitales del elemento usado como anticátodo y la localización final de los electrones transferidos determina el tipo de radiación. Si la órbita vacante es la más interna (K), los rayos X que se producen tienen una longitud de onda muy corta y se designan como líneas K. Existen dos líneas K estrechamente separadas, las líneas K_{α} y K_{β} , según el electrón que llega a la órbita K provenga de la capa L o M. La línea K_{β} tiene una longitud más corta que la K_{α} ya que se requiere una mayor cantidad de energía si un electrón salta desde la capa M a la K que desde la L a la K. Ambas líneas (K_{α} y K_{β}) constituyen un doblete (K_{α_1} , K_{α_2} ; K_{β_1} , K_{β_2}). Si la órbita vacante es la L resultará una serie de líneas L. En la Fig. 274 pueden verse algunos ejemplos de estas transiciones. Mientras más cerca del núcleo se encuentra un electrón, mayor energía se requerirá para sacarlo de su órbita.

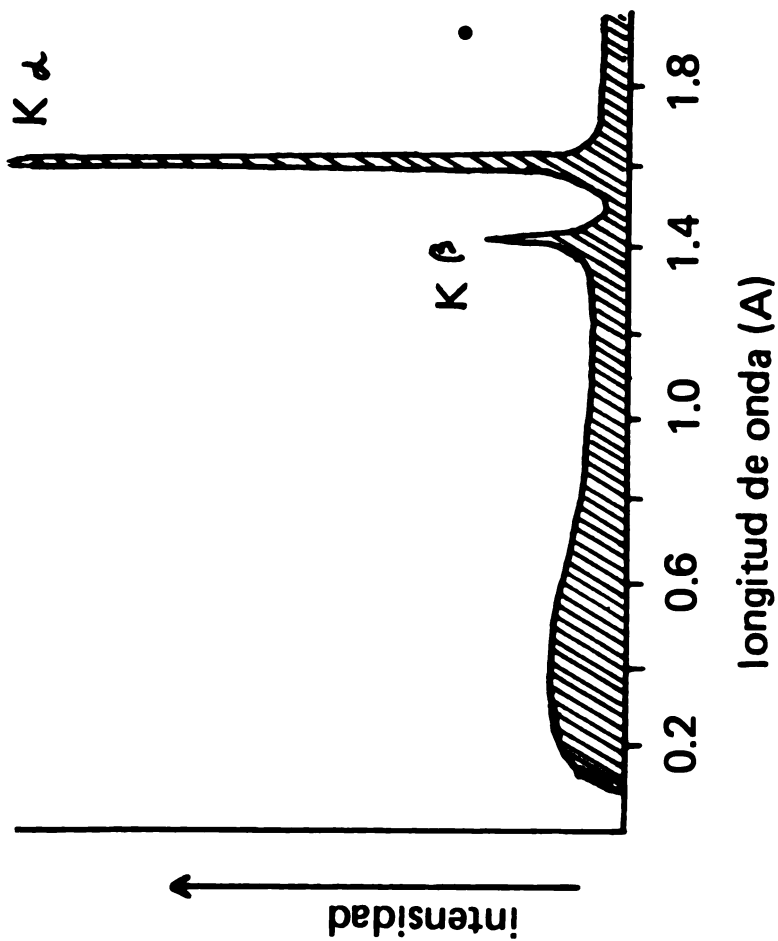


Fig. 273. Espectro de rayos X del cobre, usando una tensión de 50 000 voltios. Las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ son características y se superponen al espectro continuo (sombreado).

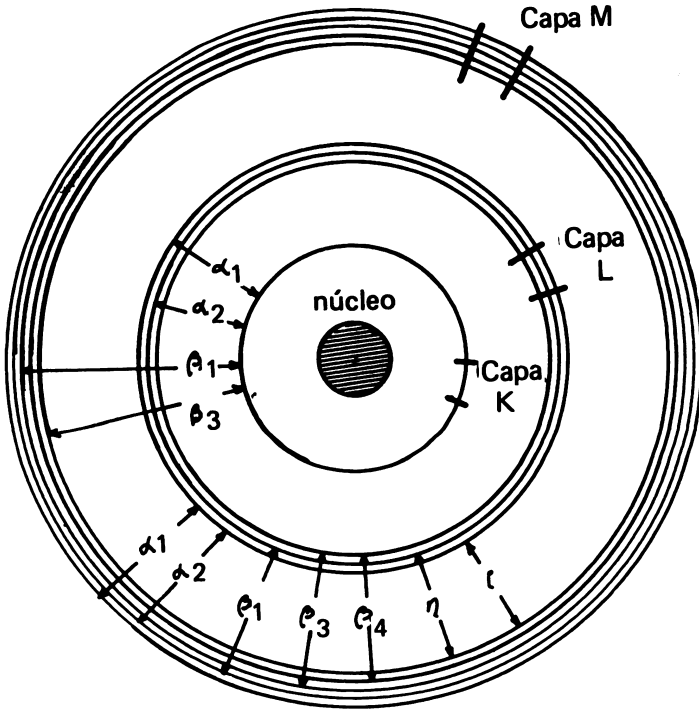


Fig. 274. Ejemplo de transiciones de electrones en un átomo. Las probabilidades de emisión se señalan por medio de flechas.

Estos máximos de gran intensidad tienen una longitud de onda determinada por la naturaleza del anticátodo y el voltaje aplicado, y se sobreponen al espectro continuo. Son muy estrechos, y de ahí que su longitud de onda sea característica del metal usado como anticátodo.

Para difracción, generalmente la línea K es más útil. De los varios componentes de la línea K sólo los tres mayores se observan en los

espectros normales: K_{α_1} , K_{α_2} y K_{β_1} . Para el molibdeno la longitud de onda asociada es:

$$K_{\alpha_1} = 0.70926 \text{ \AA}$$

$$K_{\alpha_2} = 0.73540 \text{ \AA}$$

$$K_{\beta_1} = 0.63225 \text{ \AA}$$

En las investigaciones mineralógicas es necesario disponer siempre de radiación monocromática. Sin embargo la radiación K_{α} es tan intensa, comparada con las otras, que en muchos casos se puede emplear el haz producido sin usar sistemas de filtros que eliminen las otras radiaciones.

Interacción de los rayos X con la materia

Cuando un haz de rayos X atraviesa materia de cierto espesor, una serie de procesos puede ocurrir; algunos rayos pueden persistir como fotones, sin sufrir desviación (difusión) alguna, sin perder energía y sin variar su longitud de onda; algunos rayos difundidos pierden algo de su energía e incrementan ligeramente su longitud de onda (difusión de Compton) y otros rayos pueden ser absorbidos por los átomos, como resultado de la absorción fotoeléctrica, hecho que produce emisión de rayos X característicos (fluorescentes) y fotoelectrones. La longitud de onda de estos rayos depende sólo de la naturaleza del átomo excitado. En la Fig. 275 pueden observarse los fenómenos de interacción de los rayos X con la materia.

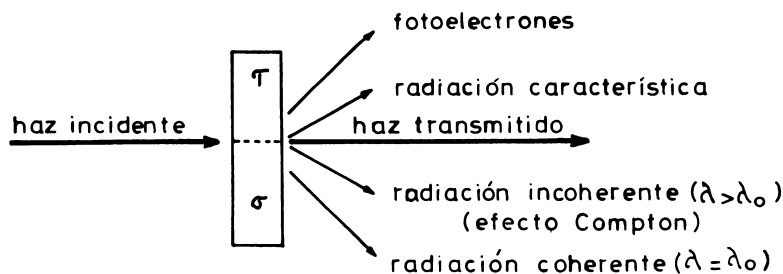


Fig. 275. Interacción de los rayos X con la materia.

La difusión y la absorción fotoeléctrica conforman el proceso de absorción total que debilita el rayo primario. Son procesos que dependen diferentemente de la longitud de onda y que es conveniente dividirlos en dos parámetros separados (Adler²):

$$\mu_m = T + \sigma$$

siendo μ_m el coeficiente de absorción de masa, T el coeficiente de absorción fotoeléctrico y σ el coeficiente de difusión de masa.

Coeficiente de absorción

Si dI/I es la fracción del haz incidente de intensidad I , que es absorbida después de atravesar un espesor de materia dx , entonces:

$$dI/I = -\mu dx$$

en la que μ es el factor de proporcionalidad. El signo negativo indica que hay una disminución de la intensidad. Puesto que μ es independiente de x , la expresión anterior puede integrarse:

$$\log I = -\mu x + \log I_0$$

En la ecuación anterior I_0 es el coeficiente de integración. Tal expresión puede hacerse $\log(I/I_0) = -\mu x$, o resolviendo los logaritmos:

$$I = I_0 \cdot \exp^{-\mu x}$$

siendo I_0 la radiación incidente, I la radiación emergente después de la absorción, x el espesor de la substancia atravesada y μ el coeficiente de absorción lineal. De acuerdo a la convención de Compton y Allison⁶ el coeficiente de absorción lineal escrito como μ representa la disminución fraccional de la intensidad por unidad de peso del medio absorbente (Adler²).

El coeficiente de absorción lineal μ es una constante que depende de la materia absorbente y longitud de onda de los rayos X, pero como I es dependiente también de la densidad resulta más útil en la práctica usar el coeficiente de absorción de masa (o coeficiente máximo de absorción), μ/ρ , siendo μ el cociente de absorción lineal y ρ la densidad de la substancia. A veces el cociente μ/ρ es conocido también como μ_m . Usando el coeficiente de absorción de masa, la intensidad se expresa como:

$$I = I_0 \cdot \exp^{-(\mu/\rho)\rho x}$$

Como lo señala Adler² usando el coeficiente de absorción de masa es posible comparar, sobre bases racionales, los coeficientes de absorción de diferentes sustancias, ya que μ/ρ es una función simple del número atómico mientras que el coeficiente de absorción lineal no lo es. El coeficiente de absorción de un compuesto, para una longitud de onda determinada, es igual a la suma de los coeficientes de absorción de masa individuales de los elementos componentes.

Mientras mayor sea la longitud de onda de una radiación X mayor será la absorción de un elemento. En la Fig. 276 puede verse cómo varía el coeficiente de absorción de masa con la longitud de onda; este coeficiente no se incrementa en forma continua sino que la curva exhibe ciertas discontinuidades. A medida que ciertas longitudes de onda se exceden, se produce una disminución abrupta de la absorción; tales cambios abruptos se llaman **discontinuidades de absorción** y se indican las letras K, L_I, L_{II}, L_{III}, etc. Se considera que en tales casos se produce la absorción fotoeléctrica en todas las órbitas electrónicas del absorbente y que los distintos niveles energéticos tienen valores de energía de absorción característicos.

El coeficiente de absorción para una longitud de onda determinada varía con el elemento. En general la absorción de una radiación monocromática aumenta con el número atómico del elemento absorbente, pero no de modo continuo. debido a las discontinuidades de absorción.

La eyección de electrones desde un elemento mediante fotones de rayos X y la ocupación de estos lugares vacantes por electrones de órbita más externas, con producción de rayos X característicos, es lo que se conoce como radiación fluorescente y los electrones eyectados se denominan fotoelectrones.

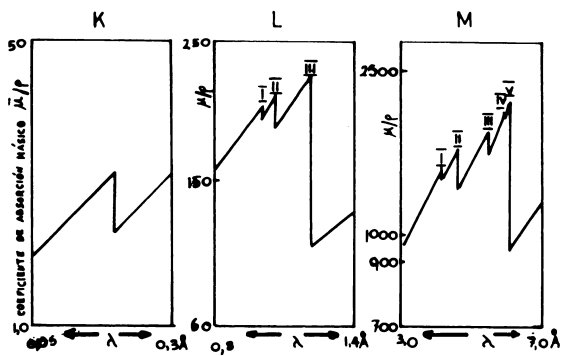


Fig. 276. Coeficiente de absorción de masa (μ/ρ) del platino. Discontinuidades de absorción K, L y M.

Difusión de los rayos X

La difusión de los rayos X se produce como consecuencia de la colisión de los fotones de rayos X con los electrones del absorbente. Los fenómenos de difusión pueden ser agrupados en dos categorías: la difusión coherente o difusión de Rayleigh, y la difusión incoherente o difusión de Compton. La primera es elástica, sin pérdidas de energía y en ella la longitud de onda no cambia. La segunda implica pérdida de energía e incremento en la longitud de onda de los fotones difundidos. La difusión total σ es igual a la suma de la difusión coherente e incoherente:

$$\sigma = Zf^2 + (1 - f^2)$$

siendo Zf^2 la difusión coherente y $(1 - f^2)$ la incoherente; Z es el número atómico del elemento y f es el llamado factor de estructura electrónica (Jenkins y de Vries¹²⁰).

Se comprende mejor la difusión coherente considerando los rayos X como ondas. Según ello, los electrones de los átomos expuestos al bombardeo con rayos X entran en vibración; los electrones vibrantes constituyen la fuente de ondas cuya frecuencia es idéntica a la de los rayos incidentes y cuya fase es dependiente de la onda incidente. Todos los electrones de la substancia comprometidos por el haz irradiante pasan a constituir centros parciales de ondas coherentes y puesto que las distancias interatómicas en los cristales tienen un rango de magnitud comparable a la longitud de onda de los rayos X, la radiación estimulada puede interferir constructivamente, produciendo fenómenos de difracción (Adler²).

La difusión incoherente o efecto Compton, se comprende mejor considerando los rayos X como corpúsculos. Un fotón de rayos X choca contra un electrón del elemento bombardeado y experimenta un cambio de dirección comunicando algo de su energía al electrón, el cual adquiere una energía diferente. Si originalmente esta energía era $h\nu$, entonces la nueva energía puede ser representada por $h\nu'$. La diferencia de energías $h\nu - h\nu'$ ha sido transferida al electrón como energía cinética.

El cambio de longitud de onda asociado a la difusión incoherente es independiente del número atómico del elemento difusor, pero dependiente del ángulo ρ con que el rayo es difundido respecto al rayo primario. El cambio de longitudes de onda está dada por la ecuación:

$$\lambda_c - \lambda_0 = \Delta\lambda = 0.0243 (1 - \cos \varphi)$$

Condiciones de difracción de rayos X

En 1912 Max von Laue concibió la hipótesis de que si un cristal está constituido por átomos espaciados regularmente, estos pueden actuar como centros de difusión de rayos X. Si estos rayos son radiaciones electromagnéticas, cuya longitud de onda corresponde aproximadamente a las distancias interatómicas del cristal, entonces es posible difractar los rayos X con ese cristal. No obstante que la hipótesis de von Laue fue comprobada experimentalmente su teoría, así como los diagramas obtenidos por su técnica (lauegramas), son de difícil evaluación matemática, siendo más sencilla la comprensión de las explicaciones que Sir W.H. Bragg y su hijo Sir W.L. Bragg dieron para estos fenómenos.

Según estos últimos autores los rayos X pueden considerarse **reflejados** por muchos planos atómicos paralelos del cristal. En la Fig. 277 se observa cómo las ondas penetran las capas exteriores del cristal, son reflejadas parcialmente por el primer plano de átomos, en parte por el segundo plano y así sucesivamente. Es la periodicidad de la distribución atómica la que posibilita la difracción.

Generalmente se usan en forma sinónimas los términos **reflexión** y **difracción** de rayos X. Esto no es así. La difracción de los rayos X por los cristales y la reflexión de la luz visible por espejos tienen en común que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, y podría creerse que los planos de los átomos están constituidos por espejos elementales capaces de reflejar los rayos X. Como lo indica Cullity⁶³ difracción y reflexión difieren en varios hechos importantes:

- a. los rayos difractados por el cristal están formados por rayos difundidos por todos los átomos del cristal que encuentra a su paso el rayo incidente. En la reflexión de la luz sólo participan los átomos superficiales;
- b. la difracción de rayos monocromáticos tiene lugar sólo en ángulos de inclinación particulares, que satisfacen la ley de Bragg. La reflexión de la luz visible ocurre a cualquier ángulo de incidencia y
- c. la reflexión de la luz visible por un espejo de buena calidad es casi 100% eficiente mientras que la intensidad del rayo difractado es muy baja.

Cuando un frente de ondas de rayos X incide sobre un cristal, cada átomo difunde los rayos en todas direcciones pero algunas de estas direcciones tienen interés especial. Considérese el rayo incidente Af y A'B, inclinados en un ángulo Θ respecto a los planos (hkl). Obsérvese

que los rayos reflejados BR y FR' forman también un ángulo Θ con los planos (hkl). Puesto que la longitud de marcha de los rayos A'BR y AFR' son iguales, se dice que estos rayos se reflejan en fase uno con el otro, es decir la onda del rayo individual que llega a RR' forma nuevamente un frente de onda común. Esta es la condición de reflexión en fase por otro plano de átomos del cristal.

Considérese el rayo incidente A'D y el rayo reflejado DR''. La longitud de marcha total A'DR'' es mayor que la de los rayos A'BR y AFR' en la cantidad $\Delta = CDE = 2CD$. Puesto que $CD = d \text{ sen } \Theta$, la diferencia de marcha será:

$$\Delta = 2 CD = 2d \text{ sen } \Theta$$

Si ADR'' al llegar a RR'R'' se encuentra en fase con los rayos A'BR y AFR' es decir, si los planos reflejan en fase, entonces la diferencia de marcha Δ debe ser igual a un número entero de longitudes de onda n , donde $n = 0, 1, 2, 3$, etc. De este modo la condición de difracción en fase por una serie de planos paralelos en un cristal está dada por la relación

$$n \lambda = 2d \text{ sen } \Theta$$

que se conoce con el nombre de ley de Bragg.

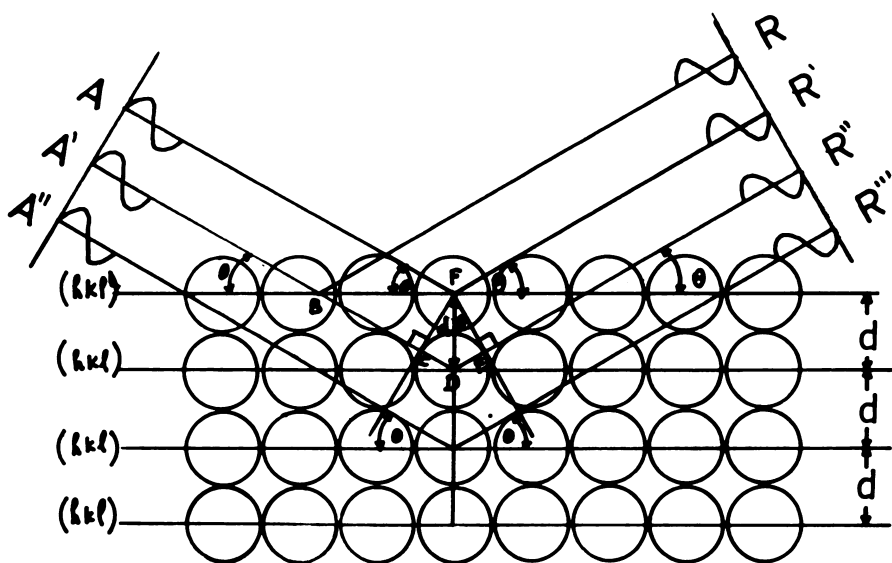


Fig. 277. Difracción de los rayos X por un cristal según la ley de Bragg.

El factor n se llama **orden de la reflexión** y corresponde al número de longitudes de onda entre rayos difundidos por planos atómicos adyacentes.

Para valores fijos de λ y d pueden haber muchos ángulos de incidencia O_1, O_2, O_3 , etc; en los cuales puede ocurrir la difracción, correspondiendo a $n = 1, 2, 3$, etc.

La ecuación de Bragg indica que la intensidad de la difracción puede reforzarse sólo a ciertos valores de Θ , correspondientes a valores específicos λ y d . Esto se debe a que las ondas reflejadas desde diversos puntos del cristal tienen un frente de ondas común sólo a esos ángulos. En consecuencia, la amplitud de todas las ondas individuales se sumará para dar una onda resultante que tenga la amplitud máxima posible (interferencia constructiva).

Se dice que n corresponde al orden de la reflexión, o al número entero de longitudes de onda entre los rayos difundidos por los planos atómicos adyacentes. Cuando n es 1, se dice que la difracción es de primer orden. A otros ángulos donde n es igual a 2, 3 o más, la difracción es nuevamente posible, dando origen al segundo, tercero u órdenes de difracción más altos. Aunque d permanece igual, el valor d/n será diferente de acuerdo al valor de n .

La ley de Bragg conduce a dos conclusiones importantes: 1) el rayo incidente, la normal al plano de reflexión y el rayo difractado son siempre coplanarios; y 2) el ángulo entre rayo difractado y el rayo transmitido es siempre 2Θ . Se conoce como el ángulo de difracción y es el que con más frecuencia se mide experimentalmente.

Puesto que no hay un par de minerales que tengan exactamente las mismas distancias interatómicas en las tres dimensiones espaciales, los ángulos bajo los cuales se produce la difracción son característicos para cada espaciado. La distancia interatómica dentro de un mineral cristalino se traduce en una distribución única de máximos de difracción que sirven para identificar el mineral.

La difracción se produce solamente si se satisface la ley de Bragg $n\lambda = 2d \sin \Theta$. En esta fórmula se conoce la longitud de onda λ , que es una característica del tubo usado, el seno del ángulo de incidencia. Puede entonces calcularse "d", de los diversos planos del cristal. Este es el llamado análisis estructural y es el análisis que se usa preferentemente en mineralogía de suelos.

También puede usarse un cristal de planos de espaciados conocidos, medir Θ y determinar la longitud de onda λ de la difracción usada. Esto es lo que se conoce como espectroscopía de rayos X.

Métodos de difracción de rayos X

La difracción se produce cuando se satisface la ley de Bragg $n\lambda = 2d \sin \Theta$. Si se irradia un cristal con un haz monocromático en alguna posición arbitraria, normalmente no se produce ningún rayo

difractado. Para satisfacer la ley de Bragg y que se produzcan fenómenos de difracción deben variarse sea la longitud de onda λ o el ángulo Θ . La manera como se hacen variar estas magnitudes posibilita los tres métodos de difracción principales:

- a. método de Laue, con λ variable y Θ fijo;
- b. método del cristal rotatorio, con λ fija y Θ en parte variable, y
- c. método del polvo cristalino, con λ fija y Θ variable.

El método de Laue, a veces conocido como goniometría, fue el primero en utilizar los métodos de difracción producida por radiación blanca, policromática. El haz de rayos X se hace incidir sobre un cristal siendo el ángulo Θ es fijo para un conjunto de planos en el cristal, y cada conjunto selecciona y difracta las longitudes de onda que satisfacen la ley de Bragg para los valores particulares de d y Θ implicados. Cada rayo difractado tiene así una longitud de onda diferente (Cullity⁶³) que se registra en una película plana. Para propósitos de identificación mineralógica en arcillas no es un método adecuado, aunque sí lo es para problemas de simetría y orientación de cristales.

El método del cristal giratorio incluye los métodos röntgenográficos en los que un cristal único gira en torno a un eje con posición fija en el espacio. El eje de giro se hace coincidir con un eje cristalográfico del cristal o sobre alguna dirección cristalográfica importante, siendo normal al haz de rayos X monocromáticos. Una película plana o cilíndrica se dispone alrededor del cristal, que rota en la dirección escogida, de modo que el eje de la película coincide con el eje de rotación del cristal. A medida que el cristal rota, un grupo de planos reticulares satisfarán la ley de Bragg, formándose un rayo reflejado que se dispone sobre conos imaginarios cuyo eje coincide con el eje de rotación. Como resultado, cuando la película se extiende se obtiene una serie de manchas distribuidas sobre líneas horizontales, las que pueden ser analizadas.

Existe una gran variedad de métodos del cristal giratorio, variando según si la película que se usa es cilíndrica o plana, si es fija o móvil, si el haz de rayos es normal o paralelo al estrato de la red recíproca, si hay translación, si el movimiento es helicoidal y otros. Esto origina métodos muy conocidos como el cristal giratorio simple, el método de Weissenberg, el método helicoidal, el de Schiebold, Sauter y otros. El método del cristal giratorio no se aplica en mineralogía de arcillas.

El método del polvo cristalino, de Debye-Scherrer-Hull, reduce el cristal a un polvo fino, constituido por infinita cantidad de cristallitos con todas las orientaciones posibles. De este modo siempre habrá un cierto número de cristales orientados de forma tal que una familia de planos reticulares caracterizados por una distancia d_1 satisfagan la ley de Bragg; otro grupo satisfará esta condición para una distancia d_2 y así sucesivamente, debiendo cumplirse siempre que $d \in \lambda/2$. glc

La característica más conspicua de la técnica del polvo cristalino incluye un estrecho haz de rayos X monocromáticos que inciden sobre la superficie de una muestra de polvo cristalino, constituido por miríadas de cristalitas orientados al azar. En tales condiciones, y como puede verse en la Fig. 278 los rayos difractados por un conjunto de planos de espaciado d_1 , generan un cono con un ángulo de semiapertura $2\Theta_1$; los planos de espaciado d_2 generan un cono de ángulo $2\Theta_2$, y así sucesivamente. Si se interpone una película plana frente al rayo AB, en el punto P se produce un diagrama de anillos concéntricos por los conos de los rayos difractados.

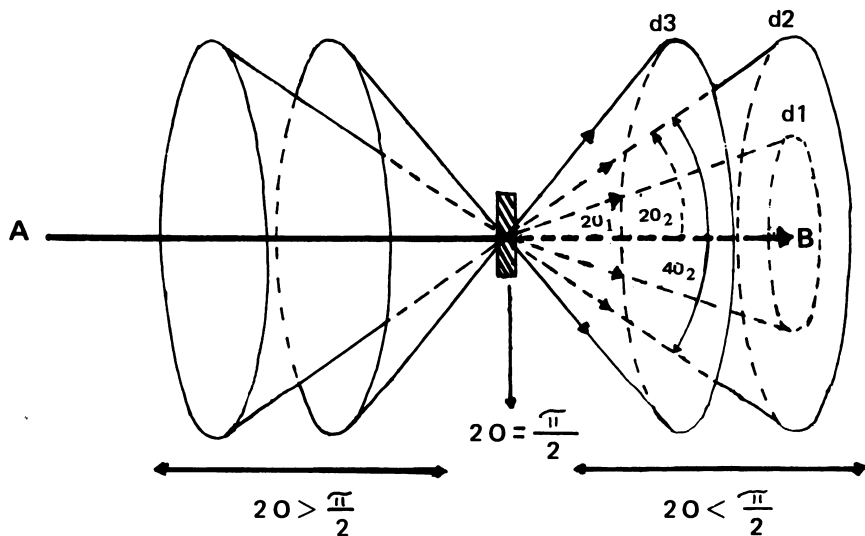


Fig. 278. Difracción de los rayos X a partir de una muestra de polvo plana. Los conos de revolución tienen por eje el rayo incidente y por ángulo de apertura 4Θ .

Los diagramas de polvo cristalino, según el método de Debye y Scherrer, pueden obtenerse mediante métodos fotográficos o espectrométricos, lo que implica diferencias de equipo. Mientras el primero utiliza un equipo sencillo (generador de rayos y una cámara donde va situada la película y la muestra a ser irradiada), el segundo requiere el uso de un goniómetro, o de un detector, para transformar los fotones difractados en pulsos eléctricos, para medir los ángulos y un sistema contador y de registro de electrónica avanzada. Estos aspectos instrumentales serán tratados cuando se describa el método difractométrico.

Cada método fotográfico espectrométrico tiene sus ventajas, desventajas, y grandes diferencias de costo siendo el fotográfico más barato que el espectrométrico.

Registro fotográfico en el método del polvo cristalino

Una muestra constituida por polvo de un cristal, en forma de pequeño cilindro, conglomerado por un adhesivo adecuado, se coloca en la cámara cilíndrica (Fig. 279). Se dispone de modo que el eje de la muestra sea paralelo al eje de la cámara con la película fotográfica situada en la parte interna de la circunferencia de la cámara. Un colimador (1), cuya función es limitar la radiación de rayos X a un fino pincel pero suficiente para cubrir la muestra, está situado en la línea del diámetro de la cámara. Un segundo colimador, llamado tubo de salida (10), permite ver, sobre una pantalla fluorescente (6), el centrado del haz de rayos. La película tiene dos perforaciones que se sitúan a través de los colimadores. Cerrada la cámara, se hace rotar lentamente la muestra alrededor de su centro, radiándola en forma simultánea a través del colimador de entrada. Ello permite que el diagrama de difracción de la muestra quede registrado en la película.

A su paso a través de la muestra, los rayos X encuentran cristalitas en todas las posiciones posibles, pero entre ellos habrá siempre un conjunto cuya orientación será tal que un grupo particular de planos (hkl) pueden satisfacer la ley de Bragg. Como se vio anteriormente, las reflexiones individuales de los planos (hkl) de los cristalitas forman un cono de apertura angular 4Θ , o sea 2Θ de apertura media. Este cono intercepta una película fotográfica produciendo dos anillos circulares simétricos. Puede verse que la disposición de la muestra/película cilíndrica es tal que permite el registro no sólo de los halos difractados en dirección delantera sino también la mayoría de los halos de retro reflexión (para los cuales $2\Theta > 90^\circ$). Las características geométricas del método del polvo cristalino, usando la técnica de registro fotográfico en cámara cilíndrica, puede verse en la Fig. 280.

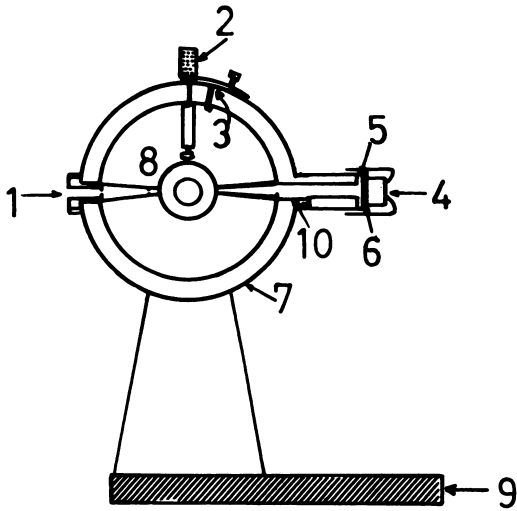


Fig. 279. Esquema de la disposición interna de una cámara cilíndrica. 1: sistema colimador; 2: tornillo de centrado; 3: ajustadores de la película; 4: vidrio de plomo; 5: papel negro; 6: pantalla fluorescente; 7: carcasa; 8: portamuestra; 9: base; 10 tubo de salida.

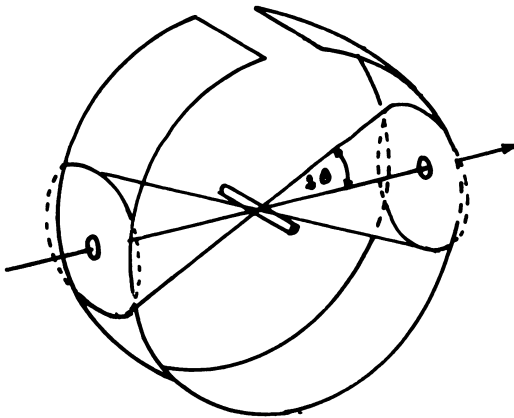


Fig. 280. Características geométricas, en el método de Debye y Scherrer, usando registro fotográfico en cámara cilíndrica.

En la Fig. 281 puede verse el dispositivo en la cámara cilíndrica, la muestra, la película y las relaciones entre el radio de la cámara (r), la distancia entre dos líneas simétricas ($2L$) y el ángulo de difracción 4Θ . La distancia $2L$ existente entre dos rayas simétricas, es proporcional a 4Θ y al radio de la cámara, estableciéndose la proporción:

$$\frac{4\Theta}{360^\circ} = \frac{2L}{2r}$$

De aquí, conocido el valor de r , puede deducirse el valor de Θ , ya que

$$\Theta = \frac{45 \times 2L}{r}$$

y con este valor puede calcularse el valor de d en la fórmula de Bragg.

Se considera que el polvo sobre el cual inciden los rayos X está constituido por una sola especie cristalina. Tal condición no es indispensable, y es esto lo que permite emplear este método en la identificación de arcillas de suelos formadas por varios constituyentes.

Según García Vicente^{9,3}, en los diagramas se obtendrán líneas netas si:

- a. los cristalitos son suficientemente pequeños. En el caso de las arcillas, cuyas partículas son generalmente inferiores a 2μ , esta condición se cumple;
- b. los cristalitos son suficientemente grandes, ya que los cristales muy pequeños dan líneas difusas. Esto ocurre cuando el tamaño es inferior a 0.01μ . La mayoría de las arcillas está formada por partículas de tamaño superior al señalado. No debe olvidarse que el límite máximo de resolución útil de los rayos X es de 100Å ;
- c. la estructura cristalina es regular, de otro modo se obtienen líneas difusas y
- d. las partículas están distribuidas al azar. Si no lo están se obtienen zonas que serán difractadas más intensamente. A veces se hace uso deliberado de este efecto, como ocurre en la técnica de los agregados orientados.

Cámaras usadas en el registro fotográfico

Una serie de variantes en el diseño de las cámaras ha sido propuesta de acuerdo al propósito que se desea. Uno de los diseños más

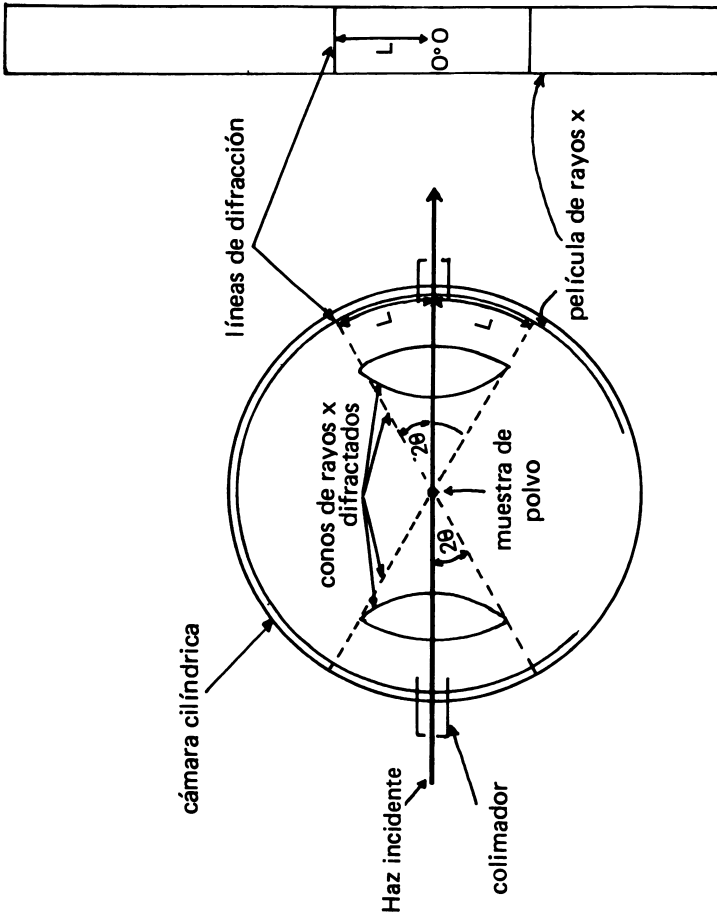


Fig. 281. Arcos circulares producidos por la interacción del cono de revolución sobre la película colocada en la cámara cilíndrica (método de Debye-Scherrer). Pueden deducirse fácilmente las relaciones entre el radio de la cámara (r), distancia entre las líneas ($2L$), ángulo de difracción (2θ) que se establecen para una línea de difracción específica.

difundido es el debido a Burger, el cual tiene, de acuerdo a Klems¹²⁹ una serie de características favorables:

- a. el eje de la muestra está fijado respecto al eje de la película;
- b. cuando la cámara y soporte son alineados respecto al haz de rayos X, la cámara puede sacarse y reemplazarse sin cambio de alineamiento;
- c. la película se pone y saca fácilmente y se mantiene firme contra la pared de la cámara cilíndrica;
- d. la cámara usa el dispositivo de películas de Straumanis, lo cual produce un registro de difracción completo sin pérdida de sectores cercanos a $\Theta = 0$ y 90° ;
- e. el paso del rayo directo está protegido de interrupciones o difusión por el aire y
- f. el diámetro de la cámara es escogido de tal manera que las distancias medidas sobre la película pueden ser convertidas directamente a grados de Θ .

El tamaño de las cámaras depende del propósito del trabajo. Una cámara de gran radio da líneas más dispersas para una longitud de onda dada, con lo que se facilita la interpretación y exactitud de los resultados por la mayor separación de las líneas. El contraste se incrementa con el radio; sin embargo, la intensidad disminuye con el cuadrado de la distancia de la muestra a la película y el tiempo de exposición también aumenta, lo cual es un defecto. Cámaras de radio pequeño dan diagramas más intensas, con tiempos de exposición más cortos, debido a que la radiación difractada es menos absorbida por el aire de la cámara. Hay cámaras con aditamento de vacío y casi todas incluyen un dispositivo para insertar filtros destinados a eliminar la radiación beta.

Difractografía de rayos X en el método del polvo cristalino

El principio del difractómetro se conoce desde la época en que Bragg, en 1913, aplicó el espectrómetro de ionización para medir las reflexiones a partir de cristales aislados. Las deficiencias de la cámara de ionización para este propósito motivaron la aplicación del detector ideado por Geiger y Müller. En 1928 LeGalley diseñó un instrumento que contenía muchas de las características fundamentales del espectrómetro de rayos X con contador Geiger y el sistema de aplicación más general fue desarrollado por Parrish, en 1947.

Para registrar los diagramas de polvo en forma automática el difractómetro usa un detector de gran sensibilidad para los rayos X en lugar de la película. El detector (de centelleo, Geiger o proporcional) recorre la superficie externa de la muestra plana buscando las direcciones de difracción del haz incidente. El aparato consta de un mecanismo registrador capaz de imprimir la posición y simultáneamente la intensidad del haz difractado. Los valores angulares, mediante el uso de tablas, que resuelven la ecuación de Bragg, se transforman en valores $d_{(hkl)}$.

La muestra plana (o curva) tiene generalmente una superficie de 200 mm². El haz de rayos divergentes, difractado por la muestra, pasa a través de una ranura estrecha y penetra al detector, el cual se hace girar a una velocidad doble a la de la muestra; de este modo, la superficie de la muestra se encuentra siempre a Θ° cuando el detector se encuentra a $2\Theta^\circ$. Otros sistemas de ranuras se utilizan para colimar el haz. Un goniómetro hace rotar el detector y la muestra a una velocidad determinada y el diagrama puede registrarse usando un sistema de conteo o dibujándolo sobre papel de registro a medida que progresa el barrido angular. El registro impreso muestra las intensidades como función de los ángulos de reflexión 2Θ . Si se utiliza el método de discriminación de amplitud de pulsos, puede rebajarse el fondo (background) del diagrama; existen otros medios que permiten rebajar el fondo, tales como el uso de monocromadores, cámaras de vacío y otros.

La precisión de un difractómetro, en cuanto a la medición de ángulos e intensidades relativas, es mayor que la que se obtiene por los métodos fotográficos. Además, no siempre es necesario explorar el espectro entero, ya que generalmente una cierta porción de él es suficiente para obtener la información requerida.

Instrumentación

La instrumentación requerida para la difracción de rayos X, usando el método del polvo cristalino, consiste en tres partes fundamentales:

- a. una fuente de radiación, consistente en el tubo de rayos X, un generador de alto voltaje y controles;
- b. el difractómetro (goniómetro y detector) y
- c. un discriminador (SAP), equipo contador y graficador.

Un esquema de este instrumental, con sus unidades más importantes, puede verse en la Fig. 282.

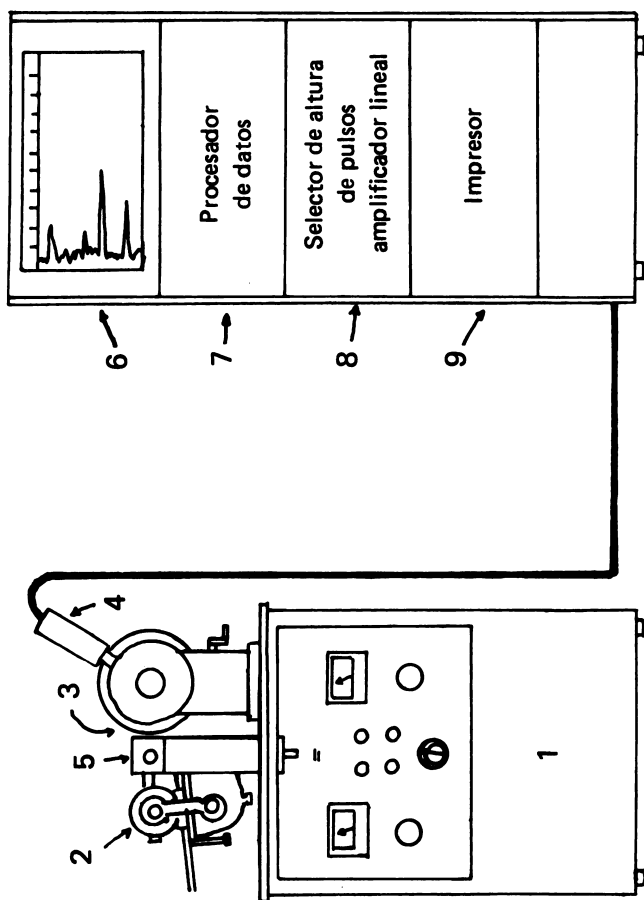


Fig. 282. Esquema de los principales componentes que constituyen un equipo de difracción de rayos X NORELCO^{1,6,5}, Philips (120-101-00). 1: generador de rayos X, con sus controles e indicadores de kV y mA; 2: cámara cilíndrica que puede ser usada simultáneamente con el difractor de espectros; 3: goniómetro; 4: detector de centelleo; 5: torre que aloja el tubo de rayos X; 6: inscriptor incluyendo marcador de grados; 7: procesador de datos, incluyendo memorias, contadores, etc; 8: Selector de altura de pulsos (SAP), amplificador lineal, constante de tiempo, etc.; 9: impresor.

El sistema de registro fotográfico utiliza también la misma fuente de radiación y generador, excepto en que una cámara cilíndrica, con su película adosada internamente, sustituye al difractor, detector y demás partes del equipo.

Generador y tubo de rayos X

El generador y el tubo de rayos debe poder producir una fuente estable de radiación. Los tubos de rayos X de uso más frecuente son de tipo Coolidge, cerrados herméticamente. Constan de un cátodo de tungsteno y un ánodo o anticátodo hecho de un metal (Cu, Fe, Co, Cr. . .) de acuerdo a la calidad de la radiación que se desea obtener. El cátodo se calienta a elevada temperatura, alrededor de 2200°C cuando los electrones se aceleran con una diferencia de potencial del orden de 30 a 60 kV. La transformación de electrones en rayos X es un proceso ineficiente, ya que más del 98% de la energía de los electrones se transforma en calor. Por esta razón el ánodo debe ser refrigerado con agua enfriada bajo 20°C . Los tubos se construyen en forma tal que el agua enfriada puede circular en torno al ánodo, en su porción posterior. A fin de facilitar un buen enfriamiento, la parte superior del tubo de rayos X se construye en forma de un bloque de cobre. Un esquema de un tubo comercial puede verse en la Fig. 283.

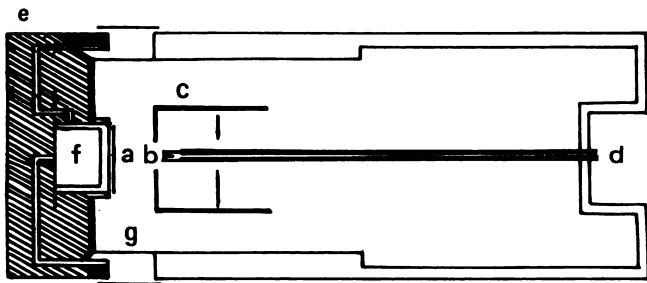


Fig. 283. Esquema de un tubo de rayos X (cátodo caliente): a) ánodo; b) filamento; c) cilindro de Wehnelt; d) alambres del filamento; e) bloque del ánodo incluyendo los canales de agua de refrigeración; f) filtro de agua.

El filamento del cátodo va colocado en un cilindro de Wehnelt a fin de lograr una focalización fina del haz de electrones. El tubo se mantiene a un vacío de 10^{-6} mm y está sellado en la fábrica. Los rayos X producidos en el ánodo salen del tubo a través de una ventana de berilio metálico con una pequeña adición (0.2%) de titanio.

La función del cilindro de Wehnelt, que es metálico y se mantiene a un alto voltaje negativo similar al del filamento, es repeler los electrones y focalizarlos en un punto preciso del anticátodo. Los rayos X producidos radian en todas las direcciones posibles. Generalmente los tubos de rayos X constan de cuatro ventanas que pueden ser usadas en forma simultánea. Es frecuente el uso de un goniómetro y cámaras cilíndricas para registro fotográfico.

Existen tubos llamados de cátodo frío, en los cuales el anticátodo y el filamento pueden ser fácilmente cambiados. Tales tubos requieren el uso permanente de una bomba rotatoria de vacío y otra de difusión, para obtener el alto vacío de operación. El uso de bombas implica una serie de inconvenientes, ya que la presión dentro del tubo es crítica.

El generador proporciona un alto voltaje (kV) y corriente de filamento (mA) al tubo de rayos X. El voltaje alterno que se utiliza puede ser 220 ó 110 voltios, se lleva a 30 ó 50 kV mediante un transformador y se rectifica para obtener corriente continua. Para este objeto se usa generalmente el generador de Greinacher, dispositivo que utiliza un sistema de válvulas rectificadoras en oposición y condensadores de gran capacidad. En forma alterna se van cargando los condensadores, cada $1/50$ de segundo. La diferencia de potencial que aparece ($2U$ voltios) alimenta el tubo de rayos X y los condensadores actúan como reguladores de la tensión.

La intensidad $I(\lambda)$ de una longitud de onda característica producida por el ánodo del tubo de rayos X está dada por la expresión:

$$I(\lambda) = KmA[kV - V_c]^n$$

en la cual K es una constante, V_c es el potencial de excitación crítico de la longitud de onda concerniente y mA, miliamperios. El exponente n tiene un valor alrededor de 1.6. Para generadores de potencial constante, se estima útil usar el valor de kV de 3 a 5 veces V_c . En el Cuadro 123 pueden verse los valores óptimos de kV para distintos anticátodos, así como los potenciales de excitación críticos.

CUADRO No. 123. Algunas características de los ánodos (anticátodos) usados en difracción de polvo (Según Jenkins y de Vries¹²⁰).

Anticátodo	No. atómico	$K_{\alpha_{1,2}}$	Potencial de excitación crítico (kV)	kV óptimo
Cu	29	1.542	8.98	30 – 45
Cr	24	2.291	5.99	20 – 30
Mo	40	0.710	20.00	60 – 80
Fe	26	1.937	7.11	20 – 35
Co	27	1.791	7.71	25 – 40

Difractómetro y sistema de detección

Los diagramas de rayos X, cuando se usa la técnica del polvo según el método de Debye y Scherrer, pueden ser efectuados con igual o mayor precisión que el método de la cámara (fotográfico) mediante el sistema difractométrico. La interpretación es más segura, rápida, y entrega más información.

Un detector de rayos X se usa en lugar de la película para recibir las reflexiones desde la muestra. Estas reflexiones son integradas, amplificadas, y permiten registrar picos sobre una carta, correspondientes a las líneas de difracción que se obtienen en la película.

El principio del difractómetro (espectrómetro) es que el movimiento del detector se efectúa a un ángulo Θ respecto a los planos que difractan y a un ángulo 2Θ respecto a los rayos incidentes. El detector y la muestra se montan en un goniómetro de precisión y los detectores pueden ser contadores de centelleo, contadores proporcionales o contadores Geiger-Müller.

El principio puede verse en la Fig. 284. Se usa una muestra plana (A) que se irradia con un haz de rayos X que emerge de una ranura a un cierto ángulo Θ . Considerando sólo los cristales de la superficie de la muestra, puede advertirse que los rayos reflejados con un cierto ángulo Θ desde todos los puntos de la muestra, convergen en una línea simple inerte a la cual se sitúa el detector. La muestra gira lentamente alrededor de su eje y el detector gira en torno al mismo eje, pero a velocidad doble. Como el detector va montado en un goniómetro provisto de un vernier, la posición puede apreciarse a centésimas de grado. La intensidad de las líneas del diagrama Debye y Scherrer, como las que se muestran en la Fig. 288 pueden leerse directamente en función del ángulo de reflexión. El sistema detector

va conectado a un registrador capaz de imprimir la posición y simultáneamente la intensidad del haz difractado en función del ángulo de difracción.

La geometría del sistema (Fig. 284) se conoce con el nombre de geometría de focalización de Bragg y Brentano y está caracterizada por un haz divergente emitido por la fuente de rayos X (F), que incide sobre una muestra plana (A). El rayo difractado pasa a través de un colimador (R) y de ahí al detector. (G) La magnitud de la divergencia está determinada por el tamaño focal efectivo y por una combinación de colimadores (de divergencia (D) y antidifusión (Sc)) cuyo objeto es reducir la divergencia vertical del haz. La divergencia lateral está determinada por dos series de colimadores verticales de lámina (ranuras de Soller) (PS_1 , PS_2) situados entre el foco y la muestra y entre la muestra y el colimador de difusión (Sc).

El uso de colimadores de divergencia de diversos tamaños (y también los de antidifusión y de recepción) varía de acuerdo al ángulo que se quiere determinar. Se requieren aperturas angulares más estrechas para ángulos 2θ más pequeños, las cuales permiten obtener medidas de mayor precisión a expensas de la intensidad.

La función del detector es transformar los fotones de rayos X difractados en pulsaciones eléctricas (pulsos de voltaje), las cuales son contadas o integradas por el equipo contador. Varias formas de indicación visual para medir la intensidad de los rayos son susceptibles de usar.

El detector Geiger fue el primero que se usó tanto en técnicas difractométricas como espectrográficas. Los rayos X que a él llegan producen una ionización del gas que lo llena (argón, kriptón) susceptible de ser medida. Tienen un uso limitado por su pequeña capacidad receptora (1000 cuentas/seg) baja eficiencia cuántica, e imposibilidad de discriminar altura de pulsos. Tienen larga vida y sensibilidad uniforme.

El contador proporcional consiste en un tubo lleno de xenón montado sobre una armazón electrónica, con un preamplificador y un cátodo. Puede obtenerse registros de cuentas superiores a 100 000 cuentas/min y tienen excelente resolución cuando operan en conjunto con un analizador de altura de pulsos. Se usa frecuentemente en difracción. Mayor eficiencia tiene el llamado detector proporcional de flujo, cuyo ámbito de trabajo va sobre longitudes de onda de 1.2\AA .

El contador de centelleo es el detector de rayos X más usado. La absorción de los rayos produce ionización en un cristal de talio-yoduro de sodio (phosphor), la cual se transforma en pulsos de voltaje mediante fotomultiplicadores. Tiene una eficiencia de detección muy elevada y adecuada a la mayoría de los usos analíticos, alta eficiencia cuántica en todo el espectro, con niveles superiores a las 100 000 cuentas/seg.

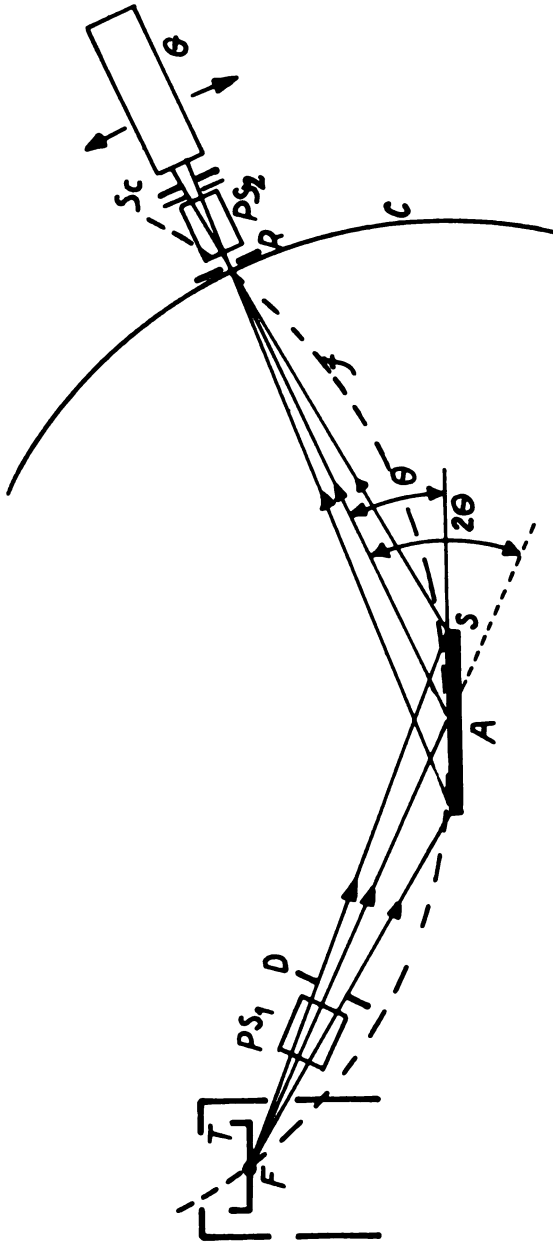


Fig. 284. Geometría del difractor de rayos X (Bragg y Brentano). T: anticátodo; F: foco lineal; PS₁: rejilla de paralelismo (Soller); D: ranura de divergencia; S: muestra; A: eje de rotación; R: ranura de recepción; PS₂: rejilla de paralelismo (Soller); Sc: rejilla de anti-difusión; entrada del detector; G: detector; f: círculo de enfoque; C: círculo de giro del detector (Según Vogel²¹², Goniómetro Philips).

Cuentas, registro y procesamiento de la información

Los instrumentos modernos disponen de un panel electrónico capaz de desempeñar una serie de funciones tanto para espectroscopía como difracción. De esta forma se puede:

- a. amplificar los pulsos provenientes del detector;
- b. discriminar contra ciertos pulsos que no caen dentro de ámbitos de amplitud preestablecidos, mediante el analizador de altura de pulsos;
- c. contar los pulsos en forma continua, en forma de cuentas fijas o en forma de tiempos fijos. Una pantalla digital (digital read-out) permite saber instantáneamente las cuentas, tiempos o relaciones cuentas/tiempo acumuladas y
- d. promediar los pulsos recibidos en el medidor de señales integradas para producir una lectura analógica continua. El registro sobre papel puede hacerse en forma lineal o logarítmica; un dispositivo permite marcar continuamente los grados de avance del papel y conocer la posición angular de los picos. Estos, que representan distancias interplanares o interatómicas, al ser registrados permanentemente, permiten ser comparados en forma cualitativa y cuantitativa.

Producción de radiación monocromática

Tanto en difracción simple (de registro fotográfico) como en difractometría, es necesario disponer de radiación lo más monocromática posible la cual se puede obtener pura a expensas de la pérdida de intensidad. Por esta razón se emplea casi siempre, la monocromatización parcial que se obtiene con el uso de filtros β , la selección de altura de pulsos y el uso de monocristales monocromadores.

Filtros usados para obtención de radiación monocromática

La radiación X contiene, junto a las fuertes líneas K_{α} líneas K_{β} más débiles, además del espectro continuo. Estos últimos componentes pueden disminuirse haciendo pasar los rayos a través de un elemento cuyo canto de absorción K se encuentra entre el doblete K_{α} y el doblete K_{β} del elemento usado como anticátodo en el tubo de rayos X. Algunos elementos absorberán fuertemente las líneas K_{β} y débilmente las líneas K_{α} . Esta absorción debilita también la línea K_{α} pero mantiene un nivel de energía adecuado para la mayoría de los propósitos de análisis.

Los filtros consisten en láminas metálicas o, si no es posible reducir el metal a una lámina, un óxido del metal. En el Cuadro 124 se presenta una lista de los filtros más comunes usados para diferentes anticátodos, así como su grosor y peso por cm^3 .

El uso de los filtros señalados en el Cuadro 124 determina que la intensidad de la línea K_β sea de alrededor de $1/600$ de la intensidad de K_α . A su vez, la línea K_α será reducida a $1/3$ o $1/2$ del valor que tiene la radiación no filtrada.

CUADRO No. 124. Filtros usados para obtener radiación monocromática (según Jenkins y de Vries^{1 2 0}).

Elemento (Anticátodo)	K_α (Å)	Filtro- β	Grosor del filtro (μm)	Densidad (gm/cm^3)	Transmisión (%) (K_α)	Transmisión (%) (K_β)
Cr	2.291	V*	11	6.0	58	3
Fe	1.937	Mn	11	7.43	59	3
Co	1.791	Fe	12	7.87	57	3
Cu	1.542	Ni	15	8.90	52	2
Mo	0.710	Zr	81	6.5	44	1

(*) Debido a que la preparación de hojas de vanadio es, en la práctica, muy difícil, es común usar V_2O_5 mezclado con un agente aglomerante adecuado. Un valor de grosor típico para este filtro es $35\mu\text{m}$.

Un ejemplo de la eficacia del filtro puede verse en la Fig. 285 que está usando radiación de cobre y filtro de níquel. La radiación K_β es fuertemente reducida, en tanto que la radiación Cu-K_α decrece a la mitad.

Uso del selector de altura de pulsos (SAP)

El uso de un contador de centelleo o un contador proporcional junto con un analizador de altura de pulsos, facilita otro método de monocromatización. La amplitud media de estos pulsos en los detectores es proporcional a la energía de los cuantos de rayos X que los producen. Colocando el nivel inferior (base) del analizador de modo que elimina todos los pulsos situados bajo una amplitud seleccionada, y el nivel superior (ventana) en forma que rechaza todos los pulsos sobre la amplitud seleccionada, puede conducirse al sistema en forma que transmita pulsos dentro de límites de rayos X de energía determinada. Puesto que la resolución propia del detector/selector de altura de pulsos es pobre (15 a 50% según sea el detector empleado y la energía de la radiación medida), nunca será posible usar esta combinación por sí misma para separar la componente K_α de la K_β (Jenkins y de Vries^{1 2 0}). Sin embargo, una combinación de un filtro- β

más SAP proporciona una radiación virtualmente monocromática para la mayoría de los propósitos. Además, el SAP elimina casi completamente la radiación indeseable proveniente de la fluorescencia de la muestra.

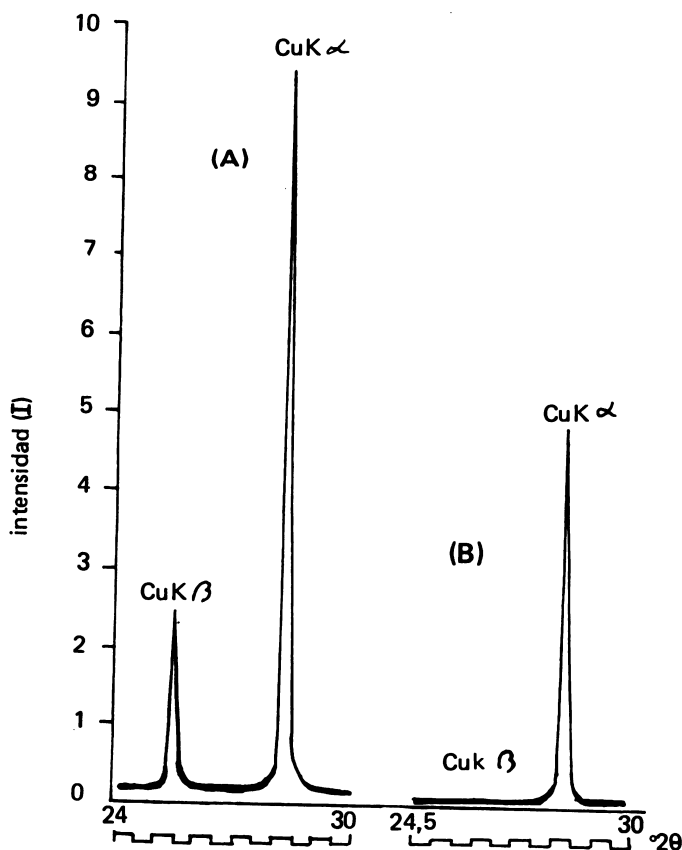


Fig. 285. Registro difractométrico de la línea 111 de polvo de silicio. (A) sin filtrar, (B) con un filtro de Ni de 0.018 mm de grosor, colocado sobre el colimador de recepción (Según Parrish y Roberts¹⁶⁹).

Uso de monocromadores

El uso de cristales monocromadores proporciona radiación monocromática casi pura. El cristal monocromador es un dispositivo mediante el cual la línea K_{α} proveniente del anticátodo es aislada mediante el uso de un cristal adecuado, pasando a ser el rayo difractado el haz incidente primario para el estudio particular que se requiere (Klug y Alexander¹³⁰). Este procedimiento produce un rayo constituido por las dos longitudes de onda del doblete K_{α} además de muy pequeñas cantidades de componentes armónicos. Tal rayo dicromático sirve como radiación monocromática.

Existen muchos tipos de cristales monocromadores, por ejemplo yeso, cuarzo, β -alúmina, pentaeritrol, fluorita y otros. También hay muchas formas, pero el más común en difracción es el llamado de tipo Johann, o el de Fankuchen.

El uso de radiación monocromática conduce a diagramas carentes de fondo (background), hecho de gran importancia para algunos estudios. Este mismo hecho compensa la reducción de intensidad del doblete difractado K_{α} respecto al rayo original.

CRITERIOS Y METODOS DE IDENTIFICACION DE MINERALES DE SUELO POR DIFRACCION DE RAYOS X

La obtención de un diagrama con máximos de difracción óptimos depende de numerosos factores, algunos de ellos controlables, otros no. Algunos son intrínsecos a la naturaleza del mineral y dependen de la composición química y mineralógica; otros son de naturaleza instrumental u operacional, en la cual influye la forma de preparación de la muestra y la optimización de las condiciones instrumentales.

En los temas tratados a continuación se hará referencia especial a los difractómetros de lectura directa.

Valoración de los diagramas de difracción

Los resultados entregados por los difractogramas no revelan de inmediato la naturaleza de la muestra en estudio. Tratándose de muestras de policomponentes, como ocurre frecuentemente con el suelo o sus fracciones, los diagramas proporcionan información del conjunto de redes cristalinas. Implícitamente toda la información se encuentra en el diagrama de difracción, pero ella debe ser "traducida" al lenguaje común. Esta "traducción" consiste esencialmente en la conversión de los valores angulares de Θ o 2Θ (grados) a valores de distancia interplanar (d) en unidades ångström (Å), para lo cual debe resolverse la ecuación de Bragg $d = n\lambda/2 \sin\Theta$, lo que usualmente se hace mediante el uso de tablas especiales. Obtenidas las

distancias interplanares, deben asignarse las intensidades relativas (valor I). Puesto que a cada substancia corresponde un conjunto específico de valores d con sus intensidades correspondientes, los diagramas permiten la identificación.

El sistema más importante de que se dispone para la identificación de substancia es el que organizó primeramente la ASTM y cuya tui-ción actual la tiene el JCPDS. Este sistema se basa en el trabajo de Hanawalt et al^{1 0 4}. Una información más detallada y específica sobre las tablas de conversión, el JCPDS y la ASTM, puede obtenerse en las instituciones siguientes:

Tables for Conversion of X-ray Diffraction Angles to interplanar Spacing. National Bureau of Standards, Applied Mathematics, Serie 10. U.S. Dept. of Commerce. Government Printing Office, Washington 25, D.C. 1950. E.U.A; ASTM (American Society for Testing Materials). Index to the X-ray powder data file. ASTM Diffraction Data Sales Dept., 1916 Race Street, Philadelphia, Penna. 19103. E.U.A; JCPDS. International Centre for Diffraction Data. 1601 Park Lane, Swarthmore Pennsylvania 19081, E.U.A.

Para mineralogía de arcillas uno de los textos de consulta más importantes es el editado por G. Brown^{4 8} (The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals), el cual proporciona, con numerosos ejemplos, una ayuda fundamental para propósitos de identificación de minerales de arcilla en suelos y sedimentos.

Sistema de identificación según el JCPDS

El Centro Internacional de Datos de Difracción, JCPDS, con la cooperación de muchas instituciones (ASTM, Institute of Physic, Mineralogical Society of America, y otras) y personas de varias partes del mundo, tiene la responsabilidad de codificar y mantener actualizado un método eficaz para identificar substancias por difracción de rayos X. Usa el método de Hanawalt, desarrollado previamente por ASTM, una ordenación alfabética de las substancias y tarjetas que incluyen una completa información sobre ellas. En 1938 Hanawalt et al^{1 0 4} publicaron un catálogo con alrededor de 1000 diagramas de difracción, clasificados de acuerdo a un sistema que usaba los tres espaciados de mayores intensidades. Este sistema Hanawalt, pese a las diversas modificaciones sufridas, se mantiene vigente. Existe una versión inorgánica y otra orgánica.

La identificación de una substancia se efectúa mediante un libro, que constituye el índice o catálogo Hanawalt, en forma de un código numérico mediante el cual se ubica la substancia problema y permite la selección de una tarjeta o ficha específica de ella con toda la información disponible. Existe además un libro que enlista alfabética-

mente los nombres de las sustancias en grupos acumulativos con base en su composición química. Este libro incluye una sección mineralógica en la que se encuentra la mayoría de los minerales de suelos. La información del catálogo Hanawalt (y el de Davey-Kwic) fue ordenada mediante el computador IBM 360/65.

En el catálogo Hanawalt están registrados ordenadamente los valores de los máximos de difracción de las sustancias, con los cuales pueden compararse las distancias interplanares (d) y las intensidades (I/I_0) presentes en los diagramas obtenidos. La tarjeta específica de la sustancia incógnita se ubica rápidamente en el fichero y proporciona una completa información sobre espaciados, intensidades, composición química, características cristalográficas, ópticas, etc. Las tarjetas (Figs. 286 y 287) están ordenadas en grupos, cada uno con un número de serie. Cada año aparece un nuevo grupo de tarjetas y hasta 1979 habrá un total de 27 grupos. El catálogo Hanawalt y el índice alfabético se revisan anualmente.

El procedimiento para identificar una sustancia está detallado por JCPDS en los libros (índice de Hanawalt y alfabético), y hay tres entradas para cada sustancia, dispuestas según las tres líneas de mayor intensidad. La más fuerte (primera entrada) selecciona un determinado número de tarjetas que conforman un grupo de Hanawalt. La línea de segunda intensidad (segunda entrada) determina el lugar aproximado dentro del grupo Hanawalt y lo encuentra sólo en algunas tarjetas ya que muchas son eliminadas. La tercera línea de más intensidad (tercera entrada) se encuentra sólo en una tarjeta que identifica la sustancia. A esta tercera línea siguen las cinco siguientes en intensidad. El enlistado de ocho líneas en el índice Hanawalt fue introducido por JCPDS en 1967.

