

C 1216A 631.4 B556 m 1910





CPICA 631.4 B556 m 1910



CURSO DE MINERALOGIA DE SUELOS

Eduardo Besoain M.

**Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA
Centro de Enseñanza e Investigación Tropical
Departamento de Cultivos y Suelos
Turrialba, Costa Rica**

1970

.

.

.

?

.

1911
10.1.11

Aunque el título de estos Apuntes es de Mineralogía de Suelos, se ha puesto énfasis en lo correspondiente a Mineralogía de Arcilla. Se procuró que no fuese sólo una exposición más de los conceptos clásicos, sino que respondiera a la necesidad de enfocar, con criterio moderno, los aspectos más esenciales de esta rama fundamental de la Ciencia del Suelo.

Aspectos de estructura y génesis de los minerales amorfos, de obvia importancia en la región pacífica de América, que generalmente se tratan muy someramente en los textos tradicionales, han sido debidamente ampliados, analizados y actualizados. Se ha procurado dar ejemplos, hasta donde ha sido posible, de experiencias hispanoamericanas.

Debe insistirse en que se trata sólo de apuntes de clases, redactados con la celeridad que impone un trimestre, sin ninguna pretensión de que constituyan un Texto. Estamos concientes de que hay defectos de redacción o enfoque, pero creemos, sin embargo, que son conceptos susceptibles de perfeccionarse en el tiempo.

En la primera parte de estos apuntes, algunas obras, por su obvias cualidades, han sido extensamente usadas, como ser el "Estudio cristal-químico de los silicatos cerámicos" de Jaime Robredo O. (Monografías Científicas del C. S. I. C., Madrid-España) así como el libro "The Chemistry and Physics of Clays" de A. B. Searle and R. W. Grimshaw. En el capítulo de Principios de Formación de los Minerales de Arcilla, hemos considerado en particular la excelente obra de F. C. Loughnan, "Chemical Weathering of the Silicate Minerals" y el capítulo de Soil Formation de I. Barshad en "Chemistry of Soils" de F. Bear.

Tratándose de Apuntes de Clases, se procuró deliberadamente, presentar la mayor cantidad de material gráfico posible, especialmente en lo referente a estructuras de minerales, cuya omisión determina, muchas veces, dificultades para ver con claridad como se ensamblan las unidades para construir el edificio cristalino.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be clearly documented and supported by appropriate evidence. This includes receipts, invoices, and other relevant documents that can be used to verify the accuracy of the records.

The second part of the document focuses on the process of reconciling accounts. It explains how to compare the internal records with the bank statements to ensure that they match. Any discrepancies should be investigated and resolved promptly to avoid any potential issues.

The third part of the document provides guidance on how to handle any errors or omissions that may occur. It stresses the importance of being honest and transparent, and of taking steps to correct any mistakes as soon as they are discovered.

Finally, the document concludes by reiterating the importance of regular reviews and audits. It encourages individuals to take the time to periodically check their records and ensure that they are up-to-date and accurate.

CURSO DE MINERALOGIA DE SUELOS

CONTENIDO

	<u>Página</u>
INTRODUCCION:.....	1
EL SUELO COMO SISTEMA DISPERSO. POSICION DE LA ARCILLA EN LA EDAFOLOGIA	3
Fase sólida	3
Fase sólida inorgánica	3
a. Tamaño. Análisis mecánico	5
b. Origen	7
c. Propiedades	7
ESTRUCTURA DE LOS SILICATOS	9
Conceptos generales	9
Enlaces entre átomos y moléculas	9
Enlace iónico	11
El enlace covalente	14
Escala de electronegatividad de los elementos	16
Polarización	17
El enlace de H.	20
Enlaces de van der Waal	21
Distribución de los iones en una estructura cristalina.....	22
Radios iónicos	23
Teoría de la coordinación	24
Tamaño de los átomos y iones	25
Reglas de Pauling	32
ASPECTOS CRISTALOGRAFICOS DE LOS SILICATOS	35
Empaquetamiento de unidades (esferas) en forma compacta en un retículo cristalino.....	35
Isomorfismo	39
Polimorfismo	39
Politipismo	39
Defectos en el retículo (imperfecciones).....	40
Principios generales de cristalografía	41
Sistemas cristalinos.....	42
Elementos de simetría cristalina: ejes, planos y centros de simetría.....	44
Descripción de los sistemas cristalinos.....	46

	<u>Páginas</u>
Redes y estructura cristalina.....	47
Estructura de los cristales cúbicos.....	48
Descripción de los cristales.....	51
 Estructura cristalina de los silicatos.....	 54
El tetraedro de silicio.....	54
El octaedro de aluminio.....	54
Disposición de los iones oxígeno en los silicatos.....	56
Estabilidad de la red de los minerales de arcilla.....	59
NoCIÓN cristalográfica en minerales de arcilla.....	60
 Sustitución isomórfica (o iónica).....	 64
El ión hidrógeno, ión hidronio, ión hidroxilo y moléculas de agua en la estructura de los silicatos.....	65
 COMPOSICION MINERALOGICA DEL SUELO.....	 68
Clasificación geoquímica de los elementos.....	69
Rocas que constituyen la corteza terrestre.....	70
Rocas ígneas: diferenciación magmática	72
Rocas metamórficas	74
Rocas sedimentarias.....	75
 Minerales constitutivos de los suelos.....	 80
Minerales primarios: silicatos	81
Clasificación de los silicatos.....	82
Estructura de los silicatos: nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos, tectosili- catos.....	86
Silicatos no cristalinos.....	116
Vidrio volcánico.....	116
 Minerales no silicatados de suelos.....	 117
 MINERALES SECUNDARIOS DEL SUELO.....	 121
Minerales de arcilla.....	121
Clasificación de los minerales de arcilla.....	122
Principios acerca de la estructura de los minerales de arcilla	127
Minerales caolíníficos (kandíticos).....	135
Caolinita.....	135
Haloesitas (caolines hidratados).....	139
Morfología de los minerales kandíticos.....	141
Aspectos químicos del grupo kandítico.....	143
Condiciones de formación y ocurrencia de las kanditas....	145
 Grupo de illitas	 154
Estructura.....	154
Morfología de las illitas.....	158

Aspectos químicas de las illitas.....	158
Descomposición química.....	159
Ocurrencia y condiciones de formación de las illitas.....	160
Vermiculita.....	162
Estructura.....	162
Aspectos químicos.....	165
Aspectos morfológicos.....	165
Ocurrencia y condiciones de formación.....	165
Grupo de las cloritas.....	165
Estructura.....	165
Aspectos químicos.....	167
Ocurrencia y condiciones de formación.....	168
Minerales estratificados. Concepto y formulación.....	169
Interestratificación mica vermiculita (mica-hidratada)...	170
Interestratificación de montmorillonita, vermiculita, clorita.....	171
Intergradientes 2:1 a 2:2 expansibles.....	172
Intergradiente 1:1 - 2:1.....	172
Grupo de attapulgita (paligorskita) sepiolita.....	172
Estructura.....	173
Aspectos químicos.....	173
Aspectos morfológicos.....	174
Formación y ocurrencia.....	174
Silicatos amorfos y semi-cristalinos del suelo: alofán, hissingerita imogolita.....	175
Naturaleza y propiedades del alofán.....	175
Formas de alofán en el suelo.....	176
Caracterización y comportamiento.....	177
i. Difracción de rayos X.....	177
ii. Comportamiento frente al calentamiento.....	178
iii. Morfología, Microscopía electrónica.....	179
iv. Difracción de electrones.....	180
v. Espectros de absorción infrarroja.....	180
vi. Número de coordinación y estructura.....	182
Propiedades físico-químicas del alofán.....	188
i. Intercambio de cationes.....	188
ii. Intercambio de aniones.....	194
iii. Superficie específica.....	200
Hissingerita.....	200
Imogolita.....	201

	<u>Páginas</u>
i. Composición química.....	202
ii. Difracción de rayos X.....	202
iii. Difracción de electrones y microscopía electrónica	203
iv. Espectrografía infrarroja.....	206
v. Análisis térmico de la imogolita.....	208
vi. Estructura de la imogolita.....	209
a. Enpaquetamiento de las cadenas.....	209
b. Estructura de las cadenas.....	210
Oxidos e hidróxidos del suelo.....	214
Oxidos de aluminio.....	214
Oxidos de hierro.....	216
Oxidos de titanio.....	218
Oxidos de manganeso.....	219
Oxidos amorfos o fracción no-cristalina del suelo.....	219
PRINCIPIOS DE FORMACION DE LOS MINERALES DE ARCILLA.....	233
Meteorización química y física. Aspectos generales.....	233
Definición de la meteorización (=intemperización).....	235
Causas y condiciones de la meteorización.....	236
Mecanismos de ruptura de las estructuras del material parental para formar filosilicatos.....	238
Procesos y agentes de meteorización química.....	240
1. Hidratación.....	241
2. Hidrólisis.....	241
3. Oxidación-reducción.....	242
4. Quelación.....	243
Influencia de la fijación en la movilidad de los cationes comunes.....	244
Rol del lavaje en la meteorización química.....	245
Factores que influyen la meteorización de los minerales primarios y la formación de minerales de arcilla.....	249
Factores capacidad o intrínsecos.....	249
Estructura cristalina.....	249
Material parental.....	253
Factores intensidad o extrínsecos.....	257
Factores ambientales (Clima).....	257
Topografía.....	259
Tiempo.....	260
Meteorización química de rocas y minerales.....	262
Olivino:.....	262
Anfiboles y piroxenos.....	263
Filosilicatos.....	263
Tectosilicatos:.....	265

	<u>Páginas</u>
Feldespatos. Reacciones de meteorización.....	266
Meteorización del feldespato para producir caolinita.....	269
Montmorillonita y mica hidratada como productos de meteorización.....	270
Como se forman los minerales de arcilla.....	271
Interacciones entre reactantes y productos.....	271
Formación de minerales.....	273
Energética y cinética de la meteorización.....	275
Meteorización de las cenizas volcánicas.....	276
Minerales secundarios, Procesos de altera- ción y formación	277
La secuencia alofán - haloisita/metahaloesita - caolinita	277
Formación de los minerales secundarios.....	278
Formación de alofán en los suelos.....	278
Formación de la haloesita.....	281
Formación de otros minerales secundarios.....	282
Frecuencia y distribución de los minerales de arcilla en los suelos.....	285
Inversión del ciclo de meteorización.....	289
Síntesis de minerales de arcilla.....	289
A. Síntesis a temperatura y presión ordinarias.....	289
B. Síntesis a temperatura y presión elevadas	290
PROCEDIMIENTOS DE ANALISIS EN MINERALOGIA DE ARCILLAS DE SUELOS.	301
Métodos térmicos.....	301
Metodología.....	302
Equipo de ATD.....	302
Análisis térmico integral (ATI)	307
Difracción de rayos X.....	309
Principios básicos.....	311
Origen de los rayos X.....	312
Principios de la difracción de rayos X.....	313
Producción de rayos X.....	316
Producción de diagramas de rayos X.....	317
Difractografía.....	320
Valoración de los resultados.....	321
Selección de la longitud de onda de rayos X para análisis de difracción.....	321
Tratamientos y pretratamientos.....	323
Caracterización y análisis.....	324
Criterios de identificación.....	324

	<u>Páginas</u>
Espectrofotometría infrarroja.....	328
Espectros infrarrojos.....	329
Espectrofotómetro infrarrojos.....	330
Espectros inorgánicos.....	331
Preparación de una célula de absorción.....	333
Microscopía electrónica y difracción de electrones.....	336
Principios.....	336
Lentes magnéticas y sistema óptico-electrónico.....	336
Aumentos.....	337
Preparación de las muestras.....	338
Formas de los minerales más comunes.....	343
Difracción de electrones.....	343

----- 0 -----

NOTA: La bibliografía aparece al final de cada capítulo.

INDICE DE TABLAS

<u>TABLA</u>		<u>Páginas</u>
1	Tamaño de fracciones en USSDA y Escala Internacional.....	6
2	Relación entre propiedades físicas y estructurales de los cristales con distintos tipos de enlaces.....	12
3	Escala de electronegatividades. L. Pauling (1963).....	16
4	Constante dieléctrica de líquidos a 20°C.....	19
5	Constituyentes esenciales de las rocas cristalinas.....	26
6	Variación del no. de coordinación con $\frac{r_{\text{catión}}}{r_{\text{anión}}}$	27
7	Principales rocas ígneas	71
8	Composición química de algunas rocas plutónicas típicas..	71
9	Metamorfitas, provenientes de la metamorfosis regional...	74
10	Clasificación de las rocas sedimentarias (según origen)..	78
11	Composición promedio de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. (Pettijohn, 1957).	80
12	Clasificación de los silicatos cristalinos.....	84
13	Clasificación de los filosilicatos propuesta por MacKenzie (1959)	123
14	Clasificación de los minerales de arcillas (Grim, 1953)	124
15	Esquema de clasificación de los filosilicatos (referida a minerales de arcilla) (acordada por el Comité de Nomenclatura de la C.I.P.E.A, de la Sociedad Internacional Mineralógica, 1966).	125
15a	Clasificación de los minerales arcillosos comunes según Scheffer & Schachtschabel (1965).....	126
16	Minerales esmectíticos (Basado en trabajo de Ross & Hendricks, 1945).	152
17	Composición y distribución de la carga en micas hidratadas (illitas) y vermiculita. (Marshall, 1964).	159
18	Clasificación de los óxidos de aluminio.....	215
20	Algunas propiedades de minerales amorfos.....	220

<u>TABLA</u>	<u>Páginas</u>
21	Movilidad de los cationes comunes..... 248
22	Energía molal de formación de los correspondientes óxidos en vidrios, silicatos y minerales. (Según Keller, 1954). 251
23	Secuencia energética desde los Nesosilicatos a los tectosilicatos (24 oxígenos) (Según Keller, 1954)..... 251
24	Indices de meteorización de minerales del tamaño de arcilla en suelos y depósitos sedimentarios (Según, Jackson, 1968)..... 255
25	Caracterización mineralógica y geoquímica de los principales tipos de descomposición implicados en la secuencia de feldespatos. (Según C. Pedro, M. Jamagne & C. J. Begon, 1969)..... 262
26	Caracterización mineralógica y geoquímica de los principales tipos de meteorización en filitas micáceas. (Según Pedro, Jamagne & Begon, 1969)..... 265
27	Mineral de arcilla dominante en diversos grupos de suelos 285
28	Síntesis a presión y temperatura elevada. Influencia de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 290
29	Síntesis a la temperatura de 300°C y a la presión de 87ats. Influencia de la naturaleza del catión..... 291
30	Frecuencias y origen de la absorción en algunos minerales (Según Mortensen, Anderson & White, 1965)..... 332

INDICE DE FIGURAS

<u>FIGURA</u>	<u>Páginas</u>
1 Tamaño relativo (cifras en unidades angström= 10^{-8} cm) de constituyentes de los silicatos.....	13
2 Coordinación de orden 3 o coordinación equilátera.....	27
3 Coordinación de orden 4 o tetraédrica.....,.....	28
4 Coordinación seis u octaédrica	28
5 Coordinación octaédrica de esferas.....	29
6 Coordinación ocho o coordinación cúbica.....	30
7 Segunda regla de Pauling. Ejemplo de equipartición de las cargas.....	32
8 Diferencias en la eficiencia de utilización del espacio según la forma como se apilan las esferas (Según Azzarof, 1966).	36
9 Representación diagramática de esferas en empaquetamiento compacto. (a) Una capa de esferas en empaquetamiento compacto. (b) Dos capas sucesivas-note el espacio disponible para la tercera capa marcada MAA, y CCC, etc. (c) Secuencia de capas sucesivas en empaquetamiento hexagonal compacto ABABAB, etc. (d) Capas sucesivas en empaquetamiento cúbico compacto ABCABC, etc. (Según Searle and Grimshaw, 1959).	37
10 Cruces Δ y ∇ que dejan 6 esferas apiladas en torno a una central. (Según Dekeyser & Hoebeke, 1955).....	38
11 Observa una celda unitaria en A y B. Las posiciones C corresponden al espacio dejado por las tres esferas A y tres esferas B. (Según Azzarof, 1966).	39
12 y	
13 Empaquetamiento cúbico y hexagonal compactos. (Según Azzarof, 1966)	40
14 La Fig. 14 presenta un ejemplo de la imperfección cristalina con varias posiciones vacantes, indicadas por círculos punteados.....	41
15 Crecimiento de un cristal (Según Dekeyser y Hoebeke, 1955). Cristal de Kossel.....	41
16 Ejes cristalográficos.....	42
17 Indices de Miller	43
18a La celda unitaria.....	43

FIGURAPáginas

18b	Designación de las caras de los cristales por los índices de Miller.....	44
19	Elementos de simetría de la sal gema y sistemas cristalin- nos.....	44a
20	Grupos de átomos con distintos tipos de simetría. De iz- quierda a derecha: un plano de simetría, dos planos de simetría perpendiculares con un eje binario en su inter- sección, un eje binario y un eje ternario.....	45
21	Las catorce redes espaciales de Bravais.....	46
22	Red bidimensional con celdas unitarias.....	47
23	Tipos de redes bidimensionales.....	47
24	Ejemplo de una red espacial o red estercristalina.....	48
25	Estructura reticular espacial del ClNa.....	49
26	Red cúbica de cuerpos centrados.....	49
27	Estructura de un cristal en 2 dimensiones; a la izquierda se muestra la celda unitaria. Translaciones del retículo se ve a la derecha.....	51
28	Red simple en tres dimensiones (2a) y su presentación en términos de dos diferentes sets de planos con distancias interplanares de (2b) y d_2 (2c).....	52
29	Representación esquemática de celdas unitarias de minera- les de arcilla 1:1 y 2:1.....	53
30	(Según Dekeyser y Hoebeke, 1955).....	54
31	Iones en posición octaédrica (Según Dekeyser y Hoebeke, 1955).....	54
32 y 33	Parte de una capa infinita de tetraedros de los silicatos tal como se presenta en el talco y en otros minerales de estructura laminar.....	55
34	Disposiciones tetraédrica y octaédrica (Según Dekeyser & Hoebeke, 1955).....	56
35	Aspecto de una serie de esferas situadas sobre un plano constitutivo de un mineral filítico siguiendo un empaque- tamiento compacto. (Según Caillère y Henin, 1963).....	57
36	Aspecto de una serie de esferas situadas sobre un plano constitutivo de un mineral filítico siguiendo una disposi- ción hexagonal. (Según Caillère y Henin, 1963).....	57

- 37 .A la izquierda se ve la constitución de un tetraedro. Los tres círculos superiores (blancos) pertenecen a una capa hexagonal, el círculo gris (inferior) representa un oxígeno de la capa compacta. A la derecha se muestra la constitución de un octaedro. Los tres círculos superiores (blancos) pertenecen a una capa compacta superior. Los tres grises, pertenecen a una capa compacta inferior. En el centro, cationes. (Según Caillere y Henin, 1963).... 58
- 38 El rectángulo representa la base de la red cortada en la hoja tal como la que aparece en la capa hexagonal. La longitud del lado pequeño constituye el parámetro a, el lado pequeño constituye el parámetro a, el lado mayor el parámetro b, el parámetro c depende del modo de superposición y del número de capas de oxígeno que constituyen la hoja. El eje se dirige hacia arriba. (Según Caillere y Henin, 1963)..... 61
- 39 El rectángulo base de la celda ha sido trazado sobre esta segunda capa así como en la siguiente. Se pueden superponer las Figs. 38 y 39 a,b, encontrando la correspondencia de los distintos elementos. Círculos simples corresponden a oxígeno; círculos dobles a OH; puntos negros con centro blanco, Al; círculos negros, Si. (Según Caillere y Henin, 1963)..... 62
- 40 Muestra dos tipos de disposiciones relativas de los iones Al (Círculos negros unidos por línea de puntos) y de dos niveles de hidrógeno H y H' pertenecientes a la capa octaédrica. La montmorillonita pertenece al esquema b..... 63
- 41 Composición porcentual del suelo (en base de volumen) según Jackson, M. L. citado en Bear, 1964)..... 68
- 42 Composición aproximada de los tipos de rocas ígneas más comunes (rocas volcánicas entre paréntesis) (Según Mason, 1952)..... 72
- 43 Ciclo sedimentario. (Según Pettijohn, 1957)..... 76
- 44 Esquema de las estructuras de los silicatos. (Según, Clay in Engineering Geology, J. E. Millot. Elsevier. 1968).. 85
- 45 Unidad $(\text{SiO}_4)^{4-}$. A la izquierda, en perspectiva y con distancias exageradas. A la derecha, un corte en el átomo del oxígeno de arriba. (Según Robredo, 1960)..... 87
- 46 Estructura del olivino..... 87
- 47 Estructura del olivino $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_4$. Los iones si están situados en los centros de los tetraedros en que todos los lados están dibujados. Los iones achurados son oxígenos que forman un plano en posición V respecto al primero. Iones Mg, Fe se representan por círculos pequeños y están en posición octaédrica. (Según Dekeyser & Hoebeke, 1955)..... 88

<u>FIGURAS</u>	<u>Páginas</u>
48 Sorosilicato. $(S_2O_7)^{6-}$	90
49 Tetraedros enlazados para formar diferentes grupos.....	91
50 Ciclosilicato formado por seis unidades SiO_4 que comparten 2 de sus oxígenos con unidades adyacentes. (Según Marshall, 1964).....	92
51 Unidad de piroxeno mostrando la celda unitaria.....	92
52 Diagrama estructural de un piroxeno, mostrando como las cadenas de silicatos se unen por cationes metálicos.....	93
53 Unidad de anfíbol $(Si_4O_{11})_n^{6-}$	94
54 Estructura de anfíbol. Posiciones (X) denotan K en la hornblenda (Según Marshall, 1964).....	94
55 Capa unitaria de $(Si_2O_5)^{2-}$. A. (izquierda es una representación en corte. B (derecha) representación en perspectiva, exagerada en dirección al eje c (Según Robredo, 1960).	95
56 Estructura de la gibbsita, $Al(OH)_3$. Las esferas grandes son iones Al. A (izquierda) es un corte. B (derecha) es una representación en perspectiva exagerada en dirección del eje c (Según Robredo, 1960).....	96
57 Estructura de la gibbsita. Proyección.....	97
58 Estructura cristalina del hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$, gibbsita. Esta sustancia cristaliza en capas formadas por octaédros, en las que iones OH se disponen alrededor del átomo de Al. Cada átomo de oxígeno (hidroxilo) constituye un vértice para dos octaédros de aluminio. El dibujo muestra sólo una capa.(Según Pauling, 1963).....	97
59 Esquema en perspectiva de un anillo octaédrico. (a) una red octaédrica, (b) proyectada sobre un plano. Círculos negros: átomos de Al; círculos blancos: grupos OH. (Según Parfenova y Yarilova, 1965).....	98
60 La estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$ (a) Proyección esquemática; (b) posición relativa de los átomos en capas adyacentes. (Según Searle & Grimshaw, 1959).....	98
61 Estructura de la brucita. Las grandes esferas son iones OH, las pequeñas iones Mg. En A (izquierda) es una vista en corte; en B (derecha) es una representación en perspectiva exagerada en dirección del eje c (Según Robredo, 1960).....	99
62 Estructura del talco $Mg_3Si_4(OH)_2$. Esquema en perspectiva con dirección del eje c exagerada (Según Robredo, 1960)..	99

<u>FIGURA</u>	<u>Páginas</u>
63 Estructura de la pirofilita $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$. Esquema en perspectiva con dirección del eje c exagerada (Según Robredo, 1960).....	100
64 Capa única de oxígeno-hidroxilo, que, en combinación con capas de (Si_2O_5) se encuentra en las micas, cloritas y en los minerales de arcilla. (Según Marshall, 1964).....	101
65 Diagrama de la muscovita. Se ve la forma cómo las unidades de tetraedros de sílice se unen entre sí mediante iones potasio. (Según Marshall, 1964).....	104
66 Proyección de la estructura de la clorita sobre el plano ac. (Según Grim, 1962).....	105
67 Esquema de la estructura de la clorita. Obsérvese como una carga negativa de las capas Si_2O_5 es compensada por una carga positiva de la capa de brucita. (Según Marshall, 1964).....	106
68 Estructura del cuarzo. Se indica el eje helicoidal (Según Dekeyser y Hoebeke, 1955).....	107
69 Estructura del cuarzo β . Los círculos pequeños representan átomos de Si. Obsérvese la distribución espiral. (Según Robredo, 1960).....	107
70 Estructura de la cristobalita β . Círculos pequeños corresponden a átomos de Si. Nótese los anillos hexagonales de los tetraedros SiO_4 . (b) la distribución de los oxígenos sigue un empaquetamiento hexagonal (Según Robredo, 1960)....	108
71 Estructura de la tridimita β . Círculos pequeños corresponden a átomos de Si. Se ven anillos hexagonales de tetraedros de SiO_4 . (b) Distribución de átomos de oxígeno en tridimita siguiendo un empaquetamiento hexagonal (Según Robredo, 1960).....	108
72 La estructura idealizada de los minerales de la sílice (A) tridimita; (B) cristobalita y (C) cuarzo. (Según Searle y Grimshaw, 1959).....	109
73 Cadena de tetraedros Si_3AlO_8 de los feldespatos. No se muestran iones positivos.....	111
74 La estructura de cadena de los feldespatos. Vista plana y vertical de la cadena (Según Loughnan, 1969).....	112
75 Estructura de la sanidina, proyectada paralelamente a la dirección del eje pseudo-hexagonal c; las grandes esferas representan iones potasio, los cuales están señalados en una posición de coordinación KO_{10} . (Searle & Grimshaw, 1959).....	113

76	Entramado tridimensional abierto como se observa en las zeolitas.....	114
77	Estructura de la analcima, en proyección (110); cadenas del grupo (Si, Al) ₁₂ O ₂₄ están distribuidas en forma paralela al eje c; la distribución en forma de espiral de iones Na y moléculas de agua son idénticas a aquellas de la natrolita. (Según Eitel, W. 1964. Silicate Science. Academic Press N. York).....	115
78	Estructura del vidrio, de acuerdo al modelo clásico de Zachariassen (1932).....	116
79	Estructura de la hoja tetraédrica. (a) disposición tetraédrica del Si y O. (b) Diagrama en perspectiva de un anillo de tetraedros. (c) Proyección de un tetraedro al plano de una hoja. (d) Vista desde arriba de la hoja tetraédrica (líneas de puntos indican la celda unitaria). Grandes círculos representan oxígeno, pequeños, silicio. (Según van Holphen, 1963).....	127
80	Estructura de la hoja octaédrica. (a) Distribución octaédrica del Al o Mg con O u OH. (b) Diagrama en perspectiva de los octaedros unidos. (c) Proyección de un octaedro sobre un plano de la hoja. (d) Vista desde arriba de la hoja octaédrica (línea de puntos: celda unitaria). Grandes círculos representan oxígeno, pequeños círculos negros Al o Mg; círculos achurados hidroxilos. (Según van Holphen, 1963)..	127
81	Capa de átomos de Si-O de tipo hexagonal, con todos los Si al mismo lado de la capa, típica de los minerales de arcilla. La capa se representa por (Si ₂ O ₃) ²⁺ o por (Si ₂ O ₅) cuando se considera o no se considera el oxígeno apical del tetraedro (Según García Vicente, 1955).....	129
82	Estructura de la capa de composición (Si ₂ O ₃) ²⁺ _n . Al satisfacer la cuarta valencia del silicio con oxígeno, la fórmula es (Si ₂ O ₅) ²⁻ _n . (Según Marshall, 1964).....	129
83	Capa de (Si ₂ O ₃) ²⁺ con los átomos de Si en fajas alternadas a ambos lados de la capa de oxígenos basales. En la attapulgita estas bandas son de 4 hileras; en la sepiolita, de seis. (Según Marshall, 1964).....	130
84	Formación de capas compuestas de Si-Al-O o Si-Mg-O. (Según García Vicente, 1951).....	130
85	Capa compacta de hidroxilos, como en la caolinita (Según Russell, 1950).....	131
86	Capas de oxígenos e hidroxilos que se presentan adyacentes en las estructuras. Las esferas negras representan hidroxilos. (Vistas según eje c.).....	131

FIGURASPáginas

87	Las capas de oxígenos e hidroxilos que se presentan adyacentes en las estructuras. Las esferas negras corresponden a OH. Vista en perspectiva.....	132
88	Tipo de red 2:1. Obsérvese la interpenetración de grupos OH y oxígenos pertenecientes a los ápices de los tetraedros de silicio.....	132
89	Representación diagramática de algunas estructuras. (Según García Vicente, 1951).....	133
90	Representación diagramática de algunas estructuras. (Según García Vicente, 1951).....	133
91	Modelo estructural de la caolinita. Las tres capas se han desplazado para mostrar los átomos de Si (capa del fondo) y los átomos de Al (capa media) en asociación con oxígeno (blanco) y grupos OH (grises). (Según Marshall, 1964)....	135
92	Diagrama en proyección de la caolinita vista desde arriba hacia abajo.....	136
93	Estructura de la caolinita en perspectiva (Según Grim, R. 1953).....	136
94	Hoja de caolinita (Según Searle & Grimshaw, 1959).....	137
95	Vista de la caolinita en perspectiva. (Según Robredo, 1960)	137
96	(a) disposición relativa de los iones O y OH en dos unidades superpuestas de caolinita (b) estructura de la caolinita (Según Brindley, 1951).....	138
97	Posición e intensidad de las líneas en diagrama de rayos X en los minerales kandíticos. El incremento en el desorden de apilamiento conduce a la aparición de bandas difusas en lugar de líneas definidas. (Según Brindley & Robinson, 1948).....	139
98	Doble capa de tetraedros de Si unidos por un vértice (apical) común. Estas capas, intercaladas de modo irregular entre las hojas de caolinita, originan el mineral anauxita, mineral cuya razón Si/Al es variable pero superior a la de las caolinitas. (Según Dekeyser & Hoebcke, 1955).....	140
99	Esquema de la haloisita, en proyección.....	140
100	Diagrama de una parte de la estructura de la haloisita, mostrando una capa única de moléculas de agua de acuerdo a la configuración sugerida por Hendricks & Jefferson, (1938).	141
101	Representación esquemática de la estructura de caolinita y haloisita ($4H_2O$), según Bates y colaboradores (1950). (A) distribución de las capas en la caolinita; (B) distribución de capas en haloisita, según Hendricks; (C) distribución de capas en la metabaloisita.....	141

FIGURASPáginas

102	Reticulado hexagonal de moléculas de agua. Los átomos de H se ven en el centro de los oxígenos; sus valencias están dirigidas verticalmente y de ahí las uniones H con las capas octaédricas y tetraédricas en la haloisita hidratada.....	142
103	Esquema de la estructura de la montmorillonita, según eje c.....	147
104	Estructura de la montmorillonita propuesta por Hoffmann, Endell y Wilm. Vista en proyección.....	147
105	Estructura de la montmorillonita, de Hoffmann, Endell y Wilm en perspectiva. (Según Grim (1953)).....	148
106	Estructura de la montmorillonita propuesta por Edelman y Favejee. Vista en proyección.....	148
107	Estructura de la montmorillonita propuesta por Edelman y Favejee. Vista en perspectiva.....	149
108	Modelo atómico de la montmorillonita. (Según Marshall, 1964).....	149
109	Hidratos de bentonita. Expansión de la red por adsorción de moléculas de agua. (Según Bradley, Grim & Clark (1937)).....	150
110	Resumen de las variaciones de composición en los silicatos de capas (2:1) basado en la clasificación recomendada por el Comité de nomenclatura del Comité Internacional pour l'Etude des Argiles (Brindley, 1966).....	155
111	Estructura de la illita. En perspectiva.....	156
112	Estructura de la illita, en proyección.....	157
113	Encurvamiento en las capas de mica al ser reemplazados los iones K^+ por iones Na^+ hidratados en la superficie de clivaje (superficie de ruptura) de las micas. Vista según microscopía electrónica (Según Jackson & Venkata-Raman, 1964).....	160
114	Interfoliación de tipo "fried-edge" (bordes rotos) provocada por la meteorización de la mica; ejemplo con 50% de los espacios entre las hojas expandidos y 50% de los espacios originales de la mica (según Jackson, M. L. en Bear, 1964, 1964).....	161
115	Diagrama de la estructura de la vermiculita, en la que se observan las dos capas de agua. (Según Grimm, 1953).....	162
116	Esquema de la vermiculita magnésica, en posición (100).....	163

FIGURASPáginas

117	Configuración del agua de entrecapas en la vermiculita (diagramática), según Walker (1951). (a) Completamente hidratada. (b) Semi hidratada después de la eliminación del agua no unida. De las seis moléculas de agua en la envoltura original del magnesio (vea a), quedan sólo cuatro en contacto con el ión. (c) Completamente deshidratada, con iones magnesio en huecos de las capas de silicato. (Walker, G. F., Vermiculite and some related Mixed-Layer Minerals, "X-ray Identification and Structure of the Clay Minerals" Chap. VII, pp. 199-223. Min. Soc. of Great Britain Monograph (1951).....	164
118	Esquema de estructura de la clorita (modelo) octaédrico).	166
119	Microfotografía electrónica de clorita.....	168
120	Tipo de interestratificación producida en la meteorización de la mica, con un 50% de entrecapas de mica y 50% de entrecapas expandidas. Los análisis muestran tendencia a mantener constante la superficie específica de las entrecapas. (Según Jackson, M. L. en Bear, 1964).....	170
121	Características fundamentales de una arcilla compleja, predominantemente montmorillonítica, formada por meteorización de la mica en suelos y sedimentos. Varios componentes de meteorización se encuentran en distintas proporciones (Según Jackson, M. L., en Bear, 1964).....	171
122	Algunas características estructurales de intergradientes clorita expansible-silicatos 2:1 y su relación al miembro final vermiculita (izquierda) o clorita (derecha) según eje c. Otra sección del intergrado (b) mostrando las "islas" de hidróxido de aluminio que se cree están más concentradas alrededor de los cantos laterales de las entrecapas del cristal. (Según Jackson, M. L., en Bear, 1964).....	172
123	Esquema para un mineral de arcilla de capas mezcladas de caolinita (K) y montmorillonita (M) (Según Sudo T. y Hayashi, H., 1956).....	172
124	Estructura de la attapulgita. (Según W. F. Bradley, 1940; en Grim, 1953).....	173
125	Capa de sílice $(Si_2O_3)^{-2}$ como la de la attapulgita. Los átomos de Si se presentan en fajas alternadas a uno y otro lado del plano de oxígeno.....	174
126	Modelo atómico de la attapulgita (Según Marshall, E., 1964).....	174

<u>FIGURAS</u>	<u>Páginas</u>	
127	Curva de deshidratación de alofán ($< 2\mu$) de un Andosol chileno, Santa Bárbara, Prov. de Ñuble. (Según Besoain, 1968).....	178
128	Diagrama de A.T.D. en una arcilla ($< 2\mu$) alofánica de un Andosol chileno, serie Osorno, Provincia de Osorno (Según Besoain, 1969). Reacción a 300°C es gibbsita.....	179
129	Diagrama de I.R. en arcilla ($< 2\mu$) alofánica de un Andosol chileno, serie Osorno, Provincia de Osorno (Según Besoain, 1969).....	181
130	Esquema de las relaciones estructurales de sílico-alúminas sintéticas (Según Leonard, A; Suzuki, S; Fripiat, J. J. & De Kimpe, C., 1964).....	183
131	Fórmula estructural para alofanos con una razón Si/Al 1/2 (fórmulas A y A') y 1/1 (fórmula B) (Según Wada, 1967)...	185
132	Relaciones de orientación en la transformación de alofán con razón Si/Al 1/1 en haloisita hidratada. Arriba: cambios que se producen en la hoja Si-O, OH. Abajo: diagrama de apilamiento de átomos a lo largo del eje b del alofán y del eje c de la haloisita hidratada (Según Wada, 1967).....	186
133	Constituyentes del suelo responsables de las variaciones de la carga de cambio negativa (CIC) como función de pH: (A) Vermiculita clorítica característica de suelos ácidos. (B) Alofán sesquióxido (complejo de "permutita" más hidróxi-Al) característico de algunos suelos ligeramente ácidos a alcalinos (según J. M. De Villiers & M. L. Jackson, 1967).....	190
134	Mecanismos de retención de agua, cationes y fosfatos a través de aluminio coordinado tetraédricamente (Según Fieldes, 1958).....	192
134a	Efecto de la concentración de sal en la CIC de alofán + imogolita con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ (Wada, 1969). Efecto de la concentración de sal en la CIC del alofán con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0$ (Según Wada, 1969).....	193
134b	Valores de pH isoeléctrico del hidróxido de Al, grupos funcionales de carga (+) y (-), y las curvas de histéresis entre estados cristalinos y amorfos. Existe la posibilidad de un pH isoeléctrico bajo para el aluminio de entrecapas, indicado por la línea de puntos más bajos. La designación tetraédrica se aplica principalmente a la rama de la curva sobre pH 8,3 mientras que la designación octaédrica se aplica a la mayoría del diagrama restante. (Según M. L. Jackson, 1963).....	194

<u>FIGURAS</u>	<u>Páginas</u>	
134c	Reacción del ión fluoruro con minerales: A-caolinita; B-gibbsita; C-illita; D-bentonita Wyoming; E-biotita; F-halosisita; G-alofán mineral de Barcelona; H-geles de alúmina-sílice. (Según Bracewell, Campbell & Mitchell, 1970).....	196
134d	Reactividad de las arcillas al ión fluoruro (1,4 μ) en suelos de cenizas volcánicas de Nueva Zelanda (Según J. M. Bracewell, A. S. Campbell & B. D. Mitchell (1970).....	197
134e	Reactividad de las superficies al ión fluoruro; comparación de minerales, arcillas de suelos y geles sintéticos de alúmina y sílice; A-cuarzo; B-illita; C-caolinita; D-bentonita Wyoming; E-halosisita; F-alofán mineral de Barcelona; G-fracción arcilla del suelo de ceniza volcánica Kahroa. N.Z.; H-fracción arcilla del suelo de ceniza volcánica Taupo, N. Z.; I-fracción arcilla del suelo de ceniza volcánica Tirau, N.Z.; Z.; J-fracción arcilla del suelo de ceniza volcánica Kodonbaru, de Japón; K-geles de alúmina-sílice.....	198
135	Diagramas de difracción de imogolita muestra KiG. Línea de puntos muestra diagrama de rayos a 300°C a un medio de intensidad. (Según Wada, K, 1969).....	203
135a	Diagrama de rayos X en una muestra de imogolita, horizonte B _v C (70-120cm) de Corte Alto, Chile, sometida a calentamiento. (normal, 500°C, 1000°C, 1200°C).....	204
136	Detalle de una fibra de imogolita, con sus cadenas unitarias alineadas paralelamente y separadas a distancias aproximadas de 20Å	205
136a	Curvas de absorción infrarroja en arcillas <0,2 μ de separados de imogolita (Según Besoain, 1969a).....	206
137	Diagrama de difracción de un área selecta de fibras de imogolita orientadas al azar. (Según Russell y colaboradores, 1969).....	206
137a	Diagramas de absorción infrarroja de un film de imogolita normal a la radiación incidente: (a) 20°C, (b) 20°C/10 ⁻² mm Hg, (c) 300°C/10 ⁻² mmHg, (d) 475°C/10 ⁻² mmHg. La débil vibración OH a 3640cm ⁻¹ se debe a trazas de impureza micácea. (Según J. D. Russell, W. J. Hardy and A. R. Fraser, 1969)..	207
138	Variación del contenido de OH con la temperatura en imogolita y alofán. Muestras calentadas durante 1 hora a 10 ⁻² mm Hg. El contenido de OH se estimó a partir de la densidad óptica de las bandas OH (stretching) y se expresa como porcentaje de su densidad óptica a 20°C/10 ⁻² mmHg (Según Russell y colaboradores, 1969).....	208

<u>FIGURAS</u>	<u>Páginas</u>
138a	Curvas de ATD de separados de imogolitas ($<0,2\mu$) en andosoles chilenos (Según Besoain, 1969a)..... 209
138b	Curva de deshidratación, de una imogolita japonesa "905-AC" (Según Yoshinaga, 1968)..... 209
138c	Un grupo hexa-aluminohidroxilo (I), su enlace sigzag (II) y apilamiento vertical de sus cadenas rectas únicas (III) con desplazamiento según componente $b/2$. En III las cadenas están desplazadas debido a que, de otra manera se sobreponen. (Según Wada y Yoshinaga, 1969)..... 211
139	Diagramas probables de apilamiento de cadenas AlO_4OH octaédricas (I o II) y cadenas trigonales de SiO_4 (III) para las unidades de imogolita con $m=8$. Se supone que las cadenas SiO_4 (III) se sitúan entre cadenas octaédricas superpuestas de AlO_4OH (I o II). Los círculos negros grandes y pequeños muestran las posiciones de los átomos de Al y Si respectivamente. Se ha omitido la posición de los átomos de O y grupos OH. Las líneas verticales que salen de los átomos de Si hacia arriba y hacia abajo indican que los silicios se localizan sobre y bajo el plano de oxígeno común de las cadenas trigonales SiO_4 , respectivamente (Según Wada & Yoshinaga, 1969)..... 212
139a	Una unidad de estructura de imogolita, con fórmula estructural $(Al_8O_4 \cdot OH_{20} \cdot 4H_2O)_2 \cdot (Si_8O_{10} \cdot OH_4)$ y con el eje b de la cadena. (Según Wada & Yoshinaga, 1969)..... 212
139b	Una sección a través de la cadena de unidades de imogolita, unidas lateralmente por compartimiento de grupos OH de bordes. (Según Wada & Yoshinaga, 1969)..... 212
140	Estructura probable de imogolita. Por claridad, no se muestran OH, O ni H_2O de Al-OH. La distancia entre las fibras, que es de 23Å , requiere que en cada fibra existan tres cadenas unidas de este modo..... 213
141	Estructura de la diaspora y la goethita (Según Bragg, 1938) 217
142	Estructura de la boehmita y la lepidocrocita (Según Bragg, 1938)..... 217
143	El "ciclo menor" (Según Rankama, K. & Sahama, T. H. G., Geoquímica, Ed. Aguilar. Madrid, 1956)..... 233
144	Cambios de coordinación del Al por meteorización y metamorfismo. (Según Jackson, 1963)..... 236
145	Reacción de la superficie del feldespato con dipolar de agua. (Según H. Jenny, 1950)..... 238
146	Resultados de la lixiviación de fragmentos basálticos durante un período de 2 años (Según Pedro, 1961)..... 247

<u>FIGURAS</u>	<u>Páginas</u>
147 Agrupación de los elementos según su potencial iónico (Según Gordon & Tracey, 1952),.....	248
148 Esquema que muestra el grado de estabilidad de algunas estructuras (Según Sobolev, 1949; citado por Parfenova & Yarilova, 1965).....	252
149 Meteorización de las rocas primarias en la formación de minerales (Según Fieldes, M. & Swindale, L. D. (1954)....	256
150 Esquema de formación de la cubierta de meteorización en zonas tectónicamente inactivas (1) Roca fresca; (2) zona de eluvium de grava, químicamente poco alterado; (3) zona de mica hidratada, montmorillonita, baidellita; (4) zona de caolinita; (5) zona ocre, de Al_2O_3 ; (6) costra $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. (Según Strakhov, 1967, en Principiles of Lithogenesis, Vol. I. Oliver & Boyd, London).....	258
151 Contenido de arcilla en suelos derivados de rocas básicas en relación a la temperatura media anual (Según H. Jenny en Factors of Soil Formation, 1941).....	259
152 Transformación y síntesis de los minerales de arcilla. Según Buckman, D. C. & Brady, M. 1960, en "The nature and properties of soils. 6th. Ed. McMillan Company, N. Y., USA.....	276
153 Génesis de Minerales Secundarios por Meteorización de Cenizas Volcánicas.....	279
154 Secuencia de meteorización de las lavas basálticas, Islas Hawaii. (Según Bates, 1962).....	286
155 Secuencia de meteorización de las lavas basálticas en las islas Hawaii (Según Sherman, 1952).....	287
156 Relaciones entre el sistema iónico, hidróxido, óxido hidratados y óxidos cristalinos como se presenta en suelos tropicales de la región húmeda calurosa (Según Sherman y colaboradores, 1964).....	288
157 Aparato de análisis térmico diferencial.....	303
158 Sistemas de termopares en oposición (Modelo Netzsch, Selb/Bayern. Alemania).....	304
159 Termograma de la metahaloesita. La escala horizontal puede ser tiempo o temperatura, dependiendo del registrador..	305
160 Intensidad y límites de temperatura a las cuales se producen las reacciones térmicas en la mayoría de los minerales de arcillas comunes y sus mezclas en los sedimentos (Según Van der Marel, H. V.).....	306

FIGURASPáginas

161	Curvas de ATD de minerales puros obtenidos de depósitos y arcillas de suelos ($< 2\mu$) de diverso origen. (Según Van der Marel, H. W. 1966).....	307
162	Curvas de ATD de diversos minerales de arcilla. A: Haloisita, Lieja, Bélgica, B: Haolisita Adams, Ohio, C: haloisita; Hickory, N. Carolina, D: caolinita, Ione. California, E: Alofán Moorefield, Kentucky. (Según Grim, R. 1953).....	309
163	Curvas de deshidratación (ATI) de diversos minerales de arcilla. (Según Jackson, M. L. 1956).....	310
164	Movimiento ondulatorio.....	312
165	Demostración de la Ley de Bragg (Según Azzarov, L. 1964).	313
166a	Suma de ondas y resultante: (a) en fase, (b) desfasadas.	314
166b	Suma de ondas y resultante: (a) en fase (b), desfasadas	315
167	Radiación compleja de rayos X.....	316
168	Producción de un diagrama de polvo de rayos X con la cámara de difracción para película cilíndrica de Ievings-Straumanis. Relaciones entre el radio de la cámara (R), distancia entre las líneas (L) y ángulo de difracción (2θ) se presentan para una línea de difracción particular. (Según Jackson, M. L., 1956).....	319
169	Esquema de un goniómetro de amplio margen y posición del contador Geiger respecto a la muestra.....	320
170	Típico registro sobre banda, representativo del resultado que se obtiene con el difractómetro de rayos X.....	322
171	Espectro de rayos X (radiación de Co) de las reflexiones principales de los minerales de arcilla más comunes y sus mezclas en sedimentos. Espacios en unidades Λ . (Según Van der H. W. Marel, 1965).....	326
172	Intensidades de las reflexiones de Bragg en minerales de separados de arcilla ($< 2\mu$) pobres en materia orgánica de algunos suelos tipos comparados con las de los minerales puros (Según H. W. van der Marel, 1965).....	327
173	Esquema de un espectrógrafo infrarrojo. Sólo se muestra un rayo.....	331
174	Espectros infrarrojos de algunos minerales. 1. Naçrita. 2. Caolinita. 3. Haloisita hidratada. 4. Illita, 5. Montmorillonita. 6 Leuchtenbergita, 6b. Delessita, 6c. Chamosita. 7. Vermiculita. 8 a y 8b. Antigorita. 9. Alofán....	333

<u>FIGURAS</u>	<u>Páginas</u>	
175a	Espectros infrarrojos de los minerales de arcilla más comunes y sus mezclas en separados de arcilla de suelos. (Según H. W. Van der Marel, 1965).....	334
175b	Espectros infrarrojos de los minerales de arcilla más comunes y sus mezclas en separados de arcilla de suelos. (Según H. W. Van der Marel, 1965).....	335
176	Analogía entre el principio del ME Óptico y el M. Electrónico.....	337
177	Modelo de Microscopio Electrónico Phillips.....	338
178	Esquema de un aparato de sombreado y de una réplica de carbono.....	339
179a	Caolinita de Schönbach, Alemania (Según Beutelspacher & Van der Marel, 1968).....	340
179b	Láminas de caolinita con partículas de un sol de oro negativo adsorbido en los cantos (Según Thiesson, P.A. 1942)	340
179c	Haloisita de Uda, Wendover (Según Bates & Comer, 1955)	340
179d	Detalle de un tubo de haloisita, Silver City, New México Aumento:80.000 (Según Taggart y colaboradores, 1955)...	340
180a	Alofán de un andosol de Japón.....	341
180b	Imogolita, separada del horizonte AB, Shimabara, cerca del volcán Unzen (Según Karno, I. y colaboradores, 1968)	341
180c	Illita, de la mina de carbón de Maurits, Holanda (con algo de caolinita) (Según Beutelspacher & Van der Marel, 1968).....	341
180d	Montmorillonita, (Según Beutelspacher & van der Marel, 1968).....	341
181a	Baidellita, de Baidell Co. (con algo de mica). (Según Beutelspacher & Van der Marel, 1968).....	342
181b	Sepiolita, de un depósito de Salinelles, Francia (Según Beutelspacher & Van der Marel, 1968).....	342
181c	Hematita, de una terra rossa de Split, Yugoslavia (con algo de caolinita y cuarzo). (Según Beutelspacher & Van der Marel, 1968).....	342
182	Comparación diagramática entre la difracción e rayos X y la de electrones. Note como la falta de penetración de los electrones, debido a su mayor interacción con la materia, permite su uso en la investigación de las capas superficiales. (Según Kittrick, 1965).....	

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice to ensure transparency and accountability.

Furthermore, it is crucial to review these records regularly to identify any discrepancies or errors. This proactive approach helps in preventing financial issues and ensures that the organization's financial health is always in check.

In addition, the document highlights the need for clear communication between all stakeholders involved in the financial process. Regular meetings and reports can help in staying updated on the current financial status and any potential risks.

Overall, the document serves as a comprehensive guide for anyone responsible for financial management. It provides practical advice and best practices that can be applied to various types of organizations, from small businesses to large corporations.

By following the guidelines outlined in this document, organizations can ensure that their financial operations are conducted in a professional and ethical manner. This not only helps in building trust with stakeholders but also contributes to the long-term success and sustainability of the organization.

The document also touches upon the importance of staying updated with the latest financial regulations and tax laws. Compliance is a key aspect of financial management, and organizations must ensure that they are always up-to-date with the current legal requirements.

Finally, the document stresses the value of investing in financial education and training for the staff. Well-trained financial professionals can make a significant difference in the way an organization manages its money, leading to better financial outcomes and overall growth.

In conclusion, the document provides a wealth of information that is essential for anyone looking to improve their financial management skills. It is a valuable resource that should be read and applied to real-world situations to achieve the best possible financial results.

For more information and resources, please visit our website at www.example.com. We are committed to providing high-quality content that helps our readers succeed in their financial endeavors.

Thank you for your interest in our work. We hope you find this document helpful and informative.

CURSO DE MINERALOGIA DE SUELOS

Eduardo Besoain M.

INTRODUCCION

La arcilla ha sido objeto de considerables estudios por el hombre desde los tiempos más remotos, ya que se trata de un material ligado a la arquitectura y la cerámica. Objetos de arcilla fueron hechos por el hombre prehistórico casi simultáneamente que los instrumentos de sílice. Objetos de arcilla se han encontrado en tumbas y ciudades arcaicas, y si han permanecido sin destruirse es debido a la resistencia que tiene la arcilla frente a la descomposición química.

El conocimiento de su constitución y la sistematización de sus propiedades comenzó lentamente en el siglo XVIII, pero sólo a mediados del siglo XIX con el descubrimiento del microscopio petrográfico es cuando se inicia un decisivo progreso en el conocimiento de los minerales de arcilla. Hace 45 años se sabía muy poco acerca de la estructura de la arcilla.

Ha sido un progreso bastante difícil y la razón estriba en que la arcilla es un conjunto de minerales, cada uno de los cuales tiene sus propiedades características en cuanto a constitución, composición química, etc., pero ninguno de estos conocimientos en particular, puede dar una constante de caracterización de la arcilla; esto es, ni el análisis químico, ni su cristalinidad, etc. La composición química era completamente variable y la estructura cristalina no fue considerada en los primeros tiempos ya que se suponía que la arcilla era un cuerpo amorfo.

El concepto de arcilla hacia 1920 era que se trataba de un coloide, más aún, un gel, semejante a la caolinita o, según otros un complejo zeolítico.

En 1923 Hadding en Suecia y Rinne, en 1924 en Alemania, publicaron los primeros análisis de difracción de rayos X en arcillas.

En 1924, en el Servicio Geológico de USA, Ross y Shannon comenzaron a estudiar un cuerpo que no era arcilla pura: la bentonita, ya que podría tomarse como una roca también. Mediante cuidadosos análisis químico y estudio óptico mediante microscopio petrográfico, llegaron a la conclusión que sus componentes era esencialmente cristalinos: montmorillonita y beidellita. Posteriormente se agregó la nontronita. En el primer congreso de la Ciencia del Suelo, celebrado en Washington, Ross presentó estos trabajos y constituyó una gran novedad saber que en la arcilla existían minerales cristalinos. Ross y Kerr, en 1931, dan a conocer sus investigaciones aplicando difracción de rayos X, con lo cual se dio un notable impulso a estos trabajos.

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

Posteriormente en 1930 se van introduciendo sucesivamente los distintos grupos de minerales de arcilla. Históricamente le corresponde el primer lugar a la caolinita y, en este grupo, Mehmel introduce la haloisita y metahaloisita. Grim, entre 1930-1937 establece el conjunto de los minerales micáceos y los llama Illitas.

Notables han sido las contribuciones de Pauling, quien determinó las dimensiones del retículo y la estructura del motivo cristalino de las cloritas; Hendricks, en sus trabajos sobre el intercambio de cationes; Kelley, quien estudió sistemáticamente los minerales de arcilla y los diferentes grupos de suelos; Jenny, Barshad, etc. En Alemania, Hoffman, Endell y Wilm determinaron la estructura de la montmorillonita; Correns realiza los estudios de arcillas de los fondos marinos; Noll estudia en 1933 una serie de productos de síntesis. En 1934, von Borris y Ruska desarrollan el microscopio electrónico y Eitel lo aplica a las arcillas en 1936.

Muchos son los trabajos e investigadores que habría que nombrar, pero es indudable que otras contribuciones muy valiosas se han hecho en Inglaterra, Francia, Holanda, Rusia, Nueva Zelandia, Japón, Bélgica, etc.

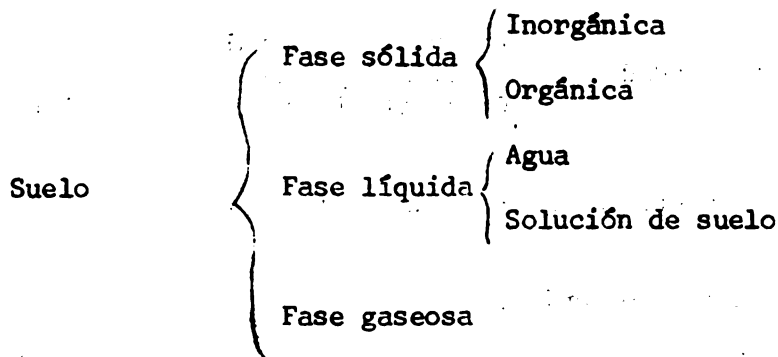
La aplicación múltiple de las arcillas y las dificultades inherentes a su identificación y esclarecimiento de su estructura son causas de que ciencias muy variadas intervengan en la investigación de estos materiales, pero la complementación ha sido muy exitosa. En relación a los suelos, la arcilla es responsable, en gran parte, de su actividad físico-química y, en parte muy considerable, de su fertilidad. De ahí que, desde los comienzos de la Edafología como ciencia, una parte considerable de los investigadores hayan dedicado sus esfuerzos al estudio de las arcillas.

Las posibilidades actuales de la mineralogía de arcillas han crecido enormemente. Toda una tecnología de análisis altamente refinada, permite ir dilucidando problemas que hace poco tiempo parecían insolubles. A la difracción de rayos X se ha sumado la espectrografía de rayos X, la difracción de electrones, la microdifracción, la microscopía electrónica, espectrofotometría infrarroja de alta resolución, así como el análisis térmico de alta precisión. La cantidad de incógnitas que subsisten son aún muy grandes. El futuro de la mineralogía de arcillas parece que se dirigirá hacia el mejor conocimiento de los minerales cristalinos y amorfos, así como sus interacciones. La importancia de la fracción amorfa es muy grande y vuelve a ser considerada luego de haber sido postergada durante muchos años.

EL SUELO COMO SISTEMA DISPERSO. POSICION DE LA ARCILLA EN LA EDAFOLOGIA

El suelo es una entidad de composición compleja, difícil de definir y que posee una serie de propiedades. Es natural, entonces, que el primer objeto sea conocer cuáles son los constituyentes del suelo, definirlos y, posteriormente, establecer cuáles son las relaciones que entre estos constituyentes se establecen.

Desde un punto de vista coloidal, Vicklander (1964) define al suelo como un sistema heterogéneo y polidisperso de componentes sólidos, líquidos y gaseosos en proporciones diversas. La parte sólida está formada por minerales primarios, minerales de arcilla y óxidos hidratados junto a materia orgánica y organismos vivientes, 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 aun cuando los reactantes no se encuentren en contacto directo.



De estas fases, la que posee mayor estabilidad es la sólida y es la que más sirve para la caracterización del suelo. Las fases líquidas y gaseosas pueden experimentar fluctuaciones grandes y bruscas.

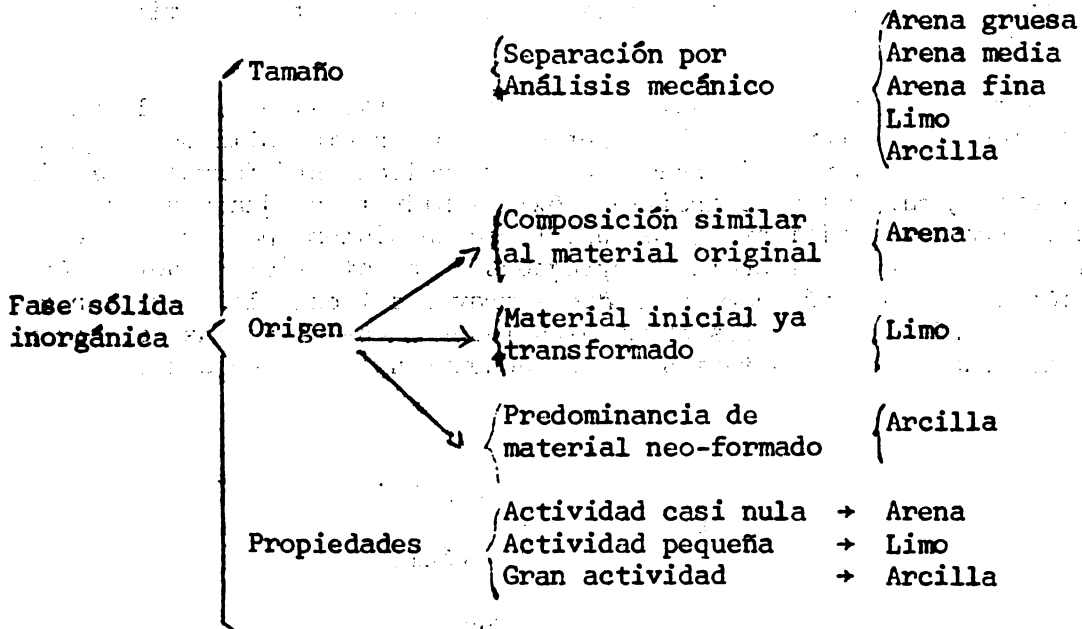
Fase sólida

Una distinción entre la fase sólida orgánica e inorgánica no es clara ya que existen componentes intermedios entre ambas fases (por ejemplo: compuestos organo-minerales, como ser organo-alofánicos), sin embargo, es un concepto útil que permite clarificar el concepto.

Fase sólida inorgánica

La acción de procesos formadores del suelo originan mezcla de materiales que se diferencian en cuanto a su comportamiento, constitución y propiedades. Hay trozos mayores que conservan gran parte de las características del material original: son los constituyentes de las arenas. Otros han sufrido

una transformación mayor y casi no se aprecian los caracteres del material parental: son los limos y arcillas. Tales fragmentos pueden ser separados para su estudio y caracterizados de acuerdo a su tamaño, origen y propiedades (Albareda y Hoyos de Castro, 1957).



Veremos muy someramente estos tres puntos de vista.

(a) Tamaño. Análisis mecánico.

La separación de los componentes del suelo se efectúa mediante la sedimentación. Este método se basa en la relación que existe entre el tamaño de las partículas y su velocidad de caída en un líquido dado. Es necesario que la fracción mineral se encuentre embebida en un líquido capaz de formar una suspensión estable.

La sedimentación de un líquido en reposo se basa en la ley de Stokes:

$$v = \frac{2}{9} g \frac{d - d^1}{\eta} r^2 = kr^2$$

en la cual g = valor de la gravedad; d y d^1 son las densidades del líquido y del sólido, respectivamente; η la viscosidad del líquido; y r = radio de las partículas. Para un mismo líquido, sólido, lugar y temperatura, la velocidad depende sólo del radio y todas las demás magnitudes se engloban en una constante k , que, en el sistema c.g.s. toma el valor de 3.5970.

La eficiencia del método se encuentra limitada por una serie de factores, entre los que se encuentra: la dispersión de la muestra la forma y naturaleza de las partículas y la temperatura. De estas podemos controlar temperatura y muy limitadamente, dispersión.

Los elementos finos tienden a formar agregados. Hay criterios distintos frente al tratamiento que se debe dar a estos agregados; eso es, si conviene determinarlos como tal, sin alterarlos o si deben ser individualizados los elementos finos que los integran. Se considera en la actualidad que la muestra debe ser tratada de modo que se eliminen las amarras o cementos que unen las partículas entre sí. Tales cementos son orgánicos e inorgánicos. Los primeros se eliminan con agua oxigenada (H_2O_2 al 30%). Un tratamiento con NaOAc destruye los carbonatos y elimina los cationes solubles Mg^{++} , Ca^{++} y otros. Los hidróxidos y óxidos libres de hierro y aluminio se destruyen frecuentemente por quelación o complejación con citrato sódico y usando como reductor en medio alcalino (método de Mehra & Jackson, 1960).