En resumen, sólo las tres líneas más intensas son permutadas. La entrada uno incluye las tres líneas más fuertes en el orden 1, 2, 3 y contiene, además, valores d completos con sus respectivas intensidades. La entrada dos enlista las tres líneas más fuertes en el orden 2, 1, 3 y la entrada tres dispone las líneas en el orden 3, 2, 1.

ASTM introdujo en 1960 un sistema alternativo conocido como sistema Fink. También codifica un diagrama por sus ocho líneas más intensas, de modo que se establecen ocho entradas separadas usando una permutación cíclica de los valores d . Se usan 101 grupos, frente a los 81 de Hanawalt. El tamaño del índice Fink es más grande que el de Hanawalt, pero las posibilidades de ubicar un determinado diagrama es mayor.

El uso del método JCPDS implica tener presente dos hechos importantes: a. el cálculo de los espaciados d debe ser lo más seguro posible y b. la posibilidad real de distorsiones en los valores de intensidades relativas provocadas por orientación preferencial en la superficie de la muestra. Esto último es especialmente crítico en el caso de los filosilicatos y minerales fibrosos.

Cada ficha, en la que se encuentran los datos de difracción de una especie dada, consiste en una tarjeta de 12.7 x 7.62 cm (3 x 5"). Los diversos sectores de cada carta contiene información específica (Fig. 287), que incluyen:

- Espacio 1: número de identificación de la tarjeta, que es un código con seis dígitos. Los dos primeros señalan el año de la primera entrada y los últimos cuatro, el número de la entrada para ese año.
- Espacio 2: distancias interplanares de las tres líneas más fuertes y el mayor de los valores d registrado en ese material.
- Espacio 3: intensidades relativas de cada línea, tomando como 100 la más fuerte.
- Espacio 4: condiciones experimentales usadas en la obtención del diagrama.
- Espacio 5: información cristalográfica.
- Espacio 6: información óptica.
- Espacio 7: análisis químico, tratamiento de la muestra y otros.
- Espacio 8: nombre químico, fórmula, si es un mineral; si es orgánico, estructura.
- Espacio 9: distancias interplanares (d), intensidades (I/I_0), índices de Miller.

Una estrella en el ángulo superior derecho en la tarjeta indica una alta confiabilidad; un anillo, que la confiabilidad es baja. Paréntesis alrededor del nombre, señalan un material sintético.

Las intensidades (I) están registradas en términos de sus valores relativos (I/I_0) para lo cual se asigna el valor 100 a la línea más intensa.

En la Fig. 286 se presenta un ejemplo de tarjeta, correspondiente a una caolinita desordenada de alta confiabilidad, obtenida del fichero JCPDS. En la Fig. 287 se especifica el significado de los espacios distribuidos en la tarjeta.

Interpretación de los diagramas de difracción de polvo

Cuando se usa la técnica difractométrica de lectura directa, la distribución de los máximos de difracción, como función de la variación angular (2Θ grados) corresponde a una distribución de intensidades. En estricta sincronización con el goniómetro, el inscriptor (Fig. 282) lleva un marcador que, en el borde izquierdo de la carta de registro, inscribe una línea en forma de onda cuadrada, que cambia su posición cada 0.5° (2Θ). Ello determina el ángulo en que se produjo un máximo cualquiera, con bastante aproximación. Las intensidades se determinan directamente. Conocido el ángulo de un máximo, se resuelve la ecuación de Bragg, mediante tablas, y se determina la distancia interplanar correspondiente.

6-0221 MAJOR CORRECTION

d	3.58	7.18	1.49	7.18	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂ Aluminium Silicate Hydrate Kaolinite (8-A715 Disordered Form)					
I/I ₁	100+	100	100	100	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Rad.CoKa. A.17902A Filter Fe Dia.19.20 cm Cut off. Coll. I/I ₁ Visual d.corr.abs.? Ref. Robertson, Brindley, Mackenzie, Am. Min 39-118-38 (1954)					7.18	100	001	1.210	10B	204
Sys.PSEUDO-MONOCLINIC SG Se 5.16 bc.8.93 Cc 7.39 A0.578 C 0.828 a β 104.5° y Z 2 Dx 2.600					4.48	80	02-	1.287	20	241.401
					3.58	100 ^B	002			
ξ a η ω β ξ y Sign 2V D mp COLOR WHITE Ref. Ibid.					2.565	80	201.130	1.265	10	322
					2.502	80	131.200	1.249	5	202.400
KAOLIN CLAY FROM PUGU, TANGANYIKA. ALSO ELECTRON, OPTICAL AND DIFFERENTIAL THERMAL DATA AND CHEMICAL ANALYSIS GIVEN.					2.286	80	003	1.236	30 ^B	102.261
					2.341	80 ^a	202.131	1.104	10 ^B	006
					2.206	10 ^B	132.201			
					1.289	40 ^B	203.132			
					1.789	40 ^B	004			
					1.666	50 ^B	204.133			
					1.541	10 ^B	134.203			
					1.488	100 ^B	060.331			
					1.458	30 ^B	332.061			
							330			
					1.432	20	005			
					1.375	10 ^B	331			
					1.339	10 ^B	135			

Fig. 286. Tarjeta con las informaciones del diagrama de difracción de rayos X de la caolinita (Pagu, Tanganyika) según JCPDS (Cortesía de JCPDS. International Centre for Diffraction Data. Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania, EUA).

1

d	2			8					
I/I ₁	3								
Rad. Dia. I/I ₁ Ref.	λ	Cut off	Filter Coll. d.corr. abs.?	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. s ₀ a Ref.	b ₀ β	c ₀ γ	S.G. A Z C	9					
ξ a 2V Ref.	D	η ω β mp	ξ y Color Sign						
7									

Fig. 287. Clave de las informaciones proporcionados en una tarjeta del fichero JCPDS (Cortesía de JCPDS. International Centre for Diffraction Data. Park Lane, Sawrthmore, Pennsylvania, EUA).

Si se usan técnicas fotográficas se requiere primero determinar el ángulo Θ : como la distancia $2L$ que existe entre dos rayas simétricas en torno a la mancha central es proporcional a 4Θ y al radio de la cámara (r), se tiene:

$$4\Theta : 360^\circ :: 2L : 2\pi r$$

como se conoce r , se puede deducir el ángulo Θ ya que $\Theta = \frac{360.2L}{8\pi r}$

con lo cual se resuelve la fórmula de Bragg para calcular d . Las intensidades, con este método, pueden determinarse en forma visual o fotométrica, mediante un densitómetro óptico (García Vicente⁹³).

En la Fig. 288 se observa el diagrama de difracción de la caolinita obtenido con un difractómetro de lectura directa en el laboratorio del autor, usando radiación K_{α} -Cu. La interpretación de este diagrama se hace mediante los siguientes pasos.

a. Se numera cada línea de difracción del diagrama; se anota el valor angular ($2\Theta^\circ$) y la intensidad relativa, siguiendo el orden señalado en el Cuadro 125. Así la primera columna indica el número de la línea; la segunda señala el valor angular; la tercera el valor de d ; la cuarta columna la intensidad relativa (I/I_0) y la última columna el índice de Miller (hkl). Puede verse que la primera línea se produce a los 12.3° y tiene una intensidad relativa (I/I_0) de 100; la segunda línea se produce a los 19.9° y tiene una intensidad de 15. A esta línea le siguen varias otras a diferentes ángulos e intensidades. La séptima línea se produce a 24.9° y tiene una intensidad 100, etc. Una vez que se completa la asignación de ángulos e intensidades, puede proseguirse con el paso siguiente:

b. El valor angular ($2\Theta^\circ$) debe convertirse en distancia interplanar d . Esto puede hacerse mediante la fórmula de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\Theta$ y calcular el valor del seno mediante un cuadro de senos. En la práctica se usan cuando queda directamente el espacio interplanar para un ángulo 2Θ determinado, según el tipo de radiación usada (Cu, Co, Fe, Mo, etc.). Las distancias se disponen en la tercera columna.

c. Los valores absolutos de la intensidad, medidos generalmente desde una línea tangente a la base de los picos de difracción hasta el vértice, se normalizan, haciendo igual a 100 la reflexión más intensa. En el ejemplo propuesto, caolinita, se hace 100 la línea a 7.1897\AA o la línea a 3.5728\AA . Comparando las demás reflexiones con esta intensidad se obtiene la intensidad relativa (I/I_0).

CUADRO No. 125. Valores angulares, distancias d , intensidades e índices de Miller, de un difractograma de rayos X de una caolinita (Hirschauer Kaolin, Selb/Bayern, según Besoain³³).

Línea No.	$2\theta^\circ$	d (Å)	I/I_0	hkl
1	12.3	7.1897	100	001
2	19.9	4.4577	15	020
3	20.3	4.3708	35	110
4	21.3	4.1872	30	$1\bar{1}1$
5	23.2	3.8635	20	$02\bar{1}$
6	23.7	3.7509	10	021
7	24.9	3.5728	100	002
8	26.6	3.3482	20	$1\bar{1}1$
9	28.7	3.1078	25	$11\bar{2}$
10	32.5	2.7526	25	022
11	34.9	2.5686	30	$20\bar{1}, 130$
12	35.9	2.4993	50	$200, 1\bar{3}\bar{1}$
13	37.7	2.3840	30	003
14	38.4	2.3421	60	$20\bar{2}, 1\bar{3}1$
15	39.2	2.2962	40	$1\bar{3}\bar{1}, 131$
16	42.3	2.1347	20	$02\bar{3}+$
17	45.5	1.9918	30	$20\bar{3}, 1\bar{3}\bar{2}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
26	62.3	1.4890	70	$060, 3\bar{3}\bar{1}$

Se determina el índice de Hanawalt. Las líneas más fuertes son, en este caso, ($I/I_0 = 100$) las de 7.1897Å, 3.5728Å y aquella a 1.4890Å ($I/I_0 = 70 - 100$). Si se inicia la exploración con la primera, ésta se encuentra en el grupo de Hanawalt 7.99 - 7.00. La segunda columna del índice debe tener correspondencia con la segunda línea de intensidad del diagrama, esto es, con la línea a 3.5728Å o la línea a 1.4890Å. Si se entra con la línea 3.5728Å, coinciden las líneas 7.1897Å y 3.5728Å, pero no hay buen ajuste con las cinco siguientes señaladas por el índice: 2.33Å, 4.12Å, 2.51Å, 1.97Å. Estos máximos caracterizan una kandita, muy semejante a la caolinita, pero mejor ordenada que ésta (dickita). Se puede también entrar al índice con la intensidad 1.489Å, y se encuentra que, en esta coincidencia, las otras líneas del índice de Hanawalt son 3.58Å; 2.34Å; 4.48Å; 2.56Å; 2.50Å; 2.39Å, que con pequeñas variaciones corresponden a las líneas del diagrama. Las últimas dos columnas del índice indican la tarjeta 6-0221. Ubicada ésta en el fichero se comprueba que se trata de una caolinita, con desorden en el eje B, de una arcilla caolínica.

de Pagu, Tanganyika. El completo detalle de todas las reflexiones coincide con el diagrama obtenido.

La identificación de los componentes individuales en una mezcla múltiple mediante el índice de Hanawalt y el fichero de tarjetas es mucho más difícil. Esto ocurre frecuentemente en las arcillas de suelos y sedimentos. En ellos la línea más fuerte de un componente minoritario aparece sólo como una línea débil en el diagrama de difracción de la mezcla. Como lo señala Jackson^{1 17} una línea puede representar la coincidencia de difracción de dos constituyentes y aparecer desproporcionadamente grande para cada uno de los componentes individuales. El problema es decidir qué líneas pertenecen a cuál especie si no existe evidencia disponible (análisis químico o la historia previa) y la única solución es partir con la línea más fuerte y combinarla sistemáticamente con las otras líneas más fuertes del diagrama. Usando diferentes combinaciones puede identificarse un componente; ubicado éste se eliminan todas sus líneas del diagrama y se prosigue explorando las líneas no identificadas, en la forma señalada anteriormente. Si se cuenta con análisis químico, término o un diagrama de IR de la muestra, el diagnóstico es más fácil.

Selección de la longitud de onda de los rayos X para el análisis de difracción

La selección de la longitud de onda depende del metal que se use como anticátodo en el tubo de rayos X. Para análisis mineralógico de suelos, los anticátodos de más uso son los de Cu, Fe, Cr, Co, Ni y raramente Mo. La longitud de onda de los rayos X a ser seleccionada para el análisis depende de a. la naturaleza de los minerales presentes en la muestra, b. la extensión angular que tendrá el diagrama, y c. de la absorción específica del aire.

Si la muestra que se analiza contiene un elemento cuya discontinuidad de absorción tiene longitud de onda menor, pero muy próxima a la de la radiación difractante, la radiación será absorbida por el elemento en una extensión dependiente de la concentración del elemento absorbente. Como consecuencia, la intensidad del rayo principal y la radiación difractada será reducida.

La radiación K_{α} -Cu, cuya λ es 1.542Å, es de uso casi universal en espectrómetro de lectura directa, debido a que tiene un elevado rendimiento y a causa de su bajo coeficiente de absorción por el aire. Es satisfactoria para la mayoría de los análisis de suelos; aunque es deficiente para muestras con alto contenido de hierro, la radiación K_{α} -Cu es fuertemente absorbida por el Fe así, se vuelve fluorescente y emite su propia radiación. Tal radiación fluorescente secundaria carece de dirección y se suma al fondo general. Las muestras con fuerte contenido de hierro se estudian con radiación de Fe (K_{α} -Fe, cuya λ es 1.937Å).

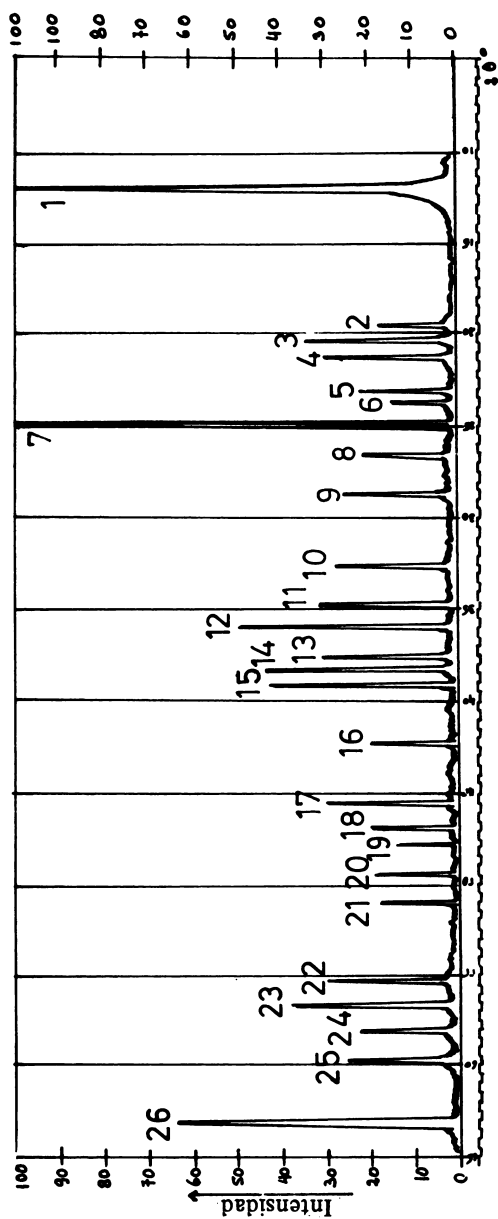


Fig. 288. Diagrama de una caolinita standard (Hirschauer-Kaolin, Bayern/Selb) obtenida con radiación X Ko-Cu, 35kV — 20mA, filtro de Ni y SAP. Difractómetro Philips Norelco (según Besoain³³).

La radiación de Cr (K_{α} -Cr, de λ 2.291 Å) logra una mayor extensión útil de los diagramas y es más intensa debido a que el tubo puede operarse con mayores tensiones de aceleración. Esta radiación es excelente para el estudio de sustancias orgánicas, pero su coeficiente de absorción por el aire es elevado. Elementos como Al, Fe, Ca y Ti, que se encuentran con frecuencia como elementos constitutivos de minerales del suelo, tienen coeficientes elevados de absorción para la radiación de Cr. Parece ser que el Ti es particularmente eficiente en absorber esta radiación y de ahí las dificultades que se presentan en identificar, con tubo de Cr, minerales de algunos Latosoles muy meteorizados, con alta concentración de TiO_2 .

TECNICAS DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA LA IDENTIFICACION CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DE MINERALES DE SUELOS

Separación de arcilla y pretratamientos indispensables

El método de difracción de rayos X en polvo cristalino, vía fotográfica o difractométrica, puede aplicarse a las diversas fases granulométricas del suelo (arena, limos y arcillas), así como a concreciones, cutanes, óxidos e hidróxidos. Aunque todos los componentes minerales pueden ser estudiados por difracción, se tratará especialmente lo concerniente a las arcillas.

Si bien los pretratamientos y tratamientos a que debe someterse una muestra previo a su análisis, son materia propia de práctica, hay que referirse brevemente a ellas por cuanto son fundamentales para el éxito de un análisis difractométrico.

La preparación de la muestra para el análisis debe incluir los tratamientos para eliminar agentes cementantes y componentes amorfos. Ello incluye la destrucción de carbonatos, materia orgánica, óxidos de hierro libres, óxidos de manganeso, sílice y alúmina.

El tamaño de la arcilla se segrega en las fracciones, gruesa (2 y 0.2μ) media ($0.2-0.08\mu$) y fina ($<0.08\mu$). A veces fracciones muy finas ($0.08-0.04\mu$) se usan con propósitos especiales. La técnica de separación es por decantación, centrifugación o supercentrifugación.

La separación por tamaños es indispensable ya que hay tendencia a que ciertas especies se concentren en determinados tamaños de gránulo. A menudo la cristalinidad varía con el tamaño y mientras más finas son las partículas de una especie, más débiles serán las líneas de difracción y mayor imperfección pueden tener los cristales.

El análisis de difracción de la arcilla total (fracción $<2\mu$) no conviene efectuarlo como práctica rutinaria, ya que pueden inducirse serios errores tanto en la identificación como en la evaluación de la proporción relativa de los componentes; además contiene mucho material primario (cuarzo, feldespatos y otros).

Para dispersar la muestra se eliminan los agentes cementantes, ya que ellos 1) evitan una dispersión adecuada, 2) reducen la intensidad de las líneas de difracción de los minerales, 3) evitan una orientación adecuada de los minerales de capa cuando se preparan agregados orientados, 4) incrementan la difusión de los rayos X en la muestra analizada; y 5) disminuyen la intensidad del haz primario.

Los dos últimos puntos son importantes y con frecuencia son provocados por los materiales amorfos. Los rayos X difundidos lo hacen sin dirección definida, por lo que el fondo se intensifica, se reduce así la razón máximo de difracción/fondo y disminuye la sensibilidad del análisis.

Esquemáticamente, el pretratamiento que sigue una muestra de suelos para proceder al análisis de difracción de rayos X (y todos los métodos de análisis mineralógico) puede verse en la Fig. 289.

Caracterización y análisis de arcillas de suelos por difracción de rayos X

Como consecuencia de la estructura de los minerales de arcilla la difracción de rayos X es dependiente de los planos basales (001), ya que las intensidades de los máximos difractados por dichos planos son las más altas por unidad de arcilla.

Las distancias entre las capas cristalinas (d_{001}) y la intensidad de la difracción dependerá además del catión de cambio que las satura y del líquido sorbido entre esas capas; aspecto crítico en el caso de los minerales de capas expansibles.

Los cationes se coordinan con cierto número específico de moléculas de agua, que constituyen el agua de hidratación, y por ello se requiere que la arcilla se encuentre saturada con sólo una especie de cationes (homoiónica). Esto asegura que la expansión, como función del sorbato, sea uniforme para los cristales de una misma especie.

El catión de saturación debe minimizar las fluctuaciones del agua entre las capas estructurales del cristal, por variación de la humedad relativa, ya que generalmente se analizan muestras secas al aire. A menudo se utilizan, como cationes de saturación los elementos alcalinotérreos Ca^{2+} y Mg^{2+} , que posibilitan la absorción más o menos uniforme del agua de las entrecapas.

Tan importante es el control de la humedad relativa que varios autores recomiendan hacer circular una corriente de aire con contenidos de humedad conocida, sea por la cámara de polvo o por el dispositivo portamuestra del difractómetro de lectura directa (Brindley⁴⁶).

Dentro de los minerales 2:1, la serie de los minerales de vermiculita y montmorilonita tiene la facultad de formar un complejo relativamente estable con dos capas de agua entre los planos de hidroxilos, cuando están saturadas con Mg^{2+} o Ca^{2+} y secadas al

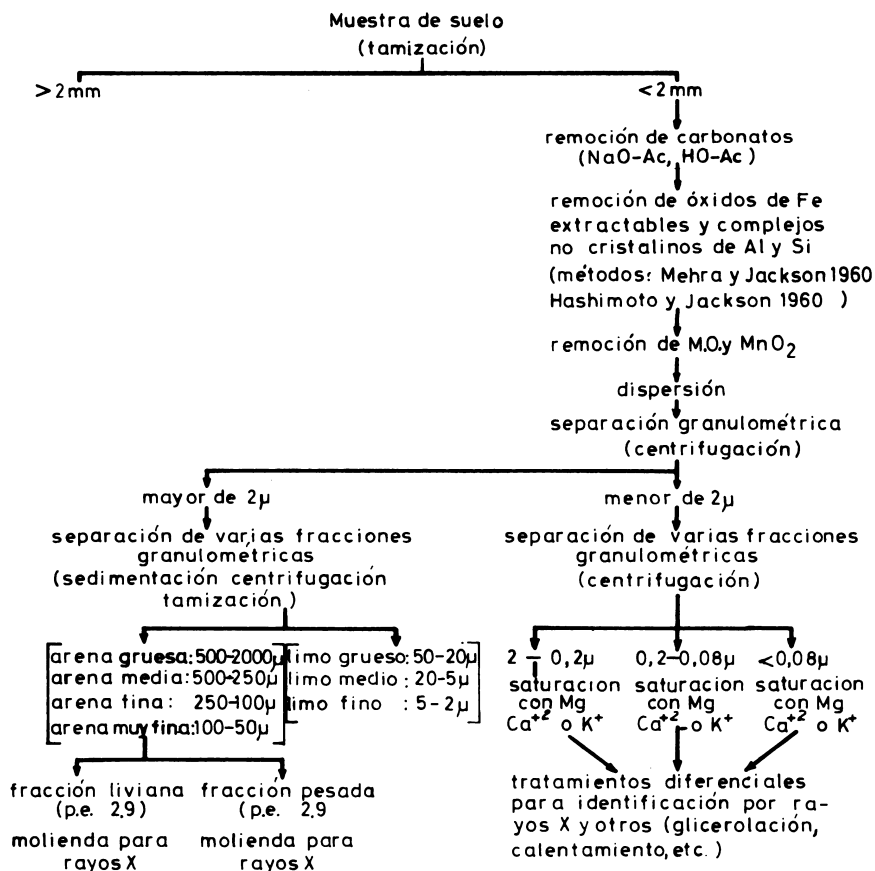


Fig. 289. Procedimiento general de segregación granulométrica utilizado en difracción de rayos X y otros métodos físicos de análisis mineralógico.

aire. El espacio interplanar entre planos 001 es de 14-14.4Å. Este espaciado, producido por la expansión de las capas, permite la distinción, en primera instancia, de minerales 2:1 expansibles y no expansibles, ya que estos últimos (micas) mantienen su espaciado interplanar 001 de 10Å.

La similitud del espaciado basal de la montmorilonita y la vermiculita saturadas con Ca^{2+} o Mg^{2+} requiere una distinción adicional entre ellas. La montmorilonita y demás minerales de la serie de los montmorilonoides pueden formar complejos con una doble capa de moléculas de glicerol, lo que expande el espacio basal a aproximadamente 17.7 a 17.8Å. La vermiculita, en cambio, permanece inalterable. Los complejos glicerol-montmorilonita tienen la ventaja de no requerir precauciones especiales para eliminar el agua existente, ya que el espaciado no se altera aún en presencia de algunas moléculas de agua entre las capas (MacEwan¹⁴⁰).

La montmorilonita puede formar complejos con gran variedad de otras moléculas orgánicas, incluyendo alcoholes, aminas, éteres y otras. Con glicol etilénico produce espaciados basales en el rango de 16.9 a 17.1Å (MacEwan¹⁴¹). Sin embargo, el uso diagnóstico del glicerol tiene muchas ventajas sobre otras moléculas orgánicas, especialmente por su baja volatilidad y completa miscibilidad con agua.

La presencia de minerales de 14Å no expansibles (cloritas) requiere de pruebas adicionales de identificación respecto a la vermiculita. Generalmente se usa para ello el comportamiento frente a la deshidratación el cual es selectivo para otras especies. Por ejemplo, muestras saturadas con K^+ y calentadas a 300°C, 400°C y 500°C tienen, según su composición, comportamiento diferente. La montmorilonita y la vermiculita colapsan alrededor de 300°C, contrayéndose a 10Å el espaciado (001). A 110°C, la haloisita colapsa a 7.2Å y a 500°C la caolinita y la haloisita se destruyen, con desaparición de todas las líneas de difracción; en cambio la clorita permanece estable (001 = 14.1Å). De esta manera, el calentamiento a 500°C permite diferenciar el primer orden de la caolinita ($d_{001} = 7.2\text{Å}$), de la reflexión de segundo orden de la clorita ($d_{002} = 7.2\text{Å}$). La destrucción de la red caolinítica elimina la reflexión a 7.2Å y si hay permanencia del pico a 14.1Å existe clorita.

Montaje de las muestras

En el análisis de difracción de rayos X de arcillas de suelos las muestras se montan con frecuencia como polvo distribuido al azar o como agregados orientados.

Una muestra de polvo al azar tiene sus cristales dispuestos en todas las orientaciones posibles, de modo que siempre habrá un número grande de cristales orientados en forma tal que sean capaces de dar máximos de difracción para un grupo de planos determinados. En

una mezcla de cristales cada especie registra sus máximos de difracción correspondientes a las distancias interplanares de cada especie particular.

En espectrómetros de lectura directa la muestra se dispone en forma de muestra plana. El polvo obtenido, cuyas partículas no deben exceder los 10μ para que el diagrama sea eficaz, se pone sobre una placa de Koch (gota colgante), o sobre un portamuestra de aluminio rectangular, como se ve en la Fig. 290, de modo que la superficie del polvo quede plana y tangente a las paredes del portamuestra. Otros sistemas menos usados consisten en espolvorear uniformemente la muestra sobre una placa de vidrio conteniendo un adhesivo (por ejemplo acetato de celulosa una mezcla de colodión en acetato de amilo, bálsamo de Canadá disuelto en benceno u otros).

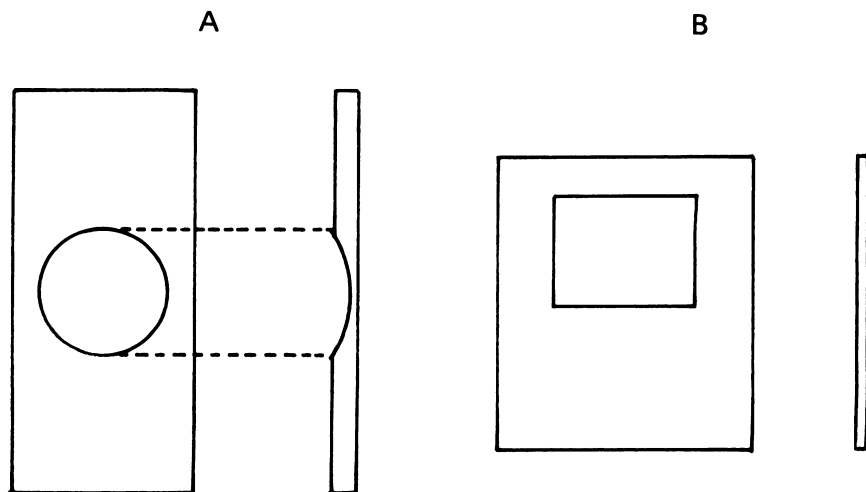


Fig. 290. Portamuestras usados frecuentemente como soportes de polvo al azar en difracción de rayos X. A: placa de Koch, B: placa rectangular portamuestra de aluminio.

Los agregados orientados en forma de muestra plana tienen por objeto el exaltar las reflexiones basales de los minerales de arcilla laminares. La morfología laminar está relacionada directamente al carácter de las redes de capa constitutivas del mineral y la secuencia atómica normal a la superficie de la lámina es característica de los principales grupos de minerales de arcilla (Brindley⁴⁶).

La forma de preparación de estos agregados es simple. Una suspensión de arcilla se deja sedimentar sobre un portamuestra plana (vidrio, metal, porcelana porosa u otro) en el que se evapora el líquido en completo reposo. La depositación paralela de las partículas origina un depósito plano que se pone en el espectrómetro de lectura directa. En cierta forma se remeda la técnica del cristal único de Laue. Existen, por supuesto, técnicas de preparación de agregados orientados para ser registrados en cámara cilíndrica mediante técnicas fotográficas.

Hay numerosas técnicas para la preparación de agregados orientados, usando dispositivos centrífugos, uso de presión y succión. Con frecuencia se recurre a la sedimentación de un volumen determinado de suspensión sobre una lámina de vidrio o portaobjeto, tratamiento que a menudo induce la aparición de un considerable fondo en el diagrama. Tal vez la mejor técnica sea la depositación de las partículas sobre una placa cerámica porosa, aplicando un sistema de succión forzado. Ello posibilita que la muestra puede ser solvatada con moléculas orgánicas (glicerol, glicol etilénico) o saturada con distintos cationes de cambio en forma sucesiva, usando la misma muestra.

La muestra de arcilla en orientación paralela tiene algunas desventajas, derivadas de que el número de planos hkl en posición de difractar rayos X disminuye y hay una fuerte atenuación o desaparición de ciertas reflexiones.

Si se tiene el propósito de hacer determinaciones cuantitativas se requiere que la muestra de polvo se encuentre libre de efectos de orientación de partículas. El tratamiento cuantitativo es posible sólo si la orientación es estrictamente al azar y los cálculos se hacen complejos e inseguros cuando existe cierta orientación parcial. Como lo señala Brindley⁴⁶, si hubiese una orientación perfecta la muestra puede tratarse como si fuese un cristal de mosaico, pero tal orientación es poco probable. De ahí que, como lo sugiere este autor, cuando se requieren las intensidades del diagrama de polvo completo la forma más útil de la muestra es como polvo al azar. Es muy difícil obtener muestras con una orientación al azar estricta.

Tratamiento específico de las arcillas para ser sometidas al análisis de difracción de rayos X

La presencia de varias especies de minerales en las arcillas de suelos, requiere que una serie de tratamientos específicos deban efec-

tuarse antes de proceder a la determinación cualitativa y cuantitativa. Algunos autores trataron con detalle el problema del análisis y diferenciación de los minerales de arcilla (Warshaw y Roy²²²; Jackson¹¹⁷, Van der Marel¹⁵³ y Whittig²²⁵), sobresaliendo la monografía "Identificación por difracción de rayos X y estructura cristalina de los minerales de arcilla" editada por Brown⁴⁸.

La identificación de la arcilla se efectúa de la siguiente manera:

- a. una parte de la arcilla, sobre la que se practicó los pretratamientos preliminares, se satura con Mg^{2+} o Ca^{2+} usando una solución salina de cloruro en concentración 1 N. Otra parte se satura con K^+ . La saturación se logra lavando la arcilla 2 ó 3 veces con la solución salina, centrifugando y decantando. El exceso de sal se elimina con 2 ó 3 lavadas de agua, seguidas por otros de etanol y acetona. Evaporada la acetona, se coloca la muestra en un recipiente de humedad relativa fija (56% humedad relativa *in vacuo*);
- b. las muestras saturadas con Mg^{2+} (o Ca^{2+}) o K^+ se preparan como muestras de polvo al azar, en algún portamuestra adecuado, o como agregados orientados sobre un portaobjetos de vidrio o una placa de porcelana porosa;
- c. la solvatación con glicerol (u otras moléculas orgánicas), que constituye el procedimiento diagnóstico para la identificación directa de montmorilonoides, se hace según dos procedimientos, de acuerdo a que si la muestra va a ser usada en forma de polvo al azar o como agregados orientados. Al ser usada como polvo al azar, una muestra saturada con magnesio se lava dos veces con una solución de benceno-etanol (1:10 en volumen). Se solvata con glicerol lavándola tres veces con una solución ternaria de benceno, etanol y glicerol, en proporción de 1000:100:4.5 (en volumen). El exceso de glicerol se elimina lavando una vez con 10 ml de benceno etanol (200:1, en volumen), se resuspende en benceno y se deja evaporar en vidrio de reloj. Seca la muestra y solvatada con glicerol, puede usarse como muestra de polvo al azar (White y Jackson²²⁴).

Al ser usada en forma de agregados orientados, la muestra -Mg (o Ca) se suspende en agua destilada y se agrega un par de gotas de glicerol agitando fuertemente. Con una pipeta se transfiere a una placa de vidrio o porcelana donde se deja evaporar el exceso de glicerol (aspecto semihúmedo) y se irradia con rayos X.

Crterios de identificación cualitativa de los minerales de suelos, con énfasis en los filosilicatos

Los criterios de identificación convencionales se basan en el análisis de los máximos de difracción de las reflexiones basales (001) de muestras saturadas con Mg^{2+} secas al aire, saturadas con Mg^{2+} solvatadas con glicerol (o glicol etilénico), saturadas con K^+ secas al aire y saturadas con K^+ y calentadas a $500^{\circ}C$ durante varias horas.

En las listas que se dan a continuación (Cuadro No. 126) se presentan los máximos principales de los minerales más frecuentes en los suelos en muestras saturadas con Mg^{2+} . Los tratamientos siguientes (Mg -glicerol, K^+ seco al aire y K^+ con calentamiento a $500^{\circ}C$) se refieren sólo a filosilicatos comunes.

CUADRO No. 126. Máximos principales de minerales de suelos saturados con magnesio y potasio, o solvatados con glicerol.

Mineral	Espaciado (Å)	hkl
a. Muestras saturadas con Mg^{2+}		
Clorita	13.6 – 14.7	001
Vermiculita	14.0 – 15.0	002
Montmorilonita	14.0 – 15.0	001
Mica (ilita)	9.9 – 10.1	001
Talco	9.2 – 9.4	002
Haloisita	10.1	001
Metahaloisita	7.2 – 7.5	001
Caolinita	7.1 – 7.2	001
Lepidocrocita	6.27	020
Boehmita	6.11	020
Gibbsita	4.85	002
todos los silicatos de capa	4.4 – 4.6	110
Yeso	4.27	121
Goetita	4.18	110
Cristobalita	4.04	101
Ilmenita	3.73	102
Cuarzo	3.34	101
Feldespatos	3.1 – 3.25	
Calcita	3.03	100
Hematita	2.69	104
Magnetita	2.53	311
Silicatos de capa trioctaédricos	1.54	060
Silicatos de capa dioctaédricos	1.49	002

CUADRO No. 126. Cont.

Mineral	Espaciado (Å)	hkl
b. Muestras saturadas con Mg²⁺ y solvatadas con glicerol:		
Montmorilonita	17.7	001
Vermiculita	14.4	002
Clorita	13.6 – 14.7	001
Haloisita	10.1 – 10.7	001
Montmorilonita (2° orden)	9.5	001
Clorita, vermiculita (2° orden)	7.15	002

Los demás minerales dan espaciados similares a los que se obtienen en (A).

c. Muestras saturadas con K⁺, secas al aire:		
Clorita	13.6 – 14.7	001
Montmorilonita	11.0 – 13.0	001
Vermiculita	10.0 – 11.0	002
Metahaloisita	7.2 – 7.5	001
Clorita (2° orden)	7.15	002

Los demás minerales dan espaciados iguales a los señalados en (A).

d. Muestras saturadas con K y calentados a 550°C durante 2 a 3 horas.		
Clorita	13.6 – 14.7	001
Montmorilonita	9.9 – 10.1	001
Vermiculita	9.9 – 10.1	002
Mica (ilita)	9.9 – 10.1	001
Clorita (2° orden)	7.15	002

La estructura de los caolinoides (caolinita, haloisita, metahaloisita) se destruye, desapareciendo todos los máximos de difracción.

Minerales interstratificados

Estos minerales, llamados de capas mezcladas, constituyen asociaciones muy comunes en las arcillas de suelos que ofrecen agudos problemas de identificación cualitativa y cuantitativa. Representan una forma especial de intercrecimiento de capas unitarias de dos o

más tipos y pueden desarrollarse como interestratificaciones regulares o irregulares. Es probable que una gran parte de los minerales de arcilla esté constituida por capas mezcladas de composición diferente, las cuales no son detectadas por métodos de análisis de rutina.

La alternabilidad regular determina una secuencia integral de las reflexiones 001, que proviene de la periodicidad de la suma de los componentes individuales. Una alternabilidad regular de montmorilonita-Mg y mica da un espaciado de 24\AA ($14\text{\AA} + 10\text{\AA}$). Del mismo modo, espaciados de 24\AA se obtienen por la alternabilidad regular de clorita y mica ($14\text{\AA} + 10\text{\AA}$) o vermiculita y mica ($14\text{\AA} + 10\text{\AA}$). La disposición regular de capas de clorita y vermiculita o montmorilonita y clorita o vermiculita dan un espaciado aproximado de 28\AA ($14\text{\AA} + 14\text{\AA}$).

La identificación de los interestratificados regulares se logra siguiendo los procedimientos usuales: saturación con cationes, solvatación con glicerol u otras moléculas orgánicas, calentamiento. Cada especie interestratificada debe dar respuesta individual a cada tratamiento, como puede apreciarse en los valores dados en el Cuadro 127.

CUADRO No. 127. Espaciados obtenidos a partir de los planos 001 en mezclas binarias de interestratificados regulares, frecuentes en las arcillas de suelos. Efecto de los tratamientos diferenciales.

Mezcla interestratificada	Espaciado basal d(001Å)		
	Saturada-Mg (seca aire)	Saturada-Mg solvatada glicerol	Saturada-K calentada 500°C
Mica-vermiculita	24	24	10
Mica-clorita	24	24	24
Mica-montmorilonita	24	28	10
Vermiculita-clorita	28	28	24
Vermiculita-montmorilonita	28	32	10
Montmorilonita-clorita	28	32	24

La identificación de interestratificados al azar es complicada, en particular su determinación cuantitativa. En una interestratificación binaria al azar, cuyos componentes se encuentran en cantidades importantes, el espaciado basal es intermediario entre los espaciados (001) de los componentes individuales. Por ejemplo, un interestratificado al azar de montmorilonita-clorita conduce a un espaciado único de 14\AA . Si esta muestra se satura con potasio y se calienta a 500°C ,

la fase de montmorilonita se contraerá a 10\AA , en tanto que la clorita permanecerá inalterada a 14\AA . En consecuencia se producirá un espaciado intermedio entre 10 y 14\AA . Más detalles pueden encontrarse en el Capítulo 4, sobre minerales interestratificados.

Criterios adicionales de identificación

La identificación de minerales del grupo kandítico presenta algunas dificultades espaciales. No siempre es posible distinguir con precisión entre una caolinita mal cristalizada (caolinita pM) y una metahaloisita, así como existen problemas para identificar caolinita en presencia de clorita. Se conoce algunas técnicas diferenciales de identificación más o menos eficaces.

Si los minerales caoliníticos se encuentran en fuerte proporción frente a la clorita, coincide la reflexión de 2° orden de la clorita ($7.1 \pm 0.1\text{\AA}$) con el primer orden (001) del caolín. Una línea débil a 14.2\AA seguida por otra fuerte a 7.1\AA no prueba la existencia de clorita y caolinita (Brindley⁴⁶). La acción del HCl diluido y caliente disuelve la clorita pero permanecen las reflexiones de la caolinita, lo que permite diferenciarlas.

Andrew et al⁹ señalaron una técnica útil de diferencia entre caolinita y clorita. La caolinita puede expandirse a 14\AA por intrasalinación con acetato potásico. El reemplazo del acetato de potasio desde las entrecapas por NH_4NO_3 determinan un espaciado de 11.6\AA para la caolinita, que no es coincidente con espaciados de otros minerales de arcilla.

González García y Sánchez Camazano^{97,98} y Sánchez Camazano y González García¹⁸⁴ estudiaron intensivamente el efecto del dimetilsulfóxido (DMSO) en la identificación de los minerales de arcilla. Este compuesto forma complejos que permiten distinguir satisfactoriamente minerales en mezclas de caolinita en presencia de clorita, caolinita en presencia de vermiculita, caolinita en presencia de haloisita, diferenciación entre haloisita e ilita, diferenciación entre montmorilonita, vermiculita y clorita y diferenciación de los componentes en la mezcla clorita, caolinita, montmorilonita e ilita.

La caolinita puede diferenciarse en presencia de clorita por el espaciado a 11.18\AA que da el complejo con una monocapa de DMSO. Su identificación es posible también en presencia de vermiculita, ya que el complejo vermiculita-DMSO tiene un espaciado (001) de 17.66\AA .

La metahaloisita tratada a 300°C no forma complejos con el DMSO, lo cual permite su diferenciación de la caolinita. Esta, en las mismas condiciones, da la reflexión (001) de 11.18\AA .

La haloisita también forma con el DMSO un complejo de monocapa de 11.18\AA , el cual permite su reconocimiento en presencia de ilita.

Mezclas de montmorilonita, vermiculita y clorita, saturadas con K^+ pueden diferenciarse con tratamientos de DMSO, por sus espacidos respectivos a 18.98Å, 14.0Å y 10.7Å. La clorita y la vermiculita saturadas con K^+ no forman estos complejos interlaminares.

El tratamiento con DMSO permite también la diferenciación de la clorita, caolinita, montmorilonita e illita en mezclas, por los espacidos a 14, 11.18, 19.98 y 10Å respectivamente.

La preparación de los complejos se hace tratando 50 mg de muestra con 5 ml de DMSO, calentando en refrigerante a reflujo en baño maría durante 8 horas y filtrando sobre una placa porosa.

La presencia de sustancias amorfas en las arcillas de suelos no puede ser probada directamente mediante difracción de rayos X. Tales componentes no tienen planos cristalinos capaces de difractar los rayos X que den máximos definidos. Una intensificación del fondo del diagrama puede ser indicación de la presencia de componentes amorfos. La información que puede obtenerse sobre la intensidad permite la determinación de vectores interatómicos, pero no sus direcciones. Los resultados podrían tratarse como una función de distribución radial, la cual especifica la densidad de los átomos o electrones como una función de la distancia radial a partir de cualquier electrón o átomo de referencia del sistema (Klug y Alexander^{1 3 0}).

Interpretación cuantitativa de los diagramas de difracción

En teoría, el análisis cuantitativo por difracción de rayos X relaciona la intensidad de cada máximo de difracción con el número de planos que difractan, es decir con la cantidad presente de la especie. De este modo la intensidad relativa de los máximos proporciona una base para evaluar la concentración de las especies existentes. Por ejemplo, si una reflexión de clorita a 14.2Å en una mezcla es dos veces tan grande como esa reflexión en otra mezcla, entonces la relación de contenidos de clorita es 2:1. Esta conclusión es incorrecta, ya que existen numerosos factores de orden físico-geométrico, instrumental y experimental que ejercen influencia decisiva sobre la intensidad de la difracción y sobre la validez de la interpretación cuantitativa.

a. **Factores geométricos y físicos.** Cuando rayos X de intensidad I_0 y longitud de onda λ (Å) inciden en una superficie pequeña de partículas cristalinas orientadas al azar se cumplen las siguientes relaciones para la intensidad I de una reflexión determinada menos su fondo (=background):

$$I = I_0 k \psi_j P L N^2 O A F^2 \quad \text{siendo, según Van der Mer} M_{21} e^{1.55}$$

I = energía del rayo difractado o intensidad

k = constante dependiente de la amplitud de la ranura, densidad de

- corriente, superficie efectiva de los rayos incidentes
- j = factor de multiplicidad que explica el número de planos de cristales superpuestos en una cierta reflexión
- ψ = factor de orientación preferencial de la muestra
- P = factor de polarización referido a la cantidad de radiación parcialmente polarizada = $\frac{1 + \cos^2 2\Theta}{2}$
- L = factor de Lorenz, referido a la radiación parcial de fuerza distinta a los rayos X incidentes = $\frac{1}{2} \frac{1}{\sin^2 \Theta \cos \Theta}$
- N = número de celdas unitarias por cm^3
- O = superficie efectiva de los rayos X difractados por la muestra
- A = factor de absorción referido a la cantidad de radiación absorbida cuando los rayos X penetren en la muestra
- F = factor de estructura.

Si se investiga un mineral bajo condiciones estandarizadas en cuanto a longitud de onda, intensidad de los rayos incidentes y su superficie efectiva y el montaje de la muestra, representados por el factor K , entonces la ecuación anterior puede simplificarse como:

$$I = I_0 K \psi A F^2 \quad (\text{Van der Marel}^{155})$$

- 1) **Factor de absorción (A).** La absorción de los rayos X por una muestra sólida puede representarse por la ecuación:

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho l}$$

en la cual μ/ρ = coeficiente de absorción de masa (cm^2/g); μ = coeficiente de absorción lineal; ρ = densidad y l = profundidad a la cual penetran los rayos X (cm). El coeficiente de absorción de masa es una propiedad atómica de la materia, independiente del estado físico o químico de la misma. Para una sustancia compuesta por n átomos, el coeficiente de absorción másico es igual a la suma de los productos de los coeficientes de cada átomo por su correspondiente proporción de peso. Los coeficientes de absorción másico pueden obtenerse en las Tablas Internacionales para Cristalografía de Rayos X (Klug y Alexander¹³⁰, Van der Marel¹⁵⁵). Por ejemplo, para un valor de $\lambda = 1.55 \text{ \AA}$ (radiación Cu = 1.54 \AA) el coeficiente de absorción másico de algunos elementos es: Li = 0.72, Na = 30.6, K = 145, Mg = 39.2, Ca = 164, Mn = 289, Si = 61.6, Al = 49.4, H = 0.44, O = 11.7, etc.

- 2) **El factor de estructura (F)**, puede ser definido como la razón entre la amplitud dispersada por el plano (hkl) y la amplitud dispersada por un electrón (Klug y Alexander¹³⁰). El poder de dispersión

de una celda unitaria para una onda en una dirección definida del cristal puede obtenerse de las Tablas Internacionales para Cristalografía de rayos X o en el libro de Klug y Alexander¹³⁰ (Apéndice VII). Para una celda unitaria (hkl) de un cristal se tiene:

$$F = \sum_n f_n \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$F = \left[\left\{ \sum_n f_n \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \right\}^2 + \left\{ \sum_n f_n \sin 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \right\}^2 \right]^{1/2}$$

siendo $f = f_0 \times$ factor temperatura

$f_0 =$ intensidad de dispersión de un átomo en el punto x, y, z referido a aquel de un electrón único ($\frac{e^2}{mc^2} = 2.819 \cdot 10^{-13}$; siendo $e =$ carga del electrón $= 4.802 \cdot 10^{-10}$ e.s.u.; $c =$ velocidad de la luz $= 2.9986 \cdot 10^{10}$ cm seg⁻¹, $m =$ masa del electrón $= 9.108 \cdot 10^{-28}$ g).

3) **El factor temperatura** se expresa como: $e^{-\frac{B(\sin \Theta)^2}{\lambda}}$ se refiere a la vibración de los átomos dependiente de la temperatura. B es una constante que depende de la masa y temperatura de los átomos (Van der Marel¹⁵⁵).

Valores de dispersión atómica (f_0), dependientes de $\sin \Theta/\lambda$ para la mayoría de los átomos pesados pueden verse en las Tablas Internacionales para Cristalografía de Rayos X (Vol. 3) o en el Apéndice VII, p. 681 (Klug y Alexander¹³⁰). Por ejemplo, para ángulos pequeños y radiación de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y $\sin \Theta/\lambda \cdot 10^{-8} = 0.1$ y elementos no ionizados, se tiene: Li = 2.21, Na = 9.76, K = 16.73, Mg = 10.51, Ca = 17.33, Mn = 22.61, Fe = 23.68, Si = 12.16, Al = 11.23, H = 0.81, C = 5.13, O = 7.25; H₂O = 8.87, Ti = 19.3, (H₃O)⁺ = 9.68.

Es evidente que, como lo señala Van der Marel¹⁵⁴ las sustituciones de (Al/Fe), (K/H₃O), (Mg/Ca), (Ca/Na) en las estructuras cristalinas pueden producir diferencias apreciables en la intensidad de las reflexiones observadas. En el caso de los minerales de arcilla de suelos, cuya composición química varía con la sustitución isomórfica, los factores de dispersión atómica y absorción de los rayos X y, consecuentemente, la intensidad de las reflexiones, estarán afectados por ella.

Los demás términos de la ecuación del factor de estructura corresponden a una medición de la distribución de los átomos en los planos cristalinos de la celda unitaria y su influencia recíproca.

Otros factores que influyen sobre la intensidad de la difracción son el tamaño de las partículas, la perfección cristalina, la variación en la

absorción de los rayos X por la muestra y la orientación de los cristales.

A medida que las partículas disminuyen de tamaño disminuye también la intensidad de la difracción, aunque la pureza de la especie se mantenga íntegramente. Ello se debe a que las partículas se van aproximando al límite de resolución; a medida que el tamaño se reduce los máximos de difracción se hacen más anchos y difusos. Como en las arcillas de suelos existe un amplio rango de tamaño de partículas, una especie puede encontrarse en una muestra dada, en granulometrías distintas. Si existiesen cristales de tamaño mayor que 5 ó 10μ , parte de la radiación difractada puede perderse por reflexión.

Tratándose de un cristal perfecto ideal el factor de estructura F , en la ecuación de intensidad, permanece como F , pero en un cristal de mosaico, pasa a ser F^2 . Este último consiste en un gran número de pequeños cristallitos, cada uno ligeramente desorientado respecto a los demás, por lo que las posibilidades de reflexiones secundarias es reducida: un ligero desplazamiento de la orientación del cristallito basta para conducirlo en la orientación correcta. El efecto de mosaico determina un marcado ensanchamiento de las líneas de difracción. Los cristales de los minerales de arcilla de suelos están lejos de ser cristales perfectos; son transiciones entre cristales menos imperfectos a fuertemente imperfectos, dependiendo de las condiciones de formación y el ambiente actual del suelo. Como toda discontinuidad debida a imperfecciones cristalinas reduce la intensidad de la difracción, para una reflexión de Bragg determinada, la intensidad no será constante para una especie dada (Whittig^{2 2 5}; Van der Marel^{1 5 5}).

b. Factores instrumentales. Se refieren con la selección óptima de las condiciones de operación, entre las que se cuentan:

- 1) alta tensión (kV) y corriente de filamento (mA) del tubo de rayos X, relacionados directamente con el tipo de tubo usado (Mo, Cu, Co, Fe, Cr. . .),
- 2) condiciones de monocromatización usadas (filtros, selección de altura de pulsos, monocromatizadores),
- 3) ángulo de inclinación del haz de rayos X incidentes,
- 4) tipo de detector (contadores de gas, contador de centelleo),
- 5) alineamiento correcto del difractómetro.

c. Factores experimentales. Se relacionan con la preparación de la muestra. Para el análisis de difracción la muestra ideal debe ser

homogénea, con un tamaño inferior a 1μ , sin orientación preferencial, excepto cuando esta condición se use deliberadamente para exaltar planos basales destinados a la exploración cualitativa. Para los minerales de arcilla de suelos, factores como compactación, orientación, presencia de sustancias no cristalinas, interestratificaciones y otros, influyen fuertemente en la intensidad de los rayos difractados.

Las variaciones en la compactación de la muestra determinan diferencias en la intensidad de las reflexiones, ya que el volumen puede ser más o menos reducido según la compactación a que se someta. Mientras más densa sea la muestra (más compactada), más planos pueden contribuir a la difracción hasta cierto límite, sobrepasado el cual disminuye la intensidad de los máximos por absorción de la radiación primaria por parte de la muestra.

Los minerales de arcilla laminares al colocárselas en un portamuestra, cuando se analizan mediante un espectrómetro de lectura directa, pueden orientarse a lo largo de sus planos basales (00 ℓ). Como la superficie de la muestra debe ser tangente a los bordes del portamuestra, siempre se producen acciones mecánicas inevitables al eliminar el exceso o comprimir suavemente la muestra en el soporte con una espátula u otro elemento. Este efecto determina invariablemente orientación de los cristales superficiales que para evaluaciones cuantitativas es muy perjudicial, ya que la condición fundamental es que los cristales deben estar orientados al azar. Debe tratarse, por todos los medios, de minimizar el factor de orientación preferencial ψ . Las variaciones en el grado de orientación paralela determinan variaciones en la intensidad de la difracción independientemente de la cantidad del mineral presente. La evaluación cuantitativa es estricta en cuanto a que no debe haber estados de orientación preferencial y por ello el método de montaje de la muestra en su soporte es muy importante. Varias técnicas se dan para obtener superficies planas desorientadas, incluyendo el llenado de los soportes por debajo, de modo de evitar la compresión orientadora en la superficie, o el uso de suspensiones con líquidos volátiles (Klug y Alexander¹³⁰). Van der Mare¹⁵⁵ aconseja el siguiente método: diluir la muestra en etilcelulosa (disuelta en tolueno) y depositarla sobre una placa. Al evaporarse el tolueno queda la muestra desorientada. También se usa el método de dilución de partículas orientadas en un polvo constituido por partículas esféricas o de forma variable, con lo cual se atenúan los efectos de orientación. Se ensayó la aspersión de la muestra como un aerosol fino sobre una placa con mayor o menor éxito. El uso de portamuestras rotatorios, disponibles en la mayoría de los equipos comerciales, aumenta la superficie efectiva de radiación disminuyendo la posibilidad de distribuciones orientadas. También se usa el polvo de corcho muy fino y cementos termoplásticos (Brindley y Kurtossy⁴⁷) que actúan

como diluyentes. Según estos autores, el efecto desorientador del cemento es perfecto.

La presencia de sustancias amorfas determina variaciones en la intensidad de los picos de difracción y puede conducir a una interpretación errónea de la composición de la muestra (Whittig²²⁵). A veces la superficie de los gránulos de los minerales de arcilla de suelos está recubierta por películas amorfas, producidas por las acciones de meteorización a que el suelo está sometido. Dependiendo del grosor y naturaleza de estas cubiertas los minerales de arcilla exhiben intensidad de difracción y propiedades distintas a las de los minerales puros.

La intensidad de las reflexiones basales de los minerales interstratificados disminuye en alrededor de un 30% respecto a las intensidades de sus componentes aislados (MacEwan¹⁴¹). La montmorilonita, vermiculita e ilita expansible muestran distintas intensidades de sus reflexiones basales cuando están saturadas por cationes distintos (Barshad¹⁵). En la opinión de Van der Marel¹⁵⁵, la introducción de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Mg}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y en menor grado $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ entre las capas expansibles de montmorilonita y minerales relacionados con la ilita provoca cambios en sus intensidades. Aún los minerales kandíticos, que tienen la composición y estructura más homogénea de los minerales de arcilla, muestran gran diferencia en sus intensidades relativas de las reflexiones según el origen de las muestras. En efecto, como lo señala Van der Marel, una caolinita mal cristalizada, por ejemplo un "fire-clay", no puede distinguirse de una metahaloisita bien ordenada.

Pese a la multitud de factores que afectan la intensidad de los máximos de difracción, es evidente que los valores de intensidad relativa de los picos proporciona una base para la estimación de la cantidad presente de la mayoría de los minerales. Sólo si todas las variables se mantuviesen constantes se podría hacer evaluaciones cuantitativas rigurosas, lo que es casi imposible.

Análisis cuantitativo

Como se vio anteriormente, de acuerdo a las fórmulas de la intensidad I, es posible deducir intensidades de difracción relativas de una fase dada en una mezcla, y usar esta intensidad, en relación a un sistema de referencia, para estimar la concentración de las diferentes fases.

Para una muestra de polvo de grosor infinito respecto a la radiación incidente, sin extinción apreciable y orientación preferencial de las partículas, consistentes estas últimas en numerosos minerales cuyas fracciones de peso son x_1, x_2, \dots, x_j , sus densidades $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_j$ y coeficientes de absorción linear $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_j$, para la

intensidad I_1 de una cierta reflexión del componente x_1 de la muestra existen las siguientes relaciones (Klug y Alexander¹³⁰):

$$I_1 = \frac{K \cdot x_1}{\rho[x_1(\mu_1^* - \mu_M^*) + \mu_M^*]} \quad \text{en la cual,}$$

K = constante dependiente del equipo instrumental, estructura cristalina del componente de la muestra

μ_1^* = coeficiente de absorción de masa del componente de la muestra

$$\mu_1^* = \frac{\mu_1}{\rho_1}; \quad \mu_2^* = \frac{\mu_2}{\rho_2} \text{ etc.}$$

μ_M^* = coeficiente de absorción de masa de la matriz (todos los componentes diferentes de x_1) = $\mu_2^*x_2 + \mu_3^*x_3 + \dots + \frac{\sum_2^n \mu_1 x_1}{(1-x_1)}$

Algunos ejemplos de coeficientes de absorción de masa (cm^2/g) para radiación de Cu (1.5418\AA) para ciertos minerales son los siguientes (Van der Mare¹⁵⁵): cuarzo 34, caolinita, 30; ilita, 51; montmorillonita, 38; mica, 42; feldespato-Na, 33, feldespato-K 48; feldespato-Ca, 50; calcita, 71; goetita, 198; hematita, 219.

En general los procedimientos de análisis cuantitativo implican dos etapas. La primera consiste en la determinación de la intensidad de una línea de difracción seleccionada; la segunda precisa el establecimiento de una relación de trabajo entre la intensidad y la concentración del componente en estudio (Jenkins y de Vries¹²⁰). Las técnicas instrumentales modernas permiten determinar la intensidad con mucha mayor precisión en base al número de cuentas (pulsos de voltaje enviados por el detector, contados por el sistema de conteo en la unidad de procesamiento de datos del equipo de difracción) que comprende el área de una reflexión determinada, es decir la intensidad integrada del pico en referencia, en el rango angular correspondiente a su inicio y su término en un tiempo dado. Técnicas muy simples permiten descontar el fondo (background) del total de cuentas del pico integrado. Ello introduce mucha mayor precisión y rapidez a las determinaciones cuantitativas.

Varios métodos se utilizan para obtener el análisis cuantitativo o semicuantitativo de mezclas de minerales, como son entre otros el uso de mezclas binarias, mezclas estándares de componentes múltiples, método de las adiciones conocidas, uso de estándares internos sin que ninguno de ellos sea un método absoluto. Mayor información sobre los métodos de análisis cuantitativo puede obtenerse en libros

especializados, como el de Klug y Alexander¹³⁰, Cullity⁶³, Jenkins y de Vries^{119,120} y otros.

Mezclas binarias estándar

Alexander y Klug⁴ demostraron que la intensidad I de los rayos reflejados por un componente P en una mezcla se relaciona a la proporción volumen v_p por la ecuación:

$$I_p = K_p v_p / \bar{\mu}$$

siendo $\bar{\mu}$ el coeficiente medio de absorción lineal de la mezcla y K_p una constante para cualquier reflexión particular del componente P . Esta ecuación es más útil cuando se usa en base de pesos. Si w_p y ρ_p indican la proporción de peso y densidad del componente P y $\bar{\rho}$ es la densidad media de la mezcla, entonces:

$$v_p = w_p \rho / \rho_p$$

$$I_p = K_p w_p \rho / \rho_p \bar{\mu}$$

$$I_p = K_p w_p / \rho_p \bar{\mu}^*$$

$$I_p = K'_p w_p / \bar{\mu}^*$$

Esta última ecuación constituye la base del método de las mezclas binarias Brindley⁴⁶ indica que para dos componentes P y Q en una mezcla de múltiples componentes la última ecuación puede ser escrita como:

$$\frac{I_p}{I_q} = \frac{K'_p \cdot w_p}{K'_q \cdot w_q}$$

La relación de intensidades (I_p/I_q) es directamente proporcional a la relación de pesos (w_p/w_q) y para polvos finos tal relación tiene una comprobación experimental fácil. Una calibración de (I_p/I_q) contra (w_p/w_q) para mezclas estándar hechas con minerales puros (P y Q puros) permite determinar la relación entre P y Q . Si el proceso se aplica a todos los componentes en pares, puede llegar a determinarse la composición de la muestra. Sin embargo, Brindley⁴⁶ llama la atención en que la presencia de materiales nocristalinos o la existencia de numerosos componentes en baja proporción, cuya suma sea importante, hacen que el método no se pueda usar. Las sustancias utiliza-

das en preparar las mezclas estándar deben ser química y cristalográficamente similares a las que se encuentran en la mezcla que se analiza.

En el laboratorio del autor se utilizó este método para la determinación cuantitativa de caolinita, cuarzo y montmorilonita (Besoain y González³⁰) en sedimentos del norte de Chile.

El uso de mezclas estándar de múltiples componentes tiene muchos inconvenientes que aumentan a medida que aumenta el número de sustancias utilizadas como estándar. Un sistema ternario de minerales de arcilla es difícil de manipular, tedioso y largo. Willis et al²²⁷ trabajaron con este método en arcillas de suelos, vía fotográfica. Algunas de sus mezclas incluyen seis componentes.

Método de las adiciones conocidas

Este método consiste en modificar la intensidad de una reflexión determinada de un mineral dado, por agregación de un peso conocido de un mineral estándar (puro) a una muestra que tenga ese mineral. Midiendo las intensidades de las reflexiones antes y después de la adición, es decir I_1 e I_2 respectivamente, se puede determinar en forma aproximada la proporción de peso de aquel componente en la muestra original (Brindley⁴⁶).

Uso de un estándar interno

El uso de estándares internos juntamente con mezclas de minerales estándar es una forma eficiente de compensar errores provocados por la absorción de rayos X en una muestra cualquiera. En este método una substancia estándar S se agrega a la mezcla que se analiza y se comparan reflexiones adecuadas de S y de los componentes P, Q, R... de la mezcla en estudio. Posteriormente cada componente separado, P, Q, R... se compara con S (Brindley⁴⁶).

Un peso conocido de algún estándar interno, que no se encuentre en la muestra (fluorita, CaF_2), se adiciona a una mezcla de minerales estándar. Este peso debe encontrarse en el ámbito en que se supone se encuentra el mineral que se investiga en la muestra de prueba. Se analizan estas mezclas y se miden las intensidades de los máximos de S, así como los de cada mineral componente de la mezcla estándar. En cada caso se comparan las relaciones entre la intensidad de la difracción de cada mineral de la mezcla estándar a la intensidad de S con respecto a la relación entre el peso del mineral estándar y el peso de S. Se agrega, entonces, el estándar interno a la muestra de prueba manteniendo las mismas relaciones de peso que con las muestras de minerales estándar y las mezclas se analizan. Para obtener la relación de peso del mineral a la del estándar interno, se determina la relación de intensidades de difracción (intensidad del mineral que se analiza

respecto a la intensidad de S) y se compara con los resultados obtenidos para las mezclas de minerales estándar y estándar interno. Finalmente se multiplica el peso de S agregado a la muestra de prueba por la razón de pesos del mineral estándar al estándar interno, de donde se obtiene el peso del mineral en la muestra que se está analizando cuantitativamente. Si se conoce el peso total de la muestra puede calcularse el porcentaje de un mineral o minerales determinados (Whittig²²⁵; Jackson¹¹⁷; Brindley⁴⁶).

$$\begin{array}{l} \text{Peso del mineral} \\ \text{en la muestra de} \\ \text{prueba} \end{array} = \text{gm}_m/\text{gm}_i \times \begin{array}{l} \text{Peso del estándar} \\ \text{interno agregado a} \\ \text{la muestra de prueba} \end{array}$$

en donde gm_m = gramos mineral estándar; gm_i : gramos estándar interno (Jackson¹¹⁷).

Determinación directa a partir de la intensidad y coeficiente de absorción de masa de la muestra

Norrish y Taylor¹⁶⁶ llegaron a la conclusión experimental de que algunos minerales de arcilla de suelos pueden determinarse cuantitativamente a partir de la intensidad de las líneas de difracción y el coeficiente de absorción de masa de la muestra. El método propuesto evita el uso de curvas de calibración o estándares internos y cualquier línea de difracción del mineral puede elegirse para evaluar ese componente. El método tiene algunos inconvenientes, como son la elección del nivel de fondo (background) bajo una cierta línea de difracción, cuando se trata de la estimación de minerales finamente granulados en pequeña cantidad. Además los efectos de orientación que adoptan las partículas durante la preparación de la muestra hace difícil la estimación de algunos minerales.

Los autores parten de la ecuación de Klug y Alexander¹³⁰:

$$I_x = \frac{KV}{\mu}$$

en la cual I_x es la intensidad medida de una línea de difracción de un componente cristalino de la muestra, V es el volumen del componente, μ es el coeficiente de absorción lineal de la muestra y K es una constante para cualquier línea de un mineral particular. Esta constante depende de la intensidad del rayo incidente, el poder de difracción del espacio que se está midiendo, la geometría del instrumento y otros. La muestra debe ser suficientemente gruesa para atenuar el rayo incidente.

Si ρ es la densidad aparente de la muestra y ρ_x la densidad real del componente que se está determinando, entonces se verifica que:

$$I_x = \frac{KX}{\rho_x \cdot Ax}$$

en la cual $X = \rho_x V / \rho$ es la fracción de peso del componente que se está determinando, y $Ax = \mu / \rho$ el coeficiente de absorción de masa del espécimen.

Si se mide la misma línea de difracción sobre una muestra estándar en la cual X es conocido e igual a S , entonces:

$$I_s = \frac{KS}{\rho_s \cdot As}$$

y como $\rho_s = \rho_x$ la combinación de las ecuaciones anteriores da:

$$X = \frac{Ax I_x S}{As I_s}$$

Generalmente, una substancia pura puede ser seleccionada como estándar, en cuyo caso $S = 1$ y con la última ecuación determinan el porcentaje del mineral en estudio.

Con este método Norrish y Taylor¹⁶⁶ obtuvieron excelentes resultados en muestras artificiales. En muestras desconocidas existen limitaciones impuestas por la naturaleza del mineral, orientación, microabsorción, concentración y otros; pero se trata de limitantes que afectan cualquier método de análisis.

Conclusiones

Si bien por difracción de rayos X pueden obtenerse resultados cuantitativos en arcillas de suelos, una serie de factores tales como variaciones de composición, estructura, existencia de cubiertas amorfas, complejos orgánicos y otros, limitan una estricta dosificación cuantitativa y la definen más bien en el orden semicuantitativo.

La forma más razonable de obtener resultados cuantitativos fidedignos es el uso conjunto de difracción de rayos X y otras técnicas de análisis, en particular métodos térmicos, químicos y fotometría infrarroja. Al respecto una serie de marchas analíticas, incluyendo la combinación de técnicas de disolución selectiva, análisis elemental, valores de capacidad de intercambio de cationes, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, desarrolladas por Alexiades y Jackson⁵, de eficacia probada y combinada con los métodos de análisis cuantitativo por difracción de rayos X, puede rendir óptimos resultados.

Aplicación

En la Fig. 291 se presentan diagramas de difracción de rayos X de arcillas ($< 2\mu$) de varios suelos de Chile. En la Fig. 292 se muestran difractogramas de la fracción arena (2000-50 μ) del suelo Arrayán, un Dystrandept de la Provincia de Ñuble, Chile.

ESPECTROGRAFIA DE RAYOS X

La espectrografía de rayos X, llamada también método de análisis espectral de fluorescencia de rayos X, constituye un método moderno, rápido y no destructivo que permite determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos que constituyen una substancia. Todos los elementos, desde el boro (número atómico 5) a los transuránicos pueden determinarse se encuentren ya como elementos puros o combinados, en estado sólido (cristalino o amorfo) o en solución. El análisis puede hacerse en el aire, en una atmósfera de gases de baja absorción (He, Ar, H) o en vacío y es independiente de la estructura molecular de los elementos en la muestra.

Dependiendo de la composición de la substancia, la concentración de un elemento puede ser determinada desde fracciones de ppm hasta 100%. La precisión del método es generalmente del orden del 1% y puede en muchos casos mejorarse hasta menos del 0.1-0.3%, y por esto se sitúa dentro de los límites del análisis instrumental. En cuanto a tiempo, el análisis por elemento demora aproximadamente desde menos de 1 a 10 minutos.

Una de las mayores aplicaciones de la espectrografía de rayos X ocurre en el campo geológico, que requiere para sus estudios la información química cualitativa y cuantitativa. En el campo edafológico este método comenzó a utilizarse con éxito en los últimos 15 años, en análisis elemental de los elementos mayores de suelos y arcillas (Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, K, Na, Mn), elementos trazas (Co, Cu, Mo, Zn, Ga, Cs. . .), capacidad de intercambio de cationes y otros (Beaver²¹; Hinckley y Bates¹¹⁰; Tabikh²⁰⁷; Gebhardt et al⁹⁵; Oosterbaan¹⁶⁷). También se le utilizó en el estudio de tejidos vegetales (Herman y Cornil¹⁰⁷; Souty y Guennelon¹⁹⁹) y no cabe duda que en el campo de la química analítica de los suelos este método adquirirá gran importancia en los próximos años.

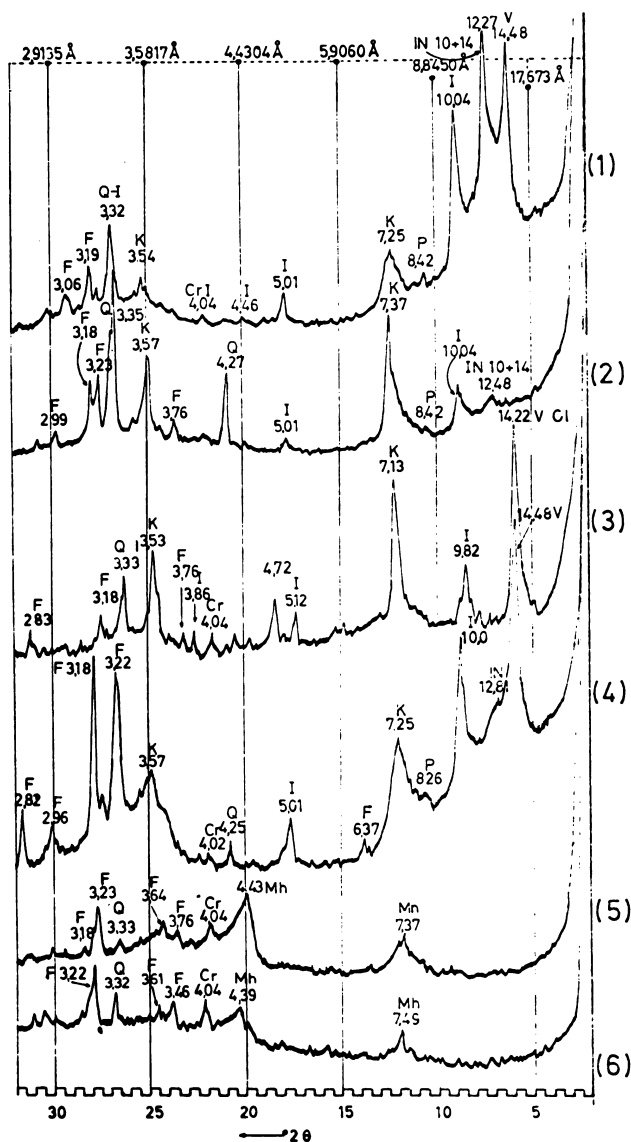


Fig. 291. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla ($< 2\mu$) desferizada, de diversos suelos chilenos. 1): serie Puange, Inceptisol, Prov. Santiago. 2): serie Yaquil, Ochraqualf, Prov. de Curicó. 3): serie Chancón, Vertisol, Prov. O'Higgins. 4): serie Cuesta Vieja, Vertisol, Prov. Curicó. 5) y 6): serie Arrayán, Dystrandep, Prov. Ñuble.

Símbolos: V = vermiculita; I = ilita; K = caolinita; Cr = cristobalita; Q = cuarzo; F = feldespato plagioclasa; In.10+14A = interestratificado de un mineral de espaciados 001 de 10 y 14Å; P = piroxeno; Cl = clorita; Mh = metahaloisita (según Besoain y González³⁴).

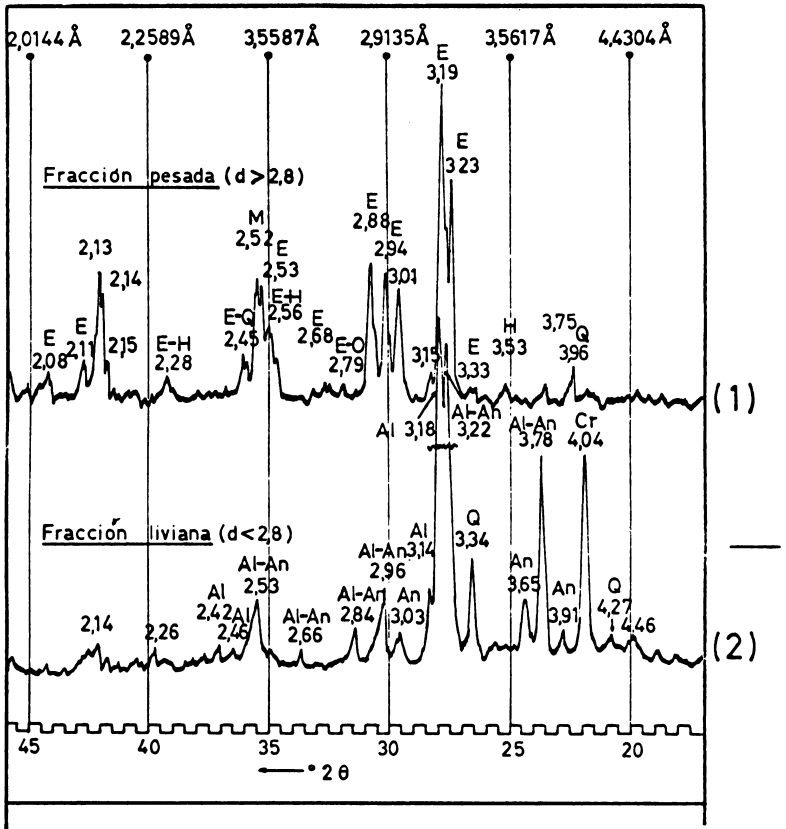


Fig. 292. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arena (2000-50 μ) fracción pesada ($d > 2,8$) y fracción liviana ($d < 2,8$), de la serie Arrayán, Dystrandep, Prov. de Ñuble, Chile.

(Símbolos: Q = cuarzo; H = hiperstena; E = enstatita; Cr = cristobalita; Al = albita; An = andesina) (según Besoain³³).

Condiciones instrumentales: radiación $K\alpha$ -Cu; 35mV, 20mA; filtro de Ni; PHA. Instrumento: difractómetro Philips Norelco automático.

Principios

Cuando una muestra sólida o líquida se bombardea con rayos X de energía apropiada, los átomos de los elementos constitutivos emiten un espectro de rayos X heterogéneo; se dice que la muestra fluoresce. Esta radiación secundaria contiene varias longitudes de onda, cada una de las cuales es característica y representativa de cada uno de los elementos componentes de la muestra. Las radiaciones componentes del espectro, de longitudes de onda diferente, se separan mediante un cristal analizador cuyo espaciado d es conocido.

La energía de los rayos X fluorescentes dispersados por el cristal analizador, cada una a un ángulo diferente, se mide con un detector de radiaciones y se registra automáticamente. Del análisis de estos valores (posición angular, energía) se puede obtener información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en un compuesto.

Los principios del método de espectrografía de rayos X se conocen desde hace más de 60 años, como consecuencia de los trabajos de Mosley¹⁵⁹, Sigbahn¹⁹⁷ y von Havesey²¹⁵. Este último autor realizó una serie de análisis elementales, vía fluorescencia de rayos X, ya en 1923. La técnica empleada entonces era bastante complicada ya que implicaba el uso de tubos de rayos X desmontables, dentro de los cuales se ponía la muestra y registro fotográfico; el tiempo que requería un análisis era considerable. Con el tubo de rayos X sellado, de alta intensidad, de electrónica perfeccionada e incluyendo el uso de discriminadores, detectores de radiación sensitivos y otros, el uso de esta técnica se difundió considerablemente entre 1950 y 1960.

El análisis químico por fluorescencia de rayos X implica resolver una serie de problemas, como el efecto de matriz (acción interelemento) y el tamaño de partículas, particularmente en la determinación de elementos de número atómico bajo. Esto significa que la intensidad de la radiación fluorescente emitida por un elemento a una concentración determinada puede variar con la composición total y con el tamaño de las partículas de la substancia. Diversas técnicas experimentales fueron desarrolladas, tendientes a minimizar estos efectos.

Excitación de los rayos X fluorescentes

Al tratar la difracción de los rayos X se señaló que la excitación de un átomo también se puede producir por la absorción de un fotón de rayos X, el cual debe poseer una energía superior a la energía del electrón dentro de la órbita considerada, o sea que la frecuencia debe sobrepasar cierta frecuencia crítica de excitación. El proceso de excitación de un átomo por absorción de fotones se llama fluorescente por analogía con el caso óptico y los términos radiación fluorescente, rayos X fluorescentes, radiación secundaria son sinónimos.

El bombardeo de un material cualquiera con un haz de rayos X de alta energía, determina que los diversos elementos constitutivos de ese material emitan su propio espectro de rayos X. Se da la circunstancia de que cada elemento produce radiación fluorescente a longitudes de onda peculiares así mismo y de una intensidad relacionada con la cantidad de átomos presentes en la muestra irradiada. El espectro describe, en el fondo, los niveles energéticos de las capas electrónicas constitutivas del átomo y consiste en relativamente pocas líneas cuyas longitudes de onda varían en forma sistemática con el número atómico del elemento de acuerdo a la ley de Mosley. Las longitudes de onda disminuyen a medida que el número atómico del elemento aumenta y de ahí que los elementos constitutivos de una muestra pueden ser identificados detectando la radiación de cada longitud de onda a su correspondiente posición angular.

Cuando los rayos X se producen por bombardeo electrónico, simultáneamente con la radiación característica se origina un espectro continuo superpuesto, que será más importante cuanto más alta sea la tensión de aceleración, tal efecto independiente de la naturaleza química del anticátodo. Esto no ocurre cuando la excitación se produce por bombardeo con fotones de rayos X por lo que la substancia excitada por fluorescencia no produce un espectro continuo. La relación pico/fondo (background) es mucho más alta que la obtenida por bombardeo con electrones, lo que en cierto modo compensa la menor intensidad de la radiación secundaria (Caticha Ellis⁵⁶).

En la Fig. 293 se observa el efecto que un haz de rayos X de alta energía produce sobre un átomo de hierro. Existe la probabilidad de que un fotón choque con un electrón de la órbita K y lo expulse del átomo, con lo cual éste adquiere una distribución de carga anormal. El reemplazo del electrón eyectado puede provenir de electrones de capas más externas, L, M u órbitas N, las cuales a su vez reemplazarán el electrón perdido sea con electrones de capas más externas o con electrones pasantes. El átomo de hierro emite radiación secundaria o fluorescente de diversas longitudes de onda, dependiendo del orbital del cual proviene el electrón de reemplazo. Por ejemplo, el salto de Fe K_{α} produce una línea espectral a 1.937Å, mientras que el salto Fe K_{β} produce una línea espectral a 1.76Å.

Un lugar vacante en la órbita L o M, sea por paso de un electrón a la órbita K o por colisión con fotones de los rayos X originales, da origen a una multitud de líneas espectrales posibles de la órbita L, como se muestra en el Cuadro 128 debido al incremento en las combinaciones de saltos asociado a una capa que tiene ocho electrones en la órbita L, comparada con los dos electrones de la órbita K. Esto es más acentuado aún en la órbita M, donde para el Fe pueden existir 14 electrones con ligeras diferencias de energía. En tal proceso, la radiación fluorescente se hace cada vez más dura (y se requie-

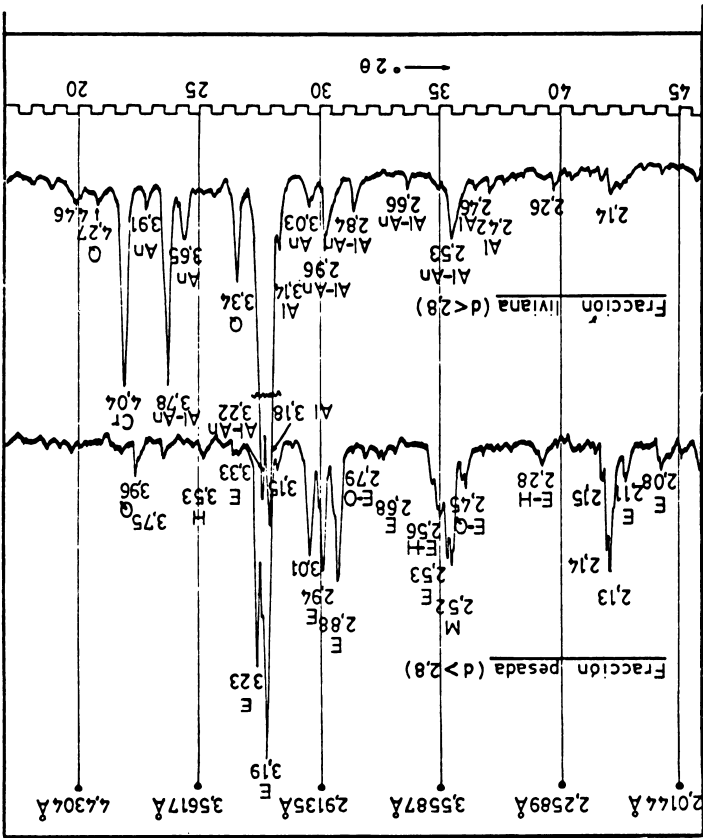


Fig. 292. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arena (2000-50 μ) Fracción pesada ($d > 2.8$) y Fracción liviana ($d < 2.8$), de la serie Arrayán, Dystrandepít, Prov. de Nuble, Chile.

(Símbolos: Q = cuarzo; H = hiperstena; E = enstatita; Cr = cristobalita; Al = albita; An = andesina) (según Besoin³³).

Condiciones instrumentales: radiación K α -Cu; 35mV, 20mA; filtro de Ni; PHA. Instrumento: difractómetro Philips Norelco automático.

re paralelamente más energía para la excitación) en tanto que los electrones se aproximan al núcleo atómico. Esto se debe a que los electrones de la capa K están más firmemente unidos al núcleo y los electrones que se desplazan hacia el interior, para reemplazar aquellos eyectados, deben tener mayor energía para mantener el balance orbital que si se moviesen en una órbita L, M u otra más externa.

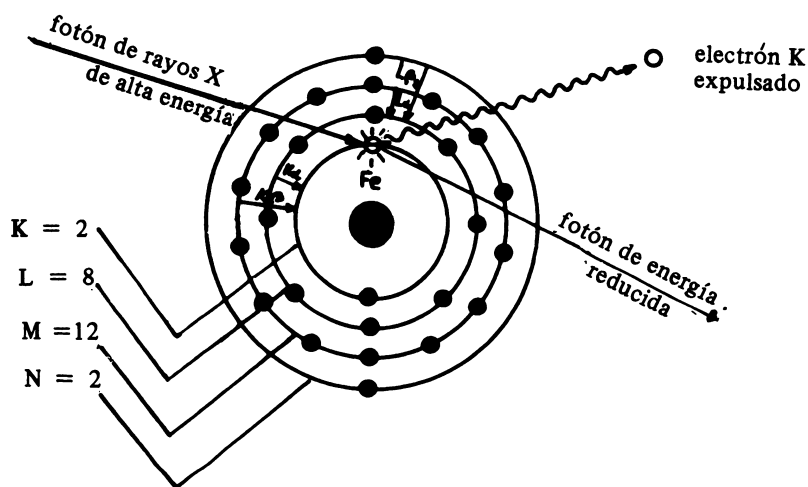


Fig. 293. El bombardeo con rayos X de alta energía en un átomo de Fe determina la expulsión de uno o más electrones. El átomo excitado reemplaza los electrones eyectados, produciéndose en este proceso radiación de rayos X característicos, secundarios o fluorescentes. Estos rayos tienen una energía asociada a una longitud de onda peculiar al elemento y órbita implicada.

CUADRO No. 128. Líneas de emisión principales de algunos elementos fundamentales de suelos (Según Jenkins y de Vries¹¹⁹).

N° At.	Elemento	Longitudes de onda de emisión(Å)						Excitación			Discontinuidades de absorción (Å)
		Series K		Series L		γ	kilovolts				
		α^*	β_1	α^*	β_1		K	L	K		
11	Sodio	11.909	11.617	—	—	—	1.08	0.055	—	—	—
12	Magnesio	9.889	9.558	—	—	—	1.303	0.063	9.512	—	—
13	Aluminio	8.339	7.981	—	—	—	1.559	0.087	7.951	—	—
14	Silicio	7.126	6.769	—	—	—	1.838	0.118	6.744	—	—
19	Potasio	3.744	3.454	—	—	—	3.607	0.341	3.437	42.184	—
20	Calcio	3.360	3.089	36.39	36.02	—	4.038	0.400	3.070	31.07 — 35.83	—
22	Titanio	2.750	2.514	27.44	27.074	—	4.964	0.530	2.497	27.29	—
25	Manganeso	2.102	1.910	19.48	19.158	—	6.542	0.760	1.896	no hay datos	—
26	Hierro	1.936	1.757	17.60	17.290	—	7.113	0.85	1.743	no hay datos	—

(*) K_{α} : Sin resolver doblete K_{α_1} y K_{α_2} .

En el Cuadro 128 se observa que cada elemento produce en forma simultánea varias líneas espectrales fluorescentes cuando está sometido a una radiación continua de energía elevada.

Las longitudes de onda de la radiación fluorescente, salvo casos relativamente escasos, no se superponen. Además, las intensidades normalizadas de todas las líneas espectrales producidas por un elemento mantienen una relación constante unas con otras, aunque el elemento se encuentre solo o en mezcla con otros elementos de la muestra radiada. Exceptuando los casos en que se presenta absorción selectiva o interferencia, la medida de una de las líneas espectrales del elemento es suficiente para determinar la concentración del mismo.

La determinación del contenido de un elemento en una mezcla de varios elementos, mediante la fluorescencia de rayos X, no es tan simple por cuanto la intensidad de la fluorescencia de un elemento no es estrictamente proporcional a su concentración. En efecto, los elementos asociados ejercen acciones de absorción y ello es crítico cuando estos elementos varían su concentración. No sólo la radiación secundaria sino también la primaria pueden ser absorbidas por lo que la intensidad de la radiación fluorescente depende de la concentración del elemento y del coeficiente de absorción de masa de los elementos acompañantes. Además, la fluorescencia de un elemento puede aumentar a consecuencia de la radiación fluorescente de los elementos acompañantes si esta radiación es de longitud de onda más corta (y más energética) que el canto de absorción de los elementos. Por otra parte, la intensidad de la fluorescencia de un elemento dependerá del tamaño de las partículas y de la disposición de la superficie.

El método de la espectrografía de rayos X

En la Fig. 294 se muestran los constituyentes esenciales de un espectrógrafo. El tubo de rayos X emite un haz de rayos (radiación primaria) que se hace incidir sobre la superficie de una muestra. Esta radiación determina que los elementos constitutivos emitan rayos X secundarios a una longitud de onda característica de cada elemento contenido en dicha muestra. Cada elemento en la escala periódica tiene su espectro de rayos X simple y característico, cuya longitud de onda varía regularmente desde un elemento al siguiente. A medida que el número atómico del elemento aumenta, la longitud de onda disminuye y por este motivo los elementos existentes pueden ser determinados al conocer e identificar longitudes de onda conocidas. Estableciendo una relación entre la intensidad de la radiación característica de un elemento particular y la concentración en la muestra de ese elemento se puede determinar su cantidad. Esta relación se deduce a partir de una curva de calibración referida a las intensidades

de los rayos X medidos y determina independientemente el valor de la concentración del elemento.

La separación del espectro emitido por la muestra se logra por difracción. Si un haz de radiación policromática se hace incidir sobre un cristal en cuya red cristalina los planos atómicos están separados por una distancia d adecuada y conocida, el haz será difractado ya que el cristal actuará como una craticula de difracción, reflejando sólo una longitud de onda o un múltiplo armónico, a un ángulo dado. Las radiaciones con λ más largas serán dispersas a ángulos altos, y las con λ más corta a ángulos más bajos. La dispersión de la radiación incidente por difracción se efectúa según la ley de Bragg.

El uso de la ley de Bragg en espectrografía es diferente que en difracción. En esta última se usa un valor constante de λ , y para cada valor de Θ sólo refleja el sistema de planos cuyo d verifica la fórmula. En espectrografía se conoce muy precisamente $2d$ y se determina λ .

Para obtener el espectro completo emitido por la muestra el cristal y el detector deben rotar a fin de obtener la posición angular requerida. Los rayos X así dispersos se captan mediante un detector (proporcional, Geiger, proporcional de flujo de gas, de centelleo). El detector puede mantenerse en una posición angular dada, a fin de acumular un número de cuentas suficientes y satisfacer necesidades de precisión cuantitativa, o puede barrer el ámbito angular completo para obtener información cualitativa. Esta última consiste en una serie de picos de intensidad variable a ángulos determinados, que se dibujan mediante un inscriptor en una carta.

En el análisis por fluorescencia de rayos X los problemas causados por impurezas de reactivos son mínimos, así como son inexistentes las interferencias colorimétricas que se asocian a las técnicas químicas. Comparado con el espectro de emisión óptico el espectro de rayos X es relativamente simple, en cuanto a que hay sólo dos líneas de trabajo en la serie K y tres o cuatro líneas de la serie L por elemento y para todos los elementos. Además, como en el espectrógrafo se examina una superficie grande (6.2 cm^2 en el espectrógrafo de rayos X al vacío Norelco Philips), los efectos de segregación de elementos en la muestra son reducidos.

Instrumentación

Los componentes básicos de un espectrógrafo de rayos X son una fuente de excitación consistente en un tubo de rayos X y un generador de alto voltaje, un sistema óptico para los rayos formado por el cristal analizador (monocromador), colimadores, ranuras y un circuito integrador (circuito de conteo) para efectuar las medidas y un sistema de registro. Generalmente el sistema óptico va incluido en una cámara susceptible de trabajar en vacío o con gases inertes a baja presión (Fig. 294).

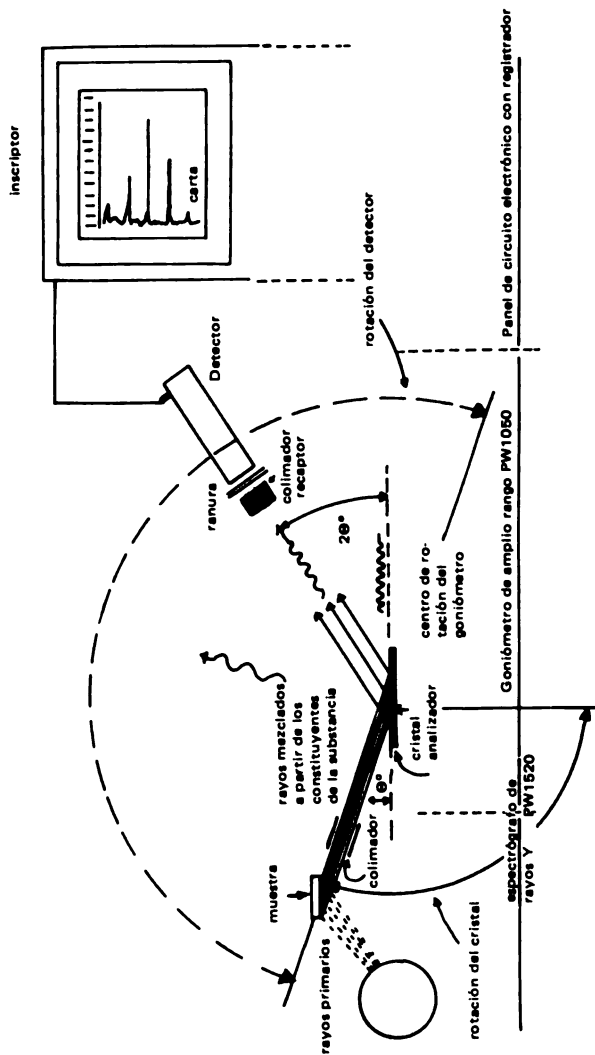


Fig. 294. Disposición de los componentes esenciales de un espectrógrafo de rayos X: unidad espectrográfica, goniómetro, detector y circuitos electrónicos con el registrador correspondiente. Modelo Philips PW 1520 (Basado en el esquema original de Vogel^{1,2,13}).

Según la geometría del cristal analizador, los espectrómetros de rayos X se agrupan en dos categorías: a. de cristal plano o geometría no focalizada, y b. de cristal curvo o de geometría focalizada.

En el sistema de óptica plana una parte de la radiación secundaria que se selecciona y se hace paralela mediante un colimador de Soller se hace incidir sobre la superficie plana de un cristal tallado en forma tal que sus planos de difracción forman una tangente al círculo de enfoque. La radiación se difracta de acuerdo a la ley de Bragg y en tales condiciones pasa al detector por un segundo colimador. La desventaja de este sistema radica en que la primera colimación rechaza una alta proporción de la radiación incidente, con lo que se pierde intensidad.

En la disposición con sistema focalizado se usa un cristal curvo para incrementar la luminosidad del espectrógrafo; se usan cristales curvos, sea por transmisión o reflexión. La muestra constituye una fuente puntual o lineal de rayos X fluorescentes. Un haz monocromático de longitud de onda λ , que diverge a partir de la fuente, incide sobre el cristal, para una cierta posición del mismo bajo el ángulo de Bragg Θ , siendo focalizado en un punto luego de ser difractado. El foco está en un círculo que pasa por la muestra y la superficie del cristal. Un dispositivo mecánico permite que el detector gire al doble de la velocidad de rotación del cristal. Para obtener un enfoque perfecto el cristal se curva con un radio igual a r igual a la del círculo de focalización. Se conoce varios tipos de geometría de focalización: distribución de Johannson, de Hohann, de Cauchois y otros (Adler²; Jenkins y De Vries¹¹⁹). Los siguientes párrafos se refieren al sistema de cristal plano.

Tubos de rayos X

Los tubos de rayos que se usan en espectrografía son algo diferentes de los que se usan para difracción de rayos X. La modificación tiende a acercar el anticátodo a la muestra, por cuanto el flujo de la radiación primaria en la muestra varía aproximadamente en una relación inversa al cuadrado de la distancia. En los espectrógrafos Philips Norelco el tubo tiene un foco bastante mayor que el usado en difracción (10 x 5 mm contra 10 x 1.6 mm).

Los tubos deben proporcionar gran pureza espectral, alta estabilidad y energía. Se dispone de diversos tubos: Cr, Mo, W, Pt, Au y su elección depende del propósito del análisis. El tubo ideal debiera tener un anticátodo que tuviese una $K\alpha$ ligeramente más corta que la discontinuidad de absorción del elemento a ser analizado, es decir, el anticátodo debiera ser un elemento dos números atómicos más elevado que el elemento en referencia.

En el Cuadro 129 se presentan los tubos que con más frecuencia se usan en la determinación de los elementos mayores de suelos y arci-

llas, así como las tensiones, el valor angular y otras condiciones instrumentales. En general, es frecuente que la determinación de elementos ligeros (Si, Al, K, Ca) se efectúe con tubo de Cr y la de elementos pesados (Ti, Fe) con tubo de Au.

Vanden Heuvel²⁰⁸ considera que el tubo de Cr parece ser el más útil en los análisis de suelos, particularmente para la determinación de elementos ligeros, y recomienda el tubo de W para los elementos traza de suelos.

Colimadores

La función de los colimadores es hacer paralela la radiación que emana desde la muestra al cristal analizador y que sigue de este al detector. Normalmente los equipos disponen de dos colimadores de láminas paralelas o de tipo Soller; mientras más fino y largo sea el colimador menor será la divergencia y mejor la resolución espectral aunque se reduce la intensidad. Para la determinación de los elementos pesados (Mn, Ti, Fe) se recomienda el uso de colimadores finos (150 μm de distancia entre láminas), debido a que la radiación fluorescente de estos elementos es elevada y da intensidades eficientes. Para la determinación de elementos livianos (como Al o Si) se deben usar colimadores más gruesos (550 μm entre láminas), debido a la escasa intensidad de la radiación.

El uso de colimadores reduce la intensidad pero mejora la resolución. Generalmente los espectrógrafos llevan dos tipos de colimadores: uno fino (10.16 x 0.0127 cm) y uno grueso (10.16 x 0.0508 cm), cuyo uso puede seleccionarse.

Cristales analizadores

El espectro de rayos X fluorescentes irradiado por la muestra contiene líneas de muy diversa longitud de onda. La descomposición o separación de este espectro policromático en sus ondas individuales se logra, en instrumentos no dispersivos, colocando un medio difractante entre la muestra y el detector y mediante cristales analizadores planos o curvos. El cristal analizador desempeña el papel que la gratícula de difracción o prisma en espectrografía óptica y es virtualmente un monocromador.

Las características más importantes de los cristales analizadores son el espacio interplanar, el coeficiente de reflexión para las reflexiones de primer orden, el coeficiente de reflexión para las reflexiones de orden superior, perfección del cristal, fluorescencia y composición química.

CUADRO No. 129. Condiciones de medición, por espectrografía de rayos X, para siete elementos mayores de suelos (según Gebhardt, King y Meyer^{9 5}).

Elemento a determinar	Radiación característica	2θ	Anticátodo	Cristal analizador	Condiciones de vacío (Torr)	S A P*		Colimador	Detector	2θ (background)
						Límite inferior (SKt)	Ventana (SKt)			
Al	K	66.60°	Cr 50KV 20mA	Yeso	5x10 ⁻¹	180	280.	Grueso	DPF** (1650V)	68.60°
Si	K	55.95°	Cr 50KV 20mA	Yeso	5x10 ⁻¹	270	290	Grueso	DPF (1650V)	58.00°
K	K	28.51°	Cr 40KV 20mA	Yeso	5x10 ⁻¹	350	500	Fino	DPF (1650V)	31.00°
Ca	K	25.56°	Cr 40KV 20mA	Yeso	5x10 ⁻¹	450	450	Fino	DPF (1650V)	27.50°
Ti	K	86.25°	Au 40KV 20mA	LiF	5x10 ⁻¹	70	270	Grueso	CC*** (830V)	88.60°
Mn	K	62.90°	W 40KV 20mA	LiF	760	70	330	Fino	CC (830V)	66.50°
Fe	K	57.50°	Au 20KV 6mA	LiF	760	110	280	Grueso	CC (830V)	60.00°

(*) S A P = Selector de altura de pulsos.

(**) DPF = Detector proporcional de flujo de gas (Mezcla de gas: 10% Ar, 90% metano).

(***) CC = contador de centelleo.

La dispersión o resolución espectral depende de los planos cristalográficos paralelos a la superficie de reflexión. La dispersión del haz policromático fluorescente que incide en el cristal se hace mediante la ley de Bragg y por ello, para una longitud de onda dada, el ángulo de reflexión 2Θ será mayor cuanto menor sea d . Un valor de d pequeño produce una mejor dispersión $d\Theta/d\lambda$ que un d elevado, ya que

$$\frac{d\Theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \Theta}$$

En general se debe elegir el cristal que dé la mayor intensidad, con una resolución adecuada para cada caso particular.

La resolución espectral está unida a la colimación. Si se observan los valores de la serie de elementos entre $Z=22$ al 30, se ve que es difícil separar una línea K_β de la K_α del elemento inmediatamente superior. Por ejemplo, $V K_\beta$ y $Cr K_\alpha$ de longitudes de onda 2.4984Å y 2.2889Å respectivamente, al ser analizadas con un cristal de LiF ($2d=4.0276\text{Å}$) dan ángulos $2\Theta = 69.13^\circ$ y 69.34° , con una diferencia de 0.21° (2Θ). Mientras que para $Cr K_\beta$ (2.285Å) y $Mn K_\alpha$ (2.101Å) la diferencia angular es 0.63° (2Θ) (Caticha Ellis⁵⁶). Si se usa un colimador Soller de 10.16 cm de largo (4"), espaciadas a 0.00254 cm (0.001"), se obtienen líneas cuyo ancho a la mitad de la altura es de 0.4° (2Θ) con lo que se pueda separar el segundo par pero no el primero.

El ámbito de las longitudes de onda a ser analizadas depende, en el límite superior, del valor de d . Un cristal de LiF, con $2d = 4.0276\text{Å}$ no puede reflejar las líneas K_α desde el elemento 17 (Cl), $\lambda = 4.18\text{Å}$ hacia abajo ($Z \leq 17$). En el límite inferior (para λ pequeños) el problema es diferente; en los espectrógrafos de cristal plano, para valores pequeños de 2Θ , el cristal analizador no intercepta todo el haz fluorescente. Esto sucede en los espectrógrafos Philips desde $2\Theta \cong 23^\circ$ hacia abajo (Caticha Ellis⁵⁶).

El poder reflector debe ser lo más intenso posible; dentro de un mismo material, este varía con el grado de perfección y pulido por lo que la superficie debe estar muy pulida y sin distorsión. Debe evitarse una estructura de mosaico acentuada ya que en tal caso hay disminución de la intensidad de los picos. El cristal imperfecto ideal debería contener bloques de pequeños mosaicos del orden de 10^{-5} cm de tamaño. Cristales perfectos dan bajas intensidades de difracción debido a la extinción primaria; se estableció que la introducción deliberada de tensiones elásticas o plásticas incrementa la intensidad de la línea difractada sin un ensanchamiento excesivo de la línea.

En el Cuadro 130 se dan algunas informaciones de los cristales analizadores más usados en espectrografía de rayos X. En la Fig. 295 se puede apreciar el ámbito de eficiencia de los diversos cristales analizadores.

CUADRO No. 130. Cristales analizadores (según Norelco¹⁶⁵; Jenkins y de Vries¹¹⁹).

Cristal analizador	Plano de reflexión (hkl)	Espaciado 2d (Å)	Máxima longitud de onda reflejada (Å)	Número atómico inferior para análisis	
				Serie K	Serie L
Fluoruro de litio	(200)	4.028	3.85	Potasio K (19)	Indio (In 49)
Cloruro de sodio	(200)	5.639	5.39	Azufre S (16)	Rutenio Ru (44)
EDDT (Etilendiamina d tartrato)	(020)	8.808	8.42	Aluminio Al (13)	Bromo Br (35)
Topacio	(303)	2.712	2.59	Vanadio V (23)	Cerio Ce (58)
ADP (Amonio di-hidrógeno fosfato)	(110)	10.684	10.18	Magnesio Mg (12)	Arsénico As (33)
Cuarzo (Dióxido de Silicio)	(1011)	6.67	6.38	Fósforo P (15)	Zirconio Zr (40)
Yeso (Sulfato de calcio)	(020)	15.185	14.52	Sodio Na (11)	Cobre Cu (29)
PET (Pentaeritrol)	(002)	8.742	8.36	Aluminio Al (13)	Rubidio Rb (37)
Mica	(002)	19.8	18.93	Fluor F (9)	Hierro Fe (26)
PHP (Potasio hidrógeno ftalato)	(1011)	26.4	—	Oxígeno O (8)	Vanadio V (23)
Estearato de plomo	—	100	—	Boro B (5)	Calcio Ca (20)

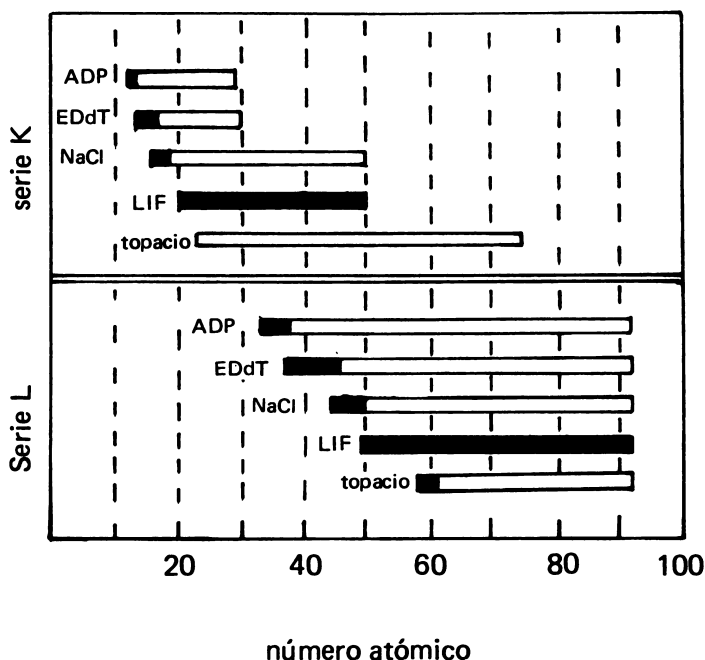


Fig. 295. Ambito de eficiencia de los cristales analizadores para las líneas K y L de los elementos. La zona en negro indica el ámbito óptimo del cristal.

Detectores

El propósito esencial de la detección de rayos X es el de convertir los rayos en una forma de energía susceptible de ser medida e integrada en un período de tiempo finito. Existen varios procedimientos para efectuar este proceso y todos dependen de la capacidad de los rayos para ionizar la materia (Jenkins y de Vries¹¹⁹).

Los detectores que se usan en espectrografía son los mismos que en difracción de rayos X. Los equipos modernos (por ejemplo, el espectrógrafo 1410-20, Philips Norelco) utiliza un sistema de dos detectores: un detector proporcional de flujo y otro de centelleo. El primero, alojado en la cámara de cristales, es útil en la detección de cuantos de baja energía; el contador de centelleo cubre el espectro de las longitudes de onda más cortas que 2.75\AA , y es más eficiente para elementos pesados.

El contador proporcional de flujo de gas es una modificación del contador proporcional convencional. Consiste en un alambre, que sirve de ánodo, situado en el centro de un tubo de cátodo hueco. Un flujo constante de gas P 10 (90% Ar + 10% metano) se mantiene a través del detector. Los rayos X penetran en el tubo a través de una fina ventana de "mylar" (película de una resina de ter-ftalato de polietileno, transparente, hidrófoba, de gran resistencia mecánica e inercia química). Los rayos X incidentes chocan con los átomos de gas, liberando un número proporcional de electrones, los que son captados por el ánodo positivo produciendo pulsos eléctricos mensurables. La magnitud de los pulsos eléctricos producidos por el detector de flujo de gas, a cualquier voltaje de operación, es proporcional a la energía de los rayos X absorbidos. Este detector es adecuado para el análisis de elementos de número atómico bajo e intermedio y para las líneas de órbitas L y M en elementos pesados. El detector, usado en atmósfera de He, permite detectar la radiación K_{α} de Na, con $\lambda = 11.9\text{\AA}$, del Mg, Al y Si. El tiempo muerto es muy bajo, del orden de $0.2\mu\text{.seg}$.

El contador de centelleo, montado en el brazo de giro del espectrógrafo, tiene un rango de aplicación más grande. Detecta desde el elemento 19 (potasio) en adelante, siendo su tiempo muerto inferior a un μseg .

En la Fig. 296 se muestra el ámbito de trabajo más eficiente de algunos detectores comerciales.

Goniómetro

Como en el difractómetro de rayos X, el goniómetro en espectrografía está destinado a la medición precisa de ángulos. Está construido en forma tal que hace girar el cristal analizador a Θ grados respecto al haz de rayos y simultáneamente sitúa el detector a 2Θ grados con gran precisión (0.01°). Este instrumento es indispensable en espectrografía, ya que los elementos se identifican por los ángulos a los cuales son difractados por el cristal analizador de acuerdo a la ley de Bragg, y a causa de que las diferencias angulares de las emisiones de varios elementos son muy pequeñas.

Selección de altura de pulsos (SAP)

Esta técnica constituye un método eficaz para eliminar o minimizar líneas de interferencia y aumentar la relación pico/fondo (peak/background). Puede bajar los límites de detección de numerosos elementos y reducir la corrección del fondo a una proporción insignificante (Adler²). La técnica es valiosa para la separación, en órdenes racionales, de líneas analíticas de otras líneas que se reflejan a longi-

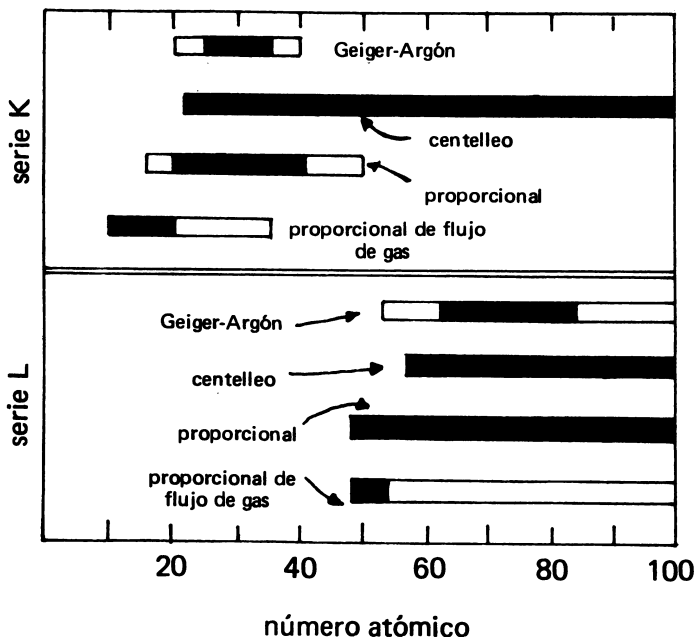


Fig. 296. Ambito de eficiencia en la determinación de elementos de algunos detectores de uso espectrográfico. La zona en negro señala el ámbito más efectivo del detector.

tudes de onda similares a las líneas de análisis y permite detectar una radiación eliminando las restantes.

Precisión estadística

La precisión del análisis por fluorescencia de rayos X es equivalente a la espectrografía óptica cuando ésta usa celdas fotoeléctricas de gran calidad (las desviaciones estándar son del orden del 1%). Como los rayos X no se producen a un ritmo constante, cuando se hacen mediciones de rayos X hay una variación estadística asociada con los valores medidos. Tal variación, expresada como desviación estándar, en por ciento de la cantidad medida de N pulsos es:

$$\sigma = \sqrt{N}$$

lo que da un error relativo probable de:

$$E = \frac{0.67\sqrt{N}}{N} = \frac{0.67}{\sqrt{N}}$$

Aumentando los tiempos de conteo se mejora la precisión estadística del análisis por fluorescencia. El hecho de poder acumular pulsos sobre un intervalo de tiempo elegido a voluntad a fin de obtener una precisión determinada es una circunstancia que no puede ser compensada por la espectrografía óptica.

Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X

El análisis por fluorescencia de rayos X implica la medición de intensidades de líneas características específicas de un elemento y la reducción de estas intensidades a concentraciones de masa. Al igual que en las técnicas de fotometría de llama o espectroscopía visible, el método espectrométrico de rayos X es casi siempre comparativo, basado en el uso de curvas analíticas preparadas con estándares adecuados. La evaluación de las intensidades de la radiación fluorescente en mezclas de componentes múltiples sin el concurso de curvas estándar es compleja aún recurriendo a programación con computadores. El problema de la correlación entre la intensidad de los rayos X fluorescentes y la composición química lo intentó resolver analíticamente Sherman¹⁹⁸. Sin embargo la correlación teórica que obtuvo es matemáticamente complicada, al menos para sistemas complejos como suelos o rocas.

Es necesario trabajar con estándares, los que deben procurar minimizar las diferencias con las muestras a analizar en cuanto a efectos de absorción (efectos de matriz), características físicas como tamaño de partículas y otros. Para efectuar análisis precisos es necesario comprender el alcance de los efectos de matriz, interacción elemental, parámetros instrumentales y los errores estadísticos.

Del análisis de Liebhafsky et al¹³⁷ sobre esta técnica se desprende que la intensidad de una línea depende de tres factores: a. concentración de un elemento específico, b. efecto de la matriz en la cual se encuentra el elemento, y c. en ciertos ámbitos del grosor de la muestra.

El estudio de la variación de la intensidad de la radiación con el grosor del material que absorbe la radiación, es muy importante para evaluar los efectos de la absorción. Son interesantes las consideraciones que al respecto han hecho Adler² y Adler y Rose¹.

Si un elemento en forma de película se radia con radiación policromática y si la película es suficientemente delgada, la atenuación por absorción de la radiación incidente o de la radiación secundaria

característica es muy escasa. La intensidad de la radiación secundaria es proporcional al grosor de la película, o sea al número de átomos capaces de producir radiación fluorescente. Liebhafsky et al¹³⁷ designan este espacio como **región lineal**. Si la película se hace más gruesa, se reduce la intensidad tanto del haz incidente como del rayo emergente secundario. El efecto sobre el rayo primario consiste en la absorción preferencial de la radiación blanda, con lo que el rayo se hace más duro pero de intensidad reducida. Al aumentar el grosor aumenta también la intensidad de la radiación característica, pero a un ritmo decreciente. Llega un momento en que el grosor sobrepasa el grosor crítico y los rayos X comienzan a ser excitados a mayor profundidad donde, debido a la absorción, no alcanzan a llegar al detector. En tal zona la intensidad de la radiación característica se hace constante, sin que muestre incrementos frente a aumentos de grosor. Considerando monocromática la radiación incidente, puede derivarse una expresión simplificada para la intensidad de radiación de una línea característica. Si un rayo incidente de intensidad I_0 incide sobre una película metálica de espesor d , a un ángulo de incidencia Θ_1 , la intensidad integrada de la línea característica está dada por la ecuación:

$$I_A = \frac{k \csc \Theta_1 I_0 [1 - \exp(-\alpha \rho d)]}{\alpha \rho}$$

siendo I_A = la intensidad de alguna línea característica de un elemento, k = una constante de proporcionalidad que mide la absorción y la conversión de la radiación incidente a radiación característica; $\alpha = \mu_1 \csc \Theta_1 + \mu_2 \csc \Theta_2$; Θ_1 y Θ_2 = los ángulos de los rayos incidentes y emergente respecto al plano de la superficie de la muestra; ρ = densidad de la muestra; μ_1 y μ_2 = coeficientes de absorción de masa para la radiación incidente, λ_1 y la radiación característica λ_2 .

A partir de la ecuación anterior se ve que a un grosor infinito,

$$I_A = k \csc \Theta_1 / \alpha \rho$$

y al grosor crítico,

$$I_A / I_0 = 1 - e^{-\alpha d}$$

Si se calculan curvas que comparen la relación entre la intensidad y el grosor para diversos valores de α , se deducen tres zonas de interés analítico:

- a. la región lineal ($d < 10^{-5}$) de importancia en el análisis de trazas;

- b. una región intermedia o ámbito exponencial (10^{-5} a $10^{-2.5}$) fuertemente sensible al grosor, que es la región más pobre para análisis espectrográfico y
- c. la región representada por un grosor mayor que el crítico y que frecuentemente se usa en análisis. Tal región está sometida a efectos de materia y desviaciones de la linealidad, que deben ser minimizadas o corregidas.

Como lo indican Adler y Rose¹, usando fracciones de peso como unidad en la medición de la composición puede establecerse una relación simple entre composición e intensidad:

$$I_E^S = W_E^S \cdot I_E^E$$

en la cual I_E^S y I_E^E son las respectivas intensidades de una línea analítica de la muestra y el elemento puro, y W_E^S la fracción de peso del elemento en la muestra. En la expresión anterior, luego de efectuar las correlaciones para fondo (background) y pérdidas de conteo, la relación de intensidades para una línea dada entre el estándar y la incógnita son directamente proporcionales a la fracción de peso del elemento en la muestra que está siendo analizada. El efecto de matriz, en la práctica, determina desviaciones de esta proporcionalidad.

Efecto de matriz

El efecto de matriz corresponde a la influencia que ejerce sobre un elemento determinado el conjunto de los demás elementos que integran la muestra. El efecto de matriz se compone de interacciones elementales y efectos físicos. La acción interelemento determina, por ejemplo, la absorción de la radiación primaria y secundaria y los acrecentamientos. Entre los efectos físicos se encuentran aquellos determinados por la superficie irradiada y aquellos debidos al estado químico de los elementos.

La acción interelemento consiste en que la radiación fluorescente de un elemento A puede incrementar la fluorescencia de otro elemento B en detrimento de la propia, particularmente cuando cae algo antes de la discontinuidad de absorción de B. El cálculo de las correcciones que deben introducirse para evaluar este efecto son complejas y difíciles (Caticha Ellis^{5,6}).

Refiriéndose a la ecuación que relaciona intensidad y composición, ($I_E^S = W_E^S \cdot I_E^E$), Adler y Rose¹ consideran que el efecto de matriz puede incrementar o disminuir los valores calculados mediante esa ecuación. Indican que la presencia de elementos en la matriz, cuya

absorción para la radiación del elemento E es mayor que E mismo, provocará una pérdida de intensidad de E respecto al valor calculado. Por contraste, si la matriz es menos absorbente se obtiene un valor mayor que el calculado. En ciertos casos el acrecentamiento de la radiación emergente puede ocurrir debido a la presencia de un elemento, cuya línea característica es fuertemente absorbida por el elemento E, determinando que E emita en forma adicional. La presencia de algún elemento cuyo canto de absorción está muy próximo y se encuentra en el lado de las longitudes de onda de la línea del elemento E, puede absorber fuertemente la radiación de E.

La heterogeneidad de la muestra puede afectar la intensidad de una línea de un elemento en dos formas: a. si la composición elemental de la superficie de la muestra no es representativa del conjunto, y b. si las partículas que contienen el elemento en análisis ejercen una absorción no representativa y producen efectos de incremento en la radiación del elemento.

Vanden Heuvel²⁰⁸ señala que si el elemento, como consecuencia de diferencias mineralógicas, tiene en la muestra un estado o un enlace de valencia distinto al del estándar, entre la muestra y el estándar pueden surgir errores debido a ligeras diferencias en la longitud de onda de la radiación fluorescente.

La relación de concentración/intensidad puede variar con el tamaño de las partículas y la molienda de la muestra puede aumentar, disminuir o simplemente no afectar la intensidad medida. Según Campbell y Thatcher⁵⁵ tal efecto depende de si el coeficiente de absorción de los granos que contienen el elemento en análisis es mayor, menor o igual que el coeficiente de absorción de la matriz para la radiación que se está midiendo. Vanden Heuvel²⁰⁸ sugiere que tal situación se presenta en suelos cuando se determina Si en presencia de una elevada cantidad de Al en la matriz. Si el Si se encuentra como cuarzo (bajo absorbente de SiK) debe esperarse un fuerte efecto de tamaño de partículas; pero si el Si se encuentra combinado en una forma mineral con el Al (alto absorbente de SiK) el tamaño de partículas es menos importante. Aunque esta deducción no tiene soporte experimental, el tamaño de partículas juega un papel significativo en la determinación del Al y Si en los suelos.

Técnica experimental espectrográfica aplicada a suelos y rocas

Al considerar la técnica experimental de análisis por fluorescencia de rayos X, hay que referirse a la preparación de las muestras en suelos y arcillas, que es la misma que se aplica a especímenes geológicos. Informaciones detalladas al respecto pueden encontrarse en los trabajos de Adler², Adler y Rose¹, Bertin y Longobucco²⁴, Gebhardt, King y Meyer⁹⁵, Tabikh²⁰⁷, Vanden Heuvel²⁰⁸ y Beutel-

spacher y Riet⁴⁰. Obras de consulta más generales son la de Jenkins y de Vries¹¹⁹ y Liebhafky et al¹³⁷.

Las técnicas que se usen en la preparación de un material de suelos dependen de la precisión de la información que se requiera y del uso que estas informaciones vayan a tener. En estudios de suelos el análisis elemental de la muestra total tiene un valor restringido mientras que el análisis químico de las diversas fracciones constituyentes proporciona antecedentes útiles de uso mineralógico, genético y aún sistemático. La segregación en fracciones implica una serie de ventajas tales como la simplificación del efecto de matriz y la concentración de determinados minerales según el tamaño del gránulo. Esto último es útil en cuanto a compatibilizar la composición elemental con la composición mineralógica como sucede en el caso del contenido de potasio de la fracción arcilla que puede ser adscrito a ilita, o del zirconio y titanio en los limos, que se puede adscribir a zircón y rutilo respectivamente (Beavers y Jones²²).

La separación de las fracciones de suelo se hace en la misma forma convencional descrita para otros análisis mineralógicos como la difracción de rayos X, y consiste de la destrucción de la materia orgánica, la dispersión y la segregación de fracciones y subfracciones.

Para obtener resultados reproducibles la muestra (Cuadro 132) debe ser homogénea, y para lograrlo se emplean la molienda, fusión de la muestra con un fundente adecuado, la disolución y determinación de los elementos de la muestra en solución y el análisis de residuos secos. Las muestras pueden procesarse como polvos o como tabletas comprimidas con o sin aditivos, como vidrios fundidos de superficie pulimentada y otros. La determinación de los elementos puede efectuarse en forma directa, mezclado con sustancias absorbentes, con adición de estándares internos y utilizando técnicas de dilución. Si bien estas técnicas pueden tener un alcance general, mucho del éxito en el análisis espectrográfico se refiere a experiencia empírica.

Método de mediciones directas

La manera más simple de efectuar el análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X consiste en la medición directa de la radiación característica de un elemento en una muestra, se encuentra ésta en forma de polvo finamente molido o prensada como una tableta. En esta forma Chodos y Engel⁶⁶ efectuaron el análisis de 27 anfíbolitas, determinando cuantitativamente los óxidos Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , TiO_2 y MnO . Para ello las muestras deben molerse a una finura tal que bajo un binocular con un aumento de 20 veces el polvo se vea homogéneo. El tamaño medio de los gránulos debe ser de 15μ y todos inferiores a 45μ .

Es imperativo el uso de un molino que logre grados de finura

adecuados (por ejemplo el molino Spex-Grinder, Glen & Creston), que evite toda contaminación.

Aunque por este método se minimiza el efecto de tamaño de partículas, se producen circunstancias mineralógicas que determinan la concentración de ciertos elementos en zonas determinadas. Gebhardt, King y Meyer⁹⁵ indican al respecto que los elementos que constituyen los minerales laminares o anisométricos, pese a la molienda intensiva no logran repartirse en forma homogénea en el polvo. Tal efecto de heterogeneidad se acentúa al presionar el polvo para hacer una tableta, ya que los minerales laminares se orientan verticalmente a la dirección de la compresión (**efecto mica**).

Jenkins y de Vries¹¹⁹ señalan que una muestra reducida a partículas inferiores a 50μ , puede convertirse en tableta con presiones de 0.5 a 1 ton/cm². Sugieren que si las condiciones de adhesión del polvo mismo son malas, pueden emplearse presiones más elevadas (8 ton/cm²). En último caso puede usarse un adherente, el cual debe estar libre de elementos contaminantes, debe tener bajo coeficiente de absorción y no debe introducir interferencias. Según estos autores, la incorporación de una o dos partes de un adherente no afecta la absorción media, aunque afecta el fondo (background). Esto último es importante cuando se analiza un elemento que se encuentra en pequeña cantidad.

La preparación de especímenes geológicos y pedológicos por este método implica a veces la imposibilidad de romper algunos componentes muy duros existentes en la muestra y, en tal caso, la poca homogeneidad de tamaño no puede ser eliminada por molienda.

Método de fusión-dilución

El mejor método para eliminar los problemas de la homogenización es la técnica de fusión. Este método, ideado originalmente por Claise⁵⁷ fue modificado por numerosos autores (Blanchet⁴²; Beaver y Jones²²; Gebhardt et al⁹⁵; Rose, Adler y Flanagan¹⁷⁷; Tabikh²⁰⁷).

La técnica original consistía en fundir una muestra con borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) dejándola en forma de un botón sólido. La modificación más importante introdujo el uso del tetraborato de Li, sal que tiene la ventaja de poseer un número atómico promedio más bajo que la sal sódica correspondiente; si se usa en conjunto con el carbonato de litio forma un eutéctico al estar en proporción 6:1, que tiene un punto de fusión inferior al de borax. El problema de esta sal es su higroscopicidad y su rápida alteración en condiciones de cierta humedad. La fusión se hace sobre mecheros Meker o muflas eléctricas, en crisoles de platino con 3% de oro. La pérdida de peso producida durante la fusión (pérdida por ignición) se compensa adicionando ácido bórico. La mezcla del botón fundido y el ácido bórico se hace.

primero en mortero de ágata, reduciendo los trozos hasta 1 mm aproximadamente, y homogenizando luego en un molino adecuado. Con una cantidad conveniente de este polvo que se debe mantener en desecador al vacío se prepara una tableta y se mide la intensidad del elemento buscado.

El uso de la tableta tiene la ventaja de evitar la atenuación de intensidad que determina el folio de mylar, soporte que es indispensable en caso que se use como polvo. La tableta se prepara en un troquel de diámetro igual al del portamuestras, usando una prensa hidráulica. Las presiones recomendadas varían entre 0.25 a 4 ton/cm² y hay veces en que es indispensable el uso de algún adherente como almidón.

En esta técnica, así como cuando se aplican estándares internos o sustancias absorbentes, se produce una fuerte dilución de la muestra. El efecto de dilución tiene la ventaja de atenuar la acción interelemento ya que en mezclas fuertemente diluidas la concentración es casi proporcional a la intensidad de la fluorescencia de los componentes. Las curvas de prueba para algunos elementos, determinados en estas condiciones, da líneas rectas.

Según Gebhardt et al⁹⁵ el procedimiento dilución-fusión es el más adecuado para la determinación de elementos en mezclas de policomponentes, particularmente en la determinación de elementos ligeros en suelos. Utilizando diluciones del orden de 100:1, Claisse⁵⁷ obtuvo respuestas analíticas comparables a las logradas por el método del estándar interno, con mucha mayor rapidez. La desventaja del método es la atenuación de la intensidad la cual es compensada por la reducción considerable del efecto de matriz así como las variaciones de densidad o intensidad debidas a efecto de partículas.

Tabikh²⁰⁷ aplicó el método de fusión en el análisis de suelos y minerales de arcillas de numerosas muestras, con singular éxito. Para ello usó un fundente constituido por 70% de tetraborato de litio, 20% de óxido de zirconio y 10% de óxido de cerio. La adición de cerio y zirconio sirve de referencia (estándares internos) para la determinación de elementos y además, como sustancias tampón (buffers) para minimizar las variaciones en el coeficiente de absorción de masas.

Otra variante de esta técnica es fundir la muestra con el fundente-diluyente más conveniente. El fundido, en forma de un disco vítreo de dimensión adecuada al portamuestra, se pulimenta por una de sus caras y en tales condiciones se irradia. Beavers y Jones²² usaron este procedimiento en muestras de suelos. Debe recordarse que este vidrio en lugar de pulimentarse podría molerse y comprimirse en forma de tabletas.

Método de la disolución

Así como el método de la fusión corresponde a una solución sólida con fuerte dilución de la muestra, también se aplicaron los métodos de disolución líquida, especialmente en el análisis de muestras geológicas, en las que la concentración de algunos elementos puede ser muy elevada y el gran número de elementos puede perjudicar el uso de estándares internos.

Una muestra líquida constituyendo una fase única, no volátil, es la forma ideal de llevar a cabo el análisis de fluorescencia de rayos X. Si la pérdida de intensidad debida a la dilución puede tolerarse, esta técnica es sin duda excelente en cuanto a la eliminación de las interacciones interelementos. Puesto que la mayoría de los efectos de matriz pueden ser eliminados, al estar la muestra en estado líquido, esta técnica representa en la opinión de Bertin y Longobucco²⁴ una etapa final de muchos métodos.

Pese a todas sus bondades, el uso de soluciones presenta varios problemas, las que en algunos casos limitan su uso. La solución preparada debe ser estable de modo que todo elemento a ser determinado permanezca en solución y deben guardarse precauciones que eviten cambios de concentración, en caso de que las soluciones deban almacenarse cierto tiempo. La dilución unida a la necesidad de usar una ventana de mylar para soportar la solución, combinada con el fondo adicional proveniente de la difusión por el bajo número atómico de la matriz, determina pérdida de sensibilidad, especialmente para longitudes de onda largas superiores a 2.5\AA (Adler²). Beavers y Jones²² estiman que el uso de un soporte de mylar de 0.25 mm reduce la intensidad de la radiación de los elementos de bajo número atómico en 1/3. El procedimiento de solubilizar una muestra puede ser tedioso o difícil y a veces la sustancia puede precipitar cuando se analiza. El último factor Adler lo considera debido a la acción fotoquímica de los rayos X que provoca la descomposición. Muchas veces los solventes tienden a ser corrosivos y su evaporación durante las mediciones, debido a la proximidad del tubo de rayos X, puede afectar el equipo.

La combinación de técnicas de solución y polvo descrita por Rose et al¹⁷⁸ elimina muchos de los problemas señalados anteriormente y se mostró adecuada en el análisis de pequeñas muestras de rocas de silicato.

Técnica de solución-polvo (para silicatos)

Adler² recomienda pesar 4 a 10 mg de muestra en un crisol de platino tarado, al cual se agrega 1 ml de una solución de $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ en proporción 5:2:3 dejándose en baño maría hasta que la muestra se descomponga. La solución se evapora a sequedad tres veces, agregando cada vez 1 ml de HNO_3 1:1. La sílice, libre de nitra-

tos, se disuelve en 1 ml de HNO_3 1:4, solución que se absorbe en polvo de papel cromatográfico y se seca a 80°C . Esta pulpa seca se muele y se prensa como tableta de 2.54 cm de diámetro. Para darle mayor firmeza la tableta se prepara como una doble capa, usando papel cromatográfico en polvo como soporte y se expone a los rayos X.

Técnica de los residuos secos

Este método usa el residuo seco proveniente de la evaporación de una solución, conteniendo la muestra, sobre una lámina metálica generalmente aluminio. Beavers y Jones²² la usaron con ventaja sobre el método de solución en elementos de bajo número atómico y en baja concentración. Según estos autores, una solución que contenga 1 meq de K por litro ($39\mu\text{g}/\text{ml}$) dará una intensidad neta de sólo unas pocas cuentas por segundo, en cambio, secando 0.1 ml de solución sobre una plancha de aluminio ($3.9\mu\text{g}$ de K) se obtiene una intensidad neta 10 o más veces mayor. Lo mismo se aplica al calcio y de ahí que sea posible hacer análisis en extractos de suelos con concentraciones de sólo 1.0 ppm.

El método utiliza discos de aluminio como soportes, convenientemente oxidado por flameado intenso. El área de irradiación se inscribe con un lápiz de grafito y sobre ella se transfiere la solución (0.1 a 0.2 ml, dependiendo del equipo usado) mediante una micropipeta, secando a baja temperatura. Las altas intensidades obtenidas con cantidades tan bajas de residuos secos la atribuyen los autores a la escasa autoabsorción por parte de la muestra, en la cual cada átomo emite rayos X independientemente de los demás. Este análisis, análogo al conocido como **análisis de muestra infinitamente delgada**, es aplicable a la determinación de capacidad de cambio catiónico, hierro extractable y otros.

Mezcla con sustancias fuertemente absorbentes

La acción modificante que ejercen entre sí los componentes individuales (acción interelemento) puede aminorarse agregando a la muestra alguna sustancia fuertemente absorbente, como es el BaO , BaSO_4 , La_2O_3 ó $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Müller¹⁶¹, Rose et al¹⁷⁷ perfeccionaron un método, adecuado a muestras geológicas, según el cual la adición de La_2O_3 reduce el efecto de matriz. Como lo sugieren Gebhardt et al⁹⁵, en tales condiciones las intensidades de las emisiones de las radiaciones analizadas disminuyen fuertemente, en particular en elementos de bajo número atómico como Al y Si. Estos elementos, pese a la relativa abundancia en que se encuentran en las sustancias analizadas, tienen radiaciones características que producen una modesta cantidad de impulsos. Los elementos que se encuentran en pequeña

concentración no son detectables por este método. Se trata de una variante del método de Claisse.

Según Rose et al¹⁷⁷, la fusión se lleva a cabo con una mezcla de 0.125 g de muestra, 0.125 g de La_2O_3 y 1.0 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. El botón sólido se muele en un molino y con este polvo se confeccionan tabletas bajo una presión de 3.5 ton/cm² (50 000 p s i).

Estándares internos

En este método un elemento de referencia en proporción conocida se agrega a la muestra en análisis. La concentración de un elemento se determina a partir de las relaciones de intensidad que se establecen entre una línea proveniente del elemento de referencia (estándar interno) y una del elemento problema. El estándar no puede tener ninguno de los elementos a determinar. La elección de la substancia que contiene el elemento de referencia, frecuentemente un óxido o el elemento puro es importante, ya que si se elige con acierto no se requiere ninguna corrección para el efecto interelemento, basta sólo una curva de calibración y a menudo ni siquiera se necesita medir el fondo. El resultado es independiente de la tensión aplicada al tubo y de la forma como se prepare la muestra (polvo, tableta, vidrio fundido y otros), ya que la intensidad del elemento de referencia varía en forma análoga a la del elemento que se analiza. En la elección del estándar debe considerarse que sus líneas de fluorescencia deben estar muy próximas, pero sin interferir con las del elemento a analizar; además, las radiaciones de ambos elementos (estándar y problema) deben caer al mismo lado de los cantos de absorción de los demás elementos acompañantes. La variación de las cantidades de los componentes acompañantes determina una fuerte variación de las intensidades absolutas de fluorescencia, pero la relación de intensidades permanece invariable.