Una revisión de métodos para hacer análisis mecánico ha sido discutida por KILMER, V. & ALFEXANDER L.T. (Soil Science, Vol. 68, No. 5, 1949) en detalle y no insistiremos sobre ello.

Agregaremos solamente que ordinariamente se usan dos métodos para determinar la granulometría, el llamado método de la pipeta, y el método densimétrico. La tendencia actual trata de perfeccionar un método automático de gran rapidez y eficiencia: las balanzas sedimentométricas, de las cuales hay varios modelos comerciales.

En el estudio de las arcillas, se requiere disponer, para todos los análisis a que se deben someterlas para su estudio e identificación, de material de tamaño determinado. Para separarla, aprovechamos la ley de Stokes y los mismos principios básicos que rigen el análisis mecánico. La separación puede hacerse por sedimentación en cilindro o, mucho más rápido, por centrifugación. Trataremos esta técnica de separación posteriormente en las prácticas.

Referente a los valores adoptados para la separación en fracciones, existen diversas escalas. La internacional (Soil Sci. Soc. Int.) adoptó la escala de Atteberg, quien consideró sólo cuatro fracciones (ver escala). Otra escala muy usada es la del U. S. Soil Survey, Dept. of Agriculture), que considera 7 fracciones.

Tabla 1. Tamaño de fracciones en USSDA y Escala Internacional

Fracciones	Diámetro en mm	Escala Internacional	
		Fracción	Diámetro
Arena muy gruesa	2,0 - 1,0		
Arena gruesa	1,0 - 0,5		
Arena media	0,5 - 0,25	I	2,0 - 0,2
Arena fina	0,25 - 0,1		
Arena muy fina	0,1 - 0,05	II	0,2 - 0,02
Limo	0,05 - 0,002	III	0,02 - 0,002
Arcilla	0,002	IV	0,002

Desde luego, las divisiones de tamaño son arbitrarias, ya que no se puede establecer drásticamente diferencias entre una partícula de tamaño 0,0019 y 0,002 mm.

Se ha considerado el tamaño de 2μ como límite superior de tamaño de la arcilla, ya que bajo este tamaño se manifiestan propiedades coloidales. Una subdivisión posterior permite agrupar las arcillas en 3 categorías:

Arcilla	Extracción
Gruesa $2 - 0,2\mu$	Decantación -centrífuga
Media $0,2 - 0,08\mu$	Decantación -super centrífuga
Fina $< 0,08\mu$	Decantación -super centrífuga

Se considera que sólo bajo $0,5\mu$ predominan minerales esencialmente secundarios.

En realidad, estos tres conceptos de arcilla, en cuanto a su tamaño, origen y propiedades, son conceptos que llevados al límite son difíciles de separar estrictamente de los otros componentes del suelo. Posteriormente se analizará con más detalle, pero si intentáramos una definición más precisa podríamos decir: "Arcilla es la fracción inferior a 2μ , constituida esencialmente por minerales secundarios y donde radica gran parte de la actividad del suelo" (llamado actividad o propiedades como CCC, AIA, sorción, etc.)

(b) Origen

Entre los factores formadores del suelo, hay acciones físicas y químicas que transforman la roca original. Los primeros desmenuzan el material, resultando en la formación de arenas que mantienen en mayor o menor grado las propiedades del material parental sin modificación. La arena gruesa está constituida por trozos de roca en los cuales persisten gran parte de los minerales originarios. La arena fina, sin embargo, contiene ya separados o individualizados los constituyentes de la roca madre, excepto a aquellos fácilmente desmenuzables o de fácil ataque químico. Es raro encontrar, por ejemplo, olivinos o feldespatos luego de acciones de meteorización más o menos intensas.

El limo es una fracción poco definida, en la cual se acumulan tanto productos de la desintegración física como aquellos de alteración química. Así, se puede encontrar algo de sílice, hidróxidos de hierro, algo menos de aluminio y productos intermedios de descomposición de minerales originales, sin desintegración total.

La arcilla, en cambio, está constituida preferentemente, por minerales cristalinos laminares que son productos de neo-formación, con alguna o ninguna semejanza con el material de origen.

(c) Propiedades

Las propiedades de las fracciones se deducen por sus dos características más conspicuas: tamaño y constitución.

Cuanto menor sea el tamaño, mayor es la superficie y, por lo tanto, más acusadas son las propiedades derivadas de ella; esto es, actividad superficial. En tal sentido, la arcilla es más activa que la arena. La arena es un material poco activo, casi inerte, mientras que en la arcilla reside casi toda la actividad del suelo, incluyendo la transferencia de elementos nutritivos entre suelo/planta.

La identificación de los constituyentes integrantes de cada una de las fracciones está ligada al tamaño. En las arenas, los métodos son relativamente simples, en las arcillas muy complejos. La identificación de arenas se logra separando esta fracción por tamización o sedimentación con líquidos de densidad diferente; lupa y microscopio petrográfico son los métodos de estudio más frecuentes. Las arcillas deben separarse por centrifugación y deben cumplir un largo pre-tratamiento antes de ser sometidas a los análisis propiamente tales: rayos X, ATD, ATI, ME, IR, etc.

El limo tiene una posición intermedia.

BIBLIOGRAFIA

1. ALBAREDA, J. M. y HOYOS DE CASTRO, A. Edafología. Ed. 1957.
2. BEAR, F. Chemistry of Soils. Pergamon Press. New York. U. S. A. Ed. 1964.
3. CORRENS, C. W. (Se citan trabajos originales). Einführung in die Mineralogie. Magmatische bildung. Srpinger Verlag. Berlin, 1968.
4. GRIM, R. E. Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York, 1953.
5. HOFFMAN, U., ENDELL, und WILM, D. Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. Z. F. Krystallogr. (A) 86. 340. 1933.
6. KILMER & ALEXANDER, L. T. Methods for Making Mechanical Analysis of Soils. Soil Science. Vol. 8, No. 1. pp. 15-24. 1949.
7. MEHMEL M. Über die struktur von Halloysite und Metahalloysite. Z.f. Krystallogr. 90-35. 1935.
8. NOLL, E. Über die Bildugsbedingungen von Kaoline, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Analcim, Mineralog. Petrograph. Mitt. 48.210. 1936.
9. ROSS C. & SHANONN E. V. Minerals of bentonite and related clays and their physical p roperties, J. Amer. Ceramic Soc., 9-77. 1926.

ESTRUCTURA DE LOS SILICATOS

Conceptos generales

Los minerales de silicatos se encuentran constituidos por unidades características, al igual como una pared se encuentra formada por ladrillos. Estos pueden disponerse en forma regular, como en un cristal, o en forma desordenada, como en un vidrio, esto es, un sólido amorfo. Si se observa una roca al microscopio, se ven pequeñas unidades que son definibles como minerales, los cuales muestran cierta regularidad óptica, no apreciable a simple vista. Adentrándonos más aún, nos veríamos limitados para apreciar cómo se enlazan y distribuyen los elementos constitutivos del cristal: átomos y moléculas. En verdad, sólo métodos ultrarefinados, como rayos X, difracción de electrones, microdifracción, microscopía electrónica, etc., nos posibilitan para hacer mediciones que nos ayuden a construir el modelo del edificio cristalino. Indudablemente, antes del descubrimiento de los rayos X por Röntgen en 1895 y su aplicación por Laue y Braggs para el estudio de la estructura de diversos minerales, la naturaleza de la mayoría de las sustancias era sólo una conjetura. Desde entonces el avance ha sido enorme, incluyendo el estudio de sustancias amorfas, particularmente en las últimas 4 décadas.

Los minerales de silicatos poseen 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 viceversa. Conceptos tales como enlaces, número de coordinación, sustitución isomórfica, potencial iónico, etc., etc., serán frecuentemente usados en este curso, de modo que es necesario un breve repaso previo al estudio de los silicatos.

Enlaces entre átomos y moléculas

Fuerzas que unen los átomos entre ellos

1. Teoría electrónica de la valencia.

La estructura electrónica del átomo permite distinguir dos modos principales de enlace químico:

- 1) Una unión entre dos iones de carga eléctrica opuesta (unión iónica, homopolar o electrovalencia).
- 2) Una unión en la cual no intervienen los iones (unión covalente, u homopolar).

De la teoría de los cuantos, confirmado por el estudio de los espectros atómicos y de la energía de radiación, nació la hipótesis muy conocida de los átomos de Rutherford-Bohr-Sommerfeld. De acuerdo a ellos, el núcleo atómico constituye un sistema compacto de un diámetro alrededor

de 10^{-4} A, llevando z cargas positivas elementales (z =número atómico) y en torno a él un número igual de z electrones repartidos en órbitas concéntricas, circulares o elípticas: el edificio entero es eléctricamente neutro. Sin embargo, los electrones tienen la posibilidad de pasar de una órbita a otra absorbiendo o emitiendo un número entero de cuantos de energía. La teoría estipula que el número de órbitas sobre las cuales los electrones circulan en torno al núcleo es limitada. Cada órbita está caracterizada por tres números cuánticos (principal, secundario y magnético). El número cuántico principal caracteriza la órbita principal (K,L,M,N...) y los electrones que poseen el mismo número cuántico principal forman una capa; en el interior de ésta los electrones poseen el mismo número cuántico secundario, que define la elipticidad de la trayectoria, formando los estados; en fin, el número cuántico magnético cuantifica la orientación de la trayectoria en el espacio ya que el átomo está sumergido en un campo magnético: dos electrones pertenecientes a la misma capa y al mismo estado y con un mismo número cuántico magnético forman un caso. Existe aún un cuarto número cuántico que se refiere al sentido de rotación del electrón sobre sí mismo y se llama spin; es evidente que este número no puede tener más que dos valores iguales y de signo diferente; el electrón no puede, en efecto, girar sobre sí mismo más que a la derecha o a la izquierda. En virtud del principio de exclusión de Pauli, dos electrones cualesquiera de un mismo átomo no pueden tener sus cuatro números cuánticos idénticos; en consecuencia, los dos electrones pertenecientes a un mismo caso deben tener siempre spines opuestos. Dos electrones de spines opuestos de un mismo caso se compensan mutuamente de manera que ellos no ejercen más ninguna acción exterior (principio de compensación de los spines): forman una cupla, o sea, están apareados. En el caso que se encuentra un electrón solitario, que se llama electrón célibe, su spin no está compensado: tal hecho confiere al átomo o a la molécula un carácter paramagnético, aunque la compensación mutua de los spines sea un fenómeno eléctrico y no magnético.

Enlaces interatómicos

El comportamiento de los electrones en las reacciones químicas depende de su peculiar distribución en las capas u órbitas. Los átomos de un gas inerte-elementos inertes - son muy estables y no-reactivos y los electrones de estos átomos deben estar situados en órbitas completas no susceptibles a los cambios. Los átomos de otros elementos parecen que constantemente están tratando de cambiar la distribución de los electrones en sus capas más externas para lograr la distribución orbital de un gas inerte, esto es, una órbita externa ($s + p$) de 8. Esto puede lograrse por "adquisición" o "cesión" de algunos electrones. En general, un átomo tiende a tomar el camino más fácil; si menos electrones se requiere adquirir que donar para formar una distribución con órbitas completas, entonces los electrones serán adquiridos y viceversa.

Todos los átomos alcalinos tienen un electrón en su órbita más externa, y pueden formar una capa de gas inerte donando un electrón o adquiriendo 7 electrones; el primero es el camino más fácil, y ocurre invariablemente.

Cuando un átomo tiene un exceso o deficiencia de electrones, constituye un ión. Un anión o ión negativo es un átomo (o grupos de átomos = radicales) los cuales han ganado uno o más electrones conteniendo de este modo un exceso. Un catión o ión positivo es un átomo o radical que ha perdido uno o más electrones. Átomos metálicos tienden generalmente a perder electrones y se transforman en cationes cargados positivamente; átomos no-metálicos, tal como el cloro o bromo, usualmente adquieren electrones y se tornan en aniones cargados negativamente. Otros átomos podrían adquirir o dar electrones con casi igual facilidad, pudiendo ser cationes o aniones según las circunstancias.

Los cationes podrían ser uni, di, tri, tetra, etc. positivamente cargados dependiendo del número de electrones que ellos donan; por ejemplo, Na^+ , Mg^{+2} , Al^{+3} , Si^{+4} , etc. Negativamente, como Cl^{-1} , O^{-2} , N^{-3} , C^{-4} , etc. El número de cargas en el ión corresponde a la valencia o poder de combinación de los átomos o elementos.

Los tipos de enlaces entre átomos pueden agruparse en cuatro grupos: iónico, homopolar o covalente, de van der Waals y enlace metálico. A estos hay que agregar el enlace de hidrógeno, y el enlace dipolar. En el estudio de minerales de arcilla, poca importancia tiene el enlace metálico, pero el enlace de H y el dipolar, aunque no son importantes en referencia a la estructura de los minerales mismos, sí tienen importancia en cuanto a reacciones entre estos minerales y medios líquidos.

Cada uno de estos tipos de enlace lleva asociada una serie de propiedades físicas y estructurales. Evans (1939) ha discutido detalladamente la influencia del enlace atómico sobre las propiedades y en la Tabla 2 se resumen algunas de estas relaciones. En la realidad, es inadmisible suponer que una estructura se encuentre constituida por sólo un tipo de enlace, ya que de las interacciones de unos átomos sobre otros, de quienes proceden los distintos tipos de enlace, puede resultar que se produzcan enlaces de tipo intermedio o que en una misma estructura aparezcan uniones de tipo diferente.

Enlace iónico

Posteriormente a los trabajos de Born y Haber sobre las energías cristalinas, se comprobó que el enlace iónico es el resultado normal de la combinación de dos átomos, uno fuertemente electropositivo (potencial de ionización bajo) y el otro fuertemente electronegativo (gran afinidad electrónica). Tal es el caso, por ejemplo, del Cl y el Na. En el NaCl cristalino no puede hablarse de una "molécula de cloruro de sodio", ya que la organización estable resulta ser una estructura cristalina tridimensional de iones Cl^- y Na^+ . Sin embargo, en estado de vapor, existen realmente moléculas de NaCl en las que el enlace es de carácter iónico en su totalidad. La fuerza

Tabla 2. Relación entre propiedades físicas y estructurales de los cristales con distintos tipos de enlaces.

Propiedades	Enlace iónico	Enlace covalente	Enlace van der Waala
Mecánicas Férmicas...	Fuerte, duro Punto de fusión elevado. Dilatación pequeña	Fuerte, duro Punto de fusión elevado. Dilatación pequeña	Débil, blando Punto de fusión variable. Gran conductividad térmica
Eléctricas	Relativamente no conductor	No conductor	No conductor
Ópticas	Variable	Índice de refracción elevado	Transparentes
Estructurales	Elevado índice de coordinación Densidad moderadamente alta	Baja coordinación Densidad baja	Coordinación muy variable Densidad variable

atractiva entre dos iones de cargas q_1 y q_2 , situadas a una distancia moderada, puede representarse por la fuerza Coulombiana $q_1 q_2 / r^2$ (derivada de la ley de Coulomb: $F = q_1 q_2 / \epsilon r^2$, siendo ϵ la cont. dieléctrica en el vacío, r , distancia entre las cargas q_1 y q_2).

En las moléculas de tipo N_2 , H_2 , etc., o en la estructura del diamante, donde no existen diferencias de electronegatividad entre elementos constituyentes, no puede producirse unión iónica alguna y el enlace se realiza por medio de uno o más pares de electrones. Pauling (1939) ha dado una escala de electronegatividades, X_A , X_B , X_C , etc. para varios elementos, que se define así:

$$D_{A-B} = \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B}) + 23,06 (X_A - X_B)^2$$

Esto es, que la energía de disociación (en átomos neutros) 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. Según esto, cuanto menor sea la diferencia entre X_A , X_B ,

Potencial de ionización: es el potencial que da a un electrón libre, la energía exactamente suficiente como para ionizar el átomo o molécula, esto es, para retinar un electrón, dejando un ión positivo, pero sin comunicar ninguna energía cinética al electrón.

etc. más se aproximará el enlace al tipo covalente. (X señala electronegatividad del elemento A, B, etc.). Ver tabla de electronegatividades en Tabla 4.

De acuerdo a lo anterior, el carácter iónico aparecerá en compuestos tal como CaF_2 , MgO , etc., mientras otros compuestos con uniones de tipo Sn-O , P-O y $\text{Si}^2\text{-O}$ serán parcialmente iónicos y parcialmente covalentes. Al aumentar la valencia de un elemento en un compuesto, por ejemplo:



la probabilidad de formar un enlace puramente iónico decrece y se forman enlaces covalente muy fuertes, especialmente si las diferencias de electronegatividad no son muy grandes.

La antigua idea de adscribir exclusivamente enlaces iónicos a los minerales de arcilla, si bien ha proporcionado éxitos interpretativos no puede sostenerse, ya que entre tipo límite de enlace y el enlace covalente existe una gama de transición.

Como hemos dicho, puesto que este enlace corresponde a una atracción electrostática entre cargas eléctricas - Ley de Coulomb - debieran los iones no situarse a una distancia fija sino tratarían de acercarse cada vez más. Pero, si los iones se acercan tanto que sus nubes electrónicas inician una superposición, se manifiesta una mutua repulsión entre los núcleos cargados positivamente.

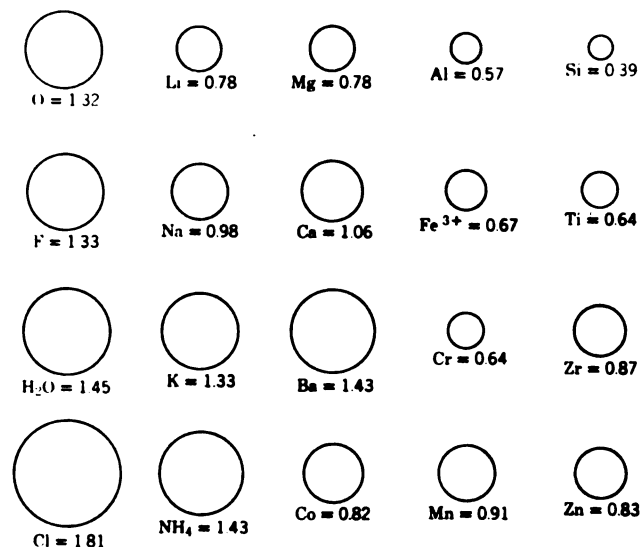


Fig. 1.-Tamaño relativo (cifras en unidades angström = 10^{-8} cm) de constituyentes de los silicatos. $\text{Fe}^{2+} = 0.83$

Fig. 1. Tamaño relativo (cifras en unidades angström = 10^{-8} cm) de constituyentes de los silicatos.

El enlace covalente

Lewis y Kossel (1916) desarrollaron la teoría atómica y molecular según la cual un par de electrones compartidos puede constituir un enlace entre dos átomos. Heitler y London (1927) opusieron los fundamentos de la naturaleza. La aplicación de la mecánica ondulatoria de Schrödinger y Heisenberg hizo posible finalmente la descripción cuantitativa del enlace homopolar. Pauling (1939) demostró que los enlaces covalentes tenían una dirección determinada y que esta dirección era responsable, por ejemplo, de que el ángulo que forman entre sí las cuatro valencias del carbono fuese de 109° . Sin embargo, el ángulo de enlace de las uniones covalentes no es siempre de 109° , el ángulo tetraédrico, sino depende del número y tipo de orbitales compartidos entre los átomos y el carácter más o menos parcialmente iónico de los enlaces. En el agua, por ejemplo, el ángulo entre los dos enlaces OH vale 105° . También los enlaces Si-O-Si pueden tener valores diferentes: en la modificación de baja temperatura de la cristobalita vale 150° y en la modificación de alta temperatura 180° . Ejemplos claros de unión covalente la tenemos en que átomos de un mismo elemento, por ejemplo Cl u O, se unen para formar una molécula, de cloro y O_2 .

Puede concebirse la unión covalente entre, por ejemplo, dos átomos de oxígeno, imaginando que los átomos comparten dos pares de electrones para lograr completar una capa externa de 8 electrones en cada átomo, aunque cada cual individualmente tenga sólo 6 electrones periféricos. Se dice que en tal caso existe una unión covalente doble y que estos electrones describen una trayectoria común entre ambos núcleos pasando del uno al otro por un fenómeno que puede ser asimilado a la resonancia: un diapasón vibrando transmite su vibración a otro diapasón, es decir, las vibraciones de uno pasan al otro.

De esta manera, puede decirse también que la probabilidad de tener los electrones entre los dos núcleos es mayor que la probabilidad de tenerlos fuera. Por eso es que esta unión se designa por $0 :: 0$, con dos pares de electrones entre los núcleos.

En los silicatos hay uniones de tipo covalente y iónicas.

Las uniones entre el Si y el O que constituyen el SiO_2 , la sílica, es decir, la piedra angular de todos los silicatos, son 50% iónicas y 50% covalentes.

La medida del carácter iónico de las uniones puede ser hecha por consideraciones sobre la electronegatividad admitiendo que es igual a la diferencia entre el coeficiente de electronegatividad del más negativo y el coeficiente de electronegatividad del menos negativo.

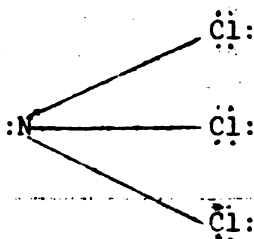
Por ejemplo la unión SiO: para apreciar su carácter iónico, se establece la diferencia $3m5(O) - 1m8(Si)$; cuando se tiene 1,7 entre las dos

ORBITAL: función ondulatoria del electrón del átomo. Cuando $l = 0$ tenemos un orbital s, que siempre es de simetría esférica. Cuando $l = 1$ tenemos un orbital p y estos pueden ser $-1,0$ ó $+1,0$.

electronegatividades, hay un 50% de unión iónica. La diferencia entre el oxígeno y un cuerpo como el sodio o potasio, que se combinan en los óxidos K_2O , hace aparecer la cifra más elevada, esto es 2,7, lo cual significa que hay un 80% de ligazón iónica y un 20% de unión covalente. Ejemplo: una sal formada por un metal y un no metal activos, se puede escribir una estructura iónica. Así, en el caso del cloruro de litio:

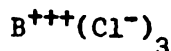


No hay dudas, por otra parte, que el tricloruro de nitrógeno NCl_3 tiene una estructura covalente.

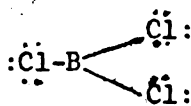


Entre $LiCl$ hay otros compuestos como $BeCl_2$, BCl_3 y CCl_4 . ¿Dónde se produce el cambio de una estructura iónica a una covalente? Para el BCl_3 habrían tres modelos:

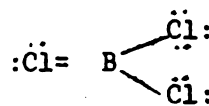
Completamente iónico



Semi-covalente

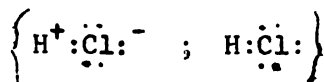


Covalente



Según Pauling, este problema queda dilucidado por la teoría de la resonancia. La transición de un enlace iónico a uno covalente no ocurre bruscamente sino en forma gradual. La estructura de la molécula del BCl_3 se representará mejor por un híbrido de resonancia de todas las estructuras señaladas anteriormente. Tales enlaces se llaman enlaces covalentes con carácter iónico parcial.

A la molécula de cloruro de hidrógeno puede asignársele la estructura resonante:



la cual se representa ordinariamente por la estructura simple:



Escala de electronegatividad de los elementos

Los elementos se han ordenado, asignándoles un número determinado, de acuerdo al poder que poseen de atraer electrones para formar un enlace covalente, con los cuales puede estimarse el carácter iónico parcial. El poder de atracción para los electrones en un enlace covalente se llama electronegatividad del elemento. En la Tabla 3, se muestra la escala de electronegatividad, excepto los elementos de transición (valores aproximadamente de 1,6) y tierras raras (valores próximos a 1,3). La escala se extiende desde el Cs 0,7 al F, 4.0. El F es el más electronegativo, seguido por el O(3,5), el N (3,0), etc. Los metales tienen valores alrededor o menor de 1,8. Cuanto mayor sea la separación entre los elementos de la escala (horizontal), mayor es el carácter iónico del enlace entre ellos. Cuando la separación es de 1,9 el enlace tiene un 50% de carácter iónico. Si la separación es mayor, se requiere escribir una estructura iónica para la sustancia, si es menor, una estructura covalente.

					H 2.1				
					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				
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.61	Ge 1.7	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8		
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.3	Zr 1.6	Sn 1.7	Sb 1.8	Te 2.1	I 2.4		
Cs 0.7	Ba 0.9								

Tabla 3. Escala de electronegatividades. L. Pauling (1963)

Polarización

Momentos dipolares. Si se forma un enlace entre dos átomos que se diferencien en electronegatividad, existe una acumulación de carga negativa en el átomo más electronegativo quedando una carga positiva sobre el átomo más electropositivo. En las moléculas polares hay una distancia finita de separación entre lo que se puede llamar centros de gravedad de electricidad negativa y positiva; la polaridad de la molécula disminuye cuando se aproximan unos a otros estos centros de gravedad. Si se coloca una molécula en un campo eléctrico tiende a orientarse de manera que su parte positiva apunta hacia el electrodo negativo y la parte negativa hacia el electrodo positivo; la fuerza requerida para orientar la molécula dependerá de la magnitud de las cargas y las distancias existentes entre ellas. El momento dipolar (momento dipolar permanente) se define como el producto de una de las cargas por la distancia media entre los dos centros de electricidad positiva y negativa respectivamente: $\mu = e \cdot d$, siendo $e =$ carga y $d =$ distancia. Las medidas experimentales del momento dipolar son muy importantes ya que mide la asimetría eléctrica de las moléculas, esto es, da informaciones sobre la forma de la molécula.

Por definición, un objeto portador de dos cargas eléctricas iguales y de signo opuesto $-E$ y $+E$, separados por una distancia lineal S , constituye un dipolo capaz de orientarse en un campo eléctrico, con un momento igual a $\mu = E \cdot S$. Se puede considerar este objeto como un homólogo eléctrico de un imán. Tal momento eléctrico, calculado en unidades electrostáticas, es alrededor de $5 \times 10^{-18} = 1$ debye, representado por D . En la zona que se extienden los dos polos, la corriente eléctrica se dirige siguiendo la recta que une la carga positiva y la carga negativa; además el campo eléctrico en un punto y del ángulo determinado por la recta R y el eje del dipolo; este campo eléctrico es directamente proporcional al momento eléctrico del dipolo.

Admitiendo que una molécula está constituida por un conjunto de cargas eléctricas (+) y (-) (núcleos atómicos y electrones) que se neutralizan perfectamente, puede preguntarse cómo se reparten esas cargas en la molécula completa. En algunas moléculas la carga se dispone en forma simétrica, de modo que los centros de gravedad de las cargas positivas coinciden con el centro de gravedad de las cargas negativas: en tal caso la molécula no posee momento eléctrico, su momento dipolar es nulo. Tales son las moléculas simétricas como CCl_4 , O_2 , H_2 , N_2 , cuyas valencias atómicas están totalmente saturadas o aquellas como Ar , Ne , He , que manifiestan muy poca actividad química.

Pero existen moléculas como agua, alcoholes, aminas, etc., compuestos nitridos en que la repartición de las cargas eléctricas no es simétrica, aunque la molécula se encuentre en su estado normal. Estas sustancias se

Dipolo= cuando en una molécula hay separación neta de las cargas (+) y (-). La naturaleza polar o no polar de una sustancia se relaciona con la función de dipolo en la molécula. La medida del dipolo molecular se lleva a cabo por el momento del dipolo $\mu = e \cdot d$.

comportan como dipolos, cuadripolos, u octapolos. En este caso cada molécula es por sí misma la fuente de un pequeño campo eléctrico; se dice que estas sustancias poseen un momento dipolar permanente o un momento eléctrico permanente, representado por el símbolo μ . Este momento permanente existe igual si la molécula se encuentra en su estado normal, es decir, sin que se encuentre influenciada por otras moléculas polares ni por un campo eléctrico exterior (por ejemplo si ella está colocada sobre un vacío relativamente elevado).

Si un gas o líquido está constituido por moléculas dipolares, los ejes de los dipolos están orientados de manera desordenada y caótica en todas direcciones posibles; no hay polarización. Pero, si sometemos el cuerpo en un campo eléctrico, las moléculas se orientan en este último y adquieren un momento eléctrico dirigido en el sentido del campo. Tal es la polarización de orientación, designada por P_o .

Por otra parte, sometidas a la influencia de un campo eléctrico, las moléculas de estructura simétrica pueden transformarse en dipolos inducidos. En efecto, en estas condiciones, las moléculas se deforman y los centros de carga positiva y negativa no son coincidentes. Esta polarización inducida es atribuible al desplazamiento de electrones en la molécula (polarización electrónica P_e) y al desplazamiento de los núcleos atómicos y de los iones que forman la molécula (polarización atómica P_a). El momento dipolar inducido M que resulta de este fenómeno es directamente a la intensidad F del campo eléctrico que actúa sobre las moléculas: $M = \alpha F$

El factor de proporcionalidad α se llama polarizabilidad o deformabilidad de la molécula: constituye una propiedad característica de esta última.

Una molécula dipolar puede tener su momento eléctrico permanente modificado si se sitúa en un campo eléctrico o si está en presencia de otras moléculas polares. Bajo esta influencia, la separación entre las cargas positivas y negativas incrementa siempre ligeramente y esta separación es proporcional a la intensidad del campo. El momento eléctrico inducido se adiciona geoméricamente al momento eléctrico permanente de la molécula. En resumen, la polarización de las moléculas es debido:

1. A un desplazamiento relativo de las cargas pertenecientes de los electrones: es la polarización electrónica P_e ;
2. A un desplazamiento relativo de las cargas pertenecientes por los átomos: es la polarización atómica P_a ;
3. A una orientación de los ejes de los dipolos existentes: es la polarización de orientación.

La polarización total es entonces igual a $P_e + P_a + P_o$

En el hecho, existe una interesante relación entre la polarización, el momento dipolar y una otra propiedad importante del medio: la constante dieléctrica. El CO_2 tiene un momento dipolar cero, aun cuando el oxígeno y el

carbono difieren marcadamente en la electronegatividad. Puesto que la unión C-O deben poseer un momento dipolar, la conclusión es que los átomos deben estar en línea recta (O-C-O) para que los dipolos individuales se opongan y se neutralicen mutuamente.

Siguiendo la ley de Coulomb, la fuerza de atracción entre dos cargas eléctricas puntiformes E_1 y E_2 , en un medio homogéneo, es proporcional al producto de dos cargas eléctricas e inversamente proporcional a la distancia R que las separa: $f = \frac{E_1 \cdot E_2}{\epsilon \cdot R^2}$

donde ϵ es la constante dieléctrica. En el vacío, $\epsilon = 1$; para los gases, esta constante es poco elevada, pero para la mayor parte de los líquidos ella es netamente superior a la unidad:

Tabla 4. Constante dieléctrica de líquidos a 20°C

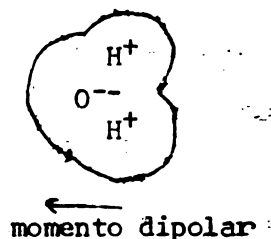
Acetona	21,3	Etanol	25,7
Acido acético	6,15	Eter	4,33
Benceno	2,28	Metanol	33,6
Agua	80,37	Tetra. C	2,24

Las moléculas que se caracterizan por un momento dipolar elevado se llaman moléculas polares. Están rodeadas por un campo eléctrico propio que les permite realizar combinaciones o asociaciones más o menos estables con las otras moléculas o partículas, polares o no polares. Las moléculas polares tienen habitualmente gran actividad química; son en general, buenos solventes, especialmente adecuados para llevar a cabo reacciones de solvolisis. Estos fenómenos son atribuibles a las posibilidades que estas moléculas tienen de efectuar combinaciones con las moléculas solubles y también de disminuir las fuerzas de atracción eléctrica a consecuencia de la constante dieléctrica elevada del medio. Sobre este objeto conviene señalar las propiedades especiales de la molécula de agua cuyo momento dipolar es elevado y que es muy polarizable. El poder de solvatación importante unido a las moléculas de agua (fenómeno de hidratación) encuentra su causa tanto en su polarizabilidad elevada como en la fuerte constante dieléctrica del agua.

El que el agua sea buen disolvente de las sales se debe a que tiene una constante dieléctrica elevada y a que sus moléculas tienden a combinarse con iones para formar iones hidratados. Estas propiedades se deben al gran momento dipolar eléctrico de la molécula de agua. Puesto que la molécula de agua tiene un considerable carácter iónico se puede concebir como constituida por Oxígeno, O^{--} y dos iones hidrógeno H^+ unidos cerca de su superficie. Los iones H distan $0,95 \text{ \AA}$ del núcleo de oxígeno y están situados

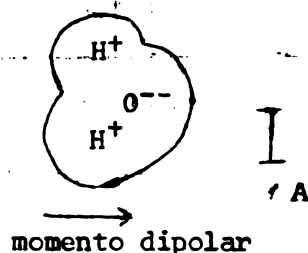
en un mismo lado; entre el oxígeno y los hidrógenos hay un ángulo que vale 105°. Hay, entonces, una separación de la carga positiva de la negativa que origina el gran momento dipolar.

La constante dieléctrica del agua es, a temperatura ambiente, de 80. Esto significa que dos cargas eléctricas opuestas, en el agua, se atraen mutuamente con una fuerza 80 veces menor que en el aire. De ahí que iones de un cristal de NaCl, por ejemplo, en el agua puedan disociarse escapando más fácilmente del cristal que si éste se encontrara en el aire. Una simple agitación térmica es suficiente para vencer la atracción relativamente débil en el agua.



Fenómenos de polarización se desarrollan en numerosos procesos físico químicos de las arcillas, v.gr. sistemas agua/arcilla.

Un dipolo es una molécula en la cual las cargas positivas y negativas son iguales pero distribuidas de manera tal que parte de la molécula es predominantemente positiva y la otra negativa, de manera de dar un equilibrio eléctrico. La magnitud del efecto total en la molécula, se mide cuantitativamente mediante el momento dipolar. El agua es un ejemplo de una sustancia que posee un gran momento dipolar.

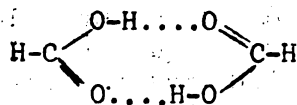


Dos moléculas de agua con sus vectores del momento dipolar eléctrico orientados en direcciones opuestas.

Atracciones electrostáticas son: enlaces iónicos, dipolos y parcialmente en los covalentes. Las siguientes combinaciones pueden existir: Dipolo-dipolo: cuando dos unidades se alinean por el mismo extremo (+) (-) (- +) y Dipolo inducido-dipolo, ión-dipolo, ión-dipolo inducido, dipolo-dipolo inducido.

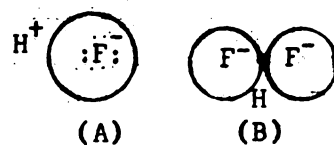
El enlace de H:

Se ha encontrado que en muchos casos un átomo de H puede actuar como si formase enlace con otros dos átomos electronegativos, en lugar de hacerlo con uno solo. Se trata de una acción electrostática. Un ejemplo es el dímero del ácido fórmico de estructura:



El H está representado como saltando continuamente hacia atrás y adelante de los dos oxígenos.

Un ejemplo típico es el fluoruro de hidrógeno HF. Si tuviese una estructura iónica extrema se podría representar como lo indica la Figura. Entonces, la carga positiva del ión hidrógeno podría atraer fuertemente a un ión negativo, como el fluoruro, formando el ión $F^-H^+F^-$ o HF_2^- . Esto ocurre y el ión estable HF_2^- llamado ión bifluoruro de hidrógeno existe en considerable proporción en los fluoruros ácidos y en sales como KHF_2 , bifluoruro ácido de potasio. El enlace que mantiene unido este ión complejo es el enlace de H, más débil que los enlaces covalentes y iónicos pero más fuerte que los de van der Waals, debidos a una atracción intramolecular.



Molécula de fluoruro de hidrógeno (A) y el ión difluoruro de hidrógeno, que contiene un enlace de hidrógeno (B).

Esta unión de enlaces de H interviene, por ejemplo, en la unión de las hojas de los minerales filíticos y también en la estructura de los cristales de hielo. En los minerales de arcilla los enlaces de H son de rango muy corto y se derivan de las uniones entre átomos de oxígeno y grupos OH situados en superficies adyacentes. En especies como cloritas y caolinitas el reticulado exagonal de oxígenos coincide bastante bien con el retículo correspondiente de oxhidrilos en la superficie adyacente, de modo que se produce atracción por enlaces H.

Enlaces de van der Waal

Estos enlaces son el resultado de fuerzas residuales débiles, de naturaleza no bien conocida, que opera en todos los sólidos: la constante a , en la conocida ecuación de van der Waal, $(P + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT$. El término a corresponde a la atracción intramolecular; b es el covolumen. Son fuerzas débiles comparadas con los fuertes enlaces iónicos y covalentes.

Las ideas acerca de la naturaleza de estas fuerzas fueron deducidas por London (1930) al aplicar los conceptos de la mecánica ondulatoria. Se considera que debido a los movimientos de corto período de los electrones, en los átomos y moléculas, que existen aun en las condiciones del cero absoluto, existen en todos los átomos, dipolos que cambian continuamente de dirección y magnitud (fluctuación dipolar). Los átomos y moléculas que venimos considerando son eléctricamente neutros y simétricos en conjunto durante un tiempo dado, pero los dipolos que cambian, inducen dipolos en los átomos vecinos de tal modo que en cada instante resulta una fuerza atractiva de la acción recíproca de los dipolos inductores e inducidos. Si el dipolo inductor tiene un momento μ y está situado a una distancia R de un átomo que tiene polarizabilidad α (deformabilidad molecular), la fuerza atractiva es proporcional al cociente:

$$\frac{\alpha \mu^2}{R^6}$$

Esto significa que las fuerzas de van der Waals son inversamente proporcionales a la sexta potencia de la distancia y, por lo tanto, la magnitud de la energía recíproca estará determinada por el grado de proximidad de dos

átomos o moléculas. En general, 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 cercanos sea máximo. La distancia a que pueden aproximarse las moléculas viene determinado por el equilibrio entre estas fuerzas atractivas y las repulsivas que entran en juego, como consecuencia de la repulsión de las cargas nucleares (Repulsión de Born), cuando la distancia ha disminuido hasta el punto de que la nube electrónica no puede actuar de pantalla o freno entre las cargas nucleares. Las fuerzas repulsivas vienen dadas por la expresión: $b e \frac{-R}{\rho}$ R= distancia; e= carga
b= covolumen ρ = constante

de modo que la energía mutua entre dos átomos o moléculas unidas por fuerzas de van der Waals puede expresarse como:

$$E = \frac{C}{R^6} + b e \frac{-R}{\rho}$$

donde C, b y ρ son constantes que dependen de las propiedades del átomo. Fuerzas de van der Waals actúan ante las partículas de arcilla. Son fuerzas muy débiles del orden 10^{-12} y 10^{-19} erg. cm.

Cristales tales como grafito, talco, pirofilita, caolinita, etc. contienen capas neutras de iones unidas esencialmente, gracias a estas fuerzas de van der Waals. Estas capas son fácilmente separables, ya que las fuerzas que las unen son débiles. De ahí que tales minerales sean blandos y jabonosos al tacto. Las micas, aunque tienen también una estructura hojosa, las capas no son eléctricamente neutras sino que se unen mediante iones K(micas) o Ca (margaritas). La separación de las capas en las micas supone la rotura de algún enlace iónico que es más fuerte que el de van der Waals. De ahí que las micas sean bastante más duras que el grafito, por ejemplo. Otros minerales que unen sus hojas mediante estas fuerzas son asbestos, tremolita y crisotilo: de ahí la naturaleza fibrosa de ellos.

Distribución de los iones en una estructura cristalina

Un retículo cristalino está formado por un gran número de átomos o iones. Una estructura estable se puede producir solamente si estos iones se encuentran empaquetados fuertemente y están retenidos en posiciones más o menos rígidas en el espacio por las otras unidades que le rodean. Puesto que la mayoría de los cristales inorgánicos contienen alguna proporción de enlaces iónicos en sus uniones interatómicas la red cristalina se visualiza como formada por una serie de iones cargados positiva o negativamente. Los aniones son mucho más grandes que los cationes (ver Tabla ___) y, como podría esperarse, ellos juegan un rol relevante en la determinación de la naturaleza del retículo. Los cationes, sin embargo, son los instrumentos por los cuales la posición de los aniones puede fijarse en el espacio y, por esto, antes de que pueda considerarse la disposición de los aniones debe establecerse la relación catión/anión.

Radios iónicos

El término radio iónico no puede ser definido en rigor, ya que un átomo no tiene límites rígidos que delimiten el espacio ocupado por el núcleo o por los electrones orbitales. Sin embargo, cuando se aproximan dos iones se produce una atracción electrostática debida a cargas opuestas, pero a una determinada distancia entran en juego violentas fuerzas de repulsión, y el equilibrio entre estas fuerzas de atracción y repulsión determina la distancia a que dos iones pueden aproximarse. De acuerdo a esto, Bragg propuso la idea de que esta distancia mínima podría tomarse como si representase la suma de los radios de los iones, considerados estos como esferas. Este punto de vista introduce mucha simplificación. De acuerdo a esto, el radio iónico queda concebido de tal modo que la suma de los radios de dos iones debe ser igual a la distancia de equilibrio. Sin embargo, el radio aparente de los iones 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 de los radios del catión y el anión.

La energía potencial de dos iones, teniendo en cuenta solamente las fuerzas coulombicas atractivas para iones de signo opuesto, y entrando en juego las fuerzas repulsivas cuando los campos electrónicos se entrecruzan, viene dada por la ecuación de Bérn:

$$V = \frac{Ac^2z^2}{r} + \frac{Be^2}{r^n}$$

siendo z la valencia de cada ión, e la carga de cada ión, A y B son constantes y n otra cantidad constante que vale alrededor de 9. Los radios iónicos de los cristales no pueden deducirse teóricamente; deben determinarse por medición de las distancias iónicas observadas. Por tanto, para obtener valores absolutos es necesario fijar un radio iónico, generalmente el del oxígeno. Wasastjerna (1923) consiguió evaluar el radio del ión oxígeno como $1,32\text{\AA}$; comprobó que en un compuesto como MgO , el ión Mg es tan pequeño relativamente que casi toda la refracción del compuesto se debe al ión oxígeno mucho mayor. Ahora sabemos que los volúmenes relativos de ambos iones son aproximadamente: $(0,78 \text{ Mg}/1,32)^3 = 1/5$

De igual modo, en el fluoruro de litio el ión fluoruro tiene un volumen aproximadamente cinco veces mayor que el litio. Conociendo las distancias interatómicas y suponiendo que los índices de refracción son aditivos y utilizando la relación

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

donde R es la fracción molar, M el peso molecular, d la densidad y n el índice de refracción, Wasastjerna pudo deducir los radios iónicos aislados del O^- y F^- y algunos más.

Goldschmidt (1924) realizó un estudio sistemático de varios cientos de compuestos inorgánicos sencillos mediante rayos X y determinó con exactitud

sus constantes reticulares logrando, al final, extender la tabla de radios iónicos individuales hasta 80 elementos. Los valores deducidos por Goldschmidt concuerdan con los valores actuales.

La comparación de los radios iónicos con los tamaños de los átomos originales lleva a la conclusión de que un ión positivo es menor que el átomo del que 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 radio del átomo original. Se ha dicho anteriormente que el radio iónico viene modificado por el número de iones de carga opuesta agrupados alrededor de un ión dado (índice de coordinación). La variación del radio iónico con el índice de coordinación puede calcularse por la ecuación.

$$\frac{r_p}{r_m} = \left(\frac{p}{m}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad \begin{array}{l} p = \text{coordinación } p \\ m = \text{coordinación } m \end{array}$$

donde r_p es el radio aparente para coordinación de orden p , r_m el radio aparente para coordinación m y n es 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 es necesario multiplicar el radio en coordinación 6 por 0,950.

Como se ha dicho, los iones para producir una distribución estable, deben estar empaquetados lo más estrechamente posible. De ahí que los grandes aniones deben estar situados en una forma tal que encierren firmemente los pequeños cationes. La manera en la cual esto se lleva a cabo depende casi enteramente del tamaño relativo de cationes y aniones.

En la Tabla 5 y Figura 1, se muestran algunos valores de radios iónicos correspondientes a elementos de interés mineralógico. Una de las más importantes observaciones que se deducen de la Tabla 5, es el tamaño del ión oxígeno comparado con el de los cationes más corrientes de los silicatos, como Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} , y Si^{++++} . Debido a esta diferencia en el tamaño iónico, la estructura cristalina viene determinada, en principio, por el empaquetamiento de los iones oxígeno con los cationes ocupando los intersticios. En la formación del ión OH el hidrógeno queda imbibido en el oxígeno, de modo que el volumen espacial del grupo hidroxilo puede considerarse como equivalente al del O^- .

Teoría de la coordinación

El concepto central de las ideas de Werner (1900) sobre la coordinación de sus complejos fue tomado por Goldschmidt y aplicado a los silicatos. Para Werner, el número de iones grandes que puede situarse en torno a un ión central más pequeño está determinado principalmente por razones geométricas, esto es, la relación de los radios.

Tamaño de los átomos y iones

Considerados en volumen, los átomos que constituyen los silicatos en las rocas cristalinas se componen esencialmente de átomos de oxígeno unidos; en volumen, este oxígeno es el constituyente esencial de la corteza terrestre. Estamos en presencia de átomos, generalmente ionizados, de oxígenos unidos, y entre estos átomos se sitúan diversos cationes.

El átomo de oxígeno es fácilmente transformable en aniones que poseen 2 cargas negativas, esto es, dos electrones suplementarios de manera que completen los 8 electrones de la capa exterior.

Estamos en presencia de un anión que tiene un radio iónico muy grande. Ustedes saben lo que significa la noción de radio iónico. Es un radio que no es absolutamente constante ya que, de acuerdo a las presiones que puedan ser ejercidas sobre él exteriormente, puede ser comprimido o ligeramente dilatado. Puede experimentar variaciones de 10 a 15%. En cada cuerpo es necesario conocer la carga y el radio iónico; son dos nociones indispensables para comprender la arquitectura de los silicatos.

Es necesario destacar un anión muy importante como es el OH, el cual tiene un radio iónico del mismo orden de magnitud que el del oxígeno. Es el ión oxhidrilo, con carga -e. Se compone de un ión O^{2-} , en el cual ha penetrado un ión H^+ . Juega un rol muy importante en la constitución de los silicatos filíticos del tipo mica, y también como factor de descomposición de los silicatos que consiste en la introducción de iones OH en el edificio.

Todo el resto son cationes. En orden de carga decreciente, tenemos en primer lugar el Silicio, Si, el cual es tetravalente, es decir, que el átomo de silicio tiene la propiedad de perder cuatro electrones de su capa exterior que desaparecen totalmente siendo cedidos a aniones vecinos que los absorben sobre su capa externa. Por el hecho que 4 electrones han desaparecido de la carga, el ión posee un excedente de cuatro cargas positivas. Por esto también el radio iónico es pequeño.

Enseguida viene el aluminio que frecuentemente es homólogo del silicio en la constitución de las rocas cristalinas con un radio iónico de 0,57. Es trivalente, esto es, puede perder tres electrones de su capa externa, los cuales son cedidos a los aniones vecinos que los atraen, y, como ha perdido tres cargas negativas, se encuentra poseedor de tres cargas positivamente excedente.

Enseguida tenemos los cationes que pueden transformarse en cationes bi o trivalentes: el Fe puede encontrarse en ambos estados. Si es trivalente, su radio es 0,67A, si es bivalente, tiene una carga de 2e y su radio es más grande: 0,83.

El Ca ionizado tiene una carga +2e y un radio más grande 1,06; el Mg, también bivalente, tiene un radio de 0,78A. El potasio, con carga le es el que tiene el radio más grande, del mismo orden de magnitud que el del oxígeno.

Una característica importante de los diferentes iones es el potencial iónico (No confundirlo con el potencial de ionización que es la fem que se necesita para sacar los electrones de la capa externa!) el cual es igual a Z/R (Z =carga; R =radio iónico) (fem = fuerza electromotriz). La atracción eléctrica o la repulsión de un ión será más fuerte a medida que su carga sea más grande y se encuentra en razón inversa a su radio, como todas las atracciones eléctricas. Este potencial es máximo para el silicio que tiene la carga más grande y el radio más pequeño; tiene un valor de 10. Enseguida viene el aluminio (5,8), el fierro trivalente, el bivalente, el magnesio, el calcio, el sodio y el potasio, que es el menos atractivo de todos los cationes con 0,75.

Tabla 5. Constituyentes esenciales de las rocas cristalinas.

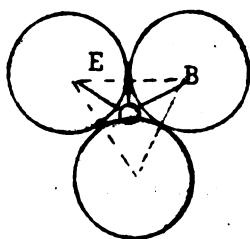
Peso atómico	No. de coordinación	Atomo	Carga del atomo ionizado	Radio iónico	Pot. de ionización en e.v.	Potencial iónico	Electronegatividad
16		O	- 2e	1,35			3,5
28	4	Si	+ 4e	0,39	11,2	10	1,8
27	4-6	Al	+ 3e	0,57	9,4	5,8	1,5
56	6	Fe ³	+ 3e	0,67	7,95	4,4	1,8
	6	Fe ²	+2e	0,83	10,5	2,4	1,65
40	8	Ca	+ 2e	1,06	6	1,89	1
23	6-8	Na	+ 1e	0,98	5	1,02	0,9
39	8-12	K	+ 1e	1,33	4,3	0,75	0,8
24	6	Mg	+ 2e	0,78	1,5	2,5	1,2
1		H	- e	0			

Puede definirse el número de coordinación como el número de iones de carga opuesta que rodea un ión determinado. En el CsCl, por ejemplo, hay un ión Cs rodeado por 8 Cl: tiene número de coordinación 8. La estructura del NaCl, con 6 iones Cl rodeando un Na y viceversa, tiene un número de coordinación 6, etc. En la Tabla 5 se da la correspondencia entre el número de coordinación del catión y la razón de radios del catión y anión. El número de coordinación dependerá esencialmente de la relación de radios iónicos, $\frac{r_{\text{catión}}}{r_{\text{anión}}} = \frac{r_A}{r_C}$. Veamos algunos casos.

Tabla 6. Variación del N.º. de coordinación con $\frac{r_{\text{catión}}}{r_{\text{anión}}}$

No. de coordinación del catión	Razón de radios $r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$
1	0 - ∞
2	0 - ∞
3	0,155 - 0,225
4	0,225 - 0,414
6	0,414 - 0,732
8	0,732 - 1
12	1 - 1

Caso i. Cuando tres grandes esferas (aniones) están distribuidas de manera que cada una de ellas toca a otras dos, sus centros se encuentran en las esquinas de un triángulo equilátero. Una pequeña esfera (catión) más pequeña puede llenar el espacio que dejan las tres grandes esferas. Si R es el radio (BE) de las esferas grandes, el radio r de la pequeña esfera interna puede ser calculado. BO es igual a $R + r$ y,



$$\cos 30^\circ = \frac{BE}{BO} = \frac{R}{R+r} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\text{de donde } r = \frac{(2 - \sqrt{3})R}{\sqrt{3}} = 0,155R$$

Así una esfera de $0,155R$ puede situarse entre tres otras de radio R , cuando éstas están arreglada de modo que su centro forma un triángulo equilátero.

Fig. 2. Coordinación de orden 3 o coordinación equilátera.

* $\cos 30^\circ$ porque, como Δ equilátero cada $\angle = 60^\circ$

$$\text{el } \angle EBO = 30^\circ. \quad \cos 30^\circ = \frac{BE}{BO} \quad \left(\frac{\text{cat. adyacente}}{\text{hipotenusa}} \right)$$

$$\cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\frac{R}{R+r} = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad ; \quad \frac{2R}{\sqrt{3}} - R = r; \quad \frac{R(2-\sqrt{3})}{\sqrt{3}} = r = \left(\frac{2-\sqrt{3}}{3} \right) R$$

Caso ii. Para cuatro aniones rodeando un catión central, las esferas grandes deben estar distribuidas en la forma de un tetraedro regular. Tres de las esferas tienen su centro en los vértices de la base triangular y la cuarta se encuentra en el ápice, centralmente sobre las otras tres, tocándolas. El pequeño catión se encuentra en el espacio vacante interno y debe tocar los cuatro aniones. El tamaño de la pequeña esfera central puede ser calculado simplemente, por el ángulo en el centro del tetraedro, esto es, $\angle AOC$ es $109^{\circ}28'$ (ver Fig.). Si $\angle AOC = 109^{\circ}28'$;

Si $\angle AOC = 109^{\circ}28'$; $\angle CAO + \angle OCA = 180^{\circ} - 109^{\circ}28' = 70^{\circ}32'$. Luego como son iguales, c/u vale la mitad: esto es $35^{\circ}16'$

Por esto:

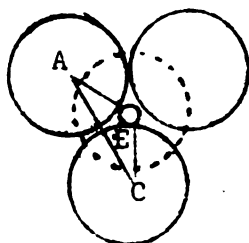


Fig. 3. Coordinación de orden 4 o tetraédrica.

$\angle CAO = 35^{\circ}16'$ para AOC es un triángulo isósceles.

$$\cos \angle EAO = \frac{AE}{AO} = \frac{R}{R+r} = 0,81664$$

$$R = 0,8166 R + 0,8166 r$$

$$R - 0,8166R = 0,8166r$$

$$r = \frac{0,1834R}{0,8166}$$

$$= 0,225R$$

Así una esfera de $0,225R$ puede estar rodeada o ir cuatro esferas de radio R situadas en los vértices de un tetraedro regular.

Caso iii. Seis esferas grandes pueden rodear una esfera más pequeña colocada centralmente, situándose cada una de ellas en los seis vértices de un octaedro regular. Cuatro de las esferas grandes se encuentran en un mismo plano, otra esfera se encuentra situada centralmente sobre el plano y otra bajo el plano de las cuatro esferas, como puede verse en la Figura.

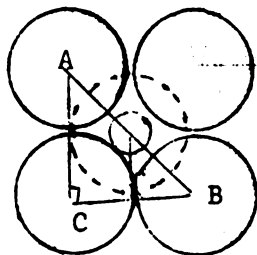


Fig. 4. Coordinación seis u octaédrica.

En ésta, $BC = 2R$ y $AB = 2R + 2r$

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

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

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

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

$$= 0,414R$$

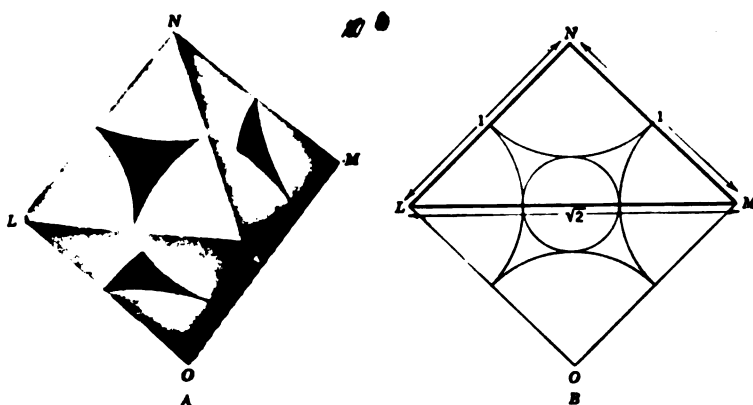


Fig. 5. Coordinación octaédrica de esferas.

Por eso, el catión más grande que puede meterse (llenar) en el centro de seis aniones distribuidos en forma de un octaedro regular será de $0,414R$, siendo R el radio del anión. Esto significa que en una coordinación catión-anión de radios mayor que $0,414R$ el catión podría coordinarse con 8 aniones hasta que la relación llegase a ser $0,732$, como sería el caso del cubo cuyos vértices estuviesen ocupados por los 8 aniones y en su centro estaría el catión.

Caso iv. Cuando 8 esferas están rodeando una más pequeña que se encuentra en el centro de un cubo. Esto se ve en la Figura donde tres esferas del frente A, B, C, y una del fondo, G, se muestran con la esfera central más pequeña.

El radio de la esfera del centro, esfera central, puede ser encontrado a partir de los dos triángulos ABC y ACG, en el cual $AC = CB = 2R$

En el triángulo ABC, $AB^2 = AC^2 + CB^2 = 4R^2 + 4R^2 = 8R^2$
 AB es la diagonal de la cara del cubo y también lo es AG, la cual debe también ser igual a $\sqrt{8R^2}$.

En el triángulo ACG, $GC^2 = AC^2 + AG^2$

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

$$\therefore GC = \sqrt{12R^2}$$

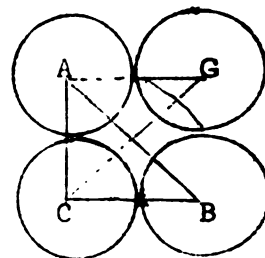


Fig. 6. Coordinación ocho o coordinación cúbica.

GC es una diagonal del cuerpo del cubo y pasa desde el centro de la esfera C, a través del diámetro de la pequeña esfera, al centro de la esfera G.

Por esto, $CG = 2R + 2r$ (siendo r el diámetro de la pequeña esfera central)

$$2r = \sqrt{12R^2} - 2R \quad \therefore \quad r = \frac{\sqrt{12R^2} - 2R}{2} = \frac{R(\sqrt{12} - 2)}{2} = \frac{R(\sqrt{3} - 1)}{1}$$

$$r = \sqrt{3R} - R$$

$$= 0,732R$$

Por esto, el tamaño más grande del catión que se sitúa en el centro de 8 aniones (cada uno de radio R) distribuidos en los vértices de un cubo, es $0,732R$.

Como hemos dicho, el número de iones de carga opuesta que se sitúan alrededor de otro central se llama número de coordinación de ese ión y el valor se encuentra enteramente gobernado por el tamaño relativo de los iones como se ve en la Tabla 5.

Como puede deducirse de las figuras anteriores, es necesario suponer que todos los iones son esferas rígidas, perfectas, aunque permanezcan en contacto con otros iones. Esto no es correcto, pero sirve para dar una visión de lo que sucede.

En la mayoría de las estructuras de silicatos, los aniones predominantes son de oxígeno que rodean cationes cada uno de ellos con diferente tamaño. El número de coordinación de estos cationes respecto al oxígeno es de gran importancia en la estructura de los minerales.

Las configuraciones que cabría esperar para varios grupos catión-anión, se podría ordenar en la siguiente lista:

- 1) Coordinación de orden tres, con tres aniones en los vértices de un triángulo equilátero. Ejemplo: boro
- 2) Coordinación de orden cuatro, con cuatro aniones en los vértices de un tetraedro. Ejemplo: silicio, berilo y aluminio (muy importante en la estructura de los silicatos en que parte del silicio ha sido sustituido)
- 3) Coordinación de orden seis, con seis aniones en los vértices de un octaedro. Ejemplo: aluminio, hierro, magnesio, litio y calcio (en casos limitados)
- 4) Grupos mayores de aniones en coordinación de orden siete a doce: Ejemplo: sodio, potasio y calcio.

Indudablemente, al considerar los grupos anteriores resulta evidente que los grupos tetraédrico y octaédrico son las unidades fundamentales en las estructuras de los minerales silicatos, implicando oxígenos e hidroxilos. Debe tenerse presente que, sin embargo, no siempre hay disponibles suficientes aniones para que cada catión, pueda formar grupos de coordinación independiente. Tal dificultad se supera usualmente mediante la participación colectiva de los aniones en dos o más grupos próximos.

En algunos casos las estructuras cristalinas son diferentes a las predichas geoméricamente. Goldschmidt interpretó estos casos como consecuencia de distorsiones o polarizaciones eléctricas de los iones más grandes por los efectos de iones próximos pequeños y con carga elevada. En verdad, un ión no es una estructura rígida ya que las capas de electrones que rodean el núcleo pueden a veces distorsionarse con facilidad, como ser, en un campo eléctrico. Cuando dos átomos con carga opuesta se acercan, se produce una mutua influencia entre ellos, derivada del tamaño y carga de los iones. Se conoce como potencial iónico. Cartledge (1928) fue el primero en proponer el concepto y definirlo como la razón de la carga en unidad es de de valencia al radio iónico en unidades Angstrom. El poder de polarización (fuerza ejercida por un ión para provocar la diformación de otro) de un catión respecto al oxígeno, esto es, la capacidad del catión para diformar la capa de electrones de los oxígenos unidos, se incrementa con el potencial iónico, y puesto que la estabilidad de la unión decrece con el aumento de la polarización del oxígeno, el potencial iónico tiene un rol importante en la estabilidad de las uniones catión-oxígeno. La influencia del potencial iónico en la estructura de los silicatos fue exaltada por Ramberg (1954) quien comentaba: "no sólo el que un elemento pueda o no formar silicatos está controlado por el campo de fuerza (esto es potencial iónico) alrededor del catión, sino también el grado máximo de polimerización que puede tener los silicatos".

-
- 1) Polarizabilidad iónica= facilidad para que un ión pueda sufrir una distorsión o deformación ($= \alpha$)
 - 2) Poder polarizante= fuerza ejercida por cada ión para provocar la distorsión de otro.

La polarizabilidad de un ión negativo es generalmente menor que la del ión (+), ya que hay un exceso de carga negativa sobre la carga del núcleo y los electrones periféricos no están tan fuertemente sujetos como en el ión (+) (que ha perdido electrones!) que tiene exceso de carga positiva nuclear. Para una serie de iones con la misma carga nuclear, la polarizabilidad crece con el tamaño del ión, puesto que los electrones más externos de los iones grandes no son atraídos con tanta fuerza como los iones pequeños. El poder polarizante crece al disminuir el radio atómico y aumentar la carga nuclear. Se espera que haya un gran poder polarizante en iones pequeños de carga (+) elevada al igual que cabe esperar una polarizabilidad considerable en iones negativos grandes con valencia elevada.

Reglas de Pauling

Las reglas que rigen los enlaces de los grupos poliédricos de los cristales de los silicatos (*) se conocen como las reglas de Pauling. Estas reglas son cinco.