La relación de las intensidades de emisión I_x del elemento a determinar y I_z , el elemento agregado, se determinan mediante una curva de prueba. Si C_x y C_z son las respectivas concentraciones, entonces se verifica que:

$$\frac{I_x}{I_z} = K \frac{C_x}{C_z}, \quad K = \frac{I_x \cdot C_z}{I_z \cdot C_x}$$

cuando para ambos elementos las rectas de las intensidades son dependientes de la concentración. Mediante K se puede calcular la concentración en una mezcla del contenido del elemento desconocido x y de la cantidad conocida del elemento z .

Mediante esta técnica, Wedephol²²⁰ determinó una serie de elementos entre el 25 (manganeso) al 40 (zirconio) en muestras de rocas

y minerales. En la determinación de los elementos Fe, Ni, Cu y Zn utilizó trióxido de arsénico como estándar y óxido de molibdeno para los elementos Br, Rb, Sr, Y y Zr. Los elementos ligeros, como el Si y el Al en rocas, fueron determinados por Savelli¹⁸⁵ mediante el método de fusión con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ usando como estándar interno carbonato de estaño.

En la opinión de Gebhardt et al⁹⁵ la técnica del estándar interno es especialmente adecuado cuando en una mezcla compleja sólo se determinan algunos elementos. La determinación de muchos elementos en la misma muestra, como es el caso de las muestras de suelos, es imposible en la mayoría de los casos y se requiere agregar varios estándares.

Método del estándar interno usando el mismo elemento a determinar

Este método consiste en agregar una cantidad determinada de un elemento a la muestra en que ese elemento se quiere determinar. Es útil cuando hay dificultades para encontrar un estándar adecuado y muchas veces da mejor resultado que la adición de un elemento diferente. Se mide la intensidad de la línea de análisis del elemento en la muestra original y en la muestra adicionada y de acuerdo al incremento en la intensidad de la línea, puede calcularse la concentración original. Si la intensidad I_1 (número de cuentas/tiempo) es proporcional a la concentración original C_1 entonces la adición de C_2 del elemento analizado determina una nueva concentración ($C_1 + C_2$) y la intensidad de la línea analítica se incrementa a I_2 . En consecuencia:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$$

relación de la cual puede deducirse C_1 .

Esta técnica resulta muy útil en la determinación de elementos aislados en matrices complejas, cuando no se necesita conocer los demás elementos que integran la muestra. Jenkins y de Vries¹¹⁹ recomiendan que C_2 sea del mismo orden que C_1 , pues si no la dispersión experimental de las mediciones de I podrían influir la inclinación de la curva, conduciendo a estimaciones erróneas de C_1 . Mediante este método Köster pudo determinar Rb, Sr, Ba y Pb en caolines y arcillas.

Recientemente Fabbi⁷⁶ perfeccionó un método para la determinación de los elementos mayores y menores en silicatos, consistente en la técnica de fusión con elevado grado de dilución (1:18). La fusión de la muestra la lleva a cabo con LiBO_2 , seguido por molienda y preparación de tabletas. Con ello, Fabbi determinó SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (Fe total), MgO , CaO , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 y MnO en 17 muestras de rocas de silicato estándar, logrando una buena concordancia con los análisis químicos convencionales. Con esta dilución no se requieren correcciones de matriz, absorción o incrementos de intensidad, y las tabletas son muy durables.

Comparación de resultados analíticos vía espectrográfica y vía química

Debido a que el análisis de fluorescencia de rayos X es un método relativo que utiliza muestras analizadas químicamente para la calibración, los resultados están limitados a la seguridad de los valores de concentración determinados por métodos químicos. En la opinión de Beutelspacher y Rietz⁴⁰, como resultado del análisis de numerosas muestras de perfiles de suelos, el análisis espectrográfico de rayos X, en el caso de algunos elementos traza, es más sensible que el método espectroscópico. Consideran que este método puede ser aplicado para el análisis químico cuantitativo de los suelos. Tabikh²⁰⁷ luego del análisis de siete elementos (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O) en 18 muestras de suelos y arcillas concluye que el método de fluorescencia se puede comparar favorablemente con el método químico convencional. La correlación entre los resultados vía química y espectrográfica puede apreciarse en el Cuadro 131.

CUADRO No. 131. Correlación entre los resultados obtenidos con el método químico (Q) y espectrográficas (Fx) según Tabikh²⁰⁷

Muestra		SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O
Bentonita	Q	54.92	1.08	16.65	—	0.60	7.50	0.10
Otay	FX	54.25	1.02	15.80	—	0.60	7.45	0.13
Bentonita	Q	56.48	3.68	20.20	—	0.67	—	—
Wyoming	FX	57.70	3.55	20.30	—	0.65	—	—
Esquisto	Q	72.78	1.99	12.69	0.33	1.92	—	4.00
Slover	FX	72.63	2.00	13.40	0.34	1.92	—	4.07
NBS 177	Q	21.92	2.39	5.27	0.26	64.32	2.45	0.57
	FX	21.50	2.43	5.00	0.26	64.50	2.60	0.59

Oosterbaan¹⁶⁷ determinó por fluorescencia de rayos X seis elementos mayores (Si, Al, Fe, Ti, Ca y K) en la fracción del tamaño de la arcilla en varios minerales de arcilla. La comparación de los resultados de estos análisis con resultados obtenidos vía química en las mismas muestras puede verse en el Cuadro No. 132.

Herman y Cornil¹⁰⁷ mediante el análisis por fluorescencia de rayos X aplicado al estudio de tejidos vegetales lograron obtener una buena correlación con los análisis químicos clásicos. Ristory y Bruno¹⁷⁵ por este mismo método analizaron diversos oligoelementos de suelos de Italia (Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Mo) e indican que mientras para el Fe, Mn, Zn y Cu el análisis no requiere operaciones previas, para el Mo y Co se precisa la disgregación de la muestra y la concentración sucesiva de los microelementos en una matriz homogénea. Los resultados obtenidos por estos autores, al comparar los métodos químicos y espectrográficos, revelan una excelente correlación.

CUADRO No. 132. Correlación entre los resultados obtenidos con análisis químico convencional (Q) y fluorescencia de rayos X (Fx) según Oosterbaan¹⁶⁷.

Muestra		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O
Musconte	Q	45.1	35.5	1.9	0.0	n.d.	10.99
		45.2	36.5	1.9	0.0	n.d.	13.37
	FX	45.8	34.2	2.0	0.1	n.d.	9.5
Iilita Fithian	Q	56.24	19.16	5.32	0.81	3.06	5.71
		55.64	21.13	5.06	0.77	3.26	5.19
	FX	56.3	18.4	6.8	0.9	0.6	4.6
		57.3	14.3	6.8	0.9	0.6	4.6

Espectrofotometría infrarroja

Hasta los inicios de la Segunda Guerra Mundial en 1939, el uso e interés por la espectroscopía IR era reducido. Exitos como el obtenido en la determinación de la estructura molecular de la penicilina motivaron un notable progreso en la instrumentación y aplicación de los espectros IR, el que persiste hasta hoy día. La espectrofotometría IR tiene su mayor aplicación en el campo de la química orgánica y no así en el dominio inorgánico, que es más reducido.

En suelos, el uso de la espectrofotometría IR se dirigió hacia el estudio de los silicatos, incluyendo los minerales de arcilla, y en forma más limitada al estudio de los componentes orgánicos como

estudio e interpretación requiere aún de un considerable desarrollo. La complejidad propia de las moléculas orgánicas que se encuentran en el suelo, a menudo formando mezclas de polímeros heterogéneos y las dificultades de segregación y purificación de los compuestos previos al análisis, son factores aún no superados. Sin embargo trabajos recientes de interacción entre constituyentes minerales y orgánicos (Schnitzer y Kodama¹⁸⁷; Serratosa¹⁹³), hacen ver que este método tendrá una aplicación vasta.

El espectro IR resultante de la absorción de frecuencias definidas es una propiedad característica del mineral que, en la opinión de Farmer⁸⁴ "no sólo sirve como una huella dactilar de identificación sino que también, en casos favorables, dan una información sobre la estructura, naturaleza de los constituyentes isomórficos, diferencia entre el agua molecular y los OH estructurales, grado de regularidad estructural, información sobre la familia de minerales a la cual un mineral conocido se relaciona y cambios en el espectro por efecto de moléculas adsorbidas en la arcilla".

Desde hace 25 años la espectrografía IR se aplica intensamente en la identificación y caracterización de componentes inorgánicos del suelo, como lo confirman numerosos trabajos (Fieldes et al⁸⁶, Beutelspacher³⁶, Van der Marel¹⁵⁵, Farmer y Russell^{81,82}, Farmer⁸⁴, Fripiat⁸⁹, Stubican y Roy^{201,202,203,204}, Serratosa^{190,193}, Serratosa et al^{188,191,192}, Romo¹⁷⁶, Wada^{216,217} y Chausson^{64,65}).

En América Latina, los espectros IR se usaron para caracterizar la fracción arcilla de suelos en suelos volcánicos de Colombia (Cortez y Franzmeier⁶²; Calhoun et al⁵⁴; Calhoun y Carlisle⁵³), Costa Rica (Besoain²⁹, González⁹⁹, Guerrero¹⁰¹), El Salvador (Hawando y Carlisle¹⁰⁵), Chile (Besoain et al²⁶, Besoain²⁸; Besoain y González³⁵) y Nicaragua (Colmet-Daage et al⁵⁹).

La aplicación de los espectros de absorción infrarroja al estudio de los minerales es una experiencia empírica con inferencias teóricas que tienen valor restringido para explicar fenómenos de absorción.

La aplicación irrestricta de la difracción de rayos X en el análisis mineralógico de los suelos frena, en cierta manera, un mayor uso de la espectroscopía IR. Si bien la técnica de rayos X constituye la más poderosa herramienta de estudio y caracterización de los minerales de los suelos, también se encuentra sujeta a limitaciones. Dentro de una misma serie isomórfica la difracción de rayos X tiene una eficacia analítica muy limitada y su uso es más adecuado en estudio de cristales con ordenaciones o periodicidades de ámbitos largos. La estructura fina, de ordenaciones de ámbito corto (de átomos vecinos), se logra mejor por el método infrarrojo. Los rayos X resultan inapropiados para el estudio de los componentes amorfos del suelo, los cuales pueden ser estudiados y analizados por fotometría IR.

Algunas consideraciones teóricas

La radiación IR es una parte del espectro electromagnético que se inicia en el rojo profundo del espectro visible (0.7μ) y se extiende hasta las proximidades de las ondas muy cortas de radar (alrededor de 400μ) (ver Fig. 271). La energía asociada a los fotones ($E_{\text{fotón}} = h\nu$) va creciendo desde el infrarrojo al ultravioleta y rayos X. Como toda radiación, los términos usados para describirla son la longitud de onda (λ) en unidades de micrón (μ), o la llamada frecuencia o número de onda (ν) expresada en unidades de onda (cm^{-1}). ν es el recíproco de la longitud de onda de la radiación medida en cm: $\nu = 1/\lambda$.

Entre el número de onda y la longitud de onda existe una relación simple:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^4}{\lambda(\mu)}$$

Así, una radiación que tenga una longitud de onda de 2.5μ puede ser expresada por la fracción $10^4/2.5\mu = 4000 \text{ cm}^{-1}$. Una longitud de onda de 13.9μ corresponderá a 719.4 cm^{-1} , etc.

El uso de la expresión ν (cm^{-1} u ondas por cm) es de uso mucho más universal que la verdadera frecuencia $\bar{\nu}$ (ciclos u ondas/seg) por propósitos de conveniencia. La verdadera frecuencia $\bar{\nu}$ se relaciona con el número de onda, ν , mediante la relación:

$$\nu(\text{seg}^{-1}) = c \nu$$

en la cual c es la velocidad de la luz, $3 \times 10^{10} \text{ cm/seg}$.

Dada la gran extensión del espectro IR se trató de dividirlo en tres regiones: próximo de 2 a 2.5μ ($5000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) mediano de 2.5 a 50μ ($4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$) y lejano, $> 50\mu$ ($< 200 \text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, esta división es arbitraria y ambigua.

Para el estudio de espectros IR de minerales de suelos, la región espectral de mayor interés es aquella entre 4000 a 200 cm^{-1} . Sin embargo, existen algunos estudios recientes sobre aplicación del IR lejano a estructuras arcillosas (Ishii et al¹¹⁶).

Vibraciones moleculares

En los cristales, moléculas o agrupación de átomos (a cualquier temperatura incluyendo el cero absoluto), los átomos se encuentran en movimiento continuo, vibrando, rotando y moviéndose desde sus posiciones de equilibrio a frecuencias de 10^{12} a 10^{14} ciclos/seg (Hertz). Esta frecuencia molecular es del mismo ámbito de vibración que la radiación IR. En tales movimientos se producen cambios periódicos de las distancias y ángulos internos, sin translación del centro de gravedad y sin que se comunique movimiento de rotación a la

molécula. Cada molécula tiene una frecuencia de vibración específica para esos movimientos y mientras que moléculas idénticas tienen una estructura atómica igual y la misma clase de frecuencia, moléculas diferentes tienen frecuencias distintas. Estas vibraciones son las que constituyen el origen de la absorción IR. Como la amplitud de las vibraciones aumenta con la temperatura, es por esto que se les llama **vibraciones térmicas**.

En las moléculas poliatómicas las variaciones energéticas se deben no sólo a desplazamiento de electrones sino también al movimiento de los átomos unos en relación con otros, es decir a movimientos de rotación y vibración. Para definir el estado energético de la molécula se introducen tres términos: W_e que es la energía electrónica, W_v referente a la energía de vibración y W_r correspondiente a la energía de rotación. Todo fenómeno de emisión o absorción estará ligado a las variaciones de estos tres términos, o sea:

$$E = h \cdot \nu = \Delta W_e + \Delta W_v + \Delta W_r$$

La magnitud de las energías que representan estos términos son variables. Las energías electrónicas son del orden de algunos electrón-voltios, correspondiendo su frecuencia al espectro visible o ultravioleta; la longitud de onda (λ) asociada es inferior a un micrón. La energía de vibración W_v alcanza a décimas de electrón voltio y su λ asociada varía entre 3 y 50μ . La energía de rotación (W_r) no alcanza más allá de centésimas de electrón voltio y su λ asociada varía entre 30 y 500μ .

De acuerdo a la energía de la radiación electromagnética, se producirán efectos diferentes sobre un conjunto atómico o molecular. Por ejemplo, en la región del espectro visible y ultravioleta, el nivel de energía más elevado provoca un desplazamiento de los electrones de los orbitales externos del átomo, fenómeno que determina la aparición de bandas de absorción en el espectro resultante (Lyon¹³⁹). Si alguna configuración de átomos o moléculas se excita con radiación infrarroja de energía más baja, se producirán sólo modos de vibración y rotación; el estado transicional electrónico no es afectado.

En el IR cercano ($5000-4000 \text{ cm}^{-1}$), la absorción se atribuye a la vibración de los átomos de la molécula y a los movimientos de rotación resultantes, ya que a un estado vibratorio corresponden siempre diversos estados de rotación. De ello provienen los espectros de rotación-vibración, cuyas absorciones se presentan como bandas. En el infrarrojo lejano ($< 200 \text{ cm}^{-1}$) se manifiestan sólo espectros de rotación pura, relacionados directamente con el momento de inercia de la molécula, y que sólo se manifiestan en aquellas que tienen momento dipolar permanente.

Las bandas de absorción IR se deben a un fenómeno de resonancia que se produce cuando la frecuencia de la radiación IR se aproxima a

la frecuencia de vibración de la molécula. Tal fenómeno ocurre si el campo eléctrico de la onda puede ceder energía a la molécula aumentando su energía cinética. Para que esto suceda la molécula vibrante debe tener un momento dipolar (Hidalgo¹⁰⁹).

Las moléculas simétricas homopolares ($H_2, O_2, N_2 \dots$) no presentan espectros de rotación pura o rotación-vibración; debido a que estas moléculas no son polares, una variación periódica de las distancias entre los centros de gravedad de los núcleos no repercute sobre el espectro IR. Esto no excluye que en las moléculas simétricas los núcleos vibren, aunque no tengan efecto electromagnético. Se les llama oscilaciones inactivas o prohibidas, propias de moléculas carentes de momento dipolar (Ruyssen y Molte¹⁸³).

La posición de las cargas de un dipolo varía en tanto los átomos están sometidos a vibraciones características. De ahí que una molécula puede tener un valor para un momento dipolar en un extremo de una vibración y otro en el extremo opuesto. Si los dos valores extremos son diferentes, se dice que hay un cambio en el momento dipolar asociado con esas frecuencias características o vibracionales; si los valores son iguales, no hay cambio en el momento dipolar.

Frecuencias características

Ciertos grupos de átomos originan bandas de vibración alrededor de algunas frecuencias, independientemente de la molécula en que cada átomo se encuentra. Los movimientos de una molécula en vibración resultan de la superposición de cierto número de vibraciones simples, llamadas **vibraciones normales** de la molécula, **modos normales** de vibración a frecuencias características. En la mayoría de los casos los modos de vibración asociados a un enlace covalente pueden ser de dos tipos: de contracción o extensión y de deformación.

Las vibraciones de extensión o contracción se refieren a cambios periódicos en la distancia del enlace A-B, a lo largo del eje de unión; se designa por " ν " (stretching, en la nomenclatura inglesa). También se le llama vibración de valencia.

La vibración de deformación del eje A-B, se asocia a la deformación periódica del ángulo de enlace; son desplazamientos que se producen a ángulos rectos al eje de unión, con cambio periódico de un átomo respecto al otro y variación simultánea de las distancias interatómicas; se designa por " δ " (bending, en la nomenclatura inglesa).

De acuerdo a Glasstone⁹⁶ una molécula diatómica tiene un sólo modo de vibración y por ello su espectro es simple. Una molécula que tenga n átomos, ($n > 2$) tiene $3n-6$ modos de vibración, siendo $n-1$ vibraciones de valencia (o extensión) y $2n-5$ de deformación. En las moléculas lineales estos valores son $3n-5$, $n-1$ y $2n-4$ respectivamente. Sin embargo, como consecuencia de factores de simetría, dos o más vibraciones pueden coincidir, en cuyo caso se dice que son

degeneradas. Una molécula triatómica lineal debe tener cuatro modos de vibración: uno de ellos doblemente degenerados, de modo que habrá tres vibraciones normales diferentes (Fig. 298). Las frecuencias correspondientes con ν_1 , ν_2 , ν_3 de las cuales ν_3 es degenerada, ν_1 se denomina simétrica y la ν_2 es antisimétrica.

Según la dirección del momento dipolar de la molécula que acompaña la vibración, éstas se clasifican en vibraciones paralelas (ν_1 y ν_2) y perpendiculares (ν_3) siendo las vibraciones paralelas y perpendiculares los ejes de simetría de la molécula.

En una molécula lineal simétrica como el CO_2 , ν_1 es inactivo al infrarrojo ya que la simetría eléctrica no es alterada durante la vibración (su momento dipolar no se altera). En una molécula asimétrica hay variación del momento dipolar y ν_1 es activo además de ν_2 y ν_3 .

Una molécula triatómica no lineal tiene, según Glasstone, tres vibraciones normales, ninguna de las cuales es degenerada (Fig. 301 A). Las frecuencias ν_1 y ν_2 son simétricas y paralelas, pero ν_3 es antisimétrica y perpendicular. Como las tres van acompañadas de variaciones en el momento dipolar de la molécula, las tres son activas al infrarrojo.

Interacción de la radiación infrarroja y las moléculas

Si un haz infrarrojo de frecuencias sucesivas (o longitud de onda) se hace incidir sobre una molécula, se generan frecuencias de radiación que corresponden en valor a las frecuencias moleculares características. En tales condiciones de resonancia natural la energía puede ser intercambiada de un sistema al otro y el mecanismo de transferencia es el cambio en el momento dipolar. La energía radiante absorbida por la molécula incrementa su vibración natural, haciendo pasar las moléculas desde un nivel de energía vibracional E'' dado, a un nivel superior E' , cuantificado y satisfecho por la ecuación:

$$E' - E'' = h \nu = hc \sigma$$

en la cual E' y E'' están dados en erg, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la onda electromagnética y está dado en seg^{-1} , c es la velocidad de la luz, en cm/seg ; σ está dado en cm^{-1} (Prost¹⁷¹).

Si la frecuencia de la radiación infrarroja es diferente a la frecuencia característica de la molécula, la radiación pasa sin deterioro a través de ellas. Las moléculas poliatómicas vibran sólo de acuerdo a la frecuencia de sus enlaces sino con los sobretonos de esas frecuencias, de modo que cuando una molécula es la que vibra, el conjunto molecular queda implicado. Las frecuencias de resonancia son características y específicas de la molécula entera.

El método del análisis infrarrojo

El análisis IR corresponde a un análisis de absorción. Es un análisis de espectros moleculares. Una muestra de espesor y masa conocidas se radia con un haz infrarrojo cuyas longitudes de onda, para el IR-medio, están comprendidas entre 2.5 y 25μ (4000 y 400 cm^{-1}). La luz transmitida se analiza mediante un espectrógrafo, determinándose la intensidad relativa de las radiaciones de longitud de onda variable que atraviesan la muestra (Fig. 297).

Como la energía correspondiente a los fotones infrarrojos es del mismo orden de magnitud de la energía necesaria para producir una deformación de los enlaces químicos que ligan los átomos entre sí, es que entre las frecuencias de la vibración incidente y la del vibrador hay resonancia y absorción de energía. Si el modo normal de vibración se debe a una molécula biatómica, la frecuencia propia de ese vibrador está dada por la fórmula aproximada de Dache y Roy⁶⁷:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

en la cual, ν es la frecuencia propia del vibrador en número de onda (cm^{-1}); c , es la velocidad de la luz (cm/seg), k es una constante que representa las fuerzas de enlace (dinas/cm) y μ es la masa reducida de los átomos AB del vibrador, formada por la suma de las masas m_1 y m_2 , según la fórmula:

$$\mu_{AB} = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$$

La energía de vibración se expresa como frecuencia ν de los rayos: $\nu = 1/\lambda$. Cuando $1/\lambda = 1\text{ cm}^{-1}$, se designa como unidad Kaiser (K):

$$K = \frac{1}{\lambda} = hc = 1.986 \cdot 10^{-6} \text{ erg}$$

A medida que el número de componentes de una molécula aumenta, el modo normal de vibración se hace más complicado.

Intensidad de una vibración IR

La intensidad de una banda de absorción (E) depende de la magnitud del cambio del momento dipolar de los átomos durante el movimiento vibracional. El cambio del momento dipolar es lo que se llama **momento de transición**. Si el momento de transición ligado a las moléculas contenidas en un volumen dV se reparte igualmente en

todas las direcciones del espacio, la absorción es la misma cualesquiera que sea la dirección de la onda electromagnética incidente. Si por el contrario, los momentos de transición ocupan direcciones privilegiadas del espacio, como es el caso de los OH de los silicatos, entonces la intensidad de la banda de absorción correspondiente cambia con la dirección del haz incidente, es decir con la dirección del vector campo eléctrico. Se dice entonces que las bandas de absorción son **dicroicas**. El dicroismo constituye un elemento de estudio importante en la estructura de los silicatos (Prost¹⁷¹).

Van der Mare¹⁵⁵ señala que si la polaridad de uno de los dos átomos vibrantes en una molécula biatómica se incrementa por coordinación con otro átomo (o grupo de átomos), la intensidad de la vibración aumenta debido al incremento en el momento dipolar. Indica además, que las irregularidades del cristal causadas por sustituciones isomórficas, defectos cristalinos e impurezas modifican la estructura electrónica de sus vecinos y cambia la magnitud del momento de transición. Este autor considera que la frecuencia e intensidad de una vibración determinada dependerá de la naturaleza de los componentes que la rodean, sus distancias y grado de asociación, y de su disposición geométrica. En cristales altamente ordenados habrá un máximo de absorción de resonancia de rayos IR para una cierta vibración de dos átomos (o de un átomo o grupo de átomos).

Instrumentación

El diseño y operación de equipos destinados a la obtención y estudio de espectros IR debe obtenerse de publicaciones comerciales o de algunas obras generales como el libro de Willard, Merritt y Dean²²⁶. Se incluyen los siguientes párrafos que son aspectos muy generales de los espectrofotómetros IR, sin particularizar detalles que exceden el propósito del libro.

La función del espectrofotómetro IR es medir y registrar la absorción de la radiación IR en el ámbito de las frecuencias en que opera el instrumento. Para este fin se requerirán tres dispositivos:

- a. una fuente de emisión capaz de producir radiación IR, que pueda cubrir el ámbito espectral completo (el ámbito del IR-medio, o el ámbito del IR lejano);
- b. un monocromador que pueda descomponer la radiación emergente en sus longitudes de onda componentes y
- c. un detector que mida la intensidad de la radiación antes y después de haber pasado por la muestra y sea capaz de accionar un sistema indicador registrador.

Se conoce varios tipos de espectrofotómetros de acuerdo a la natu-

raleza del monocromador (prisma o red) o de si consta de un haz simple (muestra) o un haz doble (muestra y referencia). Los fotómetros de red reúnen muchas ventajas. La mayoría de los espectrofotómetros modernos son del tipo doble haz. El uso de un haz de referencia, además del rayo de la muestra, elimina errores debido a variaciones en la fuente de radiación y a absorciones de vapor de agua y CO₂ del aire. Además, posibilita el análisis diferencial.

En estos instrumentos un elemento incandescente (lámpara de Nerst, Glovar) origina un manantial de rayos infrarrojos. Esta radiación pasa a través de la muestra (célula de absorción) y un monocromador de red o prisma combinado o no con filtros descompone la radiación, de la cual se selecciona un ámbito de frecuencia muy estrecho, que se mide mediante un detector, usualmente de termocuplas muy sensibles. Este detector transforma la energía radiante en impulsos eléctricos, los que amplificados en forma conveniente pueden accionar un inscriptor sincronizado con el monocromador. Un esquema del modelo Perkin Elmer 337, puede verse en la Fig. 297.

Una lámpara de Nerst consiste en un filamento en forma de cilindro, constituido por una mezcla de óxidos de elementos de las tierras raras (cerio, torio o zirconio), calentado eléctricamente entre 1100 y 1800°C. Esta lámpara no desprende productos de combustión y su emisión es estable. Un globar es un cilindro de carborundo aglomerado en que su temperatura no sobrepasa los 1400°C. De cualidades similares a la lámpara Nerst, requiere una camisa de agua para evitar el sobrecalentamiento de los contactos eléctricos pero no requiere precalentamiento. Los monocromadores consisten en una combinación de prismas o cratículas combinadas con sistemas de espejos Littrow.

El espectro se registra como un trazado a pluma sobre una carta de papel, la cual lleva inscrita la frecuencia (cm⁻¹) en número de onda y su equivalencia en longitud de onda (μ) en micrones.

Técnicas de preparación para obtención de espectros infrarrojos

Los espectros IR constituyen un medio para identificar y cuantificar componentes minerales y orgánicos del suelo. Sin embargo, es poco probable que en los suelos se encuentren especies puras, en cuyo caso la identificación será relativamente simple y los constituyentes minerales a menudo forman asociaciones complejas, que pueden incluir una vasta gama de componentes. Con frecuencia los minerales de arcilla constan de estructuras de pobre desarrollo cristalino, pudiendo asociarse con proporciones más o menos importantes de componentes amorfos. Esto, junto al hecho de que las arcillas puedan unir cantidades considerables de materia orgánica en forma de complejos órganominerales, obliga a tomar una serie de precauciones al preparar la muestra para el análisis IR.

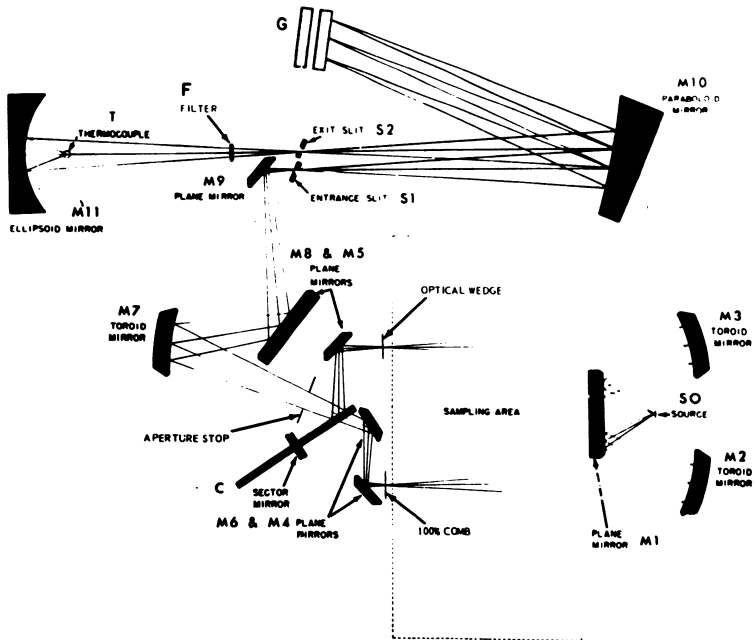


Fig. 297. Esquema de la óptica del espectrofotómetro IR, modelo 337 de Perkin-Elmer Corp. SO: fuente de radiación; M2 y M3, espejos toroidales; M1, espejo plano; M6 y M4, espejos planos; C, espejo sector; M7, espejo toroidal; M8 y M5, espejos planos; M9, espejo plano; S1, ranura de entrada; M10, espejo parabólico; G, cratícula; S2, ranura de salida; F, filtro; T, termocupla; M11, espejo elipsoidal (Cortesía de la casa Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Connecticut, EUA).

La materia orgánica tiene un elevado contenido de hidroxilos y es capaz de retener fuertemente el agua adsorbida. Esto determina absorciones fuertes y anchas alrededor de 1600 a 1400 cm^{-1} , debido a los grupos carboxilados (Farmer y Russell⁸²). Como estas bandas enmascaran aquellas de los componentes minerales, la materia orgánica debe ser destruida antes de proceder al análisis. Sin embargo, el uso del H_2O_2 con que frecuentemente se elimina la materia orgánica puede producir oxalatos, que se adsorben en la arcilla (Farmer y

Mitchell^{7 9}). Un tratamiento preliminar con hipoclorito (Anderson⁸) que no deja residuos de oxalato y seguido por el tratamiento con peróxido-H₂, parece ser el método más adecuado.

Bandas de absorción de agua pueden superponerse a las bandas de absorción de OH de muchas especies minerales (Farmer y Russell^{8 2}). El agua asociada con cationes de intercambio puede ser reducida fuertemente saturando el complejo de cambio con iones potasio (ibid).

En general, los tratamientos descritos en la preparación de arcillas para difracción de rayos X (Fig. 289) son suficiente para espectrografía IR excepto porque el contenido de humedad es crítico.

Métodos de preparación de las muestras

La preparación de las muestras debe hacerse en forma tal que las bandas de absorción sean lo más intensas posibles en un ámbito espectral dado, de acuerdo a la masa y el espesor de la muestra.

De las técnicas conocidas, las siguientes son las que tienen mayor aplicación en estudios de mineralogía de suelos.

Pastillas de haluros alcalinos

Una muestra sólida se mezcla con algún haluro alcalino que sea transparente a la radiación IR (KBr, KCl, KI, etc). Luego se coloca en un molde adecuado, se somete a presión intensa bajo vacío y se obtiene un disco transparente que se somete al análisis.

El método más universal en espectrografía IR es el comprimido de KBr, el cual reúne muchas ventajas debido a que según Hidalgo y Serratos^{1 0 8}:

- a. el bromuro es transparente hasta 25 μ , por lo que no hay oscurecimiento en ninguna zona espectral;
- b. hay una mejor separación y definición de las bandas;
- c. no hay pérdida por difusión, especialmente en las regiones de longitud de onda corta;
- d. se facilita el análisis cuantitativo, bastando conocer sólo la proporción de muestra: KBr, ya que no hay efectos de fondeo ni bandas que interfieran con la absorción de la muestra; y
- e. la muestra puede ser conservada para referencias posteriores, sin cambio de composición o evaporación del disolvente.

La proporción de sal:muestra fluctúa entre 0.1-0.5:100, con fre-

cuencia se emplea la mezcla al 0.1%, con lo que se evita un exceso de absorción. La densidad, óptica en tal caso, está comprendida entre 0.2 y 1.

La mezcla (sal + muestra) se seca a estufa a 105°C, excepto si se quiere estudiar las bandas de agua adsorbidas en los silicatos laminares o los estados de hidratación en silicatos amorfos o paracrystalinos (alofanes, imogolita), en cuyo caso el exceso de humedad se elimina a 60°C al distribuirse en forma homogénea en el substratum salino. Para ello se tritura en mortero de ágata y se pasa por un tamiz de 150 mallas (106 μ); es conveniente asegurar la homogenización usando un vibrador de alta frecuencia. Posteriormente se coloca la mezcla en un molde metálico cilíndrico, conectado a un dispositivo de vacío que pueda eliminar el aire ocluido y mediante un émbolo se presiona con bomba hidráulica, hasta obtener una pastilla transparente. La presión utilizada es alrededor de 10 000 kg/cm². Un vacío defectuoso implica que la muestra pierda transparencia con el tiempo.

Pese a las bondades de este método, pueden existir algunos inconvenientes, (Prost¹⁷¹) tales como:

- a. existen algunos efectos provocados por las sales, con modificación del perfil de algunas bandas y ligeros desplazamientos de las frecuencias. Tales perturbaciones son conocidas como efectos de Christiansen;
- b. no se puede obtener efectos de dicroísmo, pues el conjunto de momentos de transición está repartido igualmente en todas las direcciones del espacio y
- c. pueden producirse cambios entre los cationes de la sal y los cationes de cambio del mineral, inconveniente que puede superarse usando TIBr.

Método de la pasta

En este método la muestra se mezcla con un líquido débilmente adsorbente y no volátil (parafina médica, nujol, hexaclorobutadieno, perfluorocarbon), hasta obtener una pasta homogénea. El nujol es un aceite mineral transparente a la radiación IR, excepto para las frecuencias de absorción de C-H a 2900, 1450 y 1375 cm⁻¹. La pasta se extiende sobre ventanas de cristales planas, transparentes a la radiación IR (NaCl, CaF₂, KBr, etc.), los cuales fijados en un soporte adecuado constituyen la celda de absorción desmontable. El espesor de la película de pasta puede determinarse mediante un espaciador de plomo, teflón, plata u otros dispuesto entre los cristales. Generalmente, en el análisis cualitativo se omite el uso de espaciadores y el espesor se estima en forma visual a partir de la transparencia de la muestra y presionando adecuadamente los cristales.

Las muestras preparadas por el método de pasta tienen ventajas comparables a las pastillas de KBr, excepto en que si se trata de filosilicatos pueden estar fuertemente orientados, de modo que para un estudio cuantitativo las bases son precarias. Existen algunos métodos de evitar la orientación de los cristales.

Películas preparadas a partir de suspensiones líquidas

En muchos casos es conveniente analizar una sustancia por evaporación del solvente de una suspensión. Las películas que se obtienen pueden ser preparadas dejando evaporar lentamente una suspensión de arcilla sobre una película de mylar, polietileno u otra sustancia parecida. La película se desprende haciendo resbalar, con cierta presión, la película de polietileno o mylar sobre la arista viva de una mesa. Hecha con cuidado, pueden obtenerse películas de tamaño suficiente para analizarlas en el espectrógrafo. El espesor de la película no debe sobrepasar los 8μ y en materiales muy frágiles, como la caolinita o la illita, y conviene colocar la película entre ventanas transparentes de KBr, CaF_2 o NaCl a modo de soporte. En el caso de alofanos u óxidos es difícil lograr una película, ya que normalmente las películas se agrietan y secan. Se ensayó preparar agregados de polvos liofilizados de estas sustancias, sometidos a presión de 8000 kg/cm^2 , con más ó menos éxito. Mucho más adecuada resulta la preparación de películas en esmectitas y vermiculitas (Serratosa¹⁹⁰). Sin embargo, algunos fenómenos de interferencia pueden dificultar este análisis.

USO DE TECNICAS ESPECIALES

Deuteración

En muestras de arcilla el H_2O puede ser substituida por D_2O , a través de un flujo de vapor de agua pesada a la temperatura ambiente. Las bandas de los OH estructurales y el agua de absorción pueden ser estudiadas sin interferencia mutua y puede obtenerse información de la accesibilidad del NH_4^+ en la arcilla (Farmer et al⁸³). A temperaturas más altas, los OH estructurales pueden cambiar átomos de H por D del D_2O .

Las técnicas de deuteración fueron aplicadas a las arcillas con el propósito de estudiar con más profundidad el grupo O-H-O ya que los enlaces de hidrógeno, de tanta importancia en los filosilicatos, son poco conocidos en su comportamiento.

La frecuencia de los espectros de absorción depende de las distancias entre los átomos interactuantes y sus masas en un grupo determi-

nado. De este modo, cuando el hidrógeno es substituido por deuterio, se registran desplazamientos de la frecuencia en las bandas de absorción IR (Romo¹⁷⁶). Si bien las propiedades moleculares como constantes de fuerza y distancias interatómicas no varían, las frecuencias de vibración, los momentos de inercia y, las magnitudes dependientes de las masas atómicas se modifican (Prost¹⁷¹). Al reemplazar H⁺ por D⁺, las masas atómicas se multiplica por dos y las vibraciones de los átomos de hidrógeno bajan sus frecuencias en una proporción que no puede exceder $\sqrt{2}$. Si el reemplazo de los átomos de H por D es total, la molécula no sufre cambios de simetría, pero si este reemplazo es parcial, entonces se producen cambios en la simetría.

La substitución de H por D desplaza la frecuencia de vibración del grupo. Se calcula como valor aproximado de la frecuencia del grupo deuterado dado por la siguiente fórmula (Prost¹⁷¹):

$$\frac{\sigma H}{\sigma D} = \frac{\mu D}{\mu H}$$

siendo σ la frecuencia en cm^{-1} , μD la masa reducida del grupo deuterado y μH la masa reducida del grupo no deuterado.

La relación que generalmente se da para los hidroxilos es:

$$\frac{\sigma OH}{\sigma OD} = 1.35$$

La deuteración es esencial en los estudios de los sistemas agua arcilla. Ello proviene de que a temperaturas inferiores a 200°C se deuteran los OH del agua, pero no los hidroxilos de la red. Tal selectividad es la que se aprovecha para estudiar sea los OH reticulares o el agua adsorbida, sin que se produzcan interferencias por efecto de los OH de la red.

Mayor información sobre las condiciones analíticas de esta técnica y su aplicación al estudio de los grupos hidroxilo, puede obtenerse de los trabajos de Roy y Roy¹⁸¹, Wada^{216,217}, Falk y Ford⁷⁷ y Romo¹⁷⁶.

Intercalación

En los silicatos de capa las características vibracionales de los iones hidroxilo son sensibles a la población iónica en que se encuentran. Cuatro factores principales controlan las vibraciones de los grupos OH: a. la ocupación de la hoja octaédrica, b. la naturaleza química de los iones octaédricos, c. la substitución de Si por Al y el orden de la hoja tetraédrica y d. los cationes de entrecapas. Las técnicas de intercalación se refieren a este último factor (Fernández et al⁸⁵).

Este procedimiento se aproxima a la deuteración y se complementa con ella. Consiste en hacer sorber, sea en la superficie de los minerales o en los espacios entre las capas, compuestos susceptibles de perturbar la frecuencia de vibración de los OH. El agua, la hidrazina, la úrea y el anión acetato provocan tales efectos y permiten, como en la deuteración, la particularización de las bandas de absorción correspondientes. Fernández et al⁸⁵ comprobaron la modificación de la frecuencia de los grupos OH en filosilicatos trioctaédricos por efecto de los cationes de las entrecapas. Debido a que esos iones tienen carga positiva, el efecto observado es un desplazamiento de la frecuencia de la banda de absorción correspondiente a la vibración de valencia del OH hacia valores más altos. Los estudios fueron llevados a cabo en vermiculita saturada con cationes inorgánicos (Na) y orgánicos (alkil-amonio).

Polarización

El estudio del carácter dicroico de las bandas de absorción se hace con luz polarizada. En el caso de monocristales, la muestra puede hacerse rotar alrededor de sus ejes previamente marcados con referencia a la dirección del campo vector del campo E (Vedder y McDonald²⁰⁹; Fripiat et al⁹¹). En el caso de películas de arcilla, la muestra sólo se puede hacer rotar alrededor de un eje perpendicular a la dirección de propagación de la onda (Prost y Chaussidon¹⁷²).

Reflexión

Casi todos los instrumentos modernos incluyen un accesorio que permite efectuar espectros de reflexión. Serratos¹⁹⁰ indica que al comparar los espectros de reflexión y absorción se observa un paralelismo en cuanto al número de máximos y las intensidades relativas de los mismos, pero no hay coincidencia entre la posición de las bandas de absorción con los máximos de reflexión. Los minerales de arcilla estudiados por Serratos (caolinita, haloisita, montmorilonita y attapulgita) exhiben en la región espectral considerada, un poder de reflexión muy elevado. Son espectros netos y característicos y pueden constituir un medio de identificación de minerales. Además, la técnica experimental para la obtención de estos espectros es muy simple en la opinión de Serratos.

Espectrofotometría IR diferencial

Esta técnica se usa en el estudio de los productos absorbidos, ya que es suficiente con colocar en el haz de referencia una muestra idéntica al substrato de la fase absorbida; esta es una ventaja de los fotómetros de doble haz. Si en ambos rayos (muestra y referencia)

las muestras tienen igual absorbancia a una longitud de onda dada, la resultante será nula. De este modo un material A puede ser eliminado del espectro de una mezcla A + B, si A se pone en el rayo de referencia en la misma concentración que tiene en la mezcla; en este caso sólo aparecerá el espectro de B (Lyon¹³⁹). Si se saca demasiada energía de los rayos por este proceso, la respuesta del inscriptor será pobre.

La técnica diferencial cuando se usan comprimidos de KBr usa dos discos, uno en cada rayo, y el espectro diferencial entre ambas muestras se obtiene por substracción. La técnica es sencilla: se preparan dos pastillas, una conteniendo la muestra desconocida y otra conteniendo la cantidad estimada del contaminante. Lyon¹³⁹ considera útil el uso de esta técnica para la eliminación del cuarzo, que da una banda de absorción fuerte alrededor de 7798 cm^{-1} , en la mayoría de las muestras de suelos o arcilla gruesa del suelo.

Análisis cuantitativo

El análisis IR posibilita hacer una evaluación cuantitativa. Debe tenerse cuidado en la preparación de la muestra, en la exactitud de la preparación de las curvas de calibración y en la homogenización de la muestra en el sustrato, a fin de obtener buena seguridad analítica. El uso de los espectros IR en análisis cuantitativo es restringido y menos empleado que la difracción de rayos X, método al que aventaja porque da información cuantitativa en materiales vítreos, amorfos, orgánicos y cristalinos. El trabajo desarrollado por Fieldes et al⁸⁸ sobre la determinación cualitativa y cuantitativa de constituyentes en el suelo total vía absorción IR es interesante.

Para proceder al análisis cuantitativo son indispensables algunos requisitos. Van der Marel¹⁵⁵ indica que las bandas de absorción deben ser de alta intensidad y no estar superpuestas por bandas vecinas de otros minerales. Las bandas deben ser angostas y profundas, de manera que el punto exacto de iniciación y término de la absorción de resonancia, determinado por la vibración de átomo o grupos de átomos, pueda ser claramente distinguida de la vibración de fondo (background). A ésta la provoca el ruido del circuito detector y la conversión de la radiación absorbida en movimiento térmico desordenado de los cristales componentes. A ambos lados del pico de absorción, la línea base del fondo debe tener una elevación mínima. Finalmente, las bandas de un mineral dado deben ser reproducibles con prescindencia de su origen o tamaño de partículas.

Como puede suponerse, la mayoría de los minerales de arcilla de suelos exhibe espectros IR de bandas anchas, de baja intensidad y, a menudo, con bandas superpuestas por las de otros minerales.

Van der Marel¹⁵⁵ señala que si las partículas de una muestra son iguales o mayores que la longitud de onda del rayo IR transmitido,

esto es 2.6 a 24μ , disminuye la intensidad de las bandas de absorción por reflexión no selectiva de la longitud de onda y por difracción. Además, las superficies demasiado pulidas y las diferencias en índices de refracción demasiado grandes aumentan la reflexión y por ello los espectros son muy pobres; esto se debe al aumento del efecto Christiansen y en consecuencia a la no linealidad de la ley de Lambert-Beer. Si las partículas tienen tamaños de 0.1 a 0.3 de la longitud de onda, disminuye la intensidad de los rayos transmitidos por efecto de la dispersión de Tyndall. Para partículas de arcilla ($n = 1.56$) con superficie específica máxima de 60 a $450 \text{ m}^2/\text{g}$ (diámetro equivalente = 0.04μ a 0.005μ respectivamente), en substrato de KBr ($n = 1.56$), habrá alguna dispersión sólo en el ámbito más corto de sus bandas infrarrojas (a 2.7 a 3μ).

La ley de Lambert-Beer relaciona la cantidad de luz que pierde un rayo monocromático que pasa a través de un medio absorbente y la cantidad presente del absorbente. Esta ley establece que:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-Kc\ell}$$

de la cual se desprende que:

$$E \text{ (extinción)} = -\log I/I_0 = A \text{ (absorbencia)} = \log I_0/I = Kc\ell$$

I e I_0 = intensidad de la radiación transmitida e incidente

c = concentración del absorbente en el solvente (moles/litro)

$K = \epsilon\nu$ = coeficiente de extinción del medio absorbente (litros $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

ℓ = grosor de la celda que contiene el medio absorbente (cm).

Van der Marel deduce que, dado un cierto grosor de la celda de absorción, existe una relación lineal entre la extinción y la concentración. Para partículas esféricas de diámetro d , prensadas en un medio no absorbente como KBr, se tiene:

$$E = -\frac{3}{2} \frac{m}{F \rho K d} \log [(1-K) + K \Theta]$$

m = masa de la muestra dispersada en la pastilla de KBr

ρ = densidad de las partículas

d = diámetro de las partículas

F = área del disco de KBr

transmitancia de las partículas = $\frac{1 - (kd + 1)e^{-kd}}{k^2 d^2 / 2}$ (k = absor-
tividad lineal)

K = fracción geométrica de la superficie normal a los rayos incidentes que es cubierta por las partículas.

A medida que el tamaño de las partículas se incrementa, disminuye la extinción. La aplicación de esta ley se basa en la aditividad de la absorbencia de forma que la absorbencia de una mezcla de componentes a la longitud de onda λ es igual a la suma de las absorciones individuales de los componentes. Si los exponentes 1, 2, , . . . indican componentes diferentes, la absorbencia de una mezcla a la longitud de onda λ está dada por la relación (Anónimo¹⁰):

$$d = \log \frac{I}{I_0} = K^1 c^1 \ell^1 + K^2 c^2 \ell^2 + K^3 c^3 \ell^3$$

Si en una mezcla de tres componentes se escogen tres longitudes de onda adecuadas y se designan con los número 1, 2, 3, la absorbencia a las tres longitudes de onda está dada por las ecuaciones:

$$d_1 = \log \frac{I_{01}}{I_1} = K_1^1 c^1 \ell + K_1^2 c^2 \ell + K_1^3 c^3 \ell$$

$$d_2 = \log \frac{I_{02}}{I_2} = K_2^1 c^1 \ell + K_2^2 c^2 \ell + K_2^3 c^3 \ell$$

$$d_3 = \log \frac{I_{03}}{I_3} = K_3^1 c^1 \ell + K_3^2 c^2 \ell + K_3^3 c^3 \ell$$

En general el espesor ℓ no se mide directamente. En lugar de ello la misma celda de absorción (pastillas de KBr) se usa durante todo el análisis y el término ℓ se engloba en la determinación de **K**. Puede verse que los valores de **K** (K_i en la expresión anterior) usando materiales puros y para los valores de d de la mezcla permiten el cálculo de las concentraciones c requeridas.

La aplicación de los métodos señalados anteriormente al análisis depende de si la ley de Lambert-Beer es o no obedecida (hay o no linealidad). Si hay linealidad, la gráfica de valores de absorbencia contra la concentración de un componente en una mezcla sigue una línea recta y el procedimiento puede aplicarse directamente. Si hay desviación de la linealidad entonces se requiere corregirla, lo cual induce a cálculos más complejos. La no linealidad de esta ley es provocada, entre otros factores, por la no linealidad de las fotocélulas, vibraciones asimétricas y efectos de asociación influidos por otros átomos o moléculas (Van der Mare¹⁵⁵). Para mezclas que no guarden linealidad con la ley Lambert-Beer. deben hacerse curvas de calibración comparando razones de E (extinción) del mineral que se investiga/ E de un estándar interno, contra sus relaciones de peso. La

cantidad de estándar interno agregado a las muestras debe ser tomada como constante y aquella del peso del mineral a ser investigado, como variable.

Preparación de una curva de calibración

Para preparar una curva de calibración, usando la técnica de pastillas de KBr, deben tomarse en consideración que el material debe tener partículas $< 2\mu$, que el KBr que se usa debe ser de calidad espectroscópica y que las mezclas deben ser molidas, homogenizadas y secadas, dejándolas durante la noche en un desecador con pentóxido de fósforo al vacío. Las pastillas se preparan con 300 mg de mezcla.

Del espectro de un compuesto en estudio se elige una banda de absorción en una región que se encuentre libre de interferencias con CO_2 y H_2O . La banda no debe ser sinuosa, de modo que pueda trazarse una línea base neta tangente a los hombros de la banda. Se determina el porcentaje de transmisión o absorción en esa banda en un cierto número de pastillas que contengan cantidades variables del componente (por ejemplo 0, 20, 40, 60, 80 y 100%) o a cualquier otro ámbito que se estime útil. Los porcentajes de transmisión deben variar entre 30 y 70%.

La curva de calibración se obtiene comparando pesos de la sustancia con la altura de la banda seleccionada o su área. Esta última se mide con planímetro o con el concurso de integradores. La altura de la banda se obtiene midiendo la distancia vertical, en porcentaje de transmisión, desde el vértice del pico hasta la línea base trazada tangente a los hombros de la banda. Ejemplos de como se toma esta medida puede verse en la Fig. 298.

Determinando la altura de la banda, el área o cociente I_0/I , de la especie en cuestión en la muestra problema, se obtiene el porcentaje por interpolación en la curva estándar preparada con anterioridad.

Ejemplos de curvas de calibración para la gibbsita y cuarzo pueden verse en la Fig. 299.

Análisis cualitativo

La necesidad de un conocimiento profundo de los constituyentes del suelo se hizo más imperiosa a medida que se perfeccionó el conocimiento de la fertilidad y los métodos de la clasificación de suelos. La utilización de los espectros IR, por su sencillez y rapidez, en la identificación de componentes inorgánicos, se incrementó en los últimos años. Valioso resultó este método en la evaluación y estudio de los componentes vítreos, amorfos, y complejos organominerales. Fieldes et al^{8,8} aplicaron los espectros IR para la determinación rá-

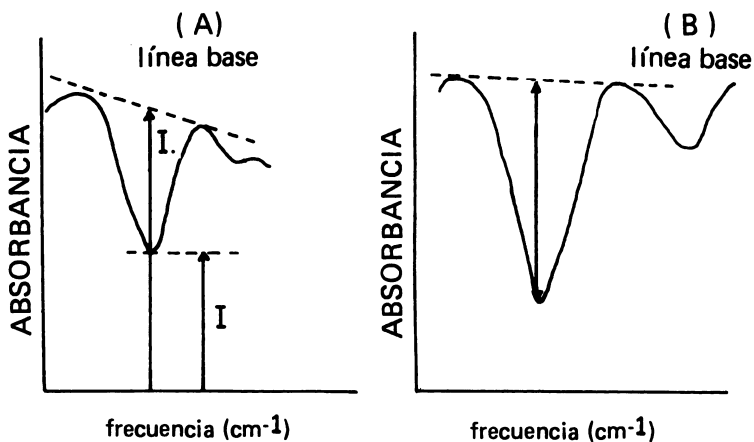


Fig. 298. En (A): método para obtener el valor de I_0 (radiación incidente) e I (radiación transmitida). El logaritmo del cociente I_0/I (ordenadas) versus concentración (abscisas) se usa en determinaciones cuantitativas. En (B), medida directa de la altura de la banda, para aplicación cuantitativa.

pidas de constituyentes en el suelo total, con éxito en la identificación de la mayoría de los componentes usuales del suelo y con notable simplificación de las técnicas preparatorias indispensables al empleo de otros métodos. Estos autores también efectuaron medidas cuantitativas.

Los espectros de minerales dan ordinariamente bandas anchas mientras que los orgánicos producen bandas estrechas y definidas. Esto constituye una gran ventaja para estos últimos.

Espectros orgánicos

El espectro IR proporciona información básica sobre la estructura molecular de un compuesto. Los componentes orgánicos están constituidos por combinación de grupo funcionales de tipo $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CS}$, $-\text{CHO}$ etc. Estos grupos individuales tienen bandas características en ciertas regiones del espectro, de modo que un componente desconocido puede ser caracterizado por inspección de la presencia o ausencia de uno o más de estos grupos funcionales. La presencia y localización de las bandas de absorción proporciona información de como los grupos atómicos se ensamblan en la o las moléculas.

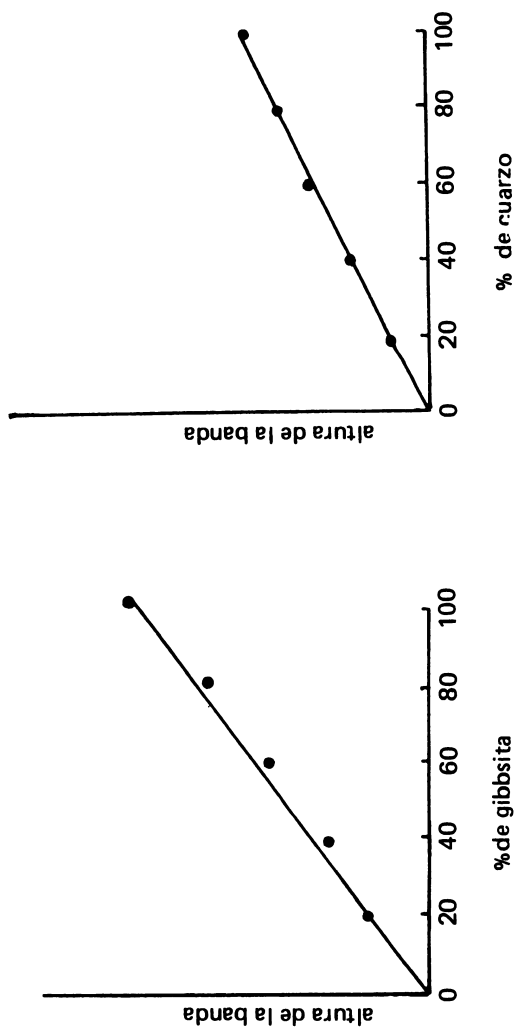


Fig. 299. Curvas de calibración de altura de la banda versus concentración en porcentaje, para una gibbsita y cuarzo estándar (según Besoain y González³⁴).

Existen algunos catálogos que dan información sobre las bandas características de gran parte de los grupos funcionales, como el catálogo preparado por Barnes et al¹⁴ y Bellamy²³. También la ASTM, utilizando el sistema de tarjetas perforadas con máquinas IBM, catalogó varios miles de compuestos, disponibles en forma de un índice y tarjetero. La casa Merck de Darmstadt preparó un útil catálogo que incluye los espectros ultravioleta, infrarrojo y resonancia nuclear magnética para una serie de disolventes usados en espectroscopía.

Para la materia orgánica de suelos el análisis IR tiene especial importancia. La materia orgánica, segregada de acuerdo a algunos de los sistemas vigentes (Kononova¹³², Scheffer y Ulrich¹⁸⁶), se analiza por espectrofotometría IR. Importante es la región de 2.5 a 50 μ (4000-200 cm^{-1}) en la que se producen las bandas de absorción de grupos moleculares específicos.

En la Fig. 300 se muestra un resumen de los enlaces característicos en que intervienen el C, H y O, clasificadas las bandas en vibraciones de valencia y de formación y asociadas a regiones espectrales definidas. Este cuadro confeccionado por Hidalgo¹⁰⁹ es una primera aproximación de gran utilidad.

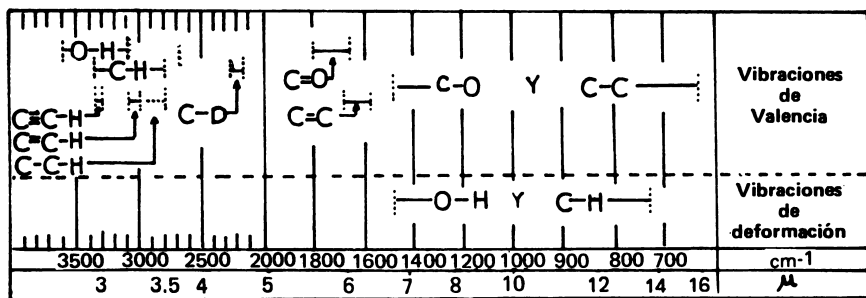


Fig. 300. Regiones espectrales asociadas a las vibraciones de valencia y de deformación de los átomos C, H y O (según Hidalgo¹⁰⁹).

Espectros inorgánicos

En los gases a partir de la simetría de moléculas sencillas pueden deducirse cuáles son las frecuencias de vibración fundamentales. En los sólidos esto resulta extremadamente difícil y, como lo indica Lyon¹³⁹, para los minerales de silicatos es prácticamente imposible; de ahí que se usen aproximaciones empíricas. Se seleccionan minera-

les de estructura similar y se determinan o seleccionan los diagramas de las configuraciones funcionales Si-O para cada grupo mayor. Este tipo de trabajos fue realizado por Launer¹³⁴, Stubican y Roy^{202,203,204} y Lyon y Tuddenham¹³⁸ y más recientemente por Serratosa¹⁹⁰, Serratosa et al^{192,193}, Fripiat et al⁹¹, Fripiat⁹⁰, Van der Marel¹⁵⁵ y Van der Marel y Zwiers¹⁵⁴.

Los tetraedros de sílice y los octaedros de alúmina o magnesia son las unidades fundamentales que componen la estructura de los minerales de arcilla. De acuerdo a las consideraciones de Serratosa¹⁹⁰, las vibraciones correspondientes a un modelo tetraédrico deben producir, según lo establece Kohlraush, cuatro vibraciones, de las cuales tres son degeneradas. Tales vibraciones se pueden agrupar como pertenecientes: la n_1 a la clase de simetría A_1 , la $n_{2,3}$ a la clase E, y las $n_{4,5,6}$ y $n_{7,8,9}$ a la clase F_2 ; de todas ellas, sólo las de la clase F_2 son activas al IR. La molécula octaédrica regular presenta seis modos diferentes de vibración, de los cuales cinco son degenerados. La n_1 pertenece a la clase A_{1g} , la $n_{2,3}$ a la clase E_g , la $n_{4,5,6}$ y $n_{7,8,9}$ a la clase F_{1u} ; la $n_{10,11,12}$ a la F_{2g} y la $n_{13,14,15}$ a la F_{2u} . De todas ellas sólo las pertenecientes a la clase F_{1u} son activas al IR.

Como lo expresa Serratosa, si los tetraedros y octaedros constituyentes de las arcillas fueron regulares, sólo deberían aparecer cuatro frecuencias correspondientes a vibraciones fundamentales: dos originadas por los tetraedros y dos por los octaedros. Debido a la irregularidad de los tetraedros y octaedros desaparece la prohibición que imponen las reglas de la selección para determinar las frecuencias y al mismo tiempo, la degeneración de otras, produciéndose un considerable aumento de las frecuencias permitidas por absorción IR.

La sustitución isomórfica de los cationes estructurales puede ser causa del aumento de las bandas registradas en los espectros de las arcillas. Al variar el catión central de los tetraedros u octaedros fundamentales, varía también la frecuencia correspondiente, con lo que el número de bandas se incrementa. También pueden producirse espectros de bandas que se originan por combinaciones de armónicos de las frecuencias fundamentales. Todos estos hechos explican el elevado número de bandas que aparecen en los espectros de arcillas de suelos y las dificultades para poder asignar correctamente los modos de vibración molecular.

Asignación de las bandas de absorción infrarroja a los minerales de arcilla

Las vibraciones de los minerales de arcilla de suelos pueden ser agrupadas en vibraciones debidas a grupos OH (valencia y deformación) y vibraciones reticulares. Los estudios de Stubican y Roy^{201,202,203,204} en minerales sintéticos contribuyeron mucho

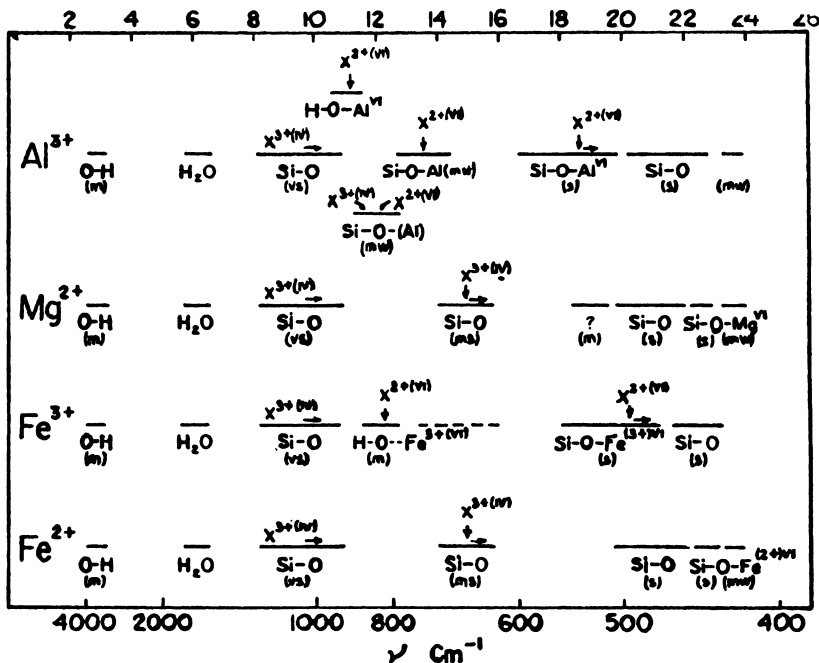


Fig. 301. Resumen de la asignación de las bandas de absorción infrarroja en silicatos de capa, que contienen Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ o Fe²⁺ en posiciones octaédricas. La intensidad relativa de las bandas está descrita como vs = muy fuerte (very strong), s = fuerte (strong), m = media (medium), y w = débil (weak). X³⁺ y X²⁺ sobre la banda de absorción señalan un ión trivalente o divalente; el número romano indica el sitio de coordinación donde ocurrió la sustitución. Flechas perpendiculares señalan intensidad creciente o decreciente. Flechas paralelas indican cambios de frecuencia en la dirección indicada (Según Stubican y Roy^{202,203,204}).

a la asignación de las bandas, aunque subsisten dudas pues es imposible asignar indiscriminadamente un grupo estructural detectado en una muestra, a otra que lo absorbe en la misma frecuencia. Existen influencias que pueden ejercer determinados grupos atómicos en cuanto a desplazar bandas desde una posición determinada, como aquellas determinadas por los cationes isomórficos o los cationes de entrecapas. Stubican²⁰⁵ elaboró un resumen esquemático de asignación de bandas de absorción IR en los silicatos de capa, como se muestra en la Fig. 301. Los valores de las bandas fundamentales para los minerales que más frecuentemente se encuentran en los suelos se incluyen en el Cuadro 133. Los espectros infrarrojos de los minerales más comunes del suelo pueden verse en la Fig. 302 y 303.

Vibraciones de extensión de los grupos OH

En los minerales de arcilla existen grupos OH y moléculas de agua, estando estas últimas en mayor o menor proporción de acuerdo a la especie mineral. Ambos, grupos OH y moléculas de agua, presentan bandas de absorción características, sea de valencia o extensión y deformación. Los hidroxilos corresponden a los OH unidos a los octaedros de alúmina o magnesita y a los que forman parte de las moléculas de agua adsorbidas. Se trata de los llamados **OH libres** y **OH unidos**. Como lo indica Lyon¹³⁹ existe cierta confusión con referencia a esta denominación; un OH libre significa que el grupo está libre de uniones con hidrógeno. La absorción para este enlace se presenta a frecuencias más altas (alrededor de 3700 cm^{-1}) que aquella del **hidroxilo unido a hidrógeno** (alrededor de 3510 cm^{-1}). Lyon¹³⁹ sugiere, desde un punto de vista mineralógico, que se asigne una frecuencia de vibración a 3704 cm^{-1} (2.7μ) al OH-unido (OH esencialmente estructural) y 3509 cm^{-1} (2.85μ) al H_2O libre (adsorbida sobre una estructura).

También suelen distinguirse hidroxilos unidos internos y externos, como en los minerales de arcilla de dos y tres capas. Estos hidroxilos tienen bandas de absorción a frecuencias más elevadas (3700 , 3625 cm^{-1} ; 2.7μ , 2.76μ) que el H_2O libre (3510 cm^{-1} , 2.85μ) (Lyon¹³⁹).

La asignación de la banda de absorción de los O-H del agua adsorbida tiene según Serratos¹⁹¹ una frecuencia de 3400 cm^{-1} , ó 3440 cm^{-1} según Van der Marel¹⁵⁵.

La asignación de las frecuencias correspondientes a la vibración de los grupos OH de la molécula de H_2O contenida en los minerales está bien establecida: las bandas alrededor de 3400 cm^{-1} corresponden a vibraciones de valencia y aquella alrededor de 1640 cm^{-1} a la de deformación. Tales bandas del agua no se presentan o lo hacen débilmente en los minerales de arcilla carentes de agua adsorbida. Sin embargo, una asignación clara para las bandas de OH unidos a la red

crystalina no está absolutamente establecida, como es el caso de las bandas a 3696, 3669, 3652 y 3620 cm^{-1} de la caolinita.

CUADRO No. 133. Bandas de absorción de los principales minerales de suelos.