1. Alrededor de cada catión se forma un poliedro coordinado de aniones, estando fijada la distancia catión-anión por la suma de los radios, y el número de coordinación del catión por la razón de los radios (radio cat./radio anion = rC/rA).
2. En una estructura de coordinación estable la fuerza total de enlaces de valencia que alcanzan a un anión, procedente de todos los cationes vecinos, es igual a la carga del anión. Esto es, la suma de las cargas (+) y (-) en un retículo debe ser igual si la estructura es estable. Esta regla simple es muy importante especialmente en las estructuras complejas. 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 ión negativo satisfecha por el ión (+). Para cada ión negativo, la suma de las aportaciones de los iones positivos que le rodea debe ser igual a su valencia. Por ejemplo, considérese el grupo de los silicatos, SiO_4 . La valencia del catión es +4; luego, cada ión O^{2-} tiene una valencia satisfecha por el ión Si^4 , o sea, la mitad de su valencia total dos. Luego, se puede unir cada vértice del tetraedro de silicato a otro tetraedro de silicato.

(*) Como cada ión oxígeno requiere 2 unidades de valencia para estar satisfecho electricamente, cada uno debe estar en contacto con dos iones. Si para formar una estructura electricamente balanceada. Esto se puede representar así:

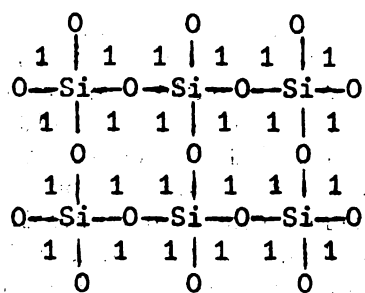


Fig. 7. Segunda regla de Pauling
Ejemplo de equipartición de las cargas.

En el octaedro (AlO_6), el ión central Al^{+3} sólo satura con medio de valencia para cada O^{2-} , 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 es la expresión de la tendencia de cualquier estructura para adoptar una configuración con la energía potencial mínima, en que las cargas del ión sean neutralizadas todo lo posible por las de los iones vecinos inmediatos. Esto proporciona una distribución simétrica de enlaces de igual fuerza, alrededor de cada catión. Sin embargo, las fuerzas de enlace asociadas a un anión dado no requieren ser iguales, siendo la única restricción que su suma sea igual o aproximadamente igual a la valencia del anión. En estructuras mixtas, con uniones de Si y Al al oxígeno la valencia del O debe ser satisfecha por ambos iones, Si y Al

3. "La existencia de aristas y, particularmente de caras, comunes a dos poliedros aniónicos en una estructura coordinada disminuye su estabilidad; este efecto es grande para cationes de valencia elevada y número de coordinación pequeño y es especialmente grande cuando la razón de radios se acerca al límite inferior de estabilidad del poliedro".

Esta regla se deduce del hecho que una arista o una cara comunes a dos poliedros aniónicos exige la proximidad de los cationes y, por tanto, un aumento de la energía potencial del sistema en comparación con el caso en que solamente se comparten vértices. Este efecto será más marcado al ser mayor la carga del catión y menor coordinación. Por eso, tetraedros de SiO_4 , comparte, en general, sólo vértices, mientras octaedros de TiO_6 pueden tener aristas comunes y los octaedros de alúmina (AlO_6) pueden compartir caras.

4. "En un cristal que posee cationes diferentes, aquellos que tienen valencia elevada y un número de coordinación pequeño, tienden a no compartir con otro los grupos poliédricos".
5. "El número de constituyentes de tipo esencialmente diferente, en un cristal tiende a ser pequeño".

Esta regla es una consecuencia del principio enunciado anteriormente de que toda estructura tiende a un estado con un contenido de energía potencial mínima. Un gran número de constituyentes diferentes supone una estructura compleja, en que la existencia de discontinuidades y tensiones daría lugar a una energía potencial elevada, con la consiguiente inestabilidad.

Debe entenderse que, sin embargo, el término "tipos de constituyentes esencialmente diferentes" no se refiere a especies químicas sino a configuraciones cristalográficas. Por eso, en este sentido, el Si y el Al en coordinación tetraédrica serían solamente un constituyente, como a su vez lo sería, el Al, Fe, Mg, Li, etc., en coordinación octaédrica. De este modo, aunque en muchos silicatos, como montmorillonita, por ejemplo, puedan contener gran número de elementos químicos, el número de constituyentes cristalográficos es relativamente pequeño.

BIBLIOGRAFIA

1. EITEL, W. Silicate Science (Vol. I to V). Academic Press. New York. USA. 1964.
2. GETMAN, F. H. & DANIELS, F. Outlines of Physical Chemistry. John V Wiley and Sons, Inc. 1-691. 1952.
3. MOORE, F. Físico-química. Ed. Marin. Madrid-España. 1953.
4. PAULING, L. The nature of the Chemical Bond. J. Wiley. Ed. New York. 1938.
5. PAULING, L. Química general. Ed. Aguilar. Madrid-España. 1963.
6. RAMBERG, H. Amer. Mineralogist, 39 pp. 256-271. 1954.
7. RANKAMA, K., & SAHAMA, G. Geoquímica. Ed. Aguilar. Madrid-España. 1960.
8. ROBREDO OLAVE, J. Estudio cristalóquímico de los silicatos cerámicos Ed. Instituto de Edafología. C.S.I.C. Madrid-España. 1960.
9. SEARLE & GRIMSHAW, R. W. Physical chemistry of Silicates. Ed. 1959.

ASPECTOS CRISTALOGRAFICOS DE LOS SILICATOS

Empaquetamiento de unidades (esferas) en forma compacta en un retículo cristalino

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 los retículos cristalinos. Un cristal podría tener cationes de una o varias clases, pudiendo en consecuencia, haber cristales con un solo tipo de unidades coordinadas o cristales con varios grupos de unidades coordinadas. Desde luego, las uniones entre estas unidades de estructura deben cumplir los principios de Pauling, esto es, los requerimientos de valencia de cada ion deben ser satisfechos completamente por contacto con un número suficiente de iones de carga opuesta. Una estructura debe ser mecánicamente estable y eléctricamente neutra para que sea estable.

Para que se forme un retículo cristalino deben cumplirse los principios anteriores y además se debe satisfacer un tercer requerimiento: el empaquetamiento de los iones en el retículo debe ser compacto o cerrado, ya que de otro modo el cristal no podría ser coherente.

Un empaquetamiento compacto es una forma de distribución equidimensional de objetos en el espacio, de modo que el espacio sea llenado de una forma muy eficiente. Tal distribución se logra cuando cada objeto se encuentra en contacto real con el máximo número de objetos iguales. Un ejemplo de empaquetamiento compacto en la naturaleza lo constituye el panel de abejas. Son las leyes económicas de la naturaleza.

Un empaquetamiento compacto de esferas iguales es una distribución que permite que cada esfera se encuentre en contacto íntimo con el mayor número de vecinos, ocupando lo más eficazmente posible el espacio utilizable. Para esferas de igual tamaño esto significa que cada esfera tiene seis vecinos contiguos en una capa de empaquetamiento compacto bidimensional, y a doce vecinos contiguos en un empaquetamiento compacto tridimensional. Considérense dos capas de esferas en empaquetamiento compacto en la Fig. 8. En (a) se muestra una capa de esferas distribuidas sobre los puntos de un retículo cuadrado. En dos dimensiones las esferas se transforman en círculos. El área "perteneciente" a cada círculo es un cuadrado cuya área es $4R^2$, siendo R el radio. El área del círculo es πR^2 . De ahí, la eficiencia con que el espacio disponible está ocupado está dado por la razón de estas dos áreas, (el área del cuadrado es: $2R \cdot 2R = 4R^2$).

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

$$\text{Eficiencia} = 78,5\%$$

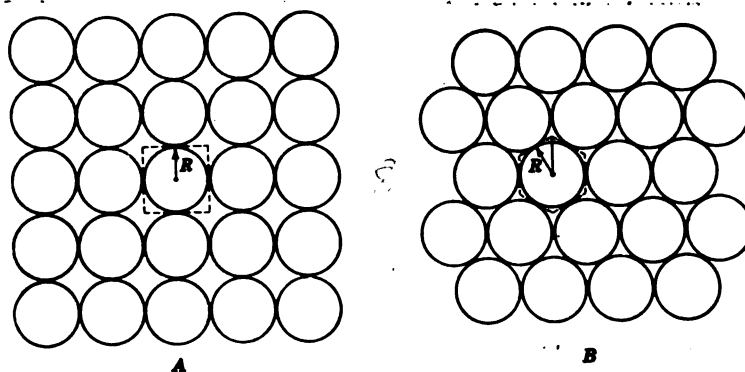


Fig. 8. Diferencias en la eficiencia de utilización del espacio según la forma como se apilan las esferas. (Según Azzarof, 1966).

En B se muestra una capa de esferas distribuidas sobre los puntos de un retículo triangular. El área asociada con cada círculo es un hexágono formado por 12 triángulos rectángulos, cada uno con un área de:

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

El área del hexágono es igual a 12 veces el área de un triángulo o $\frac{12 R^2}{2\sqrt{3}}$ = $2\sqrt{3} R^2$. La eficiencia con que es usado el espacio disponible en esta capa está dado por:

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

Eficiencia = 90,7%

Obviamente una mayor eficiencia en la utilización del espacio en dos dimensiones no es posible puesto que más de 6 círculos no pueden ser puestos en contacto con un círculo del mismo tamaño. Por esto se concluye que la distribución

de esferas que se muestra en B es el único empaquetamiento compacto posible en dos dimensiones. Tal capa se denomina "capa de empaquetamiento hexagonal cerrado".

El empaquetamiento de iones en un cristal tiende hacia un máximo (esto es, máximo en número), ya que es justamente esto lo que proporciona mayor estabilidad a la estructura. Los grandes iones que constituyen la red fundamental se disponen de modo que exista un espacio vacío mínimo en el retículo. Para mejor comprender el empaquetamiento máximo teórico deben considerarse sólo las grandes esferas y obviarse los cationes. En los silicatos consideramos sólo el oxígeno. Si muchas esferas se encuentran en un plano o capa, automáticamente se dispondrán como puede verse en la Fig. 9 (a), esto es, como lo harían una serie de bolas de igual tamaño que quisieran 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 encuentre rodeada por otras 6. Cada esfera toca a dos esferas en su línea y otras dos en cada una de las líneas adyacentes. Las esferas se disponen a lo largo de series de líneas paralelas, las cuales están en tres direcciones según ángulos de 60° y exactamente equivalentes. Las líneas, por esto, forman una distribución hexagonal y esto constituye el empaquetamiento más estrecho posible. Alrededor de cada esfera (ver Fig. 10) hay 6 cruces asimilables a triángulos equiláteros. Viendo el lado horizontal, 3 de estos triángulos tienen su vértice hacia abajo, tres hacia arriba. Para facilitararlo se dice que alrededor de cada esfera hay 3 cruces Δ y tres ∇ .

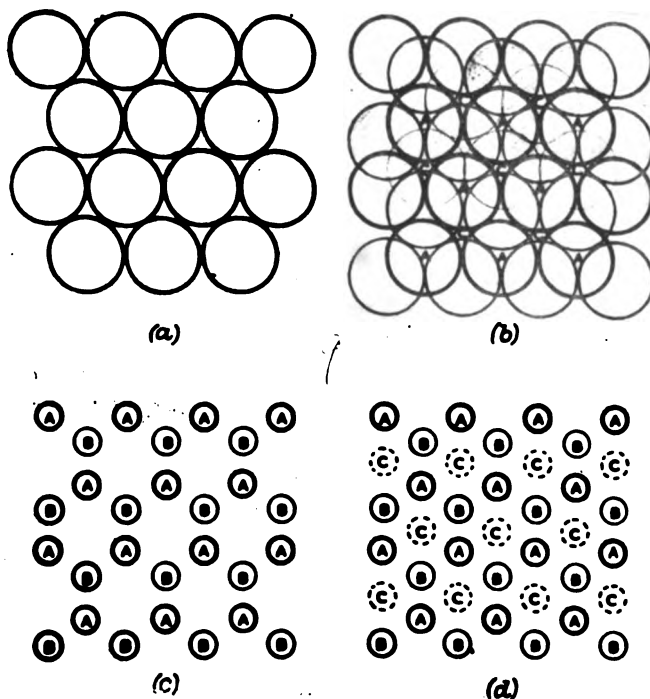


Fig. 9. Representación diagramática de esferas en empaquetamiento compacto. (a) Una capa de esferas en empaquetamiento compacto. (b) Dos capas sucesivas—note el espacio disponible para la tercera capa marcada AAA, y CCC, etc. (c) Secuencia de capas sucesivas en empaquetamiento hexagonal compacto ABABAB, etc. (d) Capas sucesivas en empaquetamiento cúbico compacto ABCABC, etc. (Según Searle and Grimshaw, 1959).

Para formar una red, series de tales planos debe ser puestos unos sobre otros de manera de ocupar un espacio de tres dimensiones. Cada capa puede ser representada por las letras A, B, C, etc. La segunda capa de esferas (B) en empaquetamiento compacto puede situarse sobre la primera capa (A) de modo que cada esfera de esta última capa se sitúe entre tres esferas de la primera (A). Una tercera capa (C), similar a las primeras dos, puede ser colocada arriba de la segunda. Para esta capa hay dos alternativas de colocación considerando su posición respecto a la primera. Cada esfera de la nueva capa (C) debe tocar tres esferas de la capa (B) inmediatamente bajo ella, pero ellas pueden situarse sean en: (i) en posiciones directamente sobre las esferas en la primera capa, de manera que la estructura tiene cada tercera capa idéntica a la primera. Una secuencia de capas ABABAB etc., representa completamente la estructura donde A corresponde a la distribución de esferas en una capa B la de la capa inmediatamente inferior. Esto es lo que se llama "empaquetamiento hexagonal cerrado"; (ii) si la tercera capa ocupa una posición enteramente nueva y diferente a las de las capas A y B, se crea la secuencia ABCABC, etc. Este orden construiría una pirámide y se conoce como "empaquetamiento compacto cúbico". Cada esfera de la nueva capa (C) se encuentra directamente sobre el espacio dejado por tres esferas de la primera capa (A). Tal distribución se observa en la Fig. 9 y 11 C. En esta última puede verse también una celda unitaria en A y B.

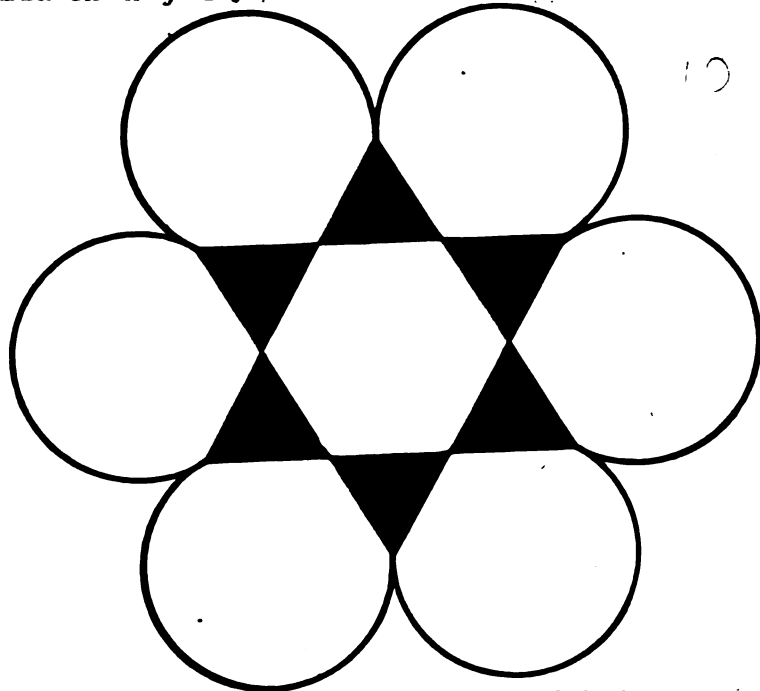


Fig. 10. Cruces Δ y ∇ que dejan 6 esferas apiladas en torno a una central (Según Dekeyser & Hoebeke, 1955).

El término "hexagonal" y "cúbico" de empaquetamiento compacto se refiere a la forma de la estructura resultante. Ver por ejemplo Figs. 12 y 13.

Antes de proseguir conviene definir algunos conceptos que tienen gran importancia en cristalografía: isomorfismo, polimorfismo y politipismo.

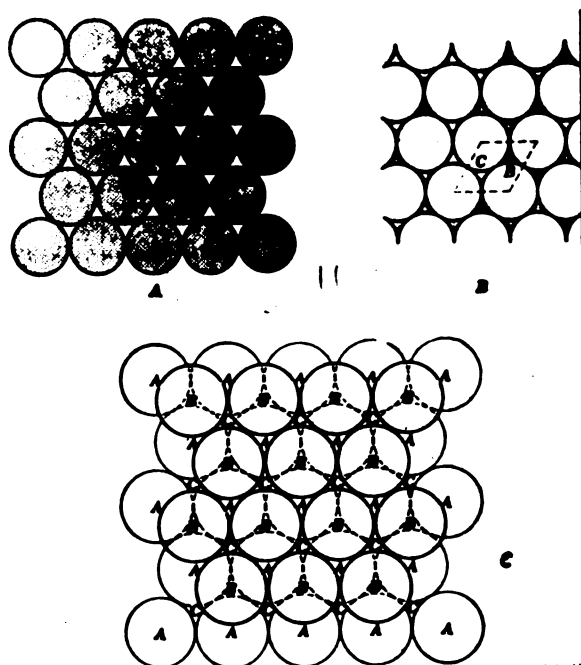


Fig. 11. Observa una calda unitaria en A y B. Las posiciones C corresponden al espacio dejado por las tres esferas A y tres esferas B. (Según Azzarof, 1966).

Isomorfias

Se llaman sustancias que, aunque tienen composición química diferente, desarrollan cristales de forma similar. Esto es muy importante en los silicatos que desarrollan series isomorfas. También entre silicatos y germanatos.

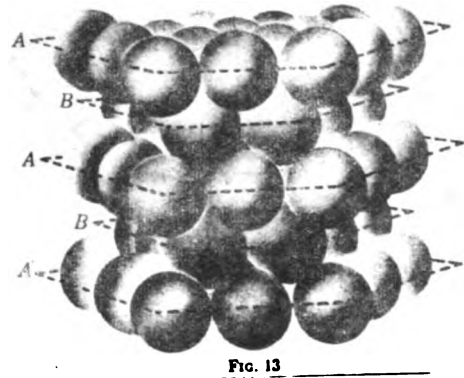
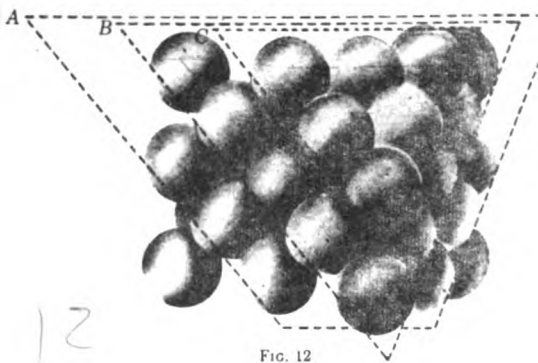
Polimorfos

Son modificaciones cristalinas diferentes de una misma sustancia química. Aunque la composición química de los polimorfos es igual, las propiedades físicas son diferentes. Una modificación polimórfica resulta de diferencias en condiciones tales como temperatura o presión al tiempo de su cristalización y las partículas unitarias (átomos, iones, moléculas) adoptan una distribución estructural diferente. Ejemplos bien conocidos lo constituyen la calcita y aragonita (CaO) y muchos cristales exhiben este fenómeno. La sílice, por ejemplo, tiene dos polimorfos: la cristobalita y la tridimita.

Politipismo

Es una forma especial de polimorfismo. La modificación en la estructura involucra una diferencia en la distribución del apilamiento de láminas y capas idénticas. Es frecuente este fenómeno en capas de arcilla.

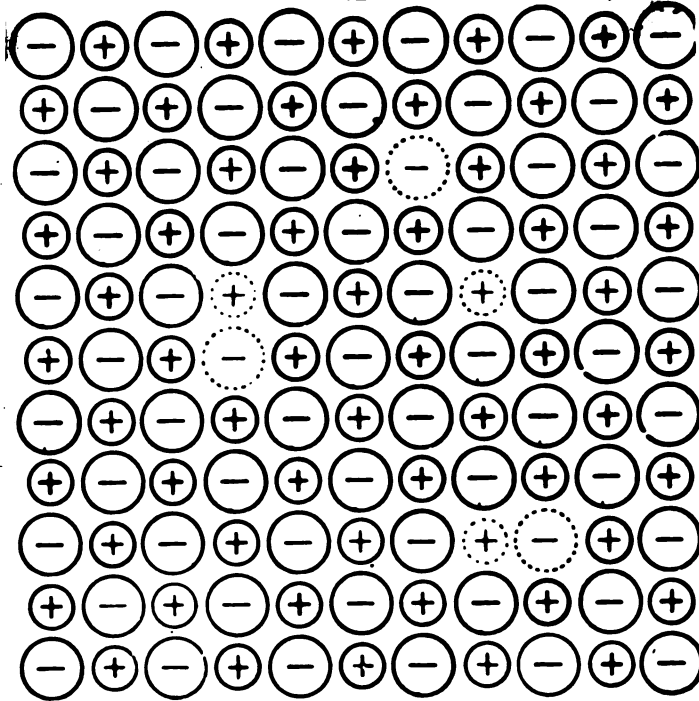
Aunque el empaquetamiento cerrado en estructuras cristalinas es el ideal, pocas veces se cumple en la práctica. Las unidades coordinadas que forman el retículo pueden ser distorsionadas, como ser, por la introducción de un catión de gran tamaño o no simétrico. Muchos cristales tienen, sin embargo, aniones en posiciones que se aproximan al empaquetamiento cerrado, pero siempre es algo más abierto que el ideal; otros están francamente distorsionados.



Figs. 12 y 13. Empaquetamiento cúbico y hexagonal compactos. (Según Azzarof, 1966).

Defectos en el retículo (imperfecciones)

La teoría de las estructuras reticulares, descrita en las páginas precedentes considera que todo retículo es perfecto en forma y contenido. Muchos cristales muestran evidencias de imperfecciones en sus retículos y todos tienen defectos desarrollados en mayor o menor grado. Trabajos en tal sentido han sido extensamente efectuados por Dekeyser, en Bélgica. Posteriormente nos volveremos a referir a este tema, pero en todo caso diremos que los defectos cristalinos son frecuentes e importantes en los minerales de arcilla.



La Fig. 14 presenta un ejemplo de la imperfección cristalina con varias posiciones vacantes, indicadas por círculos punteados.

Principios generales de cristalografía

Como consecuencia del aspecto exterior de los cristales en sus diferentes formas geométricas se tuvo la idea, desde el comienzo, de que estas formas externas eran reflejo de una regularidad interna en la ordenación de sus unidades constitutivas. Se pensó que estas unidades eran pequeñísimos cubos o poliedros. Haüy, ya en 1784 supuso que si la calcita al romperse lo hacía en romboedros más pequeños era porque estaba constituida por romboedros elementales que, reunidos ordenadamente, formaban el cristal. (Ver Fig. 15)

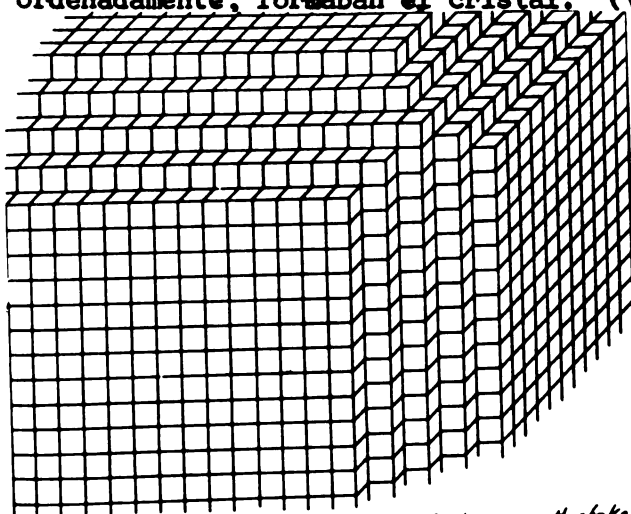


Fig. 15. Creación de un cristal (Según DeKaysor y Haubke 1855)

La regularidad de empaquetamiento en un cristal es tal que no está confinada únicamente a las vecindades de un átomo sino que se extiende indefinidamente en el espacio. Las subdivisiones de la estructura en las unidades más peque-

ñas que retienen todas las propiedades y atributos del cristal como conjunto forman lo que se llama "celda unitaria". Esto está definido por referencia a ejes tomados desde algún punto escogido como origen en términos de los ángulos interaxiales y en término de la distancia repetida a lo largo de cada eje. Estos valores son las constantes reticulares o parámetros reticulares de la celda unitaria.

Sistemas cristalinos

Un sistema de coordenadas espaciales puede caracterizar las caras de los cristales y, a la vez, los planos internos de ellos. Considérese en la Fig. 16 tres ejes de longitud a , b y c cortados por un plano ABC , dando los segmentos de intersección OA , OB y OC . Si a , b , c se toman como longitudes unidad, los segmentos de intersección se pueden expresar como $\frac{OA}{a}$, $\frac{OB}{b}$, $\frac{OC}{c}$; los recíprocos de estas longitudes serán a/OA , b/OB , c/OC .

Ahora bien, se ha establecido que en cualquier caso se puede encontrar un grupo de ejes en que los inversos de las intersecciones de las caras cristalinas sean números enteros pequeños. Luego, si h , k , l son números enteros pequeños:

$$\frac{a}{OA} = h ; \frac{b}{OB} = k ; \frac{c}{OC} = l$$

Esto equivale a la Ley de las intersecciones.

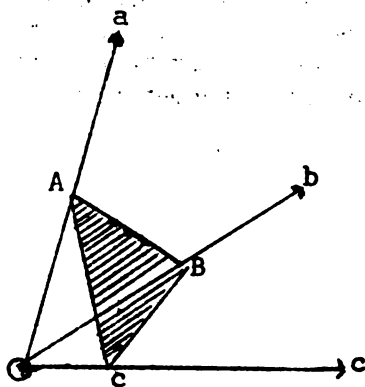


Fig. 16. Ejes cristalográficos

Racionales enunciadas por Haüy. El uso de los inversos de las intersecciones (hkl) como índices destinados a definir las caras de un cristal fue propuesto por W. H. Miller en 1839 y se conocen como los índices de Miller. Si una cara es paralela a un eje; la intersección se encuentra en el infinito y el índice de Miller se transforma en $1/\infty = 0$.

La notación puede aplicarse a los planos trazados en el interior de un cristal (ver Fig. 17). Un plano que intercepta al eje a en 1 y es paralelo a los ejes b y c tienen el índice de Miller (100) ; un plano similar paralelo al eje a y c es (010) y un plano basal comparable que corte el eje c se le asigna el índice (001) . El espacio entre el plano basal de los minerales con estructura de capas es de gran importancia en la clasificación de los minerales de la arcilla y en la identificación por rayos X.

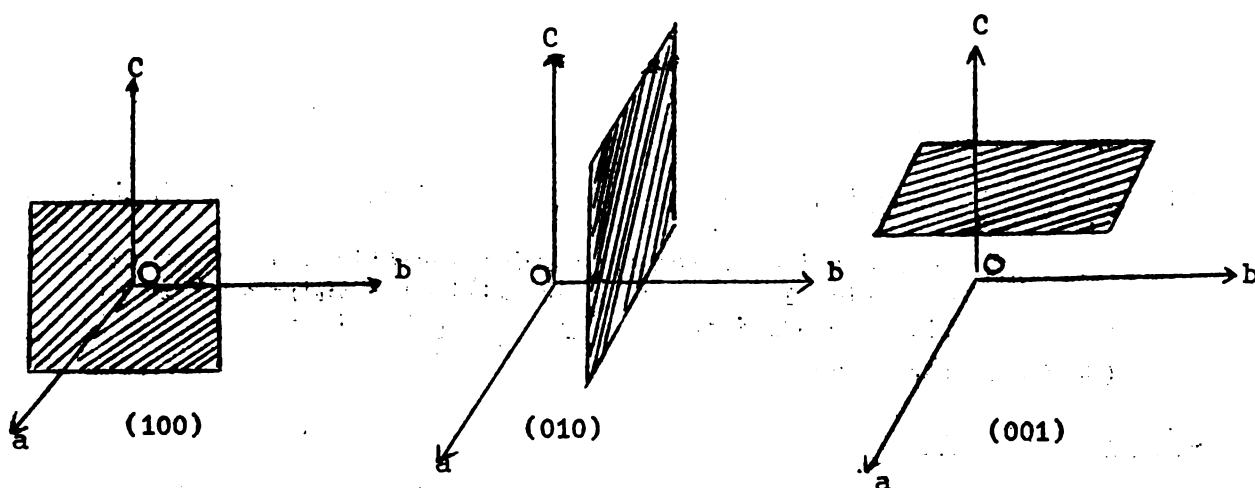


Fig. 17. Índices de Miller

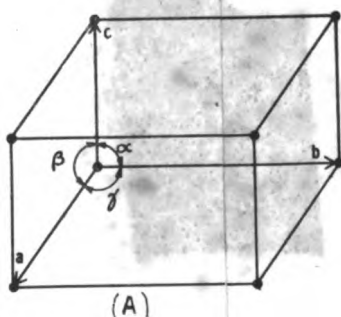


Fig. 18 (a) La celda unitaria
 α, β, γ = ángulos interaxiales
 a, b, c = ejes cristalográficos
 (Según Gillot, J.E., 1968)

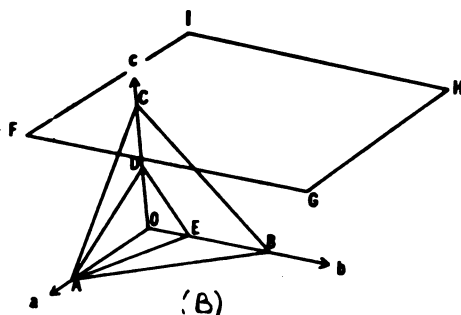


Fig. 18-(B). Designación de las caras de los cristales por los índices de Miller.

ABC= plano paramétrico. Parámetros cristalegráficos: $OA=a; OB=b; OC=c$
 AED= cara del cristal que intercepta $\frac{a}{1}, \frac{b}{3}, \frac{c}{2}$ los índices serán (132).
 Cara del cristal FGHI intercepta $\frac{a}{\infty}, \frac{b}{\infty}, \frac{c}{1}$ los índices son (001).
 (Según Gillot, 1968)

Simetría cristalina

En un cristal, que es un producto de la ordenación regular de las partículas que lo constituyen, aparecen elementos geométricos de simetría tales como ejes, planos y centros de simetría.

Simetría cristalina

Elementos de simetría de la sal gema

Singonia	Constantes cristalográficas	Poliedro fundamental	Símbolos	Caracteres simétricos
Regular	$a = b = c = 90^\circ$ $a b c$		Regular	1, 2, 3, 4, 6
Tetragonal	$a = b \neq c = 90^\circ$ $a b c$		Tetragonal	1, 2, 4
Hexagonal	$a = b \neq c = 120^\circ$ $a b c$		Hexagonal	1, 2, 3, 6
Rhomboédrico	$a = b = c \neq 90^\circ$ $a b c$		Rhomboédrico	1, 2, 3
Trigonal	$a = b = c = 120^\circ$ $a b c$		Trigonal	1, 2, 3, 6
Monoclínico	$a \neq b \neq c = 90^\circ$ $a b c$		Monoclínico	1, 2
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq 90^\circ$ $a b c$		Triclínico	1

Fig. 19. Simetría cristalina. Elementos de Simetría en sal gema (Según Font Altaba, 1964)

Ejes:

Tomemos, por ejemplo, una celda unitaria de cloruro sódico (Fig. 19). Si se efectúan rotaciones de 90° en torno a las rectas que unen los centros de las caras (AA'), la disposición de los elementos materiales que constituyen el cristal es absolutamente idéntica a la que tenía antes del giro. Si se gira 120° alrededor de BB' o 180° alrededor de CC' ; se repite la misma figura. Estas líneas sobre las cuales rota el cristal constituyen los ejes: el cristal ocupará un número de posiciones idénticas. El número de posiciones repetidas da el orden de simetría de dicho eje que puede ser de 2, 3, 4 y 6, o sea ejes binarios, (según CC') ternarios (según BB'), cuaternarios (según AA'). Ejes senarios se producen por rotaciones de 60° en los poliedros hexagonales.

Plano de simetría: es un plano ideal que divide el cristal en dos porciones que se comportan entre sí como un objeto y su imagen. En la Fig. 19 el plano $ACACA'$ divide la celda en dos partes similares. (ver también Fig. 20.)



FIG. 20 — Grupos de átomos con distintos tipos de simetría. De izquierda a derecha: un plano de simetría, dos planos de simetría perpendiculares con un eje binario en su intersección, un eje binario y un eje ternario.

Centro de simetría: es un punto situado en el centro del cristal que tiene la propiedad que toda recta que pasa por el y termina en la superficie del cristal, queda dividida por dicho punto en dos partes iguales. Centros de simetría se presentan sólo en los cristales centrados. (Ver Fig. 19).

Sistemas cristalinos

La asociación de los elementos de simetría cristalográfica origina las 32 clases cristalinas. Reuniéndolas en grupos de modo que en cada uno se encuentren aquellas que poseen ejes de simetría del mismo orden se forman 7 sistemas cristalinos, cuya característica simétrica es el eje común.

La ordenación interna de la materia cristalina se muestra externamente por la relación constante que tienen entre sí los elementos reales del cristal, quedando determinada la posición de cualquier cara por los ángulos que forman respecto a otras caras tomadas como planos de referencia.

Descripción de los sistemas cristalin

Los siete sistemas cristalin

1. Sistema regular: tres ejes de igual longitud que se cortan entre sí en ángulos rectos.
2. Sistema tetragonal: dos ejes de longitud igual a la unidad y el tercero más largo o más corto y los tres ejes cortándose en ángulos rectos.
3. Sistema hexagonal: tres ejes de longitud igual a la unidad, todos en el mismo plano, que se cortan en ángulos de 60° y un cuarto eje, más largo o más corto, perpendicular al plano de los otros tres.
4. Sistema rómbico; tres ejes de distinta longitud, todos cortándose entre sí en ángulos rectos.
5. Sistema romboédrico: (a veces se incluye este sistema en el sistema hexagonal). Todos los ejes iguales, pero los ángulos entre ellos no son ángulos rectos.
6. Sistema monoclinico: tres ejes de distinta longitud, dos de los cuales se cortan en ángulos rectos, mientras que el tercero es perpendicular a uno pero no al otro.
7. Sistema triclinico: tres ejes de distinta longitud, ninguno de los cuales se corta en ángulos rectos.

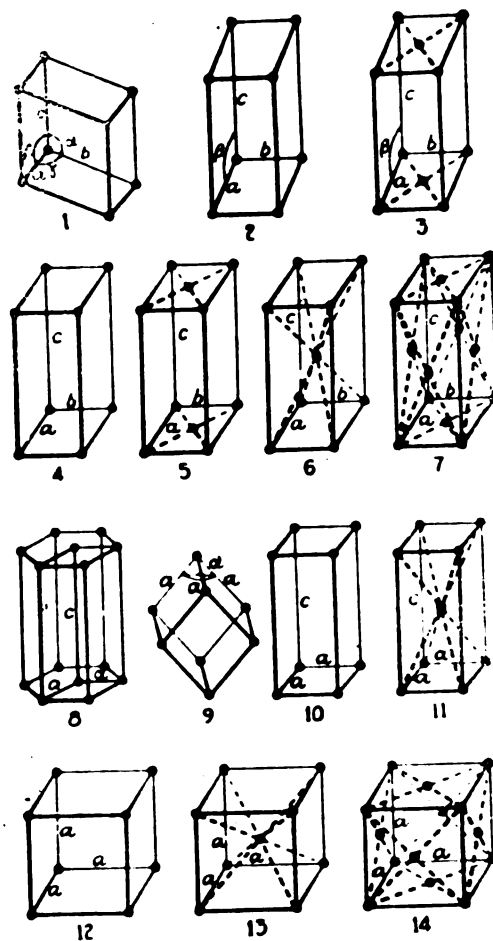


Fig. 21. Las catorce redes espaciales de Bravais.
1. Triclinico; 2,3 Monoclinico; 4, 5,6,7 Ortorómbico; 8 Hexagonal; 9 Romboédrico; 10,11, Tetragonal; 12 13,14, Cúbico. (Según Bragg).

Redes y estructura cristalina

Es conveniente introducir la idealización geométrica que un cristal consiste en una ordenación regular de puntos en el espacio, a diferencia de la concepción de Hally que consideraba al cristal como originado por unidades elementales. La ordenación regular de tales puntos en el espacio se conoce como red. La Fig. 22 muestra un ejemplo bidimensional. Por un entrelazado de las líneas se pueden unir de distinta forma los puntos de la red. Así la red queda dividida en celdas unitarias. Para describir cada celdilla se necesitan dos vectores a y b . De la misma forma se podría dividir una red espacial tridimensional en celdas unitarias que precisarían tres vectores a , b y c .

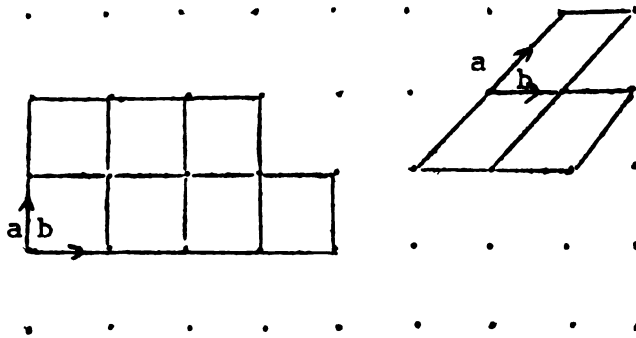


Fig. 22. Red bidimensional con celdas unitarias.

Sustituyendo los puntos (o nudos) de la red espacial por átomos o grupos de átomos se llega a la estructura cristalina.

Todo plano reticular viene determinado por su paralelogramo generador, malla o red (esta puede ser paralelogramática, rectangular, cuadrada o r6mbica) la que a su vez queda definida por las dimensiones de sus lados y por el ángulo que forman entre sí. (Ver Fig. 23).

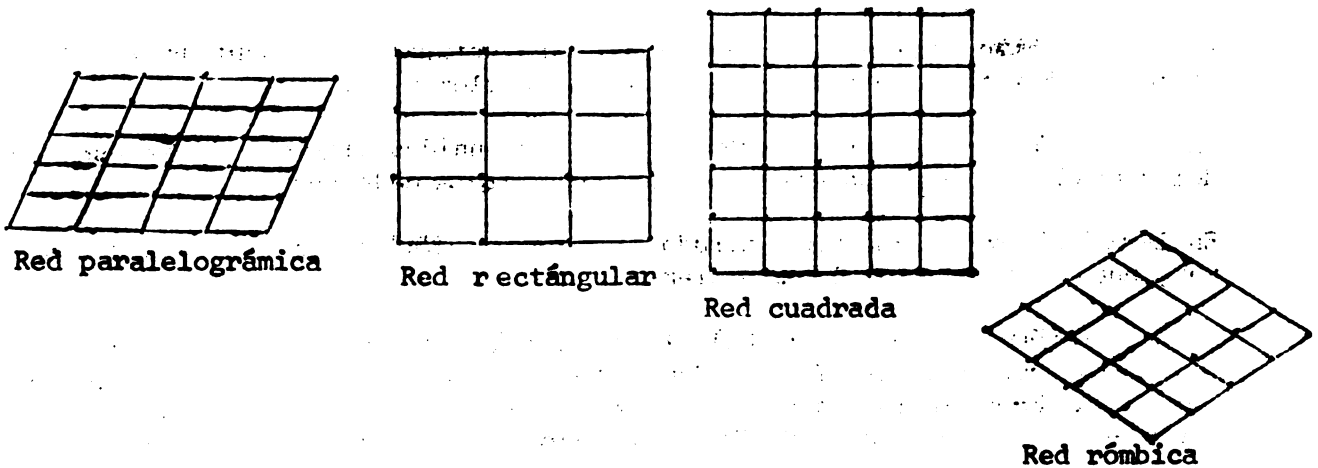


Fig. 23. Tipos de redes bidimensionales.

Las partículas constitutivas de un cristal se disponen en las tres direcciones del espacio originando una red tridimensional, que se denomina red espacial o estereocristalina.

Mientras en la red bidimensional el ritmo de repetición lo determina la red paralelogramática, en la red espacial lo determina la red paralelepédica (ver Fig. 24, en que se exhibe una red espacial o red estereocristalina). En la Fig. 25 se muestra la estructura reticular espacial del NaCl.

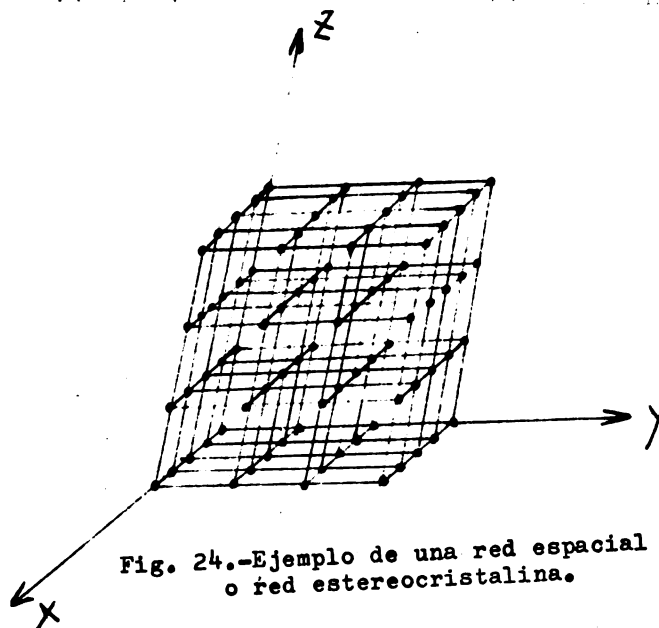


Fig. 24.-Ejemplo de una red espacial o red estereocristalina.

Estructura de los cristales cúbicos*

El sistema regular o cúbico es el más simple, pero hay tres distribuciones posibles o redes espaciales de las unidades estructurales fundamentales: red cúbica simple, red cúbica de caras centradas y red cúbica de cuerpos centrados (ver Fig. 26.)

En la red cúbica simple, la única unidad estructural, representada por el punto, está situada en cada esquina del cubo elemental.

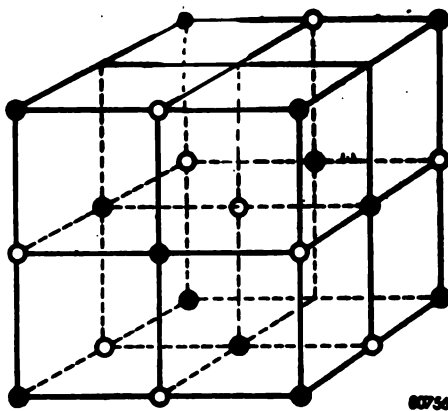
En la red cúbica de caras centradas, hay una unidad situada en cada esquina del cubo elemental y, además, una en el centro de cada cara.

En la red cúbica de cuerpos centrados, hay una unidad en cada esquina y, además, una en el centro del cubo elemental.

En la red cúbica simple, 26 (a), los planos (100) cortan el eje de las X y son paralelas a los ejes Y y Z. En la Fig. 26 (b), los planos corren oblicuamente a lo largo de los ejes X e Y, pero cortan Z en el infinito: son paralelos al eje Z. El índice de Miller es para tales planos (110). En la Fig.

* Extractado de: Getman y Daniels, *Outlines of Physical Chemistry*. 1952.

(c) los planos cortan oblicuamente a los tres ejes, interceptándolos a la misma distancia del origen y el índice de Miller es (111). La distancia entre los planos (100), esto es, d_{100} es, evidentemente, la longitud de un lado o 1(ale). La distancia perpendicular entre los planos (110), d_{110} es la mitad de la diagonal de un lado $\frac{\sqrt{2}}{2}$ o $\frac{1}{\sqrt{2}}$. La distancia perpendicular entre los planos (111), esto es, d_{111} es $\frac{1}{\sqrt{3}}$ como se verá en (*)



60756

Fig. 25 Estructura reticular espacial del CcNa.

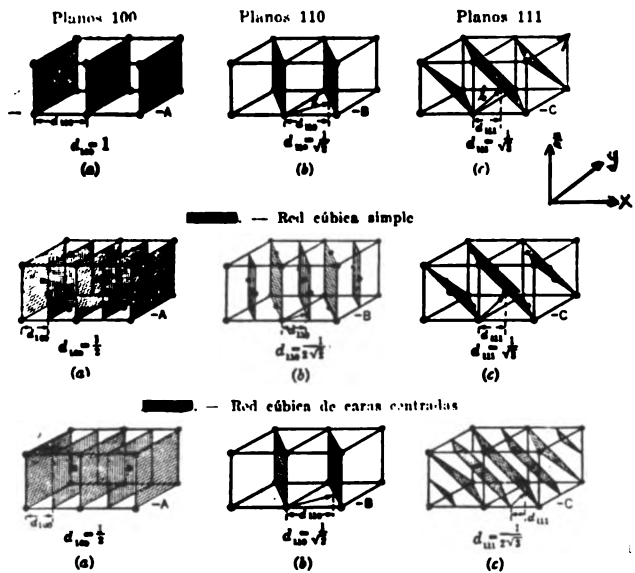


Fig. 26 — Red cúbica de cuerpos centrados.

(*)

Observando estas figuras es evidente que la diagonal es dividida en tres secciones por estos tres planos 111, paralelos. Cuando se colocan otros cubos alrededor de esos, puede observarse que las intersecciones en las caras superiores, que los planos 111 son paralelos y separados por diferencias constantes. Entonces, la distancia d , entre dos planos, o en realidad, entre dos planos cualquiera, está dada por la relación:

$$d = \frac{1}{3} l = \frac{1}{3} \sqrt{3}$$

$$d_{111} = \frac{1}{3} \sqrt{3}$$

Veamos un cálculo simple de las distancias entre planos. En (c), de la red cúbica simple, se observan tres planos 111. Calcúlese la distancia vertical entre cualquiera de ellos. Recorriendo a partir del origen (punto medio de la línea central inferior), se encuentra que la línea oblicua termina en una flecha, a ángulos rectos con el plano; esta es la distancia que se busca.

Si la línea se prolonga hasta que alcance el ángulo superior derecho, formará una diagonal del cubo. Geométricamente se demuestra que la diagonal del cubo interceptará los planos a ángulos rectos.

Ahora, la longitud l , de la diagonal del cubo, está dada por la expresión:

$$l^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

donde x, y, z son los tres lados del cubo. Pero por definición de los planos 111, $x = y = z = 1$ puesto que el plano corta a cada uno de los ejes a la distancia unidad, entonces:

$$l^2 = x^2 + y^2 + z^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 = 3$$

En la red cúbica de caras centradas, pueden pasar planos adicionales (100), a través de los puntos negros que representan las unidades elementales del cristal, como puede observarse en la Fig. 26 mediante el sombreado vertical, pasando verticalmente por el centro de las caras anterior y posterior y la distancia entre los planos d_{100} es ahora $1/2$ suponiendo que d_{100} , para la red simple, sea 1. Un nuevo grupo de planos (110), puede pasar también por la red cúbica de caras centradas como se ve en la Fig. 26. Dichos planos adicionales, con sombreado vertical, incluyen las unidades del centro de las caras anterior y lateral, hallándose en la mitad del camino de los planos de la red cúbica simple. La distancia entre los planos es, entonces, la mitad de la del sistema cúbico simple y d_{100} es $1/2 \times 1/\sqrt{2}$. Los planos (111), de la red simple, pasan por el centro de todas las caras de la red de caras centradas, como puede verse en la Fig. 26 y no pueden introducirse nuevos planos; la distancia entre los planos, d_{111} , es, por lo tanto, la misma que en la red simple, o sea, $1/\sqrt{3}$.

En la red cúbica de cuerpos centrados, pueden pasar planos adicionales (100), por las unidades del centro de los cubos, como puede verse en la Figura 26 mediante sombreado vertical. Dichos nuevos planos se encuentran en la mitad de camino entre los planos de la red simple y $d_{100} = 1/2$. Los planos (110), como se observa en la Fig. 26 continúan pasando por la unidad del centro del cubo, por lo que no son posibles nuevos planos; el valor de d_{110} es, entonces, el mismo de la red simple, o sea, $1/\sqrt{2}$. Los planos (111), como se ve en la Fig. 26 no pasan por las unidades centrales y es posible insertar otros grupos de planos por dichas unidades a mitad de la distancia existente entre los planos (111) de la red simple, como se indica por el sombreado opuesto; la distancia entre los planos, es, entonces, la mitad y $d_{111} = 1/2 \times 1/\sqrt{3}$

Las relaciones entre las distancias de los tres grupos distintos de planos, en los tres tipos distintos de redes cúbicas pueden ahora resumirse.

Cúbica simple:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} = 1 : 0,707 : 0,578$$

Cúbica de caras centradas:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}} = 1 : 0,707 : 1,155$$

Cúbica de cuerpos centrados:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{2\sqrt{3}} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} = 1 : 1,414 : 0,578$$

Posteriormente se calculará, para este mismo cristal cúbico simple, cuál de estas estructuras posibles tiene un cristal por rayos X.

Descripción de los cristales

Como hemos visto por un cristal entendemos una distribución ordenada de iones, átomos o moléculas. Si consideramos el cristal de dos dimensiones como se ve en la Fig. 27, se verá que su estructura puede ser descrita en dos caminos: primeramente podemos considerar al cristal como constituido por una serie de pequeñas unidades repetidas, llamadas celdas unitarias. Las celdas unitarias se encuentran puestas en números arbitrarios paralelos entre ellos para formar el cristal. Las dimensiones de la celda unitaria (la longitud de los ejes y el ángulo entre los ejes) se conocen como constantes reticulares. Alternativamente, podemos considerar el cristal como combinación de dos redes por translaciones de redes con sus átomos distribuidas paralelamente una a la otra, conteniendo cada red un tipo de átomo en sus nodos reticulares. El cristal que se ve en la Fig. 27 está formado por tres de tales translaciones reticulares, un tipo de las cuales está marcado por círculos (átomos de especie A) y los otros dos por cruces (átomos de especie B).

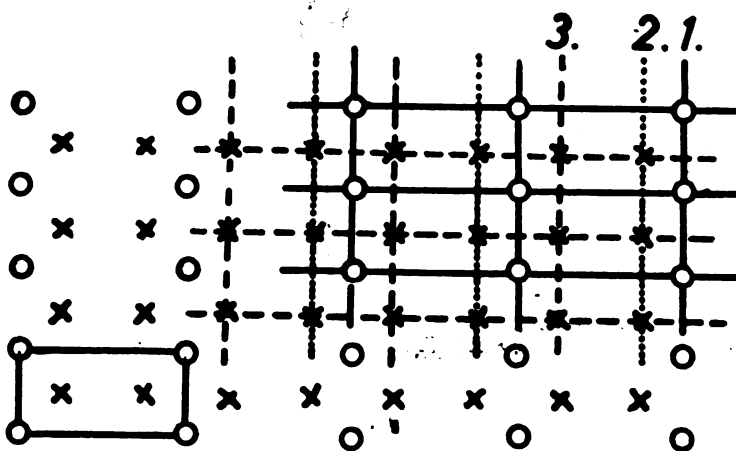


Fig. 27. Estructura de un cristal en 2 dimensiones; a la izquierda se muestra la celda unitaria. Translaciones del retículo se ve a la derecha.

Ambos métodos de descripción de un cristal se usan en la práctica. Cuando se aplican para definir un cristal, muestran que no todos los cuerpos sólidos pueden ser considerados como cristales. Así, por ejemplo, los vidrios y plásticos no tienen las propiedades de hacer congruentes, por medio de ciertos desplazamientos paralelos, una condición que se cumple íntegramente por los cristales, en tanto no se considere su tamaño finito.

En la Fig. 28 se presenta una distribución tridimensional simple de átomos. En 2a da la representación usual de un retículo. Si se dibujan planos a través de los centros de gravedad de los átomos, obtenemos un plano cristalino reticular. Las Figuras 2b y 2c muestran que el cristal puede construirse a partir de una serie de planos reticulares cristalinos; d es la distancia entre planos cristalinos. Es d en general mayor (ver d_1 en Fig. 2b) cuando el set de redes cristalinas corren paralelas a una de las tres caras límites de la celda unitaria. Todo otro set de planos reticulares tienen distancias más pequeñas entre ellos (vea por ejemplo, d_2 en 2c).

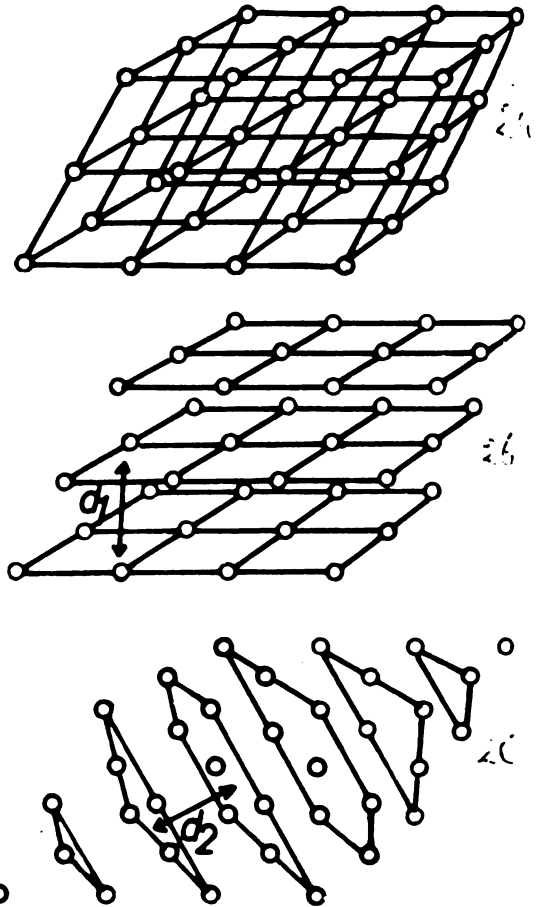


Fig. 28. Red simple en tres dimensiones (2a) y su presentación en terminos de dos diferentes sets de planos con distancias interplanares de (2b) y d_2 (2c).

El concepto de celda unitaria es ligeramente diferente en las arcillas. En estos minerales la combinación de una hoja octaédrica y una o dos hojas tetraédricas se conoce como una capa unitaria. La mayoría de los minerales de arcilla consiste de estas capas unitarias, que están apiladas paralelamente unas con otras.

Dentro de cada capa unitaria una cierta unidad de estructura se repite a sí misma en una dirección lateral. Para facilitararlo, esta unidad de estructura se llamará celda unitaria. Sin embargo, cristalográficamente definida, la celda unidad se extiende desde un cierto plano en una capa unitaria al plano correspondiente en otra capa unitaria paralela del cristal. Una representación esquemática de la distribución de los átomos en una "celda unitaria" se puede ver en la Fig. 29. Veamos por ejemplo, su representación en una arcilla de dos capas (29.a) y en la Fig. 29d para una arcilla de tres capas. La última estructura generalmente se refiere, en el caso de la montmorillonita, como la estructura de Hofmann. Los átomos en estas Figuras

no están dibujados a escala para mostrar la distribución de las uniones de los átomos. Sin embargo, la escala de los modelos es bastante gráfica para ver cómo los átomos se apilan entre sí.

Las Figuras 29a y 29c dan las siguientes informaciones, según van Holphen (1963).

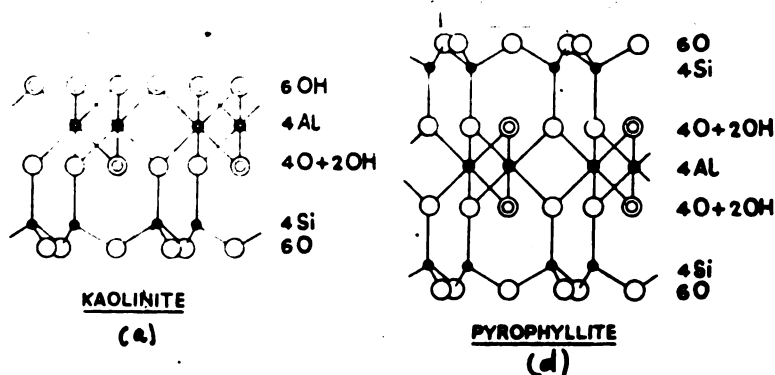


Fig. 29. Representación esquemática de celdas unitarias de minerales de arcilla 1:1 y 2:1

- La fórmula de la celda unitaria y el peso de ella.
- Las distancias entre los planos que pasan a través de los centros de los átomos.
- Las dimensiones de la celda unitaria (a_0 5,15Å; b_0 8,9Å) determinada por difracción de rayos X.
- La distancia entre un cierto plano en la capa unitaria y el plano correspondiente en la capa unitaria siguiente.

Esta distancia se llama la 001, espacio basal o espacio c. Concíbanse estas capas como el apilamiento de las hojas de un libro.

La distancia repetida de las capas en la dirección c es muy importante. Su determinación por rayos X permite distinguir inmediatamente entre arcillas de dos capas con un espacio c de alrededor de 7,1 - 7,2Å y una arcilla de tres capas con un espacio c de al menos 9,2Å.

Estructura cristalina de los silicatos

Octaedro de Aluminio

Se dice que una esfera se encuentra en posición octaédrica cuando la esfera es tangente a 6 esferas dispuestas en forma de octaedro. En la Fig. 30 (a) se ve la esfera sombreada ocupando esa posición. Puede verse claramente que ellas constituyen un octaedro. En la Fig. 30 (b) puede verse el mismo octaedro descansando sobre una de sus caras. Tres esferas se encuentran en un plano, las otras tres en un plano superior. La Fig. 30 (c) muestra la proyección de este conjunto.

Fig. 30. (Según Dekeyser y Hoebel 1955).

(a) esfera sombreada en posición octaédrica. Se han descartado los iones a los cuales son tangentes.

(b) el mismo octaedro que (a) pero reposando sobre una de sus caras, posición que corresponde a la Fig. 3c.

(c) proyección sobre el plano A del octaedro dibujado en (b).

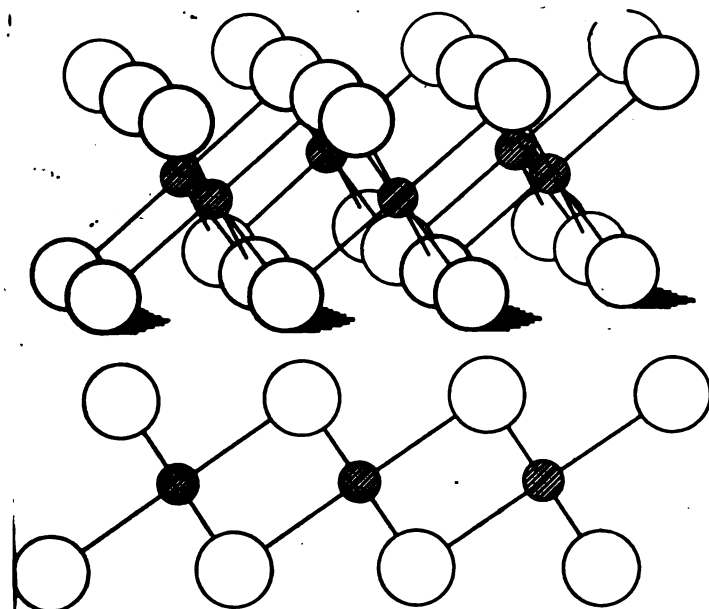
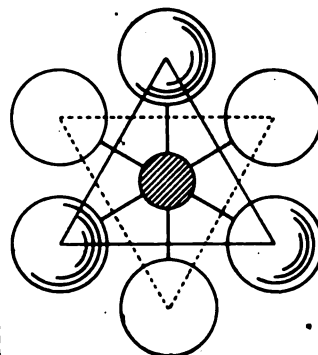
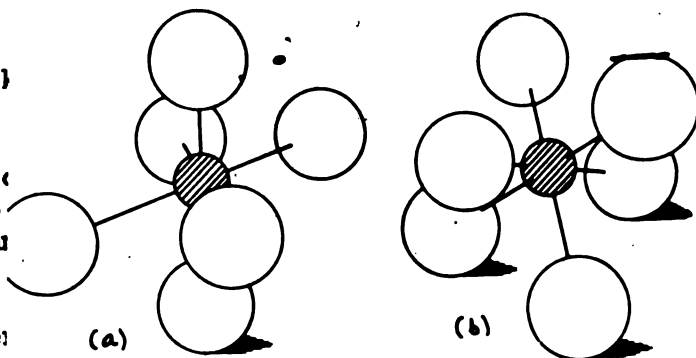


Fig. 31. Iones en posición octaédrica (Según Dekeyser y Hoebcke, 1955).

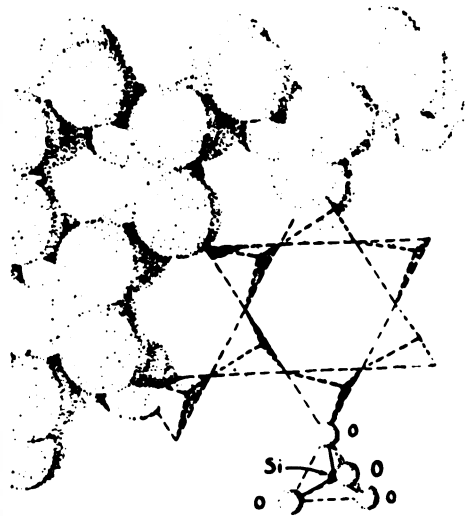
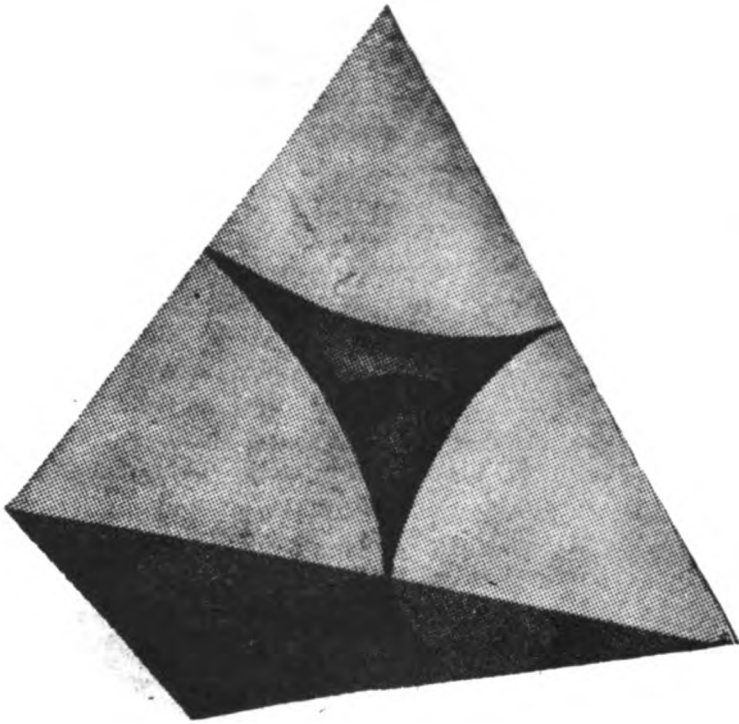
El tetraedro de silicio

La unidad fundamental en la estructura de los silicatos es el tetraedro de silicio, compuesto por un ión silicio en el centro de cuatro oxígenos colocados simétricamente. Tal unidad puede ser químicamente representada como $(\text{SiO}_4)^{4-}$. (Ver Fig. 32 y 33). El ión Si es cuadrivalente.

mayoría de los esquemas que representan estructuras de silicatos.

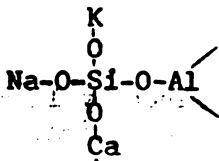
En la Fig. 5, en la cual puede verse cómo seis esferas rodean a una central en disposición octaédrica.

oxígeno están ocupando los vértices del tetraedro alrededor del ión silicio, cada uno recibe una valencia del silicio. Los oxígenos requieren dos electrones de valencia para satisfacerse, de modo que cada uno debe adquirir una unidad de carga de alguna fuente externa. Los requerimientos de valen-

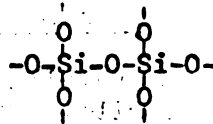


Imita de tetraedros de los silicatos, tal como se presenta en otros minerales de estructura laminar.

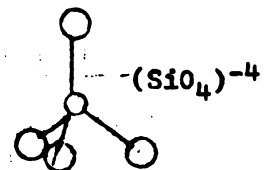
cia del oxígeno pueden ser obtenidos a partir de cationes externos, tal como K, Ca o Al o por otro silicio de un grupo tetraédrico idéntico adyacente. Así se tiene:



(a)



(b)



Tetraedro de silicio

Cuando un oxígeno está unido a dos iones silicios recibe una valencia de cada silicio y está así satisfecho.

Este tipo de unión permite la extensión de las estructuras de silicatos en el espacio análogamente a lo que sucede con el carbón, en la química orgánica.

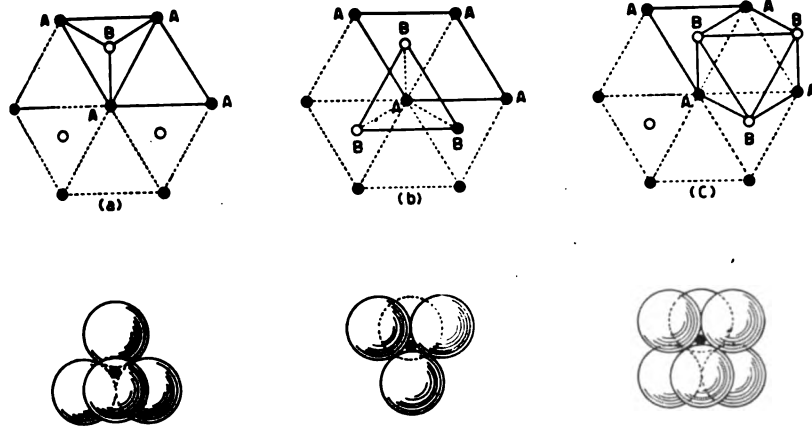


Fig. 34. Disposiciones tetraédrica y octaédrica (según Dekeyser & Hoebeke, 1955)

- (a) cavidad tetraédrica entre una esfera de B y tres de A: tres abajo, una encima.
 (b) cavidad tetraédrica entre una esfera de A y tres de B: tres encima, una abajo.
 (c) cavidad octaédrica entre tres esferas de A y tres de B: tres encima, tres abajo.

El esquema en perspectiva muestra un ión situado en posición tetraédrica u octaédrica.

Disposición de los iones oxígeno en los silicatos

Existen dos distribuciones, una válida para los iones oxígeno y la otra para los iones oxígeno e hidroxilos. Comenzaremos por la última.

Esferas en contacto, dispuestas en líneas paralelas, tres de ellas dispuestas en forma de triángulo equilátero. Tal disposición, como se ve en la Fig. 35, constituye como ya se ha visto un empaquetamiento compacto.

El segundo tipo de empaquetamiento, que se aplica exclusivamente a iones oxígeno, se obtiene a partir del anterior, retirando una esfera de cada dos en los dos rangos. Esto conduce a una disposición como la que se observa en la Fig. 36. Como puede constatarse, cada cavidad obtenida se encuentra limitada por 6 esferas, en las cuales puede situarse un hexágono; por esto se le llama capa hexagonal.

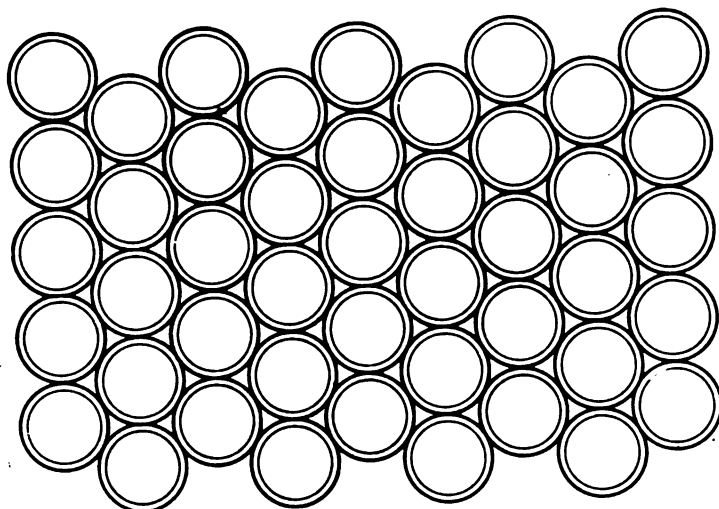


Fig. 35. Aspecto de una serie de esferas situadas sobre un plano constitutivo de un mineral filítico siguiendo un empaquetamiento compacto. (Según Caillere y Henin, 1963).

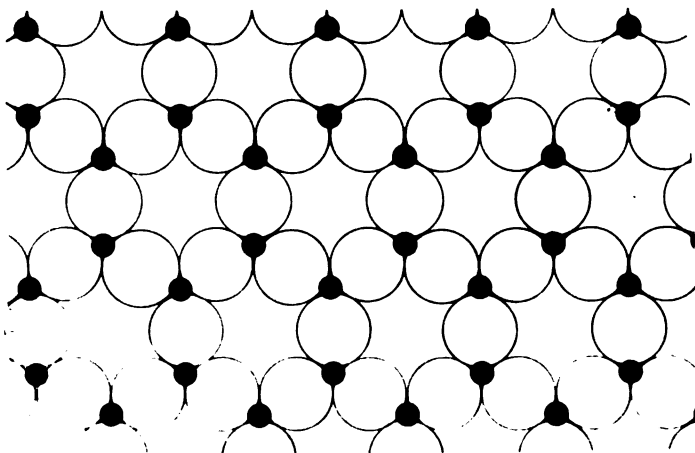


Fig. 36. Aspecto de una serie de esferas situadas sobre un plano constitutivo de un mineral filítico siguiendo una disposición hexagonal. (Según Caillere y Henin, 1963).

El apilamiento de capas es tal que entre los elementos de dos capas superpuestas pueden aislarse grupos de cuatro y de seis esferas, apiladas de modo que los centros constituyen las puntas de un octaedro o tetraedro.

No se trata de una propiedad de los iones oxígeno sino de una configuración resultante de acuerdo al valor respecto al diámetro de este ión y de los iones positivos que, como se verá posteriormente, aseguran la cohesión del conjunto.

Se obtienen los tetraedros superponiendo una capa hexagonal a una capa compacta. El conjunto de tres esferas que aparecen claramente constituyendo una capa hexagonal se disponen sobre una esfera de la capa inferior; estos son los cuatro elementos que constituyen el tetraedro.

Un dispositivo de esa naturaleza, extendido en un plano con las esferas en contacto, requiere que el diámetro de las esferas de la capa superior sea algo más pequeño que el de las esferas de la capa inferior.

Contrariamente, si se disponen de dos capas compactas, una sobre la otra, se pueden distribuir de modo que tres esferas inscritas en un triángulo equilátero y pertenecientes a la capa superior cubren una figura análoga situada en una capa inferior de modo que las puntas del triángulo inferior esté opuesta a los vértices del triángulo superior. Las 6 esferas pertenecientes a las 2 capas forman un octaedro.

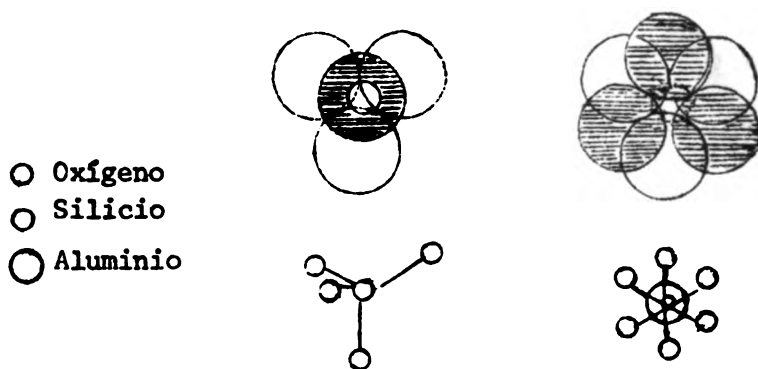


Fig. 37. A la izquierda se ve la constitución de un tetraedro. Los tres círculos superiores (blancos) pertenecen a una capa hexagonal, el círculo gris (inferior) representa un oxígeno de la capa compacta. A la derecha se muestra la constitución de un octaedro. Los tres círculos superiores (blancos) pertenecen a una capa compacta superior. Los tres grises, pertenecen a una capa compacta inferior. En el centro, cationes.

Existen entonces dos tipos de unión resultantes de la superposición: sea de una capa hexagonal y de una capa compacta (se obtienen tetraedros), o de la superposición de dos capas compactas (se forman octaedros).

La cavidad existente en el interior de cuatro oxígenos formando un tetraedro es más pequeña que la cavidad octaédrica.

Cuando hemos dicho, la estructura de los minerales de arcilla está formada por apilamiento de capas hexagonales y capas compactas. Los principales grupos de minerales de arcilla se caracterizan por un número constante de estas capas que forman un conjunto: la hoja. El espesor de estas hojas es, además, una característica esencial del mineral.

En algunos casos las dos capas hexagonales pertenecientes a dos hojas diferentes superpuestas pueden tener los centros de sus cavidades hexagonales coincidentes (superpuestos). Se forman entonces cavidades grandes que están limitadas por 12 átomos de oxígeno; pueden admitir iones que tengan un tamaño muy similar al del oxígeno.

Estabilidad de la red de los minerales de arcilla.

Las esferas que hemos considerado corresponden a las del oxígeno y oxhidrilo, esto es, elementos de cargas negativas que muestran la tendencia a repelerse. La estabilidad del conjunto está asegurada por las cargas positivas constituidas por los iones situados en las cavidades tetraédrica y octaédrica. Se puede concebir en este sentido que la red formada por el conjunto de esferas va a jugar el rol de un cedazo y sólo elementos positivos de un diámetro determinado serán susceptibles de situarse dentro de uno u otro conjunto.

La estabilidad de los cristales está gobernada, como lo hemos explicado anteriormente, por las reglas de Pauling y el grado de sustitución isomórfica en los espacios tetraédricos y octaédricos por el potencial iónico (Z/R ; Z =carga y R =radio iónico). Veremos posteriormente estos conceptos con más detalle.

Como se recordará, en los cristales iónicos, la distancia entre dos iones es igual a la suma de los radios, en tanto que en una unión covalente, la distancia que separa dos constituyentes tiene un valor particular correspondiente al nivel de equilibrio resultante de la distribución de los iones periféricos.

Razonaremos como si las arcillas fuesen cristales iónicos perfectos. Esto no es cierto ya que las uniones son parcialmente iónicas y parcialmente covalentes (aproximadamente 50% iónicas y 50% covalentes).

El principio de la actividad de los radios no se verifica sino aproximadamente y esto explica las pequeñas deformaciones de las redes de los cristales de arcilla. Nuevamente interviene el potencial iónico, y que expresa la intensidad de la unión que se ha efectuado entre el catión y el anión vecino (manteniendo la noción del cristal iónico). Así, con un diámetro pequeño y valencia elevada, el catión silicio ejercerá una fuerte atracción sobre los oxígenos que le rodean y el tetraedro de silicio-oxígeno presentará una estabilidad muy grande. Si se considera la serie de los iones y la estabilidad del conjunto que forman, ésta decrece a medida que el diámetro del ión aumenta y la valencia disminuye. El tetraedro constituido por aluminio es más estable que el constituido por hierro y mucho menos estable que el formado por silicio.

Noción cristalográfica en minerales de arcilla

Los cristales están constituidos por volúmenes elementales idénticos, asociados en las tres direcciones del espacio. Esta noción ha conducido a la definición de red o celda unitaria, es decir, el volumen más pequeño que presenta todas las características del cristal. La fórmula química representa una fracción simple de la composición de la red unidad. Para aplicar esta noción a las arcillas, es necesario definir en los conjuntos que hemos considerado el volumen elemental que constituye la celda unitaria. Por definición, su translación en las tres dimensiones del espacio origina el cristal.

Se presenta en las arcillas una circunstancia particular. En efecto, los minerales están constituidos por el apilamiento de tres (caolines), cuatro (montmorillonita) o seis (cloritos) capas de oxígeno compactas o hexagonales, y cada uno de estos apilamientos representa un constituyente estable que puede existir independientemente de los otros: es lo que ya definimos como la hoja elemental. Las fuerzas que asocian los elementos de esta hoja son de naturaleza iónica - covalente y altamente estables.

Contrariamente, las fuerzas que asocian las hojas sucesivas son de naturaleza variada y siempre mucho menos intensas (van der Waal; enlace hidrógeno), hecho que permite separar las diferentes hojas como las páginas de un libro. Bajo la acción de diversos tratamientos puede constatarse que, en ciertos minerales como las micas (biotita, flogopita etc.) pueden sus hojas ser separadas unas de otras.

Se dice que se exfolian.

Es importante el modo cómo estas hojas se superponen. Tal superposición permite o no permite la coincidencia o sucesión regular de redes en cada hoja.

Si se considera la capa hexagonal de oxígenos como la base de nuestro cristal, se ve que se puede definir una figura que tenga la propiedad de la red trazando un rectángulo como se ve en la Fig. 38.

Esta figura fundamental es prácticamente la misma para todas las arcillas, cuyos diagramas de rayos X presentan por este hecho ciertas analogías; los efectos de la deformación debidos a la presencia de diversos iones provocarán ciertas pequeñas variaciones en la dimensión fundamental que es alrededor de $5 \times 9 \text{ \AA}$. La Fig. 39 muestra el rectángulo fundamental sobre los conjuntos compactos correspondientes a las capas sucesivas siguientes: oxígeno-hidroxilo e hidroxilo.

Respecto a la tercera dimensión de la red, es ésta la más característica.

Los valores que puede tomar corresponden al número de capas de oxígeno que constituyen la hoja, esto es aproximadamente 7 \AA para tres, $9,5 \text{ \AA}$ para cuatro y 14 \AA para seis capas. (por ejemplo caolines, montmorillonoides, cloritas).

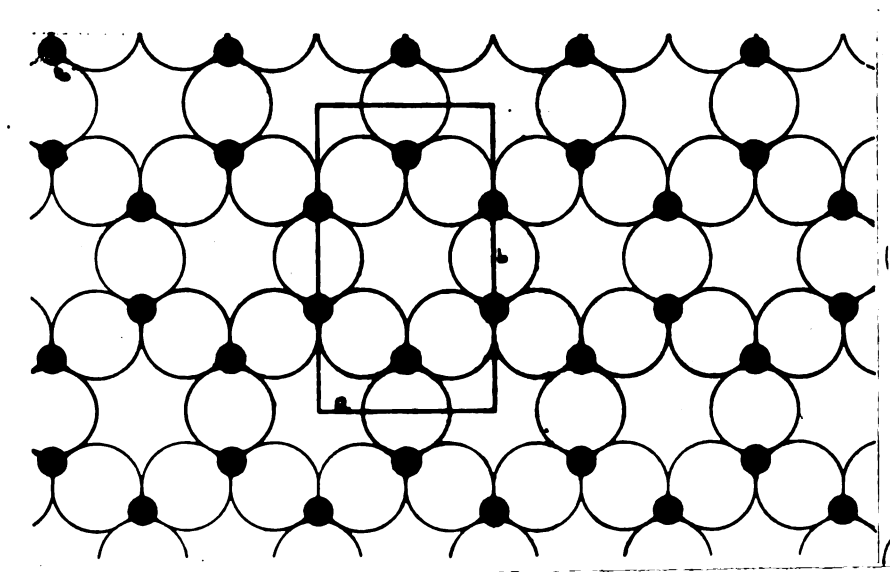


Fig. 38. El rectángulo representa la base de la red cortada en la hoja tal como la que aparece en la capa hexagonal. La longitud del lado pequeño constituye el parámetro a , el lado mayor el parámetro b , el parámetro c depende del modo de superposición y del número de capas de oxígeno que constituyen la hoja. El eje se dirige hacia arriba. (Según Caillere y Henin, 1963).

Con la ayuda de un ejemplo veremos cómo se alcanza el aspecto geométrico y químico del problema. En el caso de la caolinita la hoja elemental se encuentra constituida por tres capas, una capa hexagonal y dos capas compactas. Si se cuentan los constituyentes que aparecen en cada capa en las Figuras 38 y 39 encontraremos para la capa hexagonal 6 oxígenos y 4 silicios. La cuenta de los oxígenos se hace así: cuatro están en el interior del rectángulo; dos medios extremos, alto y bajo y dos medios laterales en el rectángulo hacen cuatro enteros y cuatro medios = 6 oxígenos.

En cuanto al silicio, dos iones están en el interior, los otros cuatro que se sitúan de a dos en cada lado más largo del rectángulo están divididos en dos, de modo que se puede computar 4 silicios por celda. Se constatará al mismo tiempo, teniendo en cuenta los elementos comunes a las celdas vecinas, que tenemos en la capa compacta siguiente cuatro oxígenos y 2 OH además de 4 Al. Finalmente encontramos 6 OH en la última capa.

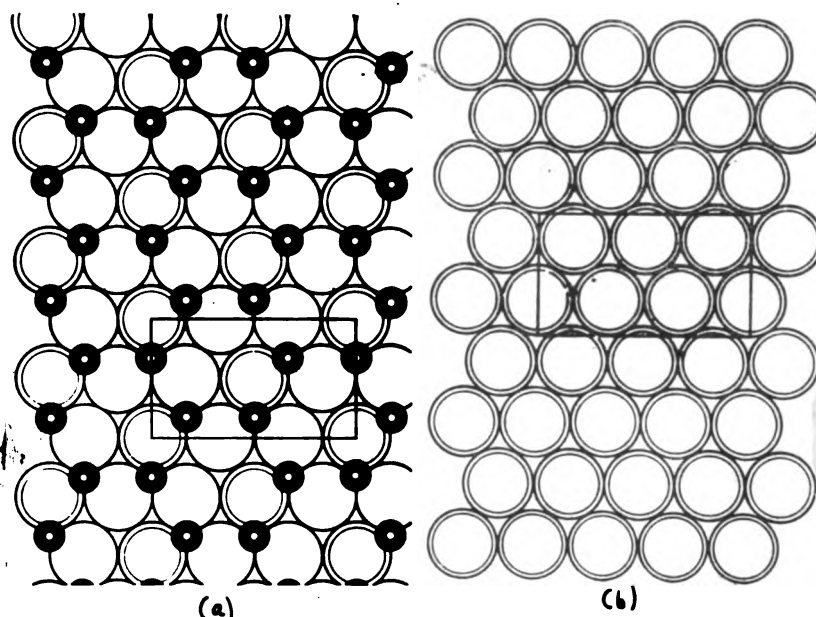


Fig. 39. El rectángulo base de la celda ha sido trazado sobre esta segunda capa así como en la siguiente. Se pueden superponer las Figs. 38 y 39 a.b, encontrando la correspondencia de los distintos elementos. Círculos simples corresponden a oxígeno; círculos dobles a OH; puntos negros con centro blanco, Al; círculos negros, Si. (Según Caillere y Henin, 1963).

Efectuando la suma de los elementos asociando cationes y aniones en forma de óxidos, encontramos $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ y $4\text{H}_2\text{O}$, siendo el doble de la fórmula clásica de este mineral $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (simplificado:). Se hace notar además que los conjuntos de capas tetraédricas y octaédricas pueden presentar diversas disposiciones. La Fig. 40 a y 40 b corresponden a la posición relativa de los iones H de dos niveles sucesivos (H y H') referidos a los iones Al. (puntos negros).

J. Mering y R. Glaeser (1953) han mostrado que, en el caso de la montmorillonita, la disposición correcta corresponde al esquema 9, bis. La orientación de la red y sus propiedades pueden ser diferentes.

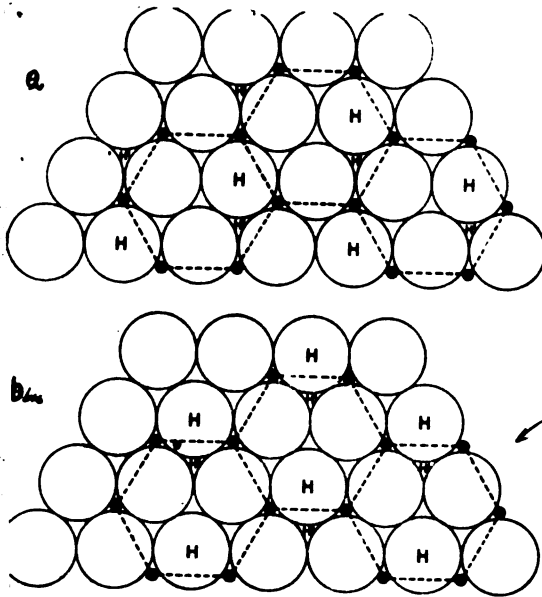


Fig. 40 Muestra dos tipos de disposiciones relativas de los iones Al (círculos negros unidos por línea de puntos) y de dos niveles de hidrógeno H y H' pertenecientes a la capa octaédrica. La montmorillonita pertenece al esquema ~~a~~ b.

Consideremos las posibilidades que presenta el apilamiento sucesivo de hojas. Esta puede ser tal que las redes en su prolongación se superpongan exactamente o presenten un desplazamiento regular, por ejemplo $b/3$ o $2b/3$ lo cual introduce un cierto desorden. Es sobre esta base que se diferencian, entre otras cosas, una serie de minerales que pertenecen a la familia de los caolines; tal como la caolinita, dickita, nacrita, fire-clay, metahalloysita, halloysita. Para estos últimos minerales, las hojas están dispuestas de modo más o menos desordenado. En las fire-clays, el desplazamiento de una hoja a la otra puede ser de $b/3$, $2b/3$ ó $3b/3$; lo que es típico es que este desplazamiento se haga al azar entre una hoja a la otra. En el caso de la metahalloysita, las redes de las hojas sucesivas pueden presentar a la vez todas las orientaciones y todas las desviaciones posibles, habiendo una discordancia total entre una hoja y otra.

En el caso en que la disposición relativa de las hojas siga un orden, la red se desarrolla en altura sobre todo el espesor del cristalito; por el contrario, cuando hay distribuciones al azar, la red se interrumpe y, para la metahalloysita, se puede hablar de cristales de dos dimensiones, solo el espesor de la hoja y la organización de ella son definidas.

Esta disposición influye fuertemente en los diagramas de rayos X, hecho que permite distinguir estos minerales.

Resumiendo, el cristal se encuentra caracterizado por redes alineadas más o menos regularmente, siguiendo las diferentes direcciones del espacio.

Sustitución isomórfica (o iónica)

Cuando se trató la distribución (empaquetamiento) de los aniones alrededor de un catión dado, se vio que el número de aniones que entran en juego es solamente función de la razón del radio del catión al radio del anión. O, dicho de otro modo, la estructura está determinada, en primer lugar, por el empaquetamiento de los aniones; por otro lado, los cationes que se asocian con un grupo de aniones lo hacen en función de su tamaño y del espacio libre que deja el empaquetamiento de aniones. Por eso, un grupo aniónico determinado será compatible con varios cationes diferentes si sus tamaños son parecidos.

Es necesario destacar que las valencias de los cationes isomórficos no son un factor que no modifican su capacidad para sustituirse unos a otros. Debe, en todo caso, mantenerse la electroneutralidad estructural y siempre ha de compensarse el déficit provocado por la sustitución de un ión de valencia mayor por otro de valencia menor, incluyéndose iones adicionales a la estructura o cambiándose la valencia de uno ya existente.

En esencia, un ión podría reemplazar a otro en una estructura sin alterar la forma del cristal. La sustitución isomórfica ocurre con mucha facilidad en silicatos y otros minerales que no muestran constancia de composición química, si se hace la comparación entre muestras diferentes. Los límites de tal sustitución iónica podría ser parcial o completa. En general un ión puede sustituir a otro cuando sus radios iónicos difieren en menos de un 15%. Cationes sustituyen otros cationes y OH^- o F^- podrían entrar a la estructura para sustituir oxígeno. La razón del radio de aluminio a oxígeno es alrededor de 0,43, la cual es muy próxima al valor de 0,414 que es el valor límite para la transición de la coordinación seis a cuatro. A causa de esto el aluminio puede ocupar posiciones octaédricas o tetraédricas coordinadas por oxígeno y en los silicatos el aluminio frecuentemente ocupa ambos tipos de posición en una misma estructura. Loewenstein (1954) ha sugerido reglas que rigen la disposición y distribución de aluminios y silicios en coordinación tetraédrica. Se considera que cuando un oxígeno común une dos tetraedros adyacentes, solamente uno 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 (= xantofilitas o "micas Brittle"). El incremento en la carga negativa del tetraedro, resultante de la sustitución de silicio por aluminio, queda compensado en la estructura por algún cambio equivalente, tal como el reemplazamiento de un catión univalente por otro divalente.

Si el ión Al reemplaza al ión Si en una configuración tetraédrica, debido a que el ión Al es más grande que el Si, ($\text{Al} = 0,57\text{A}$; $\text{Si} = 0,39\text{A}$), los átomos de oxígeno estarán ligeramente desplazados en torno al átomo central de Al y esto significa que el tetraedro de aluminio será menos estable que el tetraedro de silicio. Algo semejante ocurre cuando iones Mg^{2+} o Fe^{2+} reemplazan al Al en una disposición octaédrica ($\text{Fe}^{2+} = 0,83\text{A}$; $\text{Mg}^{2+} = 0,78\text{A}$).

El ión hidrógeno, ión hidronio, ión hidroxilo y moléculas de agua en la estructura de los silicatos.

(Extractado de The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils. Chapter 2, pp. 61-63. G. E. Marshall)

Marshall considera que la ubicación de la posición geométrica del protón (=ión H^+) en la estructura de los silicatos no es posible determinarla por uso de rayos X. De ahí que la función del H^+ sea hasta ahora bastante especulativa.

Acciones independientes de los iones hidrógeno o hidronio para neutralizar las cargas negativas del retículo, son raras en los silicatos naturales. Estos iones existen, probablemente, en ciertas arcillas ácidas, pero no existen análogos puros de hidrógeno en feldspatos, zeolitas o micas. Todos los intentos hechos para preparar tales materiales por acción de ácidos, terminan en una intensa descomposición. Por ejemplo, pueden prepararse pseudomorfos de sílice en algunas zeolitas, en las cuales la acción del ácido ha sacado tanto los cationes que equilibran la carga de la red como también iones aluminio de la red misma.

La función ácida de la sílice, como se expresa en las fórmulas que se dan para los diversos ácidos silícicos es, indudablemente, débil aún, pero definidos suficientemente, para que la sílice se refiera universalmente como un óxido ácido. Por tal razón los grupos OH unidos al silicio en los silicatos se han considerado frecuentemente como un grupo ácido. La existencia de grupos Si-O-H no ha sido, sin embargo, claramente establecida. Indudablemente Bragg, a través de evidencias estructurales, establecía en 1937: "parecería ser una regla general que en los silicatos que contienen hidroxilos los grupos OH no estarían unidos al silicio".

Los grupos OH se asignan a unidades de estructura octaédricas y de este modo se asocian a cationes metálicos tales como Fe, Al, y Mg. Sin embargo, sus relaciones geométricas con otros átomos de oxígeno sugieren que, en ciertas estructuras, el átomo de hidrógeno se situaría en la mitad del camino entre dos oxígenos, como si formase un enlace de hidrógeno. Bragg da buenos argumentos para demostrar cómo, en la apofilita, la aplicación de las reglas de Pauling, sugiere la existencia de este hidrógeno doblemente coordinado.

La relación entre las moléculas de agua y la estructura de los silicatos está determinada por tres factores principales: (1) La superficie de los silicatos, sea interna o externa, presenta un fuerte poder de adsorción de moléculas polares. La energía libre de adsorción para moléculas de agua es considerablemente mayor que el calor de licuefacción, de manera que no se trata solamente de una mera condensación capilar. (2) Existe en ciertos casos una relación geométrica simple entre la superficie de los silicatos y asociaciones regulares de moléculas de agua, por ejemplo, la disposición del hielo. Este efecto destaca, fehacientemente, la estabilidad e importancia del agua como unidad de estructura. Ejemplos de esta clase son muy importantes en los minerales de arcilla. (3) Cuando la geometría de la estructura lo permite, se forma una estrecha asociación entre los cationes

metálicos que balancean la carga reticular y las moléculas de agua. Estos efectos se muestran por sí mismo en las propiedades coeido-químicas de las suspensiones de arcilla en las que se hacen ostensibles las interacciones entre los cationes y las moléculas de agua.

El reconocimiento de estas tres formas diferentes de hidrógeno en la estructura de los silicatos - esto es, las atribuidas a uniones hidrógeno, las que forman los grupos normales hidroxilos y las que pertenecen a las moléculas normales de agua - ha sido notablemente simplificada por los estudios de espectrofotometría infrarroja en los minerales. Interesantes son, a este respecto, los estudios de Wada (1967, 1968) acerca de la distribución de los grupos OH en la estructura del alofán e imogolita.

El pequeño tamaño del protón (o ión H^+) permite tanto al grupo OH como a la molécula de agua ocupar un espacio sólo ligeramente mayor que el átomo de oxígeno mismo (radio 1,32A). La molécula de agua no puede ser considerada, en rigor, como una unidad esférica, pero generalmente ocupa un espacio alrededor de 1,45A de radio. Además, la fuerte polarización del dipolo agua, en presencia de un protón, da una medida de la estabilidad de la unidad H_3O^+ o ión hidronio. La presencia de este ión hidratado en soluciones ácidas debe interpretarse como una limitación a la capacidad del pequeño ión hidrógeno para penetrar profundamente en la estructura de los silicatos. La formación del H_3O^+ tendría, entonces, una influencia retardante de la intemperización.

La ruptura de los silicatos por la acción del agua parecería incluir tres procesos distinguibles y frecuentemente simultáneos: reemplazamiento de cationes no reticulares por iones hidrógeno del agua, oxidación del ión ferroso a férrico, e hidratación de fragmentos expuestos de la red. Los fragmentos hidratados, con sus numerosos grupos OH, podrían pasar completamente a una fase acuosa o permanecer unidos en la superficie en forma de una capa muy pobremente organizada. Tales capas son muy sensibles a los cambios de la solución externa, que afectan a sus grupos OH. De ahí que su estabilidad y su destino posterior dependan marcadamente del pH de la solución de meteorización.

BIBLIOGRAFIA

1. AZZAROF, L. Introduction to solids. 1966.
2. BRAGG, W. L. Atomic structure of minerals. Cornell University Press. pp. 1-292. 1937.
3. CAILLIERE, S. & HENIN, S. Mineralogie des Argilles. Ed. Masson, Paris. 1963.
4. DEKEYSER, W. & HOEBEKE, F. I.R.S.I.A. Comptes Rendues de Recherches. (Centre Röntgenographique). No. 14. pp. 1-161. 1955.
5. FONT ALTABA. Atlas de Mineralogfa. Ed. Jover, S. A. Barcelona. 1964.
6. GETMAN F. H. & DANIELS, F. Outlines of Physical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. pp. 1-691. 1952.
7. GILLOT, J. E. Clays in Engineering Geology. Ed. Elsevier. Amsterdam. 1968.
8. MARSHALL, C. E. The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils. Vol. I.: Soil Materials. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1964.
9. MERING, J. & GLEASER, R. Cations exchangeables dans montmorillonite. Bull. Groupe des Argilles. No. 5. pp. 61. 1953.
10. MOORE, P. Físico-química. Ed. Marín. Madrid. 1954.
11. PAULING, L. Química general. Ed. Aguilar. Madrid. 1963.
12. _____. The nature of the chemical Bond. Cornell University Press. 1948.
13. SEARLE, A. B. & GRIMSHAW, R. W. The Chemistry and Physics of Clays and others Ceramic Compounds. 3rd. Ed., Ernest Bern Ltd. London. 1959.
14. VAN HOLPHEN, H. An introduction to clay colloid chemistry. Ed. Interscience Publishers. New York. 1963.

COMPOSICION MINERALOGICA DEL SUELO

El estudio de la composición del suelo queda incluida en la parte de la corteza terrestre sometida a la acción de la atmósfera y a las influencias bióticas.

Se ha definido al suelo como un sistema de componentes múltiples, constituido por fases sólidas, líquidas y gaseosas. La fase que más nos interesa es la fase sólida, que puede ser policristalina o poliamorfa. Los componentes cristalinos son minerales inorgánicos, primarios o secundarios; los componentes amorfos pueden ser orgánicos e inorgánicos. Su origen es generalmente secundario. La proporción de los componentes inorgánicos es muy variable; puede ser superior a 90% o más en, por ejemplo, suelos de zonas áridas o llegar a ser tan bajos como un 5%, como en el caso de algunos Histosoles (algunas turbas, suelos gytgia). En volumen, cerca de la superficie, los sólidos ocupan alrededor de un 50%, estando el resto ocupado por la atmósfera y la solución de suelo. La composición de la atmósfera es variable tanto con la profundidad como con las condiciones físicas del suelo.

Los elementos cristalinos de las arcillas son, en su mayoría, minerales secundarios y son responsables, en gran medida, de la dinámica de los suelos.

Junto a los minerales secundarios se encuentra en los suelos minerales primarios, derivados directamente de las rocas parentales, y cuyo tamaño ha sido considerablemente reducido por acciones físicas y químicas. La frecuencia con que se presentan estos minerales primarios varía de acuerdo con la estabilidad intrínseca de cada mineral y con la intensidad de las acciones de meteorización. Esquemáticamente, se puede representar la composición del suelo en base a volumen, como se ve en la Fig. 41 (según Jackson, 1964).

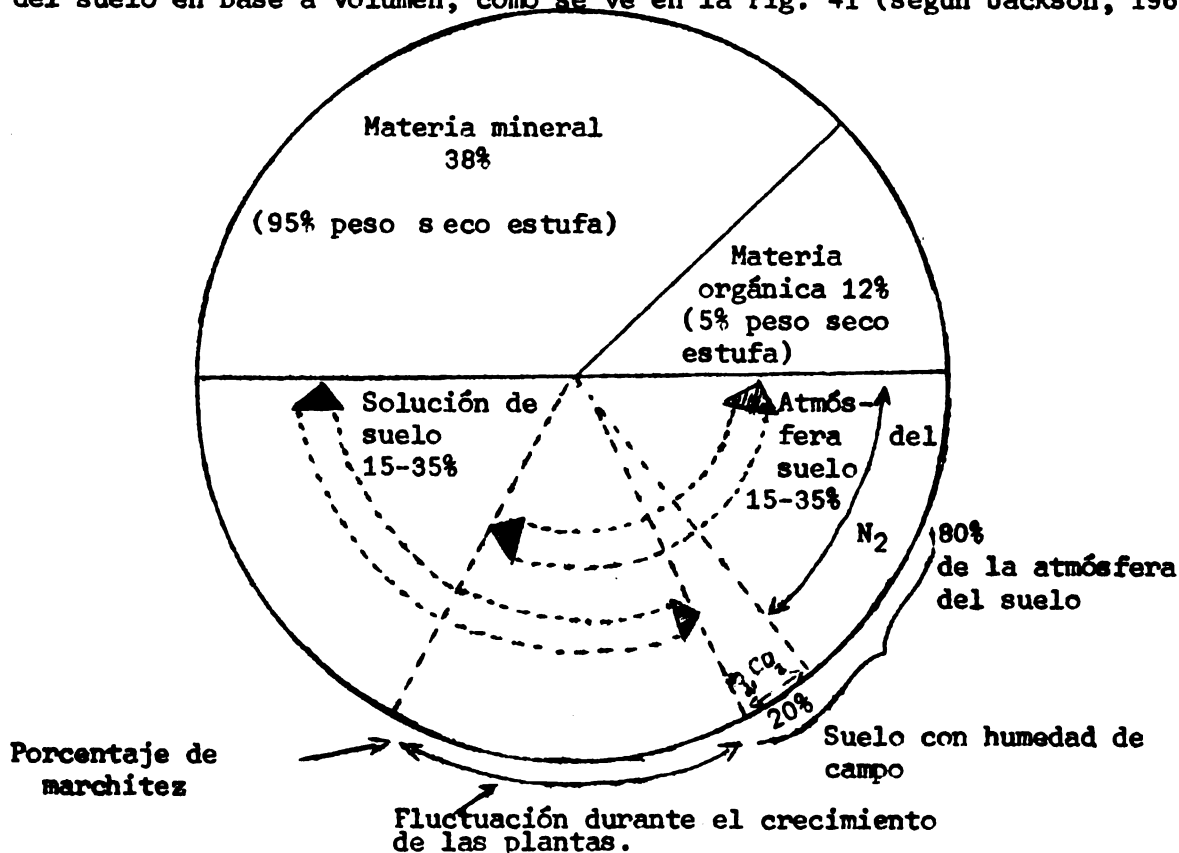


Fig. 41. Composición porcentual del suelo (en base de volumen) (Según Jackson, M. L. citado en Bear, 1964).

Clasificación geoquímica de los elementos

Es interesante ver, desde un punto de vista geoquímico, cómo se distribuyen los elementos químicos en las distintas capas que forman la tierra, incluyendo la atmósfera. Golschmidt (citado por Rankama & Sahama, 1962 y Pettijohn, 1957) distribuye los elementos químicos en cinco grupos de acuerdo al carácter de su unión.

- (a) Litófilos: O, Si, Ti, Fe, Mn, Al, H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Ga, Ge, Sn, Sc, Y, F, Cl, Br, I, C, Hf, Th, P, V, Nb, Ta, Cr, W, U, Zr, (Mo), (Cu), (Zn), (Pb), (Ti), (Sb), (Bi), (S), (Se), (Te), (ni), (Co) y elementos de las tierras raras.
- (b) Elementos calcófilos, que tienden a formar enlaces covalentes con azufre, incluyendo: S, Se, Te, (Fe), Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Mo, Ag, Sb, (Sn), Cd, In, Tl, Pb, As, Bi, Re, (Mn), (Ga), y (Ge).
- (c) Elementos siderófilos, que forman uniones metálicas: Fe, Ni, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os y Au.
- (d) Elementos atmósfilos, que tienden a permanecer como gases atmosféricos incluyendo: N, (O), He, Ne, Ar, Kr, Xe.
- (e) Elementos biófilos, que tienden a asociarse con organismos incluyendo: C, H, N, O, P, S, Cl, B, Ca, Mg, K, Na, Mn, De, Zn, Cu, Ag, Mo, Co, Ni, Au, Be, Cd, Se, Tl, Sn, Pb, As y V.

Los elementos entre paréntesis caen en los grupos adicionales o en los grupos a causa de que la unión de estos elementos cambia con la temperatura, presión, estados de oxidación o reducción o afinidad bioquímica específica. Por ejemplo, el oxígeno aparece en el grupo atmosférico debido a que es liberado en la fotosíntesis, y el hierro cae dentro de los calcófilos cuando se encuentra en condiciones reductoras. La lista de los biófilos incluye muchos elementos litófilos.

Siderófilos son aquellos elementos que se concentran en la siderósfera, o sea, el núcleo de hierro-níquel de la tierra. Son solubles en hierro fundido.

Calcófilos, son los elementos que se concentran en la capa de óxidos sulfurados, la calcósfera. Tienen gran afinidad con el azufre.

Litófilos, son los elementos que se concentran en la corteza terrestre, la litósfera.

Atmósfilos, son los elementos que se concentran en la atmósfera.

Biófilos, son elementos que integran los organismos vivientes.

Los elementos litófilos que forman la corteza terrestre comprenden alrededor de 80 elementos, que constituyen los minerales y rocas. Los minerales que se han identificado alcanzan alrededor de 2000-2500 especies. De éstos sólo algunas docenas forman la masa de las rocas de la superficie.

Rocas que constituyen la corteza terrestre

Como se recordará, las rocas que forman la corteza terrestre se clasifican en tres grandes grupos: rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Recordaremos muy someramente algunos de sus componentes y características.

Rocas ígneas: Son rocas formadas por enfriamiento y solidificación de una masa caliente y fluida: el magma. De acuerdo a Clarke (citado en Bear, 1964), la composición química de los primeros 16 Km de la corteza terrestre indica claramente el predominio de ciertos elementos como Si, O, Fe y Al, los cuales, en volumen, constituyen alrededor del 87% del total. Les siguen en importancia los alcalino térreos y alcalinos: Ca, Mg, Na y K. En menor proporción se encuentra el Ti, P, Mn, S, Cl y C.

Las rocas ígneas constituyen la mayor parte de la corteza. Dependiendo de la profundidad y la forma como han cristalizado se subdividen en tres grupos: plutónicas, hipabisales y volcánicas. Rocas plutónicas son rocas de grano grueso, que cristalizan en grandes masas en el interior de la corteza, su enfriamiento es lento. Un ejemplo lo constituye el granito. Rocas Hipabisales son rocas formadas por cristales de tamaño medio, cuyo enfriamiento y cristalización ha sido intermedio. Frecuentemente se presentan en pequeñas intrusiones, como los diques. Muchas de estas rocas, entre las que se encuentra, por ejemplo, la diabasa, tienen un notable desarrollo de la estructura porfídica y por eso se llaman frecuentemente pórfidos. Las rocas volcánicas son rocas que proceden del enfriamiento rápido de lavas en la superficie terrestre. Un ejemplo lo constituye el basalto.

De acuerdo al contenido de sílice, las rocas se clasifican como ácidas (>65% SiO₂), semi-ácidas (66-62% SiO₂), semi-básicas (62-52% SiO₂) y básicas (52-45% SiO₂).

También se acostumbra a denominar rocas extrusivas aquellas que cristalizaron en la superficie (rocas volcánicas) e intrusivas aquellas que lo han hecho en el interior de la tierra (plutónicas e hipabisales).

El contenido de potasio varía paralelamente al contenido de sílice, esto es, de izquierda a derecha en la Tabla 7, hay disminución de ambos elementos. Contrariamente, hay un incremento, en ese sentido, de Ca, Mg, Al, Fe y P. Estos cambios, que definen cambios en determinados minerales, son muy importantes en cuanto a la clasificación de las rocas. Damos a continuación, la composición química de algunas rocas plutónicas representativas. (Tabla 8). En la Fig. 42 se observa la composición mineralógica aproximada de las rocas comunes, según Mason (1948).

En general, las rocas volcánicas tienen sus homólogos, en cuanto a composición, hipabisales e plutónicas. Por ejemplo basalto-diabasa-gabro; riolita-pórfido cuarcífero-granito; andesita-porfirita-diorita, etc. Además, las rocas hipabisales son generalmente los homólogos antiguos de las respectivas rocas ígneas volcánicas.

Tabla 7. Principales rocas ígneas

Clasificación por origen	Clasificación por composición			
	(SiO ₂ >65%) Ácida	(SiO ₂ 66-62%) Semi-ácida	(SiO ₂ 62-52%) Semi-básica	(SiO ₂ 52-45%) Básica
Volcánica	Riolita	Traquita	Andesita	Basalto
Hipabisal	Pórfido granítico	Pórfido sienítico	Pórfido diorítico	Dolerita
Plutónica	Granito	Sienita	Diorita	Gabro
Minerales principales	Ortosa, plagioclasa Cuarzo Biotita o Muscovita	Ortosa + plagioclasa Biotita Hornblenda La mayoría sin cuarzo	Plagioclasa Biotita Hornblenda Augita	Plagioclasa Augita Olivino
Características	Claras = leucócratas Livianas Sálicas			Obscuras=melanócratas Pesadas Fémicas
	feldespato potásico ↔ plagioclasa sódica ↔ plagioclasa potásica			
	(muscovita) ↔ hornblenda augítica ↔ Biotita (dominante) ↔ augita olivina			
	← Incremento en contenido de Si y K			
	→ Incremento en contenido de Ca, Mg, Fe, Al y P			

Tabla 8. Composición química de algunas rocas plutónicas típicas.

	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
HOH	trazas	trazas	trazas

(Según Daly, R. A., citado en Scheffer & Schachtschabel, 1966)

Diferenciación magmática

Cómo se forman los minerales y rocas magmáticas? Se trata de un problema interesante y que guarda mucha relación con los procesos de meteorización que sufrirá la roca en la superficie. Los minerales - y las rocas- se forman mediante el proceso llamado diferenciación magmática y química de las rocas ígneas. Un magma en proceso de diferenciación, si se encuentra sometido a condiciones invariables, se encuentra en equilibrio; si cambian las condiciones, por ejemplo temperatura, surgen desplazamientos del equilibrio. Al disminuir la temperatura se producen en el magma en cristalización una serie de procesos que cambian la composición química uniforme de la masa. La diferenciación química de una masa fundida rocosa natural de la composición por ejemplo de un basalto de meseta, comienza con la separación de Mg y Si en forma de olivino [forsterita, $Mg_2(SiO_4)$]. Por su peso específico elevado, los cristales de olivino descienden al fondo del depósito magmático o se agrupan por las corrientes magmáticas. Se concentran localmente en forma de dunitas u olivinitas. Del mismo modo, se puede separar el Ca, Al y Si formando plagioclasa cálcica (anortosita). Luego se separan del magma los sulfuros fundidos. Casi inmediatamente después de la cristalización del olivino se separa la mayor parte del Ti en forma de ilmenita, $FeTiO_3$; gran parte del hierro en forma de magnetita y con frecuencia el Cr en forma de cromita, $FeCr_2O_4$.

El segundo paso de la diferenciación es la cristalización magmática. Toda la serie de rocas ígneas, comenzando por el gabro y concluyendo en el granito, es resultado de la cristalización fraccionada en este estado. Las estructuras cristalinas se hacen estables y se separan, una tras otra, por

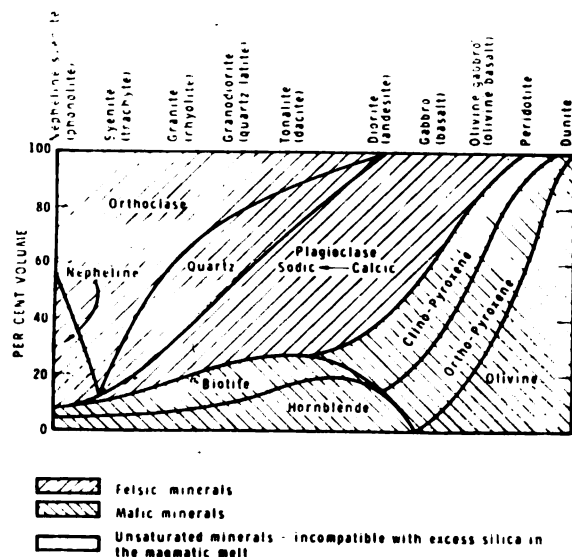


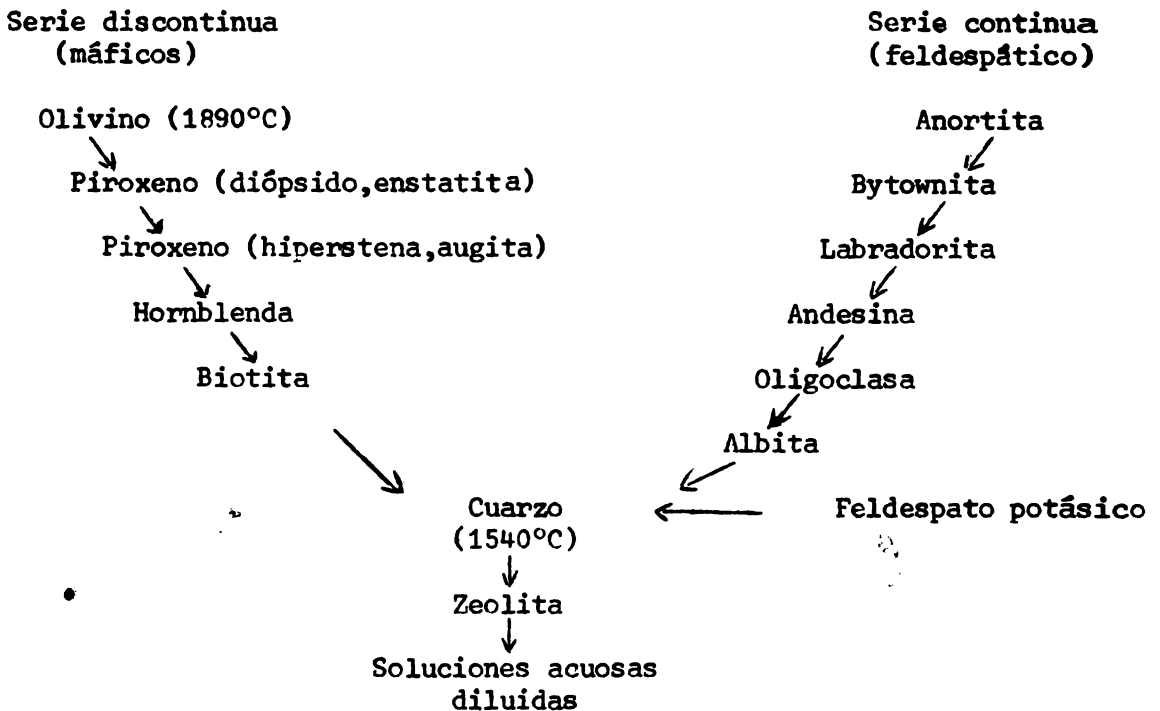
Fig. 42. Composición aproximada de los tipos de rocas ígneas más comunes (rocas volcánicas entre paréntesis) (Según Mason, 1952).

orden de estabilidad. Los cristales formados se separan por gravedad, o bien por hundimiento o por ascenso. Los componentes volátiles actúan como agentes mineralizadores y su influencia es decisiva. Un límite determinado de los componentes volátiles señala el comienzo de estado magmático final. Este estado final se caracteriza porque un descenso insignificante de la temperatura es suficiente para producir cristalización de la mayor parte de la masa fundida residual (algo semejante como en las soluciones sobresaturadas).

Si la masa de silicatos en fusión era deficiente en sílice y con alto contenido de Na y K, se formará principalmente nefelina; contrariamente, si la proporción de ferromagnesianos (Mg, Fe) era elevada, se formará olivino. Es la variación en el contenido de elementos los que determinan la formación de las especies de rocas determinadas, antes una condición dada.

El orden de cristalización de los minerales se conocen como las series de cristalización y fueron establecidas por Bowen (1956) y Goldich (1938) son:

Diferenciación magmática



La importancia de estas series es muy grande ya que de ellas se deriva la susceptibilidad a la meteorización. En efecto, los minerales que cristalizan primero a las más altas temperaturas (olivino), serán los más susceptibles a intemperizarse; los que cristalizan a la más baja temperatura, serán los más resistentes a la meteorización química. No son principios absolutos.

Los minerales con alto punto de fusión cristalizan primero, formando cristales de gran tamaño, los fenocristales. Si el enfriamiento ha sido muy

rápido en un magma extrusivo, se forman vidrios. Cristales formados a muy alta temperatura durante las erupciones volcánicas están frecuentemente cementados por una fase vítrea. La textura de una roca influenciará directamente el curso de la intemperización. Las rocas volcánicas, más ricas en alvéolos o poros (textura pumicítica, vitroclástica) son, en general, más susceptibles a meteorizarse. Veremos posteriormente cómo se cumplen tales principios.

Rocas metamórficas

Rocas ígneas o sedimentarias sometidas a procesos de presión y temperatura, originan rocas metamórficas. Las cualidades originales, como textura y composición mineralógica, son profundamente alteradas. Los mismos suelos pueden sufrir procesos metamórficos.

Los principales rocas metamórficas se muestran en la Tabla 9. Gneis: es una roca bandada, de composición similar al granito, que incluye elementos negros, ricos en minerales ferromagnésicos (biotita, anfíbolita) y de elementos blancos, ricos en cuarzo y feldespato. Estructura granoblástica. Mica esquisto, son rocas fuertemente metamorfizadas. Generalmente recubiertas por minerales filíticos.

Tabla 9. Metamorfitas, provenientes de la metamorfosis regional

Profundidad	Principales componentes	Estructura	Roca principal	Roca secundaria
Epizona Zona de transformación (superior)	cuarzo sericita albita clorita talco anfíbol	grano fino esquistosa (pizarrosa)	<u>pizarra sericitica</u> esquisto-clorítico esquisto-talcoso	<u>pizarra (arcillosa)</u> sericita-cuarcita calcita-pizarra mármol
Mesozona Zona de transformación (intermedia)	cuarzo muscovita biotita epidota anfíbol distena granate	grano medio esquistosa (pizarrosa)	esquisto micáceo gneis-micáceo gneis-muscovítico anfíbolita eclogita	esquisto micáceo cuarcita micácea esquisto disteno estaurolítico mármol
Katazona Zona de transformación (profunda)	cuarzo ortoclasa plagioclasa biotita piroxeno anfíbol silimanita distena granate	grano grueso a medio, débilmente pizarroso hasta casi compacta	<u>gneis ortoclásico orgranitoide</u> (magnetita) gneis-plagioclásico granulita (sin mica)	<u>gneis silimanítico</u> gneis granático mármol

Migmatitas, son gneis de grano grueso, con pizarrosidad difusa, compuesto de cuarzo, plagioclasa y ortosa, con caracteres intermedios entre el gneis y granito.

Micacitas, son rocas pizarrosas generalmente oscuras, con superficie brillante y sedosa en los planos de pizarrosidad, y compuesta de capas alternadas de biotita y cuarzo.

Anfibolita, roca pizarrosa de color verde oscuro, en cuya composición predomina el anfíbol asociado a cuarzo, feldespato, biotita, granate, etc.

Mármoles, son rocas provenientes de la recristalización de calizas, con diversas coloraciones.

Cuarcitas, son rocas granudas, pizarrosas, claras, constituidas principalmente por cuarzo. Proceden de la recristalización de areniscas.

Cornubianitas, son rocas oscuras, masivas, finamente granudas, duras y de aspecto córneo, formadas por cuarzo, biotita, andalucita y cordierita.

Eclogitas, son rocas granudas, verdosas, con manchas rojizas, constituidas por piroxeno y granate. Proceden de la recristalización de rocas basálticas.

Rocas sedimentarias

Son rocas de origen exógeno originadas por alteración meteórica, química y biológica de las rocas preexistentes. Son de origen secundario. Los productos detríticos resultantes son transportados en suspensión, o parcialmente disueltos por las aguas y finalmente depositados en cuencas de sedimentación como capas o estratos. A menudo contienen fósiles.

Las rocas sedimentarias tienen gran importancia en la formación de los suelos ya que tienen mayor superficie específica que las rocas ígneas o metamórficas (exceptuando algunas rocas volcánicas altamente vesiculares, lavas, o depósitos incoherentes de cenizas), son menos consolidadas y esto permite una más rápida colonización biótica y un desarrollo más profundo.

Las rocas sedimentarias ocupan una extensión inmensa: alrededor del 75% de la superficie terrestre se encuentra cubierta por sedimentos. Considerando una profundidad de 16 Km para la corteza terrestre, los sedimentos corresponden a un 5% del total.

A partir del contenido de sodio de los océanos, Clarke (citado por Pettijohn, 1957) ha estimado que el volumen de rocas sedimentarias que se habría formado por intemperización de las rocas ígneas alcanzaría un total de $3,7 \times 10^8$ Km³. Esta es una cifra muy grande y significa que los sedimentos distribuidos uniformemente en la superficie de la tierra formarían una capa de 745 m de grosor. Algunos cálculos la hacen subir a 1400 m.

La evolución de un depósito o sedimento fresco en una roca coherente se llama diagénesis, que es una forma de metamorfismo primario. La diagénesis se puede lograr por cuatro mecanismos: compactación, cementación, recristalización y metasomatosis (= recristalización por soluciones ajenas al ambiente del sedimento, con modificación de su composición.)

Pettijohn (1957) ha dado un esquema simple del ciclo sedimentario; esto es, los cambios que experimenta la roca parental y sus sucesivas transformaciones. Este esquema puede verse en la Figura 43.

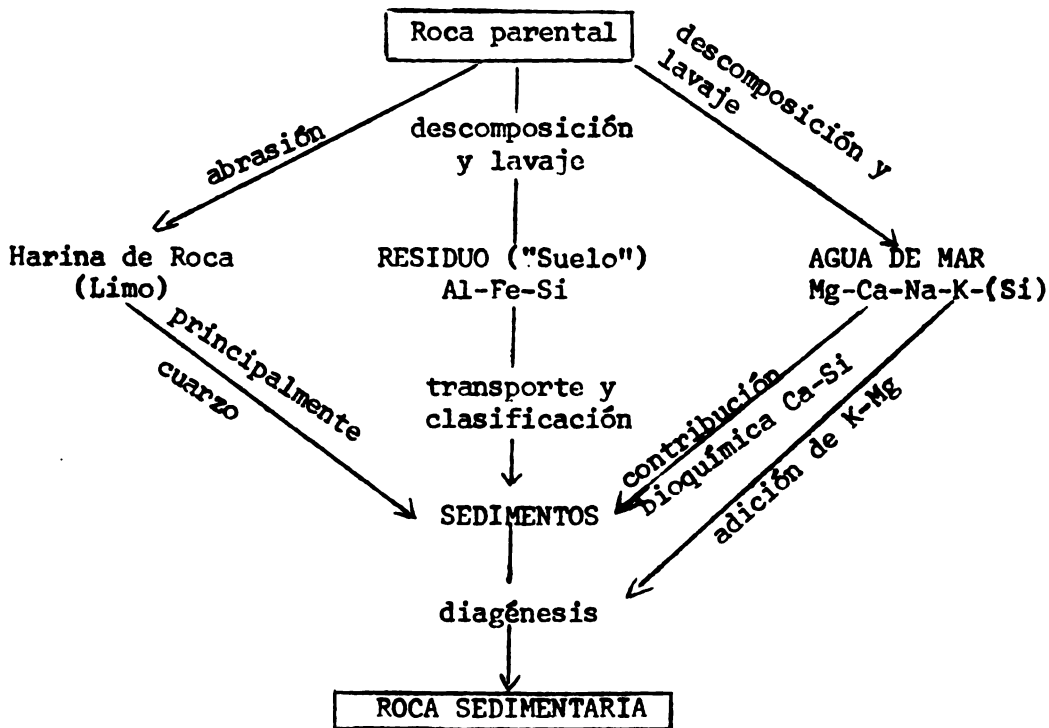


Fig. 43. Ciclo sedimentario. (Según Pettijohn, 1957)

Desde un punto de vista genético, se clasifican las rocas sedimentarias en tres grupos: (a) clásticas o detríticas, (b) de origen químico y (c) de origen orgánico. Un esquema de clasificación se muestra en la Tabla 10.

I. Rocas detríticas o clásticas

Son aquellas originadas por sedimentación y transporte de fragmentos de erosión mecánica de rocas ígneas y metamórficas. Las rocas detríticas se dividen, de acuerdo al tamaño del grano en cuatro subgrupos:

1. Psefitas, 2- Psamitas, 3- Aleuritas y 4- Pelitas.

1) **Psefitas**. Estas rocas están constituidas por elementos gruesos mayores de 2 mm y apreciables a simple vista. En ellas se distinguen dos grupos: incoherentes y compactadas o conglomerados, que se diferencian, a su vez, por el carácter anguloso o redondeado de los fragmentos.

Fragmentos incoherentes y angulosos incluyen terrones (más de 10 cm) cascajo, gravilla, etc.

Los conglomerados angulosos se llaman brechas y los formados por fragmentos redondeados se llaman conglomerados o pudingas. Los cementos de las brechas o pudingas pueden ser silíceos, calcáreos, ferruginosos o arcillosos.