Mineral	Bandas en cm^{-1}
Ilita	3642-3630, 3570, 3440, 1620, 1020, 915, 750, 535, 480
Montmorilonita	3644-3620, 3420, 1620, 1110, 1030, 915, 840, 627, 520, 470
Vermiculita	3700, 3420, 1620, 1010, 680, 480
Caolinita	3695, 3670, 3650, 3620, 1620, 1100, 1030, 1010, 940, 915, 700, 540, 470, 430
Metahaloisita	3695, 3620, 3440, 1620, 1095, 1030, 1010, 940, 915, 754, 700, 540, 470, 430
Fire-clay	3690, 3655, 3620, 1620, 1100, 1030, 1010, 915, 794, 754, 537, 470
Biotita	3700, 3580, 3440, 995, 450
Muscovita	3630-3620, 3440, 1030, 918, 750, 535, 478
Clorita (Clinocloro)	3680, 3560, 3440, 1090, 1030, 910, 790, 660
Alofán	3440, 1620, 1080, 980 (extremos silíceo y aluminico), normal: 1030
Imogolita	3440, 1620, 1030
Goetita	3150, 1020, 890, 910, 800, 600, 475
Lepidocrocita	3385, 1620, 1050, 475
Hematita	1000, 640, 540, 470
Gibbsita	3620, 3530, 3460, 3380, 1620, 1030, 745, 670, 570, 530, 460
Gel de sílice	3440, 1620, 1100, 800
Microclina	3435, 1050, 1020, 770, 725, 640, 600, 590, 580, 530
Albita	3435, 1050, 1030, 780, 760, 745, 725, 640, 600, 590, 530
Dolomita	3440, 1430, 880, 730, 715
Calcita	3440, 1430, 880, 730, 715
Cuarzo	1150, 1089, 975, 911, 860, 798, 780, 696
Cristobalita	1095, 798, 620, 478

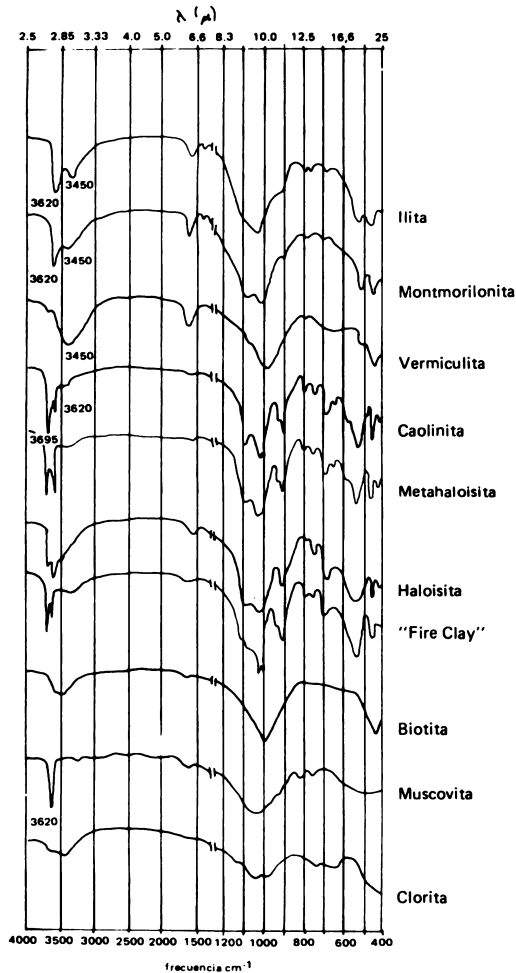
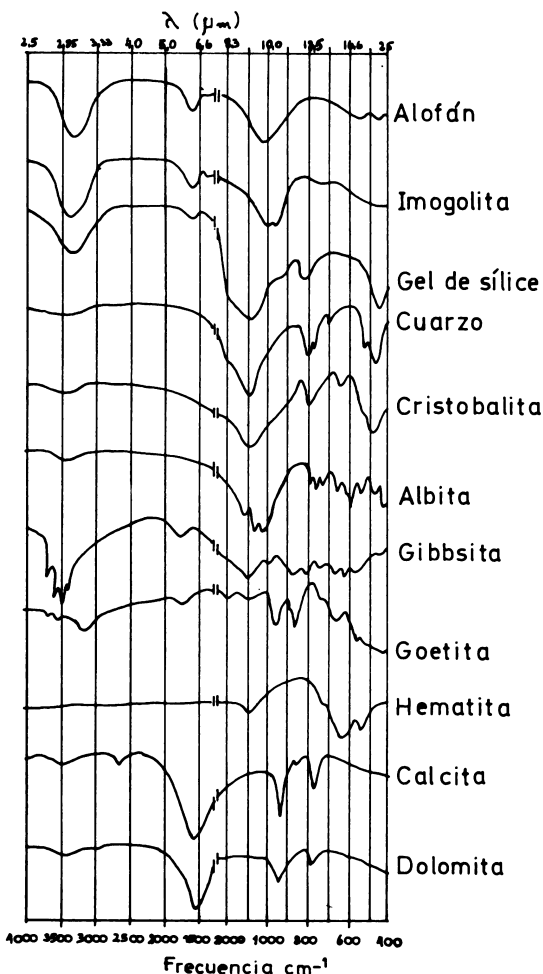


Fig. 302. Espectros infrarrojos de filosilicatos que se encuentran frecuentemente en los suelos. Las especies analizadas corresponden a los siguientes standards: Illita Fithian, Illinois; Montmorilonita Upton, Wyoming; Vermiculita, Macon, North Carolina; Caolinita Lewiston, Montana; Metahaloisita Wagon Wheel, Colorado; Haloisita de suelos, Chile; Biotita, especie geológica, Chile; Muscovita, Eau Claire, Ontario; Clorita, Calaveras, Co., California. Exceptuando las muestras de haloisita y biotita, las demás son de los Ward's Establishment, USA. Aparato usado: espectrofotómetro Perkin-Elmer 337 (Según Besoain y González^{3,4}).



303. Espectros infrarrojos de minerales frecuentes en los suelos. Las especies analizadas tienen el siguiente origen: Alofán, suelo Osorno, Typic Dystrandep (Provincia de Osorno, Chile); Imogolita, suelo Corte Alto, Typic Dystrandep (Provincia de Osorno, Chile); Gel de sílice, suelo Chanleufu, Vitrandep (Provincia de Osorno, Chile); Cuarzo hialino (Cajón del Maipo, sector El Volcán, Santiago de Chile); Cristobalita (Inyo Country, California, EUA); Albita (Bancroft, Ontario, Canadá); Gibbsita (Minas Gerais, Brasil); Goetita (Biwabik, Minnesota, EUA); Hematita (Ovalle, Chile); Calcita y Dolomita (Cajón del Maipo, sector El Volcán, Santiago, Chile). Las muestras de gibbsita, albita, goetita y cristobalita son de Ward's Establishment, EUA. (Según Besoain y González³⁴).

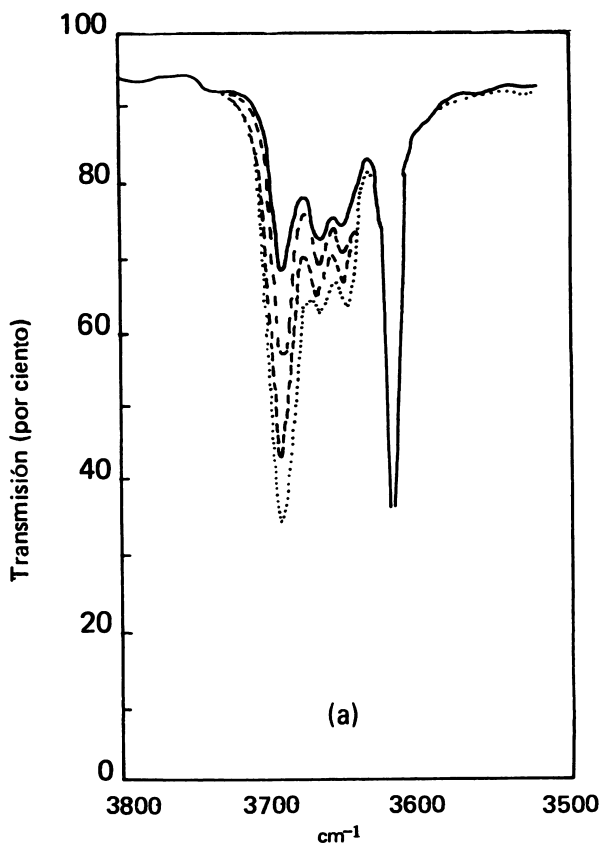


Fig. 304. En (a): espectro IR de una muestra de caolinita orientada a diversos ángulos de incidencia, _____ 0°; - - 30°; - · - 50°; · · · · 60°. En (b), espectro IR del crisotilo en pastillas de KBr (según Serratos, Hidalgo y Viñas, 1962).

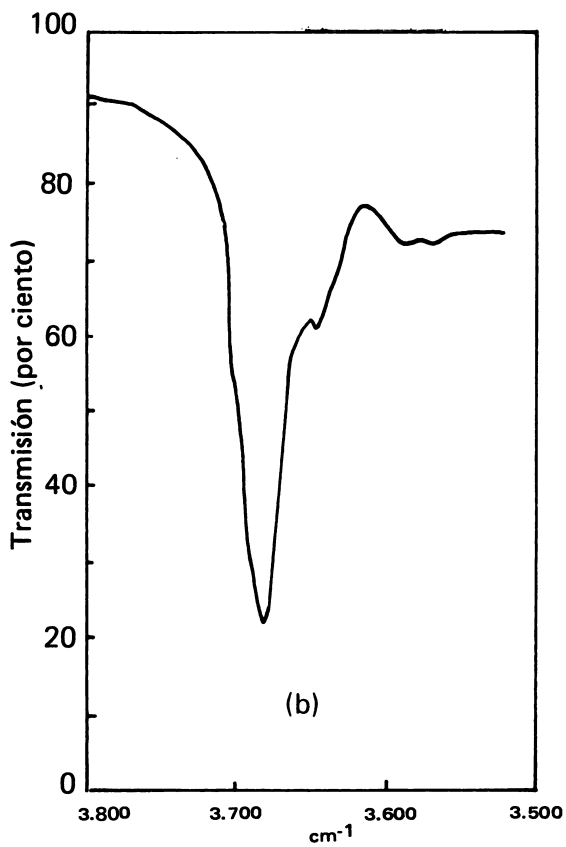


Figura 304(b)

Serratosa¹⁹⁰ estudió la posición de los átomos de H en los silicatos laminares mediante polarización e inclinación de agregados orientados frente al haz incidente. Ello posibilita determinar la orientación de los grupos X-H en un cristal, ya que si las moléculas en una muestra están orientadas al azar, todas las frecuencias permitidas serán absorbidas; en cambio si las moléculas están orientadas, como en los sólidos cristalinos, la intensidad de la radiación absorbida será función del ángulo que forma la dirección en que el momento dipolar cambia con el plano vector eléctrico (perpendicular a la dirección de propagación). En un cristal con una sola orientación de los grupos X-H, la intensidad de absorción correspondiente a la vibración de valencia de ese enlace es cero cuando los enlaces X-H están paralelos a la dirección de propagación de la radiación.

En las micas y demás minerales de estructura afín se comprobó que la orientación de los OH depende fuertemente de la magnitud de la ocupación de las posiciones octaédricas. En las estructuras trioctaédricas los enlaces OH son normales a las láminas, estando libres de asociación o de cualquier unión suplementaria, como es el caso de la flogopita. En las estructuras dioctaédricas los OH están inclinados entre 15 y 20° respecto al plano de la lámina y dirigidos hacia los octaedros vacantes. La banda de absorción se produce a 3620 cm⁻¹, hecho que sugiere cierto grado de asociación secundaria como es el caso de la muscovita (Serratosa et al¹⁹¹).

En la caolinita, Serratosa et al¹⁹¹ hicieron estudios con muestras orientadas y con inclinación variable frente al haz incidente. De las cuatro bandas de la caolinita debidas a grupos OH (3695, 3670, 3650 y 3620 cm⁻¹), la banda a 3695 cm⁻¹ aumenta su intensidad con el incremento en el ángulo de incidencia y corresponde, según estos autores, a grupos OH en dirección casi normal a la lámina. Se trata de OH casi libres, que no participan en ninguna asociación significativa con uniones hidrógeno. Al ser la banda algo ancha, suponen que estos grupos OH libres no tienen una energía completamente equivalente. La banda a 3620 cm⁻¹, por analogía con los resultados obtenidos en las micas, la asignan a OH dirigido hacia los octaedros vacantes, disposición que se justifica por el hecho que minerales magnésicos análogos (serpentininas trioctaédricas) no muestran tal absorción. Las otras bandas de absorción a 3670 y 3650 cm⁻¹ corresponden, en la opinión de Serratosa et al¹⁹¹, a OH que participan en uniones hidrógeno entre las capas y son enlaces débiles. En la Fig. 304 se muestran los espectros correspondientes a dichas bandas. El análisis de los coeficientes de absorción les lleva a la conclusión de que los OH libres, con ejes normales al plano de la lámina, comprenden cerca de la mitad de la población total de hidroxilos; aquellos dirigidos hacia los octaedros vacantes comprenden alrededor de 1/4 y que no más de 1/4 de los OH pueden participar en las uniones de hidrógeno entre las capas.

Ledoux y White¹³⁶ en estudios de intercalación de complejos en caolinita (hidrazina, deuteración) llegaron a la conclusión de que las bandas de absorción a 3695, 3670 y 3650 cm^{-1} deben asignarse a hidroxilos de superficies internas, mientras que la banda a 3620 cm^{-1} corresponde a OH internos. Esta denominación de hidroxilos externos, de superficie interna e internos, la usan Ledoux y White para designar la capa de hidroxilos expuesta en el límite de un microcristal de caolinita (OH externos), los hidroxilos octaédricos adyacentes al plano de oxígenos tetraédricos de una capa caolínica siguiente y los hidroxilos del plano común de OH y O de la hoja tetraédrica y octaédrica. La posición de los OH puede verse en la Fig. 305.

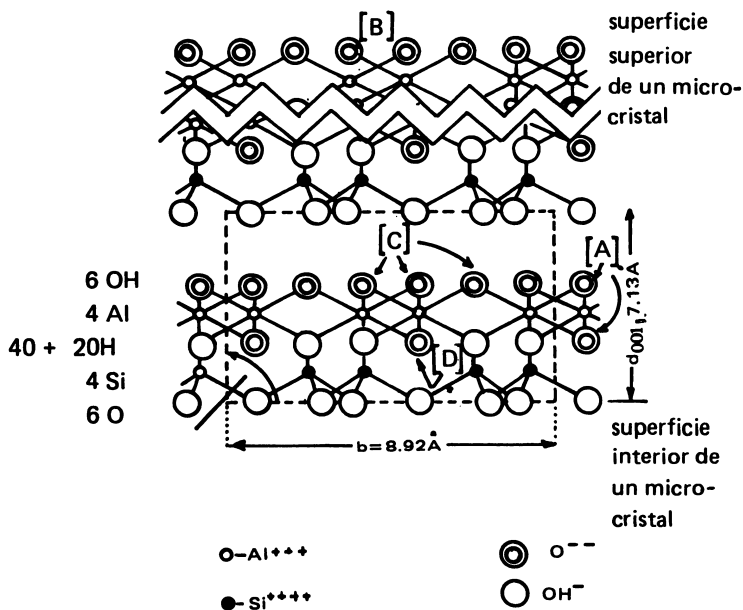


Fig. 305. Proyección de la estructura de la caolinita sobre el plano (100) mostrando el apilamiento de capas sucesivas en un microcristal. (A) y (B) indican hidroxilos externos; (C) designa hidroxilos de superficie interna; (D) señala hidroxilos internos (Según Ledoux y White¹³⁶).

Farmer y Russell⁸¹ y Farmer⁸⁰ atribuyen la fuerte banda a 3697 cm^{-1} de la caolinita a la vibración simétrica de los seis grupos OH de la superficie interna, las bandas débiles a 3670 y 3652 cm^{-1} a vibraciones fuera de fase (OH externos) y aquella a 3620 cm^{-1} a grupos OH internos.

Estudios de deuteración efectuados por Wada²¹⁷ en minerales del grupo del caolín indican que en cada unidad $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ cuatro grupos OH de la superficie están dirigidos en ángulos pequeños a la normal a la lámina, hacia los átomos de oxígeno de la capa de caolín siguiente. Los otros dos grupos OH de la superficie interna están dirigidos hacia el punto medio entre dos átomos de oxígeno vecinos en el plano común a las hojas octaédricas y tetraédricas en la misma capa de caolín, y los grupos OH internos están dirigidos hacia las posiciones octaédricas vacantes. Los seis primeros OH son deuterables mientras que los internos no. Wada considera que la multiplicidad y variación de las bandas de absorción de los OH en los caolines se debe primariamente a los grupos OH de superficie interna, los cuales dan dos, tres y cuatro máximos de absorción en las vibraciones de valencia para la haloisita, dickita, nacrita y caolinita respectivamente, bajo buenas condiciones de resolución. Los grupos OH internos dan, probablemente, un máximo de absorción único en ambas vibraciones, de valencia y deformación.

Los experimentos de deuteración efectuados por Ledoux y White¹³⁶ en caolinita expandida con hidrazina, indican que las bandas de absorción de OH a 3695 , 3670 , 3650 y 3620 cm^{-1} se desplazan a 2735 , 2710 , 2698 y 2625 cm^{-1} respectivamente. Los autores calcularon que el porcentaje de cambio de OH por OD para las bandas a 3695 , 3670 y 3650 cm^{-1} son del orden de 67.60 y 62% respectivamente; en cambio para la banda a 3620 cm^{-1} el intercambio llega sólo a 22% . Ledoux y White¹³⁶ relacionan las bandas a 3695 , 3670 y 3650 cm^{-1} con hidroxilos de superficie interna, y la banda a 3620 cm^{-1} con hidroxilos internos, situados bajo los huecos que quedan en la capa tetraédrica de sílice.

En los minerales de capas 2:1 hay diferencias según la población catiónica de los octaedros, esto es según sean dioctaédrica o trioctaédricas. En las estructuras dioctaédricas la substitución isomórfica de Si por Al en la red provoca un marcado ensanchamiento de la banda de absorción, como ocurre en el espectro de la muscovita y la beidellita (Farmer y Russell⁸²). Los dos componentes del espectro de la beidellita a 3660 y 3630 cm^{-1} provienen, según éstos últimos autores, de dos tipos de OH que difieren respecto a las substituciones de Si por Al en tetraedros vecinos. El espectro IR de la montmorillonita-Mg da máximos de extensión y deformación del H_2O , situados a 3395 , 3250 y 1637 cm^{-1} , siendo este último asimétrico alrededor del máximo, y además bandas alrededor de 3600 y 3700 cm^{-1} . Estas últimas no desaparecen por calentamiento a 200°C y se identi-

fican con grupos OH estructurales. La nontronita da las mismas bandas que la montmorilonita, excepto en la banda a 915 cm^{-1} para la montmorilonita y 820 cm^{-1} para la nontronita, hecho que pone de manifiesto la influencia del hierro en la estructura. El calentamiento progresivo hasta 700°C conduce a una disminución en la intensidad de las bandas a 3600 a 3700 cm^{-1} y aquellas a 915 y 820 cm^{-1} , hecho que permite asignarles un origen similar (vibración de H asociado a capas octaédricas). Cada OH octaédrico tiene dos cationes vecinos, y las diferencias de frecuencia están relacionadas a la naturaleza de los cationes octaédricos, Al ó Fe para la montmorilonita y nontronita respectivamente (Serratosa et al¹⁹¹). La substitución de Al^{3+} octaédrico por Fe^{3+} , como en la nontronita y la celadonita, provoca una fuerte desviación de la banda de OH hacia frecuencias más bajas.

La orientación de los dipolos en los silicatos de capa (Serratosa y Bradley¹⁸⁸) indican que la banda de extensión a 3700 cm^{-1} de la mica trioctaédrica flogopita depende fuertemente de la orientación del cristal, hecho que indica la perpendicularidad de los grupos OH al plano de clivaje. En estructuras dioctaédricas como la muscovita, con una banda de absorción única a 3600 cm^{-1} , los experimentos de estos autores revelan que los OH están inclinados respecto al plano de hidroxilos.

En los minerales 2:1 trioctaédricos como el talco, un hombro a 3660 cm^{-1} junto a la banda principal a 3676 cm^{-1} no tiene un origen claro. Farmer y Russell⁸¹ estiman que la substitución parcial de Si por Al como en la saponita, o Mg por Li como en la hectorita, no cambia la frecuencia de la banda principal, exceptuando su ensanchamiento y pérdida del hombro. En la saponita, con fuerte substitución de Si por Al, se desarrolla una banda en la frecuencia de 3710 cm^{-1} , que se incrementa a medida que la substitución aumenta. En casos en que se produce una fuerte substitución de Mg por Fe, como ocurre en algunas biotitas, se desarrollan bandas débiles a 3622 y 3600 cm^{-1} . Un aumento del hierro determina que las bandas deriven a frecuencias más bajas y se hagan más intensas (Fig. 303).

En la estructura de las cloritas se enfrentan cara a cara planos de OH con planos de oxígeno en forma parecida a los caolines. La diferencia estriba en que los OH pertenecen a octaedros ocupados por cationes metálicos, de tal modo que tres iones metálicos son vecinos a cada OH. Las capas tipo mica y brucita son parcialmente electrostáticas y tienen enlaces parciales de hidrógeno (Serratosa y Viñas¹⁹²). Para el clinocloro trioctaédrico, se tienen bandas de absorción a 3680 , 3565 y 3427 cm^{-1} . Según Serratosa y Viñas¹⁹², la banda a 3680 cm^{-1} , similar a la que presenta la mica trioctaédrica, puede ser asignada a grupos OH de la capa 2:1, directamente perpendiculares a las láminas y dirigidos hacia el hueco hexagonal de la red tetraédrica de sílice. El espectro del clinocloro, según ángulos de incidencia variables, puede verse en la Fig. 306; las bandas anchas a

3565 y 3427 cm^{-1} señalan grupos OH que participan en enlaces de hidrógeno y deben ser, según Serratosa y Viñas, OH de la capa brucítica asociados a oxígenos de los tetraedros basales de las capas 2:1 adyacentes.

La vermiculita da bandas dependientes del estado de hidratación. El espectro del hidrato-Na (de dos capas) de vermiculita muestra una banda a 3675 cm^{-1} debida a OH estructurales y una banda muy ancha, máxima a 3415 cm^{-1} correspondiente a la vibración de extensión de las capas de agua (Hougardy et al¹¹⁴). Para hidratos de una capa con contenidos de agua más bajos, el máximo de la banda de vibración del agua se desplaza a frecuencias más elevadas (3450 cm^{-1}).

Estudios realizados en diversas micas trioctaédricas (Serratosa¹⁸⁸; Jorgensen¹²¹) indican que la flogopita con pequeño contenido de Fe posee dos bandas de absorción determinadas por activación de grupos OH, una muy fuerte a 3705 cm^{-1} y otra a 3662 cm^{-1} debidas a OH perpendiculares a la lámina.

En el talco y los anfíboles, los grupos OH coordinados a agrupaciones octaédricas (Mg, Mg, Mg), (Mg, Mg, Fe²⁺), (Mg, Fe²⁺, Fe²⁺) y (Fe²⁺, Fe²⁺, Fe²⁺), producen de acuerdo a Farmer⁸⁴ bandas bien definidas (3676 cm^{-1}). Este autor indica que en las biotitas y flogopitas estas bandas están ensanchadas por efectos de la sustitución isomórfica de Si por Al y se superponen. Derivan a frecuencias más altas por el efecto del campo electrostático del K⁺ de entrecapas las bandas se desplazan hacia las frecuencias más altas (3708 cm^{-1}). Tal efecto fue establecido estudiando una saponita saturada de K (Farmer y Russell⁸²).

En la biotita-Mg las bandas son semejantes a la flogopita, pero de intensidad diferente, particularmente la banda a 3667 cm^{-1} . En la biotita-Mg hay dos bandas bien definidas a 3665 y 3600 cm^{-1} , esta última con un hombro a 3570 cm^{-1} . El lepidomelano tiene una banda a 3665 y otra a 3537 cm^{-1} . La primera es sensible a los cambios del ángulo de incidencia mientras que la segunda no. De acuerdo a la sugerencia de Bassett¹⁶, este comportamiento indica que el lepidomelano y la biotita-Mg tienen un tipo de OH con orientación casi normal al plano de clivaje y otro OH inclinado.

Vibraciones de deformación de OH

Estas frecuencias de vibración de deformación de los OH se superponen a las vibraciones reticulares; su distinción se realiza reemplazando grupos OH por OD o por analogía con minerales relacionados (Farmer⁸⁴). Se trata de una frecuencia dependiente fuertemente del ión al cual los OH se coordinan y su ambiente. En minerales dioctaédricos las agrupaciones (Al, Al, OH) absorben en el ámbito de 915-950 cm^{-1} y 938 cm^{-1} (Stubican y Roy²⁰²; Farmer y

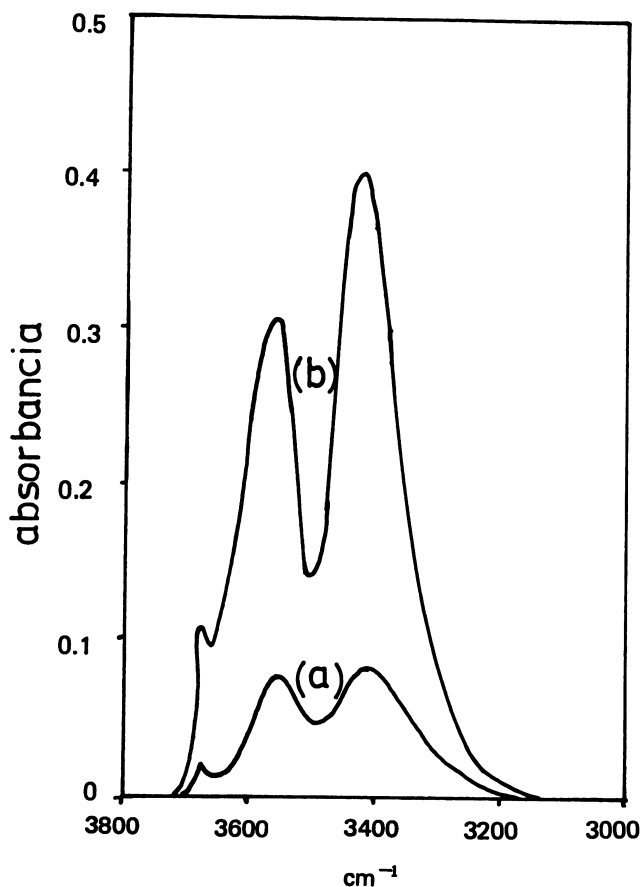


Fig. 306. Espectro infrarrojo en el ámbito de 3800 a 3000 cm^{-1} de una lámina de clinocloro, para dos ángulos de incidencia diferentes: a) 0° , b) 40° (Según Serratosa y Viñas¹⁹²).

Russell^{81 82}). En la caolinita los OH internos y superficiales absorben a 915 y 938 cm^{-1} respectivamente (Wada²¹⁷). Farmer⁸⁴ señala que en la montmorillonita pudo identificar claramente vibraciones de deformación de OH asociados con (Al, Al), (Fe^{3+} , Al) y (Mg, Al), aunque las vibraciones de extensión de los OH no fueron resueltas. Farmer y Russell⁸² establecieron, a partir de vibraciones de deformación de la agrupación (Fe^{3+} , Al, OH), la reducción y oxidación reversible del hierro a la temperatura ambiente. Las nontronitas muestran, aparte de la vibración principal a 818 cm^{-1} ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{OH}$), otra subsidiaria a 850 cm^{-1} . La banda de la saponita y hectorita a 655 cm^{-1} fue identificada como una vibración de deformación de OH (Farmer⁸⁴) y asignaciones semejantes son susceptibles de señalarse, en esta región, al talco, crisotilo, antigorita, flogopita y clorita (Naumann, Safford y Mumpton¹⁶³).

Vibraciones reticulares

En la opinión de Farmer y Russell⁸² las vibraciones de valencia y deformación de los grupos OH están localizadas en el protón, pero ninguna de las vibraciones que impliquen el silicio, oxígeno o cationes octaédricos pueden ser asignadas a alguno de estos átomos.

La asignación de las bandas de absorción del anión silicato constituye un hecho complejo. Farmer y Russell⁸² observan que el anión silicato tiene en sí mismo 18 vibraciones, y que en la región de bajas frecuencias en particular aquellas provenientes de la capa de oxígenos internos, este anión se acopla mecánicamente a vibraciones traslacionales de cationes octaédricos y grupos OH, cuya presencia contribuye con otras seis vibraciones.

Generalmente los silicatos presentan dos regiones principales de absorción fuerte, cerca de 1000 cm^{-1} debida a extensión de Si-O, y cerca de 500 cm^{-1} debida a deformación de Si-O, a menudo asociada a vibraciones de otros cationes-oxígeno. En el caso del talco, la alta simetría de este mineral y el hecho de que muchas de sus vibraciones sean inactivas al infrarrojo simplifican en parte el problema (Farmer y Russell⁸²). Una base para distinguir las vibraciones paralelas de las perpendiculares, y de ahí la asignación de las bandas a las estructuras trioctaédricas, puede ser hecha con base en preparaciones orientadas (Farmer⁷⁸). En el talco las vibraciones de valencia Si-O-Si son degeneradas, dando una banda simple a 1020 cm^{-1} ; en los minerales dioctaédricos esta banda se divide en dos componentes, debido a la distorsión de la capa tetraédrica (Farmer y Russell⁸¹). Tal distorsión determina la aparición de una banda alrededor de 1100 cm^{-1} , proveniente de vibraciones en el plano, que son inactivas en el talco. La alta frecuencia de esta vibración, así como aquella de la vibración perpendicular de Si-O^- alrededor de 1050-1110 cm^{-1} , no tienen una

explicación satisfactoria en término de las constantes de fuerza de los enlaces implicados.

La sustitución de Si por Al en la red de silicio oxígeno modifica las vibraciones Si-O y determina la aparición de bandas nuevas, que deben ser adscritas a vibraciones Si-O-Al y que aparecen en el ámbito de $600-900\text{ cm}^{-1}$ (Stubican y Roy²⁰²; Farmer y Russell⁸¹).

El tamaño de los cristales determina variaciones en la posición y agudeza de las bandas. En la caolinita constituida por cristales de gran tamaño el espectro tiene un hombro ancho a 1080 cm^{-1} , pero a medida que el tamaño de los cristales se reduce el hombro se produce a 1109 cm^{-1} . Bandas perpendiculares a la lámina en la caolinita también son afectadas por estas variaciones. La banda alrededor de 1105 cm^{-1} depende fuertemente de la regularidad estructural; en la haloisita es ancha y poco definida y algunas montmorilonitas también la exhiben.

Se considera que la vibración de valencia del grupo SiO_4 ($1020-1040\text{ cm}^{-1}$), es triplemente degenerada. Sin embargo, si los tetraedros no son regulares, como es el caso de los minerales de arcilla, puede desaparecer tal degeneración originando dos o tres bandas. Serratosa¹⁹⁰ cree que este es el origen de las bandas a 1015 cm^{-1} que aparecen en las caolinitas y que, junto a la banda alrededor de 1038 cm^{-1} , constituye el doblete característico de este mineral.

Los octaedros de aluminio también determinan un par de vibraciones triplemente degeneradas, una de valencia (probablemente aquella a 1112 cm^{-1}) y otra de deformación (468 cm^{-1}). Serratosa¹⁹⁰ indica que las bandas a 915 cm^{-1} , que a veces aparecen como un doblete asociado a las bandas a 940 cm^{-1} , se originan por vibraciones de la capa de alúmina, como se comprobó a través de tratamientos térmicos con los que estas bandas desaparecen. Tales bandas aparecen en los espectros de los caolines, haloisita, montmorilonitas, attapulgita y muscovita y están ligeramente desplazadas hacia longitudes de onda mayores en la pirofilita. Una absorción similar pero a mayor longitud de onda (820 cm^{-1}) se atribuye a vibraciones O-Fe-OH y está motivada por la sustitución de Al por Fe en la hoja octaédrica. Serratosa señala que el efecto de la sustitución isomórfica sobre las vibraciones es más pronunciado cuando ocurre en hojas octaédricas, lo que se deriva del hecho de que es en esta hoja donde ocurren los reemplazos más importantes. También la banda de absorción asociada a los tetraedros de sílice puede experimentar modificaciones por reemplazos, ya que ambas hojas de tetraedros y octaedros se encuentran unidas por un plano común de oxígenos e hidroxilos.

En la pirofilita la banda de vibración perpendicular a la lámina se produce a una frecuencia mucho más baja que en los minerales caoliniticos (1052 cm^{-1} versus 1105 cm^{-1}), hecho que se interpreta

admitiendo que las capas de silicato en la pirofilita tienen una geometría diferente a la de la montmorilonita y los caolines.

Las vibraciones paralelas al plano de la lámina en la región de 1150 a 960 cm^{-1} dependen del grado de orden estructural, hecho que resalta cuando se comparan caolinitas y haloisitas.

En la región de 960 a 550 cm^{-1} , las vibraciones se atribuyen a la deformación R-O-H. Stubican y Roy²⁰¹ trabajando por deutерación comprobaron que las bandas a 938 cm^{-1} en los caolines y aquellas a 848 y 819 cm^{-1} de la nontronita son vibraciones asignables a H-O...Al³⁺ y H-O...Fe³⁺ respectivamente, y propias de deformación de OH. Una asignación similar se hace para las bandas a 950 cm^{-1} de la pirofilita, 950 - 942 cm^{-1} de la beidellita y 915 - 920 cm^{-1} de la montmorilonita. El desplazamiento de esta última banda a 870 cm^{-1} en la montmorilonita, con elevado contenido de hierro, corrobora una estrecha correlación entre la intensidad de la banda y el contenido de hierro.

De acuerdo a Farmer y Russell⁸¹ la fuerte banda que aparece a 550 cm^{-1} se debe a vibraciones en el plano de iones octaédricos y sus planos de oxígeno adyacente. Tales bandas pueden adscribirse a vibraciones de valencia de metal oxígeno o vibraciones de deformación de silicio oxígeno. Los estudios en detalle llevados a cabo por Farmer y Russell⁸¹ sobre estas bandas sugieren que están determinadas por la naturaleza y geometría de los cationes octaédricos. El reemplazo de Al por Fe o Mg octaédrico provoca un desplazamiento de estas bandas hacia las bajas frecuencias o el desarrollo de una banda de absorción nueva, como en la nontronita, con una banda a 430 cm^{-1} .

Farmer y Russell⁸¹ llegan a la conclusión de que la substitución de Si por Al afecta las vibraciones perpendiculares y paralelas al plano Si-O en las frecuencias de 1150 a 950 cm^{-1} . Comparadas con las bandas de la montmorilonita, aquellas de la nontronita y beidellita tiene una definición muy pobre, y las de la muscovita y flogopita son anchas. Estos autores explican tal variación, incluyendo al reemplazo de Si por Al, de acuerdo al concepto de rotación de los tetraedros de sílice en la hoja tetraédrica, según la teoría de Radoslovich y Norrish¹⁷³.

Stubican y Roy²⁰⁴ confirman que un incremento en la substitución de Si por Al determina un incremento en la absorción en la región de 600 a 900 cm^{-1} . En las beidelitas en la región de 477 a 553 cm^{-1} , hay disminución en la intensidad de las bandas. En las montmorilonitas el aumento en el contenido de Mg determina una banda de absorción a 935 cm^{-1} de pobre resolución, debida a la vibración H-O-Al, además de otra a 535 cm^{-1} que se desvía ligeramente hacia las altas frecuencias. Una disminución en el contenido de Al en la hoja octaédrica disminuye la intensidad de esta banda, de lo cual los autores deducen su origen a partir de vibraciones Si-O-Al^{VI}.

Stubican y Roy⁴⁰⁴ también determinaron que en la muscovita la incorporación de iones Mg en posiciones octaédricas determina una pobre definición de la banda a 935 cm^{-1} . Estos iones originan bandas en la región de 600 a 850 cm^{-1} , así como el desplazamiento de la banda de absorción a 543 cm^{-1} a frecuencias más bajas.

La sustitución isomórfica de iones Si por Al en posiciones tetraédricas deriva la banda de valencia Si-O (900 a 1100 cm^{-1}) hacia las bajas frecuencias, independientemente de los iones que ocupen las posiciones octaédricas. En los minerales trioctaédricos 2:1, el aumento en la sustitución de iones Si por Al determina una disminución en la intensidad y frecuencia de la banda Si-O a 668 cm^{-1} . La sustitución de aluminio por iones divalentes en posiciones octaédricas tiene fuerte influencia en las bandas de absorción Si-O-Al en el ámbito de 500 a 800 cm^{-1} , hecho particularmente notorio en la fuerte banda de Si-O-Al^{VI} a 538 cm^{-1} que disminuye en intensidad y se desplaza a frecuencias más bajas. En los minerales dioctaédricos al aumentar la cantidad de magnesio octaédrico se afecta fuertemente la banda H-O-Al a 935 cm^{-1} , disminuyendo su resolución e intensidad. En forma simultánea, la frecuencia e intensidad de la banda Si-O-Al^{VI} alrededor de 535 cm^{-1} disminuye.

Espectros IR del alofán e imogolita

En la Fig. 302 pueden verse los espectros del alofán e imogolita de suelos. Aunque parecidos, el diagrama de la imogolita se diferencia del alofán en la banda entre 650 - 1200 cm^{-1} : en lugar de un máximo entre 1000 - 1030 cm^{-1} exhibe máximos a 1010 - 990 cm^{-1} y a 955 cm^{-1} , e incluso a veces se observa un hombro a 925 cm^{-1} . Estas diferencias se deben a diferencias de estructura. Pueden aparecer otras bandas accesorias de significado confuso, por ejemplo una a 1400 - 1420 cm^{-1} , observable aún en muestras completamente exentas de materia orgánica y otras pequeñas alrededor de 560 y 450 cm^{-1} . De acuerdo al contenido de sílice y alúmina, la banda que en el alofán normal aparece a 1030 cm^{-1} , se desplaza a frecuencias más altas (1080 cm^{-1}) en los alofanos más silíceos o a frecuencias más bajas en los términos más aluminicos (980 cm^{-1}). Kitagawa¹²⁶ estudió las bandas de deformación de grupos OH, en alofanos de Japón (Misotsuchi y Kanumatsuchi); la banda en las altas frecuencias de un máximo a 3467 ± 2 y $3461 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ y la banda del agua dio un máximo a 1635 ± 2 y $1637 \pm 2\text{ cm}^{-1}$. Ambas bandas se desplazan por efecto de la temperatura y calentando a 200°C la banda del agua produce una banda doble.

El alofán y la imogolita, minerales no cristalinos y paracristalinos respectivamente, contienen una gran cantidad de grupos OH reactivos (Wada^{216,218}). Sin embargo, se desconoce información más acabada respecto a la forma (OH estructurales respecto al agua adsorbida)

enlaces (Si-OH versus Al-OH) y **localización** (hidroxilos superficiales o internos). Utilizando técnicas de deuteración Wada ha dilucidado algunos de estos problemas comparando espectros infrarrojos de alofán e imogolita con especies cristalinas como montmorillonita y haloisita.

El alofán y la imogolita, pese a diferencias de composición, con relaciones Si/Al 1/1 y 1/2 respectivamente, y diferencias de organización frente a la deuteración, reaccionan en forma similar. En contraste con los silicatos cristalinos, la deuteración del alofán y la imogolita provoca un reemplazo completo de OH por OD (Fig. 307).

Todos los grupos OH del alofán y la imogolita tienen una localización superficial y pueden ser reemplazados por OD, a diferencia de la montmorillonita y la haloisita en las que el reemplazo es menor y parcial. Wada²¹⁶ afirma que en los minerales de capas, los OH del plano común de oxígeno hidroxilo no son afectados por la deuteración, siendo este un argumento de prueba de que en el alofán y la imogolita no existe tal estructura de capas, puesto que en estos últimos el cambio de OH por OD es completo. Prácticamente todo el D₂O adsorbido se elimina entre 75 y 100°C.

Los estudios de deshidratación rehidratación indican que este es un proceso reversible y que la eliminación del D₂O adsorbido se produce sin consecuencias para la estructura. Tal hecho señala, según Wada, la existencia de una línea muy definida entre el D₂O adsorbido y los grupos OH estructurales, y contradice el criterio de Ross y Kerr¹⁸⁰ y Egawa⁷⁰, quienes suponen que el agua se une a una red de sílice-alúmina con fuerzas variables, desde ligera a firmemente, pudiendo perderse en forma continua desde la temperatura ambiente hasta 900°C.

Ejemplos de espectros de absorción infrarroja en arcillas de suelos

En las Figs. 308 y 309 se muestran diversos espectros IR de arcillas de suelos derivadas de materiales parentales variables. A continuación se describen algunas características de las muestras estudiadas en ambas figuras.

La muestra No. 1 corresponde al horizonte A₁ del suelo Santa Bárbara, (Entic Dystrandept, derivado de cenizas volcánicas andesítico-basálticas, de edad holocénica, probablemente preboreal. Provincia de Ñuble, Chile). Contiene esencialmente alofán, definido por la banda ancha debida a grupos OH, máxima a 3420 cm⁻¹ y otra a 1030 cm⁻¹ debida a vibraciones Si-O⁻. Por difracción de rayos X se comprobó la presencia de una pequeña cantidad de α-cristobalita. En esta arcilla, y en general en todas aquellas que contienen elevadas cantidades de alofán, se observa una banda alrededor de 1400 cm⁻¹, cuyo significado es incierto en cuanto a su origen orgánico o inorgánico.

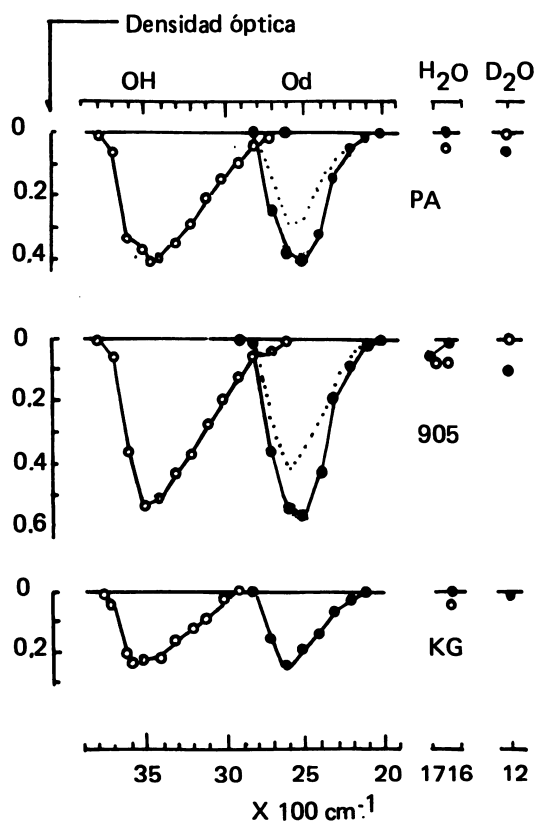


Fig. 307. Espectros de absorción infrarroja del alofán e imogolita deuterados, secos del D_2O (círculos llenos), y rehidratados (círculos abiertos). PA: alofán de Choyo, Kumamoto, $\text{Si}/\text{Al}=1/1.02$; 905: mezcla de alofán e imogolita (10:4), de Choyo, Kumamoto, $\text{Si}/\text{Al}=1/1.52 - 1/1.89$; KG: imogolita, de Kanuma, Tochigi, $\text{Si}/\text{Al}=1/1.85$ (Según Wada²¹⁶).

La muestra No. 2 proviene de un estrato profundo (400 cm) del perfil anterior. Además de alofán se observan bandas de absorción de gibbsita (3620, 3530, 3460, 3380 cm^{-1}) y algo de α -cristobalita (798 cm^{-1}).

La muestra No. 3 representa el horizonte A_1 de otro sector del suelo de Santa Bárbara, situado aproximadamente 50 km al sur del perfil anterior. Contiene principalmente alofán, junto a una pequeña cantidad de gibbsita y α -cristobalita. El desplazamiento de la banda Si-O hacia frecuencias más bajas (1000 cm^{-1}), comparada con la posición de las bandas de las muestras anteriores, a esas frecuencias (1030 y 1050 cm^{-1} respectivamente) hacen presumir que este alofán es más aluminico que los anteriores, hecho comprobado por análisis químico.

La muestra No. 4 es del horizonte B/C del suelo Orito (Haploxerult derivado de toba traquítica-riolítica; Isla de Pascua, Chile). Contiene principalmente metahaloisita identificada por las bandas a 3695, 3620 cm^{-1} ; bandas a 1095 y 1030 cm^{-1} reducidas a una banda única; otra de deformación de Al-O-H a 915 cm^{-1} , y de Si-O-Al a 540 cm^{-1} , gibbsita, α -cristobalita y algo de alofán.

La muestra No. 5 representa el horizonte B_2 del suelo Omotu, isla de Pascua, Chile (Haploxerult derivado de lavas andesíticas-basálticas y ceniza basálticas) y está constituida esencialmente por metahaloisita, algo de gibbsita, trazas de alofán y cristobalita.

La muestra No. 6 del horizonte $B_{2,2}$ del suelo Collipulli, Provincia Bio-Bio, Chile (Haplohumult derivado de piroclastitas básicas, de edad probable Mindel-Riss), está constituida por metahaloisita laminar, trazas de gibbsita, algo de cuarzo y cristobalita. La muestra No. 7 es del horizonte $B_{2,3}$ del mismo suelo. Junto a la metahaloisita laminar se evidencia la existencia de fire-clay o una caolinita mal constituida. La muestra No. 8 es parte del horizonte $B_{2,2}$ del suelo Collipulli, situado a 10 km al oeste del perfil anterior. Su composición es predominantemente caolinítica, con pequeñas cantidades de metahaloisita tubular y cristobalita. La muestra No. 9 es del horizonte $B_{2,3}$ del mismo suelo con caolinita mejor definida y cristalizada.

La muestra No. 10 es arcilla de un edafoide derivado de toba traquítica, oligocénica, situada en la zona de contacto con una intrusión de basalto, en Siebengebirge, Weilberg, Alemania. Sus componentes fundamentales son illita, montmorilonita, además de pequeñas cantidades de cuarzo y feldespato.

La muestra No. 11 representa el horizonte A_p de un Braunerde, derivado de toba fonolítica, de edad glacial tardío, Neuwieder Becken, Bell, Alemania. Constituida esencialmente por montmorilonita, incluyendo haloisita y pequeñas cantidades de goetita, feldespato y cuarzo.

La muestra No. 12 proviene del horizonte IIIB v_2 de un Braunerde derivado de toba basáltica-leucítica, de edad Riss superior, situada

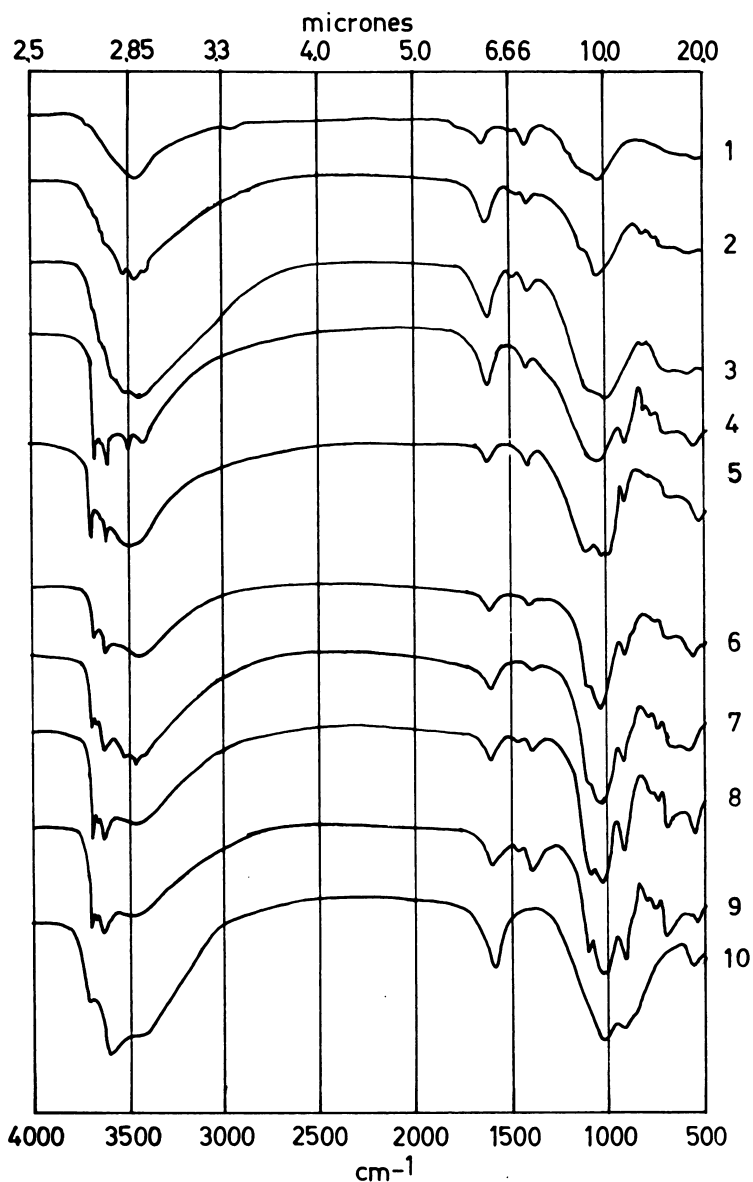


Fig. 308. Espectros infrarrojos de arcillas de suelos. Muestra 1, 2 y 3: suelos Santa Bárbara, Chile. Muestra 4 y 5: suelo Orito y Omotu, Isla de Pascua, Chile. Muestra 6, 7, 8 y 9: suelo Collipulli, Chile. Muestra 10: arcilla de un edafoide de toba traquítica, Siebengebirge, Weilberg, Alemania (Según Besoain et al²⁶; Besoain²⁸).

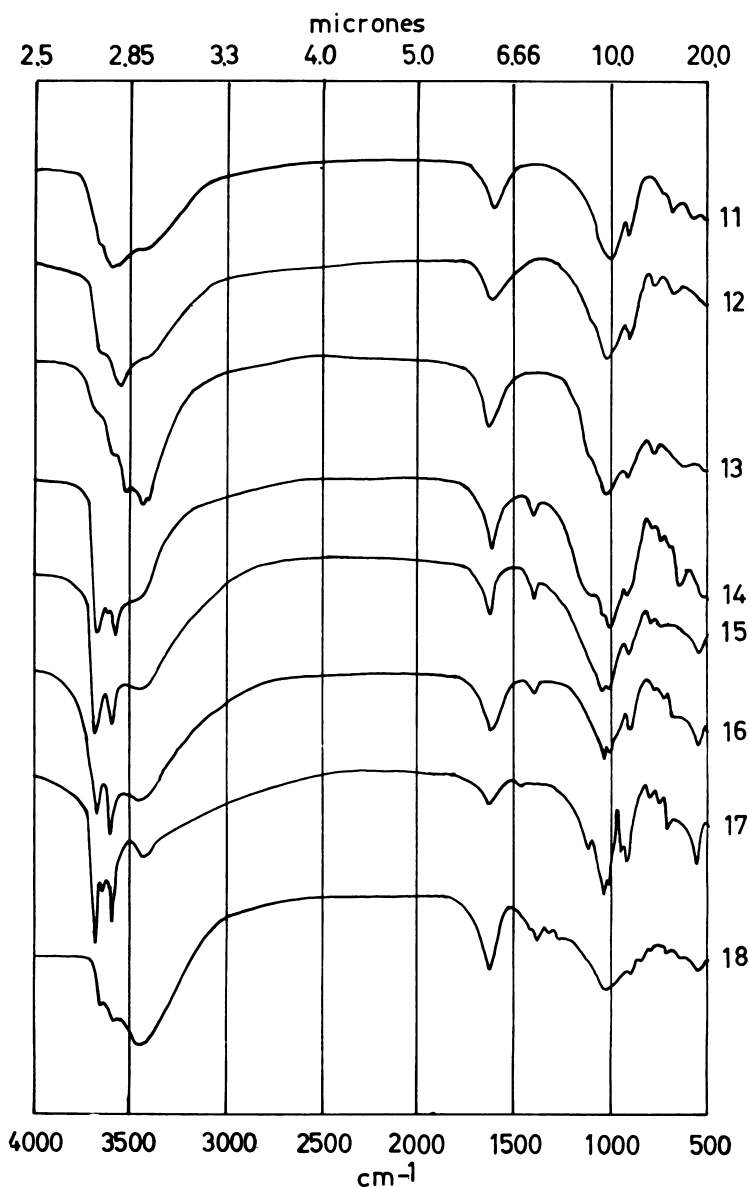


Fig. 309. Espectros infrarrojos de arcilla de suelos. Muestra 11: Braunerde de Neuwieder Becken, Bell, Alemania. Muestra 12: Braunerde, de Orvietto, Bagno-regio, Italia. Muestra 13: suelo andosólico de Monte Amiata, Casello del Guardia-no, Italia. Muestra 14: Aploxeralf, Coihueco, Chile. Muestra 15: suelo Ranquili-lahue, Coihueco, Chile. Muestra 16: suelo Nibilinto, Coihueco, Chile (Según Besoain²⁸; Besoain y González³⁴).

entre Orvietto y Bagnoregio, Italia. Constituida por ilita, mezclada con algo de haloisita, y pequeña cantidad de alofán, contiene una moderada cantidad de analcima.

La muestra No. 13 es parte del horizonte Bv de un suelo andosólico, derivado de toba traquítica (ignimbrita), pleistocénica, en Monte Amiata, Casello del Guardiano, Italia. Consiste esencialmente en alofán, con cierta proporción de haloisita, ilita, gibbsita, cuarzo y feldespato.

La muestra No. 14 representa el horizonte B_{23t} del suelo Monte Bello, Coihueco, Provincia de Curicó, Chile (Haploxeralf derivado de material fluvio glacial) y está compuesto principalmente por caolinita y metahaloisita, además de una pequeña cantidad de plagioclasa.

La muestra No. 15 proviene del horizonte Ap del suelo Ranquihue, Coihueco, Provincia de Curicó, Chile (Mollic ochraqualf, derivado de material fluvio-glacial) y está compuesta principalmente de caolinita, incluyendo algo de feldespato y cristobalita.

La muestra No. 16 es parte del horizonte Ap, del suelo Nibilinto, Coihueco, Provincia de Curicó, Chile (Xeric haplohumult, derivado de materiales fluvio-glacial) y está compuesta de caolinita, incluyendo algo de feldespato, plagioclasa y α -cristobalita. La caolinita es de baja cristalinidad, de tipo "fire-clay".

La muestra No. 17 representa el horizonte B₂₁ del suelo Las Chilcas, Colina, Provincia de Santiago, Chile. (Vertisol derivado de material aluvial) y está compuesta esencialmente de caolinita y pequeñas cantidades de feldespato, plagioclasa y cuarzo.

La muestra No. 18 es parte del horizonte A₃ del suelo Liray, Chicureo, Provincia de Santiago, Chile. (Xerochrept derivado de material aluvial) y está constituida principalmente por montmorilonita, incluyendo caolinita y pequeñas cantidades de feldespato y plagioclasa. Los espectros infrarrojos son de utilidad para detectar minerales caoliníticos y gibbsita por las bandas de vibración de valencia de los grupos OH. En tal caso pueden detectarse estos minerales a niveles más bajos que por rayos X u otros métodos (Farmer⁸³). También la nontronita y la glauconita, pese a tener espaciados del eje b muy próximos al de los minerales trioctaédricos, pueden diferenciarse en la región de vibración de valencia de los hidroxilos. (Farmer y Russell⁸²). Los espectros pueden proporcionar información sobre la ocupación de los espacios octaédricos en la glauconita y la montmorilonita y hacer distinciones entre los miembros de la familia de las esmectitas (beidelitas, montmorilonitas, nontronitas y saponitas), sin el concurso de mayores análisis (Farmer⁸⁴). De gran valor resulta el análisis infrarrojo en la identificación de estructuras desordenadas o amorfas, como es el caso de algunas haloisitas altamente desordenadas ("fire-clays") y alofanos. Diferencias entre alofán y geles de sílice-alúmina de composición similar, pueden ser dadas por espectros IR (Mitchell et al¹⁵⁸; Wada²¹⁸).

Espectros de absorción en el infrarrojo lejano

La región del espectro infrarrojo inferior a 250 o 200 cm^{-1} se conoce como **infrarrojo lejano**. La aplicación de este rango espectral con propósitos de identificación cualitativa y cuantitativa o en el estudio de las estructuras de minerales de arcilla ha sido bastante restringida. Recientemente Ishii et al¹¹⁶ han estudiado el espectro de absorción en el infrarrojo lejano de varias micas naturales y sintéticas. Las bandas que aparecen en la región de 230 a 80 cm^{-1} las asignan los autores a vibraciones de entrecapas.

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Principios

La óptica electrónica se basa en tres descubrimientos: a. la prueba de la existencia del electrón dada por J.J. Thomson, en 1887, b. la naturaleza ondulatoria de las partículas de materia, de acuerdo a la hipótesis de L. de Broglie, en 1923 y c. el descubrimiento de lentes magnéticas o eléctricas con simetría axial a partir de partículas cargadas por Busch, en 1926.

Al igual que los microscopios ópticos, el propósito del microscopio electrónico es aumentar la capacidad de visión del ojo humano para ver objetos pequeños. Esto se logra mediante el uso de electrones en lugar de luz y de lentes eléctricas o magnéticas en reemplazo de las lentes de vidrio. Con ello se logra observar la imagen de partículas o registrarlas en fotografías.

El microscopio electrónico aventaja el microscopio óptico común en su mayor resolución y aumento. El poder de resolución de los microscopios está limitado por los fenómenos de difracción, hecho que determina que cada punto del objeto no se reproduzca en la imagen como un punto sino como un disco (llamado disco de Airy) rodeado de anillos concéntricos. El diámetro de este disco es directamente proporcional a la longitud de onda e inversamente proporcional al ángulo de apertura de la lente vista desde el objeto. Se define el límite de resolución como la distancia entre dos puntos del objeto, cuyos discos correspondientes a la imagen están separados de modo que el borde de uno coincida con el centro del otro.

Puede calcularse que el límite de resolución de un microscopio que usa luz visible ($\lambda = 0.5\mu = 5000\text{Å}$) es de aproximadamente 0.2μ (2000Å). Para uno que use luz ultravioleta, con óptica de cuarzo ($\lambda = 0.25\mu = 2500\text{Å}$), es de 0.1μ (1000Å). Esto significa que cualquiera que sea el aumento que use el microscopio óptico no permite distinguir en la imagen puntos del objeto que estén más cerca entre sí que los valores indicados. A grandes aumentos, los discos que representan puntos del objeto crecen en diámetro, sin que se puedan reconocer detalles entre ellos.

De acuerdo al principio de de Broglie las partículas en movimiento se asocian a ondas, como lo hace un haz de electrones que se comporta como una radiación cuya longitud de onda asociada es $\lambda = h/mv$, siendo λ la longitud de onda, m la masa del electrón, h la constante de Planck y v su velocidad. La longitud de onda es dependiente de la energía de los electrones y para electrones de 50 KeV se tiene una $\lambda = 0.05\text{Å}$. Tal longitud de onda es 100 000 veces más corta que la de la luz visible y el límite de resolución teórica de un microscopio electrónico que usa esta radiación es de 0.025Å . La mayor diferencia entre el poder de resolución de un microscopio electrónico y uno óptico proviene de la diferencia de longitud de onda de la radiación usada.

Las lentes electrostáticas o magnéticas que se usan en el enfoque de los electrones formando así la imagen en el microscopio electrónico, no son tan perfectas como las lentes de vidrio utilizadas en el microscopio óptico. Tienen un defecto pronunciado llamado **aberración esférica** que hace que los rayos que forman un ángulo apreciable con el eje óptico no se enfoquen en el mismo punto que los rayos que pasan cerca del eje (rayos paraxiales). Por eso es necesario reducir el ángulo de apertura del haz de electrones que sale del objeto mediante un diafragma. Sin embargo, con ello se aumenta el efecto de otra aberración, llamada **aberración de difracción**. En este último

caso, la ecuación de Abbé, indica que $d = \frac{0.61\lambda}{n \text{ sen}\alpha}$ (siendo λ =longitud de onda; a =semi apertura del ángulo de la lente y d = poder de resolución o la distancia en Å entre dos partículas que pueden ser detectadas separadamente una de la otra). En la ecuación $n \text{ sen}\alpha = A$, o sea la apertura numérica del objetivo, siendo n = el índice de refracción del medio entre la muestra y el objetivo y α = semiángulo del cono de luz que cae sobre el objetivo (un medio de la apertura de la lente, en radianes). La aberración esférica es: $d = k f \alpha^3$, siendo k = constante de proporcionalidad, f = distancia focal de las lentes y α = el semiángulo de apertura de la lente. De acuerdo con la ecuación práctica de de Broglie $\lambda = 12.3/V$ (V = voltios), la longitud de onda puede disminuir incrementando el potencial y de este modo se puede disminuir la aberración debida a la difracción. Sin embargo, el aumento en el potencial V resulta en un incremento en la distancia focal con lo que se aumenta la aberración esférica. Como lo indica Bates²⁰, se requiere un compromiso entre estas dos aberraciones a fin de obtener resoluciones óptimas.

Puede calcularse que en condiciones óptimas, con un voltaje de aceleración de 100 kV, una longitud de onda asociada $\lambda = 0.037\text{Å}$ y un objetivo de apertura de $27 \mu\text{m}$ de diámetro, el límite de resolución es de 2.3Å . Tal límite es 400-500 veces mejor que el del micros-

copio óptico de luz visible y 200 veces mejor que el microscopio de luz ultravioleta. En los mejores modelos actuales, por ejemplo Siemens, Philips, Jeol y Zeiss, se puede llegar a alrededor de 300 000 aumentos directos y algunos modelos dan resoluciones garantizadas de 1.5 a 3Å. En el microscopio de emisión de campo, inventado por Müller¹⁶⁰, invirtiendo el potencial de aceleración y admitiendo pequeñas cantidades de hidrógeno o helio, es decir, usándolo como un microscopio iónico, el poder de solución es tal que permite ver claramente siluetas de átomos individuales en redes metálicas con aumentos de alrededor de 10 000 000x.

Se conoce varios tipos de microscopios electrónicos, los que pueden agruparse en las categorías de transmisión, emisión y reflexión; y pueden existir combinaciones entre ellos.

Microscopio electrónico de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión puede compararse a un microscopio óptico común. La fuente de iluminación (luz visible) se reemplaza por una cámara de emisión de electrones y las lentes de vidrio por campos eléctricos o magnéticos. Como los haces electrónicos son invisibles al ojo humano, una pantalla fluorescente reemplaza a la pantalla de vidrio despolido de los microscopios comunes.

Las lentes magnéticas o electrostáticas constituyen la base del microscopio electrónico. Cuando la luz pasa desde un medio a otro de diferente densidad es refractada. Del mismo modo, un haz de electrones es refractado cuando pasa desde un área a otra que tiene una densidad de líneas de fuerza magnética o eléctrica diferente. Los electrones son desviados por los campos eléctricos o magnéticos y son refractados si los campos se eligen convenientemente. Esto significa que un conjunto de electrones que sale divergente desde un punto pueda volver a reunirse en otro punto. Los campos eléctricos o magnéticos con que se logra refractar los electrones se llaman lentes eléctricas y son las llamadas de apertura. Consisten en una pantalla delgada en las que se practica una pequeña abertura de modo que se divide el espacio en dos regiones en las cuales el campo es diferente. El cambio de potencial se verifica súbitamente en la propia abertura. Si V_1 y V_2 son los potenciales a uno y otro lado de la lente y v_1 y v_2 la velocidad con que se mueven los electrones en las regiones 1 y 2 respectivamente, se tiene la relación:

$$\frac{\text{sen}\alpha}{\text{sen}\beta} = \frac{v_2}{v_1} \sqrt{\frac{V_2}{V_1}}$$

que es comparable a la ley de refracción de la luz (Bru⁵⁰).

En la Fig. 310 puede verse un esquema de construcción de un microscopio óptico convencional y de un microscopio electrónico de lentes electrostáticas y magnéticas. Los principales componentes de un microscopio electrónico convencional son el tubo, que incluye la cámara de emisión, la cámara de muestra, las lentes electrónicas y la cámara de proyección, el sistema de vacío y el sistema electrónico de comando.

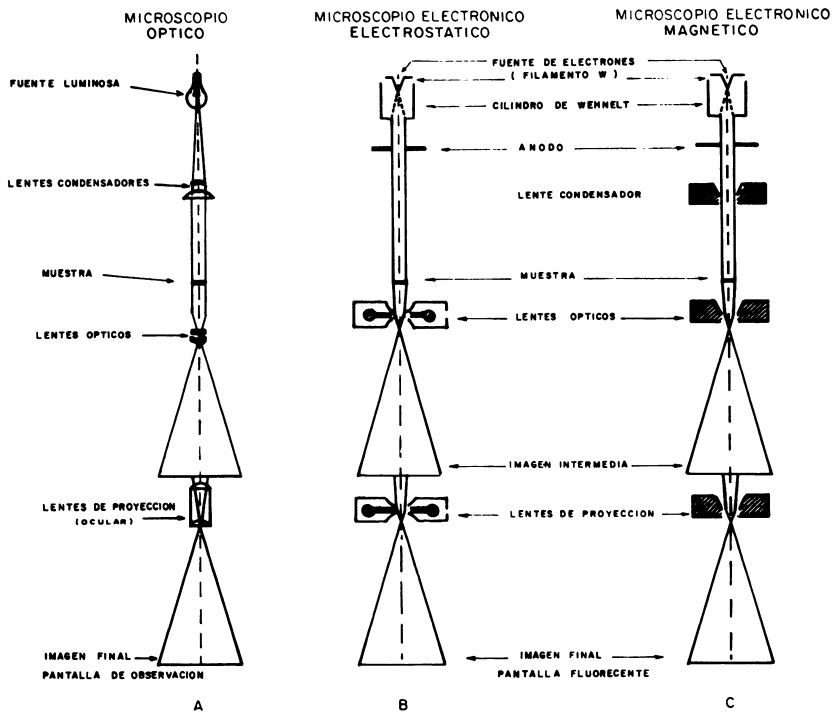


Fig. 310. Comparación del paso de los rayos en el microscopio óptico (A), microscopio electrónico electrostático (B), y microscopio electrónico magnético (C).

En el tubo del microscopio se alojan los componentes fundamentales. Puesto que sustancias como el aire dispersan los electrones, el tubo debe estar completamente evacuado de aire, esto es sometido a un alto vacío del orden de 10^{-5} Torr. Los electrones son producidos por un filamento de wolframio en forma de horquilla, rodeado por un cilindro de Wehnelt. Entre el filamento (cátodo) y el ánodo se establece una diferencia de potencial variable entre 40 a 100 kV, con la cual los electrones son acelerados. La función del cilindro de Wehnelt es focalizar los electrones, y para eso tiene una carga negativa respecto al filamento. El conjunto de filamento, cilindro de Wehnelt, ánodo y un electrodo auxiliar constituyen el llamado **cañón electrónico**. El ánodo consiste en una placa perforada que permite el paso de los electrones hacia el objeto o muestra.