2) Psamitas. Están formadas por fragmentos de 0,1 a 2 mm de diámetro. Los fragmentos son visibles a simple vista o con lupa. Al igual que las psamitas se distinguen psamitas incoherentes y coherentes. Las arenas, por ejemplo, son rocas incoherentes.

De acuerdo a los minerales que las forman, las arenas pueden ser monogénicas y poligénicas. Estas últimas incluyen granos de muy distinta naturaleza: mica, hornblenda, piroxenos, feldespatos, cloritas, etc. Una arena poligénica se nombrará de acuerdo al mineral predominante, esto es, arena clorítica, hornbléndica, etc. Las arenas feldespáticas se llaman arcosas.

Las arenas cementadas constituyen las areniscas. Las areniscas se nombran de acuerdo a la predominancia de un mineral determinado: areniscas cuarcíferas, hornbléndicas, feldespáticas, etc. También según el cemento que une los granos, pueden ser areniscas calizas (molasas), ferruginosas, arcillosas o cuarcitas cuando los granos están unidos por sílice.

3) Aleuritas. Son rocas formadas por granos finos, de 0,01 a 0,1 mm. Como sedimentos incoherentes se encuentra el limo y el loess. Coherente se incluyen las llamadas limolitas, cuando hay un cemento de amarra.

4) Pelitas, son rocas formadas por granos muy finos, del tamaño de la arcilla. Incluyen las arcillas, arcillolitas y pizarras arcillosas. Estas últimas son rocas endurecidas, con estructura hojosa o pizarrosa, por efectos de la presión a que han estado sometidas. No se trata de metamorfismo sino diagénesis. Las arcillolitas cuyos granos están cementados por sílice son muy duras.

II. Rocas orgánicas

Son productos de la actividad biótica. Se distinguen:

1. Sedimentos calcáreos, entre los que se encuentran caliza de foraminíferos, caliza de corales, schill, calizas de schill (lumachelas) formadas por conchas de moluscos cementadas.

2. Rocas de huesos (brechas de huesos), formadas principalmente por huesos de animales o dientes.

2. Sedimentos silíceos.

1. Radiolarita y esquisto calizo. Los principales componentes son radiolarios.

2. Kieselgur y Trípoli. Los componentes principales son diatomeas.

Incoherentes (cascajo, grava, gravilla, etc.)

1- Psefitas (> 2mm)

Coherentes (brechas, conglomerados) o pudingas, con varios cementos: silíceos, calcáreos, ferruginosos, etc.

2- Psamitas (0,1-2mm)

Incoherentes (arenas: monogénicas y poligénicas). Arenas feldespáticas: arcosas. Coherentes (areniscas: mono y poligénicas con diversos cementos. Si es calizo: molasas; si es silíceo: cuarcitas etc.)

3- Aleuritas (0,01-0,1mm)

Incluyen los limos y loess.

4- Pelitas (<), 002mm)

Arcillas, arcillolitas, pizarras arcillosas. Arcillolitas con cemento silíceo.

1- Sedimentos calcáreos (a menudo mezclado con calizas químicas

[Caliza de foraminíferos
Caliza de corales
Schill o lumachelas de moluscos (creta)
brechas de huesos o dientes de animales

II. Organógenas

2- Sedimentos silíceos

[radiolarita y esquisto calizo. Principales componentes, radiolarios
kieselgur o trípoli de diatomeas. Principalmente diatomeas.

3- Sedimentos bituminosos

(Caustobiolitos): carbones, pizarras bituminosas, petróleo, asfalto, gas natural, etc.

1- Calizas. Principal componente CaCO₃, precipitado a partir de soluciones acuosas. Cristalino.

2- Calizas oolíticas. Rocas formada por oolitos, en capas concéntricas.

3- Margas: calcitas arcillosas.

4- Dolomitas: principal componente CaMg(CO₃)₂. Si tienen mucha arcilla se llaman margas dolomíticas. Con MgCO₃ dominante: dolomitas amargas.

5. Fosfatos. Fosfato metasomático y fosforita oolítica.

6. Sedimentos ferruginosos: hematitas pardas (limonita), hematita ferruginosa.

7. Rocas debidas a evaporación de soluciones salinas (evaporitas)

i) Yeso y anhidrita: principales componentes CaSO₄ y CaSO₄.2H₂O. Con estructura laminar se llama selenita.

ii) Halita, sal gema: esencialmente NaCl

iii) Sales potásico-magnésicas (silvinita): KCl; Carnalita: KCl.MgCl₂.6H₂O; Kieserita: MgSO₄.K₂SO₄ Kainita: KCl.MgSO₄; Langbeinita: MgSO₄.K₂SO₄; Bischofita: MgCl₂.6HOH

III. Químicas

3. Sedimentos bituminosos (caustobiolitos)

1. Carbones (turbas, lignito, hulla, antracita, pizarras bituminosas, petróleo, asfalto, gas natural)

III. Rocas de origen químico

Se cuentan aquellas rocas que se formaron por precipitación de sales de soluciones acuosas o por reacciones químicas que tienen lugar en la corteza terrestre.

1. Calizas. El componentes principal es CaCO_3 , sedimentado a partir de soluciones acuosas; sin restos orgánicos. Frecuentemente cristalino.
2. Calizas oolíticas. Tienen esa estructura característica. La totalidad de la roca se encuentra formada por oolitos, de capas esféricas dispuestas concéntricamente.
3. Margas. Calcitas arcillosas.
4. Dolomitas. El componente principal es $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Dureza 3 a 5. Hay dolomitas amargas (predominante MgCO_3) y margas dolomíticas cuando tienen suficiente arcilla.
5. Fosfatos. Fosfato metasomático y fosforita oolítica.
6. Sedimentos ferruginosos: (a) hematitas pardas o limonitas $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con mezcla de material arcilloso. (b) hematite ferruginosos, están formados por esferitas de hematite pardos o rojos de estructura concéntrica.
7. Rocas debidas a evaporación de soluciones salinas.
 - (a) - Yeso y anhidrita, siendo los principales componentes CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Si la estructura es laminar se llama selenita.
 - (b) - Halita, sal gema. Principal componente: NaCl .
 - (c) - Sales potásico-magnésicas.

Silvinita: KCl

Carnalita: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kieserita: $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Kainita: $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$

Langbeinita: $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$

Bischofita: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dentro de los sedimentos terrestres se incluyen depósitos glaciales, loess, dunas, cenizas volcánicas, sedimentos lacustres y fluviales. Desde este punto de vista los suelos son también considerados sedimentos.

Pettijohn (1957) da algunos análisis comparativos de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, que permiten apreciar cómo varían los componentes

entre ellas, aumentando, por ejemplo, en la arenisca, el cuarzo considerablemente y bajan los minerales ferromagnesianos; un hecho que se explica por la acumulación de minerales resistentes a la meteorización. (ver Tabla 11).

Tabla 11. Composición promedio de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. (Pettijohn, 1957).

Mineral constitutivo	Rocas ígneas %	Roca metamórfica (pizarra) %	Roca sedimentaria (arenisca) %
Feldespatos	59,5	30,0	11,5
Anfiboles y piroxenos	16,8	-	pr.
Cuarzo	12,0	22,3	66,8
Mica	3,8	-	pr.
Minerales de Ti.	1,5	-	pr.
Apatito	0,6	-	pr.
Arcilla	-	25,0	6,6
Limonita	-	5,6	1,8
Carbonatos	-	5,7	11,1
Otros minerales	5,8	11,4	2,2

Minerales constitutivos de los suelos

Los componentes inorgánicos de los suelos se encuentran en un cierto número limitado de especies. Tales minerales tienen estructuras definidas, en su mayoría, pero existen otros cuya estructura se encuentra francamente indefinida. La identificación cualitativa y cuantitativa de los minerales y el conocimiento de su estructura, permite explicar razonablemente las propiedades que imparten al suelo.

Los minerales de los suelos pueden clasificarse en dos grupos:

- (a) Minerales primarios, formados a temperatura elevada y heredados de las rocas ígneas y metamórficas (a veces, a través de un ciclo sedimentario) y,
- (b) Minerales secundarios, formados esencialmente por reacciones de meteorización a baja temperatura "in situ", o heredados por el suelo de rocas sedimentarias, de depósitos hidrotermales, etc.

Los minerales primarios serán considerados brevemente al estudiar los diferentes grupos de silicatos. Destacaremos sí, que los minerales primarios se encuentran preferentemente en las fracciones gruesas del suelo: arenas y limo. La suma de los porcentajes de arena y limo, en un suelo dado, determina la cantidad de los minerales primarios que éste tiene. Pero, los minerales primarios también se encuentran en la fracción arcilla de muchos suelos, especialmente en la fracción arcilla gruesa ($2,0 - 0,2\mu$) y preferentemente en los suelos poco meteorizados, como son aquellos derivados de la llamada "harina glacial" y en muchos suelos provenientes de cenizas volcánicas recientes. En muchos Andosoles chilenos (Besoain, 1969) se presentan, casi invariablemente, minerales primarios aun en tamaños de fracción inferiores a $0,2\mu$, pero se sospecha que estos minerales pueden ser aportes de cenizas de contaminación, frescas, dentro del rango de tamaño de la arcilla.

A un nivel mundial, los principales minerales primarios de los suelos son el cuarzo y los feldespatos. Estos mismos minerales son los dominantes en las rocas que constituyen la corteza terrestre. Otros minerales como piroxenos, anfíboles, olivino, etc., en más pequeña proporción pueden considerarse como minerales accesorios.

Nuestro programa incluirá el estudio de los dos grupos de minerales; estos, minerales primarios y secundarios. Estos últimos serán considerados en un capítulo especial en el que se desglosará un sub-capítulo para los minerales de la arcilla, propiamente tales y otro para los minerales acompañantes, tales como los óxidos de hierro, aluminio, titanio, manganeso. Incluiremos también un sub-capítulo destinado al estudio de los minerales amorfos.

Iniciamos este capítulo considerando algunas características fundamentales de los silicatos y su clasificación, pero refiriéndonos apenas a problemas de meteorización, que serán estudiados en detalle posteriormente.

Minerales primarios

Por definición, minerales primarios son aquellos que se encontraban presentes en la roca parental y no han sufrido meteorización. La proporción de estos minerales en los suelos varía de acuerdo a su contenido original en el material parental, resistencia a la meteorización, intensidad de la meteorización del suelo, agentes bióticos, etc.

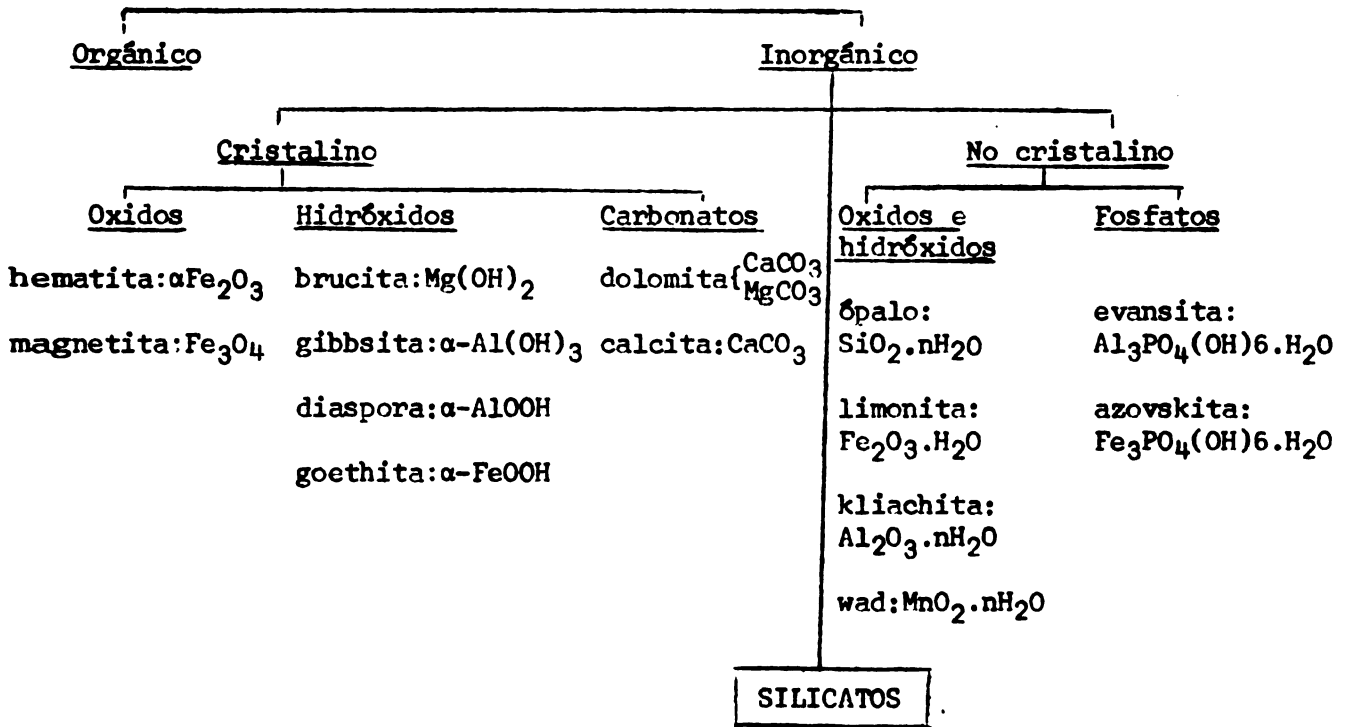
Mediante la meteorización se van acumulando minerales de mayor resistencia, como son, cuarzo, óxidos de hierro, aluminio y titanio. El contenido de minerales primarios es también una función del tamaño, esto es, de su superficie específica, y es mayor lógicamente, en arenas que en limos y arcillas.

Dentro de los minerales primarios, son esenciales los silicatos.

Silicatos

Si tratásemos de situar los silicatos dentro de los componentes del suelo y rocas arcillosas - podríamos hacerlo dentro del esquema siguiente:

Composición de los suelos y rocas arcillosas



El grupo de los silicatos constituye los minerales más importantes de todas las rocas parentales. Alrededor del 95% de la corteza terrestre se encuentra constituida por silicatos y Clarke (en Bear, 1964) considera que casi un 80% de los minerales de las rocas ígneas y metamórficas son silicatos. En las rocas sedimentarias esta proporción es inferior. La mayoría se encuentran como constituyentes de las rocas ígneas, formadas a temperatura y presión elevadas; tienen estructura densa y son generalmente anhídros. Un ejemplo lo encontramos en los constituyentes del granito: cuarzo, feldespatos y micas. Los silicatos que se originan en condiciones de formación de las rocas metamórficas tienen estructuras menos densas e incluyen en su estructura, generalmente, redes con grupos hidroxilos, como son, las serpentinas o el talco.

Clasificación de los silicatos

En las condiciones de formación de las rocas sedimentarias, los procesos erosivos destruyen gran parte de los silicatos, originándose minerales distintas, de neo-formación, con estructuras de capas, frecuentemente con elevada cantidad de agua de constitución y adsorción. En ellos se incluyen los minerales de arcilla.

Una clasificación sistemática de los silicatos ha tropezado con grandes dificultades y únicamente con un conocimiento claro de su estructura, ha sido posible hacerla. Muchos fueron los problemas. Una sistemática química, basado en fórmulas empíricas, clasificaba los silicatos del mismo modo que las sales de los isopoliácidos (oxácidos), suponiéndolos derivados de los ácidos mono y polisilícicos, con diferentes contenidos de agua.

Clasificaciones naturales desde un punto de vista mineralógico-petrográfico, no satisfacían al químico, ya que se trataba de clasificaciones basadas en propiedades morfológicas y físicas.

El mayor inconveniente para establecer una clasificación química de los silicatos fue el hecho que se considerase al ácido silícico como "formador de sal", asignando al aluminio un papel opuesto al silicio, como metal catiónico. Con ello se ocultaba el hecho que el aluminio puede desempeñar un rol semejante al silicio en la formación de muchas rocas.

Los intentos químicos fracasaron. Gracias a los trabajos de Bragg, Mchatschiki, Schiebold, Goldschmidt, etc., la solución se encontró en el análisis estructural röntgenográfico de los silicatos. Tales trabajos han hecho posible comprender tanto la gran homogeneidad como la heterogeneidad de los silicatos.

La primera diferencia que ofreció el análisis estructural por rayos X de los silicatos, respecto a las sales heteropolares típicas, es la ausencia de aniones con estructura simple, que se hallen opuestos a los cationes. Así, en un cristal, no existe ningún ión meta-silicato SiO_3^- análogo al ión carbonato CO_3^- , ni tampoco un ión ortosilicato SiO_4^{4-} análogo al ión fosfato PO_4^{3-} . Otra particularidad de los silicatos es que siempre el silicio se encuentra coordinado tetraédricamente con los oxígenos que le rodean. Indudablemente, la existencia real de ortosilicatos, con tetraedros de SiO_4 independientes no es imposible y, efectivamente, en estructuras como la forsterita, Mg_2SiO_4 , o el zircón, ZrSiO_4 , pueden separarse tetraedros de SiO_4 . Estos ortosilicatos, sin embargo, se diferencian de las sales de los ortosilicatos verdaderos (por ejemplo, el ácido ortofosfórico) en que la disposición espacial respecto a los átomos de oxígeno de estos últimos es diferente a la del silicio. Por este motivo en los silicatos no puede hablarse propiamente de un catión elemental, como en las sales, ni de una fórmula $\text{Mg}(\text{SiO}_4)$ análoga a $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$.

Se acepta actualmente, tanto desde un punto de vista estructural como químico, que los silicatos derivan de la polimerización del grupo $(\text{SiO}_4)^{4-}$. La unidad básica es el grupo SiO_4 , el tetraedro de silicio. Al aumentar el grado de polimerización se van formando unidades cada vez más complejas de estos tetraedros (ver Tabla 12). De acuerdo a la disposición de los grupos SiO_4 , se pueden distinguir 5 grupos fundamentales, que son, en esencia, los mismos que estableció Bragg y Strunz originalmente (ver, por ejemplo, Bragg, 1937). Posteriormente han habido importantes modificaciones, como la de Zoltai y Buerger (1960), aunque sin alterar el esquema original de Bragg-Strunz.

En la Tabla 12 se muestra la clasificación aludida. En la Fig. 44 puede verse un esquema de las estructuras.

COMBINATION OF TETRAHEDRA	DIAGRAMMATIC REPRESENTATION OF STRUCTURE	Si - O Group and Negative Charge	Oxygen to Silicon Ratio	EXAMPLE
INDEPENDENT		$(Si_1 O_4)^{4-}$	4:1	OLIVINES
DOUBLE		$(Si_2 O_7)^{6-}$	7:2	AMPHIBLES
RINGS		$(Si_3 O_9)^{6-}$	3:1	TRIOXIDE
		$(Si_6 O_{18})^{12-}$		HEXYL
CHAINS		$(Si_1 O_3)_n^{2-}$	3:1	PYROXENES
BANDS		$(Si_4 O_{11})_n^{8-}$	11:4	AMPHIBLES

COMBINATION OF TETRAHEDRA	DIAGRAMMATIC REPRESENTATION OF STRUCTURE	Si - O Group and Negative Charge	Oxygen to Silicon Ratio	EXAMPLE
SHEETS		$(Si_4 O_{10})_n^{4-}$	5:2	MICAS
FRAMEWORKS		$(Si_2 O_7)_n^0$	2:1	QUARTZ

Fig. 44. Representación diagramática de la estructura de los silicatos. (Según J. E. Gillot, 1968).

Tabla 12. Clasificación de los silicatos cristalinos.

Nombre

NESOSILICATOS (Islas)	[Granate : $R_3^{++} R_2^{3+} (SiO_4)_3$ Olivino : $(Mg, Fe)_2 (SiO_4)$ Zircón : $ZrSiO_4$
SOROSILICATOS (Grupo)	[Melilitas [Akermanita : $Ca_2MgSi_2O_7$ Gehlenita : $Ca_2AlSiAlO_7$ Hemimorfita : $Zn_4(OH)_2 [Si_2O_7] HOH$
CICLOSILICATOS (anillo)	[Con tres anillos Benitoita : $BaTiSi_3O_9$ Con seis anillos Berilo : $Be_3Al_3Si_6O_{18}$
INOSILICATOS (cadena)	[Piroxenos : $(SiO_3)_n^{2-}$ Anfiboles : $(Si_4O_{11})_n^{6-}$ Hormitas : paligorskita, sepiolita
FILOSILICATOS (hojas)	[Ver Tablas 13, 14 y 15
TECTOSILICATOS (retículo)	[Cuarzo Tridimita Cristobalita Feldespatos Feldespatoides Zeolitas

1. Nesosilicatos (de nesos = isla). Tetraedros independientes de SiO_4 ; no comparten vértices (u oxígenos) con tetraedros adyacentes. Se unen entre sí mediante cationes. Ejemplo: olivino, granate, zircón.
2. Sorosilicatos (de soros=grupo). Dos tetraedros comparten un oxígeno común, formándose un grupo $(Si_2O_7)^{6-}$ y la estructura es la de un tetraedro doble. Por ejemplo, la akermanita: $Ca_2MgSi_2O_7$. Tres oxígenos son activos, uno inerte.

Nesosilicatos (silicatos de estructuras aisladas o unitetraédricos). Están formados por tetraedros aislados $(\text{SiO}_4)^{4-}$. A este grupo pertenece el olivino, zircón, fayalita, etc. La unidad básica se muestra en la Fig. 45. La estructura espacial del olivino se ve en la Fig. 46; la proyección se presenta en la Fig. 47. Estos minerales en la antigua química del silicio, se consideraban como ortosilicatos derivados del ácido ortosilícico H_4SiO_4 , por reemplazamiento de H por metal.

La formulación de este grupo es simple:

1 Si	:	+	4
4 O	:	-	8
SiO_4	:	-	4

La unidad $(\text{SiO}_4)^{4-}$ puede considerarse una unidad aniónica.

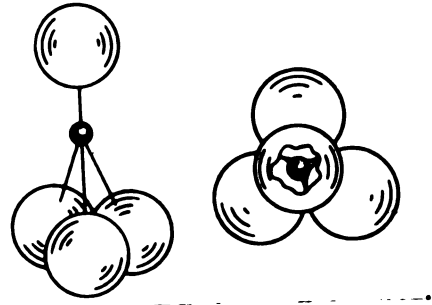


Fig. 45. Unidad $(\text{SiO}_4)^{4-}$. A la izquierda, en perspectiva y con distancias exageradas. A la derecha, un corte en el átomo del oxígeno de arriba. (Según Robredo, 1960).

Grupo de olivino, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. En este grupo las estructuras tienen empaquetamiento compacto. La estructura del olivino

- estudiada principalmente por (37). Las cuatro cargas negativas $(\text{SiO}_4)^{4-}$ están balanceadas por cationes divalentes, dando series de composición variable entre Mg_2SiO_4 , forsterita, y
- Si fayalita. De ahí que en paréntesis
 - Fe en olivino se ponga (Fe,Mg). Cuanto
 - Mg otra en empaquetamiento compacto,
 - O tanto al pequeño poro tetraédrico
 - O que contiene átomos de silicio
 - O los grandes espacios octaédricos

que, en el olivino, acomodan Mg o Fe^{2+} . De este modo se tienen dos tipos de coordinación. Los átomos de Si y Mg se encuentran a ambos lados de las hojas de oxígeno; la estructura entera está unida firmemente.

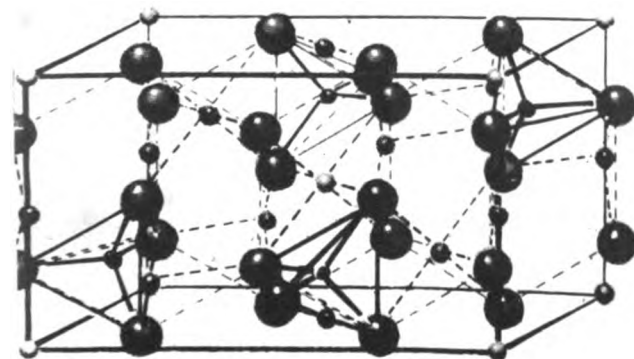


Fig. 46. Estructura del olivino. (Según M. Font-Altava, 1965).

3. Ciclosilicatos (ciclo = anillo) son silicatos con estructura de anillo cerrado, uniéndose tres, o seis tetraedros, para dar los grupos $(Si_3O_9)^{6-}$ y $(Si_6O_{18})^{12-}$, como en los minerales benitoita y berilo. Los oxígenos son inertes; dos activos en cada tetraedro.
4. Inosilicatos (inos = cadena). Los grupos SiO_4 se unen dando cadenas sencillas o dobles; entre ellas se unen por cationes. En las cadenas sencillas, dos oxígenos de cada tetraedro sirven como unión en la cadena, siendo inertes, mientras que los dos restantes quedan con una carga negativa; en los segundos, dos cadenas sencillas se unen formando una doble cadena. Estas cadenas simples y dobles son características de los piroxenos y anfíboles, respectivamente, cuyos grupos son: $(SiO_3)^{-2}$ y $(Si_{11}O_{11})_n^{-6}$.
5. Filosilicatos (filos = hoja) se forman por polimerización en dos direcciones; esto es, uniendo tres vértices de los tetraedros con los vértices de los vecinos, se forma una capa de SiO_4 . El grupo que se forma es $(Si_4O_{10})_n^{4-}$. Micas, cloritas, serpentinas y la mayoría de los minerales de arcillas se forman a partir de esta unidad estructural.
6. Tectosilicatos (tektos = retículo). Los tetraedros de SiO_4 se unen entre sí formando una armazón tridimensional, que puede o no tener valencias libres. El cuarzo, por ejemplo, no tiene valencias libres, pero los feldespatos tienen cargas debido a sustituciones del Si por Al en algunos tetraedros.

De hecho, el principio de la valencia electrostática, por sí sólo, impone con rigor absoluto, las condiciones que ha de reunir la configuración estructural.

Recordemos que, en los silicatos, cada átomo de silicio está rodeado por cuatro oxígenos. Como la fuerza de enlace se reparte por igual en los enlaces tetraédricos, cada enlace tiene, como valor de valencia, el de 4 dividido por 4 (valencia del Si dividida por el número de enlace), o sea, una. De la misma manera, cada átomo de oxígeno tiene satisfecha la mitad de sus requerimientos de valencia por el silicio al cual está unido. El aluminio en coordinación octaédrica aporta media valencia a cada oxígeno, o sea, 1 dividido por 2, mientras que el magnesio o hierro ferrosos, en una configuración octaédrica, aporta sólo un tercio, es decir, 2 dividido por 6. Por eso el oxígeno, que tiene un déficit de valencia de una unidad en el tetraedro de silicio, puede satisfacerse asociándose a otro átomo de silicio, dos de aluminio o tres de magnesio. De este modo pueden unirse los tetraedros y octaedros. Las reglas de Pauling limitan estas posibilidades a unas pocas estructuras para una composición mineralógica determinada.

Estructura de los silicatos

Consideraremos ahora más en detalle la estructura de algunos silicatos. Las diversas estructuras, como hemos visto, se forman por compartición de los oxígenos de cada tetraedro en número que varía de uno a cuatro.

Se considera que los olivinos cristalizan a partir de magmas básicas en las primeras etapas de la cristalización. Algunos miembros del grupo se encuentran en ciertas rocas metamórficas y tienen altos contenidos de calcio y magnesio, pero particularmente se encuentran en rocas ígneas oscuras: grabos, basaltos, lavas básicas. En meteoritos y rocas lunares también se ha encontrado (Wood, 1970).

La estructura del olivino es compacta y fuerte. La elevada razón de cationes divalentes a silicio, estimula el ataque químico a las superficies externas, y a que en esta posición los cationes no se encuentran protegidos por los tetraedros de sílice. El hierro ferroso pasa a férrico y el magnesio tiende a coordinarse con grupos OH. El primer producto de meteorización es, frecuentemente, una mezcla de óxido de hierro y serpentina (silicato de magnesio hidratado). Debido a esta elevada reactividad de la superficie el olivino tiende a desaparecer rápidamente en condiciones de meteorización ácida. Goldich (1938) y Pettijohn (1957) sitúan el olivino en primer lugar en la secuencia de meteorización de las rocas ígneas. Jackson (1965) lo coloca en tercer lugar en su índice de meteorización, precedido sólo por calcita y yeso. Frecuentemente, una etapa siguiente de meteorización, puede producir nontroilita junto a óxidos de hierro.

Grupo del granate. Los granates son nesosilicatos cuya estructura está modificada de tal forma que puede acomodar a dos cationes de valencia y número de coordinación diferente. Responde a la fórmula general: $R_3^{2+} \cdot R_2^{3+} (\text{SiO}_4)_3$.

Los iones divalentes, que tienen coordinación 8, son el Ca, Mg, Fe^{2+} , los trivalentes tienen coordinación 6 y son Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} . Pueden admitir iones hidroxilo en su estructura. La estructura se representa incluyendo tetraedros de silicio y octaedros de aluminio con átomos de calcio en los grandes intersticios. Por esto, los oxígenos están menos compactados que en el caso de los olivinos, pero la estructura está aun bastante firme. Al igual que en el caso de los olivinos, la ruptura física es imposible y la meteorización debe iniciarse en las caras externas. Se podría explicar la mayor

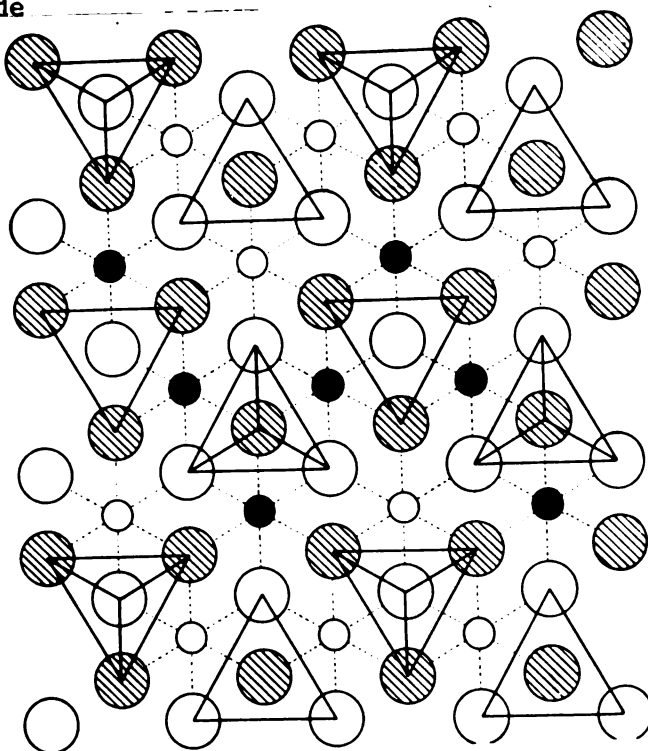


Fig. 47. Estructura del olivino $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$. Los iones Si están situados en los centros de los tetraedros en que todos los lados están dibujados. Los iones achurados son oxígenos que forman un plano en posición ∇ respecto al primero. Iones Mg, Fe se representan por círculos pequeños y están en posición octaédrica. (Según Dekeyser & Hoeheke, 1955).

resistencia del granate debido a que el Al^{3+} y el Fe^{3+} octaédricos, que reaccionan mucho más lentamente que el Mg^{2+} y en Fe^{2+} , comprenden 2/5 de los cationes metálicos. Los términos más ricos en Ca se lixivian más rápidamente que los miembros hierro-magnésicos y los aluminio-magnésicos. Hay evidencias de que en los suelos, bajo condiciones de meteorización ácida, los granates desaparecen, en un tiempo que, geológicamente, puede considerarse corto.

Los granates se encuentran tanto en rocas ígneas como metamórficas. Por alteración pueden originar talco, serpentina y cloritas.

Zircón. El zircón, ZrSiO_4 , es un nesosilicato en el cual la carga negativa del grupo SiO_4 está satisfecha por un átomo único cuadrivalente. Por análisis de difracción de rayos X se ha demostrado que el átomo de Zr se encuentra en coordinación 8, uniéndose a cuatro oxígeno a 2,05Å y a otros cuatro a 2,41Å. El Zr^{4+} , con un radio iónico de 0,80Å y una razón de radio catión/oxígeno = 0,57, se encuentra en el límite del número de coordinación 6, pero es demasiado pequeño para tener una coordinación 8 típica. Por eso se considera que pueda acomodarse en ambos tipos de coordinación. Su alta valencia y el fuerte campo eléctrico le permiten atraer firmemente los oxígenos. Clivaje es pobre y la susceptibilidad a la meteorización mínima. Tiene una gran resistencia a la meteorización de las caras externas, parcialmente debido a la baja razón atómica (Zr:Si = 1:1), pero especialmente debido a que el Zr no es ni fuertemente ácido ni fuertemente básico. Su susceptibilidad al ataque por soluciones ácidas es mínima, pero en soluciones fuertemente alcalinas puede ser atacado, ya que el tetraedro de sílice puede desprenderse y aparecer en solución como silicato soluble. Se considera al zircón como el más resistente de los minerales formadores de rocas, aunque Marshall (1964) cita ejemplos de zircones con evidencias de ataques químicos, en algunas cenizas volcánicas de las Indias Occidentales Holandesas. A pesar de ello, se recomienda el uso del Zircón como mineral índice para establecer continuidades o discordancias litológicas en los estudios de génesis de suelos. Es bastante común en suelos. Suelos lateríticos muestran generalmente granos de zircón corroídos. Se presume que la corrosión ha ocurrido en las primeras etapas de la formación de las lateritas cuando la reacción era fuertemente alcalina (Marshall, 1964).

Otros nesosilicatos. Menos frecuentes, son la kyanita, sillimanita, andalusita, todos ellos altamente resistentes a la meteorización. Pueden incluirse también algunos minerales más complejos como la estauroлита, $\text{H}_2\text{FeAl}_4\text{SiO}_{12}$ y el topacio. Todas estas estructuras se basan en aproximaciones al empaquetamiento compacto de átomos de oxígeno. Derivan de rocas metamórficas. La epidota, $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ representa un conjunto de minerales en los cuales parte del calcio puede estar sustituido por elementos de las tierras raras y parte del magnesio sustituido por hierro.

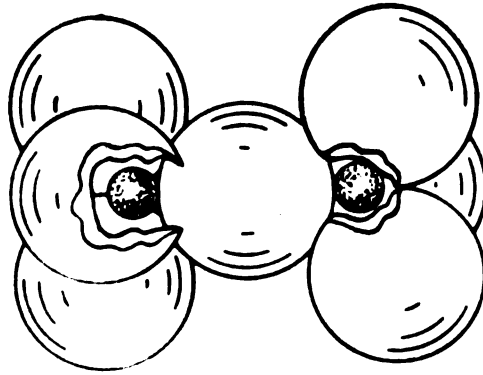


Fig. 48. Sorosilicato $(Si_2O_7)^{6-}$. Pueden verse los átomos de silicio en disposición tetraédrica. (Según J. Robredo, 1960).

Sorosilicatos. La estructura de los sorosilicatos consiste en una polimerización de dos tetraedros de sílice con una unión única Si-O-Si. Se forman así grupos de composición $(Si_2O_7)^{6-}$. El oxígeno que une ambos silicios tiene su valencia satisfecha. Un ejemplo lo vemos en la Fig. 48. Estos grupos discretos se unen a otros poliedros por medio de átomos diferentes al silicio. Las valencias no compensadas se saturan por iones en coordinación 6 u 8. En general, los sorosilicatos son poco conocidos y su importancia en las rocas es restringida. La Melilita corresponde a un grupo $(Si_2O_7)^{6-}$ y son productos formados a temperatura elevada en los refractarios silíceos. También se incluye la gehlenita de fórmula $Ca_2Al(AlSi_2)O_7$.

Ciclosilicatos. Los ciclosilicatos se forman al unirse en forma de anillos tres o más tetraedros de sílice. Se forman generalmente estructuras de tres anillos, como la benitoita, o de seis anillos como el berilo. La formulación para ambas estructuras es $(Si_3O_9)^{6-}$ y $(Si_6O_{18})^{12-}$. (Ver Fig. 49).

Se presentan predominantemente como estructuras dispuestas en forma de anillos hexagonales, en los cuales cada unidad SiO_4 comparte dos de sus oxígenos con unidades adyacentes, como puede verse en la Fig. 50. Los anillos están apilados uno sobre otros en la dirección del eje c y la columna hexagonal así creada se une mediante cationes. En el berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, los cationes de unión son iones de Al en posición octaédrica y iones de berilio en coordinación tetraédrica. Aunque no son esenciales, la estructura del berilo incluye pequeñas cantidades de álcalis que se alojan en la cavidad dejada por la estructura hexagonal. La cordierita y esmeralda, $Al_3Mg_2(Si_5Al)O_{18}$ tiene una estructura similar al berilo. La turmalina tiene una estructura más compleja. Se adscribe la

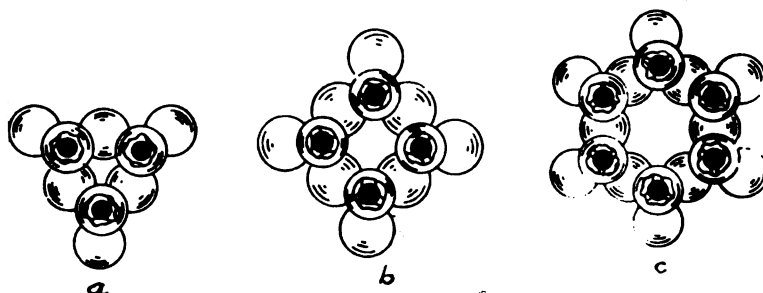


Fig. 49. Estructura de ciclosilicatos formando anillos de tres, cuatro y seis átomos de silicio en coordinación tetraédrica. (Según J. Robredo, 1960).

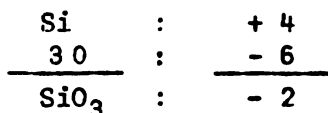
fórmula de $(\text{Na,Ca})(\text{Li,Al})_3 (\text{Fe,Mn,Al})_6 (\text{BO}_3)_3 (\text{Si}_6\text{O}_{18})$. Los espacios intercolumnares incluyen aluminio, magnesio, hierro en coordinación seis y boro en coordinación tres. Contiene un elevado contenido de boro (10,1%) como B_2O_3 y es probablemente la única fuente de boro del suelo. Esta estructura muy compleja es, sin embargo, muy estable. Es probable que la meteorización más efectiva sea paralela a las columnas en la turmalina. Como estas columnas se unen mediante puentes de Al-O, Mg-O relativamente inertes, el clivaje es mucho menos pronunciado que en los piroxenos. La turmalina varía considerablemente en composición química. Típica de rocas filonianas profundas, especialmente granito.

Inosilicatos

Los tetraedros de sílice pueden unirse formando cadenas simples o dobles. Las cadenas sencillas dan origen a la estructura de los piroxenos; las cadenas dobles originan las estructuras anfibólicas. Las cadenas paralelas están unidas por Fe, Mg, Ca y a veces por Na y Al.

En la Fig. 51 se muestra una unidad de piroxeno. En esta figura se ha dado un corte a los oxígenos superiores para dejar visibles los átomos de silicio del centro de los tetraedros. Como puede verse, dos oxígenos de cada tetraedro se unen a dos silicios y sus valencias están satisfechas, mientras que el resto de los oxígenos tienen valencias no saturadas que les permiten unirse a cationes (enstatita, por ejemplo: MgSiO_3).

Formulación de los piroxenos:



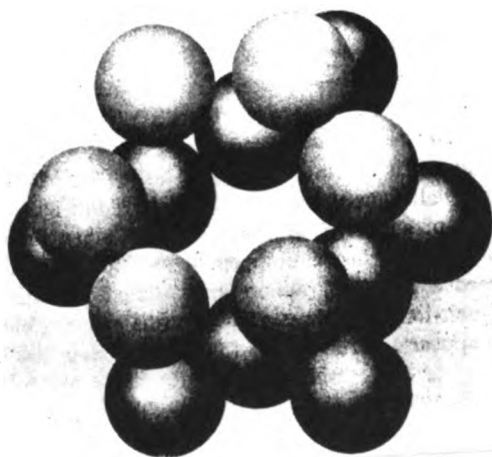
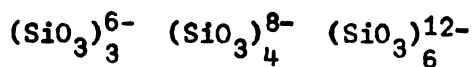


Fig. 50. Ciclosilicato en forma de anillo hexagonal. Cada unidad SiO_4 comparte dos oxígenos con unidades adyacentes. (Según C. E. Marshall, 1964).

Robredo (1960) considera que en el caso de los ciclosilicatos, que como se recordará eran estructuras anulares de 3, 4 ó 6 anillos (ver Fig. 49), pueden considerarse, con todo rigor como piroxenos, cuyas cadenas se cierran sobre sí mismas mediante compartición de oxígeno por los tetraedros extremos. Según esto, estas tres unidades se podrían escribir como:



Los piroxenos pueden considerarse como cadenas de extensión infinita, con fórmula $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$. (ver Figs. 51 y 52).

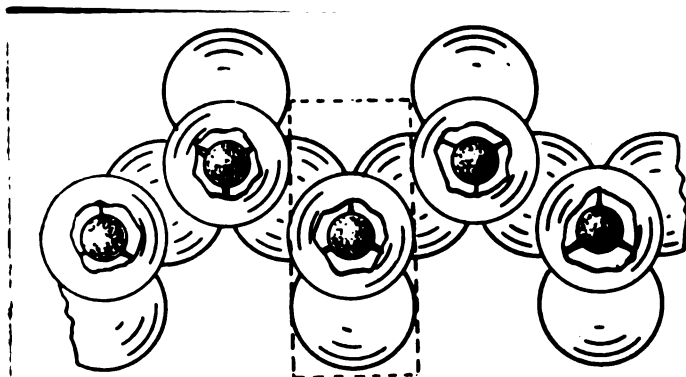
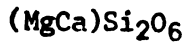


Fig. 51. Unidad de piroxeno mostrando la celda unitaria. (Según J. Robredo, 1960).

El grupo de los piroxenos incluye minerales con amplia variedad de composición. La enstatita, $MgSiO_3$, podría considerarse un miembro simple. Si el Mg es reemplazado parcialmente por Fe^{2+} , se tiene la hiperstena y cuando se reemplaza por Ca^{2+} se tiene el diópsido. En estos silicatos de cadena el Si puede ser reemplazado parcialmente por Al y, simultáneamente, el catión divalente (Mg^{2+} o Fe^{2+}) puede ser reemplazado por (AlFe). Las augitas, que son los miembros más comunes del grupo presentan esta complejidad. Las fórmulas de estos piroxenos son:

Diópsido: $Ca_2Mg_2Si_4O_{12}$ o



Augita: $Ca(Mg, Fe, Al)AlSiO_6$

Enstatita: $(Mg, Fe)_2Si_2O_6$ o

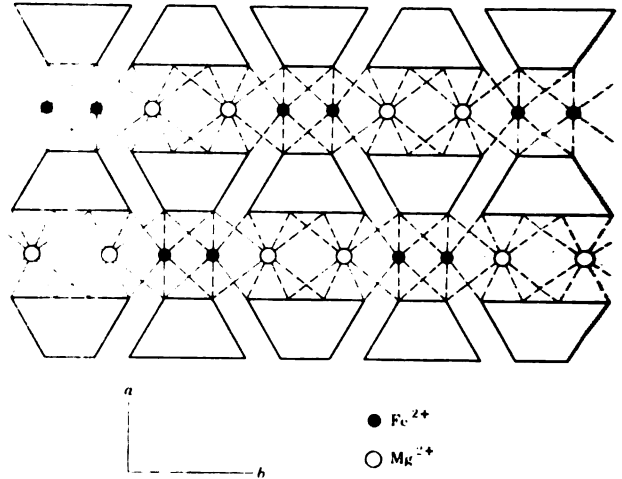
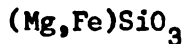


Diagrama estructural de un piroxeno, mostrando como las cadenas de silicatos se unen por cationes metálicos.

Piroxenos son muy comunes en rocas ígneas intermediarias y básicas. No persisten por largos períodos en condiciones de meteorización húmeda. La disposición de las cadenas de silice unidas entre ellas por cationes metálicos, incrementa la ruptura paralela a dichas cadenas. La meteorización química y física se produce con tendencia al progreso paralelo al eje, c, o sea, en la dirección de la longitud de la cadena. Los miembros ricos en metales alcalinos, calcio o hierro ferroso, parecen ser los más susceptibles a la meteorización.

Algunos petrógrafos consideran que los minerales del grupo piroxénico, particularmente la augita, se meteorizan más aceleradamente que los anfíboles, como la hornblenda, aunque rangos de composición tan amplio como el que existe entre ambos componentes podría introducir alguna alteración de la regla. Las estructuras en sí mismas no sugieren una gran diferencia. Pareciera que el factor de meteorización determinante es la razón de los metales divalentes al silicio, la cual idealmente es de 1:1, en el grupo piroxénico contra 7:8 en los anfíboles. Así, la hornblenda basáltica, que tiene una elevada proporción de Al^{3+} y Fe^{3+} es, indudablemente, más resistente bajo condiciones ácidas que la hornblenda común.

Los piroxenos se clasifican en dos grupos según su forma de cristalización: monoclinicos y rómicos.

Los piroxenos monoclinicos incluyen diópsido y augita. La augita es un importante mineral ferromagnesiano, de color oscuro, muy común en basaltos y otras rocas ígneas básicas. En los suelos se presenta como grans oscuro típicos.

Los piroxenos r6mbicos incluyen enstatita, hiperstena, $(Fe,Mg)SiO_3$ y broncita, $(Fe,Mg)SiO_3$.

En los anf6boles, la cadena caracter6stica se forma por uni6n de dos cadenas pirox6nicas simples, mediante compartici6n alternada, entre ambas cadenas de otro oxigeno, como puede verse en las Figs. 53 y 54.

Al igual que en los piroxenos estas cadenas dobles se unen a otros poliedros cati6nicos, por compartici6n de los ox6genos libres, como puede deducirse en la f6rmula de la tremolita: $(OH)_2Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2$. La formulaci6n de los anf6boles es sencilla:

2 Si	:	+ 8
<u>5+1/20</u>	:	<u>-11</u>
Si ₂ O 11/2		- 3

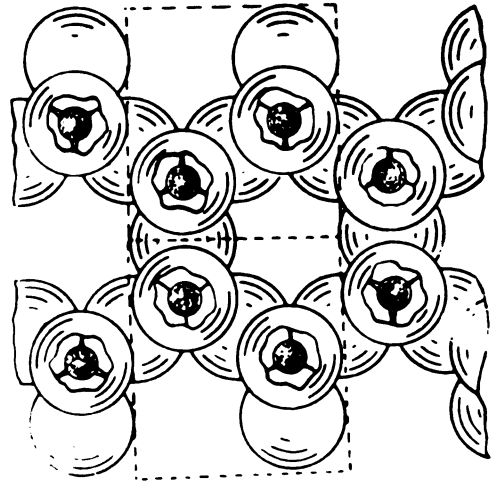
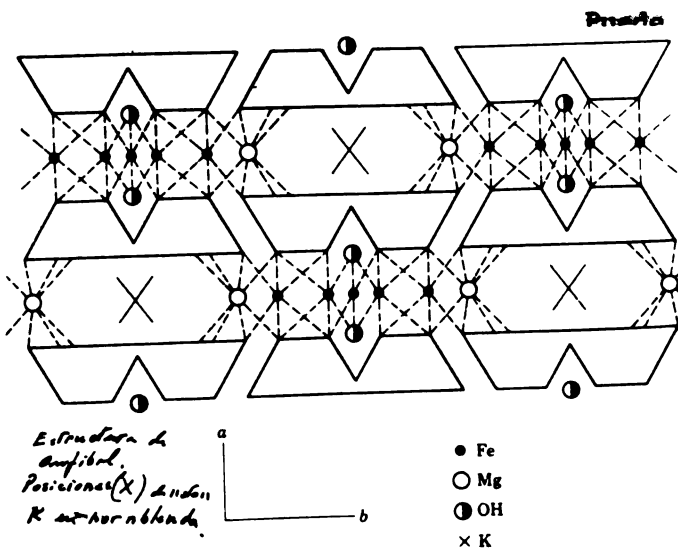


Fig. 53. Diagrama de una unidad de anf6bol $(Si_4O_{11})^{5-}$. Se observa una celda unitaria. (Seg6n Robredo, 1960).



verse que los 6nimos de Si alter-
 lg. 53, a y b) tienen, en (a) tres
 x compartidos y uno sin compartir,
 e es igual, 2-1/2 6nimos de ox6-
 ontando como medio ox6geno cada
) compartido) y en (b) dos ox6genos
 idos y dos sin compartir, lo que
 6nimos de ox6geno. De este modo,
 mos de Si est6n rodeados por 5+1/2
 de ox6geno, dando el grupo estruc-
 Si₂O₅ 1/2), lo cual es $(Si_4O_{11})^{6-}$
 icado por dos. Un corte esquem6-
 un anf6bol se muestra en la Fig.

Estructura de anf6bol.
 Posiciones (X) denotan K en la
 hornblenda.

- Fe
- Mg
- ⊙ OH
- × K

Fig. 54. Estructura de anf6bol. Posiciones (X) denotan K en la hornblenda (Seg6n Marshall, 1964).

ede verse en las figuras 53 y 54, enas dobles anf6b6licas contienen algunos ox6genos no unidos por silicio. Las reglas de Pauling imponen que el ox6geno exista en forma de OH unido a cationes met6licos.

Los anfíboles cristalizan en las singonías monoclinicas y rómbicas. El miembro más simple, la tremolita tiene por fórmula: $(OH)_2Ca_2Mg_5Si_8O_{22}$. En la hornblenda común parte del silicio, sin exceder el 25%, se encuentra reemplazado por aluminio; simultáneamente Na y K pueden incorporarse a la estructura. Parte del Mg en coordinación seis puede ser reemplazado por Al^3 , Fe^3 , Fe^2 y Mn^2 . Grupos OH pueden ser sustituidos por F.

La actinota, que es un anfíbol característico de las pizarras, tiene como variedades la tremolita y la actinolita; esta última, con grandes cantidades de óxido ferroso, FeO , es muy frecuente en metamorfitas. Dentro de la actinolita se encuentra el amianto (= asbesto).

La hornblenda es común en rocas eruptivas, desde sienitas a basaltos, pero también se le encuentra en rocas metamórficas, tales como pizarras cristalinas, anfíbolitas, gneis y esquisto hornbléndico.

Otro anfíbol es la glaucofana, $Na_2Mg_3Al_2(OH)_2Si_8O_{22}$.

Los inosilicatos tienen en general la tendencia a fracturarse (clivarse) en dos direcciones paralelas a la longitud de las cadenas de sílice. Tales planos de debilidad en la estructura del cristal facilitan la adsorción de moléculas de agua entre los cationes que unen las cadenas, de modo que los cationes se solubilizan y la ruptura de la estructura es bastante rápida. En consecuencia, los inosilicatos raramente persisten en los ambientes de meteorización.

La pigeonita es un piroxeno emparentado al diópsido de color marrón anaranjado, que se ha detectado en muestras de regolita lunar del Mar de la Tranquilidad (Wood, J., 1970).

Filosilicatos. Dentro de los filosilicatos estudiaremos sólo algunos silicatos laminares primarios, como pirofilita, talco y micas. Los filosilicatos secundarios de suelos serán estudiados en un capítulo aparte.

Los filosilicatos pueden considerarse por una o más capas fundamentales, siendo la más importante de $(Si_2O_5)_n^{2-}$ de tetraedros de silicio. Por combinación de una capa de sílice con otra capa de cationes, frecuentemente de aluminio o magnesio (capa gibbsítica brucítica), se forman los silicatos laminares. La forma como se disponen los átomos pueden verse en la Fig. 55. La lámina de Si-O puede considerarse formada por tetraedros de sílice que comparten tres oxígenos de sus vértices basales y cuyo oxígeno superior (apical) queda libre: hay tres oxígenos compartidos y uno activo. En conjunto se forman anillos de seis miembros que se extienden indefinidamente en dos direcciones (ejes a y b), resultando una

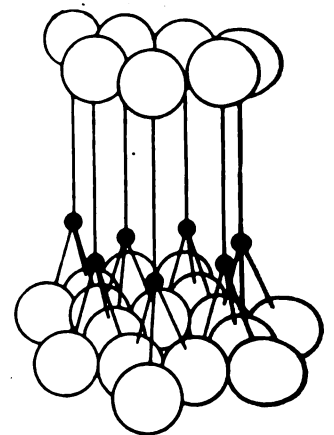


Fig. 55. Capa unitaria de $(Si_2O_5)_n^{2-}$. A. (izquierda es una representación en corte. B (derecha) representación en perspectiva, exagerada en dirección al eje c (Según Robredo, 1960).

simetría pseudo-hexagonal, muy definida en las micas. A la izquierda de la Fig. 55 puede verse una capa $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. A la derecha se ve un esquema en perspectiva con la dirección del eje *c* exagerada. El rectángulo describe la celda unitaria. El cuarto oxígeno, situado sobre los tres oxígenos basales, pertenece generalmente a otra unidad de estructura; esto es, a una doble capa moderadamente compacta de átomos de oxígeno y oxhidrilos. Estos grupos OH pertenecen a una estructura octaédrica de iones Al, Mg o a un Fe^{2+} , dispuesta paralelamente sobre la capa de sílice tetraédrica. Los oxígenos apicales de la capa tetraédrica constituyen los puentes de unión entre las capas tetraédrica y octaédrica.

La capa octaédrica, cuando el catión es aluminio, se designa como "capa de gibbsita" y si el catión es Mg se habla de "capa de brucita".

En las Figs. 56 y 57 se muestra la estructura de la gibbsita, en perspectiva y en proyección. La Fig. 58 muestra una capa de octaedros de hidróxido de aluminio, en perspectiva. La estructura de la brucita se muestra en perspectiva y proyección en las Figs. 60 y 61. La Fig. 59 muestra un anillo hexagonal de octaedros.

La gibbsita tiene una importancia trascendental en la estructura de los minerales de arcilla, ya que la capa octaédrica de aluminio puede asimilarse a una estructura de gibbsita, así como la capa octaédrica de magnesio puede asimilarse a la estructura de la brucita. En ambos minerales los aniones ocupan posiciones idénticas, observándose que algunas de estas posiciones corresponden en el espaciado al modelo formado por los oxígenos apicales de la capa $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Tal semejanza de espaciado permite la unión de capas de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ con capas de brucita o gibbsita, mediante compartición de oxígenos apicales unidos a un silicio y a un aluminio o magnesio. Puede observarse la disposición octaédrica de estas capas hidroxiladas, en las que el catión tiene un índice de coordinación 6. Los oxígenos u hidroxilos se disponen en empaquetamiento compacto. Hay sí, una diferencia fundamental entre estas dos unidades de estructura, y consiste en que en la gibbsita sólo están ocupadas 2/3 de las posiciones octaédricas posibles, mientras que en la brucita están ocupadas totalmente. Esto se aprecia en las Figs. 56 y 61. Se trata de una

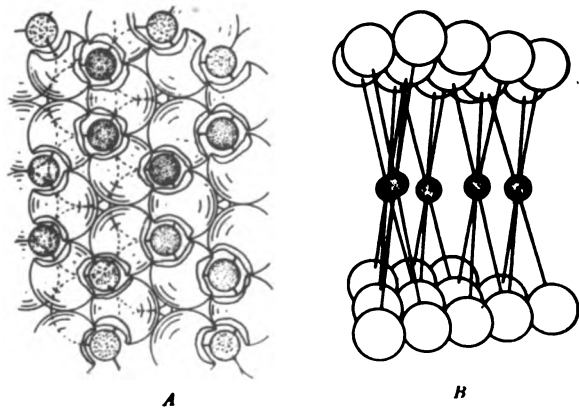


Fig. 56. Estructura de la gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Las esferas grandes son iones Al. A (izquierda) es un corte. B (derecha) es una representación en perspectiva exagerada en dirección del eje *c* (Según Robredo, 1960)

consecuencia de las reglas de Pauling, ya que los enlaces de valencia asociados a los iones aluminio tienen una fuerza de $1/2$ (3 dividido por 6), mientras que los asociados al magnesio tienen una fuerza de $1/3$ (2 dividido por 6). Por lo tanto, cada OH podría unirse a dos iones en la gibbsita y a tres iones en la brucita.

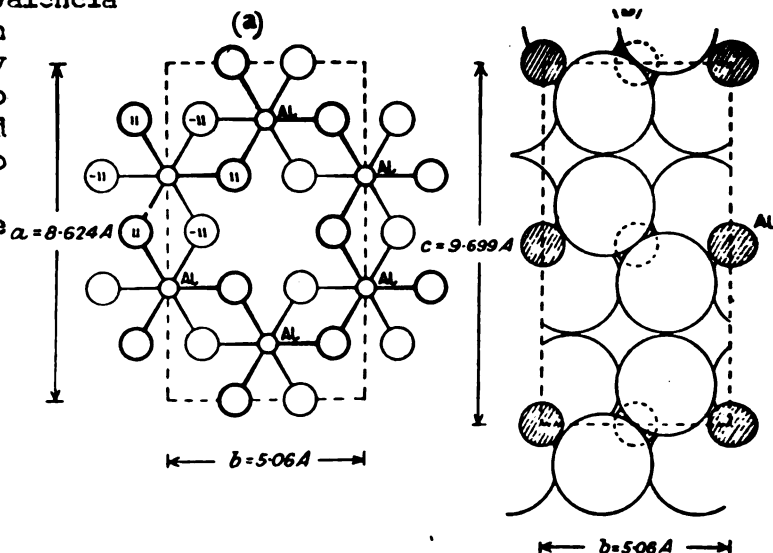


Fig. 57. Estructura de la gibbsita. Proyección. (Según Searle, A.B. and Grimshaw, R.W., 1959).

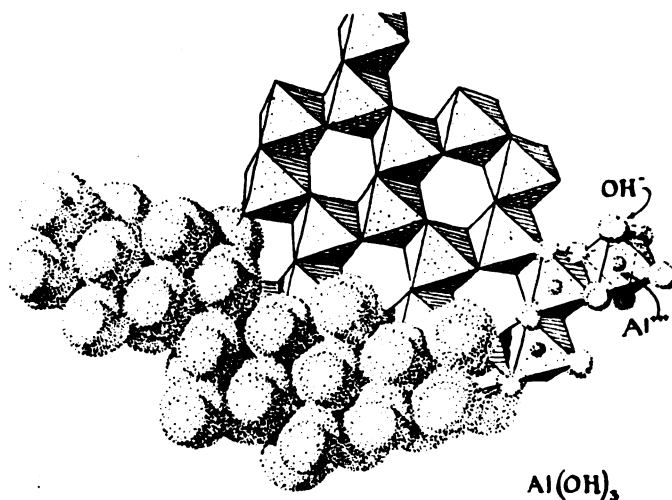


Fig. 58. Estructura cristalina del hidróxido de aluminio, Al(OH)_3 , gibbsita. Esta sustancia cristaliza en capas formadas por octaédros, en las que iones OH se disponen alrededor del átomo de Al. Cada átomo de oxígeno (hidroxilo) constituye un vértice para dos octaedros de aluminio. El dibujo muestra sólo una capa. (Según Pauling, 1963).

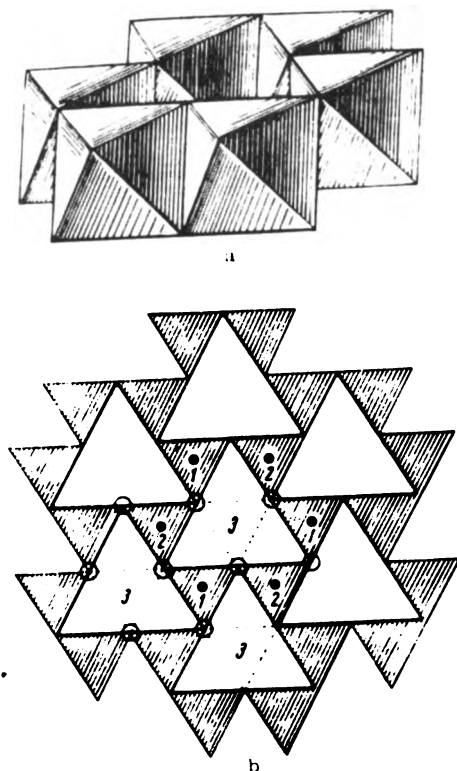


Fig. 59. Esquema en perspectiva de un anillo octaédrico. (a) una red octaédrica, (b) proyectada sobre un plano. Círculos negros: átomos de Al; círculos blancos: grupos OH. (Según Parfenova y Yarılova, 1965).

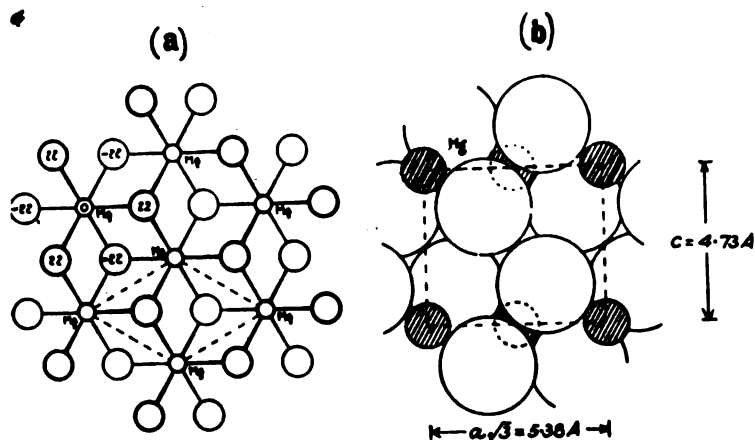


Fig. 60. La estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$ (a) Proyección esquemática; (b) posición relativa de los átomos en capas adyacentes. (Según Searle & Grimshaw, 1959).

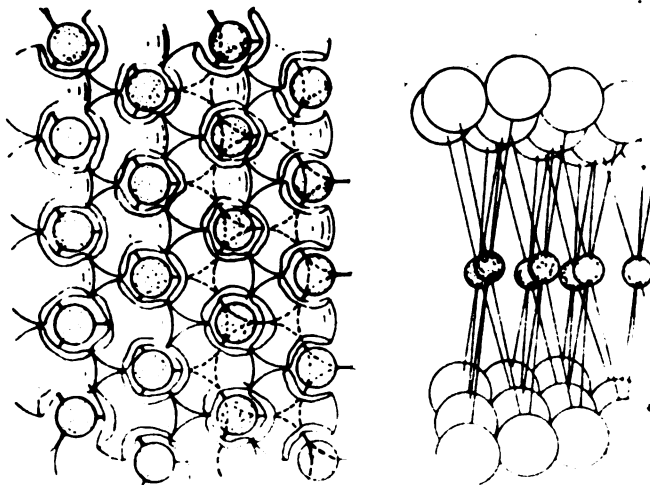


Fig. 61. Estructura de la brucita. Las grandes esferas son iones OH, las pequeñas iones Mg. En A (izquierda) es una vista en corte; en B (derecha) es una representación en perspectiva exagerada en dirección del eje c (Según Robredo, 1960).

Talco y pirofilita. Formación de la capa de oxígeno-hidroxilos.

Talco y pirofilita constituyen buenos ejemplos de la forma como se condensan las capas de tetraedros de sílice, $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, con capas de hidroxilos para formar estructuras más complejas.

Si una capa de hidróxido, tal como gibbsita o brucita (o hidróxido ferroso) se condensa sobre una red hexagonal de sílice, se forma una estructura que tiene una capa común. Los vértices de los tetraedros apuntan todos en la misma dirección. Una capa de gibbsita (o brucita o hidróxido ferroso) consiste en dos capas de unidades de OH entre las cuales los cationes se disponen octaédricamente. Los planos de OH superior e inferior son iguales y cada uno tiene posibilidades de condensar una capa de tetraedros de sílice $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, en una forma tal

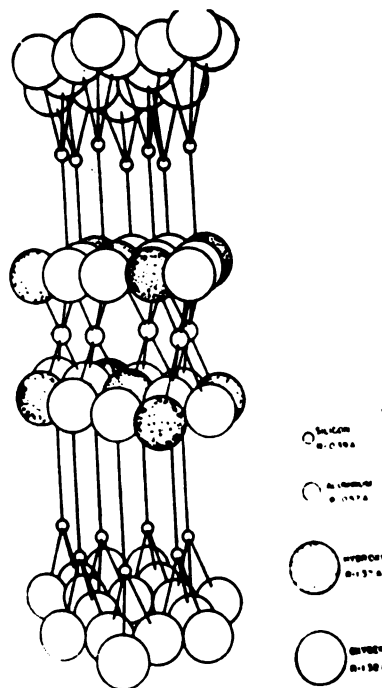


Fig. 62. Estructura del talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Esquema en perspectiva con dirección del eje c exagerada (Según Robredo, 1960).

que se forma un "sandwich" de dos unidades de sílice hexagonal con una de gibbsita situada en el medio. Los OH se encuentran en el mismo plano que los oxígenos apicales de los tetraedros. Tal estructura es capaz de una extensión indefinida en dos direcciones del espacio (ejes a y b) y sus enlaces son de tipo iónico-covalente.

Cuando los iones aluminio están presentes, sólo 2/3 de las posiciones posibles del octaedro están llenas, como se ve en la Fig. 63. El resultado es una estructura dioctaédrica de dos capas (capa pirofilítica) y los filosilicatos se llaman dioctaédricos. Químicamente, la fórmula de esta unidad pirofilita es expresada en óxidos, $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot HOH$ o estructuralmente, $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$, como se ve en la Fig. 63.

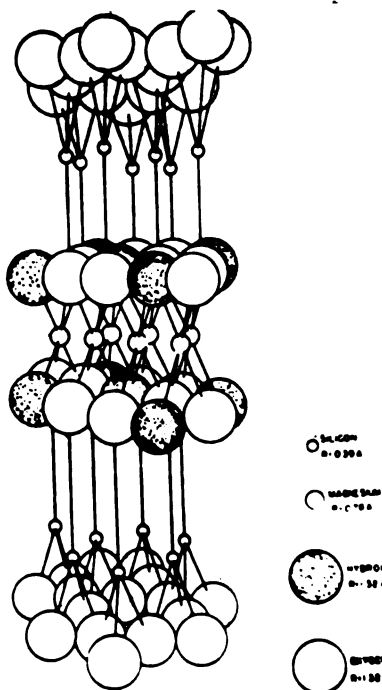


Fig. 63. Estructura de la pirofilita $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$. Esquema en perspectiva con dirección del eje c exagerada (Según Robredo, 1960).

Existe también una serie de filosilicatos trioctaédricos, cuando el Mg, Fe^{2+} u otro catión divalente sustituye al Aluminio en esta estructura. Todas las posiciones posibles en la red octaédrica están llenas, como se ve en la Fig. 62, y los filosilicatos se llaman trioctaédricos. Esta unidad - capa de talco tiene por fórmula, expresada en óxidos, $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot HOH$ o estructuralmente $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$.

Pirofilita y talco tienen su estructura eléctricamente balanceada, como puede deducirse si se suman las cargas aniónicas y catiónicas. De este modo:

Pirofilita:

iones	Al_2^{3+}	Si_4^{4+}	O_{10}^{2-}	$(OH)_2^{1-}$
carga	+6	+16	-20	-2
	+22		-22	

Talco

iones	Mg_3^{2+}	Si_4^{4+}	O_{10}^{2-}	$(OH)_2^{1-}$
	+6	+16	-20	-2
	+22		-22	

Es interesante ver el mecanismo por el cual se produce la condensación de OH y O de las capas de brucita (o gibbsita) y de los oxígenos apicales de la capa de tetraedros de sílice. Puede verse que los oxígenos que están unidos sólo a un silicio coinciden con las posiciones ocupadas por 3/4 de los hidroxilos de las caras de la capa de brucita. Puesto que estos hidroxilos de la capa de brucita son reemplazados por los oxígenos apicales de la capa de sílice, resulta, entonces, que cada oxígeno quedará unido a dos iones: al silicio original y al átomo de magnesio. Ha ocurrido una verdadera condensación de capas con eliminación de hidroxilos (= agua). (ver Fig. 64). Este mecanismo se repite simultáneamente en ambas caras de la brucita, resultando de este modo un mineral trifórmico, como es el talco.

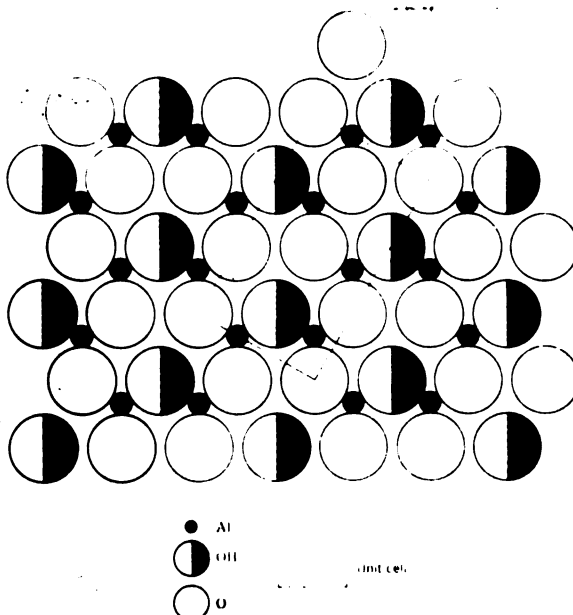


Fig. 64. Capa única de oxígeno-hidroxilo, que, en combinación con capas de $(Si_2O_5)^{2-}$ se encuentra en las micas, cloritas y en los minerales de arcilla. (según Marshall, 1964)

La pirofilita, que tiene una estructura semejante al talco, puede derivarse en la misma forma que éste; esto es, por condensación de dos capas de sílice $(Si_2O_5)^{2-}$ con una de gibbsita.

Ambos minerales presentan muy buenos planos de fractura, ya que los paquetes de capas sucesivas están unidas por débiles fuerzas de Van der Waal. Como se ve en las Figs. 62 y 63, entre capas sucesivas se enfrentan sólo oxígenos. Se trata de minerales que no tienen sustituciones isomórficas. Pueden considerarse como minerales genéricos de la serie de los minerales de arcilla, que se diferencian de éstos en diversos grados de sustitución isomórfica y, consecuentemente, en carga.

Minerales micáceos

Las micas pueden dividirse en dos grupos principales de acuerdo a la naturaleza de la capa octaédrica central: dioctaédricas y trioctaédricas.

El grupo dioctaédrico, muestra una estructura semejante a la pirofilita, en la cual 2/3 de los espacios octaédricos posibles están ocupados por un catión trivalente. Representativo de este grupo es la muscovita, o mica blanca, de fórmula $K(Al_2)^{VI}(AlSi_3)^{IV}O_{10}(OH)_2$. VI indica coordinación octaédrica y IV coordinación tetraédrica. Se incluye también la paragonita.

El grupo trioctaédrico, en el cual todas las posiciones octaédricas posibles se encuentran ocupadas por un catión bivalente, especialmente magnesio o hierro. En este grupo se conocen varias especies, siendo las más importantes:

Flogopita: $K(Mg_3)^{VI}(AlSi_3)^{IV}O_{10}(OH)_2$ con algo de Si sustituido por Al en capas tetraédricas.

Biotita : $K(Mg,Fe)^{VI}(AlSi_3)^{IV}O_{10}(OH)_2$, con Fe^{2+} sustituyendo parcialmente al Mg en posición octaédrica y reemplazamiento parcial de Si por Al en posición tetraédrica.

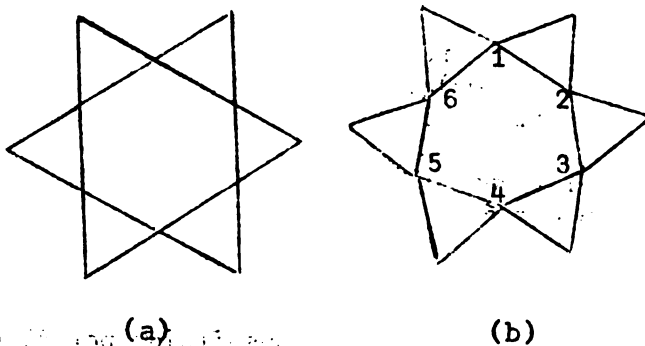
Lepidolita: $K_2(Li_3Al_3)^{VI}(AlSi_3)^{IV}O_{10}(OH,F)_4$ con Li reemplazando parcialmente a Al en posición octaédrica. Lepidolita es un término raro, que corresponde a un interdesarrollo de muscovita y una biotita conteniendo litio.

La magnitud o extensión del reemplazamiento de Si por Al en las capas de sílice y la naturaleza de los cationes que compensan el desbalance de carga constituyen un criterio adicional de clasificación.

Algunos miembros conocidos como micas hidratadas (formas de micas en que se ha producido una penetración de agua entre las láminas con solubilización parcial de potasio), contienen capas de agua interestratificadas con unidades de mica. La química es bastante compleja, pero sus propiedades físicas son estrechamente dependientes de las variaciones estructurales.

Las glauconitas constituyen también un grupo intermediario entre las micas verdaderas y los minerales expansibles (montmorillonita).

Un carácter distintivo de las micas verdaderas es que la deficiencia de carga determinada por las sustituciones isomórficas está compensada por iones K^+ situados entre las hojas, directamente en los espacios dejados por los hexágonos de oxígeno basales del reticulado de los tetraedros de sílice. Se ha demostrado (por ejemplo, RICH, 1968) que la coordinación de aniones al K, no son 12 oxígenos equidistantes sino 6 oxígenos inmediatamente adyacentes y 6 situados a mayor distancia. La superficie de los oxígenos no se encuentra en un plano hexagonal sino, debido a una torsión de los tetraedros, forman una diagrama ditrigonal, como puede verse en el esquema adjunto. Esta inclinación determina que los oxígenos se encuentren colocados en planos diferentes más bien que en un solo plano, como debería presentarse en una configuración ideal sin distorsión. Debido al grado de rotación e inclinación de los tetraedros, se produce una variación de la distancia entre las capas de oxígeno-catión. De este modo, la unión de las capas de mica por estos cationes (esencialmente K, o Ca en las margaritas) podría ser muy diferente.



Distribución ditrigonal de grupos tetraédricos en silicatos de capas, (b) en contraste a la distribución hexagonal "ideal" como se ve en (a).

(Según C. I. Rich, 1968, en Applications of Soil Mineralogy in Soil Chemistry and Fertility Investigations. Mineralogy in Soil Science & Engineering. SSSA Special Publication No. 3. Madison, Wisc., USA.)

Estas desviaciones de la red de oxígenos tetraédricos se deben a variaciones en las dimensiones de las hojas tetraédricas y octaédricas determinadas por el tamaño y carga de los cationes que ocupan esas posiciones octaédricas, así como a posiciones octaédricas vacantes.

Diferencias de tamaño entre la hoja tetraédrica y octaédrica determina que los tetraedros roten, respecto a los octaedros.

Estas observaciones indican que, en general, existe una considerable flexibilidad de las unidades de estructura en los silicatos de capa respecto a las fuerzas interatómicas dentro del cristal. Consideraciones de esta naturaleza explican una serie de fenómenos y, en el caso de las micas, explican la preponderancia de las micas dioctaédricas en los suelos ácidos, por ejemplo.

Es interesante también considerar el clivaje. 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 vermiculita y finalmente al grupo de las clintonitas o micas brittle (= margarita), que es reflejo de la forma como se unen entre sí las unidades de estructura, es decir, en ángulos rectos a las hojas. Como se vio anteriormente, la unión entre capas sucesivas de talco y pirofilita se efectúa por fuerzas de Van der Waal. En muscovita y biotita, el desbalance de carga, determinada por reemplazamiento de 1/4 de los átomos de Si por Al en capas tetraédricas, se efectúa por átomos de potasio. Debido a esto, proporcionan una unión electrostática de fuerza moderada. En las micas brittle, la mitad de los átomos de Si se encuentran reemplazados por Al y las capas se unen entre sí por cationes divalentes especialmente Ca.

La Fig. 65 muestra una figura diagramática de la muscovita.

Las relaciones que se producen entre las micas verdaderas y otros grupos como vermiculitas, illitas o micas hidratadas, son bastante complejos. No se han efectuado aún en forma experimental. Interestratificados entre estos grupos parecen ser comunes, incluyendo la montmorillonita. Tales relaciones serán estudiadas en el próximo capítulo sobre minerales de arcilla.

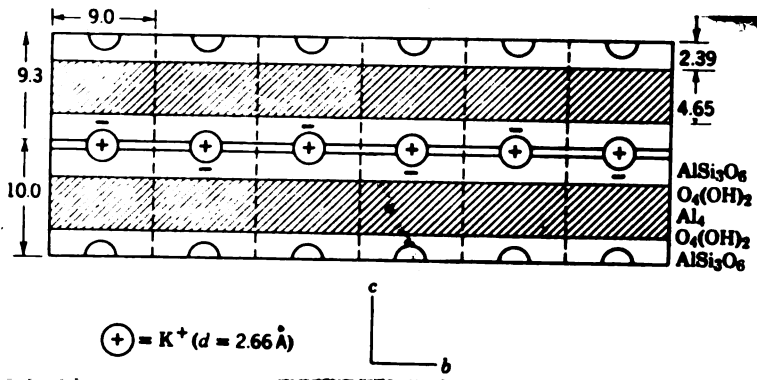


Fig. 65. Diagrama de la muscovita. Se ve la forma cómo las unidades de tetraedros de sílice se unen entre sí mediante iones potasio. (Según Marshall, 1964).

La flogopita es una mica trioctaédrica magnésica y ordinariamente es producto del metamorfismo de los calcáreos dolomíticos.

La biotita se encuentra frecuentemente en las rocas ígneas básicas, especialmente asociada a feldespatos en mayor número de rocas que la muscovita.

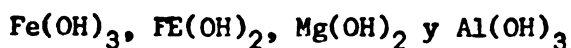
La muscovita, o mica blanca, es característica de rocas ígneas plutónicas y también en algunas rocas metamórficas.

Las micas constituyen una importante fuente potencial de potasio en el suelo. Expresado como K_2O , el contenido en la muscovita es de 9,8% y en la biotita de 8,7%.

Todas las micas contienen algo de hierro, particularmente en la biotita. El color de las micas se intensifica, se ennegrece, a medida que el contenido de hierro aumenta.

Cloritas

Las cloritas son minerales de alteración que, en el suelo, pueden encontrarse como minerales primarios o de neo-formación. En estos minerales, una capa octaédrica, de naturaleza variable pero esencialmente de brucita, $Mg_3(OH)_6$, se dispone entre unidades de minerales 2:1, como puede verse en el esquema de la Fig. 67. La naturaleza de esta capa octaédrica puede ser:



El mineral 2:1 puede concebirse como unidades de mica, pero en lugar de átomos de potasio que equilibren la carga de las capas de sílice, se encuentran las capas de composición $\text{Al}_2\text{Mg}(\text{OH})_6$. Las unidades se unen así electrostáticamente. La Fig. 66 muestra una proyección de la estructura de la clorita.

Las cloritas son comunes en las primeras etapas de meteorización de las rocas ígneas básicas o compactadas con las micas, tienen una resistencia menor que la muscovita. Es probable que esto se deba a la facilidad que tiene el Mg para hidroxilarse.

Las cloritas de suelos serán estudiadas extensamente en capítulos siguientes.

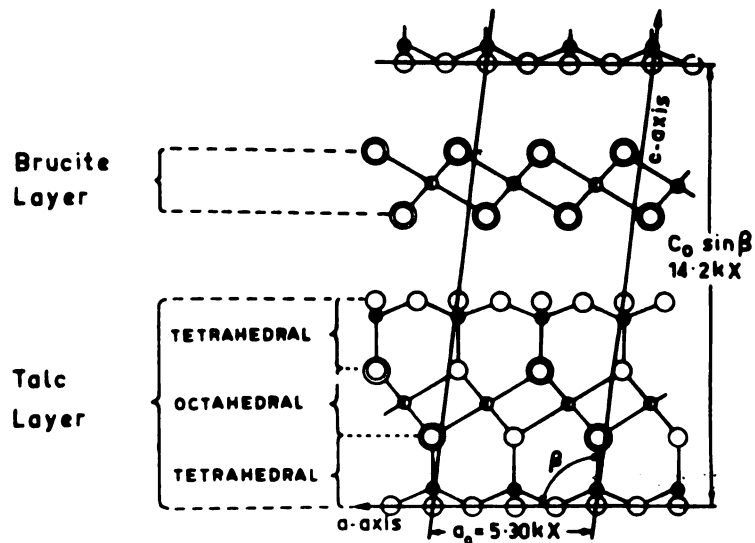


Fig. 66. Proyección de la estructura de la clorita sobre el plano ac . (Según Grim, 1962.)

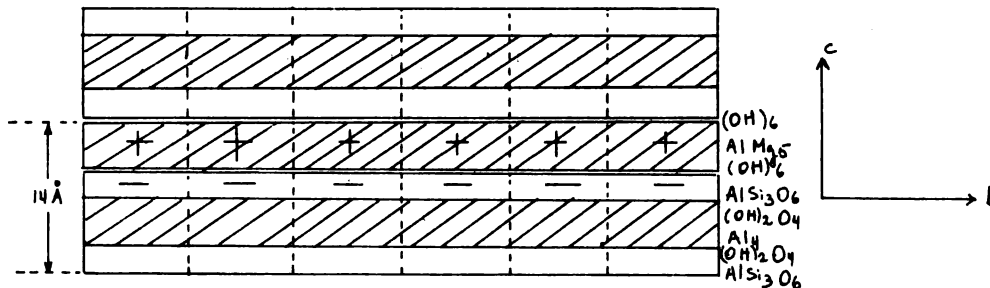


Fig.67.-Esquema de la estructura de la clorita. Obsérvese como una carga negativa de las capas Si_2O_5 es compensada por una carga positiva de la capa de brucita. (Según Marshall, 1964)

Tectosilicatos

Los tectosilicatos son las estructuras de silicatos más complejas, en las cuales los tetraedros están constituyendo un edificio tridimensional. Todos los oxígenos de los tetraedros están compartidos por otros dos tetraedros de sílice. La trama tridimensional se extiende indefinidamente, con una relación Si:O de 1/2. Los tectosilicatos incluyen el cuarzo y sus modificaciones, los feldespatos, zeolitas y feldespatoides.

Cuarzo y sus formas

La sílice, SiO_2 , puede cristalizar en varias formas polimórficas: cuarzo, tridimita, cristobalita y stishovita, incluyendo modificaciones (α) a baja temperatura y (β) a alta temperatura.

Las formas tridimita y cristobalita tienen importancia especialmente en rocas ígneas, principalmente volcánicas y piroclásticas. En los suelos derivados de cenizas volcánicas son especialmente abundantes. De todas las formas de sílice, el cuarzo, indudablemente, es la más importante.

La estructura del cuarzo puede verse en la Fig. 68; la Fig. 69 muestra la estructura del cuarzo β . En ellos cada átomo de Si está rodeado por cuatro oxígenos; dos oxígenos están más abajo y dos más arriba del átomo de silicio.

Los tetraedros se distribuyen en forma de espiral, habiendo dos posibilidades de torcimiento según se trate de curzo levógiro o dextrógiro. Las formas polimórficas también tienen sus modificaciones α y β . La estructura de la tridimita β es considerablemente más abierta que la del cuarzo, lo cual explica su menor densidad. En la tridimita β (y en la cristobalita β) los tetraedros se disponen en forma hexagonal. La cristobalita tiene la misma estructura del diamante. La estructura más abierta de la cristobalita y tridimita es consecuencia de la necesidad de mayor espacio de los átomos exigido por las agitaciones térmicas. De ahí que estas estructuras sean metaestables a la temperatura ambiente y tiendan a reagruparse en un empaquetamiento compacto hasta llegar a cuarzo.

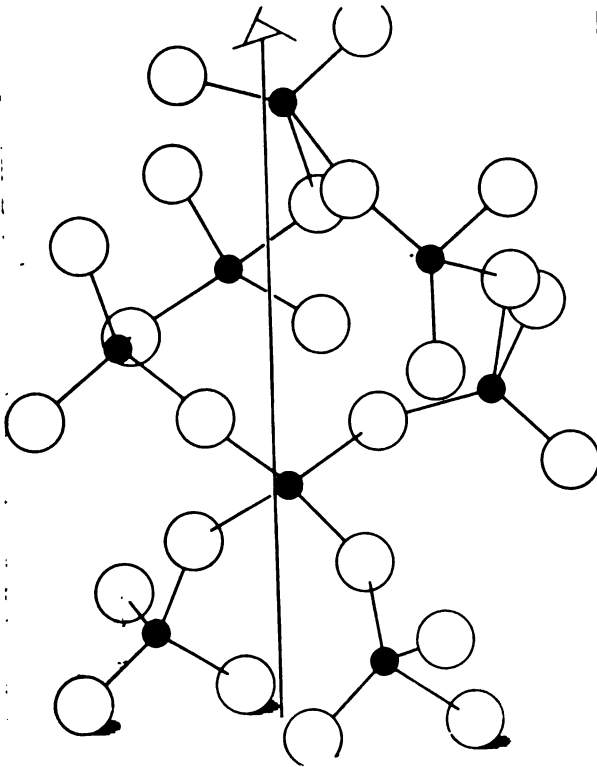


Fig. 69. Estructura del cuarzo β . Los círculos pequeños representan átomos de Si. Obsérvese la distribución espiral. (Según Robredo, 1960).

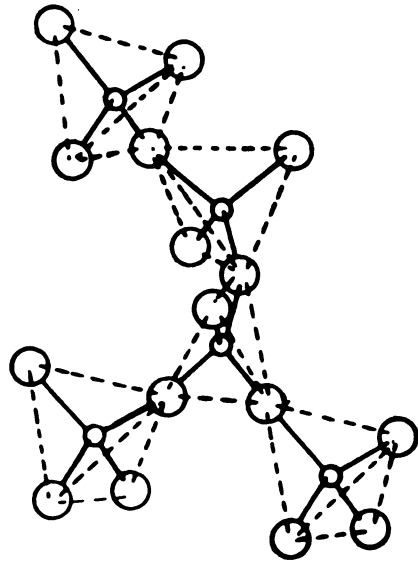


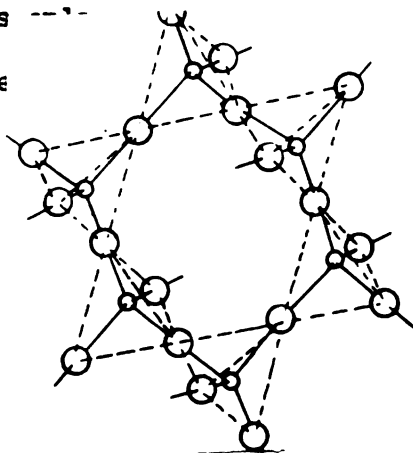
Fig. 68. Estructura del cuarzo. Se indica el eje helicoidal (Según Dekeyser y Hoebeke, 1955).

Las transformaciones de una forma en otra así como las interrelaciones corresponden al fenómeno general del polimorfismo. Los cambios polimórficos pueden considerarse reacciones de estado sólido.

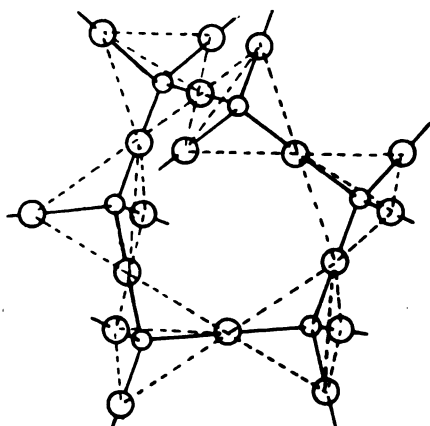
Una sustancia puede existir en varias formas cristalinas que dependen de la presión, temperatura y presencia de impurezas.

Las tres formas de sílice, cuarzo, tridimita y cristobalita se diferencian en su forma como se unen los tetraedros entre sí. El paso de cuarzo a tridimita de cuarzo a cristobalita supone la ruptura de los enlaces Si-O-Si y reagrupamiento de los tetraedros en una nueva ordenación. Por eso los cambios son lentos y presentan histéresis. Tridimita y cristobalita están mucho más relacionadas entre sí que cualquiera de ellas al cuarzo.

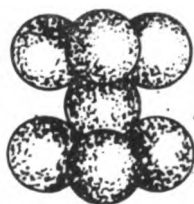
El paso de una forma α a una forma β es rápido y reversible. Las formas de alta temperatura son más simétricas que las de baja, pero en cualquier caso, el cambio no implica un reajuste de los grupos sino una pequeña alteración de la longitud y dirección de los enlaces. Ambas formas caben en quíema común: Este cambio se como una inversión.



(b)



(a)



(b)

Estructura de la cristobalita. Círculos pequeños corresponden a átomos de Si. Nótese los anillos hexagonales de los tetraedros SiO_4 . La distribución de los oxígeno sigue un empaquetamiento hexagonal. (Según Robredo, 1960).

Fig. 71. Estructura de la tridimita β . Círculos pequeños corresponden a átomos de Si. Se ven anillos hexagonales de tetraedros de SiO_4 . (b) Distribución de átomos de oxígeno en tridimita siguiendo un empaquetamiento hexagonal (Según Robredo, 1960)

Conversiones que por el contrario es cuarzo a tridimita y entonces tridimita a cristobalita, implican una redistribución fundamental: el cuarzo β es hexagonal, mientras que la tridimita β es trigonal y la cristobalita β es cúbica. Aunque se trata de reacciones reversibles, el cambio sería muy lento. Un cristal de cuarzo puro podría llegar a su punto de fusión a 1680°C sin que ocurra una conversión importante a tridimita y cristobalita. El caso inverso, la cristobalita, que es teóricamente metaestable a la temperatura ordinaria, podría transformarse en cuarzo solamente en un período de tiempo equivalente a una edad geológica. Lógicamente, tales cambios podrían ser acelerados por catalizadores.

Conversiones o inversiones van acompañados por cambios de densidad.

Como la estructura de las formas de sílice se basa en la unión de tetraedros (SiO_4), cualquier variación estructural debe ser el resultado de la forma como se encuentran combinados estos tetraedros. Si dos tetraedros se unen por un oxígeno común, existen tres posibilidades como se ve en la Fig. 72.

En los diagramas (A) y (B) el ángulo Si-O-Si es 180° en ambos casos, pero en (A), los tres oxígenos de arriba son como la imagen de un espejo de los tres de abajo, mientras que en (B) la capa superior ha sido rotada en 180° respecto a la inferior. La tercera alternativa (C) es cuando las unidades no están distribuidas linealmente y la unidad de arriba está inclinada en cierto ángulo respecto a la de abajo.

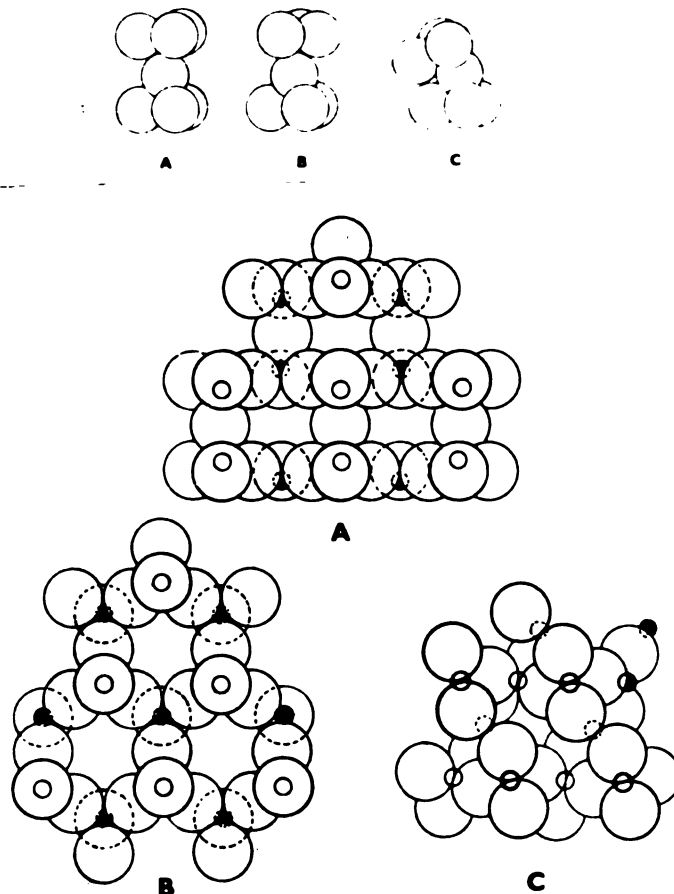


Fig. 72. La estructura idealizada de los minerales de la sílice (A) tridimita; (B) cristobalita y (C) cuarzo. (Según Searle y Grimshaw, 1959).

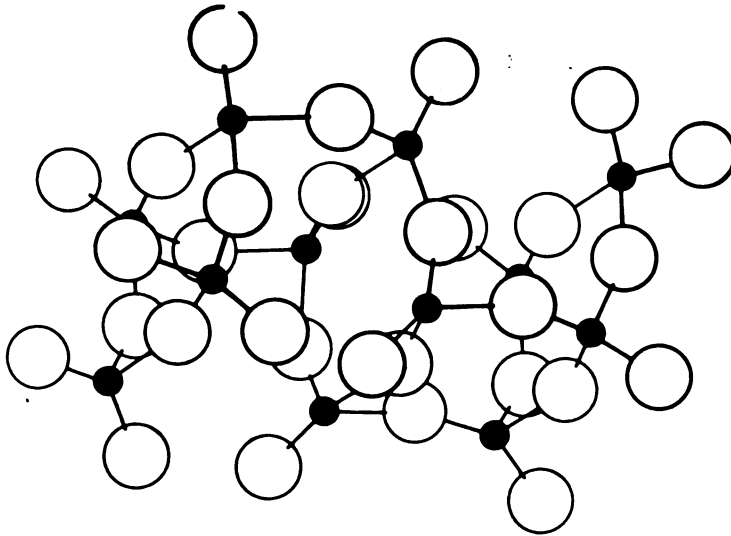
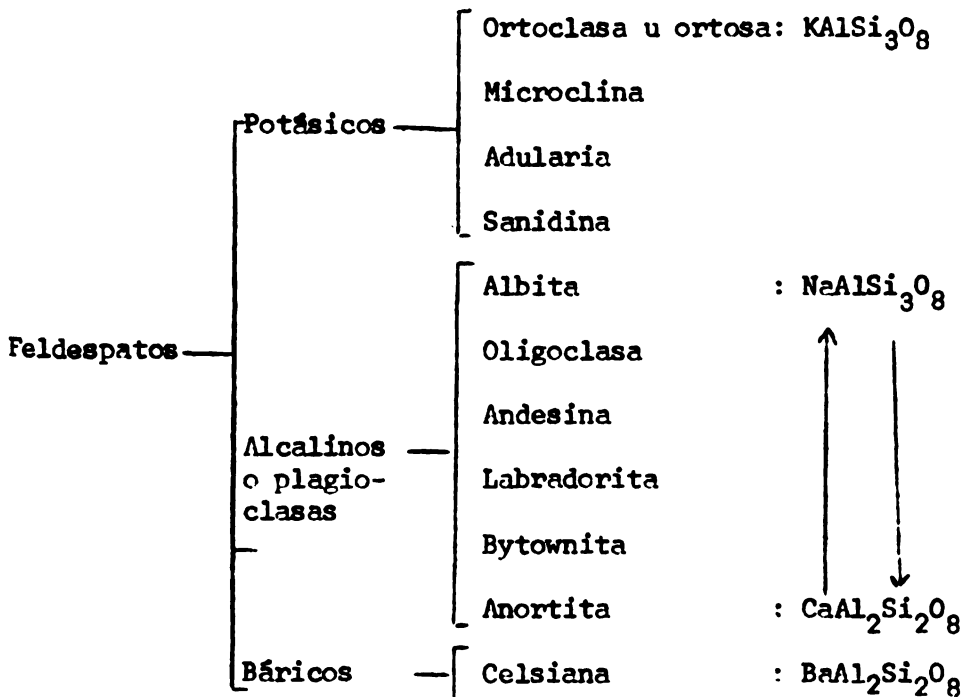


Fig. 73. Cadena de tetraedros Si_3AlO_8 de los feldspatos. No se muestran iones positivos.

Químicamente los feldspatos se dividen en dos grupos: feldspatos potásicos y feldspatos alcalinos. Se incluye también otro grupo, de interés muy restringido en suelos, como son los feldspatos báricos del grupo celsiana ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).



La estructura del cuarzo es bastante difícil de exponer. Las posiciones relativas de los tetraedros adyacentes producen, como se ha visto, una formación espiral a través del cristal. La dirección del giro de los espirales determina si el cristal tiene giro a la derecha o izquierda.

Sílice libre se encuentra también en los suelos en formas amorfas o casi amorfas de opal, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, incluyendo opal pseudomorfo de células de plantas (fitolitos, fitoopalitos), calcedonia, ágata, flint. En algunas cristobalitas, hay alguna sustitución de Si por Al, con introducción de Na, llegando a $(\text{NaAl},\text{Si})\text{O}_2$, siendo el Na intercambiable.

El principal proceso de concentración de sílice libre en los suelos es la podsolización, bajo la cual la materia orgánica que se compleja los iones sesquióxido y reduce el hierro férrico movilizándolo fuera del horizonte blanqueado A_2 .

Feldespatos

Los feldespatos constituyen el grupo de minerales más importantes de las rocas ígneas y, según Clarke (citado por Bear, 1964), constituyen el 59,5% de los minerales. La importancia de los feldespatos en la formación de los suelos es inmensa.

Poco conocida es la cinética o energética de las reacciones de meteorización de los feldespatos. No existen muchos trabajos experimentales aparte de los ya clásicos de Correns en adularia y los de De Vore (1959) sobre los mecanismos de formación de minerales de capa a partir de feldespatos.

Des de un punto de vista estructural, los feldespatos son redes tridimensionales de tetraedros de sílice en los cuales parte del silicio se encuentra reemplazado por aluminio, desarrollándose así deficiencias de carga. Los cationes que compensan el déficit de carga positiva son exclusivamente aquellos de número de coordinación elevado, especialmente K, Ca, Sr, Na y ocasionalmente Ba. La estructura es, por esto, suficientemente abierta, como para acomodar cationes relativamente grandes. En los feldespatos potásicos y sódicos alrededor de 1/4 del silicio se encuentra reemplazado por aluminio; en los feldespatos cálcicos, como anortita, la fracción llega a 1/2.

El rasgo más característico en la estructura de los feldespatos es una cadena doble en zig-zag de tetraedros de sílice paralela al eje b. (ver Figs. 73 y 74). El modelo estructural de la ortoclasa, por ejemplo, muestra que los átomos de K tienen poco espacio libre dentro de la estructura. El ión Ba, que es más grande, dispondría de un espacio considerablemente limitado. El sodio y el calcio, en la serie de las plagioclasas, se encuentran acomodados en celdillas más pequeñas aún que las de la ortoclasa. Los átomos de potasio en la ortoclasa tienen a seis átomos de oxígeno a una distancia de 2,85Å y otros cuatro a 3,1Å. El átomo de sodio en la albita tiene seis átomos de oxígeno a 2,5-2,9Å y otros cuatro a 2,9-3,8Å de distancia. En la anortita el calcio tiene siete u ocho vecinos próximos y en la albita hay seis a la distancia mínima.

Recientemente, a través de estudios muy detallados de rayos X, se ha comprobado que en la familia de las plagioclasas, los términos intermedios entre albita y anortita consisten en laminillas finamente interestratificadas de albita y anortita. Las diferencias estructurales son mínimas.

La química de las plagioclasas proporciona una relación interesante entre el grado de meteorización y la fertilidad del suelo. Los feldespatos son destruidos fácilmente por las soluciones ácidas y 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 incrementa, la fuente de calcio puede irse progresivamente desplazando hasta la plagioclasa más albitica. En muchos suelos tropicales y subtropicales bien drenados, Jackson (Jackson, 1964, en Bear) considera que la presencia o ausencia de plagioclasa en la roca parental diferencia un suelo productivo de otro no productivo.

Zeolitas

Otro grupo de minerales basado en una estructura tridimensional son las zeolitas. El retículo es más abierto que en los feldespatos y cavidades, formándose canales anchos en la estructura. Una disposición típica de este entramado más abierto se muestra en la Fig. 76.

El retículo tiene una deficiencia de carga neta, la cual es balanceada por cationes de gran tamaño situados dentro de los espacios reticulares. Al contrario de lo que sucede en los feldespatos, estos cationes no se encuentran retenidos firmemente sino que pueden desplazarse libremente dentro de las cavidades y canales. Tales cationes pueden, lógicamente, ser intercambiados y, además, pueden introducirse no sólo cationes sino moléculas polares como agua. El agua puede eliminarse y volver a incorporarse reversiblemente de manera continua e incluso ser sustituida, a veces, por otras moléculas como amoníaco, alcohol e incluso mercurio, sin que se modifique la estructura de la red.

La estructura macroscópica de muchas zeolitas es fibrosa, si bien todas tienen un retículo tridimensional lleno de canales. Esta red podría concebirse como si cuatro cadenas dispuestas paralelamente una al lado de la

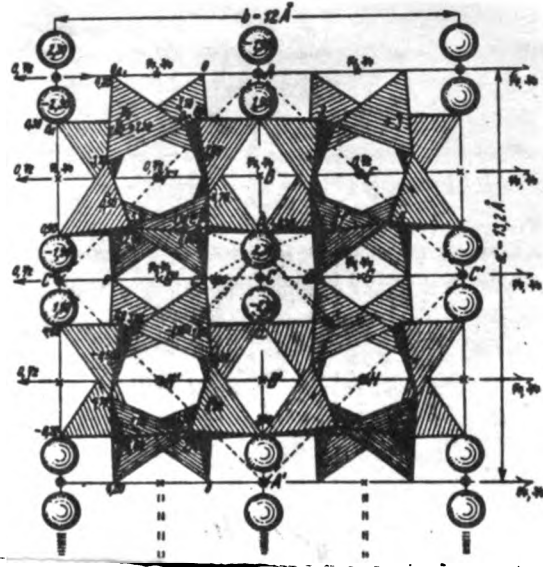


Fig. 75. Estructura de la sanidina, proyectada paralelamente a la dirección del eje pseudo-hexagonal c ; las grandes esferas representan iones potasio, los cuales están señalados en una posición de coordinación KO_{10} (Searle & Grimshaw, 1959).

Los feldespatos potásicos incluyen ortoclasa u ortosa, microclina, adularia y sanidina. Estos dos últimos son variedades de ortosa.

Microclina y ortosa son comunes en las rocas plutónicas y metamórficas, especialmente en granitos, sienitas, gneis y pegmatitas. La sanidina (ver Fig. 75) se encuentra frecuentemente en rocas volcánicas, particularmente en rocas ácidas como riolitas y tranquitas. La adularia se presenta comúnmente en venas hidrotermales, muy frecuentemente en las grietas alpinas. Entre la ortosa y la anortita ($KAlSi_3O_8$ y $CaAl_2Si_2O_8$) se establece una serie de solución sólida a alta temperatura. El extremo más sódico se llama anortoclasa y el extremo potásico se incluye de las sanidinas.

Los feldespatos potásicos se encuentran frecuentemente en las arcillas de los suelos. En arcillas de andosoles chilenos (<2u) determinado por difracción de rayos X la presencia de pequeñas cantidades de feldespatos por lo que resulta extraño ya que la susceptibilidad a la meteorización está directamente relacionada con el tamaño del mineral.

Las plagioclasas o feldespatos alcalinos constituyen una serie de solución sólida entre los extremos albita, $NaAlSi_3O_8$ y anortita, $CaAl_2Si_2O_8$. Los feldespatos intermedios son oligoclasa, andesina, labradorita, bytownita y anortita. Se acostumbra a nombrar los intermedios según la proporción de albita y anortita. Por ejemplo: $ab_5:an_5$, siendo ab-albita y an-andesina.

Albita y oligoclasa se encuentran frecuentemente en pegmatitas y rocas metamórficas; tiene un grado de descomposición muy bajo.

Bytownita y labradorita son abundantes en rocas básicas como basalto, y pueden constituir una abundante fuente de calcio en suelos poco meteorizados. La anortita es muy susceptible a la meteorización y rápidamente se lixivia aun en climas templadas.

Pegmatita: roca filoniana, es decir, que rellena grietas, diaclásica (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.

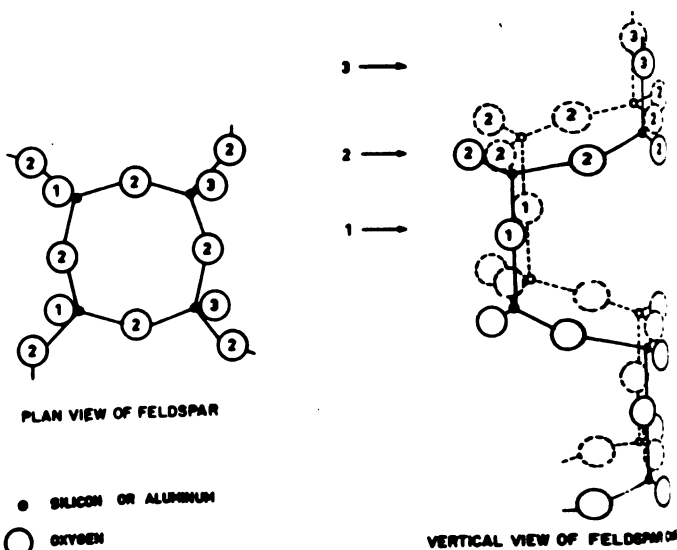


Fig. 74. La estructura de cadena de feldespatos. Vista plana y vertical de la cadena (Según Lough 1969).

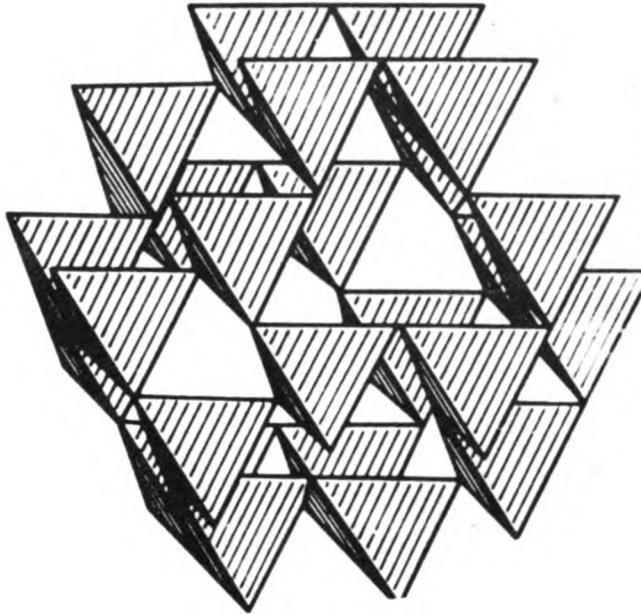
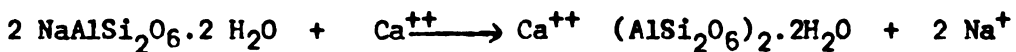


Fig. 76. Entramado tridimensional abierto como se observa en las zeolitas.

otra en la dirección del eje c , se uniesen entre sí formando anillos en cada capa, encerrando de este modo canales. Tal disposición explica su naturaleza fibrosa.

Otro aspecto de las zeolitas es que los cationes pueden ser sustituidos por otros sin alterar su estructura. Tal cambio de bases es el origen en que se funda el sistema de ablandamiento de aguas por las permutitas. Una zeolita sódica podría absover iones Ca^{++} desde una solución de la siguiente forma:



Las zeolitas podrían agruparse en zeolitas cúbicas o pseudocúbicas, con una distribución tridimensional en que existen anillos de 4 y 6 tetraedros, alternativamente parecidos a la analcima, $\text{Si}_2\text{AlO}_6\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$, cúbica y la chabasita, $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{12}(\text{Ca}, \text{Na}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ romboédrica. Las zeolitas fibrosas incluyen algunas como la natrolita, etc. Zeolitas laminares u hojosas, etc.

La analcima es una zeolita muy interesante ya que se encuentra en suelos. (ver Fig. 77). No se sabe bien su origen, en cuanto a ser primario o secundario. Algunos autores creen que se trata de un producto de neo-formación. Besoain (1969) encontró analcima en suelos derivados de lavas leucíticas en Toscana, Italia. Se sospecha que algunos suelos salinos, cuyas arcillas tienen una CIC sumamente elevada (200 meq/100g) puedan tener fuerte proporción de analcima.

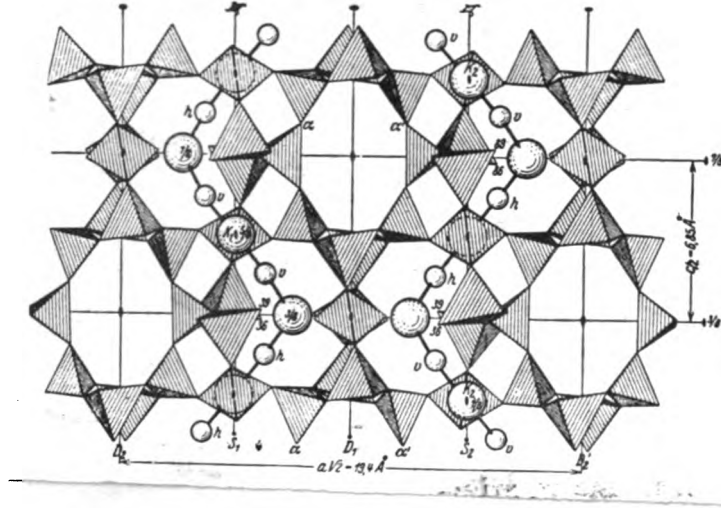


Fig. 77. Estructura de la analcima, en proyección (110); cadenas del grupo $(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{24}$ están distribuidas en forma paralela al eje c ; la distribución en forma de espiral de iones Na y moléculas de agua son idénticas a aquellas de la natrolita. (Según Eitel, W. 1964. Silicate Science. Academic Press N. York).

Los feldespatoides

Los feldespatoides son minerales que se parecen morfológicamente a los feldespatos. Pueden considerarse como derivados de la tridimita, sustituyendo aproximadamente la mitad del silicio por aluminio. El desbalance de carga es compensado por admisión de iones Na .

Los feldespatoides se forman en magmas pobres en sílice; se presentan en rocas básicas y ultrabásicas. Su alto contenido de sodio y su estructura más abierta los hace ser muy inestables. Su persistencia geológica es muy baja y tobas y lavas pierden estos constituyentes rápidamente. Son muy raros como minerales primarios de suelos.

La nefelina es el miembro más importante del grupo. Su fórmula es SiAlO_4Na . Casi siempre de color blanco, pero puede presentarse incolora o transparente. Tiene brillo vítreo característico.

La leucita, KSi_2AlO_6 , se presenta frecuentemente como cristales incluidos. Blanca, brillo vítreo, translúcida, raras veces transparente. Es un típico mineral de rocas volcánicas, especialmente basaltos.

Otro grupo lo constituye la sodalita, $\text{Na Cl}(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})$, silicato de estructura muy compleja, dentro del cual se incluye el lapislázuli.

Silicatos no cristalinos

Dentro de los silicatos no cristalinos debemos considerar principalmente el vidrio.

Vidrio volcánico

Los vidrios son componentes esenciales de las cenizas volcánicas, material parental de los Andosoles - A depts. Se forman por enfriamiento rápido de magmas ácidos e intermediarios (en menor escala, magmas básicos) al ser expulsado violentamente por las erupciones volcánicas.

El vidrio tiene una importancia muy grande ya que, por sus propiedades químicas y estructurales, es responsable en gran medida de la formación de los componentes amorfos de los suelos volcánicos. Los minerales amorfos imparten propiedades muy peculiares a los suelos.

Algunas sustancias, luego de fundir a elevadas temperaturas, no cristalizan cuando se enfrían. El producto resultante tiene las propiedades de un líquido super-enfriado. Existe una transición gradual de las propiedades desde el líquido a estado sólido sin que se pueda establecer ninguna temperatura de demarcación entre ambas fases. Tales sustancias se llaman vidrios. Son isotrópicos, no cristalinos y transparentes. No dan diagramas de rayos X, pero sí algunas bandas difusas. Su estructura no puede, en consecuencia, ser regular; esto es, tener un retículo periódico. La distribución de sus átomos es al azar y no existe una celda unitaria que se repita periódicamente a intervalos de espacio fijos.

En todas las sustancias estudiadas, deben obedecerse ciertas leyes para construirse las unidades y tales unidades se repiten a intervalos frecuentes a través de un espacio de tres dimensiones. De acuerdo a la teoría estructural de los vidrios, la diferencia esencial entre un cristal y un vidrio se encuentra en la forma como se unen los tetraedros constitutivos. Será más claro de ver si se considera, por ejemplo, la sílice vítrea. La sílice cristalina, (cuarzo, tridimita, cristobalita) se compone de tetraedros unidos de modo que la estructura se repite de forma continua en las tres direcciones del retículo. En la sílice vítrea existe también un retículo tridimensional, pero la unión de los tetraedros no se efectúa de acuerdo a un esquema

Fig. 78. Estructura del vidrio, de acuerdo al modelo clásico de Zachariassen (1932).

ordenado y constante sino al azar, de modo que ni las distancias Si - Si ni los ángulos se mantienen a lo largo de la estructura. Puede verse en la Fig. 78 la diferencia entre las estructuras de la sílice vítrea y la cristalina.

Zachariassen, en 1932, fue quien propuso la teoría del azar y fue quien dedujo esta estructura basándose en la teoría de la coordinación y leyes de la cristalografía. Posteriormente se probó la existencia de tetraedros de SiO_4 en el vidrio a través de muy cuidadosos análisis de rayos X y síntesis de Fourier. Ultimamente se ha demostrado también la existencia de SiO_4 por análisis de espectrofotometría infrarroja, comparando las frecuencias máximas en silicatos cristalinos cuya base son tetraedros y los vidrios. También se han determinado mediante espectro de Raman.

Existe una teoría (Stevens, citado por Robredo, 1960) que considera al retículo vítreo como una gran macromolécula semejante a la descrita en la química de los polímeros. Tal teoría, altamente interesante, escapa a los propósitos de este curso.

Las estructuras de los vidrios volcánicos son, sin duda, bastante más complejas que el simple esquema de la sílice vítrea, ya que incluyen iones alcalinos y alcalinoterreos, aparte de inclusiones de variadas clases. Tales iones se sitúan dentro de los huecos dejados por los tetraedros en desorden. La unión de los iones a los tetraedros se logra por el ión oxígeno libre del tetraedro.

Los iones Al en los vidrios volcánicos se encuentran en estados de coordinación tetraédrica. Esta circunstancia tiene mucha importancia como un factor de "herencia" en los alofanos que son los productos inmediatos de meteorización de los vidrios volcánicos. Se considera que una de las razones que justifica la existencia de estados de coordinación tetraédrica del Al en el alofan es justamente la preexistencia en el vidrio de este estado de coordinación. Un tetraedro de aluminio implica, necesariamente, un retículo inestable y lábil. De ahí, entonces, la gran susceptibilidad a la meteorización de los vidrios volcánicos, (especialmente vidrios básicos) estimulada por la fragmentación extrema que alcanza en las cenizas. Un tetraedro de aluminio tiene energía potencial elevada y de ahí su tendencia a adquirir estados de coordinación 6, que corresponde a un estado energético más degradado.

Los mecanismos de meteorización del vidrio y la génesis de los minerales amorfos -alofanos- serán consideradas en detalle en el capítulo sobre minerales amorfos del suelo.

Minerales no silicatados de suelos

Carbonatos. El más abundante de los carbonatos es, en los suelos, la calcita, CaCO_3 (romboédrica), la cual forma los horizontes C_{ca} en subsuelos de regiones áridas o subhúmedas, frecuentemente en los límites de profundidad de las raíces. La calcita en los suelos proviene de calcáreos, mármol, rocas calizas y margas. Aragonita, CaCO_3 , un isómero de la calcita, también puede ser encontrada en los suelos.

La calcita puede ser una fuente de calcio en los suelos, ya que de acuerdo a la presión del CO_2 y pH del suelo se disuelve al estado de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Como fertilizante se aplica calcita en grandes cantidades a los suelos ácidos.

La magnesita, MgCO_3 , raramente se encuentra en los suelos debido a su mayor solubilidad en agua (magnesita=romboédrica).

La dolomita es un intermediario romboédrico de composición $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ y proviene de la descomposición de dolomitas u otras rocas afines. Constituye una fuente de Ca y Mg en los suelos al ser disuelta por el CO_2 en forma de bicarbonato. Existen informaciones de la existencia de dolomitas pedogénicas.

Sulfatos. Yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es la forma estable del sulfato de calcio. Tiene mayor solubilidad que el CaCO_3 y, consecuentemente, es más móvil. Es menos frecuente en los suelos y su existencia está determinada sobre todo por la humedad local. Se le encuentra principalmente en suelos áridos y semi-áridos, frecuentemente en un horizonte situado algo más abajo que el horizonte de acumulación de CaCO_3 . Se le encuentra especialmente en grandes cantidades cuando por oxidación las piritas, FeS_2 , liberan H_2SO_4 , el cual disuelve los carbonatos, ataca la superficie de los silicatos y lleva al Ca de cambio como una solución libre de sulfato. El yeso se presenta característicamente en forma de maclas de flecha y lanza.

Carbonatos y yeso son blandos, se rayan con la uña.

Fosfatos. Apatita, $\text{Ca}_{10}(\text{F,OH,Cl})_2(\text{PO}_4)_6$ es el mineral más común portador de fósforo tanto en las rocas como en suelos, poco meteorizados. Apatita se encuentra comúnmente como finos granos en basaltos y otras rocas máficas; menos común en rocas ígneas ácidas. Fluorapatita, $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$, es la más común en forma de roca. Hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, es la forma más común que se encuentra en los huesos y dientes y, por este medio, se le encuentra en sedimentos.

BIBLIOGRAFIA

1. BESOAIN, E. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Rheinischen-Friedrich Wilhelms-Universität. Bonn. Deutschland. pp. 1-344. 1969.
2. BOWEN, N. L. Evolution of the igneous rocks. Dover Publications, Inc. New York. pp. 1-332. 1956.
3. BRAGG, W. L. Atomic Structure of Minerals. Cornell University Press. pp. 1-292. 1937.
4. CLARKE, F. W. Citado en Sedimentary Rocks. Pettijohn, F. J. 2a. Ed. Harper. New York. 1957.
5. DALY, R. A. Citado en Bodenkunde, de Scheffer, F. & Schachtschabel, P. Lehrbuch der Boden Kunde. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart. 473 pp. 1964.
6. DEKEYSER, W. & HOEBEKE, F. IRSIA. Comptes Rendues de Recherches (Centre Röntgenographique). No. 14. pp. 1-161. 1955.
7. DE VORE, G. W. The surface chemistry of feldspars as an influence on their decomposition products. Proc. Nat. Conf. Clays and Clay Minerals 6, pp. 26-41. 1968.
8. EITEL, W. Silicate Science. Vol. I. Academic Press. N. York. 1964.
9. GOLDSCHMIDT, V. M. Citado en Geoquímica, Rankama, K. & Sahama, T.G. Ed. Aguilar. Madrid. 1962.
10. GOLDICH, S. A. A study in Rocks weathering. Jour. Geol. no. 46. pp. 17-23. 1938.
11. GRIM, R. E. Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York. 1962.
12. JACKSON, M. L. (en Chemistry of soils, Ed. by F. Bear. Reinholds Publishers, N. York.) pp. 1-515. 1964.
13. _____. Soil chemical analysis-Advanced Course. University of Wisconsin/USA. Madison. (second printing). 1965.
14. LAUGHNAN, F. C. Chemical weathering of the silicate minerals. Ed. Elsevier N. York. XX. 1969.
15. MASON, B. Principles of Geochemistry. Ed. Wiley. New York. 1952.
16. MARSHALL, C. E. The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils. Vol. I: Soil Materials. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1964.
17. _____. Op. Cit.

18. PARFENOVA, E. & YARILOVA, E. A. Mineralogical Investigation of Soil Science. Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem. 1965.
19. PAULING, L. Química General. Ed. Aguilar. Madrid. 1963.
20. PETTIJOHN, F. J. Sedimentary Rocks. 2nd. Ed. Harper, N. York. 1957.
21. RICH, C. I. Applications of Soil Mineralogy on Soil Chemistry and Fertility Investigations. En Mineralogy in Soil Science & Engineering. SSSA special Publications no. 3. Publ. by the Soil Science Soc. of America. Madison, Wisconsin, USA. 1968.
22. ROBREDO, J. Estudio cristaloquímico de los silicatos cerámicos. Monografías científicas. Instituto Edafología y Fisiología Vegetal. C. S. I. C. Madrid, España. 1960.
23. SEARLE, A. B. & GRIMSHAW, R. W. The Chemistry and Physics of Clays and others Ceramics Compounds. 3rd. Ed., Ernest Bern Ltd. London. 1959.
24. _____, _____. Op. Cit.
25. WOOD, J. The lunar Soil. Scientific American Vol. 223, no. 3. 9 páginas. 1970.
26. ZOLTAI, T. & BUERGER, M. J. Zeitschrift f. Krist. 114. pp. 1-8. 1960.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

1200 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

TEL: 773-936-3000
WWW.CHICAGO.EDU

CHICAGO, ILL. 60637

CHICAGO, ILL. 60637

CHICAGO, ILL. 60637

CHICAGO, ILL. 60637

CHICAGO, ILL. 60637

CHICAGO, ILL. 60637

CHICAGO, ILL. 60637

CHICAGO, ILL. 60637

CHICAGO, ILL. 60637

CHICAGO, ILL. 60637

CHICAGO, ILL. 60637

MINERALES SECUNDARIOS DEL SUELO

Como se ha dicho anteriormente, dentro del proceso general de meteorización, que es parte del ciclo sedimentario, se están produciendo destrucciones y construcciones: la meteorización mecánica o física desintegra las rocas, la meteorización química las descompone. De estos residuos surge la síntesis de minerales parental: son los minerales secundarios o de neo-formación.

Dentro de los minerales secundarios podemos distinguir dos grupos:

- a) Grupo de los minerales de arcilla, es decir, alumino-silicatos, parcialmente férricos o magnésicos, cristalinos y amorfos.
- b) Grupo de los minerales acompañantes, constituidos esencialmente por óxidos e hidróxidos, cristalinos o amorfos de hierro, aluminio, manganeso, titanio y silicio.

Veremos algunos principios fundamentales de clasificación de los minerales para proseguir con el estudio de su estructura y propiedades.

Minerales de arcilla:

El concepto de "arcilla" es completamente general y no indica especificidad. Como lo vimos en la primera parte, el concepto de arcilla puede enfocarse, de acuerdo a Albareda y Hoyos (1957) bajo tres puntos de vista: como un tamaño determinado de partículas (inferior a 2μ), como la fracción activa, desde el punto de vista de las propiedades y según su origen, como minerales esencialmente de neo-formación, esto es, mineral secundario.

El concepto de tamaño es el más extendido. Bajo $<2\mu$, se encontrarían partículas con propiedades coloidales. Sin embargo, este material contiene aún mucho material primario. Por eso, Albareda (1940) y Robinson & Holmes (1924) restringieron el tamaño de la arcilla a $<1\mu$ y $<0,3\mu$ respectivamente. Por otra parte, Jackson y colaboradores (1948) consideran, sin embargo, que el concepto de "tamaño de arcilla" debe extenderse hacia las fracciones más gruesas, incluyendo cierta extensión de la fracción limo fino (entre 2 y 5μ) ya que en estas fracciones también se encuentra cierta proporción de minerales secundarios. Estos tres argumentos, actividad coloidales, tamaño y origen secundario, caracterizan las arcillas, pero los límites exactos no son ni definidos ni claros.