La **cámara de muestra** está situada en el medio del camino de la fuente de radiación. Incluye un dispositivo mecánico que permite el desplazamiento de la preparación durante la observación. Un sistema de esclusas bloquea el paso del aire permitiendo que la muestra puede ser sacada y puesta nuevamente en el microscopio sin pérdida del vacío.

Las **lentes** están constituidas por campos eléctricos o magnéticos con simetría de rotación. Los electrones libres debido a su carga negativa, producen un campo eléctrico; además debido a que son cargas en movimiento, producen un campo magnético. Por eso es que los electrones en el vacío puedan ser desviados por un campo magnético o eléctrico, de modo tal que sean focalizados para construir la imagen. Generalmente las lentes se encuentran en posición fija; el ajuste de la distancia focal se logra variando el potencial aplicado a las lentes electrostáticas o a la corriente que circula en la bobina que produce el campo magnético en las lentes magnéticas. Una o dos lentes colocadas entre el cañón electrónico y el objeto permiten el enfoque del haz de electrones sobre la muestra a fin de obtener una iluminación conveniente. Dos o tres lentes colocadas después del objeto sirven para formar imágenes sucesivas y la imagen final se observa en una pantalla fluorescente o se registra en placa o película fotográfica.

La **cámara de proyección** permite la observación y fotografía de la imagen. Para ello se aprovecha la capacidad de los electrones de provocar reacciones fotoquímicas en una pantalla fluorescente, en una placa fotográfica o en una película de 35 mm. Placas o películas pueden ser cambiadas durante la observación de una muestra sin que haya pérdida de vacío, mediante un sistema de esclusas. Generalmente las cámaras de proyección se construyen de forma tal que varias personas puedan observar la imagen y disponen de un microscopio binocular de 10 aumentos que permite estudiar detalles. Un sistema de aumentos continuos permite obtener una gama, sin distorsión en la mayoría de los modelos, desde 900 a 100 000 veces. Un exposímetro automático logra obtener negativos adecuados a las condiciones de observación.

La formación de la imagen es muy diferente a la de los microscopios ópticos. En estos el contraste resulta de diferencias en la absorción y reflexión de la luz por el objeto. En los microscopios electrónicos el contraste proviene de la difusión de los electrones por el núcleo o la envoltura de los átomos que constituyen la muestra. Luego que los electrones atraviesan la muestra, forman un cono cuyo eje tiene la misma dirección que el rayo original. El ángulo de este cono depende del número atómico del elemento (Z) y del voltaje de aceleración. La claridad de la imagen y el contraste dependerán también de la densidad de la masa del objeto y del grosor.

Dependiendo de la disposición de los elementos ópticos del microscopio electrónico, pueden tenerse varios sistemas de formación de imagen: **en campo claro**, en la cual el objeto aparece contrastando como imagen oscura en un campo claro; **en campo oscuro**, en la que el objeto aparece brillante en un campo oscuro.

Sistema de vacío. Los microscopios electrónicos exigen tener todo el sistema operativo en condición de alto vacío. Este se logra mediante el concurso de una bomba rotatoria que efectúa el prevacío, obtenido el cual automáticamente se inicia el vacío propiamente mediante una bomba de difusión de aceite. Un sistema de válvulas y esclusas permiten cambiar la muestra o las placas fotográficas sin atenuar el vacío, que es superior a 10^{-4} a 10^{-5} Torr.

Sistema electrónico. Los microscopios modernos usan una electrónica de estado sólido y circuitos impresos, de modo que todo el sistema de control es compacto y consume muy poca potencia con la mínima disipación de calor. La tendencia es reemplazar muchos de los componentes mecánicos, por ejemplo relays, por circuitos de estado sólido, usar circuitos integrados, semiconductores de silicio, y automatizar todos los controles, para que sean a prueba de errores.

Todos los microscopios pueden acoplar un dispositivo de televisión en circuito cerrado. Este sistema es útil, sobre todo con propósitos didácticos. El sistema de televisión permite aumento, visibilidad y contraste de la imagen, sin aumento de la aceleración electrónica. Con este sistema algunos detalles como los planos reticulares cristalinos o la estructura de contraste de fases que son difíciles o imposibles de ver sobre la pantalla fluorescente o en fotografías son visibles con claridad, además del contraste electrónico, que también puede lograrse.

Diagramas de difracción de electrones

Debido a la corta longitud de onda de los electrones estos pueden usarse, como los rayos X, para estudios de difracción en cristales. Comúnmente los microscopios electrónicos disponen de las facilidades para efectuar este análisis.

En el microscopio electrónico de transmisión se permite realizar la difracción con desconexión de lentes y con las lentes conectadas. Con lentes desconectadas, un doble condensador permite dirigir la trayectoria de los rayos para difracción hasta la pantalla. El diagrama formado por la difusión de los electrones, según los ángulos de difracción característicos, tiene un área limitada por las aperturas. Cuando las lentes están conectadas, el diagrama de difracción de la muestra se sitúa en la parte posterior del plano focal de las lentes objetivas y lentes adicionales proyectan este diagrama de difracción hacia la pantalla fluorescente con un aumento de dos veces. La trayectoria del haz permite hacer microdifracción de áreas selectas. Para ello se escoge un punto deseado de la preparación a partir de la primera imagen intermedia producida por el objetivo, al medio del diafragma de selección. El paso de difracción a imagen o viceversa es muy simple y se efectúa con gran precisión casi sin necesidad de alineamiento (Fig. 325).

Las figuras de difracción que proporciona el microscopio electrónico siguen la ley de Bragg ($n \lambda = 2d \sin \Theta$) y en ellas cristales transparentes dan diagramas de difracción consistentes en una serie de puntos brillantes (diagramas de Laue). Muestras constituidas por cristales muy pequeños dan diagramas de anillos concéntricos alrededor de una mancha central (diagramas de Debije-Scherrer), como puede verse en la Fig. 325.

Es imposible, y no es el propósito de este libro, dar una reseña completa del microscopio electrónico de transmisión. Conviene para ello acudir a obras especializadas, como los textos de Hall¹⁰³, Zworykin et al²³², Kay¹²⁴, Bates¹⁹ y Beutelspacher y Van der Mare³⁹. Las innovaciones instrumentales son considerables; por ejemplo, los microscopios modernos pueden efectuar microscopía y difracción a diferentes temperaturas, lo que permite ver en forma continua los cambios morfológicos que experimenta la muestra. Dispositivos de microanálisis por rayos X están también disponibles, así como aditamentos destinados al examen de preparaciones a baja temperatura (menos de 120°C). Dispositivos de inclinación permiten inclinar la muestra respecto al haz electrónico según ejes X-Y, con lo cual se obtienen resultados espectaculares en sustancias cristalinas o biológicas.

El microscopio electrónico de transmisión tiene dos desventajas respecto al microscopio óptico: no polariza, con lo cual no puede saberse el signo óptico de los cristales, y no refracta los electrones, con lo que no puede estimarse el índice de refracción de los cristales. Sin embargo, son innumerables las ventajas que tiene sobre el microscopio óptico.

Preparación de las muestras

El éxito de la observación con microscopio electrónico, aparte de las bondades instrumentales, radica en la preparación de la muestra. Esta debe hacerse en forma tal que no produzca cambios en las características que se quieren observar al microscopio y para ello deben considerarse diversos factores, como la labilidad del material a los tratamientos, el objetivo de la investigación, el estado del material en su forma natural y otros. Bates²⁰ señala que la selección de un procedimiento de preparación de microscopía electrónica, en el estudio de los minerales de suelo, puede variar considerablemente según sea el propósito de la observación:

- a. si la morfología de las partículas es fuertemente dependiente del estado de hidratación, como es el caso de la montmorilonita, o menos dependiente como la caolinita;
- b. si el propósito es estudiar la textura de los agregados o el tamaño de los cristalitos individuales;
- c. si la muestra es recibida en su estado natural o después de habersele sometido a algún tratamiento preliminar, físico o químico y
- d. si el propósito del estudio es una inspección rápida de la morfología de la fracción fina o una investigación más profunda de la variación textural o morfológica.

Debe tenerse en cuenta que el ambiente de observación que existe en un microscopio electrónico es diferente al que prevalece en condiciones naturales debido al alto vacío y la elevación de temperatura causadas por efectos del choque de electrones sobre las condiciones existentes. Como consecuencia las muestras se calientan, pueden deshidratarse y sufrir algunos cambios que pueden afectar los alofanos, las esmectitas, la haloisita y la vermiculita. Por este motivo los microscopios electrónicos modernos tienen un dispositivo de enfriamiento, que es una lámina metálica en contacto con aire o nitrógeno líquido, que a su vez enfría la rejilla portamuestra por transmisión. También tienen sistemas de condensadores dobles y, por la técnica de réplica, elimina los problemas de calentamiento.

Los pasos a seguir en la preparación de la muestra, fraccionamiento, purificación (eliminación de solutos, materia orgánica, cubiertas amorfas, hierro libre y otros), disgregación, son más o menos semejante a los que se siguen con el uso de otros instrumentos. En general son recomendables los métodos suaves y en ningún caso la molienda enérgica del material por el efecto alterador que puede

tener sobre la cristalinidad, morfología y tamaño de las partículas. Algunos tratamientos como la disolución de amorfos por medios alcalinos o la eliminación del hierro libre pueden afectar las arcillas ricas en hierro, como es el caso de algunas motmorilonitas. La eliminación de materia orgánica en muestras alofánicas es bastante difícil por la formación de complejos resistentes. Un método consistente en burbujear ozono seco en una suspensión de arcilla en acetona con lo que la eliminación es absoluta (Besoain²⁸).

Debido al bajo poder de penetración de los electrones, la muestra y el sustrato deben ser suficientemente delgados para permitir el paso de los electrones. El sustrato consiste en una película de algún plástico (colodión, parlodión, formvar) o carbono, soportados en una rejilla metálica cuyas aperturas permiten el paso de los electrones. Un aumento del contraste se logra mediante el sombreado, es decir, depositando en ángulo agudo una finísima capa metálica de peso atómico elevado.

El método más simple de hacer una preparación consiste en poner algunos miligramos de arcilla en un pequeño tubo de ensayo y suspenderla en agua agitando a mano. A veces se dializa la suspensión hasta que quede libre de solutos y luego se diluye la suspensión hasta que muestre suave opalescencia. Después de un tiempo en reposo se extrae con micropipeta una pequeña cantidad de la suspensión de la parte media del tubo y una gota de la suspensión se transfiere a la rejilla con su soporte. Para observarla en el microscopio electrónico la muestra debe estar seca, lo que se puede obtener al aire, en estufa o con lámpara de rayos infrarrojos. Mejor resultado se obtiene depositando la muestra en el sustrato como un rocío mediante un nebulizador, en cuyo caso el secado se logra en algunos minutos.

La mejor técnica de secado es por liofilización, evaporando el agua por sublimación al vacío; de esta forma se puede observar la muestra sin la distorsión que pueden inducir los métodos que usan temperatura. Con la técnica de liofilización la estructura de materiales laminares finas como la montmorilonita exhiben su estructura tridimensional (Kittrick^{127,128}). Se idearon dispositivos simples que permiten evacuar el agua desde varias preparaciones a la vez. También se aplica el uso de ultramicrotomos para obtener secciones delgadas destinadas a la observación microscópica electrónica. Cuchillos de diamante permiten cortar materiales muy duros, incluyendo metales, rocas o cerámicas, en secciones de área muy pequeña, 100 a 200 μ^2 . Los agregados de minerales deben impregnarse con resinas de metacrilato o epoxi previo seccionamiento. Las partículas finas pueden ser dispersadas directamente en la resina antes del fraguado (Brown⁴⁹).

La mantención de la estructura original de la muestra, tamaño, distribución y forma, pueden modificarse durante la preparación y en tal sentido es crítico el secado de la suspensión. Se cree que el curso de temperatura puede producir alteraciones a medida que se

deseca, por el desarrollo de fuerzas de tensión superficial. Tal hecho es significativo en el caso de sustancias vulnerables como alofanos e imogolita, pero menos en los caolines. De ahí la utilidad del uso del congelamiento y eliminación del agua por sublimación.

Para dispersar la muestra, se requiere el uso del ultrasonido. Frecuencias bajas de 100 a 200 kc/seg dan buenos resultados si se usan tiempos no superiores a 1 ó 2 minutos. El uso de frecuencias más elevadas pueden determinar la fragmentación de las partículas, como de hecho se comprobó en el caso de haloisitas y de otros materiales aciculares.

A menudo se obtiene la dispersión de las suspensiones de arcilla alcalinizando ligeramente el agua con amoníaco; también la acción dispersante de la butilamina fue preconizada por Serwatzky¹⁹⁴. El uso de este peptizante baja la tensión superficial, de modo que la cohesión entre las partículas y la película orgánica es mayor, la suspensión se extiende bien y una vez seca se observa un mejor esparcimiento.

Soporte de la muestra. La muestra que se expone a los rayos electrónicos descansa sobre una película delgada, transparente a los electrones. Estas películas deben tener cierta resistencia mecánica y ser completamente planas a fin de evitar las proyecciones artificiales de sombra y deben tener una estructura visible mínima. Se usan sustancias de bajo peso atómico para minimizar la difusión de los electrones. Diversas sustancias orgánicas se usan con este propósito, tales como el colodión, Formvar (polivinilformaldehído), Parlodión (nitrato de celulosa, como el colodión) y carbono. Este último tiene muy buenas cualidades, ya que es más lisa y fuerte y pueden obtenerse películas de hasta 25Å, con lo que se logra una gran resolución. Kittrick¹²⁸ recomienda el uso de películas de carbono como soporte para observar montmorilonitas.

Una película de colodión se prepara esparciendo una gota de colodión disuelto en acetato de amilo en agua destilada con lo que forma una película de 100 a 200Å de grosor. Bajando el nivel del agua se recibe la película sobre un molde que contiene varias rejillas de soporte.

La película que soporta la muestra se coloca sobre una rejilla metálica, de manera que la muestra se observa entre las mallas de una rejilla. El diámetro de estas rejillas varía de acuerdo al modelo de microscopio usado y por lo general están hechas de finos alambres de cobre o, menos frecuentemente, por láminas de bronce con agujeros muy finos (270-200 orificios) (Fig. 311).

Sombreo

La técnica de sombreado es importante para poder identificar con mayor facilidad la estructura de la superficie así como para exaltar

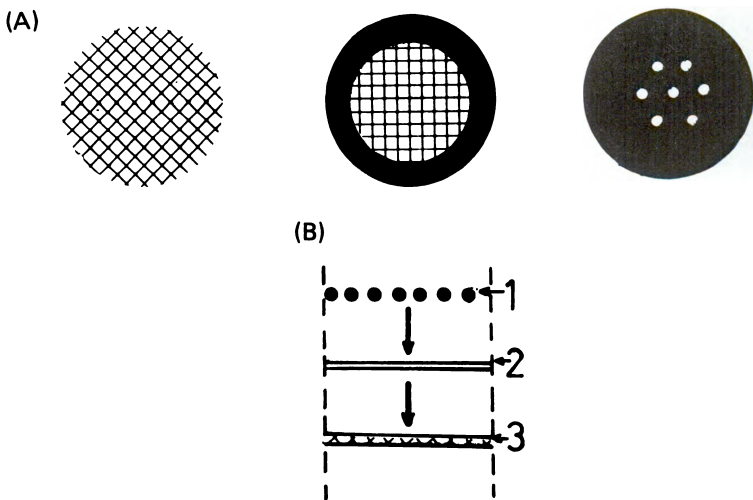


Fig. 311. (A): rejillas portamuestra. (B): disposición de elementos que constituyen una preparación: 1) muestra, 2) película de soporte 3) rejilla.

ciertos rasgos de ésta. La fotografía negativa de una muestra sombreada aparece como si estuviese iluminada desde un lado, con sombras más o menos largas de acuerdo a la altura que intercepta; la longitud de la sombra permite estimar el grosor de las partículas. El proceso consiste en depositar una película muy fina de un metal vaporizado sobre la muestra, a un cierto ángulo agudo sobre la superficie. Al variar la inclinación de la muestra respecto a los átomos metálicos resultarán películas de grosores diferentes. El metal cubre las eminencias pero no las zonas deprimidas, lo que crea una opacidad diferente al paso de los electrones por diferencias de densidad de la muestra antes y después del depósito y produce la sensación de sombreado y efectos tridimensionales. Sin embargo, el sombreado limita el poder de resolución a 20 o 30Å. Con microscopios modernos de gran poder de resolución, capaces de brindar mayor contraste, las necesidades de sombreado son mucho más limitadas.

El sombreado se obtiene por evaporación del metal en condiciones de alto vacío. Un esquema del dispositivo de sombreado se ve en la Fig. 312. El metal que se va a evaporar se contacta con un filamento de W, Mo, Ta, construido en forma de flecha, canastillo o hélice, haciendo saltar un arco eléctrico entre ambos con corriente alterna de gran intensidad. Los metales que se usan para sombrear son frecuentemente Cr, Au, Pd, U, Pt, Zr, o mezclas de metales, por ejemplo Au-Pd, o Pt-Pd se usan con frecuencia. Mientras más fina sea la muestra, más agudo debe ser el ángulo de sombreado (10 a 15°). El

grosor de la muestra puede calcularse a partir de la fórmula:

$$h = \ell \tan \Theta$$

siendo h el grosor de la muestra, ℓ , la longitud de la sombra de la partícula y Θ el ángulo de sombreo. Si el ángulo es de 45° , entonces el grosor de la partícula es igual a la longitud de la sombra. En la Fig. 313, que corresponde a un esqueleto de diatómea, se observa la proyección de la sombra según un ángulo de inclinación de 45° .

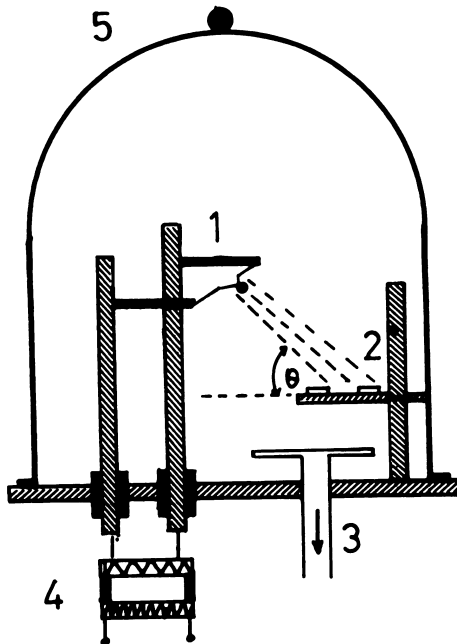


Fig. 312. Esquema de un dispositivo de sombreo mediante metales pesados: 1) filamento de W con alambre de Cr; 2) depósitos de la muestra con sus correspondientes rejillas; 3) dispositivo de alto vacío; 4) transformador; 5) campana hermética.

Réplica

Una réplica es una mascarilla o molde de la muestra, constituida por una película muy fina de material transparente a los electrones y que reproduce exactamente la superficie de la muestra. La réplica permite estudiar la superficie de materiales demasiado densos para transmitir electrones. Obtenido este molde, la muestra puede ser eliminada de la réplica o ésta se aísla de la muestra. Aunque se trate de un método más lento y tedioso que el sombreado o la visión directa, presenta algunas ventajas. Como lo sostiene Alonso⁶, con este método se obtiene una película resistente y transparente a los electrones, y siendo fiel reproducción del espécimen no tiene ni su espesor ni su opacidad pudiéndosele sombrear normalmente.

Se conocen dos técnicas, el método de réplica simple (de una etapa) y el método compuesto (de dos etapas). Según Alonso⁶ la réplica simple consiste en depositar sobre el material a estudiar una tenue copa de oro, que reproduce todos los detalles superficiales del objeto; el depósito se efectúa en una campana de alto vacío. Por sobre esta capa se desarrolla otra más gruesa de carbono, haciendo saltar el arco eléctrico entre dos carbones de grafito, lo que reproduce el relieve anterior. Seguidamente, la muestra más las dos capas se introduce en una cápsula con cianuro de potasio que disuelve el oro, y la película de carbono se desprende para ser estudiada. Si hay afinidad entre el oro y la muestra, o si no es fácil proceder a su disolución, se usa ácido fluorhídrico. La película de carbono no es afectada, se lava con agua y luego se recoge en la rejilla de observación del microscopio electrónico. Un esquema de la réplica se muestra en la Fig. 314.

En el método de dos etapas se forma un molde con un material y un segundo material se deposita sobre este molde. Se separan ambos y la película del segundo material se examina al microscopio electrónico.

Al agregar cada molde adicional se altera la morfología original del material. El método de réplica simple es más auténtico pero se corre el riesgo de destruir la réplica durante la remoción, excepto si la superficie de la muestra es suave. Por eso es más usado el sistema de réplica doble. Muchas veces se utiliza un presombreado con platino para aumentar el contraste.

Bradley⁴⁴ empleó la técnica de réplica con depositación simultánea de un metal y un no metal (como platino y carbono) lo cual determina un elevado grado de resolución del detalle superficial. Una base de resina toma el primer molde, proporcionando a la vez una base firme de sustentación. Este molde se cubre primero con carbono (100-300Å de grosor) y luego con platino para incrementar el contraste y el molde de plástico se saca con algún adhesivo. En la última etapa la resina se elimina con algún solvente adecuado; (si se usa la resina Technovits, se disuelve con acetona) y se lava con agua antes de colocarla sobre la rejilla para su observación.

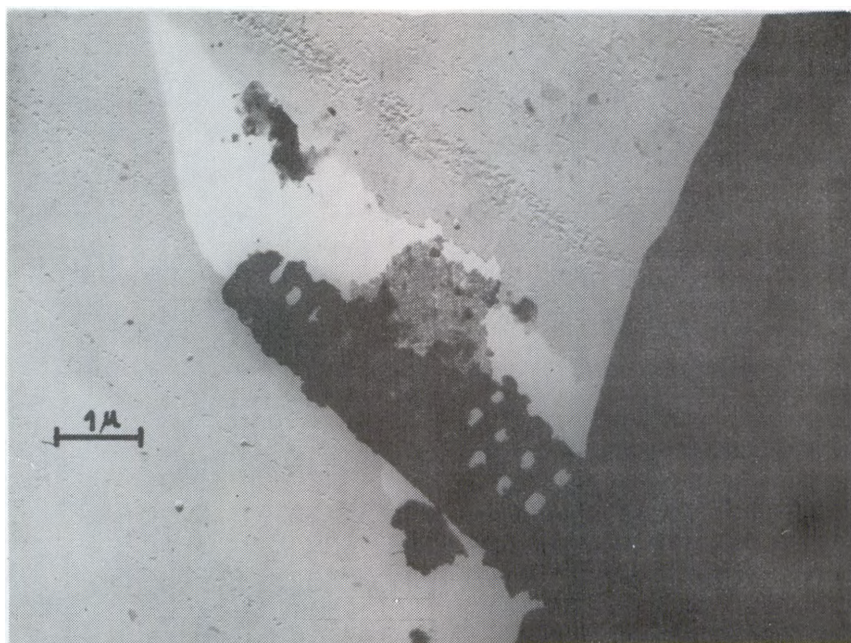


Fig. 313. Esqueleto de diatomea en arcilla del suelo Rano-kaio, isla de Pascua Chile. Aumento total: 11300. Sombreo con Cr, bajo un ángulo de 45° . Espesor calculado: alrededor de 1.6μ (según Besoain et al³¹).

CARACTERÍSTICAS MORFOLOGICAS DE LOS MINERALES DE ARCILLA

La aplicación de la microscopía electrónica en el estudio de las arcillas se inició en Alemania, a los pocos años de haberse perfeccionado el microscopio electrónico*. Eitel, Müller y Radczewski⁷², en 1939, publicaron el primer trabajo sobre minerales de arcilla, al cual siguen los de Von Ardenne, Endell y Hofmann²¹⁴ en 1940, sobre bentonitas y arcillas de suelos y el de Hofmann et al¹¹¹, sobre la aplicación de la microscopía electrónica a la fracción arcilla de los suelos. La aplicación posterior de este instrumento al estudio de los coloides del suelo se encuentra en los trabajos de Bates y Comer¹⁸ sobre la superficie de las arcillas, el de Bates et al¹⁷ sobre la morfología y estructura de la endelita y la haloisita; los de Beutelspacher y

(*) Rüdénberg, de la casa Siemens-Schuckert, de Berlín, patentó el primer microscopio electrónico en 1931 y M. Knoll y E. Ruska exhibieron en 1931 las primeras fotografías electrónicas obtenidas con un microscopio electrónico magnético construido en el Instituto Tecnológico de Berlín bajo la dirección de A. Matthias. En 1939 la casa Siemens fabricó comercialmente un microscopio perfeccionado, según modelo de Von Borries y Ruska (Gabor²²).

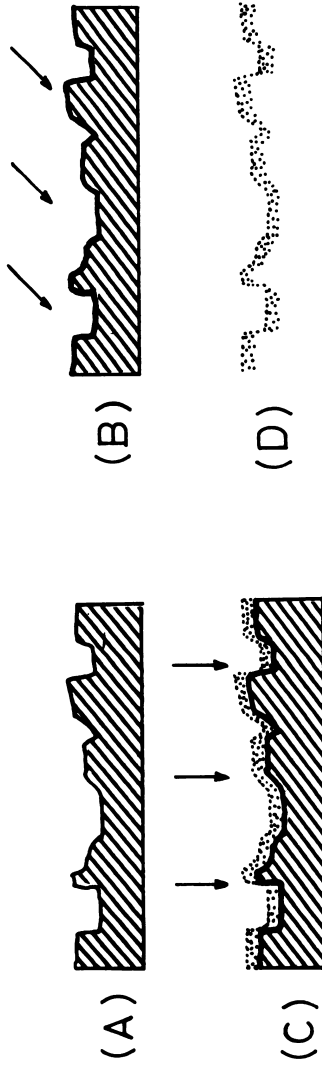


Fig. 314. Esquema de la preparación de una réplica de carbono según el método de una etapa. En A) muestra con depósito de oro; C) deposición de una capa de carbono sobre la capa de oro, D) disolución del oro y desprendimiento de la réplica de carbono.

Van der Marel³⁷ sobre el material amorfo en arcillas de diferentes suelos y sobre la identificación de minerales caoliníticos; los trabajos de Wada y Yoshinaga²²⁰ y Yoshinaga et al²³⁰ sobre la imogolita; la caracterización de diversos minerales de suelos de Japón de Egawa y Watanabe⁷¹ y el estudio de caolines y arcillas españolas de Aleixandre y Peña³.

La razón del éxito del microscopio electrónico radica en que, a diferencia de cualquier otro instrumento, se puede ver el objeto en estudio con resolución analítica. El refinamiento de la instrumentación y de la técnica de preparación permiten observar partículas de arcilla con resoluciones de alrededor de 5Å (Wada y Harward²²¹). Además es posible estudiar los cambios que experimenta una muestra con el alza de la temperatura (vía microscópica vía difracción de electrones).

Los minerales de arcilla de suelos tienen órdenes de cristalinidad, morfología y dimensiones muy variables, hecho que concuerda con la heterogeneidad de las condiciones de formación. Sin embargo, exceptuando alofanos, imogolita, attapulgita y sepiolita, los minerales de arcilla de los suelos son laminares aunque por determinadas razones pueden adoptar una morfología tubular, como la haloisita y caolinita en algunos casos. El crisotilo, una serpentina magnésica de morfología tubular, no es frecuente en los suelos.

El tamaño de los cristales, aún dentro de una misma especie, puede ser muy variable. En las kanditas pueden encontrarse cristales megascópicos de caolinita y dickita, susceptibles de ser estudiados con microscopio óptico. En la gran mayoría de las arcillas de suelos esto no es posible.

Caolinita. Eitel et al⁷² observaron por primera vez la caolinita. Las formas bien cristalizadas (caolinita T) se presentan en forma de láminas planas, de poco espesor, diseño hexagonal, bien definidas y perfectamente constituidas. Las caolinitas desordenadas (Fire-clay), o caolinitas pM, exhiben láminas de desarrollo hexagonal muy pobre y partículas más pequeñas que las caolinitas ordenadas. Sin embargo, el tamaño no es sinónimo de buena cristalización ya que algunas caolinitas bien cristalizadas pueden tener un tamaño de partículas muy pequeño. Un ejemplo de caolinita desordenada se muestra en la Fig. 315a. Existen ejemplos de transición desde términos de alta a baja cristalinidad. Formas de caolinita tubular fueron descritas por Honjo et al¹¹³ en caolines de Hong-Kong, North Caroline e Indiana. También de Souza Santos et al²⁰⁰ y Visconti et al²¹¹ describieron esta forma de caolinita.

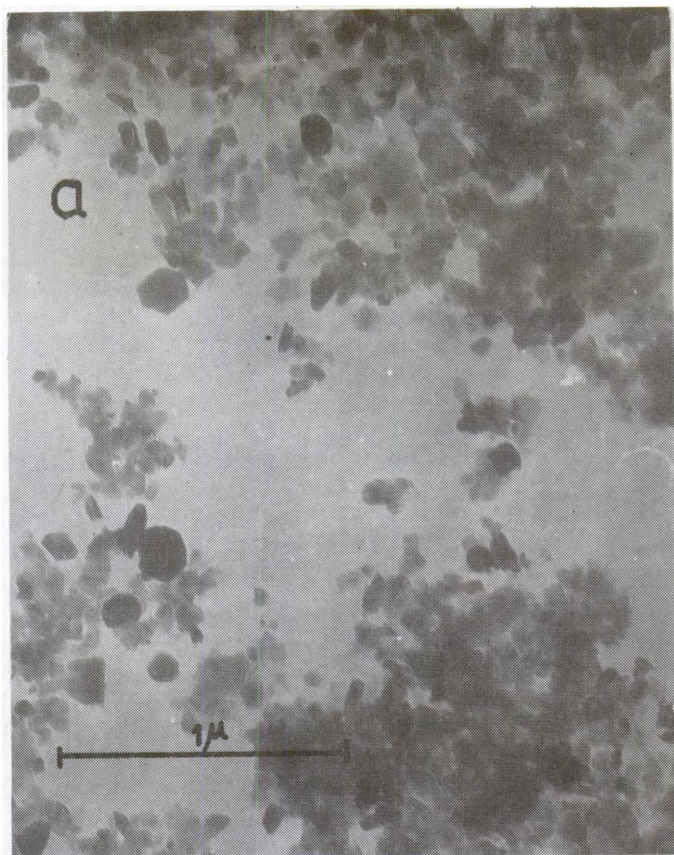


Fig. 315. a.: caolinita pobremente cristalizada; horizonte Cv, Braunerde, entre Celleno y Bagnoregio, Italia. b.: haloisita tubular, con tubos parcialmente desarrollados, extremos astillados, mezclados con haloisita laminar, con bordes corroídos; horizonte BCv, suelo Contaco, Osorno/Pucatrihue, Chile. c.: haloisita laminar alternando con algunas formas tubulares; horizonte A₁, suelo Fresia, Osorno/Pucatrihue, Chile. d.: haloisita tubular; horizonte B₂C, suelo Cudico, Osorno/Trumao. Todos estos suelos derivan de materiales volcánicos (¿cenizas?) y la haloisita corresponde a la forma deshidratada metahaloisita (Según Besoain^{2,8}).

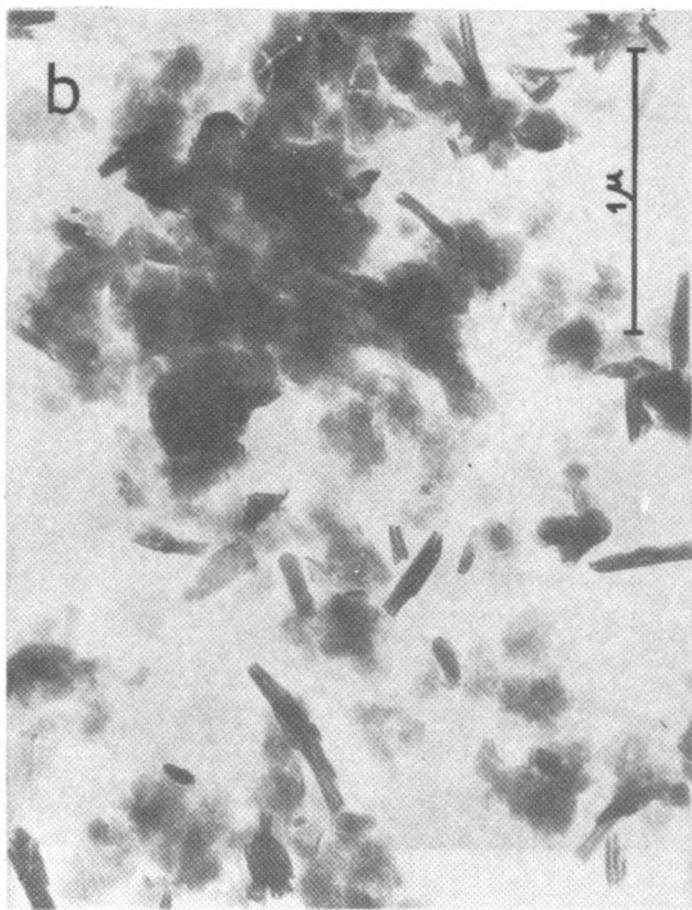


Fig. 315.b.

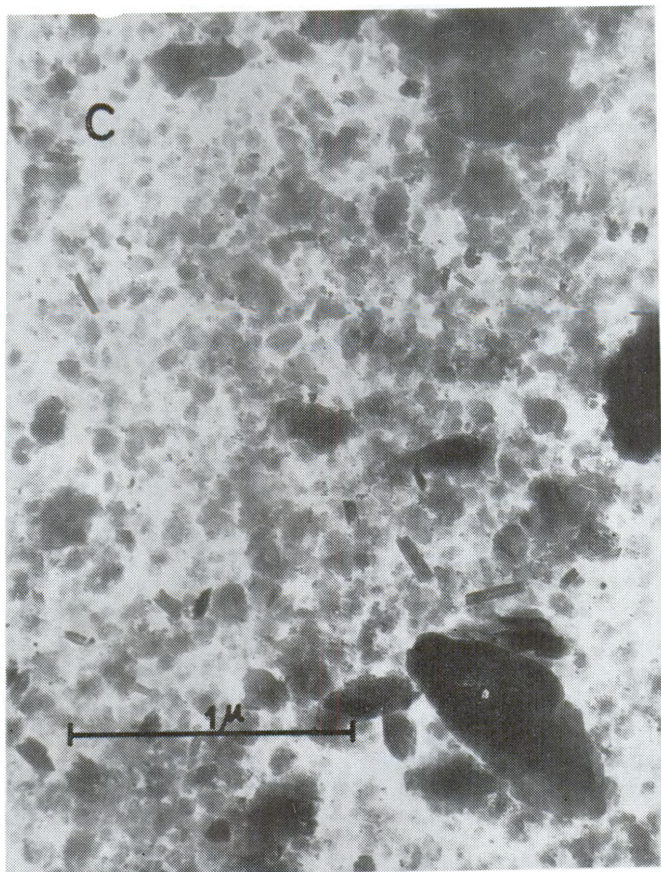


Fig. 315.c.

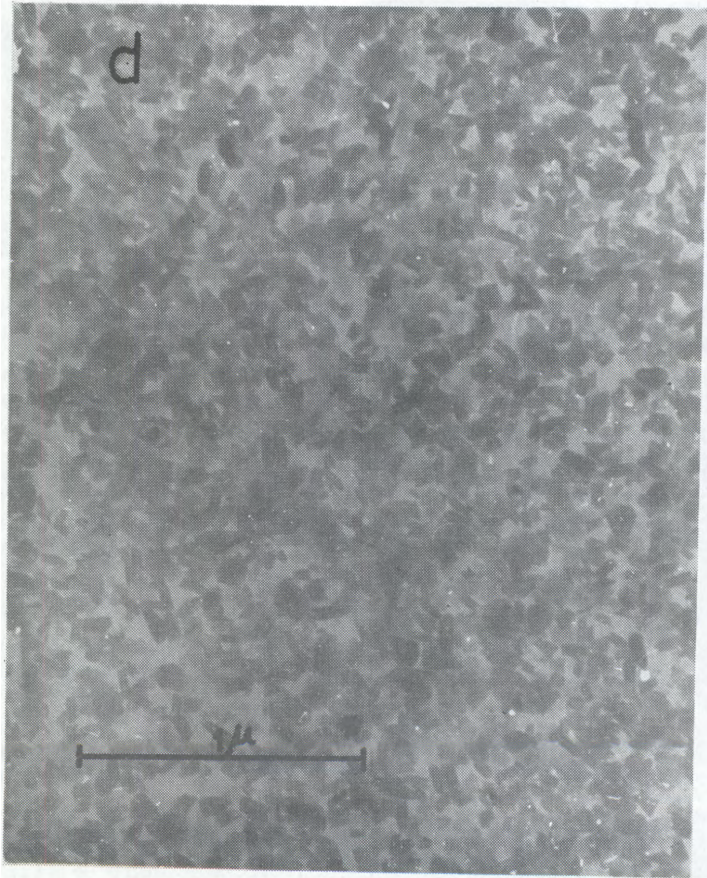


Fig. 315.d.

Haloisita. Numerosos trabajos confirman la morfología tubular de la haloisita, en particular los efectuados por Bates et al¹⁷. Estos autores explicaron la formación de los tubos atribuyéndolo a la distensión provocada por diferencia de dimensiones entre la hoja tetraédrica y octaédrica en la capa 1:1 durante el desarrollo del mineral. Secciones transversales de los tubos muestran dimensiones que van desde 250Å a 750Å y grosores de pared de los tubos desde 25 a 50Å (Bates y Comer¹⁸). Muchas veces el diámetro de los tubos suele tener una relación de 1/5 a 1/20 de la longitud.

Los electrones acelerados en el microscopio electrónico al chocar con la muestra determinan un calentamiento relativamente fuerte y suficiente para deshidratar la muestra casi en forma instantánea, debido a que se encuentra en un ambiente de alto vacío. Por esta razón la haloisita hidratada (haloisita.4 H₂O) no puede verse en el microscopio, situación que sirvió de argumento a algunos autores para considerar que la forma tubular era consecuencia del ambiente dentro del microscopio electrónico. Sin embargo, fotografías de réplicas obtenidas en muestras sin calentar confirman la morfología tubular de esta especie.

La metahaloisita (haloisita 2.H₂O) puede tener morfología tubular y laminar. Fotografías de metahaloisita, en especial las réplicas, muestran con frecuencia formas aplanadas o láminas ligeramente curvadas y secciones del cristal más prismáticas que tubulares. La presencia de bordes astillados y tubos desenrollados en forma parcial pueden ser una consecuencia del cambio de la forma de 4H₂O a 2H₂O de este material (Fig. 315).

Fue descrita con frecuencia la existencia de formas laminares de metahaloisita, bien determinada por otros métodos (rayos X, IR, DTA, ME), en suelos derivados de cenizas volcánicas. Birrell et al⁴¹ describieron formas poco usuales de haloisita en suelos de Nueva Zelandia. Besoain²⁸ determinó, con mucha frecuencia, formas laminares (Fig. 315c) y, en algunos casos, formas glomerulares de haloisita en suelos rojos antiguos derivados de materiales volcánicos de Chile. Sieffermann¹⁹⁶ observó formas glomerulares de haloisita en suelos volcánicos del Cameroun. Wada y Harward²²¹ estudiaron una haloisita derivada de ceniza volcánica probablemente a través de una etapa alofánica, de Japón, de morfología glomerular. De las fotografías exhibidas por estos autores se deduce el desarrollo de órdenes de ámbito largo a través del eje c y dentro del plano ab, por la apariencia de la imagen de una red con separaciones de 7Å y 4.4Å en laminillas periféricas de la partícula. Formas laminares y glomerulares o intermediarias entre ambas parecen ser muy comunes en los suelos derivados de cenizas volcánicas. Se observaron transiciones entre haloisita y alofán en suelos derivados de cenizas volcánicas básicas, sometidas a meteorización acelerada, en algunos Latosoles de Kiara Pajung, Java, Indonesia y en Papua, Australia (Beutelspacher y Van der Marel³⁹).

Algunas fotografías de haloisitas de suelos pueden verse en la Fig. 315.

Alofán. El alofán puede adoptar morfologías variadas, pero normalmente se observa en forma de partículas esféricas muy pequeñas de 100 a 300Å de diámetro o incluso de 35 a 55Å (Kitagawa¹²⁶). Una prolongada exposición a los rayos electrónicos afecta tanto al alofán como a la imogolita, perdiéndose muchos detalles finos en las micrografías (Wada y Harward²²¹). En algunos casos los esférulos se muestran aglomerados, en forma de agregados no transparentes y en suelos volcánicos recientes los esférulos son generalmente de tamaño más pequeño que los de suelos más antiguos; esta misma relación se aprecia en alofanos de suelos de régimen perhúmedo comparado con suelos semihúmedos. En Andosoles recientes, junto a partículas esféricas, el alofán adopta una morfología fibrosa, en forma de hilos muy delgados ($\approx 50\text{Å}$), que guardan cierta semejanza con la imogolita, pero difieren de ésta en su menor espesor y longitud. Se requieren más estudios para precisar si esta forma es un intermediario entre alofán e imogolita, una imogolita o un alofán morfológicamente diferente. Besoain²⁸ encontró este tipo de alofán en suelos derivados de cenizas volcánicas básicas recientes del suelo Chanleufu, Puyehue, Chile (Fig. 316).

Imogolita. Esta especie, identificada y estudiada originalmente por Yoshinaga y Aomine²²⁸ fue detectada en numerosos suelos de Japón (Aomine¹³; Kanno et al¹²²; Wada^{217,218}), Ecuador (Colmet-Daage et al⁵⁸), Chile (Besoain²⁷), Papua (Greenland et al¹⁰⁰; Parfitt¹⁶⁸), Cameroun (Sieffermann y Millot¹⁹⁵; Sieffermann¹⁹⁶), Alemania (Jaritz¹¹⁸), y en varios otros países.

En Japón los suelos más jóvenes que contienen imogolita tienen una edad de 1610 años, y los más antiguos 30 200 años, ambos determinados por 14C (Wada y Harward²²¹). En algunos suelos derivados de cenizas vítreas, llamadas capas de Imogo, se observó una gradación de alofán a imogolita (Aomine y Miyaushi¹²).

La imogolita se caracteriza por tener una morfología fibrosa al microscopio electrónico. Las fibras, vistas con aumentos medios, se parecen madejas de cabellos en desorden y tienen un diámetro de 100 a 300Å (Fig. 317). Bajo condiciones de elevada resolución estas fibras dejan de ser unitarias y consisten de finas unidades filiformes con separaciones del orden de 18 a 22Å (Yoshinaga²²⁹; Russell et al¹⁸²). Estudios recientes hechos por Wada et al²²⁰ en muestras dispersas sobre una microrejilla o cortadas en sección fina sugieren que esta unidad filiforme es un tubo con un diámetro externo de 17 a 21Å y uno interno de 7 a 10Å. En las fotografías de alta resolución, las líneas paralelas que se ven son las paredes del tubo hueco. El diámetro externo, según Wada et al²²⁰ puede correlacionar con el valor d de la banda de difracción de rayos X de la imogolita (18.4 a 18.8Å). Las secciones finas muestran los diseños tubulares netos de las fibras individuales (Fig. 317c).

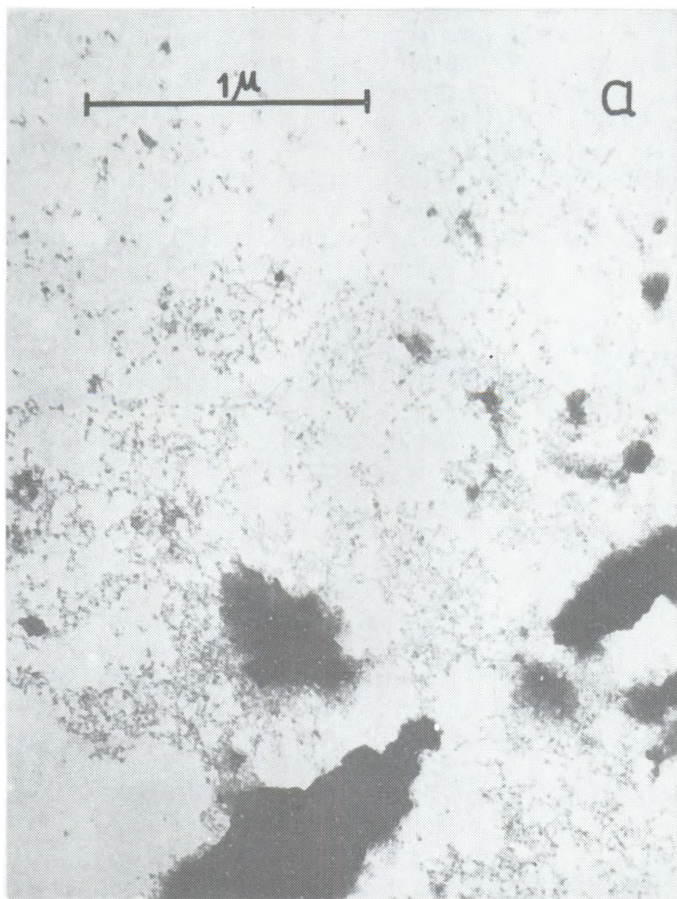


Fig. 316. a: alofán, horizonte IIIAh, Andosol, Puyehue, Chile; b: gránulos de alofán y fibras incipientes, horizonte IIAh, Andosol, Chanleufu, Chile; c: alofán globular y fibras incipientes (¿alofán fibroso?), estrata IV, Andosol, Puyehue, Chile; d: alofán, horizonte Bv, Andosol, Asamiso-dai, Sagami-harashi, Kanagawa, Japón. Todos estos Andosoles derivan de cenizas basáltico andesíticas (Según Besoain^{2 8}).



Fig. 316.b.



Fig. 316.c.

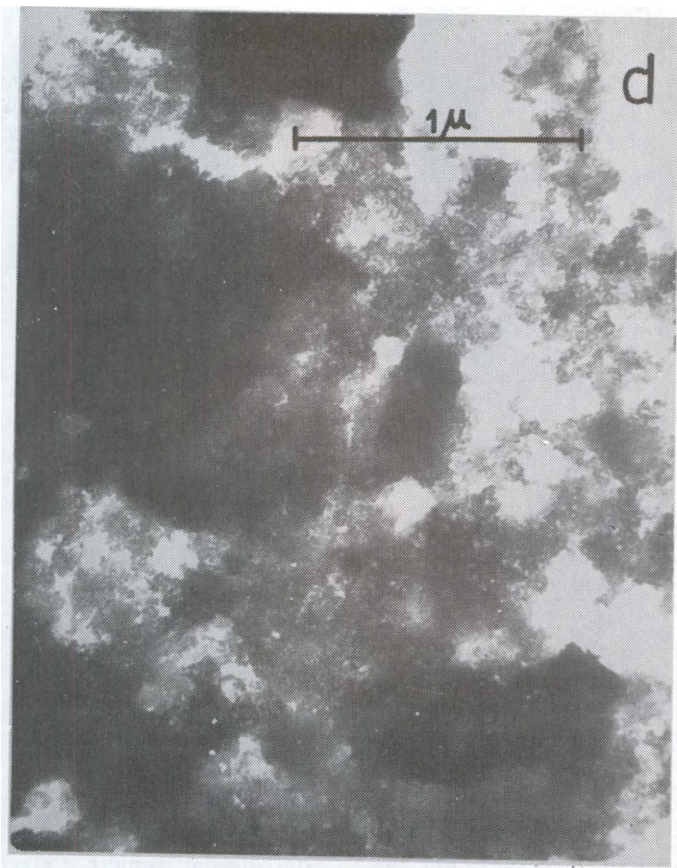


Fig. 316.d.

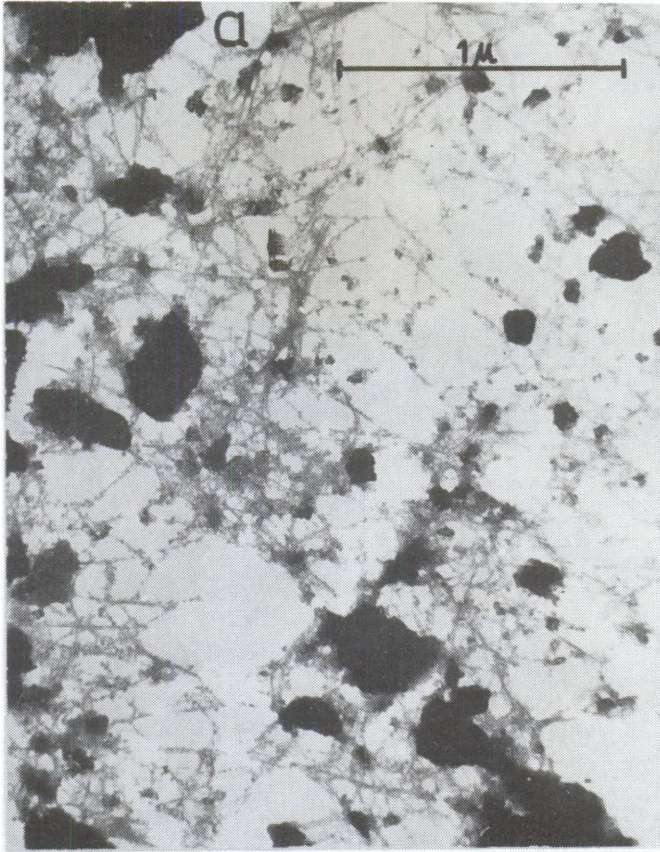


Fig. 317. a: Imogolita asociada a alofán, horizonte BvC, suelo Corte Alto, Andosol, Chile; b: Imogolita fuertemente asociada a alofán, cuyos glóbulos se disponen sobre las fibras de imogolita; suelo Corte Alto, horizonte C, Chile; c: fibras de imogolita del suelo Puyehue, Antillanca, Chile (150-180 cm), observadas con fuerte aumento ($\times 500\,000$). Pueden verse las fibras unitarias en disposición paralela. Encerrado en el círculo, se observa un tubo quebrado. (Fotografías a y b, obtenidas por Besoain²⁸; fotografía c, obtenida por N. Yoshinaga, en la Universidad de Ehime, Japón en trabajo de Colmet-Daage et al⁶⁰ sobre suelos de cenizas volcánicas de Chile).

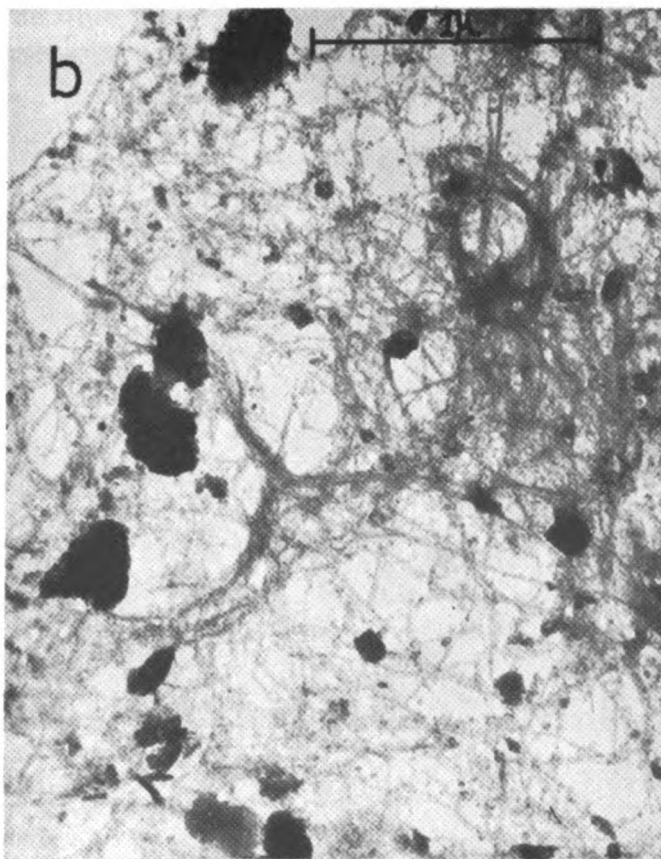


Fig. 317.b.

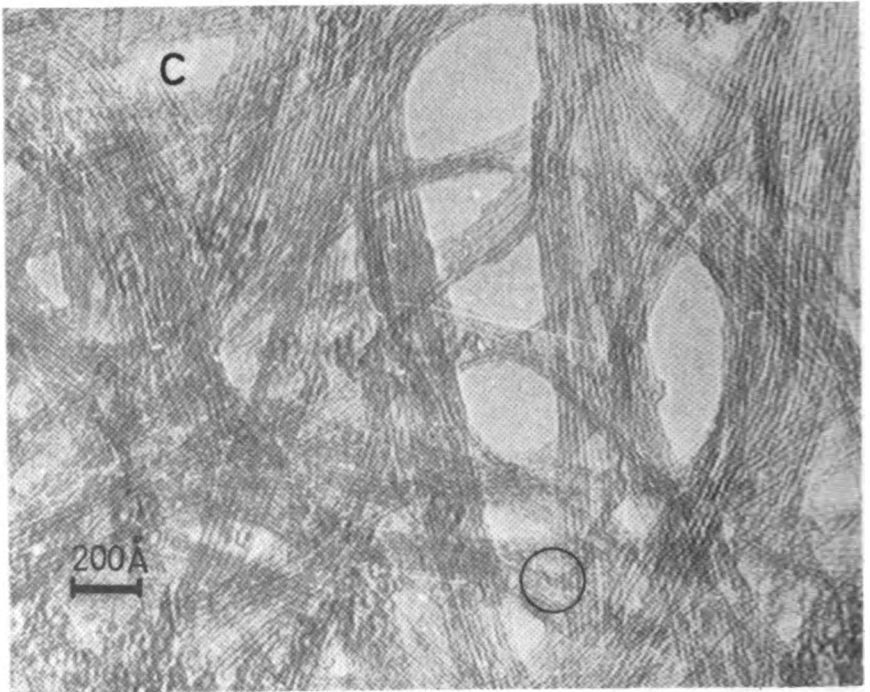


Fig. 317.c.

Eswaran⁷⁴ estudió imogolitas y alofanos en suelos volcánicos mediante el microscopio electrónico de barrido (scanning microscope) en muestras de Japón y Francia. Este autor observó crecimientos de imogolita directamente a partir de los bordes de partículas de vidrio volcánico, lo que lo lleva a creer que la imogolita puede ser un producto de alteración directo de los vidrios. Eswaran proporciona también evidencias de la formación de imogolita a partir de la reprecipitación de sílice y alúmina liberados por meteorización de minerales primarios. Eswaran et al⁷⁵, en un Dystrandepht derivado de piroclastitas de la isla Santa Cruz, Galápagos, constataron la formación de imogolita a partir de feldespato, con morfología de presentación epitéxica a los cristales de feldespato.

Eswaran⁷⁴ encontró en sus observaciones fibras muy gruesas, del orden de 30 000Å de diámetro, que atribuye a imogolita. Esto le lleva a suponer que los pretratamientos indispensables en el microscopio de transmisión segregan o quiebran estas fibras gruesas a lo largo de planos de debilidad.

Micas e illita. Morfológicamente las micas se caracterizan por mostrar partículas planas, de tamaño grande y con bordes angulares bien definidos. Es frecuente que por acción de la meteorización las láminas estén ligeramente curvadas, lo que determina la aparición de tensiones y fenómenos de interferencia cuando la mica está parcialmente cloritizada (Fig. 318c). La illita de suelos tiene una morfología intermediaria entre las micas verdaderas y la montmorilonita. Se caracteriza por exhibir partículas planas, de bordes irregulares y angulosos, a veces en forma de tablas semitransparentes y a menudo en forma de agregados irregulares. En algunas muestras puede verse diseños poligonales groseros. Ejemplos de illita de suelos pueden verse en la Fig. 318.

Montmorilonita. Es una especie poco adecuada para ser fotografiada con microscopio electrónico. La morfología puede estar influida por el modo de preparación de la muestra, y cierto orden cristalino que se aprecia en las réplicas se pierde cuando la muestra se dispersa (Bates²⁰). La superficie es irregular e incluye ciertas ondulaciones gruesas (Fig. 318b). Cuando se le dispersa en agua es frecuente observar agregados de láminas u hojas finas. Las láminas individuales son irregulares, pero siempre muestran los bordes ondulados o curvados. Los agregados pueden mostrar fuerte variación de densidad a los electrones. De las diferentes esmectitas, la nontronita ofrece los diseños más característicos tales como partículas alargadas, a veces como verdaderas agujas o pequeños cilindros de tamaño variado.

Vermiculita. Este mineral se presenta al microscopio como partículas laminares planas, de bordes bien definidos y angulares.

Clorita. Las microfotografías electrónicas no muestran rasgos distintivos típicos. Las partículas se presentan en forma de láminas con bordes irregulares y a veces se observan figuras de interferencia pro-

vocadas por acciones de meteorización, como sucede en las micas transformadas parcialmente en clorita (Fig. 318).

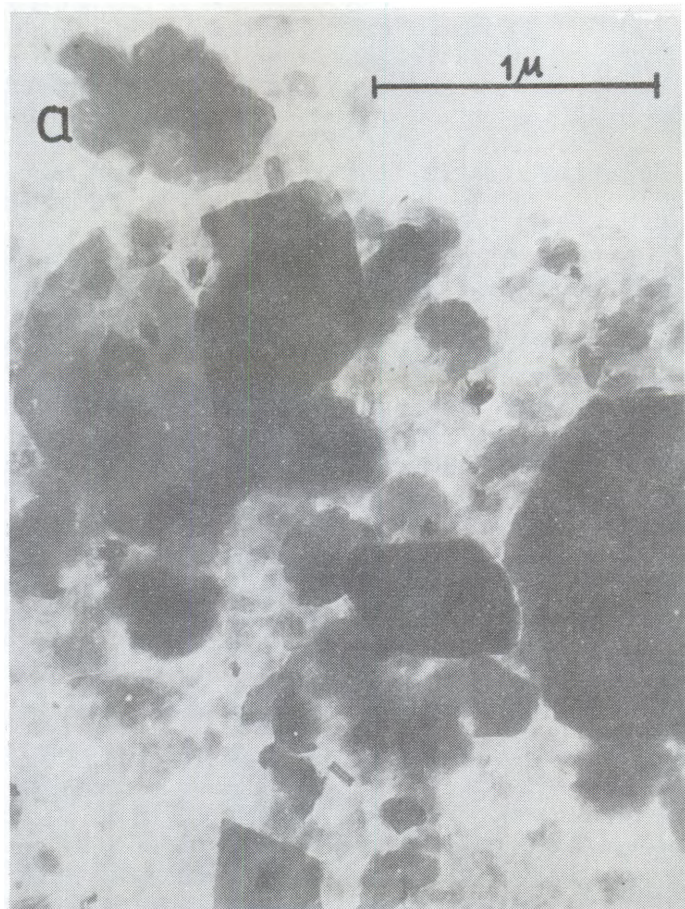


Fig. 318. a: Material esencialmente íltico, con algo de montmorilonita y halosita; horizonte Bv, Saure Braunerde, Siebengebirge, Böschung, Alemania; b: montmorilonita, asociada a algo de illita; horizonte Cv, Braunerde de débil desarrollo, Roddeberg bei Mehlem, Alemania; c: Material íltico, parcialmente clorítico. Pueden observarse las líneas de interferencia características de la clorita. Gran parte del material opaco es cuarzo; horizonte AhBv, Braunerde, Monte Amiata, cerca de Arcidosso, Italia. d: Asociación fundamental de illita y material clorítico, además de sepiolita. Los cristales están recubiertos parcialmente por componentes amorfos; horizonte AhBv, Braunerde, Monte Amiata cerca de Casello del Guardiano, Italia (Según Besoain²⁸).

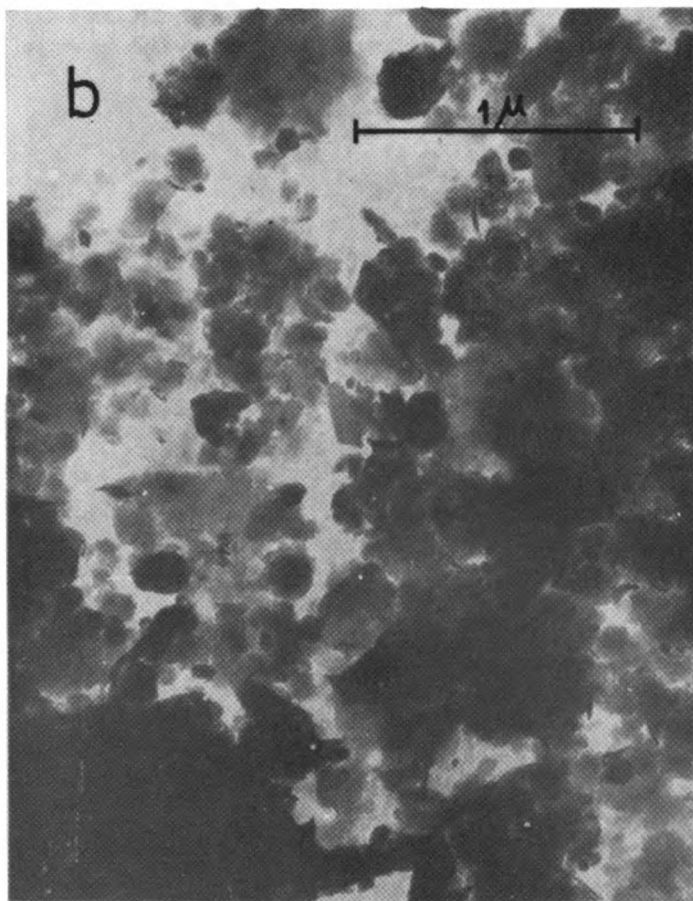


Fig. 318.b.

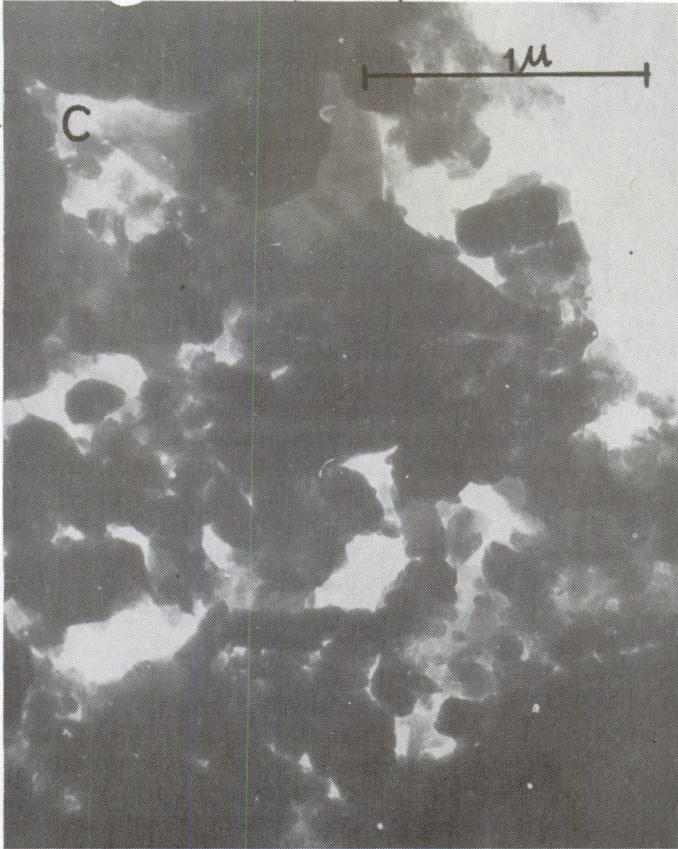


Fig. 318.c.

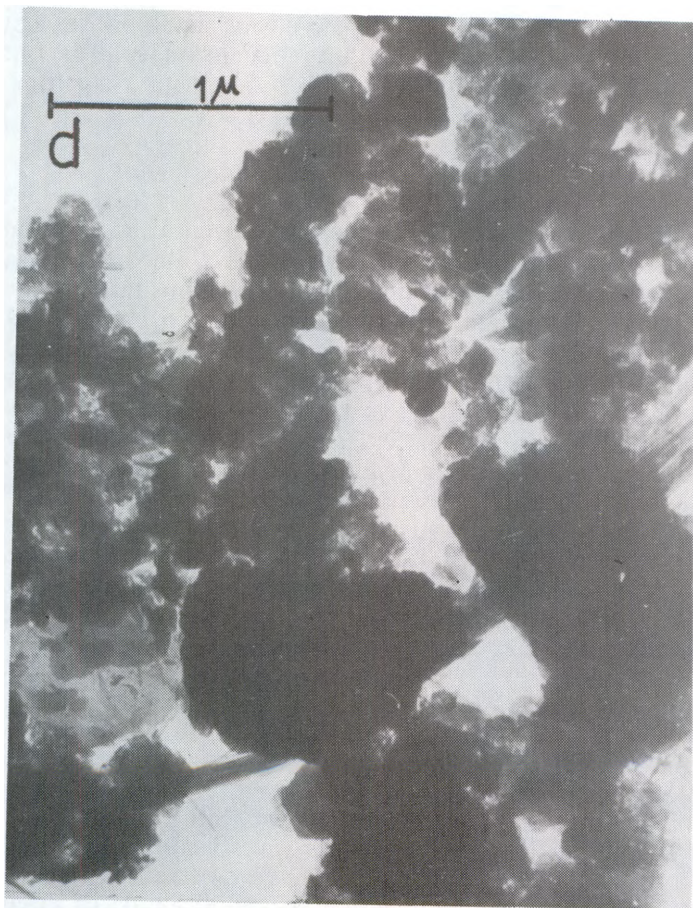


Fig. 318.d.

Atapulgita y sepiolita. La atapulgita muestra una morfología característica de partículas alargadas en forma de fibras, con un diámetro uniforme de 50-100Å y miles de angström de largo. La agrupación de estas fibras en haces es característica del mineral y a veces estos haces se presentan anastomosados, originando verdaderas trenzas. Las fibras de sepiolita se diferencian de las de atapulgita por ser más gruesas y cortas; también exhiben paralelismo axial, bordes agudos y extremos irregulares. Asociada a la illita y la clorita se le encontró en algunos suelos de Italia, derivados de ignimbrita traquítica (Fig. 318d).

Morfología de otros minerales secundarios de los suelos

Gibbsita. La morfología de las partículas de gibbsita es variable. A veces se observan cristales prismáticos monoclinicos con desarrollo de capas pero en la mayoría de los casos la gibbsita aparece como cristales planos, laminares, de diseño pseudo-hexagonal. En algunas arcillas de Andosoles pueden alcanzar dimensiones relativamente grandes, como puede verse en la Fig. 319.