Indudablemente, todo esto es consecuencia de las dificultades materiales para caracterizar los minerales de arcilla, sobre todo que, en el caso de las arcillas de suelo, están ordinariamente mezcladas en mayor o menor extensión con materiales accesorios como hidróxidos cristalinos o amorfos, coloides, agua, sustancias orgánicas, etc.

El número de especies aumenta paulatinamente, ya que el refinamiento de los métodos de estudio permite identificar minerales nuevos. Fructífera ha sido en este sentido, la investigación en suelos de cenizas volcánicas, en los cuales se han identificado especies como la Imogolita (Aomine y colaboradores, 1962, (a) 1962 (b)) y probablemente la hissingerita (Sudo, 1954).

Se ha determinado la existencia de especies como zeolitas, que anteriormente se desconocían por completo en los suelos.

Clasificación de los minerales de arcilla.

Se conocen numerosos sistemas de clasificación de las arcillas las que, incluyendo las más modernas, sobrepasan los 20 o más. Las diferencias entre unas y otras se basan en razones cristalográficas o técnicas, que han obligado a exaltar determinadas propiedades disminuyendo, por el contrario, la importancia de otras. Existe un Comité de Nomenclatura de la C.I.P.E.A., Sociedad para el Estudio de las Arcillas, de la Sociedad Mineralógica Internacional, en Londres, que se encarga de sistematizar una clasificación racional de las arcillas, revisar las especies nuevas o eliminar aquellos nombres o especies obsoletas.

De los diversos sistemas de clasificación hemos seleccionado el de Grim (1953), de Mackenzie (1959) y el de la C.I.P.E.A. (1966) y Scheffer & Schachtschabel. Otros sistemas, aunque realmente buenos, como el de Cail- lere y Henin (1964), exceden los propósitos de este curso.

Mackenzie divide los minerales en dos grupos (ver Tabla 13): minerales de red y minerales de cadena. Luego subdivide estos grupos en difórmicos o minerales 1:1, trifórmicos (2:1) y tetrafórmicos (2:2), de acuerdo al número de capas tetraédricas y octaédricas comprometidas. En el paréntesis, el número a la izquierda indica la capa tetraédrica de silicio y el de la derecha el número de capas octaédricas de aluminio o magnesio. Una nueva división se basa en el átomo de la capa octaédrica (Al, Mg) ordenándolos en dioctaédricos y trioctaédricos. También distingue grupos de minerales interestratificados.

Esta clasificación excluye los minerales amorfos, aunque reconoce que debieran estar presentes en cualquier sistema de clasificación.

Los minerales del grupo de las caolinitas pasan a llamarse kanditas (que es un nombre derivado de kaolin, dickite, nacrite) y los antiguos montmorillonoides, de la nomenclatura de MacEwan, se llaman smectitas. En las kanditas, llama caolinita T al mineral con menos desorden en la superposición de las capas estructurales; caolinita PM al mineral más desordenado en la superposición de las capas. Caolinita, como tal, debe usarse cuando hay incertidumbre si la caolinita pertenece o no a uno de los grupos anteriores.

Clase general	Composición de las capas	Población de capa octaédrica	Nombre del grupo	Minerales	Fórmula
		Dioctaédricas	Kanditas	Nacrita Dickita Caolinita-T Caolinita-pM Metalloalloysita Halloysita Anauxita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ $Al_2Si_3O_7(OH)_4 (?)$
	Difórmicos(1:1)	Trioctaédricas	Septecoloritas*	Antigorita Crisotilo Amesita Cronstedita Berthierina	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ (Mg, Fe) $Al_4Si_2O_{10}(OH)_8$ $Fe_4 Fe_4 Si_2 O_{10}(OH)_8$ (Fe, Fe, Mg, Al ₆) $(Si_3Al)_6O_{10}(OH)_8$
	Tetrafórmicos (o 2:2)	Dioctaédricas trioctaédricas o mixtas	Cloritas	Arcillas cloritas	Variable (Mg 4, 65, Fe ³⁺ _{0,40} Al _{0,90}) $(Si_3, 20Al_0, 80)_4O_{10}(OH)_8$
Reticulo de tipo capas		Dioctaédricas	Micas	Illita Glauconita	$(K, H_3O)Al_2 (Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ $(K, H_3O) (Al, Fe)_2 (Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Dioctaédricas	Smectitas	Montmorillonita Beidellita Nontronita Volkonskoita	$0, 33M+(Al, 67Mg, 33)Si_4O_{10}(OH)_2$ $0, 33M+Al_2(Si_3, 67Al_0, 33)O_{10}(OH)_2$ $0, 33M+Fe_2(Si_3, 67Al_0, 33)O_{10}(OH)_2$ $0, 33M+(Fe, Cr, Al)_2 (Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Trifórmicos (o 2:1)		Vermiculita	Vermiculita dioctaédrica	$0, 67M+(Al, Fe, etc)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Trioctaédricas	Micas	Ledikita	$(K, H_3O)Mg_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Trioctaédricas	Smectitas	Saponita Sauconita Hectorita	$0, 33M+Mg_3(Si_3, 67Al_0, 33)O_{10}(OH)_2$ $0, 33M+(Mg, Zn)_3(Si_3, 67O_0, 33)O_{10}(OH)_2$ $0, 33M+(Mg, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
			Vermiculita	Vermiculita	$0, 67M+(Mg, Fe, etc.)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Di, tri, tetrafor-Minerales interestratificados o mezclados cados		Rectorita, etc.	Variable, dependiendo de la composición
Tipo de retículo de cadena	(trifórmico)	(trioctaédrico)	Hormitas?	Sepiolita Palygorskita	$H_6Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_{10} \cdot 6H_2O$ $H_4Mg_5Si_8O_{20}(OH)_6 \cdot 6H_2O$

Se da la fórmula teórica más simple posible. Los datos químicos para cualquier especie pueden variar.
* No es clara su posición como análogo octaédricos del Kaolin.

Tabla 14. Clasificación de los minerales de arcillas (Grim, 1953)

I. Amorfos

Grupo del alofán

II. Cristalinos

A. Tipo de dos capas (estructura de láminas compuesta de unidades, una capa de tetraedros de sílice y una capa de octaedros de alúmina)

1. Equidimensional

Grupo de la caolinita

caolinita, dickita, nacrita, etc.

2. Elongado

Grupo de la halloysita

B. Tipo de tres capas (estructura de láminas compuesta de dos capas de tetraedros de sílice y una capa central dioctaédrica o trioctaédrica)

1. Retículo expansible

a. Equidimensional

Grupo de la Montmorillonita

montmorillonita, sauconita, etc.

Vermiculita

b. Elongado

Grupo de la Montmorillonita

nontronita, saponita, hectorita

2. Retículo no expansible

Grupo de la illita

C. Tipo de capas mezcladas regular (apilamiento ordenado de capas de diferentes tipos)

Grupo de la clorita

D. Tipo de estructura de cadena (cadena de tetraedros de sílice semejante a la hornblenda unidos entre ellos por grupos octaédricos de oxígeno y oxhidrilo conteniendo átomos de Al y Mg)

attapulgita

sepiolita

palygorskita

Se trata de una clasificación tentativa y, como el mismo Grim lo reconoce, es necesaria una revisión posterior. Es una clasificación sencilla y muy útil con propósitos didácticos. Algunos minerales intermediarios, v.gr. imogolita, "fire-clay", no están situados en ella. (La palygorskita está obsoleta. No se incluyen interestratificados irregulares).

Esencialmente divide los minerales en dos grupos: amorfos y cristalinos. Dentro de los amorfos incluye el grupo del alofán. En los cristalinos distingue: a) tipo de dos capas; b) tipo de tres capas (o sea, 2:1) y dentro de este trupo, minerales de redes expansibles o no expansibles; c) minerales de capas mezcladas (interestratificados) y, d) minerales con estructura de cadena, incluyendo el grupo de la sepiolita attapulgita.

Tabla 15. Esquema de clasificación de los filosilicatos (referida a minerales de arcilla) (acordada por el Comité de Nomenclatura de la C.I.P.E.A, de la Sociedad Internacional Mineralógica, 1966).

Tipo	Grupo (X = carga de la hoja unitaria)	Subgrupo	Especies
2:1	Pirofilita-talco (X ≈ 0)	Pirofilitas talcos	Pirofilita Talco
	Esmectitas o Montmorillonita- saponita (X ≈ 0,5-1,0)	Esmectitas diocta- édricas o montmo- rillonitas Esmectitas triocta- édricas o Saponitas	Montmorillonita, bai- dellita, nontronita Saponita, hectorita, sauconita
	Vermiculita (X ≈ 1,0-1,5)	Vermiculita diocta. Vermiculita triocta.	Vermiculita diocta. Vermiculita triocta.
	Mica* (X ≈ 2)	Micas dioctaédricas Micas trioctaédricas	Muscovita, paragonita Biotita, flogopita
	Micas brittle (X ≈ 4)	Mica Brittle Diocta. Micas Brittle trioc.	Margarita Sibertita, xantofilita, brandisita
2:1:1	Clorita (X-variable)	Clorita Dioctaédrica	
		Clorita Trioctaédr.	Pennita, clinocloro, proclorita
1:1	Caolinita-serpen- tina (X ≈ 0)	Caolinitas	Caolinita, haloisita, etc.
		Serpentinas	Crisotilo, lizardita, antigorita

*La posición de la illita (o hidromica), sericita, etc., debe presentarse abierta ya que no está claro si, o a qué nivel, ellas deben incluirse en esta tabla: muchos materiales así designados podrían ser interestratificados.

Tabla 15a. Clasificación de los minerales arcillosos comunes según Scheffer & Schachtschabel (1965)

Minerales	Cationes interlaminares octaédrico adsorbidos	Catión central tetraédrico	Catión central (*)
Minerales de dos capas, 1:1			
Caolinita	Al ₂	Si ₂	O ₅ (OH) ₄
Haloisita	Al ₂	Si ₂	O ₅ (OH) ₄ ·2HOH
Minerales de tres capas, 2:1			
Illita (diocta)	K _{0,58} X _{0,17}	(Al _{1,55} Fe ³⁺ _{0,20} Mg _{0,25}) (Si _{3,50} Al _{0,50})	O ₁₀ (OH) ₂ ·yHOH
Vermiculita (triocta.)	X _{0,66}	(Mg _{2,61} Fe ³⁺ _{0,10} Al _{0,29}) (Si _{2,95} Al _{1,05})	O ₁₀ (OH) ₂ ·yHOH
Montmorillonita(diocta.)	X _{0,33}	(Al _{1,50} Mg _{0,63}) (Si _{3,91} Al _{0,09})	O ₁₀ (OH) ₂ ·yHOH
Minerales de cuatro capas, 2:2			
Clorita		(Mg _{4,65} Fe ³⁺ _{0,40} Al _{0,90}) (Si _{3,20} Al _{0,80})	O ₁₀ (OH) ₈
Minerales amorfos			
Alofán	Al ₂	Si ₂	O ₅ (OH) ₄ ·yHOH
Minerales interestratificados o intergradientes.			

Scheffer, F & Schachtschabel, P. 1965. Lehrbuch der Bodenkunde. 6 Ed. F. Enke Verlag.

(*) Diocta. = dioctaédrico; triocta. = trioctaédrico

X = Ca, Mg, K, Na, H₃O; y = moléculas de agua

Principios acerca de la estructura de los minerales de arcilla

Los principales elementos que forman los minerales de arcilla son distribuciones bi-dimensionales de tetraedros de silicio-oxígeno y distribuciones bidimensionales de octaedros de aluminio o magnesio-oxígeno-oxhidrilo. En la mayoría de los minerales de arcilla, tales capas de tetraedros y octaedros se superponen en diferentes formas.

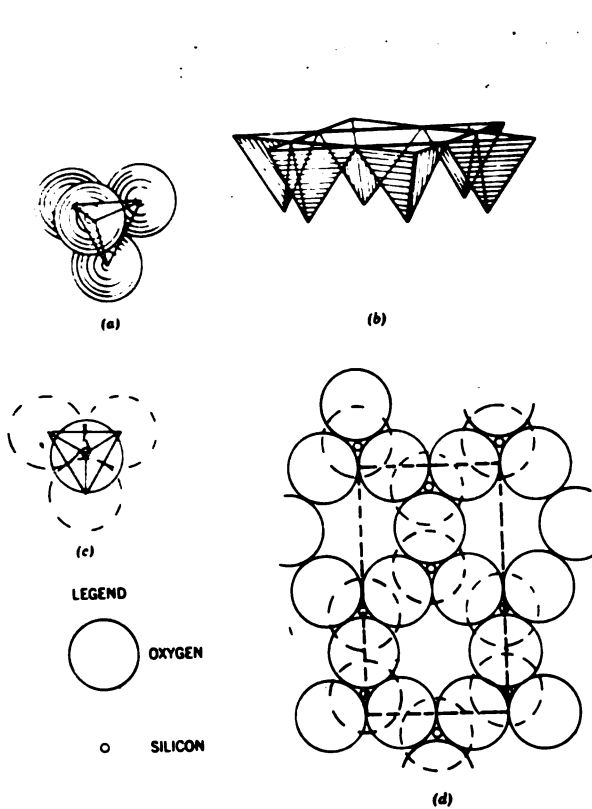


Fig. 79. Estructura de la hoja tetraédrica. (a) disposición tetraédrica del Si y O. (b) Diagrama en perspectiva de un anillo de tetraedros. (c) Proyección de un tetraedro al plano de una hoja. (d) Vista desde arriba de la hoja tetraédrica (líneas de puntos indican la celda unitaria). Grandes círculos representan oxígeno, pequeños, silicio. (Según van Holphen, 1963).

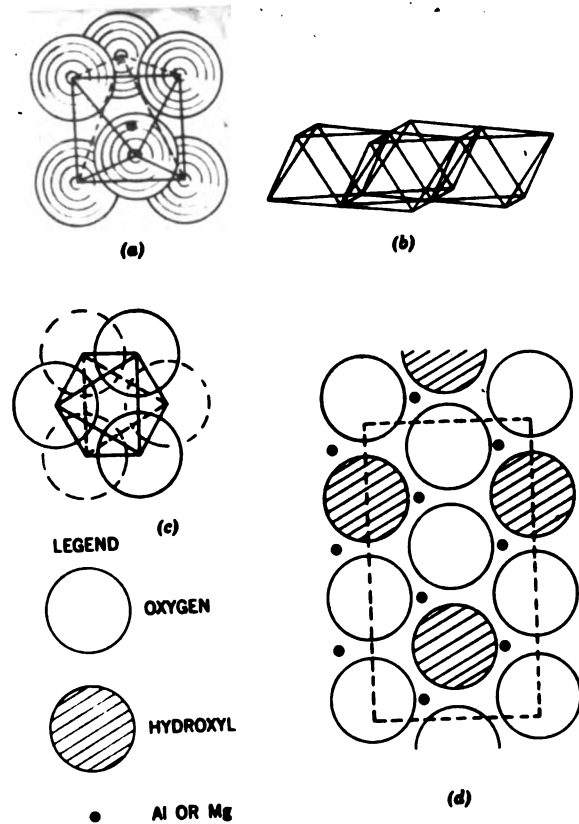


Fig. 80. Estructura de la hoja octaédrica. (a) Distribución octaédrica del Al o Mg con O u OH. (b) Diagrama en perspectiva de la octaedros unidos, (c) Proyección de un octaedro sobre un plano de la hoja. (d) Vista desde arriba de la hoja octaédrica (línea de puntos: celda unitaria). Grandes círculos representan oxígeno, pequeños círculos negros Al o Mg; círculos achurados hidroxilos. (Según van Holphen, 1963).

Recordaremos una vez más que en las hojas de silicio-oxígeno, los átomos de Si están coordinados con cuatro átomos de oxígeno situados en las esquinas de un tetraedro regular. En esta capa, tres de los cuatro oxígenos están compartidos por tetraedros vecinos; el cuarto oxígeno apunta hacia abajo en el esquema (b) de la Fig. 79. En estas figuras se puede ver la simetría

hexagonal de la capa, teniendo cada hexágono seis oxígenos. Puede verse esta disposición también en las Figuras 81 y 82. Una celda unitaria correspondiente a la capa de tetraedros de silicio puede verse, con líneas de punto, en la Figura 79 (b).

Si hay sustitución isomórfica en el tetraedro, por ejemplo, de Si por Al o si el ión Al se sustituye en el octaedro por otro ión (Mg, Fe^{2+}), el espacio interno se modifica.

La disposición de los tetraedros de silicio forman una red hexagonal de composición $[(Si_2O_3)^{2+}]_n$ cuando no se considera el oxígeno apical; considerándolo, la composición es $[(Si_2O_5)^{2-}]_n$.

Los oxígenos que satisfacen la cuarta valencia del silicio forman una segunda capa de composición $[(O_2)^{4-}]_n$ algo menos compacta que la primera. Esta segunda unidad raramente aparece sola y normalmente se presenta incluida en una capa común de oxígenos-hidroxilos en empaquetamiento casi compacto, formada por los oxígenos apicales de los tetraedros de Si, así como por los grupos OH pertenecientes al octaedro de Al u otro átomo similar.

La unidad $[(Si_2O_3)^{2+}]_n$ puede tomar dos formas. En una, la más frecuente, los átomos de Si se sitúan todos al mismo lado de la capa de oxígenos, es decir, sobre o bajo la capa de oxígeno (Kanditas, esmectitas, clorita). En la otra forma, los átomos de Si se presentan alternadamente, a uno y otro lado de la capa de oxígenos, como puede verse en la Fig. 83. Fajas alternadas a uno y otro lado de los oxígenos se encuentran en la serie attapulgita-sepiolita. Estructuralmente, esta última disposición las emparenta con la hornblenda. Una disposición de tal naturaleza obliga a las capas octaédricas, sea brucita o gibbsita, a situarse de la misma manera, en líneas de correspondencia. Esta es la razón también de la estructura de cadena y porosa de la sepiolita.

La segunda unidad de estructura de los minerales filíticos es la capa octaédrica, formada por dos planos de hidroxilo y oxígeno que encierran átomos de Al o Mg (y también Fe^{2+}) en coordinación 6. Esta unidad, como ya se sabe, constituye la estructura de la gibbsita, $Al_2(OH)_6$ y de la brucita, $Mg_3(OH)_6$.

El compartimiento de átomos de oxígeno por los octaedros vecinos produce una capa como se muestra en la Fig. 80 (d). Los átomos de oxígeno y los grupos hidroxilo se encuentran en dos planos paralelos con el átomo de Al o Mg entre esos planos. La proyección de esta capa muestra que los átomos O y OH forman un empaquetamiento hexagonal cerrado. En la Fig. 80 (d) puede verse la disposición de los átomos en una capa de composición $Al_2(OH)_6$.

Cómo se produce la unión de las capas tetraédricas de silicio y la octaédrica de Al o Mg? Cuando la capa de sílice es continua, satisface realmente la capa de brucita o gibbsita, ya que la cuarta valencia del Si puede ser satisfecha por un átomo de oxígeno perteneciente a un grupo octaédrico que rodea al Al o Mg. Por este mecanismo las capas se unen muy firmemente entre sí. Esta fusión puede ocurrir una vez en el caso de las kanditas; o dos veces, como en el caso de los minerales 2:1 y 2:1:1 esto es, esmectitas, micas y cloritas.

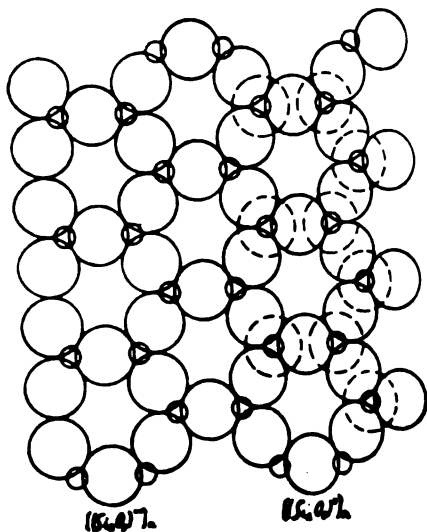


Fig. 81. Capa de átomos de Si-O de tipo hexagonal, con todos los Si al mismo lado de la capa, típica de los minerales de arcilla. La capa se representa por $(Si_2O_3)^{2+}$ o por (Si_2O_5) cuando se considera o no se considera el oxígeno apical del tetraedro (Según García Vicente, 1955).

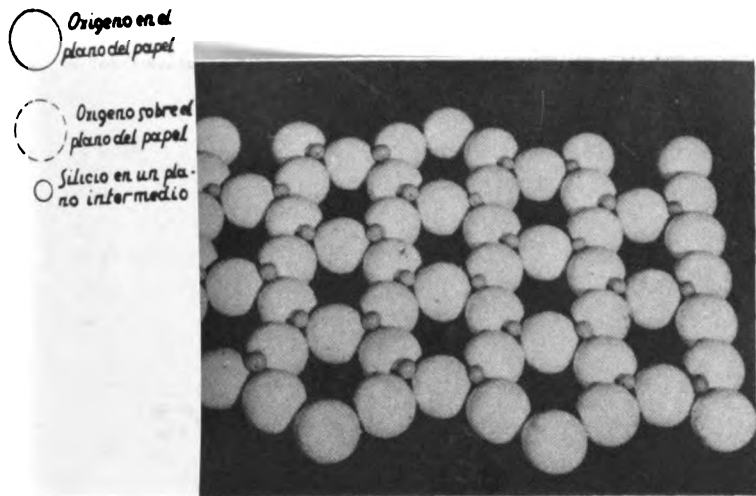


Fig. 82. Estructura de la capa de composición $(Si_2O_3)^{2+}$. Al satisfacer la cuarta valencia del silicio con oxígeno, la fórmula es $(Si_2O_5)^{2-}$ (Según Marshall, 1964).

En la Figura 84, A, se presenta, en proyección, la capa de tetraedros de silicio, los cuales comparten tres de los cuatro oxígenos, siendo los oxígenos basales los compartidos. Los vértices se encuentran encima del plano que delimitan. En la Fig. 84, B, se observa la disposición de los átomos de oxígeno en una estructura de brucita o gibbsita, omitiéndose la representación de los átomos hidrógeno del OH. La separación de los átomos de oxígeno en la Fig. 84, A, (señalados por II) no difiere mayormente de la de los oxígenos de 84, B (señalados igualmente por II). Ahora, si se hace girar A sobre B y se coloca una capa sobre otra, se puede formar una capa compuesta que tenga estos átomos de oxígeno II en común, tal como puede verse en la Fig. 84, C. A la derecha se muestra un diagrama muy útil para recordar la composición y secuencia de capas simples.

Los grupos OH que ocupan vértices no compartidos se disponen en el centro de los anillos hexagonales de A. Por este proceso se produce el tipo de red 1:1. Al repetir el proceso en el otro lado de la capa octaédrica, o sea en el otro lado de B, se obtendrá una capa más compleja, como la que se representa en la Fig. 84 D, que es el tipo de red 2:1 (ver también Fig. 88). La composición de estas capas será, entonces:

especie 1:1 Capa C: $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$ (crisotilo) ó $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ (caolin)

especie 2:1 Capa D: $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ (talco) ó $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ (pirofilita)



Fig. 83. Capa de $(Si_2O_3)^{2+}$ con los átomos de Si en fajas alternadas a ambos lados de la capa de oxígenos basales. En la attapulgita estas bandas son de 4 hileras; en la sepiolita, de seis. (Según Marshall, 1964).

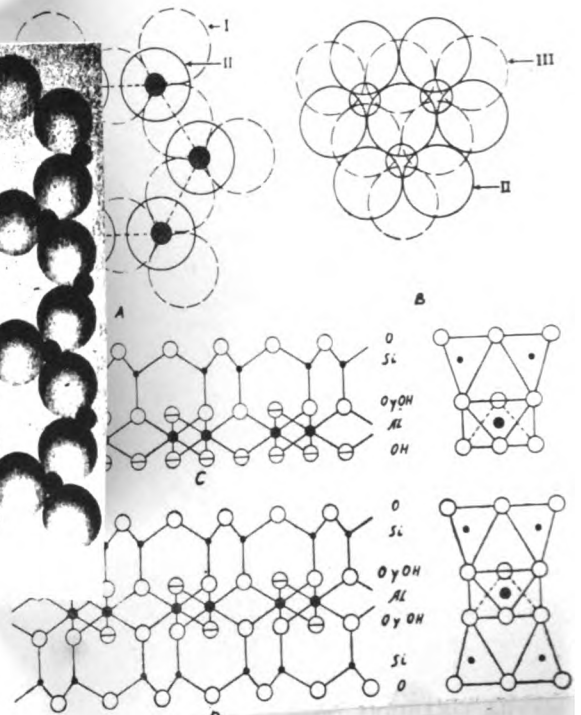


Fig. 84. Formación de capas compuestas de Si-Al-O o Si-Mg-O. (Según García Vicente, 1951).

De acuerdo a que la Fig. 84 represente a la estructura de la brucita o gibbsita. En la Fig. 85 se muestra una capa compacta de hidroxilos, como en la caolinita. En las Figs. 86 y 87 se muestran capas de oxígeno-hidroxilos que se presenta adyacentes en minerales 2:1.

Estas estructuras se presentan en la naturaleza: $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ corresponde a la estructura del talco, $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ es la de la pirofilita. La estructura del crisotilo está representada por la fórmula $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$ y la general para los minerales kandtícos está dada por $Al_2(OH)_4Si_2O_5$. Si se hace el balance de cargas, se verá que todas estas estructuras son eléctricamente neutras. De este modo, las hojas adyacentes (hoja de caolinita, hoja de talco, etc.) se unen entre sí esencialmente por fuerzas de Van der Waals. La unión entre las hojas es débil y esto explica mucha de las propiedades físicas de estos minerales.

En estas capas complejas (casi no se produce en minerales simples 1:1), algunos átomos de Si pueden ser reemplazados por iones Al^{3+} (reemplazamiento iónico en la red o isomórfico) y, en este caso, por cada átomo de silicio reemplazado queda una carga negativa sin compensar, debiendo incorporarse a la red los cationes necesarios para establecer el equilibrio eléctrico. En micas verdaderas, flogopita, $KMg_3(OH)_2Si_3AlO_{10}$, y la muscovita, $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$, tienen estructuras de este tipo. En ambas, la cuarta parte de los átomos de silicio ha sido sustituida por átomos de aluminio. El desequilibrio de carga es compensado por átomos de potasio que, al neutralizar las cargas, unen las hojas entre sí (vea, por ejemplo, Fig. 89).

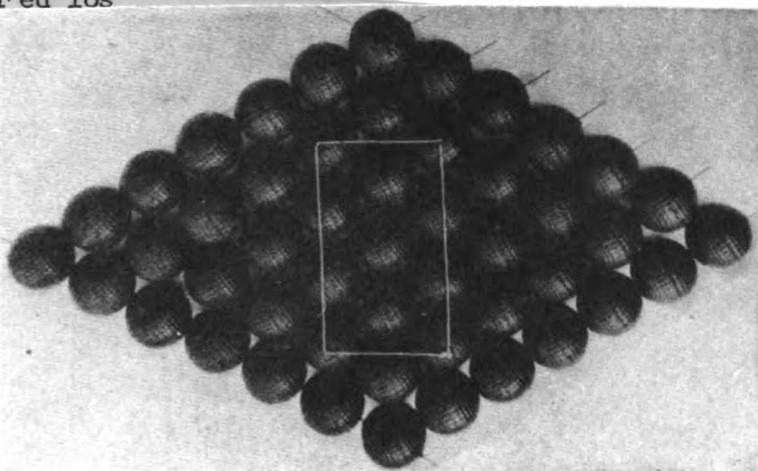


Fig. 85. Capa compacta de hidroxilos, como en la caolinita (Según Russell, 1950).

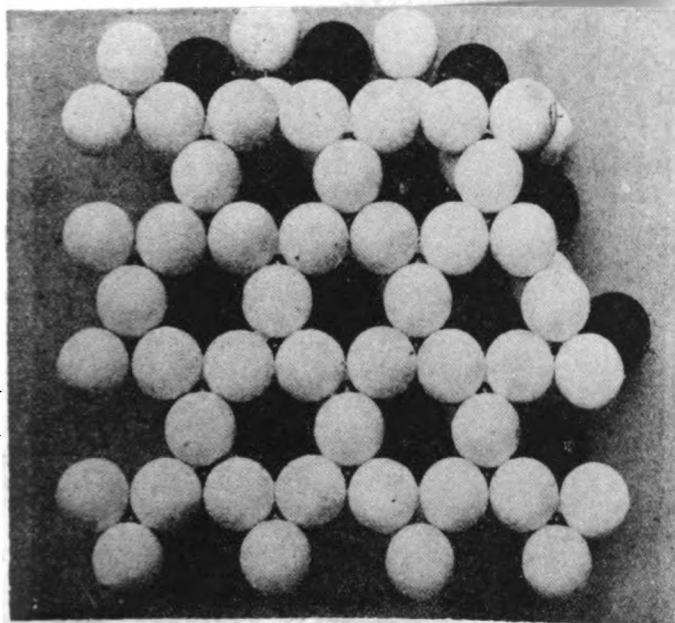


Fig. 86. Capas de oxígenos e hidroxilos que se presentan adyacentes en las estructuras. Las esferas negras representan hidroxilos. (Vistas según eje c.)

Se vio cómo se unen entre sí las capas de tetraedros y octaedros. Es interesante ver ahora cómo se unen entre sí las hojas, esto es, las unidades de catión 1:1 y 2:1. Considérense para las hojas de extensión infinita en las direcciones de los ejes a y b limitadas únicamente en la dirección del eje c.

Las propiedades de las arcillas son determinadas por la forma como se unen estas unidades y, en aspectos de estabilidad química y propiedades físicas, son muy importantes. Robredo (1960) señala dos caminos o formas de unión de las unidades:

Unidades de silicatos planas y neutras, por ejemplo pirofilita, podrían unirse en orientación paralela de modo que las capas sucesivas se adhieran por fuerzas de Van der Waals. Frecuentemente se cree que las fuerzas de Van der Waals

tienen un radio de acción extremadamente corto, pero, tomando en cuenta que para moléculas aisladas la fuerza disminuye inversamente con la séptima potencia de la distancia, para hojas continuas la función inversa es de la segunda potencia solamente. De ahí que cristales como talco y pirofilita puedan tener grandes espesores y exhiban un buen clivaje paralelo a las hojas.

(2) En los minerales kandíticos hidróxidos (brucita, gibbsita) hay un enfrentamiento entre grupos de O o OH y OH cuyo H tiende a formar uniones de hidrógeno con las capas adyacentes de átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo. La unión hidrógeno es algo más fuerte que la que se forma por las fuerzas de Van der Waals entre las capas de oxígeno en contacto. Sin embargo, capas unidas por este mecanismo son también fácilmente separables por clivaje.

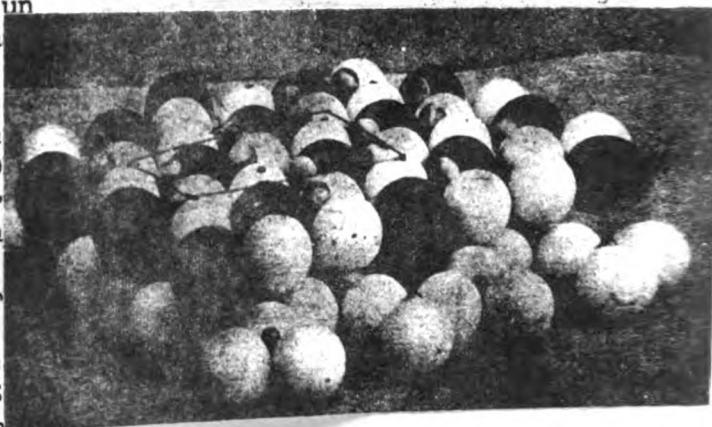


Fig. 87. Las capas de oxígenos e hidroxilos que se presentan adyacentes en las estructuras. Las esferas negras corresponden a OH . Vista en perspectiva.

(3) Unidades de silicatos neutros podrían intercalar capas de moléculas altamente polares que tienden a mantenerlos unidos. Se considera que las moléculas de agua en la haloisita y la talco toman una configuración tal que posibilita a formar uniones de hidrógeno con los átomos de oxígeno de las capas de sílice.

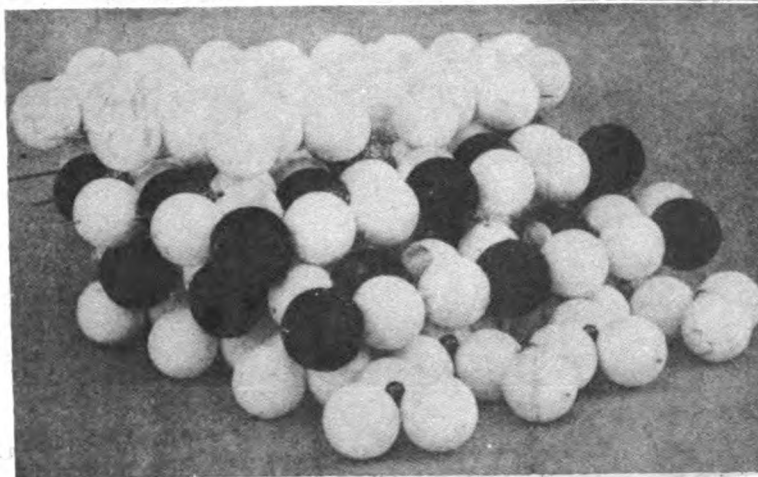


Fig. 88. Tipo de red 2:1. Obsérvese la interpenetración de grupos OH y oxígenos pertenecientes a los ápices de los tetraedros de silicio.

Cuando se sustituyen átomos de divalencia isomórficamente en la estructura de un silicato, las cargas estáticas que surgen deben ser compensadas en todo el cristal. De acuerdo a las reglas de Pauling, estas cargas deben compensarse dentro de la estructura a la más corta posible. Como se observa en la muscovita, la carga negativa proveniente de la sustitución de Si por Al en la capa de sílice está balanceada por átomos de potasio. Geométricamente los átomos de potasio se encuentran acomodados entre anillos sucesivos de 6 átomos de oxígeno en unidades

adyacentes (o sea, 12 oxígenos) esto es, a la distancia más corta, y podría considerarse como un "cemento electrostático" de carga positiva que mantiene unidas las hojas cargadas negativamente. La fuerza de tal unión dependerá de la fuerza y número de las uniones individuales por unidad de área.

Un ejemplo más complejo de este balance de cargas se encuentra en las cloritas. Las cargas negativas de las capas de sílice se encuentran balanceadas por las cargas positivas de una capa de brucita $Mg(OH)_2$ situada entre las hojas (interfoliación). En realidad, la carga positiva proviene de la sustitución parcial del Mg divalente por Al trivalente en la capa de $Mg_3(OH)_6$.

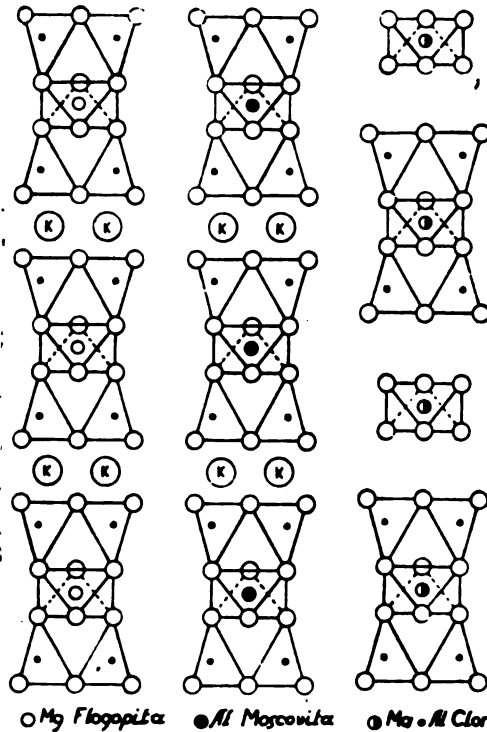


Fig. 89. Representación diagramática de algunas estructuras. (Según García Vicente, 1951).

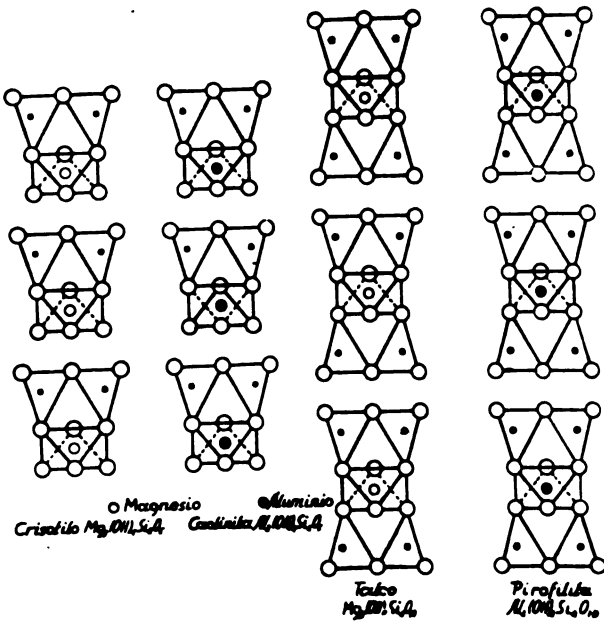


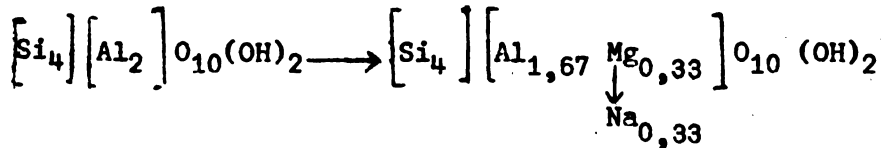
Fig. 90. Representación diagramática de algunas estructuras. (Según García Vicente, 1951).

5) En los casos en que la densidad de carga electrostática es sólo moderada, las hojas de los filosilicatos admiten moléculas polares, de manera que en este caso los factores (2) y (3) operan simultáneamente. Es el caso de los minerales esmectíticos, donde existen separaciones de gran distancia y de las ermiculitas, donde el agua situada entre las capas no tiene más de dos capas moleculares de grosor. La fuerza entre capas sucesivas es entonces una unión muy sensible de la distribución y la carga, de la geometría del catión cementante" en relación a la superficie del silicato y de la estructura de la molécula polar. Esta unión es siempre débil en relación a la de las micas verdaderas.

Algunos aspectos estructurales van a ser descritos seguidamente para algunos grupos de filosilicatos primarios, profundamente relacionados a las arcillas de suelos.

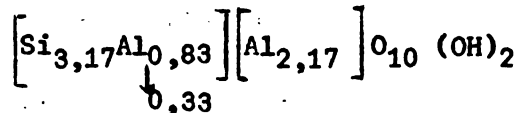
Veamos qué cambios pueden efectuarse partiendo de los minerales fundamentales, pirofilita, $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, y talco, $\text{Si}_8\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, por sustitución isomórfica.

La pirofilita es neutra. Si suponemos que parte del Al octaédrico es sustituido por Mg, al ser este divalente habrá un defecto de carga positiva. La magnitud de esta sustitución isomórfica es de 0,33 átomos por molécula, y así de la fórmula de la pirofilita se llega a la de la montmorillonita:



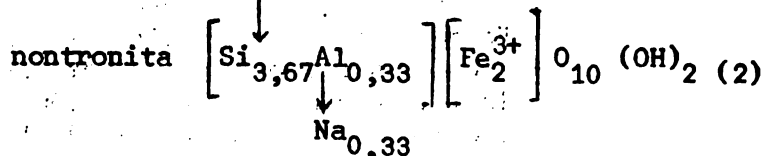
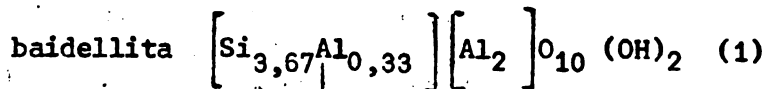
Hemos tomado la fórmula reducida de la pirofilita. La compensación de la carga se hace por retención de cationes que en la fórmula se han representado por Na. Para indicar cuál es el origen de la carga negativa estos cationes Na se asocian al Mg.

El origen de la carga negativa puede no radicar totalmente en la capa octaédrica, puede no deberse en absoluto y puede, en algunas ocasiones haber un exceso de carga positiva en la capa octaédrica si algunos aluminos suplementarios se han dispuesto excediendo los 2/3 permitidos por las reglas de Pauling. Este último caso estaría representado por una especie de la siguiente fórmula:



En esta fórmula, parte de los espacios octaédricos se han llenado en exceso, pero la carga negativa proviene de la misma sustitución isomórfica tetraédrica y está compensada, en parte, por este mayor número de cationes octaédricos.

Si parte del silicio en la capatetraédrica se reemplaza por aluminio, habrá un defecto de carga positiva en la estructura. Podemos suponer las siguientes fórmulas:



- (1) en la fórmula (1) toda la carga negativa se debe a sustitución de Si por Al en la capa octaédrica.
- (2) en la fórmula (2) hay sustitución total del aluminio octaédrico por Fe^{3+} . La especie en (1) corresponde a la baidellita, aquella en (2)

corresponde a la nontronita. Entre ambas especies se desarrolla una serie isomórfica, con varios términos intermediarios. En estas fórmulas el ajuste es a cero, mediante el ión Na^+ que, en este caso, es sólo un ión convencional.

Minerales caolíníticos (kandíticos)

El grupo de los minerales caolíníticos está constituido esencialmente por cuatro especies: dickita, nacrita, caolinita, que es el mineral más representativo, y haloisita. De ellos, sólo la caolinita y haloisita tienen importancia en suelos. Dentro de éstos, se han descrito sub-especies (kaolinita T, caolinita PM de Mackenzie-1959). Desde hace algunos años se mantiene abierta discusión acerca de la haloisita, de la cual se han reconocido dos formas con grado de hidratación, y posiblemente cristalinidad, variable. Originalmente Mehmel (1935) llamó metahaloisita al mineral de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y Alexander et al (1943) llamó haloisita al mineral de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La diferencia entre la haloisita y los demás miembros del grupo kandítico eran esencialmente dos moléculas de agua. La forma hidratada ha sido llamada también endellita, pero este nombre está obsoleto. Un miembro muy desordenado es el llamado "fire clay" y se considera como caolinita.

Los minerales del grupo kandítico son esencialmente dioctaédricos. Existen otros minerales, con semejanza estructural a los caolines, pero que incluyen magnesio y hierro en posición octaédrica: son la antigorita, crisotilo, cronstedita, amesita y bethierina. Tales minerales no han sido identificados en los suelos pero podrían presentarse bajo ciertas circunstancias. Las fórmulas pueden verse en la obra de Mackenzie.

Caolinita estructura.

La estructura de la caolinita puede concebirse como la superposición de una capa de $[\text{SiO}_3]^{2-}$ sobre una capa octaédrica de composición $\text{OH}_2\text{Al}_2(\text{OH})_3$, en la cual los átomos de oxígeno octaédrico satisfacen la cuarta valencia del silicio. La forma más simple puede decirse que la estructura caolínítica está formada por unión de una capa tetraédrica de silicio con una octaédrica de aluminio.

Las hojas sucesivas no se unen por fuerzas de Van der Waals, sino por otras más específicas y fuertes. Se

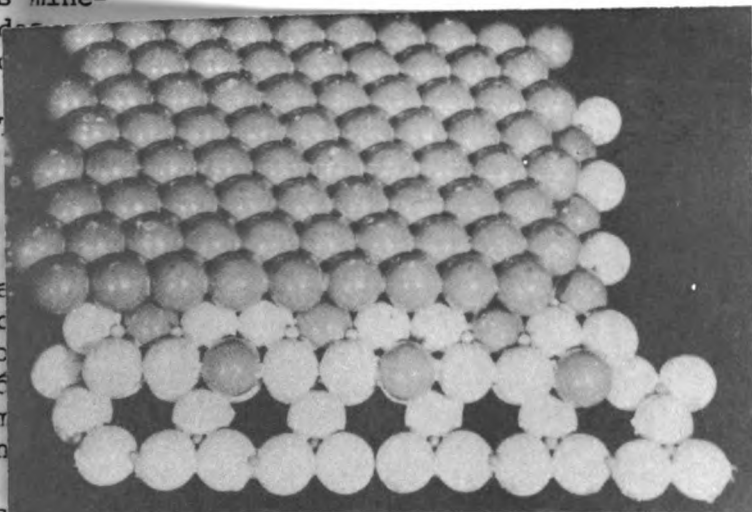


Fig. 91. Modelo estructural de la caolinita. Las tres capas se han desplazado para mostrar los átomos de Si (capa del fondo) y los átomos de Al (capa media) en asociación con oxígeno (blanco) y grupos OH (grises). (Según Marshall, 1964).

creo que los átomos de hidrógeno de la capa de $(OH)_3$ hidroxílica forman uniones de valencia parcial (uniones de hidrógeno) con los átomos de oxígeno de la capa SiO_3 subyacente. El apilamiento de capas sucesivas en la caolinita puede verse en las Figs. 92 y 96.

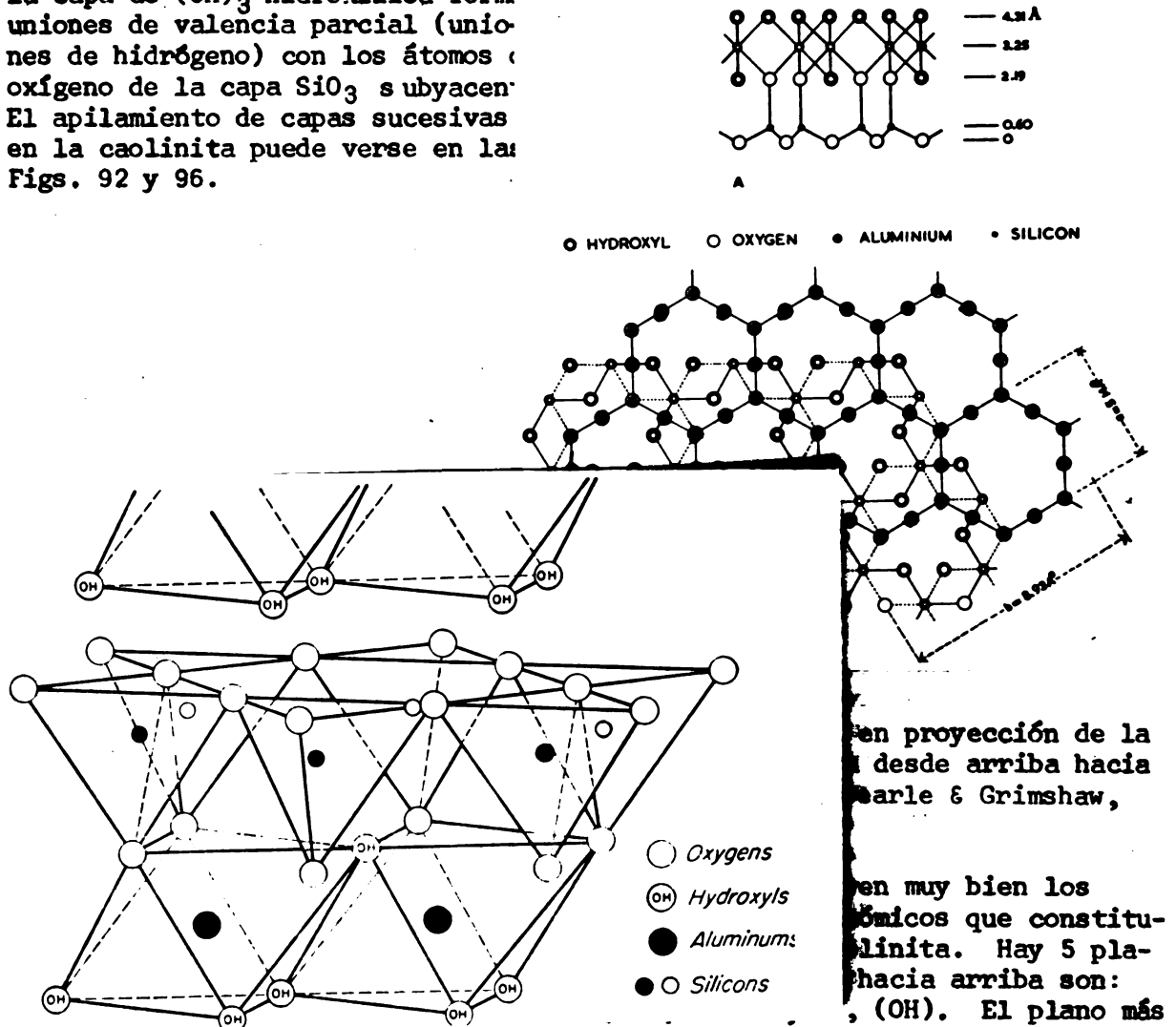


Fig. 93. Estructura de la caolinita. en perspectiva (Según Grim, 1953).

compacto. La fórmula para la red es $(OH)_8Al_4Si_4O_{10}$ con equilibrio entre las cargas positivas y negativas.

El grosor de la hoja es de 4,31A y la altura de cada plano está dada en el diagrama. La posición de los átomos de Al puede verse mejor en la Fig. 92.

Inmediatamente sobre cada anillo hexagonal de átomos de Si, (o de oxígenos basales) se encuentran 2 átomos de Al.

Hay tres posiciones posibles en cada anillo que podrían llenarse con cationes coordinados octaédricamente. Sin embargo, si los anillos fuesen llenados por cationes trivalentes, la estructura no sería eléctricamente neutra. Sólo 2/3 de las posiciones octaédricas disponibles están ocupadas en la hoja de caolinita, de modo que la estructura es dioctaédrica.

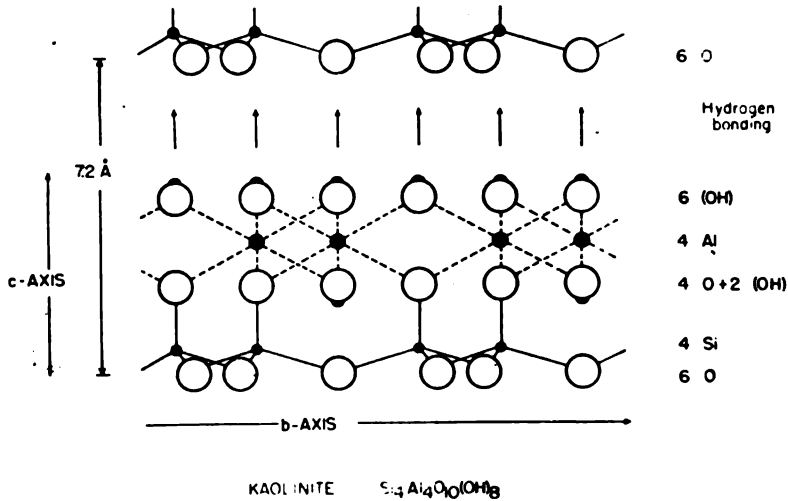


Fig. 94. Hoja de caolinita (Según Searle & Grimshaw, 1959).

Las variaciones en el apilamiento de las hojas unitarias explican las diferencias en las reflexiones de rayos X para los diferentes miembros del grupo (por ejemplo en la Fig. 97). Así, en la caolinita, dickita y nacrita, el apilamiento es diferente pero regular. En la haloisita ($2H_2O$), las hojas unitarias son aún las mismas, pero existe un desplazamiento respecto a los ejes a y b y la distancia c variaría también según se tratase de haloisita o metahaloisita. En el mineral "fire clay", que es caolinita muy desordenada, hay variaciones solamente en la dirección b.

Desde hace algunos años se sospecha que pueden existir variaciones o transiciones entre la caolinita y los "fire clay" (ver, por ejemplo, Brindley & Sausa Santos, 1966). Estudios en arcillas pleistocénicas de probable edad Holstein (o Yarmouth) han encontrado términos que podrían considerarse como

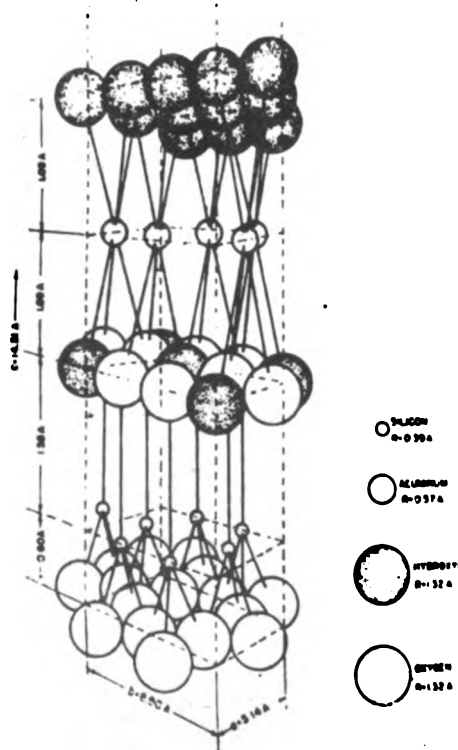
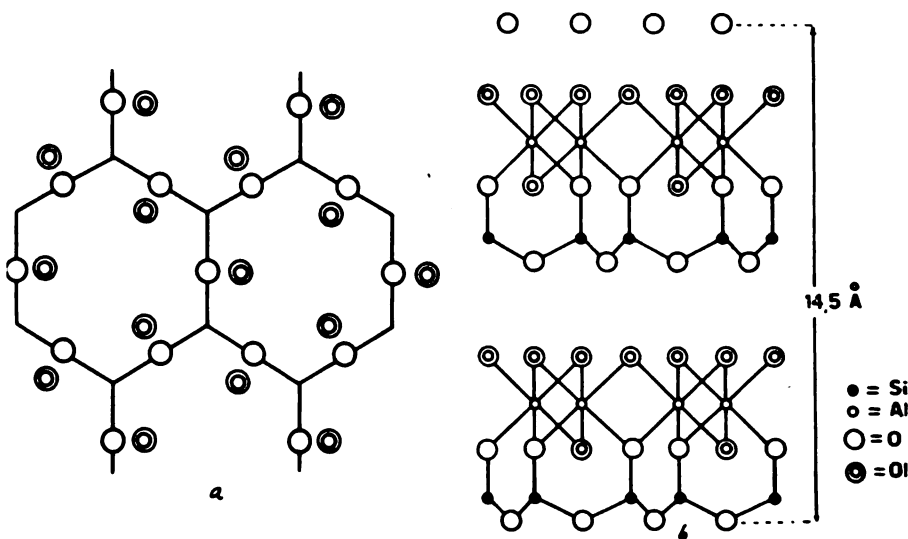


Fig. 95. Vista de la caolinita en perspectiva. (Según Robredo, 1960).

membros de transición (ver, por ejemplo, Besoain, Serratosa e Hidalgo, 1964; Besoain, 1969).

En las Figs. 94 y 95 se muestra la posición relativa de los iones O y grupos OH en las unidades sucesivas de este y demás miembros de la familia de los kaolinitos. El apilamiento de las unidades de $(OH)_8(Al_4)Si_4O_{10}$ oxígeno, que constituye la hoja inferior de la estructura, se ve en la Fig. 94. Las OH situadas en la parte superior de los iones OH , de la unidad subyacente, de este modo forman puentes que aseguran la cohesión de las hojas.



Esta disposición, de la cual se muestra un ejemplo en la Fig. 96, puede obtenerse de varios modos, es decir, por desplazamiento en las posiciones relativas de las capas adyacentes de oxígenos e hidroxilos. Tales desplazamientos son el origen del polimorfismo de los minerales kaoliniticos. El desplazamiento es posible en las direcciones cristalográficas de los ejes a y b y son iguales a $ma_0/6$ y $nb_0/6$, respectivamente, en las direcciones a y b ; a_0 y b_0 son las dimensiones de la red unitaria, m y n son números enteros. La caolinita corresponde, por ejemplo, al caso $m = 2$, $n = 0$. Los "fire clay" son múltiplos de $b_0/3$ y la haloisita $\cdot 2H_2O$ son múltiplos de $a_0/6$ y $b_0/6$. El esquema de Brindley (1964), que se observa en la Fig. 97, muestra cómo estas diferencias en el orden-desorden de las capas afectan la difracción de rayos X.

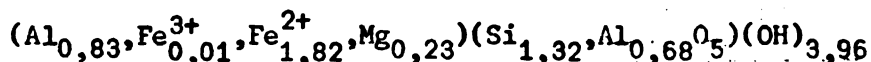
Fig. 96. (a) disposición relativa de los iones O y OH en dos unidades superpuestas de caolinita (b) Estructura de la caolinita (Según Brindley, 1951).

Dentro del grupo kaolinitico se conocen algunos minerales ricos en sílice llamados anauxitas. Según Hendricks (1938), la anauxita se compone de hojas elementales iguales a las de la caolinita dispuestas de la misma manera. A intervalos espaciados regularmente, se intercalan capas de sílice, como se ve en la Fig. 98. Estas capas están constituidas por dos series de tetraedros que tienen un vértice común. La fórmula, expresada en óxidos, es: $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Los caolines frioctaédricos, de los cuales se conocen varias especies, han sido estudiados especialmente por Brindley (1951). Los iones, en posición octaédrica, para estos minerales, son:

chamosita: $(Fe^{2+}, Al)_3$
 amesita: $(Mg, Fe^{2+})_2Al$
 serpentina: $(Mg)_3$

Ha sido demostrado que la chamosita, que primitivamente había sido considerada como una clorita, tiene, en efecto, la estructura de una kandita. La fórmula de la chamosita sería:



Halositas (caolines hidratados)

Las halositas tienen una estructura semejante a la caolinita, excepto en que una capa de agua está unida por enlaces de hidrógeno a la hoja 1:1 (ver Figs. 99 y 100). Se conocen dos miembros: la haloisita completamente hidratada, $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que se denomina haloisita (o, menos frecuentemente endéllita) y la forma deshidratada, $\text{Si}_4\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{O}_{10}$ ($\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$), llamada metahalosita. Como fórmula general de las halositas se podría escribir: $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot m(\text{H}_2\text{O})$, en la cual m varía entre 0 y 2. Según el valor de m se tendría, entonces:

- (a) haloisita hidratada ($m = 1,5$ a $2,0$) y,
- (b) metahalosita: ($m = 0,25 - 0,75$)
- (c) haloisita completamente deshidratada ($m = 0$)

No se conocen estados intermediarios.

El espaciado basal de la forma deshidratada es de 7,2A (casi igual al espaciado de la caolinita) y el espaciado basal de la forma hidratada es de 10,1 A. La diferencia de espaciado entre ambas halositas es de alrededor de 2,9A lo que equivale al grosor de una capa única de moléculas de agua. Esta razón ha llevado a Hendricks (op. cit.) a considerar que la forma hidratada consiste simplemente en capas de caolinita separadas por una capa monomolecular de agua.

Estudios detallados de Brindley y colaboradores (ver, por ejemplo, Brindley, 1951) han demostrado que a baja temperatura (60 - 75°C) se produce sólo una deshidratación parcial de la haloisita y que para producir una deshidratación total, con colapso del espaciado de 10,1A a 7,2A, se requiere una temperatura de alrededor de 400°C. 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 variable entre 7,36A y 7,9A y corresponde a una deshidratación de 0,5 a 1,5 moléculas

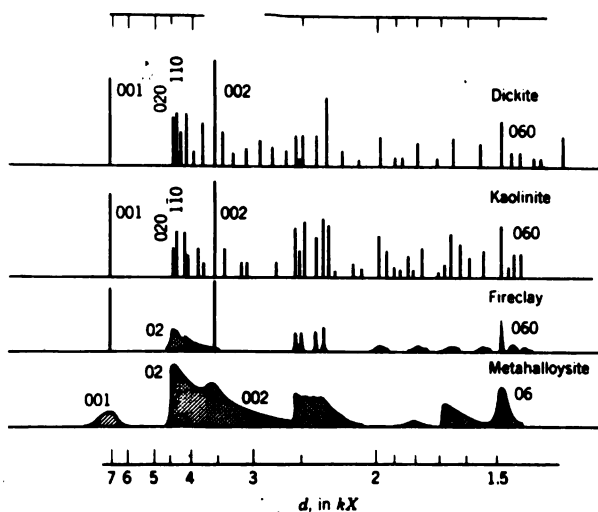


Fig. 97. Posición e intensidad de las líneas en diagrama de rayos X en los minerales kandíticos. El incremento en el desorden de apilamiento conduce a la aparición de bandas difusas en lugar de líneas definidas.

Esta forma parcialmente deshidratada concuerda con una estructura con capas hidratadas y no hidratadas distribuidas estadísticamente. Hendricks & Jefferson (1938) y Brindley & Robinson (1948) opinaron que estas capas de agua ponen a intervalos regulares las hojas. El valor máximo pondería a un poco más de un de moléculas de agua cada c hojas de caolinita.

Morfología

Bates y colaboradores (1950) durante estudios de microscopía electrónica, han podido demostrar la forma hidratada, esto es haloisita $4H_2O$, consiste esencialmente en tubos, algunos de los cuales están fracturados y otros totalmente desenrollados. El encurvamiento de las hojas, que se produce especialmente en la dirección a y b, se atribuye a una diferencia en las dimensiones de la capa octaédrica y tetraédrica. La

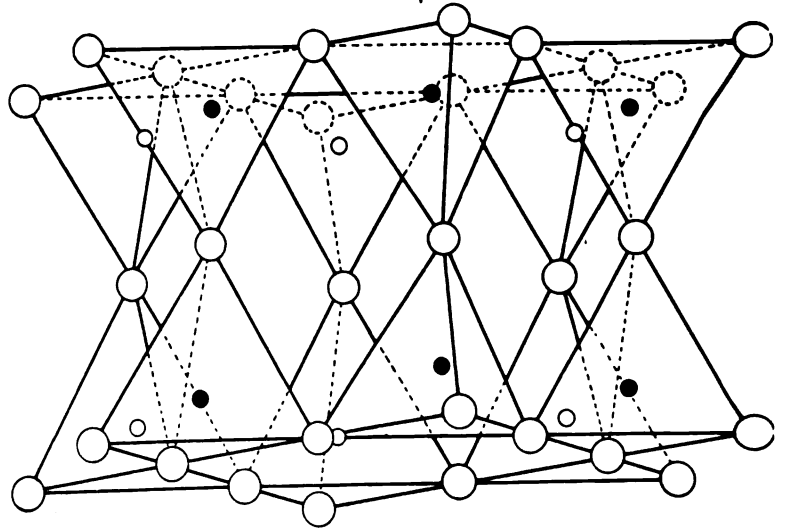


Fig. 98. Doble capa de tetraedros de Si unidos por un vértice (apical) común. Estas capas, intercaladas de modo irregular entre las hojas de caolinita, originan el mineral haloisita, mineral cuya razón Si/Al es doble pero superior a la de la caolinita. (Según Dekeyser & Swineford, 1955).