Oxido de hierro hematítico. No tiene morfología muy definida; a veces adopta la forma de partículas globulares que forman cadenas arrosariadas, de gránulos opacos. En algunas partículas pueden observarse la tendencia a exhibir diseños hexagonales groseros (Fig. 319c).

Gel de sílice. Esta substancia se presenta en formaciones muy recientes o muy antiguas. En Chile se le detectó en cenizas volcánicas recientes, propias de procesos de meteorización iniciales. Consiste en partículas esferoidales muy finas, de alrededor de 50 a 100Å de diámetro, con semejanza al alofán globular (Fig. 319d).

Microscopio electrónico de rastreo (Scanning microscope)

Los microscopios electrónicos de rastreo o barrido (scanning microscope: SEM) son instrumentos relativamente nuevos ya que el primer aparato comercial apareció en 1965-66. Sin embargo fue concebido en 1935 y construido en 1938 por investigadores alemanes. La primera aplicación del método del barrido electrónico se usó como un microanálisis de rayos X, en lugar del SEM. El desarrollo, perfeccionamiento y uso de este instrumento es espectacular en los últimos años y en gran parte se debe a las magníficas imágenes resultantes a la visión humana, la gran profundidad de campo, buena resolución y gran efecto de sombras. Las fotografías son prácticamente estereofotografías, en las que se puede ver detalles de su superficies topográficas. Además la preparación y montaje de las muestras comparado con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) es mucho más simple.

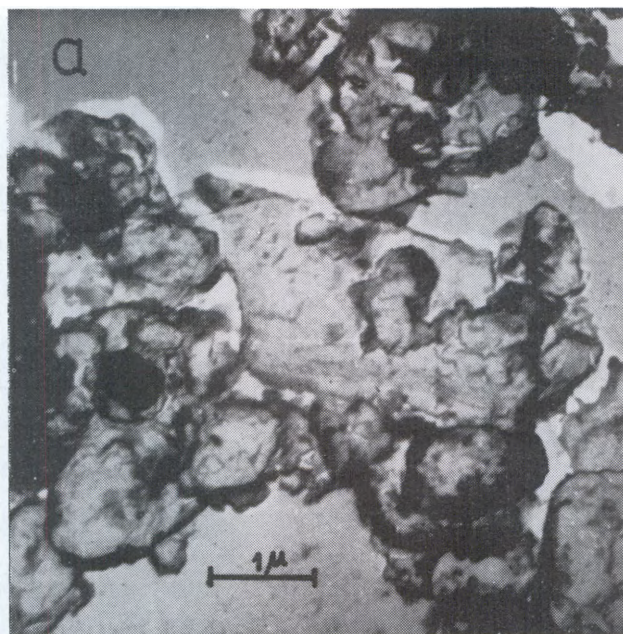


Fig. 319. a: cristal de gibbsita semicubierto por agregados ferricosilícicos y alofánicos; suelo Santa Bárbara, horizonte A, Andosol, Santa Julia, Chile; b: cristales pseudo-hexagonales aislados de gibbsita, coexistiendo con algunas partículas de alofán; horizonte IIC, Andosol, Santa Julia, Chile; c: formas de hierro hematítico, arrosariadas, en una masa predominante de ilita, algo de montmorilonita y restos de tubos de haloisita; horizonte Ap, Pseudogley-Braunlehm, Siebengebirge-Frankenforst, Alemania; d: sílice amorfa constituidas por glóbulos muy pequeños ($50-100\text{\AA}$ ϕ) en medio de un material opaco no identificable; horizonte IAh, Ranker-Andosol, suelo Chanleufu, cerca del volcán Antillanca, Chile. Las muestras a y b están sombreadas con Au-Pd, con un ángulo de 45° (según Alonso, Besoain y Catalina⁷ y Besoain²⁸).

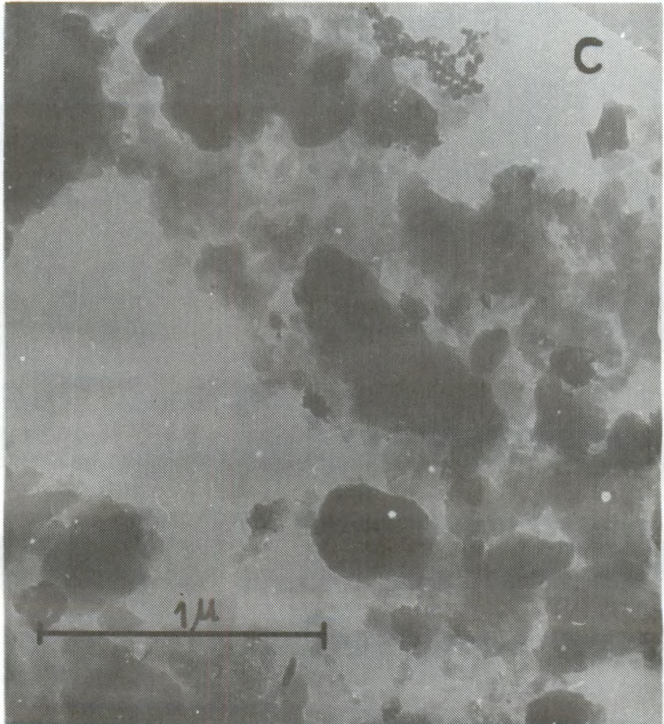
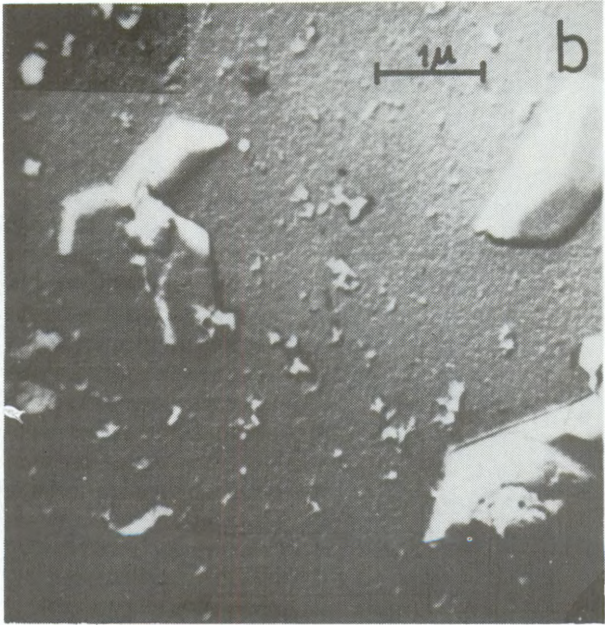


Fig. 319 h v c

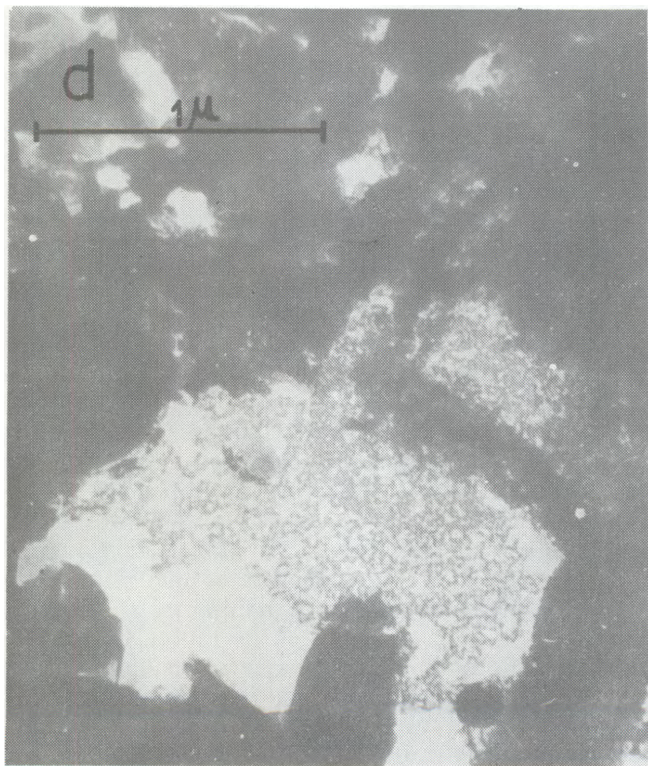


Fig. 319.d.

La interacción de electrones incidentes con la materia produce una serie de efectos, cada uno de los cuales puede aprovecharse para obtener informaciones útiles. En efecto, como puede verse en la Fig. 320, las señales cuánticas producidas por la radiación de electrones incidentes son ondas electromagnéticas como rayos X y la cátodoluminiscencia o propias de electrones incluyendo electrones reflejados (retrodispersión), transmitidos, absorbidos, secundarios y electrones Auger. Además se producen señales de fuerza electromotriz en el caso de la radiación de muestras semiconductoras. Todas estas señales pueden usarse para obtener imágenes o informaciones de la muestra en referencia.

La muestra en el SEM es barrida con un haz de electrones muy delgado que traza un diagrama de rastreo. Cualquiera de los diversos tipos de radiación producida por la muestra por efecto del bombardeo de electrones se detecta con un detector adecuado, siendo la intensidad de la señal mostrada por una pantalla (tubo de rayos catódicos) como una modulación luminosa de una línea barrida en sincronismo con el barrido de la muestra. La relación de dimensiones de estos dos barridos da el aumento del microscopio y por ello el aumento es variado modificando la amplitud del movimiento de rastreo del rayo sobre la muestra.

Los detectores transforman las señales cuánticas en señales eléctricas. Por ejemplo, el detector para electrones secundarios consiste en un detector de centelleo y un tubo fotomultiplicador. La energía de los electrones se convierte en fotones de luz mediante el centelleador y posteriormente en señales eléctricas amplificadas por el fotomultiplicador. Si la señal modulada consiste en electrones secundarios, se obtiene una imagen secundaria. Igualmente, si se convierten señales de rayos X se obtiene una imagen de rayos X. Usado como un microanalizador de rayos X, el haz de electrones incidentes no sólo puede barrer un área determinada sino ser fijado en un sitio específico y efectuar análisis puntuales, o rastrear una línea particular de modo de efectuar el análisis y medición de la concentración o distribución de elementos en esa línea.

Las imágenes obtenidas por detección de electrones (reflejados, secundarios, Auger, transmitidos) o por radiación X o cátodoluminiscencia tienen sus cualidades y características especiales. La mayoría de los microscopios electrónicos de barrido ofrecen todas estas posibilidades.

En la Fig. 321 se puede ver un diagrama de un microscopio electrónico de rastreo. La muestra va colocada en el fondo y se monta de manera que puede ser girada o desplazada en cualquier dirección. Una serie de detectores se dispone alrededor de la muestra para detectar sus respuestas. Sobre la muestra se encuentra el cañón electrónico, con sus lentes correspondientes, además de dos grupos de bobinas que permiten al rayo electrónico recorrer la muestra, en sincronismo

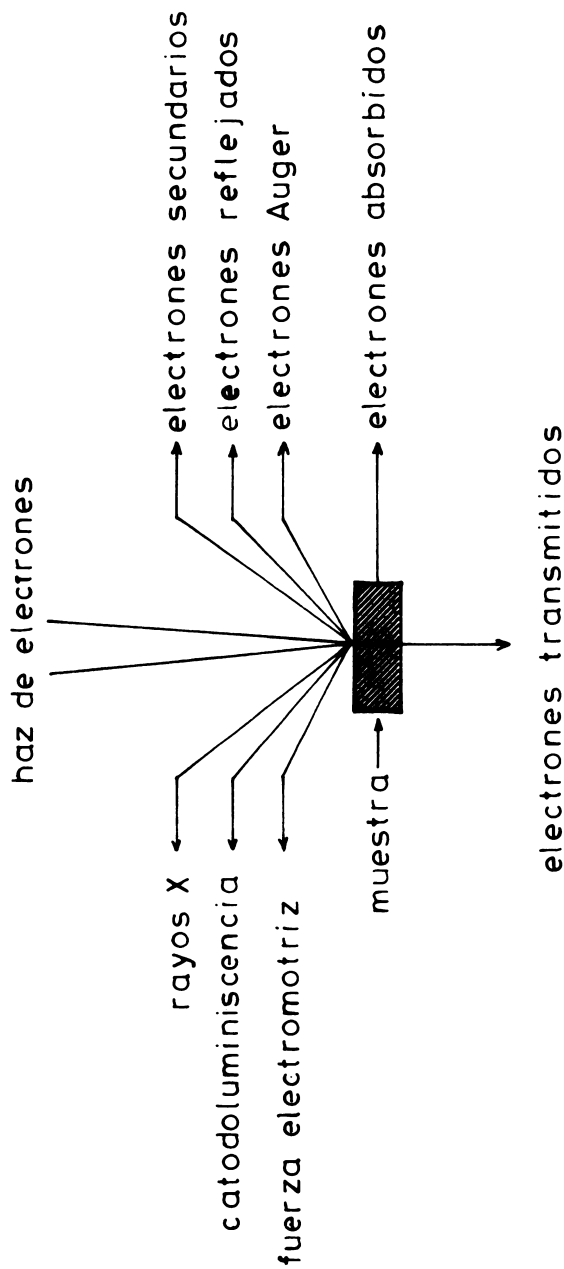


Fig. 320. Tipos de señales producidas por la interacción de electrones con la materia, las cuales posibilitan diversas informaciones en el microscopio.

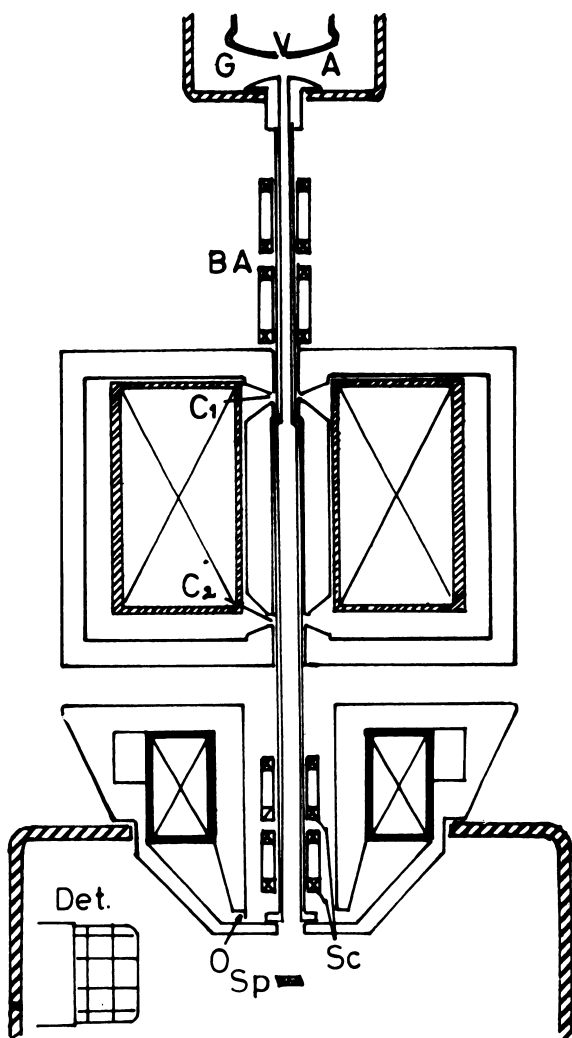


Fig. 321. Esquema de un microscopio electrónico de rastreo (scanning electron microscope: SEM). G, cañón electrónico. A, ánodo. BA, bobinas de alineamiento del rayo. C₁ y C₂ doble lentes condensadores. SC, bobinas de rastreo que determinan el barrido. Sp, muestra. Det: detector para electrones secundarios. La cámara de vacío está encerrada por la pared de la cámara de emisión (que incluye el cañón), la cubierta interna desmontable de la columna óptico-electrónica y la pared de la cámara de la muestra. Cortesía de Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, The Netherlands .

con la deflexión que produce el barrido sobre la pantalla monitora. Todo el sistema se encuentra en condición de alto vacío (5×10^{-8} Torr).

El contraste de la imagen obtenida con el SEM puede variar en diversas vías, y el rendimiento tanto de los electrones secundarios como de los reflejados es dependiente del ángulo con que el detector examina la superficie, del número atómico del material en que inciden los electrones y de la orientación cristalográfica de la superficie de la muestra. Además, los electrones absorbidos dan una señal que en muchos casos es exactamente el complemento de los electrones reflejados, cualquiera que sea el grosor de la muestra. Los rayos X característicos de los diferentes elementos de la muestra proporcionan un cuadro de distribución de estos elementos, y los llamados mapas de contorno.

En estos microscopios es posible detectar picos de electrones Auger de los elementos constitutivos de la muestra, seleccionando los electrones secundarios de acuerdo a su energía. Ello proporciona información acerca de la composición química de las capas atómicas externas de la muestra. La selección de energía posibilita la obtención de un cuadro de las diferencias de potencial en la superficie de la muestra, muy útil en investigaciones de circuitos integrados. En la Fig. 322 se muestra una fotografía de un microscopio electrónico de rastreo moderno, con todos sus accesorios.

Aunque los métodos de preparación para mejorar el contraste de la imagen usualmente no son necesarios, se requiere generalmente depositar una película conductora sobre la muestra, que son eléctricamente aisladores, para evitar la formación de cargas en la superficie. Ello se logra evaporando algún metal (oro) o una mezcla de metales (oro paladio). El efecto de carga puede evitarse también situando la energía de los electrones primarios a un valor tal que el factor de la emisión secundaria sea exactamente unitario.

El microscopio electrónico de barrido puede dar aumentos máximos que van desde unas pocas veces a 100 000; las imágenes pueden ser almacenadas en un sistema de cintas magnéticas y susceptibles de analizar mediante un procesador de datos.

En la Fig. 323 se observa una fotografía de diatomeas de un depósito de diatomita, tomada con un SEM, con electrones secundarios. Los detalles morfológicos y la profundidad de campos son excelentes.

Según Borst y Keller⁴³ este microscopio tiene dos ventajas sobre el microscopio electrónico de transmisión: a. proporciona imágenes tridimensionales de las muestras, y b. la preparación de las muestras es rápida y simple. La preparación en el microscopio de transmisión implica tomar réplicas de la superficie o utilizar técnicas de dispersión para disgregar las partículas, suspenderlas en medio acuoso y secarlas por aire o liofilización. En el microscopio de transmisión sólo

PSEM 500 ...the scanning electron microscope.

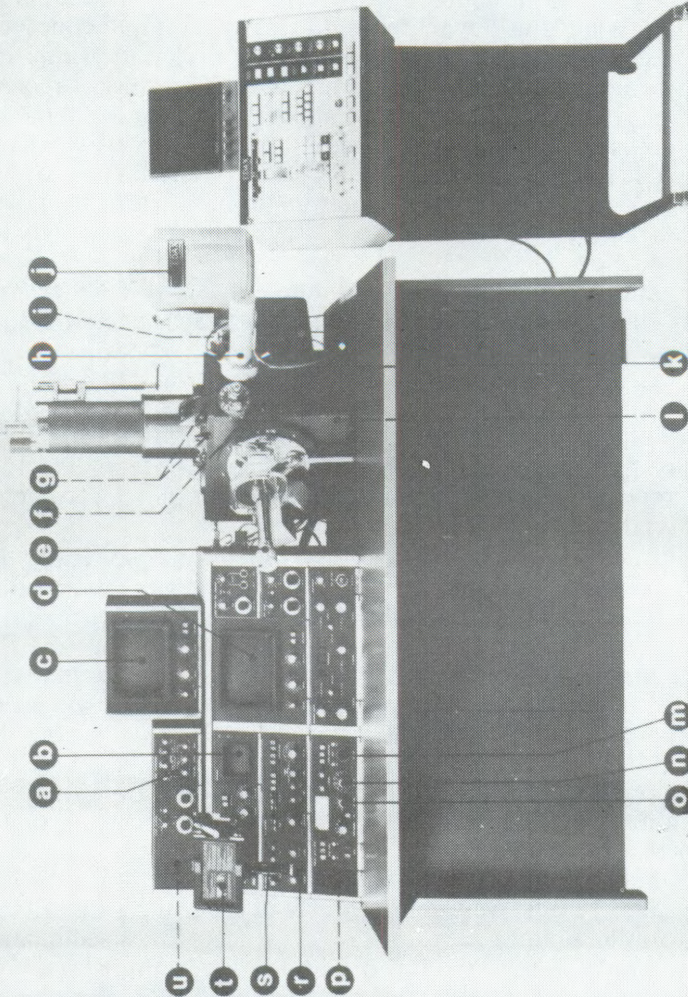


Fig. 322. Microscopio electrónico de rastreo (SEM), modelo Philips PSEM 500 con sus accesorios. (a) Unidad de procesamiento de la imagen con incremento de contraste, (b) videooscopio, (c) segundo monitor de visión, (d) monitor de visión estandar, (e) goniómetro automático, (f) cámara fotográfica, (g) detector de electrones reflejados, (h) detector de electrones secundarios, (i) detector de catodoluminiscencia, (j) analizador de energía dispersiva, (k) ajuste final de apertura de lentes, (l) detector de electrones transmitidos, (m) focalizador permanente, (n) selector de tamaños, (o) selector de voltajes de aceleración, (p) registro de sistema video, (r) control del sistema óptico-electrónico, (s) selector de modos de barrido, (t) cámara Polaroid, (u) unidad de control de bobinas de rastreo (cortesía de N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holanda).

pueden obtenerse imágenes claras de superficies muy delgadas, lo que implica dispersar la muestra cuando se trata de arcilla de suelos. Durante la dispersión se pierden las relaciones que existen entre cristales adyacentes y, más aún, si se usa ultrasonido, los cristales pueden ser quebrados o clivados. Si bien las réplicas de la muestra incrementan la posibilidad de reproducir imágenes verdaderas, ello conlleva dos problemas, según Borst y Keller⁴³: a. se producen imágenes en dos dimensiones y b. la preparación de las réplicas, pese al cuidado que se tenga en hacerlas, tiende a modificar o destruir las partículas



Fig. 323. Microfotografía electrónica (SEM) de un esqueleto de diatomea, proveniente de un depósito de diatomita de California (EUA). Imagen obtenida mediante electrones secundarios (4500 x), con el SEM de IDIEM (Santiago-Chile). (Cortesía de CESMEC, Centro de Estudios, Medición y Certificación de Calidad. Santiago, Chile).

de arcilla más frágiles así como algunas características de la superficie, con lo que se compromete el estudio de las arcillas en su forma natural. En el caso del SEM, la preparación es sumamente simple y la forma de los minerales puede verse en tres dimensiones. Además, la orientación entre las partículas y la asociación entre minerales no arcillosos a arcillas laminares, así como otra serie de características, pueden verse con claridad excepcional.

El uso del SEM tiene un gran significado en estudio de génesis y estructura de suelos. Algunos excelentes trabajos se efectuaron recientemente en mineralogía de suelos usando el microscopio de barrido. Por ejemplo, Borst y Keller⁴³ estudiaron los 49 minerales estándar (referencias) del API (American Petroleum Institute), que originalmente fueron estudiados por Davis et al⁶⁸ con el microscopio electrónico de transmisión. Un interesante trabajo sobre morfología de bauxitas kársticas, bauxitas lateríticas y bauxitas blancas asociadas con alofán usando el microscopio electrónico de barrido, fue hecho por Lahodny-Sark et al¹³³ en Yugoslavia. Numerosos trabajos fueron efectuados en mineralogía de suelos en fechas más recientes.

Microscopio electrónico de emisión

La emisión de campo consiste en la emisión de partículas cargadas eléctricamente por un conductor bajo la acción de un fuerte campo eléctrico. La emisión de campo de electrones por un metal frío en el vacío es un efecto comparable a la emisión termoiónica, fotoeléctrica o emisión secundaria. En los microscopios electrónicos de emisión pueden emitirse electrones o iones positivos.

En su forma más simple fue originalmente descrito por Brüche y Johansson⁵¹ en 1923. En el modelo inventado por Müller¹⁶⁰ los electrones son expulsados desde un cátodo metálico puntual, bajo una gradiente de potencial muy elevada, del orden de 30 a 40 000 000 de voltios. Los modelos más modernos (por ejemplo, el JEOL 100 kV, Mod. 1974) proporcionan resoluciones garantizadas de 1.4Å en redes cristalinas y tienen la ventaja de que el contraste de la imagen, a elevados aumentos, es mucho más pronunciada, debido a la coherencia del haz electrónico.

El microscopio de emisión de campo en su versión iónica, ideado también por Müller, permite observar claramente siluetas de átomos individuales. Invirtiendo el potencial de aceleración y admitiendo en el tubo pequeñas cantidades de helio o hidrógeno, los átomos de estos elementos se fijan sobre la superficie del emisor perdiendo sus electrones; a su vez, los núcleos de carga positiva son eliminados por efecto del campo aplicado. Es la masa pesada de los núcleos la que aumenta el poder de resolución a 2.5Å o menos. Operando con helio, pueden verse los átomos individuales en redes metálicas. Usando aceleraciones de 100 kV se pudo observar imágenes de películas de oro

evaporadas sobre el plano (001) que muestran claramente los alineamientos de átomos en las direcciones (200) y (020), con un aumento total de 9 700 000 x.

Difracción de electrones

La difracción de electrones es una técnica poco usada en el estudio de los minerales de arcilla de suelos, en parte por los problemas interpretativos y en parte por los beneficios que tal técnica puede brindar. Aunque no frecuentes, en la literatura de los últimos años comenzaron a aparecer trabajos que incluyen diagramas de difracción, en especial de investigadores rusos (Pinsker¹⁷⁰; Zvyagin²³¹). Este último autor editó una de las obras más completas sobre análisis de difracción de electrones en minerales de arcilla. Otros trabajos importantes provienen de Ross y Christ¹⁷⁹, sobre aplicación de la difracción de electrones a la mineralogía, los de Honjo et al¹¹³ y Honjo¹¹² sobre el estudio de cristales individuales, haloisita y caolinita tubular, y más recientemente los de Noble et al¹⁶⁴ sobre identificación de minerales de arcilla o los de Kodama y Ross¹³¹ sobre los cambios estructurales determinados por el cambio de potasio en la muscovita. En imogolita y alofanos sobresalen los análisis de difracción de electrones efectuados por Wada y Yoshinaga²¹⁹, Russell et al¹⁸² y Colmet-Daage et al⁶⁰. Kittrick^{127,128} resumió las técnicas de difracción de electrones para la identificación de minerales de arcilla de suelos, incluyendo diversos diagramas de minerales.

La difracción de electrones se usa con el fin de determinar estructuras moleculares, de calcular las distancias interatómicas y con propósitos de identificación mineralógica. Es un método de análisis estructural que se aplica a minerales finamente dispersos, y en el estudio de la estructura fina de los cristales (junto a los rayos X), puede revelar las características fundamentales de las sustancias. Los rayos X y la difracción de electrones son métodos complementarios no competitivos.

En mineralogía de suelos una de las principales aplicaciones se encuentra en los minerales de desarrollo cristalino precario, débilmente difractantes y en el estudio de las superficies de los minerales. El método es especialmente adecuado para el estudio de los cristales laminares y aciculares, penetrables por los electrones; también puede usarse para establecer diferencias entre minerales de estructuras relacionadas, determinación de polimorfos y otros.

La mayoría de los estudios de difracción de electrones se hicieron utilizando los dispositivos de difracción de los microscopios electrónicos. No es frecuente que los laboratorios de mineralogía de suelos dispongan de equipos exclusivos de difracción.

La microscopía electrónica proporciona considerable información sobre la forma y tamaño de las partículas. Sin embargo, la identifica-

ción de los minerales sobre bases morfológicas es insegura cuando se sospecha la existencia de minerales interestratificados. En tal caso la difracción de electrones mediante la exploración de áreas selectas puede dar buena información.

Como en el microscopio electrónico, las sustancias que se analizan por difracción se encuentran sometidas a condiciones de ambiente rígidas y anormales (alto vacío y bombardeo de electrones, con desarrollo de calor). El vacío no provoca cambios estructurales excepto si los minerales tienen adicionadas moléculas de agua, las cuales pueden experimentar sus efectos. Por ejemplo, los silicatos de capas expansibles pueden perder parcial o totalmente el agua de entrecapas, con lo cual el resultado del análisis se hace oscuro (Zvyagin²³¹). El bombardeo de electrones no tiene mayor efecto sobre las muestras ya que la energía absorbida es baja. Sin embargo, como lo señala Zvyagin²³¹, en los métodos de microdifracción los tiempos de exposición deben ser reducidos, debido a que los electrones actúan más intensamente.

Principios

De acuerdo al principio de de Broglie, los electrones en movimiento tienen una onda asociada muy corta, dada por la expresión: $\lambda = h/mv$, en la cual λ es la longitud de onda asociada, h es la constante de Planck, m la masa del electrón y v la velocidad de movimiento del electrón. La velocidad del electrón es función del potencial V con que los electrones son acelerados.

Los electrones en movimiento tienen las propiedades esenciales de un haz de luz. Puesto que la longitud de onda es muy pequeña, 0.05Å bajo una tensión de 50 KV, su comportamiento frente a una red cristalina es semejante al de un haz de rayos X y origina fenómenos de difracción. Los cristales actúan como redes de difracción, hecho comprobado por los experimentos de Davisson y Germer en 1927. Al interponer una sustancia cristalina de pequeño espesor frente a un haz de electrones paralelos se obtiene un diagrama de difracción semejante a los diagramas de polvo de Debye-Scherrer o a los diagramas de Bragg. El cálculo del espaciado d se efectúa según la fórmula de Bragg: $n \lambda = 2d \sin \Theta$, siendo Θ el ángulo formado por el rayo difractado y el rayo electrónico incidente. Como consecuencia de la longitud de onda, en cierto espaciado d se produce un rayo reflejado a un ángulo más pequeño que cuando se usan rayos X. Los índices de un diagrama de difracción de electrones se cuantifican como en la difracción de rayos X.

La difracción de electrones se produce por interferencia de los electrones con los núcleos de la sustancia, a diferencia de los rayos X que se difractan por interacción con los electrones. De ahí que la interacción de los electrones y la materia sea alrededor de 10^7 veces

mayor que la interacción con rayos X (Kittrick¹²⁷). Un diagrama de difracción de electrones representa una superficie de alrededor de 0.05μ ó menos mientras que, dado el poder de penetración de los rayos X, esta superficie puede ser una porción relativamente gruesa de la substancia, alrededor de 50μ (Kittrick¹²⁷). La elevada interacción de los electrones con la materia es causa de que la difracción de electrones, a diferencia de la difracción de rayos X, requiere mucha menor repetición de unidades de estructura para producir un diagrama. Si bien esto es conveniente para el análisis de la superficie de estructuras finas, conlleva el problema de que muy pocas unidades de estructura están repetidas, para que se asegure un efecto representativo de la sustancia. La fácil contaminación de la superficie puede ser un factor contrario a la eficacia del análisis. En la Fig. 324 puede verse la diferencia en el poder de penetración de los electrones y rayos X. Mientras los electrones son muy poco penetrantes, los rayos X reflejados por la superficie representan una porción relativamente gruesa de material bajo ella.

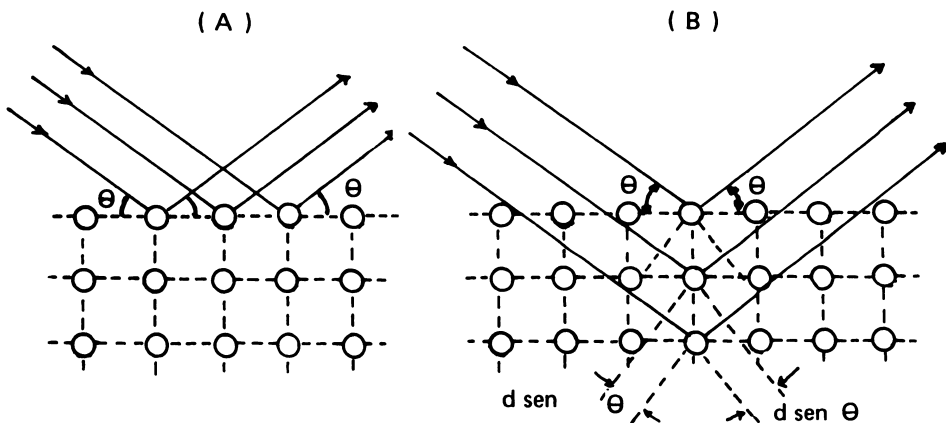


Fig. 324. Los electrones, debido a su intensa interacción con la materia, son reflejados por las capas cristalinas de la superficie (A), mientras que los rayos X originan un rayo reflejado por numerosas capas cristalinas.

Instrumentación

Los instrumentos destinados a hacer difracción de electrones en mineralogía de suelos son los microscopios electrónicos. Casi todos los microscopios electrónicos modernos permiten, debido a la excelente focalización del haz de electrones, obtener diagramas de difracción. Los diagramas pueden observarse en la pantalla fluorescente y ser fotografiados en placas. Al tratar la microscopía electrónica se dieron algunas condiciones instrumentales que permiten hacer difracción de electrones. Esta técnica llega a tal perfección que en algunos microscopios se puede hacer difracción simple sin lentes y difracción simultánea de un objeto conocido y otro desconocido, con lo cual las distancias interreticulares de la sustancia desconocida pueden determinarse exactamente; microdifracción de áreas selectas por selección, con aumentos de 20 a 40 000 veces, sin modificación de la posición del objeto o de la disposición instrumental; difracción por reflexión y otros.

Métodos de difracción

Los diagramas de difracción de electrones pueden hacerse por transmisión y por reflexión, existiendo entre ellos varias alternativas. En el método de transmisión, los electrones pasan directamente a través de la muestra, la que debe ser muy delgada. Pueden obtenerse diagramas de polvo y de cristalitas aislados en áreas seleccionadas.

En el método de reflexión los diagramas se producen a partir de un rayo electrónico orientado en forma casi paralela a la superficie de la muestra. Tal tipo de difracción da un diagrama de anillos, arcos o puntos y líneas de Kikuchi pero la mitad inferior de él se encuentra oculto por la sombra de la muestra. Es un método adecuado cuando se quiere examinar la superficie de materiales que no pueden ser desprendidos del substrato opaco a los electrones.

De todos los métodos, el llamado de transmisión de polvo es el más común y conveniente al estudio de arcillas de suelos y es el equivalente más próximo a la difracción de rayos X. Como en las preparaciones para el microscopio electrónico, la muestra está apoyada en un soporte plástico. Con cristales pequeños y orientados al azar se obtiene un diagrama de anillos, o diagramas de Debye-Scherrer (Fig. 325), pero si los cristales son más grandes se obtienen diagramas de puntos de distribución irregular (diagramas de Laue).

Aplicación al estudio de sustancias paracristalinas y amorfas

Este método de la difracción de electrones se aplica a sustancias pobremente cristalinas, por ejemplo los diagramas de difracción de las imogolitas (de naturaleza para cristalina). La difracción de áreas

selectas conduce a un diagrama con considerable encurvamiento de las reflexiones, debido a la orientación preferencial de las unidades de estructura. Las líneas de difracción a 7.7; 5.7; 4.15; 3.75; 3.28; 2.30; 2.16 y 1.41Å coinciden con las líneas de los diagramas de polvo de rayos X (Yoshinaga²²⁹). Las líneas fuertes pero anchas (bandas) visibles en el diagrama de rayos X son difusas y débiles en el diagrama de difracción de electrones (Fig. 321). Los alofanos dan un diagrama de difracción muy pobre y al microscopio electrónico, visto con aumentos medianos, revela una estructura globular, pero cuando se observa con fuertes aumentos (300 000 x) muestra una morfología de anillos o esferas huecas bastante específica (ver Fig. 316) anillos o esferas alofánicas, en la parte inferior, entre el círculo y la barra de (200Å). En otros casos parecen existir transiciones evidentes (Fig. 316c). Sin embargo, los diagramas de difracción de electrones de áreas selectas de alofán muestran anillos gruesos que se identifican con las bandas que da el diagrama de rayos X del alofán, con bandas máximas a 3.3 y 2.25Å e insinuaciones a 12-20Å, 7.8-8Å y 5.5-5.6Å (Wada y Yoshinaga²¹⁹). Diagramas de varios alofanos de Andosoles de Chile y Antillas, repiten líneas a 2.1, 2.25 y 3.3Å (Fig. 325).

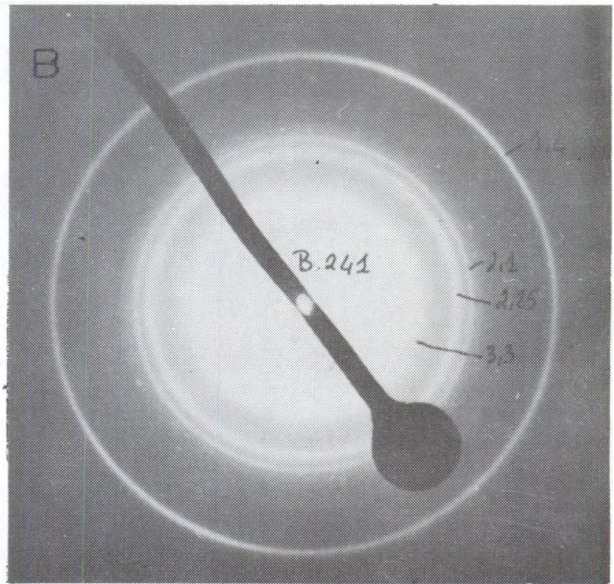
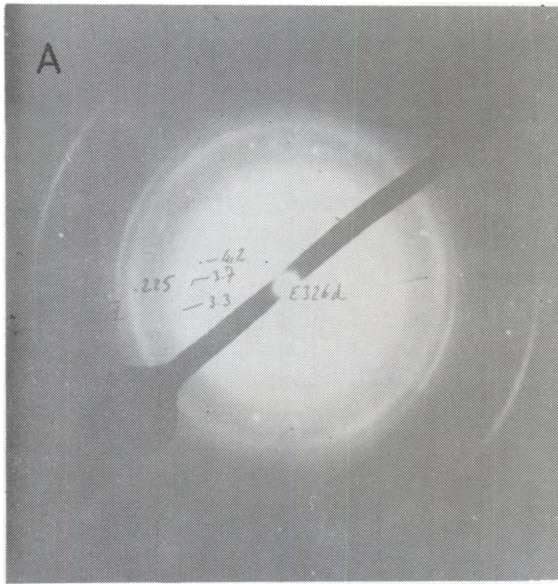


Fig. 325. Diagrama de difracción de electrones. A: arcilla del suelo Puyehue, estrata profunda (150-180 cm), próximo a Entrelagos, Provincia de Osorno, Chile. Se observan las líneas características de imogolita (1(1.4, 2.1, 2.7, 4.21Å) y alofán (2.1, 2.25, 3.3Å). B: diagrama de un filme de alofán, con algo de imogolita, de Martinique, Antillas francesas. Se observan líneas de alofán (2.1, 2.25, 3.3Å) e imogolita (1.4Å). (Según Colmet-Daage et al⁶⁰).

BIBLIOGRAFIA

1. ADLER, I. y ROSE, H. Jr. X-ray emission spectrography. 8:271-324. In: Trace analysis: physical methods. G.H. Morrison Editor. Nueva York. Interscience Publ. 1965. 582 p.
2. _____. X-ray emission spectrography on geology. Amsterdam, Elsevier, 1966. 258 p.
3. ALEIXANDRE, F.V. y GONZALEZ-PEÑA, J. Ma. Identificación en el microscopio electrónico de algunas arcillas y caolines españoles. An. Edafol. Agrobiol. 13:631-662. 1954.
4. ALEXANDER, L. y KLUG, H.P. Basic aspects of X-ray absorption. Anal. Chem. 20:886-889. 1948.
5. ALEXIADES, C.A. y JACKSON, M.L. Quantitative clay mineralogical analysis of soil and sediments. Clay and Clay Minerals. Proc. 14th Nat. Conf. 35-52. 1966.
6. ALONSO, P.J. Posibilidades y técnicas actuales en la mineralogía al microscopio electrónico. Curso de Sedimentología. C.S.I.C. Inst. Edafol. y Fisiología Vegetal. 37-44. 1960.
7. _____, BESOAIN, E. y CATALINA, F. Observations de Microscopie Electronique en argiles volcaniques de Chile et allophanes de la Nouvelle Zelande. International Clay Conference. Stocolmo-Suecia. 1:167-173. 1963.
8. ANDERSON, J.U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. Clays and Clay Minerals, Proc. 10th Natl. Conf. Oxford. Pergamon Press. 380-388. 1963.
9. ANDREW, R.W., JACKSON, M.L. y WADA, K. Intersalation as a technique for differentiation of kaolinite from chloritic minerals by X-ray diffraction. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24:422-425. 1960.
10. ANONIMO. Introduction manual. Perkin-Elmer Infrared Equipment. Vol. 2. Infrared sampling and techniques, Norwalk, Conn. The Perkin-Elmer Corporation, 1952. 29 p.
11. AOMINE, Sh. y YOSHINAGA, N. Clay minerals of some well-drained volcanic-ash soils in Japan. Soil Sci. 79:349-358. 1955.
12. _____ y MIYAUSHI, N. Imogolite of Imogo-layers in Kyushu. Soil Sci. Pl. Nutr. 11:28-35. 1965.
13. _____. Soil clay minerals, including allophane and imogolite. In: The clays of Japan. Edited by S. Iwao. Geological Survey of Japan. 167-182. 1969.
14. BARNES, R.B., GORE, R.C., LIDDEL, U. y WILLIAM, Z.V. Infrared spectroscopy. Nueva York, Reinhold. Publ. Co. 1944.
15. BARSHAD, I. The effect of the interlayer cation on the exposure of the crystal lattice. Am. Mineralogist 35:225-238. 1950.
16. BASSETT, W.A. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. Bull. Geol. Soc. Am. 71:449-456. 1960.
17. BATES, T.F., HILDEBRAND, F.A. y SWINEFORD, A. Morphology and structure of endellite and halloysite. Am. Mineralogist, 35:463-484. 1950.

18. BATES, T.F. y COMER, J.J. Electron microscopy of clay surfaces. Proc. 3th Natl. Conf. Clays and Clay Minerals. Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council, Publ., 395:1-25. 1955.
19. _____. Electron microscopy of minerals. In: Encyclopedia of Microscopy. Edited by G.L. Clark. Nueva York, Reinhold Publ. Corp. 187-200. 1961.
20. _____. The application of electron microscopy in soil clay mineralogy. IV:125-147. In: Soil Clay Mineralogy. Edited by C.I. Rich and G.W. Kunze. The Univ. North Carolina Press. 1964. 330 p.
21. BEAVER, A.H. Use of X-ray spectrographic analysis for the study of soil genesis. 7th Int. Congress Soil Sci., Madison, Wis. 2:1-9. 1960.
22. _____ y JONES, R.L. X-ray spectrographic analysis of soils. IX:295-312. In: Soil Clay mineralogy. Edited by C.I. Rich and G.W. Kunze. The University of North Carolina Press. 1964. 330 p.
23. BELLAMY, L.J. The infrared spectra of complex molecules. Nueva York, John Wiley & Sons. 1954.
24. BERTIN, E.P. y LONGOBUCCO, R.J. Sample preparation methods for X-ray fluorescence emission spectrometry. NORELCO Reporter, V(9):31-43. 1962.
25. BESOAIN, E., y CARCIA-VICENTE, J. Clay mineralogy of volcanic ash soils of Chile. N. Jahrb. Mineralogie. 98:349-366. 1962.
26. _____, SERRATOSA, J. Ma., e HIDALGO, A. Espectros de absorción infrarroja en la fracción arcilla de suelos volcánicos de Chile. Anales Edafol. Agrobiol. XXIII(5-6):293-303. 1964.
27. _____. Imogolite in volcanic ash soils of Chile. Geoderma, 2:151-169. 1968/69.
28. _____. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Inaug. Diss. Landwirt. Fakultät. Univ. Bonn. 1969. 344 p.
29. _____. Mineralogía de la arcilla de suelos volcánicos de Costa Rica. II Panel sobre suelos volcánicos de América. IICA-OEA Universidad de Nariño. (Pasto, Colombia). 1972. 249-278 pp.
30. _____, y GONZALEZ, S. Informe sobre la composición mineralógica de la fracción arcilla y limo de muestras cupríferas de la mina "Exótica", Antofagasta, Chile. Informe interno. Departamento de Agrología, Laboratorio de Mineralogía. Chile, Servicio Agrícola y Ganadero, 1973. 32 p.
31. _____, LEON, L., y WRIGHT, C.S. Rapa-nui (Easter Island) Soil mineralogy and soil genesis relationships (Trabajo sometido a la Editorial de la revista Geoderma). 1973. 27 p.
32. _____. Determinación cuantitativa de la gibbsita y cuarzo en suelos de cenizas volcánicas. Informe interno. Departamento de Agrología, Laboratorio de Mineralogía. Chile, Servicio Agrícola y Ganadero, 1975. 5 p.
33. _____. Diagramas de difracción de rayos X y características térmicas de minerales estándar. Informe interno. Departamento de Agrología, Laboratorio de Mineralogía. Chile, Servicio Agrícola y Ganadero, 1975. 16 p.

34. BESOAIN, E., y GONZALEZ, S. Espectros infrarrojos de arcillas de suelos de Chile. Informe interno. Departamento de Agrología, Laboratorio de Mineralogía. Chile, Servicio Agrícola y Ganadero, 1975. 14 p. 14 p.
35. _____, y _____. Mineralogía, génesis y clasificación de suelos derivados de cenizas volcánicas de la región centro-sur de Chile. Ciencia e Investigación Agraria, 4:109-130. 1977.
36. BEUTELSPACHER, H. Infrarot-Untersuchungen an Bodenkolloiden. 6th Intern. Congr. Soil Sci. París. Reports B, Commission 1 and 2:329-335. 1956.
37. _____, y VAN der MAREL, H. Kennzeichen zur Identifizierung von Kaolinit, "Fireclay"-Mineral und Halloysit, ihre Verbreitung und Bildung. Tonindustrie-Zeitung. Heft 22:517-525 und Heft 24:570-582. 1961.
38. _____, y _____. Über die amorphen Stoffe in der Tonen verschiedener Böden. Acta Universitatis Carolinae-Geol. Supl. 7:97-114. 1961.
39. _____, y _____. Atlas der Elektronenmikroskopie der Tonminerale und ihrer Beimengungen. Elsevier Publ. Comp. 1968. 333 p.
40. _____, y RIETZ, E. Über die Anwendung von Röntgenfluoreszenzspektren zur quantitativen Analyse der Tonfraktion von Böden. Landbauforschung Völknerode, 18:9-22. 1968.
41. BIRRELL, K.S., FIELDS, M. y WILLIAMSON, K.I. Unusual forms of halloysite. Am. Mineralogist 40:122-124. 1955.
42. BLANQUET, P. L'analyse par Spectrographie et Diffraction de rayons X. Meeting on X-ray spectrography and X-ray diffraction, Madrid. C.S.I.C. and Philips, Eindhoven. 1962. 85 p.
43. BORST, R.L. y KELLER, W.D. Scanning electron micrographs of API reference clay minerals and other selected samples. Proc. Inter. Clay Conf. 1969 Tokyo, Japón. Israel Universities Press. 1:871-901. 1969.
44. BRADLEY, D.E. High resolution shadow-casting technique for the electron microscope Brit. Jour. App. Phys. 10:198-210. 1959.
45. BRAMAO, D.L., CADY, J.G., HENDRICKS, S.B. y SWERDLOW, M. Characterization of Kaolin Minerals. Soil Sci. 73:273-287. 1952.
46. BRINDLEY, G.W. Chapter I, Experimental methods: 1-50 and Chapter XIV, Quantitative analysis of clay mixtures: 489-516. In: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Edited by G. Brown. Londres Mineralogical Society (Clay Minerals Group. 1961. 544 p.
47. _____, y KURTOSSY, S.S. Quantitative determination of kaolinite by X-ray diffraction. Am. Mineralogist 46:1205-1215. 1961.
48. BROWN, G. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Londres, Mineralogical Society. 1961. 544 p.
49. BROWN, J.L. Laboratory techniques in the electron microscopy of clay minerals. V:148-169. In: Soil Clay Mineralogy. Edited by C.I. Rich and G.W. Kunze. The University of North Carolina Press. 1964. 330 p.
50. BRU, L. Física. VIII Ed. Madrid. (Editada por el autor). 1961. 591 p.
51. BRUCHE, E. y JOHANNSON, H. Elektronenoptik und Elektronenmikroskopie. Naturwissenschaften 20:353-358. 1932.

52. BUSCH, H. Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde. *Ann. Physik*, 81:974-993. 1926.
53. CALHOUN, F.G. y CARLISLE, V.W. Infrared spectra of selected Colombian Andosols. *Soil and Crop Sci. Soc. of Florida. Proc.* 31:157-161. 1971.
54. _____, _____ y LUNA, Z.C. Properties and genesis of selected Colombian Andosols. *Soil Sci. Soc. Amer., Proc.* 36(3):480-485. 1972.
55. CAMPBELL, W.J. y TATCHER, J.W. Determination of calcium in wolframite concentrates by fluorescent X-ray spectrography. In: *Advances in X-ray Analysis. Vol. 2. Proc. 7th Denver Conf.* 313-332. Nueva York, Plenum Press, 1958.
56. CATICHA ELLIS, S. Espectrografía de rayos X fluorescentes. Montevideo, Uruguay. *Boletín de la Facultad de Ingeniería y Agrimensura*, VII(3):43-96. 1959.
57. CLAISSE, F. Accurate X-ray fluorescence analysis without internal standard. *NORELCO Report.* 3:3-7, 17, 19. 1957.
58. COLMET-DAAGE, F., GAUTHEYROUD, J.M., de KIMPE, G., SIEFFERMANN, G., DELAUNE, M., FUSIL, G., y KOKOUI, M. Caracteristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques. 3^o partie. *Cah. ORSTOM. sér. Pédol.* VII:493-560. 1969.
59. _____, _____, de KIMPE, C., SIEFFERMANN, G., DELAUNE, M. y FUSIL, G. Caracteristiques de quelques sols dérivés de cendres volcaniques de la cote pacifique du Nicaragua. *Cah. ORSTOM., sér. Pédol.* VIII(2):113-169. 1970.
60. _____, _____, BESOAIN, E., FUSIL, G., de KIMPE, C., TRICHET, M., SIEFFERMANN, G., y YOSHINAGA, N. Caracteristiques et proprietes hydriques de quelques sols dérivés de cendres volcaniques du Chili central. *ORSTOM, Centre des Antilles et Depto. Agrología, Chile, Ministerio de Agricultura, 2eme version provisoire.* 1974. 115 p.
61. COMPTON, A.H. y ALLISON, S.K. *X-rays in Theory and Experiment.* Nueva York. Van Nostrand, N.Y. 1948. 828 p.
62. CORTEZ, A. y FRANZMEIER, D.P. Weathering of primary minerals in volcanic ash derived soils of the Central Cordillera of Colombia. *Geoderma*, 8(2, 3):165-176. 1972.
63. CULLITY, B.D. *Elements of X-ray diffraction.* Mass. Addison-Wesley Publishing Co. Inc, Reading, 1956. 117 p.
64. CHAUSSIDON, J. y PROST, R. Spectre infrarouge des vibrations de valence de l'eau par la montmorillonite. *Bull. Gr. fr. Argiles*, 19(2):25-38. 1968.
65. _____. Stretching lattice OH spectra of hectorite and K-depleted phlogopite. *Clays and Clay Mineral*, 17th Nat. Conf. Nueva York, Pergamon Press, 1969.
66. CHODOS, A.A. y ENGEL, C.G. Fluorescent X-ray spectrographic analysis of amphibolite rocks and constituent hornblendes. In: *Advances in X-ray analysis, Proc. 9th Denver Conf.* 401-413. Nueva York, Plenum Press, 1960.

67. DACHILLE, F. y ROY, R. The use of infrared absorption and molar refractivities to check coordination. *Zeitsch. Krist.*, 111:462-470. 1959.
68. DAVIS, D.W., ROCHOW, T.G., ROWE, F.G., FULLER, M.L., KERR, P.F. y HAMILTON, P.K. *Am. Petrol. Inst. Rept. No. 6, Proj. 49: Clay Mineral Standards*, Ann Arbor, Michigan, Edwards, 1950.
69. DeKEYZER, W.L. Differential thermobalance: a new research tool. *Lond. Nature*, 172:364-365. 1953.
70. EGAWA, T. Infrared absorption of allophane and their changes after dehydration by heating. *Advances in Clay Science*, 3:103-110. 1961.
71. _____ y WATANABE, Y. Electron micrographs of the clay minerals in Japanese Soils. *Bull. Nat. Inst. Agric. Sci. Serie B*, 14:173-182. 1964.
72. EITEL, W., MULLER, H.O. y RADCEWSKI, O.E. *Über mikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien. Ber. Deut. Keram. Ges.* 20: 165-180. 1939.
73. ERDEY, L., PAULIK, F., y PAULIK, J. Differential thermogravimetry. *Lond. Nature*. 174:885-886. 1954.
74. ESWARAN, H. Morphology of allophane, imogolite and halloysite. *Clay Mineral*, 9:281-285. 1972.
75. _____., STOOPS, G. y De PAEPE, P. A contribution to the study of soil formation on isla Santa Cruz, Galápagos. *Pedologie*, XXIII:100-122. 1973.
76. FABBI, B.P. A refined fusion X-ray fluorescence technique and determination of major and minor elements in silicate standards. *Am. Mineralogist*, 57:237-245. 1972.
77. FALK, M. y FORD, T.A. Infrared spectrum and structure of liquid water. *Canad. J. Chem.* 44:1699-1707. 1966.
78. FARMER, V.C. The infrared spectra of talc, saponite and hectorite. *Mineral. Mag.* 31:829-845. 1958.
79. _____., y MITCHELL, B.D. Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment. *Soil Sci.* 96:221-229. 1963.
80. _____. Infrared absorption of hydroxyl groups in kaolinite. *Science*, 145:1189-1190. 1964.
81. _____., y RUSSELL, J.D. The infrared spectra of layer silicates. *Spectrochim. Acta.* 20:1149-1173. 1964.
82. _____ y _____. Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays and Clay Minerals*. 15th Nat. Conf. Pergamon Press. 121-142. 1967.
83. _____, _____ y AHLRICHS, J.L. Characterization of clay minerals by infra-red spectroscopy. 9th Int. Congr. Soil Sci. Transactions. Adelaide, Australia. III:101-110. 1968.
84. _____. Infrared spectroscopy in clay mineral studies. *Clay Minerals*, 7:373-387. 1968.
85. FERNANDEZ, M., SERRATOSA, J.M. y JOHNS, W.D. Perturbation of the stretching vibration of the OH group in phyllosilicates by the interlayer cations. *Reunión Hispano-Belga de Minerales de la Arcilla*. Madrid 162-167. 1970.

86. FIELDS, M., WALKER, I.K. y WILLIAMS, P.P. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 3: Infrared absorption spectra of soil clay. *New Z.J. Sci. and Techn.* 38:31-43. 1956.
87. _____. Clay mineralogy of new Zealand soils. Part 4: Differential thermal analysis. *N.Z. of Sci. and Techn.* 38:533-570. 1957.
88. _____, FURKERT, R.J. y WELLS, N. Rapid determination of constituents of whole soils using infrared absorption. *New Z.J. Sci.* 15:615-627. 1972.
89. FRIPIAT, J.J. Surface properties of clays and gels. 7th International Congress of Soil Science, Madison, Wisc., EUA. 1960. 502-510 pp.
90. _____. Surface properties of alumino-silicates. *Clays and Clay Minerals*. 12th Natl. Conf., Pergamon Press. IV:327-357. 1964.
91. _____, ROUXHET, P. y JACOBS, H. Proton delocalization in micas. *Am. Mineralogist*, 50:1937-1958. 1965.
92. GABOR, D. Die Entwicklungsgeschichte des Elektronenmikroskops. *Elektrotech.*, 522-530. 1957.
93. GARCÍA VICENTE, J. Estructura cristalina de los minerales de la arcilla. Monografía de ciencia moderna. España. Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal. C.S.I.C, 1951. 107 p.
94. _____ y BESOAIN, M.E. Mineralogía de algunos suelos volcánicos de Chile. *Anales de Edafol. y Agrobiol.* XX(9-10):497-550. 1961.
95. GEBHARDT, H., KING, M.T. y MEYER, B. Zur Methode der Röntgenfluoreszenzspektral Analyse von Böden, pedo- und lithogenen Tonen und Gesteine. *Göttinger Bodenkundliche Berichte* 8:63-159. 1969.
96. GLASSTONE, S. Tratado de química-física. Capítulo 8: propiedades físicas y estructura molecular (p. 473-564). Madrid, Aguilar, 1957. 1180 p.
97. GONZALEZ GARCIA, F. y SANCHEZ CAMAZANO, M. Complejos de adsorción de los minerales de arcilla con dimetilsulfóxido. *An. Edafol. y Agrobiol.*, 24:495-505. 1965.
98. _____ y _____. Aplicación del dimetilsulfóxido en la identificación de minerales de la arcilla en mezclas. *An. Edafol. y Agrobiol.* 27:581-592. 1968.
99. _____. Caracterización de la fracción arcilla de algunos suelos derivados de cenizas volcánicas de Costa Rica. Tesis Mag. Sci. Turrialba, Costa Rica, IICA. 1972. 79 p.
100. GREENLAND, D.J., WADA, K. y HAMBLIN, A. Imogolite in volcanic ash soil from Papua. *Australian J. Sci.* 32:56-58. 1969.
101. GUERRERO, P.J. Influencia de la materia orgánica y materiales amorfos en la capacidad de intercambio catiónico de algunos suelos de la región del volcán Irazú. Tesis Mag. Sci. Turrialba, Costa Rica. IICA. 1974. 138 p.
102. HADDING, A. Eine röntgenographische Methode kristalline und kryptokristalline Substanzen zu identifizieren. *Z. Krist.*, 58:108-112. 1923.
103. HALL, C.E. Introduction to electron microscopy. Nueva York. McGraw-Hill, 1966. 385 p.
104. HANAWALT, J.D., RINN, H.W., y FREVEL, L.K. Chemical analysis by X-ray diffraction. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10:457-512, 1938.

105. HAWANDO, T. y CARLISLE, V.W. Mineralogy of representative pedons occurring in Zapolitan valley, El Salvador. *Soil and Crop Sci. Soc. of Florida Proc.* 32:108-111. 1973.
106. HENDRICKS, S.B. y FRY, W.H. X-ray and microscopic examination of soil colloids. *Soil Sci.* 29:457-478; 1930.
107. HERMAN, P. y CORNIL, J. Etude des vegetaux par fluorescence X. In: *Control de la fertilización de las plantas cultivadas. II Coloquio Europeo y Mediterráneo* 93-102. Sevilla, España. 1968.
108. HIDALGO, A. y SERRATOSA, J.Ma. Espectros de absorción infrarroja de minerales de la arcilla obtenidos mediante la técnica de comprimidos de KBr. *Anales Edafol. y Fisiología Vegetal.* XIV(5):269-293. 1955.
109. _____. Curso de espectroscopía infrarroja. Madrid. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Laboratorio del Transporte y Mecánica de Suelos, 1960. 113 p.
110. HINCKLEY, D.N. y BATES, T.F. An X-ray fluorescence method for the quantitative determination of small amounts of montmorillonite in kaolin clays. *Am. Mineralogist.* 45:239-245. 1960.
111. HOFMANN, U., JACOB, A. y LOOFMANN, H. Untersuchungen der Tonfraktion der Böden mit dem Elektronenmikroskop. *Pflanzenernähr., Düng., Bodenk.* 25:257-271. 1941.
112. HONJO, G. A study of clay minerals by electron-diffraction diagrams due to individual crystallites. *Acta Cryst.* 7:511-513. 1954.
113. _____, KITAMURA, N. y MIHAMA, K. A study of clay minerals by means of single crystal electron diffraction diagrams. The structure of tubular kaolin. *Clay Mineral Bull.* 2:133-141. 1954.
114. HOUGARDY, J., SERRATOSA, J.Ma., STONE, W. y VAN OLPHEN, H. Interlayer mater in vermiculite: thermodynamic properties, packing density, nuclear pulse resonance and infrared absorption. *Special discussions of the Faraday Society.* 1:187-193. 1970.
115. INTERNATIONAL. Tables for X-ray crystallography. K. Lonsdale, editor Vol. III, Birmingham Kynoch, 1962. 425 p.
116. ISHII, M., NAKAHIRA, M. y TAKEDA, H. Far infrared absorption spectra of micas. *Proc. Intern. Clay Conf. Tokyo. Vol. I.* Israel Univ. Press. Jerusalem. 247-259. 1969.
117. JACKSON, M.L. Soil chemical analysis Advanced course. (Mimeograph) University of Wisconsin, USA. Madison. Second printing. 1956. 991 p.
118. JARITZ, G. Ein Vorkommen von Imogolit in Bimsböden Westdeutschlands. *PflErnähr. Düng. Bodenk.* 117:65-77. 1967.
119. JENKINS, R. y De VRIES, J.L. Practical X-ray spectrometry, (Second Edition) Londres, MacMillan Publisher. 1970. 190 p.
120. _____ y _____. An introduction to X-ray powder diffractometry. Technical Report. Ed. by N.V. Philips Gloeilampenfabrieken. Holland. Eindhoven. 1973. 40 p.
121. JORGENSEN. P. Infrared absorption of O-H bond in some micas and other phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals Proc. 13th Natl. Conf.* Pergamon Press. 263-273. 1966.

122. KANNO, I., ONIKURA, Y. y HIGASHI, T. Weathering and clay mineralogical characteristics of volcanic ashes and pumices in Japan. 9th Intern. Congress of Soil Science Trans. Adelaide, Australia. III:111-122. 1968.
123. KAWASAKI, H. y AOMINE, Sh. So called 14Å clay minerals in some Andosols. *Soil Sci. Plant Nutr. Jap.* 12:144-150. 1966.
124. KAY, D. (Editor) *Techniques for electron microscopy*, 2nd ed. Oxford, Blackwell, 1965. 560 p.
125. KELLEY, W.P., DORE, W.H. y BROWN, S.M. The nature of base-exchange materials of bentonites, soils and zeolites as revealed by chemical and X-ray analysis. *Soil Sci.* 31:25-45. 1931.
126. KITAGAWA, Y. The "unit particle" of allophane. *Mineralogist.* 56:465-475. 1971.
127. KITTRICK, J.A. Electron-microscope techniques. 632-652. In: *Methods of soil analysis. Part 1.* Edited by C.A. Black. Madison Wis. USA. Amer. Soc. Agr. Publ. 1965. 770 p.
128. ———. Electron-diffraction techniques for mineral identification. 653-670. In: *Methods of soil analysis. Part i.* Edited by C.A. Black. Madison Wis. USA. Amer. Soc. of Agr. Publ. 1965. 770 p.
129. KLEMS, J.G. Cylindrical powder cameras. *NORELCO Reporter.* VI(4-5):82-86. 1959.
130. KLUG, P.H. y ALEXANDER, E.L. *X-ray diffraction procedures for crystalline and amorphous materials.* Nueva York. John Wiley & Sons, Inc., 1954. 716 p.
131. KODAMA, H. y ROSS, G.J. Structural changes accompanying potassium exchange in a clay-size muscovite. *Intern. Clay Conf. Madrid.* II:159-174. 1972.
132. KONONOVA, N.N. *Soil Organic Matter (2th Edition)*, Nueva York. USA. Pergamon Press, 1966. 450 p.
133. LAHODNY-SARK, O., BOHOR, B.F., STANEK, J. y HULINSKY, V. Electron microprobe and scanning electron microprobe study of bauxites. *International Clay Conf. Madrid.* II:557-561. 1972.
134. LAUNER, P.J. Regularities in the infrared absorption spectra of silicate minerals *Am. Mineralogist*, 37:764-784. 1952.
135. Le CHATELIER, H. *Action du chaleur sur les argilles.* C.R. Acad. Sci., Parfs. 194:1443-1446. 1887.
136. LEDOUX, R.L. y WHITE, J.L. Infrared studies of the hydroxyl groups in intercalated kaolinite complexes. *Clays and Clay Minerals. Proc. 13th Natl. Conf. N. York.* Pergamon Press. 289-315. 1966.
137. LIEBHAFSKY, H.A., PFEIFFER, H.C., WINSLOW, F.H. y ZEMANY, D.D. *X-ray absorption and emission in analytical chemistry.* New York. John Wiley, 1960. 357 p.
138. LYON, R.J.P. y TUDDENHAM, W.M. Infrared determination of the kaolin group minerals. *Nature.* 185:835-836. 1960.
139. ———. Infrared analysis of soil minerals. VI:170-199. In: *Soil Clay Mineralogy (A Symposium)* Edited by C.I. Rich and G.W. Kunze. North Caroline Press Chapel Hill. 1964. 330 p.
140. MacEWAN, D.M.C. Identification of montmorillonite. *Lond. Nature*, 154, 577. 1944.

141. MacEWAN, D.M.C. Montmorillonite minerals. Capter IV:143-207. In: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals Londres Edited by G. Brown. Mineralogical Society (Clay Minerals Group), 1961. 544 p.
142. MacKENZIE, R.C., WALKER, G.F. y HART, R. Illite from Ballater. *Miner. Mag.* 28:704-713. 1949.
143. _____. Un aparato de análisis térmico diferencial. *An. Edafol. Fisiol. Veg.* 11:159-184. 1952.
144. _____. Nickel and ceramic specimen holders. *Lond. Nature*, 174:688-689. 1954.
145. _____. Methods for separation of soil clays in use at the Macaulay Institute for soil research. *Clay Min. Bull.* 3(15):4-6. 1956.
146. _____. The differential thermal investigation of clays. *Londres. Miner. Society (Clay Minerals Group)*. 1957. 456 p.
147. _____. The montmorillonite differential thermal curve. I— General variability in the dehydroxilation region: *Bull. Groupe franc. Argiles*, 9:7-15. 1957.
148. _____. The quantitative determination of minerals in clays. *Acta Univ. Carol. Geol., Suppl.* 1:11-21. 1961.
149. _____. y MITCHELL, B.D. Differential thermal analysis a review. *Analyst.* 87:420-434. 1962.
150. _____. SCIFAX Differential Thermal Analysis Data Index. *Londres. Cleaver-Hume Press*, 1962.
151. _____. The thermal investigation of soil clays. VII. In: *Soil Clay Mineralogy. Symposium.* Edited by: C.I. Rich and G.W. Kunze. *Univ. of North Carolina Press Chapel Hill*. 1964. 330 p.
152. _____. (ed). *Differential Thermal Analysis. Vol. 1 Fundamental Aspects.* *Londres, Academic Press*. 1970. 776 p.
153. MAREL VAN DER, H.W. Quantitative differential thermal analysis of clay and other minerals. *Am. Mineralogist* 41:222-244. 1956.
154. _____. y ZWIERS, J.H.L. O-H stretching bands of kaolin minerals. *Silicates inds.* 24:359-368. 1959.
155. _____. Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures. *Centr. Mineral. and Petrol.* 12:96-138. 1966.
156. MARTIN, R.T. Reference chlorite characterization for chlorite identification in soil clays. In: *Clays and Clay Minerals*, *Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council publ.* 395:117-145. 1955.
157. MERCK, E. *Reactivos Merck. Uvasol, disolventes para espectroscopía.* *Darmstadt, Alemania. E. Merck*, 1972. 193 p.
158. MITCHELL, B.D., FARMER, V.C. y McHARDY, W.J. Amorphous inorganic materials in soils. *Advances in Agronomy* 15:327-383. 1964.
159. MOSLEY, H.G.J. The high frequency spectra of the elements. *Phil. Mag.*, 26:1024. 1913.
160. MÜLLER, E.W. Weitere Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop. *Z. Physik*, 108:668-680. 1938.
161. MÜLLER, R. *Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz.* *Verlag Oldenbourg, München-Wien*. 1967. 178 p.

162. MUÑOZ, T.M. y ALEIXANDRE, F.V. The mica minerals. Chapter VI:165-190. In: The differential thermal investigation of clays. Edited by R.C. Mackenzie. London. Mineralogical Society (Clay Minerals Group), 1957. 456 p.
163. NAUMANN, A.W., SAFFORD, G.J. y MUMPTON, F.A. Low-frequency (OH)⁻ motions in layer silicate minerals. *Clays and Clay Minerals*. Proc. 14th. Natl. Conf. Nueva York, Pergamon Press. 367-383. 1966.
164. NOBLE, F.R., WINDLE, W. y GOLLEY, C.R.L. Identification of clay minerals by selected area electron diffraction. *Intern. Clay Conf. Madrid*. II:549-556. 1972.
165. NORELCO. Philips Electronic Instruments. X-ray analytical instrumentation. Mount Vernon, New York, USA. 1963. 59 p.
166. NORRISH, K. y TAYLOR, R.M. Quantitative analysis by X-ray diffraction. *Clay Min. Bull.* 5:98-109. 1962.
167. OOSTERBAAN, W.E. Analysis of the major chemical elements of clay-size fractions by means of ray-fluorescence spectrometry. *Fysisch Geografisch em Bodemkundig Laboratorium from Field to Laboratory: Publicate* 16:87-91. 1970.
168. PARFITT, R.L. Amorphous material in some Papua New Guinea Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36:683-686. 1972.
169. PARRISH, W. y ROBERTS, B.W. X-ray analysis papers. Holland. Centrex Publishing Company-Eindhoven. 1965. 313 p.
170. PINSKER, Z.G. Electron diffraction. Londres. (Translated by J.A. Spink and E. Feigl). Butterworth Scientific Publ., 1953. 345 p.
171. PROST, R. Remarques générales sur l'application de la spectroscopie infrarouge a l'étude des silicates. *Ann. agron.*, 20:547-564. 1969.
172. _____ y CHAUSSIDON, J. The IR spectrum of water adsorbed on hectorite. *Clay Min.*, 8:143-149. 1969.
173. RADOSLOVICH, E.W. y NORRISH, K. The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates. *Am. Mineralogist*, 47:599-616. 1962.
174. RINNE, F. Röntgenographische Untersuchungen an einigen feinzerteilten Mineralien Kunstprodukten und dichten Gesteinen. *Z. Krist.* 60:55-69. 1924.
175. RISTORI, G. y BRUNO, V. Determinazione di microelementi metallici del suolo mediante fluorescenza da raggi X. *Agrochimica*, XIII(4-5):367-378. 1969.
176. ROMO, L.A. The exchange of hydrogen by deuterium in hydroxyls of kaolinite. *J. of Physical Chem.* 60:987-989. 1956.
177. ROSE, H.J., ADLER, I. y FLANAGAN, F.J. X-ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals. *Appl. Spectry.*, 17(4):81-85. 1963.
178. _____, CITTITTA, F. y LARSON, R.R. Use of X-ray fluorescence in determination of selected major constituents in silicates. U.S., *Geol. Surv., Profess. Papers*, 525-B: 155-159. 1965.
179. ROSS, M. y CHRIST, C.L. Mineralogical applications of electron diffraction. *Am. Mineralogist* 43:1157-1178. 1958.
180. ROSS, S.C. y KERR, F.P. Halloysite and allophane. U.S. Geol. Surv. *Prof. Papers*. 185-G:135-148. 1934.

181. ROY, M.D. y ROY, R. Hydrogen-deuterium exchange in clays and problems in the assignment of infra-red frequencies in the hydroxyl region. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 11:72-85. 1957.
182. RUSSELL, J.D., McHARDY, W.J. y FRAZER, A.R. Imogolite: a unique alumino-silicate. *Clay. Minerals.* 8:87-99. 1969.
183. RUYSSSEN, R.R. y MOLTE, L. *Principes de Chimie Physique.* París, Masson et Cie. Editeurs. 1965. 569 p.
184. SANCHEZ, C.M., y GONZALEZ, G.S. Complejos interlaminares de caolinita y haloisita con líquidos polares. *Anales Edafol y Agrobiol.* 25:9-19. 1966.
185. SAVELLI, C. Röntgenfluoreszenzbestimmung von Si und Al mit innerem Standard. *N. Jb. Miner. Mh.* 4-5:124-131. 1967.
186. SCHEFFER, F. y ULRICH, B. *Humus und Humusdüngung.* Band I. Verlag. Ferdinand Enke, 1960. 266 p.
187. SCHNITZER, M. y Kodama, H. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound, and inorganic soil constituents. *Soil Science Soc. Am. Proc.* 31:632-636. 1969.
188. SERRATOSA, J.M. y BRADLEY, W.F. Determination of the orientation of OH bond axes in layer silicates by infrared absorption. *J. of Physical Chemistry* 62:1164-1167. 1958.
189. _____ y _____. Infra-Red Absorption of OH bonds in micas. *Nature*, 181:111-113. 1958.
190. _____. *Minerales de arcilla.* 113-125. In: *Curso de espectroscopía infrarroja*, de A. Hidalgo. Madrid. Centro de estudios de experimentación de Obras Públicas. Laboratorio del Transporte y Mecánica del Suelo. 1960.
191. _____, HIDALGO, A. y VIÑAS, J.M. Orientation of OH bonds in kaolinite. *Nature*, 195:486-487. 1962.
192. _____ y VIÑAS, J.M. Infra-red investigations of the OH bonds in chlorites. *Nature*, 202:999-1000. 1964.
193. _____. Infrared study of benzonitrile (C₆H₅-CN)-montmorillonite complexes. *Am. Mineralogist*, 53:1244-1251. 1968.
194. SERWATZKY, G. Über die Präparation von Tonen für die elektronenoptische Untersuchung. *Sprechsaal*, 21:559-565. 1962.
195. SIEFFERMANN, G. y MILLOT, G. Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroon: allophanes, halloysite, meta-halloysite, kaolinite and gibbsite Intern. Clay Conference. Tokyo, Japan. 1:417-430. Israel Universities Press, 1969.
196. _____. Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun. París. *Mémoires ORSTOM No. 66.* 1973. 183 p.
197. SIEGBAHN, M. *The spectroscopy of X-Rays.* Londres. Oxford University Press, 1925.
198. SHERMAN, J. The correlation between fluorescent X-ray intensity and chemical composition. *Am. Soc. Testing Materials. Spec. Tech. Publ.* 157:27-33. 1954.
199. SOUTY, N. y GUENNELON, R. Essai de dosage des éléments minéraux dans les végétaux. I. Soufre. Dosage chimique et dosage par fluorescence X. *An. Agr.* 18(8):653. 1967.

200. SOUZA SANTOS-de, P., SOUZA-SANTOS de, H., y BRINDLEY, G.W. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part I. *Am. Mineralogist*, 49:1543-1548. 1964. II. *Am. Mineralogist*, 50:619-628. 1965.
201. STUBICAN, V. y ROY, R. Proton retention in heated 1:1 clays; studies by infrared spectroscopy, weight loss and deuterium uptake. *American Petroleum Institute, Rept. 55, Annual Report: 1959-1960*. 1960.
202. _____ y _____. A new approach to assignment of infrared absorption bands in layer-lattice silicates. *Zeitsch. Krist.* 115:200-214. 1961.
203. _____ y _____. Infrared spectra of layer lattice silicates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44:625-627. 1961.
204. _____ y _____. Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *Am. Mineralogist*, 46:32-52. 1961.
205. _____. The interaction of ions in complexe crystals as shown by infrared spectroscopy. *Penn. State Univ., Mineral Ind.*, 33:1-7. 1963.
206. SUDO, T. Clay minerals formed by alteration of volcanic glass from Japan. *Compt. Rend. géol Int., Alger.* 18:123-135. 1952.
207. TABIKH, A.A. Quantitative analysis of soils and clay minerals by X-ray emission spectrography. 8th Intern. Cong. Soil Sci. Bucharest. III:5-17. 1964.
208. VANDEN HEUVEL, R.C. Elemental analysis by X-ray emission spectrography. 771-821. In: *Methods of soil analysis. Part 2*. Edited by C.A. Black. Madison, Wisc. USA. American Soc. of Agronomy, Inc., Publisher, 1965. 157 22 p.
209. VEDDER, W. y McDONALD, R.S. Vibrations of the OH ions in muscovite. *J. Chem. Phys.*, 38:1583-1590. 1963.
210. VENIALE, F. y VAN DER MAREL, H.W. A regular Talc-Saponite mixed-Layer mineral from Ferriere, Nure Valley (Piacenza Province, Italy). *Contr. Mineral. and Petrol.* 17:237-254. 1968.
211. VISCONTI, Y.S. y NICOT, B.N.F. Further comment on tubular kaolin crystals. *Ceramica (Brasil)*, 5:2-10. 1959.
212. VOGEL, W. Dispositivo adicional para espectrografía de rayos X. Philips al servicio de la ciencia y la industria. 1(4):23-25. 1954.
213. _____. Un nuevo difractómetro de rayos X. Philips al servicio de la ciencia y la industria. (4):18-22. 1954.
214. VON ARDENNE, M., ENDELL, K. y HOFMANN, U. Untersuchungen feinsten Fraktionen von Bentoniten und Tonböden mit dem Universalelektronenmikroskop. *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 21:209-227. 1940.
215. VON HAVESEY, G. Chemical analysis by X-rays and its applications. New York, McGraw Hill. 1932. 333 p.
216. WADA, K. A. Deuterium exchange of hydroxyl groups in allophane. *Soil Sci. Plant Nutr.* 12:8-13. 1966.
217. _____. Study of hydroxyl groups in kaolin minerals utilizing selective deuteration and infrared spectroscopy. *Clays Minerals*, 7:51-61. 1967.

218. WADA, K.A. Structural scheme of soil allophane. *Am. Mineralogist*, 52:690-708. 1967.
219. _____ y YOSHINAGA, N. The structure of "imogolite". *Am. Mineralogist* 54:50-71. 1968.
220. _____, _____, YOTSUMOTO, H. y IBE, K. High resolution electron micrographs imogolite. *Clay Minerals*, :487-489. 1970.
221. _____ y HARWARD, M.E. Amorphous clay constituent of soils. *Advances in Agronomy*, 26:211-260. N. York. Academic Press Inc. 1974.
222. WARSHAW, C.M. y ROY, R. Classification and a scheme for the identification of layer silicates. *Bull. Geol. Soc. Am.* 72:1455-1492. 1961.
223. WEDEPOHL, K.H. Die Röntgenfluoreszenzspektralanalyse von geochemischen Proben auf Elemente der Ordnungszahlen 25-40. *Z. anal. Chem.* 180:246. 1961.
224. WHITE, J.L. y JACKSON, M.L. Glycerol solvation of soil clays for X-ray diffraction analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*:150-154. 1946.
225. WHITTIG, L.D. X-ray diffraction technique for mineral identification and mineralogical composition. Part 1, 671-698. In: *Methods of Soil Analysis*. Edited by C.A. Black. Madison, Wisc. USA. Am. Soc. of Agronomy, 1965. 770 p.
226. WILLARD, H.H., MERRITT, L.L. Jr. y DEAN, J.A. Instrumental methods of analysis. Chapter 6. (3rd. ed.). New York. Van Nostrand Ed., 1960.
227. WILLIS, A.L., PENNINGTON, R.P., y JACKSON, M.L. Mineral standards for quantitative X-ray diffraction analysis of soil clays. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 12:400-406. 1947.
228. YOSHINAGA, N., y AOMINE, S. Allophane in some ando-soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 8:6-13. 1962.
229. _____. Identification of imogolite in the folmy gel materials in the Imaichi and Shichihonzakura pumice beds. *Soil Sci. Plant Nutr.* 14:238-246. 1968.
230. _____ y YAMAGUSHI, M. Occurrence of imogolite as gel film in the pumice and scoria beds of western and central Honshu and Hokkaido. *Soil Sci. Plant Nutr.* 16:215-223. 1970.
231. ZVYAGIN, B.B. Electron diffraction analysis of clay minerals structures. Nueva York, Plenum Press, 1967.
232. ZWORYKIN, V.K., MORTON, G.A., RAMBERG, E.G., HILLIER, J. y VANCE, A.W. *Electron optics and the electron microscope*. New York, Wiley, 1945. 766 p.

ÍNDICE DE MATERIAS

A

- Acidez y meteorización, 756
- Acidos fúlvicos, 17
- Acidos húmicos, 17
- Actinolita, 174
- Acumulación de óxidos, 738
- Adsorción de sílice, 627
- Afinidad electrónica, 41
- Agrupamiento atómico, 85-91
- AIPEA, 8
- Albita, 269
- Aleuritas, 146
- Alitización, 844
- Alofán, 9, 12, 14, 534, 869
 - adsorción de aniones, 581
 - adsorción de sílice, 627
 - ATD, 541
 - cálculo de CIC, 575
 - calor de inmersión, 591
 - cambio iónico, 588
 - capa electrónica, 564
 - características termo gramimétricas, 568, 570
 - CIC delta, 572
 - comportamiento frente a calentamiento, 541
 - composición química, 551
 - curva de ATD, 544
 - curva de deshidratación, 542
 - defectos de estructura, 558
 - definición, 538
 - deshidratación, 19
 - desprotonación, 566, 578
 - diagrama de espectro IR, 550
 - diagrama de longitud de onda, 555
 - difracción de electrones, 547
 - difracción de RX, 540
 - difractograma de Rx, 541
 - disolución selectiva, 545
 - distorsión, 553
 - distribución de Si y Al, 563
 - efecto de concentración de sal, 579
 - efecto de especies catiónicas, 579
 - efecto del pH, 573
 - efecto del pH sobre CIC y CIA, 575
 - efecto de secado, 578
 - efecto de temperatura sobre CIC, 575
 - en el suelo, 538
 - espectros IR, 548
 - esquema de mecanismos de retención de agua, 570
 - esquema de Okada, 559
 - estable, 871, 879
 - estados de ionización, 589
 - estructura, 556
 - estructura de cadena, 556
 - fenómenos de electrocinética, 525
 - fijación de aniones, 581
 - fórmulas estructurales, 569
 - interacción con componentes orgánicos', 630
 - interacción con materia orgánica, 630
 - intercambio de aniones, 581
 - intercambio de cationes, 563
 - isoterma de adsorción, 561
 - longitud de onda, 554
 - mecanismo de intercambio de iones, 565
 - microscopía electrónica, 544
 - modelo de Cloos y colaboradores, 567
 - modelo de estructura laminar, 557
 - modelo de estructura de Okada, 559
 - modelo micromorfológico, 562
 - morfología, 544, 1145
 - movilidad electroforética, 570
 - número de coordinación, 552
 - olación, 552
 - Preparación de muestra, 546
 - problemas analíticos, 552
 - problemas de definición, 536, 537
 - punto de carga O, 571
 - reemplazo de grupos OH, 582
 - relicto, 879
 - retención de agua, 571
 - retención de aniones, 571, 581
 - retención de cationes, 571
 - silicio, 879
 - síntesis, 878
 - superficie específica, 592
 - superficie específica con N₂, 592
 - valores de Al₂O₃, 551
 - valores de CIA en suelos 582
 - valores de densidad carga superficial, 574
 - valores de SiO₂, 551
- Alofán A, 538, 878
 - espectro IR, 548
 - modelo, 554
- Alofán AB, 878, 539
- Alofán B, 538, 878

- espectro IR, 549
- modelo, 554
- Alotropía, 113
- Alúmina amorfa, 88
- Aluminosilicatos, 8
- Aluminosilicatos cristalinos, 14
- Aluminosilicatos sintéticos, 539
- Amorfo definición, 533
- Análisis granulométrico, 25
- Análisis mineralógicos de suelo, procedimiento, 1028
- Análisis por termogravimetría diferencial (ATG), 966, 971
- Análisis térmico diferencial, (ATD), 966, 973
 - alta temperatura, 881
 - aparatos, 975
 - diagrama de condiciones de excelencia, 1004
 - diagrama de suelos chilenos, 983
 - diagrama de minerales estándar, 985
 - efectos de materia orgánica, 980
 - en pedología, 982
 - esquema del aparato, 978
 - evaluación de diagramas, 981
 - fundamento, 973
 - horno, 973
 - información, tarjetas perforadas, 981
 - limitaciones, 974
 - muestra, 979
 - región baja temperatura, 981
 - registro fotográfico, cámaras, 1004
 - sistema dinámico, 966
 - técnica, 974, 979
 - temperatura intermedia, 981
 - termo-elementos, 976
 - trituration de muestra, 980
 - unidades de control, 976
 - unidad de programación, 976
 - unidad de registro, 979
 - unidad de registro fotográfico, 979
 - unidad portamuestra, 976
 - velocidad de calentamiento, 980
- Análisis térmico integral, 966
- Análisis termografimétrico, sistema estático, 966, 967
- Analcima, difracción de RX, 283
 - estructura, 281, 282
- Anaxita, 362
- Andepts, 860
- Andesina, 270
- Andolización, 864
- Andosol húmico, 860
 - mólico, 859
 - ótrico, 860
 - vítrico, 860
- Andosoles, clasificación, 859
 - clasificación FAO, 859
 - clasificación USDA, 860
 - composición mineralógica, 876, 877
 - definición, 859
 - distribución, 861
 - meteorización, 862
 - minerales primarios, 872
 - minerales secundarios cristalinos, 883
 - minerales secundarios no-cristalinos, 874
- Anfíboles, grupo de, 173
 - meteorización, 796
 - propiedades, 173
- Anfibolita, 142
- Angulos atómicos, 46
- Anhidrita, 146, 297
- Anortita, 269
- Anortoclasa, 269
- Antofílitita, 174
- Antolita, 174
- Apatito, 298
- Aragonito, 296
- Arcilla
 - acumulación, 21
 - alofánicas, 18
 - análisis, 965
 - caracterización, 15, 24
 - definición, 20
 - dispersión, 18, 24
 - mecanismos de formación, 852
 - morfología de gránulos, 18
 - neoformación, 849
 - neoformación de coloides, 853
 - neoformación de iones, 853
 - neosíntesis en suelos, 851
 - origen residual, 853
 - procesos de alteración, 311
 - propiedades físicas, 20, 27
 - reacciones de neoformación, 852
 - sedimentarias detríticas, 312
 - sedimentarias diagenéticas, 312
 - sedimentarias neoformadas, 312
 - sedimentarias transformadas, 312
 - subdivisión, 311
 - tamaño, 313
 - textura, 18
 - velocidad de formación, 856
- Arcillas heredadas, 311, 845, 847
 - agradación, 848
 - definición, 845
 - degradación, 848
 - en horizontes, 845
 - en sedimentos, 847
 - en suelo, 847
 - sometidas a diagénesis, 847
 - transformación, 847, 848

Arcillificación, 738
 Atmósfilos, 126
 Atracción dipolar, 38, 63
 Atracción electrostática, 202
Attapulgita, 483
 morfología, 1158
 Atterberg, escala de, 25,26
 Augita, 167, 169

B

Basaltos, meteorización, 799
 Bauxita, 662
 composición, 663
 difracción de RX, 664
 Bayerita, 654
 en cenizas volcánicas, 898
 Beidelita, 10, 400
 ATD, 402
 constantes cristalográficas, 400
 difracción de RX, 401
 fórmula, 400
 Bentonita, 10, 416
 Bentonita cálcica, 7
 Berilo, 165, 166
 características, 165
 estructura, 166
 grupo de, 165
 Bio opal, 708, 710, 723
 morfología, 710
 formación, 723
 Biosfilos, 126
 Biotita, 226
 composición química, 227
 estructura, 227
 fórmula, 215
 ocurrencia, 228
 Boehmita, 654
 ATD, 656
 caracterización, 655
 celdas unitarias, 655
 curvas ATD, 666
 curvas de absorción IR, 661
 derivados piroclastitos, 416
 diagramas de RX, 657, 659
 en cenizas volcánicas, 898
 en suelos, 662
 espectros IR, 661, 658
 estructura, 656
 formación 898
 Born, ecuación de, 73
 Bragg, ley de, 998
 Bravais, red de, 92, 110, 112
 Broncita, 169
 Brucita, estructura, 184
 Bytownita, 269

C

Calcita, 296
 Calcófilos, 126
 Calizas, 144
 oolíticas, 147
 Caolín, 8
 características termogravimétricas, 967,
 969
 localización, 336
 Caolín deshidratado, estructura, 323
 Caolinita, 9, 10, 337, 887
 -6M 328
 -2M 328
 -Te 328
 -ψM 328
 -ψH 328
 P.M. 15
 T 15
 análisis de Rx, 342, 343
 ATD, 346
 características cristalográficas, 1022
 características morfológicas, 1139
 características röntgenográficas, 340-343
 características termogravimétricas, 906
 CIC, 340
 composición química, 337
 diagrama de ATD, 347
 diagrama de difracción, 1025
 diagrama de difracción de RX, 344
 dimensiones, 337
 distorsiones, 324
 D.T.A., 346
 espectro de absorción infrarrojo, diagrama,
 345
 espectros infrarrojos, 343
 espectro IR, orientado, 1107
 esquema de clasificación, 331
 estructura, 323
 identificación, 342
 interpretación de diagrama de difracción,
 1022
 formación de cenizas, 888
 fotografía de microscopio electrónico,
 1140
 meteorización, 839
 meteorización experimental, 841
 microscopía electrónica, 349
 modelo, 339
 nomenclatura, 332
 ocurrencia, 349
 propiedades, 338
 síntesis, 858
 síntesis a baja temperatura, 945
 uso, 7
 Caolinita desordenada, 349
 características físicas, 352

- diagrama de difracción de RX, 351, 353
 características röntgenográficas, 352
 ATD, 352
 intercambio de cationes, 352
 morfología tubular, esquema, 370
 Caolinización, 336, 844
 Capa definición, 180
 Capa elemental, 189
 Capa unitaria, 189
 Carácter iónico, 54
 Carácter iónico parcial, 54
 Carbonatación, 746
 Carbonatos, 295
 en suelos, 296
 propiedades, 295
 subdivisión, 295
 Carga mecanismo de formación, 335
 Celda múltiple, 95
 Celda unitaria, 92, 97, 96, 189
 definición, 100
 dimensiones, 98
 Cemento electrostático ó iónico, 201
 Cementos eliminación, 24
 Ceniza volcánica, 12
 ácidas, 139
 básicas, 139
 conclusiones de meteorización, 900
 definición, 139
 formación, diagrama, 902
 meteorización, 857, 862, 900
 neutras, 139
 secuencia de meteorización, 863, 865
 transformación, diagrama, 902
 Centro de simetría, 102
 Ciclo de silicatos, 155, 164
 Ciclo endógeno, 737
 Ciclo exógeno, 737, 123, 125
 Ciclo mayor, 123
 Ciclo sedimentario, 145
 Clasificación de suelo, 7ª aproximación, 21
 Clasificación geoquímica de los suelos, 126
 Clinoenstatita, 169
 Clinohipersterna, 169
 Clintonita, 230
 composición química, 232
 estructura, 230
 fórmula, 215
 ocurrencia, 232
 Clivaje y meteorización, 785
 Clorita, 10, 242, 445, 892
 alteración, 252
 análisis de RX, 246-249, 454
 análisis IR, 455
 ATD, 455
 aspectos químicos, 448
 caracterización, 454
 clasificación, 245
 composición química, 450
 en sedimentos, 456
 en suelos, 450
 espectros IR, 250, 251
 estructura, 244, 446
 formación, 455
 formación de cenizas, 892
 identificación, 245
 meteorización de cenizas volcánicas, 893
 morfología, 1153
 ocurrencia, 250
 subdivisión, 446
 transformaciones, 451
 valores röntgenográficos, 248
 yacimiento, 456
 Cloritas dioctaédricas, 446
 fórmula, 447
 Cloritas ditrioctaédricas, 446
 Cloritas trioctaédricas, 446
 Clorización, 451
 Coloides de suelo, 10
 Composición granulométrica, 24
 Condiciones para análisis térmico, 966
 Constantes atómicas, 75
 Constantes cristalográficas, 105
 Constantes dieléctricas, 59, 61
 Constantes de energía molal, 773
 Constantes iónicas, 75
 Constituyentes amorfos, clasificación, 535
 Contador proporcional, 1012, 1007
 Conversiones estructurales, 258
 Coordinación
 cúbica, 79
 equilátera, 77
 octaédrica, 78
 tetraédrica, 78
 Coordinación, teoría, 76
 Cornubianitas, 144
 Corrensita, 477
 reflexión basal, 477
 Corrugación de la superficie, 199
 Corteza terrestre, rocas, 128
 Coulomb, ley de, 44
 Crioclastia, 740
 efecto expansivo, 740
 presión hidráulica, 741
 presión de cristalización, 741
 Cristales descripción, 97
 Cristales estructura y propiedades, 39
 Cristales ideales, 114
 Cristales iónicos, 44
 Cristal mixto, 132
 Cristales moleculares, 68
 Cristales reales, 114
 Cristalización por enfriamiento, 132

Cristalografía, principios, 91
 Cristalquímica, principios, 82
 Cristobalita, 16
 inversión, 261
 difracción de RX, índices, 260
 propiedades térmicas, 261
 Cuarcita, 142
 Cuarzo, 14, 16, 253, 260
 composición química, 262
 descomposición, 808
 difracción de RX, 266
 en derivados piroclásticos, 426
 estructura, 253
 formas parecidas, 253
 meteorización, 805
 ocurrencia, 202
 propiedades térmicas, 261
 síntesis, 262
 Cuarzo α , estructura, 254
 Cuarzo β , estructura, 254
 Curvas de deshidratación, 967
 Curvas termogravimétricas, 967

CH

Chabazita, 284
 Chernozem, 926

D

Defecto de aplilamiento, 117
 Defecto de Frenkel, 115
 Defecto de línea, 116
 Defecto de plano, 117
 Defecto de punto, 116
 Defecto Schottky, 115
 Desajustes tetraédricos, causas, 221
 Desajustes octaédricos, causas, 221
 Desvitrificación, 288
 Detector de centelleo, 1007, 1011, 1012
 Detector Geiger-Müller, 1006, 1011, 1012
 Detector de RX, 1011
 Diagrama de difracción
 análisis cuantitativo, 1042
 aplicación, 1048
 determinación de intensidad, 1043
 determinación directa, 1046
 de polvo, interpretación, 1020
 estándar interno, 1045
 factores de estructura, 1037
 factores de orientación preferencial, 1041
 factores de temperatura, 1039
 factores experimentales, 1040
 factores geométricos, 1037
 instrumentación, 1040
 interpretación cuantitativa, 1037

 método de adición, 1045
 mezclas binarias, 1044
 Diagrama de difracción de electrones, 1129
 preparación de muestras, 1131
 rejillas, 1134
 réplica, 1136
 sombreo, 1133
 soporte de muestra, 1133
 Diagrama de difracción de RX
 codificación método Centro Internacional de Datos de Difracción (JCPDS), 1018, 1021
 evaluación, 1017
 identificación con tablas ASTM, 1018
 identificación sistema Hanawalt, 1018, 1019
 identificación sistema Fink, 1019
 Diagrama de Pauling, 55
 Diagénesis, 144
 Diáspora, 654
 caracterización, 655
 diagrama de RX, 658
 celda unitaria, 654
 estructura, 655
 ATD, 656
 curva de absorción IR, 661
 en suelos, 662
 Dickita, 352
 ATD, 355
 características, 354
 celda unitaria, 354
 curva de ATD, 356
 diagrama de difracción de RX, 355, 357
 Diferenciación
 granítica, 136
 magmática, 132, 135, 136
 por asimilación, 137
 por difusión térmica, 136
 por exceso hidrotermal, 136
 por segregación, 136
 Difracción de electrones, 1169
 aplicación, 1172
 instrumentación, 1172
 método de difracción, 1172
 principios, 1170
 Difracción de RX, 984, 1101
 análisis de arcilla, 1027
 caracterización, 1027
 montaje de muestras, 1029
 portamuestras, 1030
 protratamientos, 1026
 separación de arcillas, 1026
 solvatación de muestras, 1032
 tratamiento específico, 1031
 Difractómetros, 1011
 Difusión de Compton, 994, 996

- Dimensiones de modelos ideales, 193
 - Diocotáedricas
 - definición, 183
 - desórdenes, 194
 - estructura ideal, 194
 - Diópsido, 169
 - Dipolo-dipolo, 63
 - Dipolo-dipolo inducido, 64
 - Dipolos inducidos, 59
 - Dislocación, 115
 - Dislocación de arista, 116
 - Dislocación de tornillo, 117
 - Dispersión de arcillas, 24
 - Dispersión por ultra sonido, 19
 - Distancias interatómicas, 72
 - Distorsión de estructuras, 193
 - Distorsión del mineral, 198
 - Distorsión ditrigonal, 219
 - Distribución de iones, 71
 - Dolomía, 147
 - Dolomita, 147, 296
 - Durandeps, 861
 - Dystrandeps, 861
- E**
- Eclogitas, 144
 - Efecto de contenido de agua en caolinitas, 336
 - Efecto de contenido de F, 242
 - Efecto de orientación de OH, 242
 - Efecto de orientación en dipolos, 68
 - Efecto Soret, 136
 - Eje de simetría, 102
 - Eje de rotación-inversión, 104
 - Ejes cristalográficos, 99, 105
 - Electronegatividad, 41
 - escala de, 51, 53
 - Electrón-Voltio, 40
 - Elementos
 - atmósfilos, 126
 - biosfilos, 126
 - calcófilos, 126
 - de cristales, 105
 - de simetría, 101
 - litófilos, 126, 127
 - siderófilos, 126
 - Endelita, 363
 - Energía aditiva de diversos minerales, 774
 - Energía de distorsión, 54
 - Energía de ionización, 38
 - Energía de resonancia iónica, 52
 - Energía de unión de diversos minerales, 774
 - Energía de unión de minerales, 774
 - Enlace covalente, 46
 - Enlace covalente coordinado, 47
 - Enlace de hidrógeno, 38, 64
 - Enlace metálico, 48
 - Entalpía, 939
 - Enstatita, 169, 172
 - Entrecapa, definición, 180
 - Entropía, 939
 - Esmectitas, 9, 11, 384
 - análisis químico, 392
 - anomalías, 411
 - aspectos morfológicos, 411
 - aspectos químicos, 407
 - características termogravimétricas, 967
 - composición química, 384
 - condiciones de formación, 409
 - diagrama de difracción de RX, 406
 - estructura, 384
 - Escala americana, 26
 - Escala de Atterberg, 26
 - Espectro electromagnético, 987
 - Espectro de RX, cobre, 991
 - Espectrografía de RX, 1048
 - análisis de muestras infinitamente delgadas, 1074
 - análisis cuantitativo, 1066
 - cristal analizado, 1061
 - condiciones de medición, 1060
 - detectores, 1063
 - dispersión, 1061
 - efecto de matriz, 1068
 - estándar interno, 1075
 - estándar interno con elemento, 1076
 - excitación, 1051
 - goniómetro, 1064
 - instrumentación, 1056
 - intensidad, 1067
 - línea de emisión, 1054
 - método, 1055
 - método de disolución, 1073
 - método de fusión-dilución, 1071
 - método de medición directa, 1070
 - precisión estadística, 1065
 - principios, 1051
 - resultados de comparación, 1077
 - selección de altura de pulsos (SAP), 1064
 - substancias absorbentes, 1074
 - técnica experimental, 1069
 - técnica de solución-polvo, 1073
 - técnica de residuos secos, 1074
 - unidad, 1057
 - valor del cristal analizado, 1062
 - Espectrografía IR
 - alofán, 1117
 - análisis cualitativo, 1096
 - análisis cuantitativo, 1093
 - aplicación, 1079
 - arcilla de suelos, 1118

- asignación de bandas, 1101
 bandas de absorción, 1103
 consideraciones teóricas, 1080
 curva de calibración, 1096
 deuteración, 1090
 diferencial, 1092
 espectros orgánicos, 1097
 espectros inorgánicos, 1098
 esquema óptico, 1087
 filosilicatos curvas, 1104
 frecuencias características, 1082
 imogolita, 1117
 instrumentación, 1085
 intensidad, 1094
 intensidad de vibración, 1084
 interacción con moléculas, 1083
 intercalación, 1091
 método, 1084
 método de la pasta, 1089
 pastillas de haluro alcalino, 1088
 preparación, 1086
 preparación de muestras, 1088
 reflexión, 1092
 polarización, 1092
 suspensión líquida, 1090
 vibraciones de deformación OH⁻, 1112
 vibraciones degeneradas, 1115
 vibraciones de OH⁻, 1102
 vibraciones moleculares, 1080
 vibraciones reticulares, 1114
 vibraciones térmicas, 1080
- Esodumeno**, 169
Estado de valencia, 38
Estado vítreo, definición, 288
Estilolitas, 811
Estructura cristalina, 76, 93
Estructura cristalina, arquitectura, 986
Estructura cristalina en meteorización, 771
Estructura de minerales, 37
Estructura de silicatos, 37
Eutrandepts, 861
- F**
- Feldespatos**
 acción materia orgánica, 828
 caolinización, 826
 caolinización cinética, 828
 caolinización esquema de cinética, 829
 caolinización fórmula, 827
 clasificación, 267
 descomposición, 816
 diagrama de RX, 272, 273
 difracción de RX, 271
 dimensiones, 265
 emigración iónica, 815
 en derivados piroclastitos, 426
 en suelos, 270
 esquema ideal, 266
 estructura, 265
 hidrólisis, 818
 identificación, 271
 intercambio iónico, 819
 mecanismo de alteración, 818
 meteorización, 813
 meteorización, efecto de estructura, 820
 ocurrencia, 268
 origen, 269
 polimorfismo, 267
 propiedades cristalográficas, 268
 seritización, 824
 soluciones ácidas, 817
 transformación, 825
 tratamiento con agua, 818
- Feldespatos hidratado**, 539
Feldespatoides, 285, 830
 subdivisión, 285
Ferrihrita, 670, 671, 677
 ATD, 678
 celda unitaria, 677
 composición química, 678
 difracción de RX, 677
 formación, 687
 fotometría IR, 678
 microscopía electrónica, 679
- Fijación de cationes**, 763
Filitización del suelo, 843
Filitas, 144
 meteorización, 838
- Filosilicatos**, 157, 176
 clasificación AIPEA, 318, 321
 criterio cristalográfico, 189
 distribución, 923
 definición, 319
 elemento de estructura, 180
 espectro IR curva, 1104
 estabilidad, 202
 estructura, 179
 lavaje, 836
 meteorización, 835
 primarios, 203
 secuencia de meteorización, 837
 subdivisión, 318
 unión de capas, 200
Fire-clay, 322, 349
- Flogopita**, 228
 composición química, 229
 estructura, 228
 fórmula, 215
 ocurrencia, 229
- Fluorescencia de RX**, 12
Formación de arcilla, 738
Formas cristalográficas, 110
Formas y estructura de minerales de arcilla,

génesis, 193
 Formas y meteorización, 785
 Fosfatos, 298
 retención, 586
 Fuerzas atractivas
 tipos, 200
 fórmula, 201
 Fuerzas de
 dispersión, 69
 distorsión, 193
 unión de capas, 200
 Van der Waals, 38, 67, 200

G

Gel de sílice, morfología, 1158
Gel de hierro amorfo, 426
 'Geles' mixtos, 535
 'Geles' puros, 535
 Generador de RX, 1009, 1010
 Gibbsita, 16, 644, 895
 ATD, 649
 caracterización, 647
 celda unitaria, 645
 curva de ATD, 651
 derivados piroclásticos, 426
 diagrama de ATD, 676
 diagrama de difracción de RX, 648
 diagrama de espectro de absorción, 656
 difracción de RX, 647
 disolución selectiva, 652
 en suelos, 653
 en suelos volcánicos, 895
 espectros IR, 649
 estructura, 183, 644
 formación de cenizas, 897
 formación de feldespatos, 896
 localización, 653
 meteorización de cenizas volcánicas, 897
 morfología, 1158
 representación de estructura, 646
 Glaucofana, 174
 Glauconita, 234
 ATD, 233
 composición química, 235
 estructura, 234
 formación, 236
 meteorización, 840
 ocurrencia, 236
 Gneis, 142
 Goethita, 16, 655, 672, 898
 análisis químico, 673
 ATD, 673
 curva de espectros IR, 675
 diagrama de ATD, 676
 diagrama de difracción de RX, 674

diagrama de RX, 674
 difracción de RX, 672
 en cenizas volcánicas, 898
 en derivados piroclásticos, 426
 espectros IR, 675
 estructura, 672
 formación, 686, 899
 fotometría IR, 673
 microscopía electrónica, 672
 síntesis, 956
 Grabo, composición, 130
 Granate, grupo de, 159
 estructura, 161
 Granito, composición, 130
 Grumosoles, 932
 Grutita, 704

H

Halita, 148
 Haloisita, 10, 328, 884
 absorción IR, 375
 ATD, 377
 características, 373
 características termogravimétricas, 967, 969
 CIC, 374
 diagrama de RX, 375, 376
 difracción de RX, 374
 en suelos derivados de piroclásticos, 426
 esferoidal, 372
 formación, 885
 fórmula, 373
 grupo de, 362
 meteorización, 839
 meteorización por lavaje, 866
 morfología, 364
 morfología tubular, 1144, 370
 origen, 884
 relación con caolinita, 368
 Haloisita deshidratada, 14, 363
 Haloisita hidratada, 14, 328, 363
 esquema, 365
 Häuy, ley de 107
 Hectorita, 402
 ATD, 406
 CIC, 404
 diagrama de difracción de RX, 405
 fórmula, 402
 propiedades cristalográficas, 404
 Hematita, 679
 análisis químico, 680
 ATD, 680
 celda unitaria, 679
 diagrama de RX, 682
 difracción de RX, 679

- en suelos derivados de piroclastos, 426
 - espectros IR, 683
 - estructura, 679
 - formación, 688
 - fotometría IR, 680
 - microscopía electrónica, 680
 - propiedades, 680
 - síntesis, 956
 - Heulandita, 279
 - Hidratación, 746
 - Hidrobiotita, 233
 - Hidrólisis, 747
 - Hidrómicas, 416
 - Hidromuscovita, 233
 - Hidroparagonita, 233
 - Hidrotermal, etapa, 135
 - Hidróxido de hierro amorfo, síntesis, 957
 - Hidróxidos de hierro y aluminio, síntesis, 954
 - Hidroxiolos, liberación, 585
 - Hiperstena, 161, 172
 - Hisingerita, 594, 881
 - ATD, 594
 - composición química, 594
 - difracción de RX, 594
 - esquema, 595
 - formación de cenizas volcánicas, 881
 - fotometría IR, 594
 - Histeresis, 258
 - Hoja de átomos, 180
 - Hoja dioctaédrica, ideal, 194
 - Hojas tetraédricas
 - dimensión, 196
 - definición, 185
 - Hojas octaédricas
 - definición, 180
 - dimensiones, 196
 - 'Hornblenda', 175
 - Hydrandeps, 981
- I
- Identificación de minerales por RX, 1017
 - Illita, 10, 412, 894
 - alteraciones, 420
 - análisis químicos, 419
 - aspectos químicos, 418
 - ATD, 429
 - características, 427, 428
 - características cristalográficas, 428
 - carga, 416
 - condiciones de formación, 420
 - curva ATD, 432
 - datos de difracción, 432
 - derivados de cenizas volcánicas, 894
 - desórdenes, 415
 - diagrama de absorción IR, 431
 - diagrama de difracción RX, 430
 - diferencias respecto a micas y montmorillonitas, 414
 - difracción de RX, 428
 - en suelos derivados de piroclastos, 426
 - espectros IR, 429
 - esquema de alteración, 420
 - esquema de estructura, 414
 - esquema de formación, 428
 - estructura, 412
 - fórmula, 418
 - glauconita relación, 417
 - meteorización, 839
 - morfología, 1153, 418
 - ocurrencia, 420
 - posición dentro de los filosilicatos, 424
 - presencia en suelos, 423
 - sedimentos, 422
 - secuencia de transformación, 420, 424
 - Imogolita, 9, 14, 596, 882
 - adsorción de sílice, 627
 - ATD, 612
 - características termogravimétricas, 968, 970
 - CIC, 597, 618
 - comportamiento al calentamiento, 612
 - composición química, 597
 - coordenadas cilíndricas, 617
 - corte seccional, 623
 - curva de ATD, 612
 - curva de deshidratación, 613
 - curva de espectros IR, 607, 1119
 - deshidratada, espectros IR, 608
 - diagrama de absorción IR, 609
 - diagrama de difracción de RX, 599
 - diagrama de difracción de RX con cambio de temperatura, 600
 - difracción de electrones, 602
 - difracción de RX, 598
 - distribución geográfica, 596
 - efecto de pH sobre CIC, 619
 - efecto de temperatura sobre CIC, 619
 - efecto de temperatura sobre la superficie específica, 621
 - efecto de temperatura sobre RX, 598
 - efecto de tipo de secado, 622
 - efectos sobre CIC, 620
 - efecto sobre temperatura sobre OH, 610
 - espacios interatómicos, 618
 - espectro IR de formas deuteradas, 611
 - espectrofotometría IR, 606
 - estructura, 614
 - fenómenos electrocinéticos, 625
 - fórmula, 597, 614
 - génesis, 632
 - índices hkl, 615

importancia, 596
 intercambio de iones, 618
 intervención con materia orgánica, 630
 localización, 883
 microscopía electrónica, 602
 morfología fibrosa, 1143
 movilidad electroforética, 627
 punto de carga cero, 618
 reflexiones, 605
 relación con gibbsita, 616
 superficie específica, 621
 Imperfecciones cristalinas, 114
 Imperfecciones de la red, 116-120
 Imperfecciones electrónicas, 114
 Inclusiones y meteorización, 785
 Índice de Miller, 107, 108
 Inosilicatos, 155, 166
 difracción de RX, 170, 171
 Intergradientes, 2:1-2:2, 412
 Intergradientes, 1:1-2:1, 474
 Interstratificados regulares, 476
 Intersalinación, 246
 Inversión estructural, 258
 Ion dipolo, 63
 Ion dipolo inducido, 64
 Iones, tamaño, 71
 Isomorfismo, 110

J

Jadeita, 169

K

Kandítico, 10, 11

L

Labradorita, 269
 Lapilli, 137
 Laterita, 927
 Latosol, 927
 Lava, 128, 129
 Lavas basálticas, 801
 meteorización, 801
 transformación, 801
 Lave, método de, 1000
 Ledikitas, 417
 Lepidocrocita, 16, 673
 ATD, 677
 difracción de RX, 673
 estructura, 656
 formación, 688
 fotometría IR, 677
 microscopía electrónica, 677
 síntesis, 956

Lepidolita, 215
 Lépidomelanos, 227
 Leptinita, 149
 léucita, 286
 celda unitaria, 286
 Limo, 23, 27
 Limonita, 670
 Lisle, ley de, 105
 Litificación, 145
 Litófilos, 126
 Litosoles, 929
 Loewenstein, regla de, 119, 203

M

Maghemita
 ATD, 686
 difracción de RX, 686
 estructura, 684
 formación, 689
 fotometría IR, 684
 síntesis, 957
 Magmas
 cristalización, 132
 origen, 137
 Magnesita, 296
 Magnetita, 681
 ATD, 684
 celda unitaria, 684
 diagrama de difracción de RX, 685
 estructura, 681
 formación, 957
 fotometría IR, 684
 síntesis, 957
 Manganita, 704
 Margarita, 229, 215
 composición química, 320
 estructura, 229
 fórmula, 215
 ocurrencia, 230
 Margas, 147
 Mármoles, 144
 Materia, ciclo menor, 125
 Materia orgánica, eliminación, 17
 Material parental, 769
 Mecanismos de intercambio de K^+ , 238
 Mesomería, 49
 Metahaloisita, 10, 328, 884, 14
 curva de ATD, 378
 diagrama de difracción de RX, 377
 morfología tubular, 1144
 origen, 884
 termograma diferencial, 968
 Metamorfismo de contacto, 141
 Metamorfismo por dislocación, 142
 Metamorfismo regional, 142

- Metasomatosis, 145
- Meteorización, 739
 - agentes, 746
 - bálcuulo de energía de formación, 773
 - 'carbonatación, 746
 - cenizas volcánicas, 858
 - conclusiones de cenizas volcánicas, 900
 - cuadro de secuencia 780-781
 - dispositivo experimental, 766
 - efecto de acidez, 756
 - efecto de carga negativa, 240, 241
 - efecto de estabilidad, 772
 - efecto de materia orgánica, 755
 - efecto de relieve, 790
 - efecto de tamaño, 240
 - efecto pH, 751
 - en bosque, 787
 - en estepa, 787
 - en forestal, 787
 - en subtropicos, 787
 - en trópicos, 787
 - en tundra, 787
 - equilibrio, 743
 - factores, 742
 - factores de intensidad, 785
 - factores de reacción, 745
 - fase lavada, 765
 - fase residual, 765
 - filosilicatos, 836
 - grados, 239
 - hidratación, 746
 - hidrólisis, 747
 - influencia de estructura, 771
 - influencia de forma, 784
 - in vitro*, 764
 - minerales primarios, 782
 - movilidad de cationes, 763
 - oxidación reducción, 752
 - pH de abrasión, 759
 - polarización iónica, 774
 - potencial iónico, 767
 - quelatación, 753
 - reacción de hidrólisis, 748
 - rocas cristalinas ácidas, 831
 - rocas ígneas alcalinas, 832
 - rocas gnéissicas, 833
 - secuencia, 237, 778
 - solución, 746
- Meteorización física, 739
- Meteorización química
 - agentes, 746
 - causas, 742
 - clima, 786, 788
 - factor tiempo, 793
 - factores, 769
 - factores ambientales, 785
 - factores bióticos, 791
 - factores extrínsecos, 785
 - factores intrínsecos, 769
 - influencia del potencial iónico, 767
 - minerales, 795
 - papel del lavaje, 763
 - rocas, 795
 - topografía, 790
- Método del cristal giratorio, 1000
- Método de Laue, 1000
- Método de polvo cristalino, 1000
 - difractografía de RX, 1006
 - instrumentos, 1007
 - registro fotográfico, 1003
- Micacita, 142
- Mica-like*, 416
- Micas, 10, 414
 - alteración, 237
 - clasificación, 214, 222
 - clivaje, 222
 - composición química, 222
 - distorsión, 219
 - estructura, 222
 - estructura ideal, 213, 214
 - intercambio de potasio, 238
 - meteorización, 797
 - meteorización de andosoles, 895
 - morfología, 1155
 - nomenclatura, 223
 - ocurrencia, 223
 - politipismo, 216
 - propiedades, 225
- Micas frágiles, 229
- Micas hidratadas, 232, 968
 - características termogravimétricas, 968
- Microscopía electrónica
 - aberración de difracción, 1125
 - principios, 1124
- Microscopía electrónica de rastreo
 - esquema, 1164
 - figura, 1166
 - muestra, 1162
 - tipos de señales, 1163
 - ventajas, 1165
- Microscopía electrónica de transmisión
 - cámara de muestras, 1128
 - cámara de proyección, 1128
 - esquema, 1127
 - lentes, 1128
 - sistema de vacío, 1129
 - sistema electrónico, 1129
 - tubo, 1128
- Migmatita, 142
- Minerales caoliníticos
 - clasificación, 327
 - diagrama, 323

- esquema de clasificación, 331
- esquema de nomenclatura, 332
- estructura, 322
- formación, 336
- localización, 336
- parámetros celda unitaria, 330
- propiedades cristalográficas, 325
- yacimientos, 336
- Mineral de arcilla**
 - análisis térmico, 965
 - clasificación, 314
 - clasificación de AIPEA, 321, 328
 - clasificación de Cailleré y Henin, 315
 - clasificación francesa, 315
 - clasificación de Grim, 318-320
 - clasificación de Mackenzie, 315-317
 - composición química, 14
 - definición, 9
 - en grupos de suelos, 925
 - mecanismos de formación, 852
 - nomenclatura, 314
 - parámetros para clasificación, 314
 - síntesis, 939
 - síntesis a alta temperatura, 949
 - síntesis a baja temperatura, 940
 - subdivisión, 312
- Minerales de suelos**
 - criterios adicionales, 1036
 - criterios de identificación, 1033
 - filosilicatos, 1034
 - minerales interestratificados, 1034
- Minerales dioctaédricos, 204**
- Minerales esmectíticos, 405**
- Minerales fibrosos, 483**
 - clasificación, 511
- Minerales heredados, distribución, 923**
- Minerales interestratificados**
 - al azar, 479
 - caracterización, 459
 - clasificación, 478, 480
 - clasificación de Frank-Kamensky, 478, 480
 - clasificación de Vivaldi y MacEwan, 478
 - consideraciones teóricas, 464
 - criterios de evaluación, 459
 - definición, 458
 - desordenados, 463
 - difractograma de Coigue, 473
 - diversos tipos, 460
 - esmectita-vermiculita y clorita, 470
 - esquema caolinita-montmorilonita, 475
 - factor de estructura, 465
 - formación, 480
 - fórmula de Kakinoki y Komura, 467
 - identificación, 459
 - intergradientes 1:1-2:1 474
 - intergradientes, 2:1-2:2 471
 - irregulares, 461
 - método de cálculo, 465
 - método de MacEwan, 466
 - método de Sato, 467, 469
 - mica-vermiculita, 468
 - nomenclatura, 478
 - origen, 482
 - presencia en suelos, 468
 - regulares, 459, 479
 - secuencia de referencia, 480
 - talco-saponita, fórmula, 474
 - zona de, 479
- Minerales intermediarios, 482**
- Minerales kandíticos**
 - aspectos químicos, 333
 - CIC, 333
- Minerales micáceos**
 - estructura, 212
- Minerales no-cristalinos, 533**
 - clasificación, 535
- Minerales primarios, 151**
- Minerales secundarios, 16**
 - definición, 151
- Minerales trifórmicos, 203**
- Minerales trioctaédricos, 1:1 379**
- Mineralogía de arcillas**
 - definición, 9
 - distribución, 923
 - clasificación, 21
- Momento dipolar, 57, 63**
- Monoclínicos, piroxenas, 167**
- Montmorilonita, 10, 11, 328, 884, 14**
 - absorción de agua, 391
 - anomalías, 411
 - ATD, 396
 - carga, 388
 - CIC, 386
 - composición química, 388
 - constantes cristalográficas, 393, 394
 - curva de espectros IR, 396
 - densidad, 393
 - diagrama de difracción de RX, 395, 397
 - difracción de RX, 394
 - en derivados piroclastitos, 426
 - espectros IR, 394
 - esquema de estructura, 385
 - estructura 385-387
 - expansión, 390
 - formación, 399
 - formación de cenizas, 889, 890
 - fórmula, 389
 - meteorización, 840
 - meteorización de cenizas volcánicas, 889
 - modelos, 385-388
 - morfología, 1153

superficie específica, 398
 propiedades, 393
 yacimientos, 399, 409

Muscovita
 composición química, 225
 diagrama de estructura, 413
 estructura, 225
 fórmula, 215
 ocurrencia, 226

N

Nacrita, 355
 ATD, 361
 curva de ATD, 361
 diagrama de difracción de RX, 359, 360
 estructura, 355

Natrolita, 279, 284
Nefelina, 285

Neoformación de arcillas, 849

Nesosilicatos, 155, 157

Nitrato, 587, 588
 adsorción, 587
 efecto de pH en la adsorción, 588

No-cristalino
 clasificación, 536
 composición química, 534
 definición, 533
 naturaleza de la superficie, 534
 valor de la carga en la superficie, 534

Nontronita, 10, 407
 ATD, 403
 constantes cristalográficas, 402
 diagrama de difracción de RX, 403
 fórmula, 401
 yacimientos 409

Nordstrandita, 654

Nsutita, 703

Número de coordinación, 76

O

Obsidiana, 140

Octaédricas
 constitución, 180
 desórdenes, 195
 dimensiones, 196

Octaedro de aluminio, 181

Olación, 578

Oligoclasea, 269

Olivino
 estructura, 160
 grupo de, 158
 meteorización, 795
 serie, 132

Opal

análisis térmico, 717
 biogénico, 708
 biogénico, morfología, 712
 composición química, 710
 contenido en suelos, 722
 cuantificación, 718
 definición, 708
 difracción de RX, 713
 efecto de calentamiento, 714
 en material geológico, 719
 en naturaleza, 719
 en suelos, 720
 estructura, 709
 formación, 723
 fotometría IR, 715
 inorgánico, 708
 inorgánico, morfología, 711
 microscopía electrónica, 714
 morfología, 710
 secuencia de transformación, 719

Opalo noble
 curvas ATD, 717
 espectros IR, 716

Operaciones de simetría, 101

Orbital molecular del agua, 62

Orden de reflexión, 999

Ortomagmática, 135

Oxidación reducción, 752

Oxidos de aluminio, 14, 644
 nomenclatura, 645

Oxidos de aluminio amorfo
 ATD, 667
 caracterización, 667
 difracción de RX, 667
 fotometría IR, 667
 microscopía electrónica, 668

Oxidos de hierro, 14
 absorción de aniones, 695
 capacidad 'tampón', 694
 CIC, 695
 efecto pH, 694, 697
 eliminación, 15
 en suelos, 669
 formación, 686, 691
 formas, 669, 671
 hematítico morfología, 1158
 hidratado evolución, 882
 propiedades físicas y químicas, 694
 punto iso-eléctrico, 695
 relación, 955

Oxidos de hierro amorfo
 ATD, 699
 caracterización, 699
 espectros IR, 700
 formación, 700
 localización, 881

secuencia de alteración, 698
 transformación, 694
Oxidos de manganeso
 contenido en arcilla, 707
 fijación de oligoelementos, 705
 solubilidad, 704
Oxidos de silicio no-cristalino, 707
Oxidos de titanio
 composición química, 701
 hidratado, evolución, 882
Oxidos en suelo, importancia, 643
Oxidos, formación, 643
Oxidos hidratados, 644
Oxidos libres, 643
Oxígeno, tamaño, 74

P

Palagonita, 141
Paligorskita
 aspectos químicos, 486
 ATD, 489
 características cristalográficas, 486
 caracterización, 487
 composición química, 487
 curva de ATD, 490
 diagrama de difracción de RX, 488
 espectros de absorción IR, 492
 estructura, 484
 esquema, 485
 fórmula, 486
 fórmula ideal, 485
 fotometría IR, 491
 morfología, 488
 pérdidas de agua, 491
 presencia en sedimentos, 506
 presencia en suelos, 509
 propiedades físicas, 487
 síntesis, 510
 superficie, 501
Paragonita, 215
Parámetros cristalográficos, 105
Parámetros hidricos, 945
Pares termoeléctricos, 974, 976
Pauling principio, 85
Pauling, reglas, 82
Pechstein, 141
Pedernal, 262
Pedocosmoquímica, 13
Pedogeoquímica, 13
Pegmatita, 268
Pegmatítico-neumatolítica, 135
Pelitas, 146
Pemtita, 269
Peritética, 133
Peroxidación, 17

pH de abrasión, 760
Phillipsita, 284, 279
Pigeonita, 169
Piroclastita, 137
Pirofilita
 características, 206-208
 cargas, 205
 dimensión, 206
 estructura, 206
 ocurrencia, 209
 propiedades röntgenográficas, 207
 propiedades térmicas, 209
 valores de difracción de RX, 207
Pirolusita, 703
Piroxenas
 estructura, 168
 grupo de, 167, 169
 monoclinicos, 167, 169
 rómbicos, 167, 172
 meteorización, 796
Pizarras, 144
Plagioclasas, 132
Planos del átomo, definición, 179
Plano de simetría, 104
Planos principales, 104
Planos secundarios, 104
Plateau, 462
Podosoles, 17, 926
Polarización inducida, 59
Polaridad iónica, 81
Polarización molecular, 57
Polarización total, 61
Polimorfismo, 113, 258
Politipismo, 113, 216
Pórfidos, 128
Potencial de ionización, 38, 40
Potencial iónico, 74
Potencial iónico, clasificación, 768
Proceso de formación de óxidos de hierro, 691
Protoalofán, 878, 539
Psamitas, 146
Psefitas, 146
Punto de carga cero, 695

Q

Quelatación, 753
Queluviación, 845

R

Radiación
 continua, 990
 características de elementos, 990
 coherente, 993

- incoherente, 993
 - Radiación K_{α} - cobre, 1024
 - Radioisótopos, 72
 - Rankeus, 930
 - Rayos X
 - absorción, 994
 - cálculo de longitud de onda, 988
 - coeficiente de absorción, 994
 - coeficiente de absorción de masa, 994
 - coeficiente de absorción, variancia con elementos, 995
 - difusión, 996
 - difusión incoherente o efecto de Compton, 996
 - difusión total, 996
 - discontinuidad de absorción, 995
 - interacción con materia, 993
 - filtros para radiación monocromática, 1014, 1015
 - línea K 992, 993
 - longitud de onda, 986
 - método de difracción, 999
 - monocromadores, 1017
 - producción, 988, 989
 - producción monocromática, 1014
 - propiedades, 986
 - registro de información, 1014
 - selección de longitud de onda, 1024
 - uso de selector de altura de pulsos (SAP), 1015
 - Reacciones endotérmicas, 973
 - Reacciones exotérmicas, 973
 - Reacciones termodiferenciales, 982
 - Rectorita
 - ATD, 476
 - CIC, 476
 - difracción de RX, 476
 - espaciados basales, 477
 - Red, definición, 180
 - Red cristalina, 71, 85, 92
 - representación, 95
 - Red de Bravais, 92, 110, 112
 - Regosoles, 929
 - Rendzinas, 932
 - Repulsión entre moléculas, 69
 - Resonancia, 49
 - Ribeckita, 174
 - Rocas alcalinas, meteorización tropical, 834
 - Rocas clásticas o detríticas, 146
 - Rocas cristalinas ácidas, meteorización, 831
 - Rocas de origen químico, 147
 - Rocas efusivas, 134
 - Rocas hipabisales, 128
 - Rocas ígneas
 - alcalinas, meteorización, 831
 - clasificación, 129
 - componentes, 127
 - composición mineralógica, 131
 - definición, 128
 - ocurrencia, 223
 - Rocas fosfáticas, 148
 - Rocas metamórficas, 141
 - características, 142
 - de contacto, 143
 - ocurrencia, 224
 - regionales, 143
 - Rocas orgánicas, 147
 - Rocas piroclásticas, 137
 - Rocas plutónicas
 - composición química, 130
 - definición, 128
 - Rocas sedimentarias, 144
 - clasificación, 150
 - ocurrencia, 224
 - Rocas volcánicas, 128
 - Rotación de micas, 216, 217
 - Rotación de tetraedros, 197, 221
- S**
- Sales potásico-magnésicas, 148
 - Sapolita andesítica, alteración, 800
 - Saponita
 - ATD, 404
 - constantes de red, 402
 - fórmula, 404
 - Sauconita
 - ATD, 407
 - fórmula, 407
 - Secuencia de Jackson, 779-781
 - Secuencia de meteorización, cenizas volcánicas, 794
 - Sedimentos bituminosos o caustobiolitas, 147
 - Sedimentos calcáreos orgánicos, 147
 - Sedimentos ferruginosos, 148
 - Sedimentos silíceos, 147
 - Selenita, adsorción por goethita, 697
 - Sepiolita
 - ATD, 498
 - aspectos químicos, 495
 - características, 497
 - celda unitaria, 495
 - CIC, 502
 - composición química, 496
 - condiciones de formación, 503
 - curva de ATD, 498
 - diagrama de difracción, 497
 - difracción de RX, 497
 - en sedimentos, 505
 - en suelos, 507
 - espectros IR, 502
 - esquema de estructura, 493

- estructura, 493
 - formación, 505
 - fórmula, 495
 - fotometría IR, 500
 - microscopía electrónica, 500
 - morfología, 1158
 - pérdida de agua, 498
 - presencia en sedimentos, 505
 - presencia en suelos, 507
 - propiedades físicas, 497
 - síntesis, 510
 - superficie, 501, 504
 - yacimientos, 503
 - Septeclorita, 383
 - Serie alofánica, 537
 - Serie de cristalización, 133, 138
 - Serie de Goldich, 772
 - Serie dioctaédrica, 222
 - Serie trioctaédrica, 223
 - Serpentinas
 - características químicas, 383
 - características cristalográficas, 383
 - diagrama de difracción de RX, 382
 - estructura, 380
 - fórmula, 379
 - génesis, 381
 - Sialitización, 845
 - Siberita, 215
 - Siderita, 291
 - Siderofilitas, 227
 - Siderófilos, 126
 - Sienita, 130
 - Silicatos
 - clasificación, 154, 156
 - cristalinos, 152
 - meteorización, 744
 - no-cristalinos, 287
 - secuencia de energía, 775
 - Sílice
 - amorfa, identificación, 880
 - amorfa, solubilidad, 809
 - cristalina, formación, 899
 - efecto de temperatura, 256
 - en suelos, 298
 - meteorización, 804
 - propiedades cristalográficas, 256
 - simetría, 257
 - solubilidad, 762
 - solubilidad con cambios de temperatura, 807
 - solubilidad en agua, 806
 - Sílice opalina
 - caracterización, 713
 - composición química, 710
 - estructura, 709
 - morfología, 710
 - Simetría cristalina, 101
 - Síntesis
 - de hidróxido de hierro y aluminio, 954
 - efecto de presión alta, 949
 - efecto de presión baja, 941
 - efecto de temperatura alta, 949
 - efecto de temperatura baja, 940
 - función de pH, 943
 - Sistemas cristalinos, 110, 111
 - Sodalita, 287
 - Sólido amorfo, definición, 287
 - Soluciones sólidas, 113
 - Soluviciación, 845
 - Sorosilicatos, 155, 163
 - Suelo
 - alomórficos, 930
 - aluviales, 930
 - calcimórficos, 932
 - castaños, 926
 - cenizas volcánicas, 871
 - componentes inorgánicos, 149
 - composición, 124
 - definición, 22, 123
 - desérticos, 924
 - fase inorgánica, 23
 - fase sólida, 22
 - halomórficos, 932
 - hidromórficos, 933
 - intrazonales, 930
 - minerales constitutivos, 148
 - pardos forestales, 932
 - pradera, 926
 - separación granulométrica, 23
 - tundra, 924
 - Suelos hawaianos, tipos de arcilla, 803
 - Sulfatos
 - en suelos, 298
 - propiedades cristalográficas, 297
 - Superficie y meteorización, 784
 - Sustancias orgánicas, 17
 - Sustitución diadócica, 118, 120
 - Sustitución isomórfica, 118, 334
 - Stilpnosiderita, 670
 - Stokes, ley de, 23
- T
- Talco
 - balance de cargas, 205
 - dimensión, 209
 - estructura, 204
 - ocurrencia, 211
 - propiedades röntgenográficas, 211
 - propiedades térmicas, 211
 - Taquilita, 141
 - Tectosilicatos
 - alteración, 800
 - definición, 252

estructura, 253
 propiedades cristalográficas, 256
 Teoría de bandas, 49
 Teoría de coordinación, 76
 Teoría del azar sobre vidrios, 291
 Teoría de los cristalitas, 292
 Teoría de Valenkor y Porai-Koshits, 292
 Termoclastia
 descamación, 740
 disgregación, 740
 fracturas, 740
 Termo par sinónimo termoelectrica
 Tetraédrica, hoja, 197
 Tetraédrica, hoja, 185, 153

Textura de arcilla, 18
 Tobas, 137
 Tosudita, 476
 reflexión basal, 476
 Transformaciones reconstructivas, 690
 Transformaciones topotáxicas, 690
 Trifórmicas, 203
 Trioctaédricas
 definición, 183
 desórdenes, 195
 Tubo de RX, 1009
 Tubo de RX de cátodo frío, 1010
 Turgita, 670
 Turmalina
 características, 165
 fórmula, 164
 grupo de, 164

U

Uniones interatómicas, 38, 44
 Uniones intermoleculares, 39, 57
 Uniones iónicas, 42

V

Valencia, teoría de, 41
 Valores hkl, 107
 Velocidad de calentamiento (ATD), 975
 Velocidad de reacción, 940
 Vermiculita
 arcilla, 429
 ATD, 438
 CIC, 436
 composición química, 433, 436
 características termogravimétricas, 968
 condiciones de formación, 441
 curva de ATD, 441
 datos de difracción de RX, 440
 deshidratación, esquema, 437
 de suelos, 442

diagrama de difracción de RX, 431
 disposición de capas, 435
 espectros de absorción IR, 438
 esquema estructural, 434
 estructura, 433
 formación, 441
 formación de cenizas, 891
 génesis, 443
 macroscópica, 433
 meteorización de cenizas volcánicas, 892
 morfología, 438, 1153
 propiedades, 432, 436
 secuencia de alteración, 444, 445
 yacimientos, 443
 Vidrio
 definición, 289
 esquema bidimensional, 293
 estructura, 289
 hidratados, 539
 propiedades, 293
 volcánicos, 140
 Vitrandepts, 861
 Vitrofiros, 141

W

Wüstita, 670
 formación, 689

X

Xantofilita, 230
 composición química, 232
 estructura, 230
 fórmula, 215
 ocurrencia, 232

Y

Yeso, 148, 297

Z

Zeolitas, 831
 esquema, 280
 estructura, 277
 formación, 280
 ocurrencia, 280
 propiedades, 277
 propiedades cristalográficas, 279
 propiedades químicas, 280
 subdivisión, 279
 Zircón, 161
 Zona de diagénesis, 737
 Zona de meteorización, 737
 Zona de sedimentación, 737

**Este libro se terminó de imprimir el
día 15 de diciembre de 1984 en los
Talleres Gráficos de TREJOS HNOS.
SUCS. S.A., San José, Costa Rica.
Fueron impresos 2 000 ejemplares.**

NINE