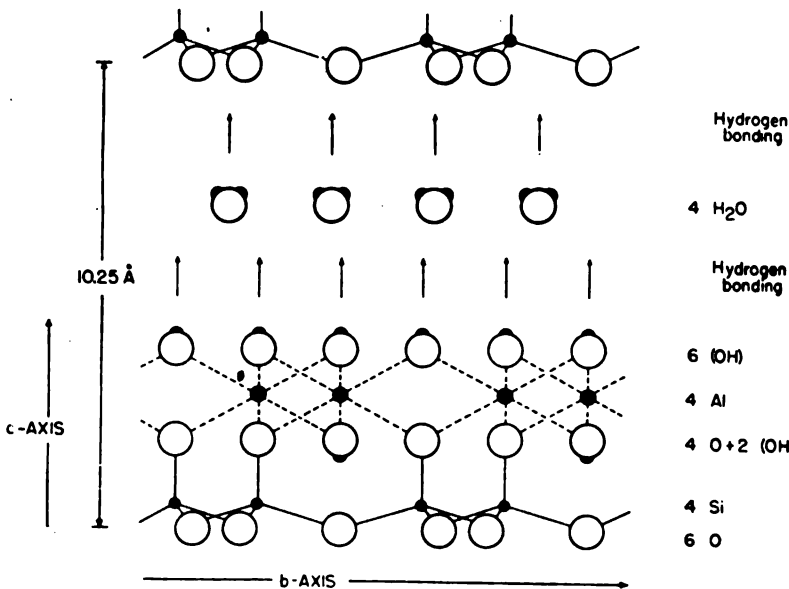


Fig. 99. Esquema de la haloisita, en proyección.

$(OH)_3$ tendría una red de moléculas de agua que es fundamentalmente inferior a la red de moléculas de agua que se apoya en la cual se apoya. La longitud: ancho de los tubos es de 1 a 20:1.

Dekeyser & Swineford (1950) describen la estructura tubular de haloisita de acuerdo al siguiente modo: en la caolinita, la longitud de la celda unitaria es de 10.25 Å en la capa de gibbsita, que es de solamente 8.62 Å. Se sabe que en la caolinita los grupos $(OH)_3$ son más distendidos que en

la gibbsita. En presencia de una capa de moléculas de agua entre las hojas (agua de entrecapas) se cree que la capa $(OH)_3$ de la caolinita no

es capaz de mantener su condición de mayor alargamiento y tiende a retornar a su dimensión 8,62Å. Se desarrolla así una tensión entre la capa de sílice y la capa de hidroxilo, lo cual induce un encurvamiento de toda la hoja, de modo que la capa de $(OH)_3$ está en el interior y la capa (Si_2O_3) afuera, en la periferia. El radio de curvatura puede calcularse y se ha comprobado que corresponde alrededor de la mitad del diámetro de los tubos más pequeños que se han encontrado.

Esta explicación de Bates y colaboradores es la única alternativa que se dispone para explicar el fenómeno de encurvamiento de las capas. De todos modos debe aceptarse con precaución.

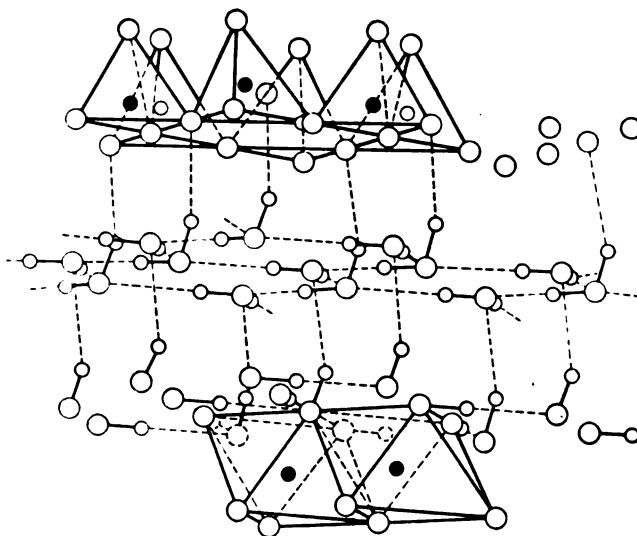


Fig. 100. Diagrama de una parte de la estructura de la haloisita, mostrando una capa única de moléculas de agua de acuerdo a la configuración sugerida por Hendricks & Jefferson (1938).

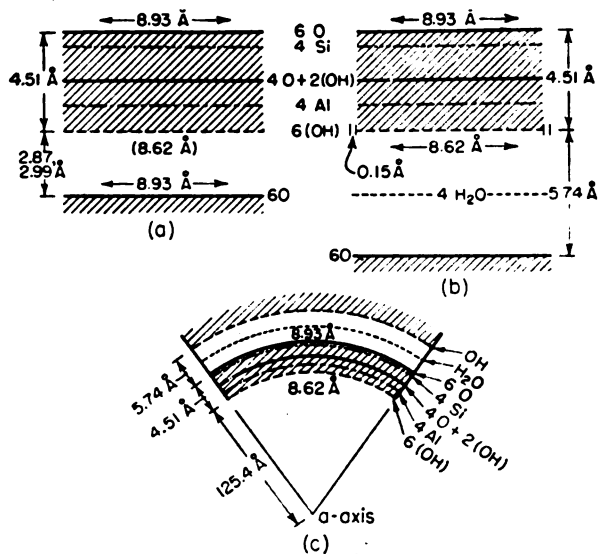


Fig. 101. Representación esquemática de la estructura de caolinita y haloisita ($4H_2O$), según Bates y colaboradores (1950). (A) distribución de las capas en la caolinita; (B) distribución de capas en haloisita, según Hendricks; (C) distribución de capas en la metahaloisita.

Morfología de los minerales kandíticos

Fotografías electrónicas de los minerales de arcilla pueden verse en el capítulo de Métodos de Identificación de los Minerales de Arcilla. Veremos sólo algunas de las características morfológicas más conspicuas de estos minerales.

Caolinita: las fotografías de microscopía electrónica (M.E.) muestran cristales de seis lados, bien formados, a menudo elongados en una dirección. La elongación es paralela a (010) ó (110). En minerales poco cristalizados este diseño pseudo-hexagonal es menos definido. Especies bien cristalizadas pueden presentar cristales casi macroscópicos, de 0,05 a 2μ.

No siempre un tamaño de partículas muy pequeño significa necesariamente mala o bajo grado de cristalización.

Partículas muy pequeñas, como las llamadas "arcillas flint", dan, sin embargo, muy buenos diagramas de rayos X.

Dickita: partículas hexagonales muy bien diseñadas, mostrando una elongación en una dirección. Frecuentemente se encuentran partículas suficientemente grandes como para permitir su estudio bajo el microscopio óptico, es decir, con tamaños de $0,07 - 0,25\mu$.

Nacrita: partículas de diseño irregular, bordes redondeados, en forma de laminillas o escamas. Algunas láminas muestran un grosero diseño hexagonal.

Haloisita: formas tubulares típicas al menos en la especie completamente hidratada. Hay también formas laminares. En verdad, al microscopio electrónico se ve sólo la forma deshidratada o metahaloisita, ya que el efecto de temperatura que acompaña la emisión electrónica deshidrata irreversiblemente la especie.

Existen también formas de haloisita laminar. Estas últimas se han encontrado en numerosas haloisitas de suelos y particularmente en arcillas de suelos de cenizas volcánicas (Besoain, 1969; Birrell, Fieldes & Williamson, 1955, etc.).

Algunas consideraciones genéticas sobre el grupo kandítico, serán tratadas en el capítulo sobre minerales amorfos del suelo. Sin embargo, es interesante hacer algunos alcances sobre las transiciones haloisita-caolinita, más bien desde un punto de vista morfológico. La haloisita, como se ha visto, puede adoptar la forma de tubos y láminas y, como lo ha mostrado Sudo (1953), puede tener formas redondeadas, semejante a una ciruela. Esta última es una forma de muy bajo grado de cristalinidad, casi amorfa aunque muestra un diagrama de difracción de rayos X perfectamente definido. Es probable que la haloisita sea un estado de cristalización incipiente en la serie kandítica. Existen transiciones indudables. El desorden se incrementa desde la caolinita a haloisita y metahaloisita, con desplazamientos desordenados en las direcciones a y b, hasta llegar al alofán completamente desordenado. Ahora bien, si la caolinita se forma a partir de haloisita, es probable que se trate de un proceso que implique solución y recristalización más bien que un proceso simple de incremento en la ordenación de las capas.

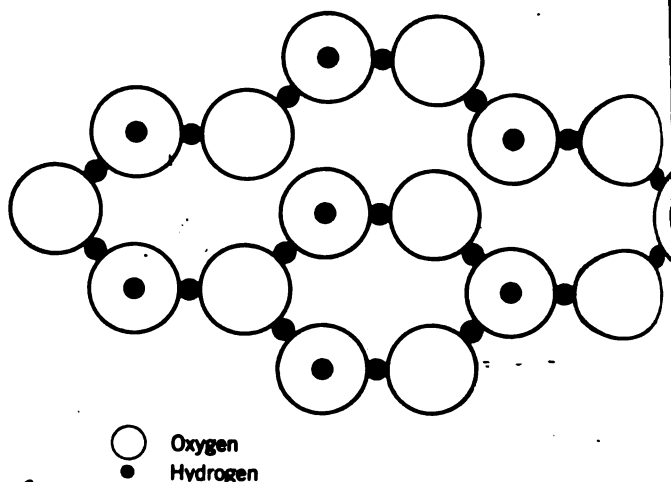


Fig. 102. Reticulado hexagonal de moléculas de agua. Los átomos de H se ven en el centro de los oxígenos; sus valencias están dirigidas verticalmente y de ahí las uniones H con las capas octaédricas y tetraédricas en la haloisita hidratada. (Según Marshall, 1964).

Existen aún muchos problemas ligados a los aspectos morfológicos. Desde luego, se ha reconocido la existencia de una caolinita tubular (Honjo, Kitamura & Mihama, 1954; Stourdze, Nicot, Andrade & Villanova, 1959), descrita en varios lugares de Japón y Brasil. Por su parte, Dekeyser & Degueldre (1954) y Behne & Müller (1954) consideran que el desarrollo tubular de la haloisita o metahaloisita no es necesariamente característico y que arcillas caoliniticas también podrían mostrar formas tubulares en el microscopio electrónico, a pesar de que los diagramas de rayos X sean enteramente normales para este mineral, un punto de vista que concuerda con las observaciones de la caolinita tubular.

Excelentes trabajos de microscopía electrónica (por ejemplo, Bates y Comer, 1955; Beutelspacher & Van der Marel, 1968) en haloisita permiten ver, en los extremos de los tubos, no justamente una sección circular sino una sección pseudo-hexagonal. Algunos trabajos de Churkhrov & Zuyagin (1966) en este sentido son espectaculares.

Aspectos químicos del grupo kandítico

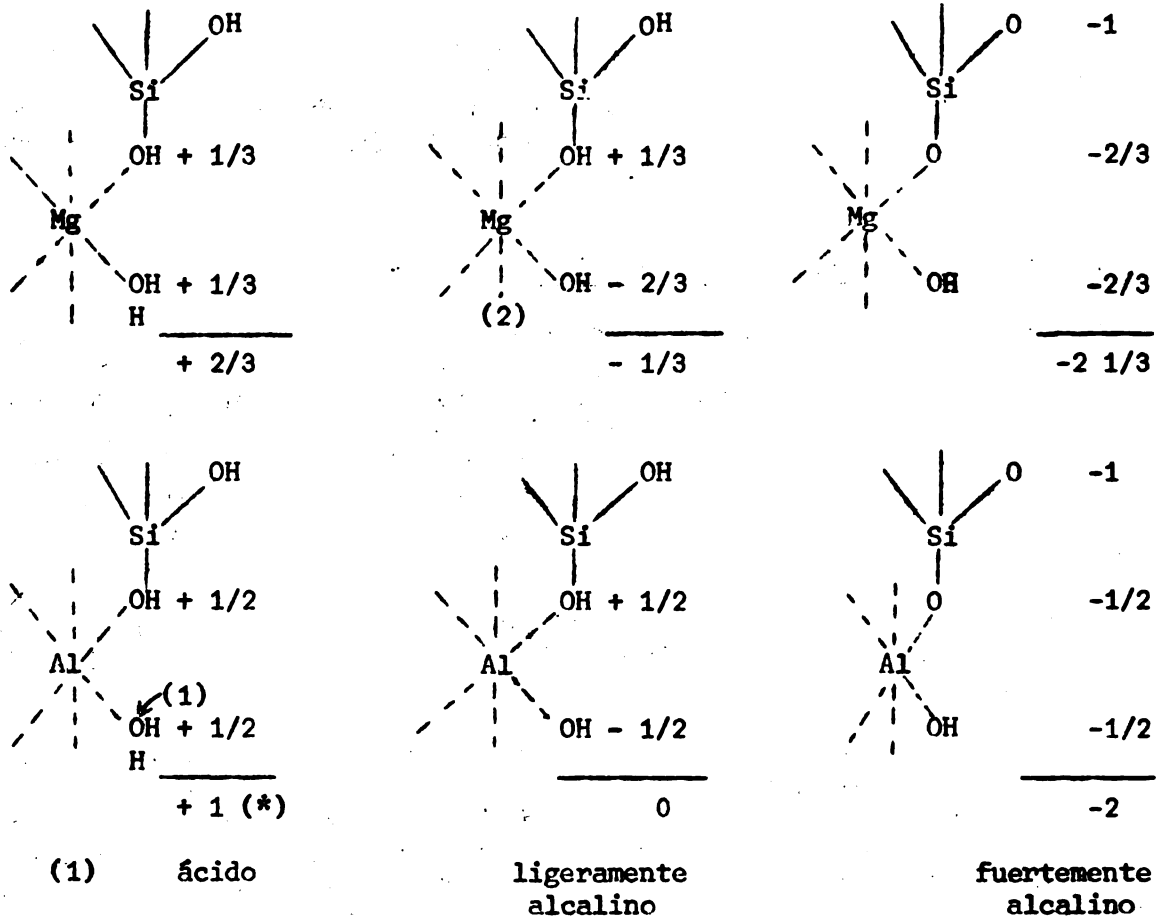
Las principales variaciones se aprecian en la variación de la razón sílice/alúmina, $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. Normalmente, la proporción de elementos como Mg, K, Ca y Na que penetran en la estructura son mínimos; el contenido de hierro no sobrepasa el 1 a 2%. En la caolinita, la razón $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ varía entre 1,8 a 2,9. La más alta razón se encuentra en la anauxita, que es alrededor de 3,0 y se debe, como se explicó anteriormente, al intercalamiento de unidades dobles de tetraedros de sílice, Si_4O_8 , entre hojas de caolinita, en proporción más o menos variable.

La haloisita muestra un rango variable de la razón sílice/alúmina, entre 2,0 a 1,6. Esta razón más baja se debe a cierta sustitución de aluminio por silicio en las capas de sílice.

La capacidad de intercambio de cationes de los minerales del grupo kandítico es considerablemente más baja si se compara con los otros grupos de arcilla, a igualdad de tamaño de partículas (5 - 25me/100g). Se considera que los iones de cambio se localizan en bordes de fractura de las láminas de caolinita y compensan las deficiencias de carga derivadas de esas fracturas. Esto no es perfectamente claro, pero es una explicación bastante plausible. En los minerales de capas expansibles, con elevada carga derivada de sustitución isomórfica, como por ejemplo la montmorillonita, los fenómenos de cambio son internos y externos. En las kanditas serían principalmente externos. Pero, la capacidad de intercambio no es un fenómeno tan simple en estos minerales ya que se ha probado fehacientemente la existencia de cargas negativas y positivas que permiten absorción de cationes y aniones, en medio ácido. Bien conocidos son los experimentos y teorías de Schofield & Sampson (1953) y Fieldes & Schofield (1960) al respecto. Estos autores, estiman que cierta proporción de la carga negativa debe provenir de sustitución isomórfica sea en capas octaédricas o tetraédricas. La existencia de cargas negativas en la caolinita en caras planas, pero no en cantos, demostrada por la retención de partículas de óxidos de hierro cargadas positivamente, es una prueba de la existencia de una carga negativa permanente en la caolinita (ver por ejemplo, trabajos de Robertson y colaboradores, 1954; Follet, 1965). La retención de micelas de oro cargadas negativamente en los bordes laterales de las partículas

de caolinita, pero no en las superficie planas de la lámina, es una prueba de la existencia de cargas positivas.

El efecto de la acidez sobre la carga de los grupos de los cantos se ve muy bien en el diagrama de Schofield y Sampson (1953), ligeramente modificado por Rich (1969). En realidad, estas consideraciones tienen una validez general, ya que los minerales de otros grupos, esmectitas, cloritas, también podrían experimentar fracturas semejantes. En la parte superior e inferior del esquema siguiente se ven las agrupaciones atómicas en los



Mecanismo de formación de las cargas positivas en caolinita.

La carga en los cantos de las partículas de arcilla bajo condiciones ácidas y alcalinas influida por la composición mineralógica. En la parte superior: Mg^{2+} en posiciones octaédricas. Parte inferior: Al^{3+} en posiciones octaédricas (Según Low, 1968). Como se cuentan las cargas, por ejemplo, en (1): oxígeno unido al Al, entrega media carga al Al, queda con $1 - 1/2$ carga negativa. Un hidrógeno compensa una carga entera, el otro hidrógeno que protoniza el grupo, hace que el balance total sea $1/2$ carga positiva. En (2) un O se une a Si y Mg. Entrega 1 carga al Si y $1/3$ al Mg queda con carga $-2/3$. Adiciona un H, queda un conjunto con $[\frac{2}{3}]$.

cantos de las capas, una conteniendo Mg y la otra Al, las dos en posiciones octaédricas. En ambas el Si se encuentra en posición tetraédrica. La coordinación de los aniones está determinada por el pH. Por efectos de la ley de acción de las masas, el H tiende a asociarse con átomos de oxígeno de los cantos a valores de pH bajos; tiende a disociarse a valores de pH elevados. Los enlaces que unen los cationes a los aniones coordinados tienen una fuerza igual a la valencia del catión dividida por el número de coordinación. Para que la electroneutralidad se mantenga, la suma de la fuerza de enlaces a cada anión debe tener un valor igual a sus valencias.

La haloisita posee una capacidad de intercambio más elevada que las caolinitas bien cristalizadas. A medida que disminuye el tamaño de gránulo aumenta proporcionalmente la capacidad de cambio de estos minerales. Así, materiales con un rango < a 50 μ tienen un valor aproximado a las illitas y con menores tamaños, se aproximan a los de la montmorillonita. Sin embargo, por lo general, la capacidad de cambio de las haloisitas de suelos no sobrepasan los 20 - 25 meq/100g. Takahashi (1959a, 1959b) ha hecho interesantes experimentos sobre el efecto de la molienda en seco en minerales kandíticos y el efecto en la capacidad de cambio de iones.

Con todo, a pesar de la estructura relativamente simple de los minerales kandíticos, las investigaciones röntgenográficas no han sido suficientes para demostrar conclusivamente como se disponen las moléculas de agua entre las hojas de caolinita para formar haloisita. Hendricks & Jefferson (1938) han sugerido que la distribución de las moléculas se realiza según un modelo de reticulado hexagonal, con algunos átomos formando puentes de hidrógeno entre moléculas de agua adyacentes y otros formando uniones similares con los átomos de oxígeno de la capa Si₂O₃. Una disposición de estas moléculas puede verse en la Figura 102.

Condiciones de formación y ocurrencia

Como puede deducirse de las fórmulas de estos minerales, las condiciones de meteorización implican un lavaje de los cationes alcalino y alcalino-térreos así como de los iones Fe e introducción de H durante el proceso. Parece ser de la mayor importancia que los iones alcalinos y hierro ferroso sean eliminados para que la caolinización se pueda producir. Hay dos razones para ello:

1. Los iones divalentes son activos floculantes de la sílice soluble y su presencia preservaría un elevado contenido de sílice respecto a la alúmina en el sistema de meteorización. Si la razón sílice: alúmina fuese mayor que 2:1 (que es la razón de la caolinita) se formaría un mineral diferente de la caolinita.
2. Si existiese Ca y Mg en el sistema, su presencia podría interferir con la formación de caolinita, debido a que la red de caolinita no contiene dichos iones. Ca y Mg pueden introducirse en minerales diferentes a la caolinita.

Las condiciones que favorecen la formación de los caolines, en general, son condiciones de precipitación abundante, desbasificación, desilicatación, exceso de H⁺. El material parental puede ser muy variado.

Caolines se presentan especialmente en los oxisoles (lateritas, latosoles) y en los Ultisoles (Red Yellow-podsolic soils). Pueden presentarse en otros grupos aunque es menos frecuente.

La génesis de los minerales del grupo kandítico será tratada posteriormente con más detalle.

Grupo de las esmectitas

Este grupo se conoce también con el nombre de montmorillonoides (Mac Ewan, 1954), grupo de las montmorillonitas (Grim, 1953) y aún, en un sentido amplio, como micas hidratadas (De Keyser & Hoebcke, 1955).

Las esmectitas son típicos minerales 2:1 y constituyen dos series dioctaédrica y trioctaédrica adscribiéndolas a la estructura de la pirofilita y talco. Una clasificación de las esmectitas puede verse en la Tabla 13, de Mackenzie (1959).

Montmorillonita

Frecuentemente las partículas de montmorillonita se presentan en tamaños muy pequeños, y hasta ahora no ha sido posible obtener datos de difracción de rayos X en un cristal único. Las partículas tienen dimensiones que no sobrepasan los 100 - 200 Å y están formadas por una superposición irregular de unidades de estructura comparables a las de la pirofilita o talco. (ver, por ejemplo, la Fig. 103.)

Contrariamente a lo que sucede con estos minerales -talco, pirofilita- las unidades de la montmorillonita (unidades a,b,) no son neutras. Hay una deficiencia de carga positiva (o exceso de carga negativa) por sustitución isomórfica parcial de iones Al por iones bivalentes en posición octaédrica o reemplazamiento de Si por Al en posición tetraédrica. Tal déficit de carga, es la base de la capacidad de intercambio de cationes de la montmorillonita, así como de la admisión de moléculas polares y compuestos orgánicos. La adsorción de moléculas polares u orgánicas determina una expansión del retículo, y de ahí su nombre de minerales expansibles.

Cuando el mineral se hidrata totalmente la distancia entre los planos (001) que limitan la red, es de 14 Å aproximadamente, distancia que desciende a 10 Å cuando el mineral está deshidratado. La hidratación es reversible siempre que la montmorillonita no haya sido sometida a temperatura demasiado elevadas.

Estructura

La estructura de la montmorillonita fue deducida por los investigadores alemanes Hoffmann, Endell y Wilm (1933) y es el modelo que, con ligeras modificaciones, se acepta universalmente. (Ver Figs. 104 y 105): dos capas de tetraedros de sílice, cuyos oxígenos apicales apuntan hacia la misma dirección encierran una capa octaédrica de aluminio. Tal modelo es eléctricamente neutro y no explica satisfactoriamente el hinchamiento en presencia de agua, ni la capacidad de intercambio de cationes.

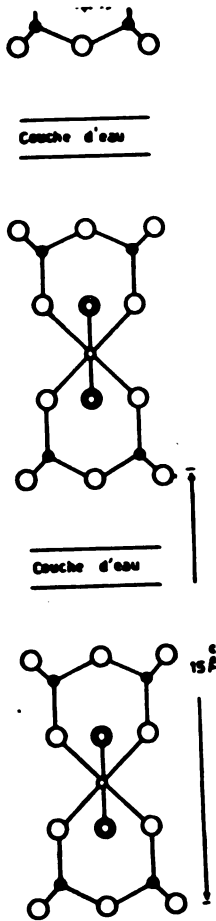


Fig. 103. Esquema de la estructura de la montmorillonita, según eje c. (Dekeyser, W. & Hoebeke, F. 1955).

En la Fig. 108 se presenta un modelo atómico de la montmorillonita

La montmorillonita difiere siempre de las fórmulas teóricas y el retículo se encuentra siempre desbalanceado por las sustituciones isomórficas mencionadas anteriormente: Si por Al en capas tetraédricas y Al por Mg, Fe²⁺, Ni, Li y Zn. La sustitución de Si por Al en coordinación tetraédrica está limitada alrededor de 15%. La sustitución de Al⁺³ por Mg⁺² en coordinación octaédrica podrían efectuarse uno a uno o tres magnesios por cada dos aluminios. Como originalmente sólo 2/3 de las posiciones están llenas, al sustituir 2 Al por 3 Mg, las posiciones se completan (trioctaédricas).

Es interesante hacer notar que el déficit de carga de una capa podría ser compensado parcialmente por

Edelman y Favejee (1940) presentaron un modelo de estructura que permitía explicar la elevada capacidad de cambio de este mineral. La diferencia con el modelo de Hoffmann, Endell y Wilm es que los tetraedros de silicio se encuentran alternativamente invertidos y que sustituyen por OH el oxígeno libre que en estos tetraedros queda sin neutralizar. De acuerdo a este modelo estructural, la capa de sílice sería: $O_2Si_4O_6(OH)_2$ y la del mineral total: $(OH)_{12}Al_4Si_8O_{16} \cdot nH_2O$. La capacidad de cambio de cationes (C.I.C.) se debería, según Edelman y Favejee, a la disociación de H desde los grupos OH libres. Sin embargo, al considerar este modelo, la C.I.C. excede 6 veces el valor que normalmente muestra la montmorillonita. Además, los análisis de difracción de rayos X y cuidadosas síntesis de Fourier rechazan categóricamente este modelo. Las Figuras 106 y 107 muestran en proyección y perspectiva el el modelo de Edelman y Favejee.

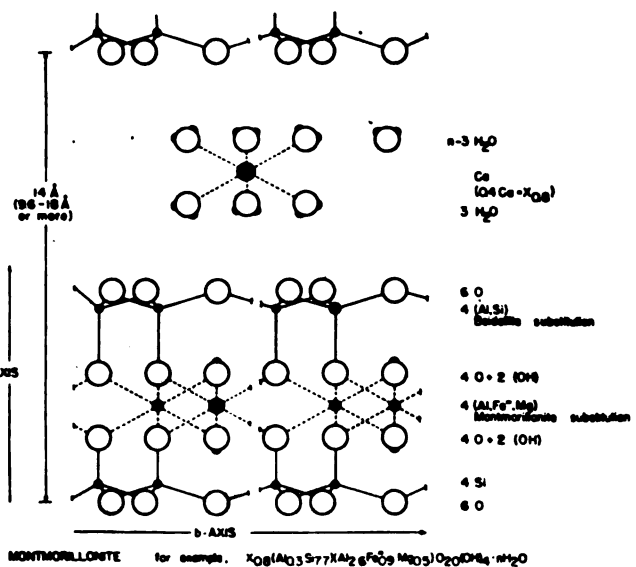


Fig. 104. Estructura de la montmorillonita propuesta por Hoffmann, Endell y Wilm. Vista en Proyección.

superavit de otra. Así, sustituciones de Si por Al podrían balancearse en parte llenando ligeramente más que 2/3 de las posiciones octaédricas. También la compensación podría ser hecha por sustitución de O por grupos OH en la capa octaédrica. Esto significa que las sustituciones isomórficas en la red y las compensaciones internas, determinan que siempre exista una carga neta más o menos constante en el retículo. Muchos análisis demuestran que la carga es alrededor de 0,66 por celda unitaria (en base a 20 oxígenos en la red unitaria).

Esta carga es balanceada por cationes de cambio que se sitúan entre las hojas y en los cantos.

La montmorillonita tiene la fórmula promedio siguiente:
 $X_{0,8}(Al_{0,3}Si_{7,7})(Al_{2,6}Fe^{3+}_{0,9}Mg_{0,5})^{0}_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$

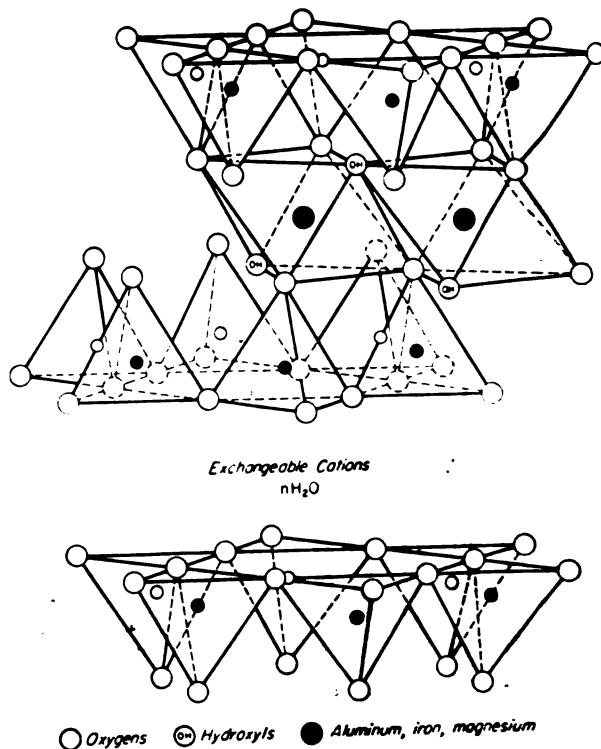


Fig. 105. Estructura de la montmorillonita, de Hoffmann, Endell y Wilm en perspectiva. (Según Grim (1953))

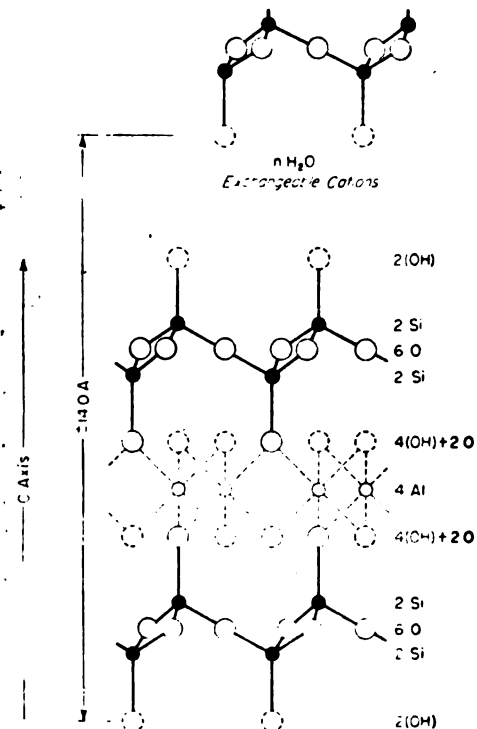


Fig. 106. Estructura de la montmorillonita propuesta por Edelman y Favejee. Vista en proyección.

En esta fórmula, X indica la carga del retículo unitario; el paréntesis de la izquierda red de sílice con Al reemplazando parte del Si; el paréntesis de la derecha, átomos de Al octaédricos parcialmente reemplazados por Mg⁺² y Fe³⁺. Si establecemos una ecuación sólo de cargas, entonces tendríamos: partiendo de la fórmula dada anteriormente:

$$(0,9^+, 30,8^+)(7,8^+, 2,7^+, 1,0^+) 40^- (4^-)$$

Entonces:

$$\text{Capa octaédrica} + \text{capa tetraédrica} = 43,2^+$$

$$\text{Oxígenos y grupos OH} = 44,0^-$$

$$\text{Diferencia, esto es, X} = \text{carga} = 0,8^-$$

Parece ser evidente que la naturaleza de los iones en posición octaédrica influyen las dimensiones a₀, b₀, c₀ del

retículo. MacEwan (1951) ha estudiado sistemáticamente esta variación y ha encontrado que la dimensión de b_0 puede ser representada por la siguiente fórmula:

$b_0 = 8,90 + 0,06r + 0,33s + 0,047t$ en la cual 8,90 es el parámetro b_0 de la pirofilita, r el número de iones Al^{3+} en posición tetraédrica, s y t son respectivamente el número de Mg^{2+} y Fe^{3+} en posición octaédrica.

La longitud axial se incrementa en el orden montmorillonita-nontronita-saponita.

En el apilamiento de hojas de sílice-alúmina-sílice, capas de oxígeno de cada unidad son adyacentes a capas de oxígeno de unidades vecinas la cual determina que la unión entre ellas son muy débil (fuerzas de Van der Waals) y presentan un buen divaje. De ahí también la facilidad a la penetración de moléculas polares. La dimensión del eje c no es fijo sino variable.

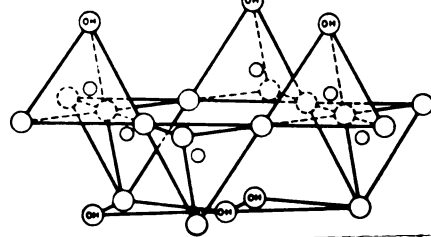
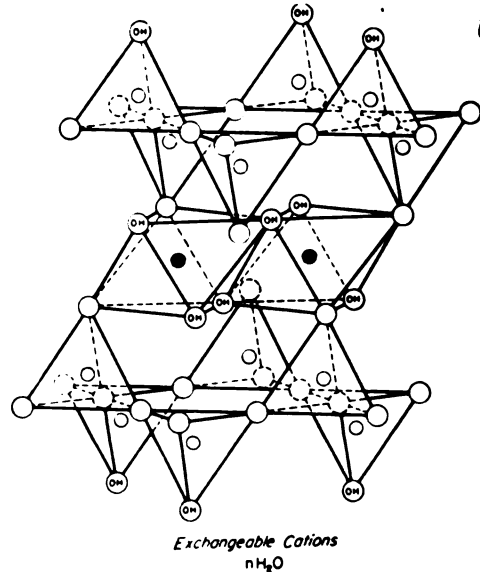


Fig. 107. Estructura de la montmorillonita propuesta por Edelman y Favejee. Vista en perspectiva.

La expansión por efectos de la adsorción de moléculas de agua ha sido cuidadosamente estudiado por Bradley, Grim & Clark (1938). Se produce un incremento del espacio basal en valores de

desde $12,5\text{Å} - 20\text{Å}$ o según el ambiente. Se obtiene una combinación más o menos estable de montmorillonita (hidratos de montmorillonita) presencia de una a cuatro moléculas de agua. En una isoterma de vapor de agua, puede observarse una hidratación escalonada con tres y cuatro capas de agua, de ponerse de manifiesto en la difracción de rayos X proacuerdo a una técnica que diferentes presiones de vapor. La Fig. 109 muestra los llamados de bentonita (sin consideración asociado).

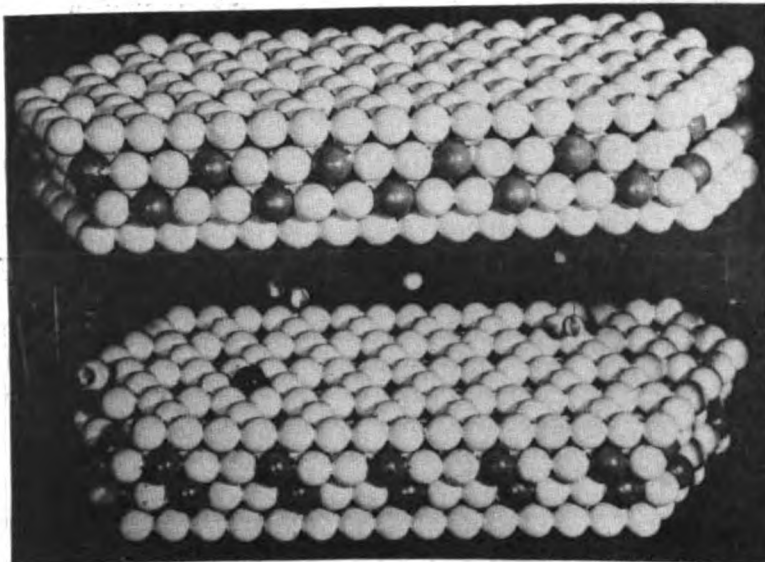


Fig. 108. Modelo atómico de la montmorillonita. (Según Marshall, 1964).

de la hidratación en la montmorillonita está lejos de ser simple. Por que puede adsorber agua entre sus hojas y la pirofilita no? Van Holphen (1963) avanza algunas respuestas,

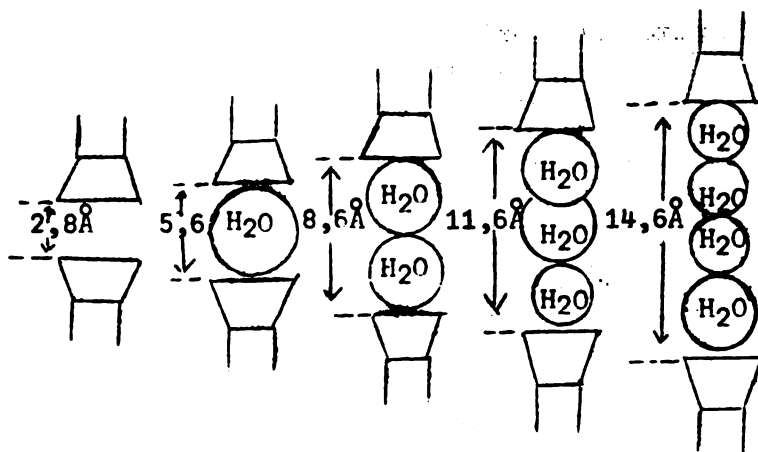


Fig. 109. Hidratos de bentonita. Expansión de la red por adsorción de moléculas de agua. (Según Bradley, Grim & Clark (1937)).

que no terminan de aclarar, sin embargo, el problema. En síntesis, podría decirse que hay dos alternativas:

1. Los cationes situados entre las capas se hidratan, y su mayor energía de hidratación sobrepasa las fuerzas atractivas entre las hojas unitarias. Como en la pirofilita no hay cationes, no existe energía de hidratación catiónica para separar las hojas.
2. El agua no hidrata los cationes situados entre hojas unitarias sino que se absorbe entre las superficies de oxígeno por formación de puentes de hidrógeno. Se ha propuesto 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 atractivas de Van de Waals entre las hojas unitarias. Esta atracción de Van der Waals sería mayor que en la montmorillonita debido a la distancia más pequeña que existe entre las hojas unitarias del mineral prototipo.

La montmorillonita puede absorber moléculas orgánicas, polares formando así los llamados complejos orgánicos-montmorilloníticos. La admisión de estas moléculas modifica sensiblemente el espaciado basal y se usa como un criterio de identificación de la montmorillonita. Muy usados son el glicerol y etilonglicol, que, con muestras saturadas de Mg, dan espaciados a 17,4 Å y 16,9 Å respectivamente. Complejos organo-montmorilloníticos han sido estudiados extensamente por MacEwan (1948).

Es interesante considerar una solución al problema de estructura propuesto por Schwiete (1956), quien criticó los modelos de Hoffmann y Edelman & Favejee por las razones expuestas anteriormente. Schwiete, admite una estructura formada por dos capas tetraédricas sucesivas sobre las cuales se dispone una capa octaédrica. Así, el agua podría disponerse entre una capa tetraédrica y otra octaédrica a través de puentes de hidrógeno. Se abandona el modelo original con base pirofilítica. Reemplazamientos de Si^{4+} por Al^{3+} no se restringirían a la capa tetraédrica exterior sino también en la capa tetraédrica central. Este modelo satisface el problema de

la C.I.C, pero ha tenido también fundadas críticas (se trata de un modelo no simétrico), del propio Hoffmann.

Aspectos químicos de las esmectitas

Como ya se sabe, dentro de las esmectitas existen minerales dioctaédricos y trioctaédricos. Ross & Hendricks (1945) han dado las fórmulas de las diferentes especies que se pueden ver en la Tabla 16. En esta Tabla se ha separado la parte octaédrica de la tetraédrica y la deficiencia de carga se ha compensado, convencionalmente, con Na.

Dentro de las especies dioctaédricas, se encuentra la baidellita y la nontronita. Se sabe que entre ambas especies se desarrolla una serie isomórfica en la cual el aluminio está reemplazado por el ión Fe^{3+} . Así mismo, entre la montmorillonita y baidellita se produce otra serie isomórfica. Esta última ha sido extensamente estudiada por Gutiérrez Ríos y González García (1948) en arcillas del Marruecos español.

Ross & Hendricks (1945) han llevado a cabo gran parte de los análisis químicos de las esmectitas y han calculado las fórmulas correspondientes, así como el grado de sustitución isomórfica, la compensación interna de la red.

La nomenclatura de los miembros del grupo esmectita depende esencialmente de la sustitución isomórfica, como puede verse claramente en la Tabla 16. Todos los nombres tienen vigencia actual, excepto, tal vez, el de la beidellita que, para muchos investigadores, se trata de una especie obsoleta. Como puede verse en la Tabla 16, las flechas que se han puesto bajo de los grupos con deficiencia de carga, y como se requieren cationes externos que la compensen, se ha elegido por conveniencia el catión Na^+ . Se ha omitido el agua u otros cationes polares entre las hojas unitarias.

Greene-Kelly (1962) sugiere la conveniencia de que el término beidellita debe aplicarse a minerales cuya deficiencia de carga radica esencialmente en la capa tetraédrica y que montmorillonita se aplicaría a minerales cuya carga estructural provendría de sustituciones en la capa octaédrica. La verdad es que existen aún muchas incertidumbres acerca de la naturaleza de los cristales de todo el grupo esmectítico.

Las mismas relaciones entre las illitas y montmorillonitas son dudosas. Puesto que ambas especies corresponden a una estructura de pirifilita sustituida (o talco), parecería razonable considerar que la diferencia esencial entre ambos minerales se encuentra en la existencia de potasio que balancea la deficiencia de carga en las illitas. Esto no es completamente cierto ya que se ha probado que illitas degradadas (que ha perdido parte del potasio) se expande de la misma forma que la montmorillonita, pero que al agregar suficiente potasio, la estructura se colapsa irreversiblemente a 10A regenerando la illita. Si una montmorillonita, por el contrario, se satura con K^+ , se colapsa sólo en forma parcial, permaneciendo mucho material expansible aún.

Ocurrencia y condiciones de formación

Esmectitas con hierro y magnesio en coordinación octaédrica (montmorillonita y nontronita) se presentan frecuentemente en vertisoles, como los

Tabla 16. Minerales esmectífticos (Basado en trabajo de Ross & Hendricks, 1945).

Mineral	Composición y Coordinación		
	Dioctaédrico	Tetraédrico	
	<u>DIOCTAEDRICOS</u>		
Montmorillonita	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})$ ↓ $Na_{0,33}$	$(Si)_4$	$O_{10}(OH)_2$
Baidellita	$(Al_{2,17})$	$(Al_{0,83}Si_{3,17})$ ↓ $Na_{0,33}$	$O_{10}(OH)_2$
Nontronita alumínica	$(Fe^{3+}_{2,17})$	$(Al_{0,83}Si_{3,17})$ ↓ $Na_{0,33}$	$O_{10}(OH)_2$
Nontronita	$(Fe^{3+}_{2,00})$	$(Al_{0,33}Si_{3,67})$ ↓ $Na_{0,33}$	$O_{10}(OH)_2$
	<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 alumínica	$(Mg_{2,67}Al_{0,33})$	$(Al_{0,67}Si_{3,33})$ ↓ $Na_{0,33}$	$O_{10}(OH)_2$
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, en base a 20 oxígenos, se llega a una carga de 0,66).

Black Cotton soils de la India. En algunas arcillas oscuras de Hawaii, las montmorillonitas tienen una composición en la capa octaédrica $(Al_{1,30}, Fe_{2,6}, Mg_{0,2})$ y pueden llegar a originar nontronita, cuando todo el Al se sustituye por Fe^{3+} , esto es: $X_{0,7}(Al_{0,7}Si_{7,3})(Fe^{3+}_{4,20})(OH)_4 \cdot H_2O$. Un incremento en el aluminio conduce a un término como es el caso de la bentonita Wyoming $(Al_{3,1}Fe^{3+}_{0,4}Mg_{0,5})$.

Montmorillonita se forma especialmente en ambientes que favorecen la existencia de un medio alcalino, condiciones áridas o condiciones de drenaje.

restringido. Frecuentemente la montmorillonita proviene de cenizas volcánicas, por alteración 'in situ' siempre que se encuentre en los ambientes señalados. En este caso, el mineral se llama bentonita. Montmorillonita se ha descrito en suelos de muchos países en el mundo y derivada de materiales parentales esencialmente básicos. En Hawaii, en New Zealand, derivada de basalto. En Chile, se ha encontrado montmorillonita en suelos salinos, en condiciones de pH elevadas, en algunos valles de Calama (Provincia de Antofagasta) y asociada a illita, en suelos salinos en los alrededores de Santiago.

La baidellita, que es el miembro final de la serie isomórfica con la montmorillonita, tiene su carga negativa exclusivamente en la capa tetraédrica. La baidellita no es frecuente en los suelos.

Un mineral dioctaédrico, la volkonskocita, es un homólogo crómico de la nontronita; la medmontita es una montmorillonita cúprica. Ambas especies no se encuentran en los suelos.

Dentro de las esmectitas trioctaédricas, la principal es la saponita. Las saponitas típicas contienen Al, gran parte del cual se encuentra en la capa tetraédrica reemplazando al silicio.

La sauconita, contiene zinc en lugar de magnesio.

La hectorita contiene algo de litio en la capa octaédrica. No existe desbalance de carga en la capa de sílice, pero la capacidad de cambio es muy alta (78 - 80 meq/100g).

Estos minerales trioctaédricos no se presentan normalmente en los suelos.

Aspectos morfológicos

Fotografías electrónicas de las esmectitas pueden verse en el capítulo de Microscopía electrónica, en Métodos de Identificación. Veremos sólo algunas características muy generales.

Montmorillonita, presenta, en general, forma de láminas muy finas e irregulares, parcialmente dobladas. Las partes dobladas o curvadas de las partículas se revelan como zonas oscuras. La extrema finura y flexibilidad de las partículas es origen de las excelentes cualidades plásticas de la montmorillonita. La montmorillonita de suelos no tiene una factura característica. Generalmente está mezclada con cierta proporción de minerales amorfos, que, en las fotografías, se ven como agregados de gránulos muy pequeños con apariencia suelta. Muestran fuerte tendencia mostrar asociaciones canto a canto. Partículas cuyos diámetros varían de 2000-5000Å han sido observadas. (Mering & Oberlin, 1967).

Saponita, tiene frecuentemente la apariencia de bandas; otras veces es idéntica a la montmorillonita.

Baidellita, se caracteriza por presentarse como partículas irregulares mezclada con material amorfo.

Sauconita, es enteramente semejante a la montmorillonita.

Hectorita, presenta láminas más o menos desarrolladas y bandas sin ninguna definición morfológica. Fuerte tendencia a asociación borde a borde.

Nontronita, generalmente se presenta en forma de "tablas", Las partículas son frecuentemente estriadas, a veces se disponen como abanico. Partículas de 2000Å son comunes.

Algunas anomalías del grupo esmectitas

En su interesante trabajo sobre "Un nuevo concepto de los minerales de arcilla, Kelling (1961) hace un análisis crítico sobre una serie de hechos que no han sido suficientemente explicados en los minerales filíticos. Refiriéndose a la montmorillonita, en particular, este autor sostiene, por ejemplo, que, al considerar la montmorillonita como una pirofilita con una considerable sustitución isomórfica de Al por Mg, debiera existir una serie continua de minerales entre la pirofilita y la montmorillonita, con un cambio gradual de las propiedades entre una y la otra. Pero esta serie no existe y no hay relación genética entre ellos, ya que cada uno se forma en un ambiente completamente diferente. Analiza también, el problema de la adsorción - e hinchamiento - de moléculas de agua que se admite, por lo general, como debido a la hidratación de los iones. No se ve claro de que fuerzas se trata y además el por qué, cuando el catión es K, como en la mica, este fenómeno no se produce. Kelling, en base a estas reflexiones, supone la posibilidad que la montmorillonita tenga una estructura esencialmente diferente de la que se le adscribe. Tal razonamiento podría estar de acuerdo con la estructura de Schwieta.

Grupo de las illitas

Deliberadamente se introduce en estos apuntes, a las illitas como "grupo de las illitas", ya que, como veremos, hay problemas muy serios para situarlas en los sistemas de clasificación vigentes.

Grim, Bray & Bradley (1937) introdujeron el término illita, como un grupo que tenía afinidades estructurales con las micas de las rocas ígneas y metamórficas, pero muchas diferencias de composición y comportamiento.

Estructura

Al igual que las micas, las illitas tienen una hoja unitaria constituida por una capa octaédrica en medio de dos capas de tetraedros de sílice cuyos vértices apuntan en la misma dirección, como puede verse en la Figura 111. El grosor de la capa unitaria de illita tiene un valor ligeramente superior a 9A. Pero como existen iones potasio entre las hojas, provocan una expansión adicional de éstas de modo que el grosor total llega a aproximadamente a 10A.

Diferencias en el apilamiento de las hojas de illita determinan polimorfismo. Se han identificado cuatro estructuras que corresponden a una illita de tres capas trigonales (3T), una a illita de dos capas monoclinicas (2M), una

illita monoclinica de 1 capa (1M) y una illita monoclinica de una capa desordenada (1 Md).

Las illitas se clasifican en dioctaédricas y trioctaédricas, y se consideran derivados de la muscovita y flogopita, diocta y triocta respectivamente. Incluyen especies dioctaédricas, como la illita y especies trioctaédricas, ricas en magnesio y hierro ferroso.

La estructura de la illita tiene semejanzas estrechas con las micas verdaderas y las esmectitas (ver, por ejemplo, Figura 110). Los iones potasio dispuestos entre las hojas unitarias, se sitúan directamente sobre el centro de las capas hexagonales de oxígeno que dejan los oxígenos basales de las capas de silicio tetraédrico. Hojas adyacentes se unen de forma tal que los iones K equidistan de 12 oxígenos, esto es, seis pertenecientes a cada hoja.

La composición es similar a las micas con menos K.

Las illitas presentan diferencias respecto a las micas verdaderas y las montmorillonitas. Un esquema de las diferencias entre estos minerales (2:1), incluyendo la clorita (2:2) puede verse en la Fig. 110. En este esquema se ve una disposición en perspectiva de las capas unitarias, las distancias entre los planos, los espaciados basales, la composición química de las celdas unitarias, los cationes, etc.

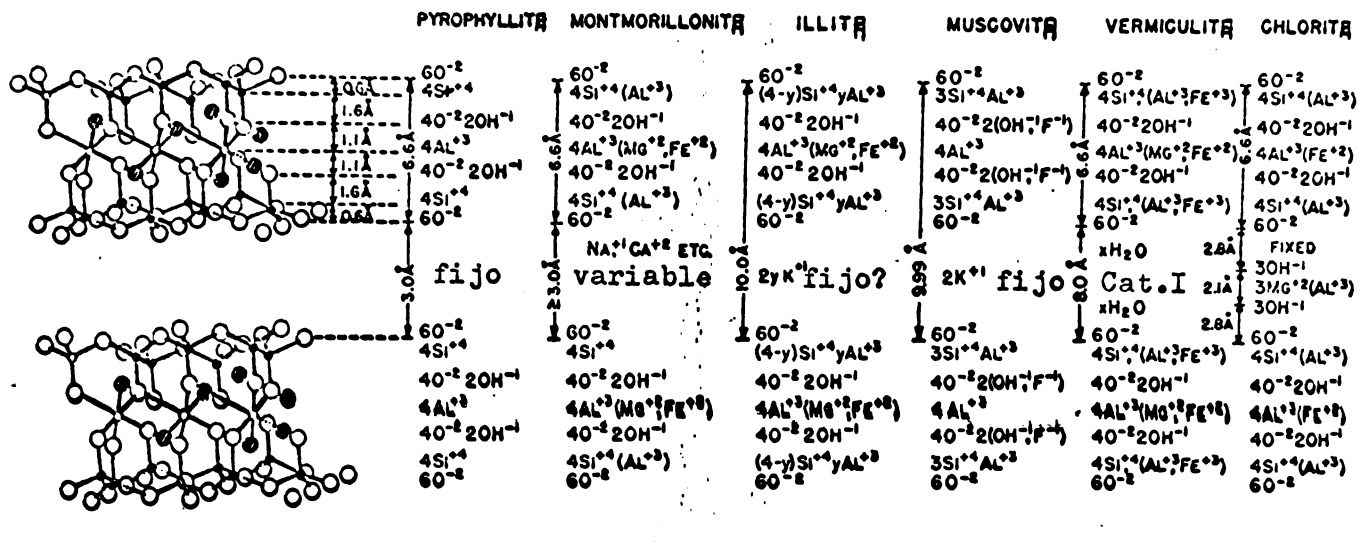


Fig. 110. Resumen de las variaciones de composición en los silicatos de capas (2:1) basado en la clasificación recomendada por el Comité de nomenclatura del Comité International pour l'Etude des Argiles (Brindley, 1966).

Grim (1953) estima que las illitas se diferencian de las micas verdaderas en varios aspectos:

1. Tienen una menor sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} . En las micas esta sustitución alcanza a $1/4$, mientras que en las illitas llega a ser $1/6$.
2. Como consecuencia de esta menor sustitución, la razón $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de las illitas es más alta que en las micas verdaderas y la deficiencia de carga se reduce de alrededor de 2,0 por celda unitaria (en las micas) a alrededor de 1,3 en la illita.
3. Los cationes K entre las hojas podrían ser reemplazados por otros cationes, tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} e H^+ (en forma de H_3O^+).
4. Existe cierto desorden en el apilamiento de las hojas unitarias y el tamaño de las partículas es muy pequeño, del orden de 1 a 2μ .

Estas diferencias respecto a las micas significa también un comportamiento diferente frente a métodos de identificación. Desde luego, la línea de difracción de 10\AA de las micas (001), que es un efecto de difracción característico, se modifica hacia una banda que deriva ligeramente hacia la región de ángulos bajos, y esto está directamente relacionado tanto al pequeño tamaño de partículas, como a las variaciones de la cantidad del catión de entre capas y, a veces también a su ligera hidratación.

Jackson (en Bear, 1964) ha presentado algunas evidencias de que las illitas son, en realidad, micas entremezcladas con algunas capas expansibles. Los iones H^+ suplementarios y la deficiencia de K^+ se explican por el hecho de que muchas especies de tipo illita, así como micas desordenadas, exhiben algunas capas mezcladas con fases vermiculita montmorillonita o clorita y que existen intergradientes entre ellos. Estas últimas fases tienen cationes hidratados, agua e hidróxidos intercalados entre algunas de las capas de silicatos expansibles distribuidos entre las capas de mica y es el origen del H_2O y OH que se encuentran por análisis.

Grim (1962) considera que hay tres diferencias importantes entre las estructuras de la illita y montmorillonita. Estas son:

1. Las deficiencias de carga debidas a sustituciones isomórficas en la celda unitaria alcanza a 1,30 a 1,50 en la illita y a 0,65 - 0,80 en la montmorillonita. En la illita la deficiencia de carga radica principalmente en las capas de sílice y por eso, en lugares muy próximos a la superficie de la hoja unitaria, mientras que en la montmorillonita, la sustitución isomórfica se produce

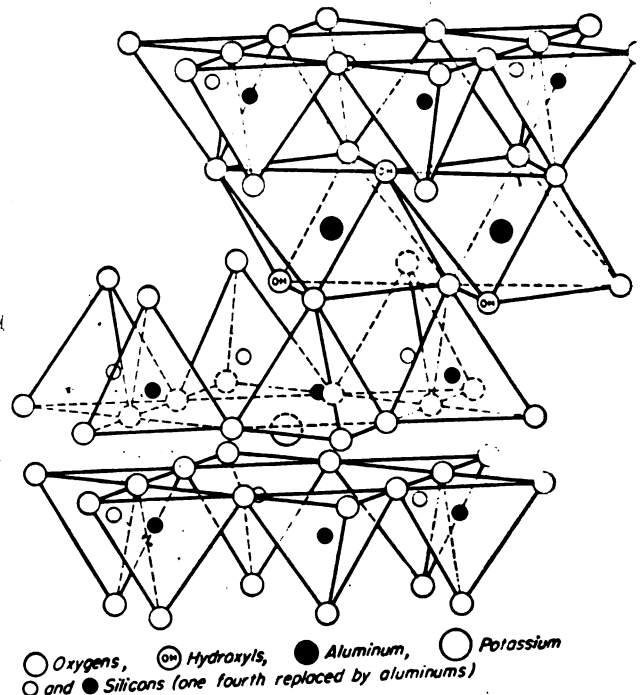


Fig. 111. Estructura de la illita. En perspectiva. (Según Grim, R. 1953)

principalmente en la capa octaédrica, es decir, en el centro de la hoja unitaria.

2. En las illitas la compensación de la carga se efectúa por iones K^+ y de ahí que las hojas unitarias de illita se encuentren en posición más o menos rígida, sin que puedan penetrar iones o moléculas polares que expandan sus capas, o lo hagan muy lentamente.

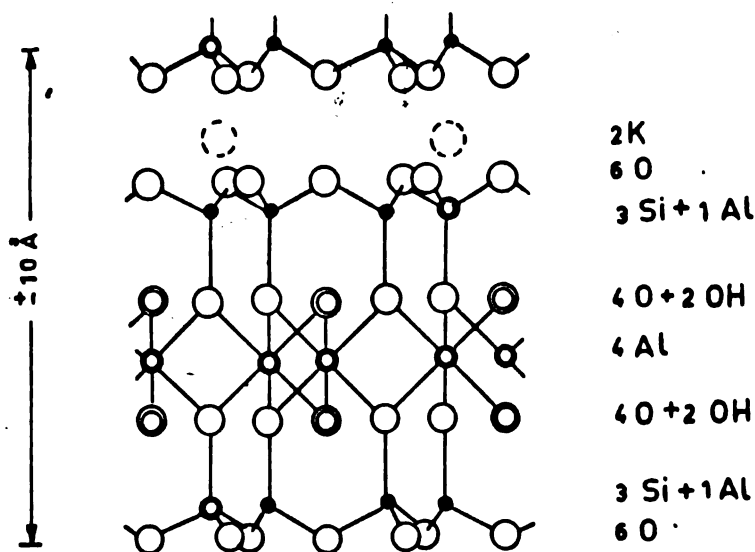


Fig. 112. Estructura de la illita, en proyección. (Según Grim, R. 1953).

3. Los iones K^+ situados entre hojas unitarias no son cambiables o difícilmente cambiables.

No existen razones, sin embargo, que impidan la existencia de una gradación completa entre illitas, micas bien cristalizadas (muscovita, biotita), montmorillonita y otras esmectitas, al menos mientras tengan vigencia las fórmulas de estructura que se dan a estos minerales. Grim (1953) admite que una gradación de esta naturaleza existe. Indudablemente se trata de un aspecto complicado y no suficientemente claro.

Se conocen una serie de minerales intermediarios o de transición situados entre las micas verdaderas y las esmectitas, particularmente montmorillonita, cuya posición sistemática no es clara: son los llamados minerales "mica-like" y las hidromicas.

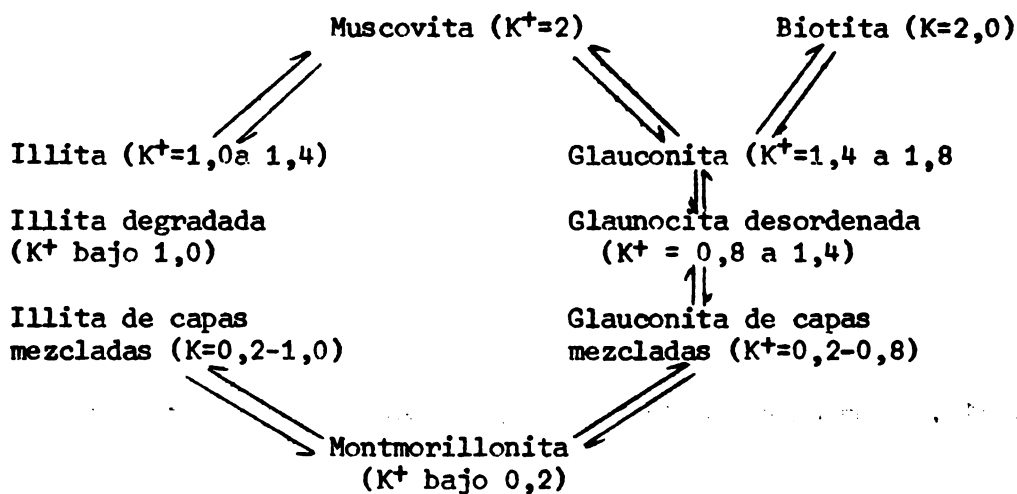
Los minerales semejantes a mica ("mica-like"), según la acepción de Eitel (1964), son no-expensibles, con especies dioctaédricas (glaucionita) y tri-octaédricas (ledikitas) y se conectan a las esmectitas a través de varias

intermediarios, como ser las llamadas bentonitas-K o metabentonitas. Los minerales "mica-like" pueden prepararse experimentalmente por fijación de iones K sobre las esmectitas.

La glauconita es dioctaédrica, con considerable proporción de hierro ferroso, férrico, magnesio y potasio como catión dispuesto en las entrecapas. Grimm (op. cit.) la considera como una illita.

Se ha descrito también un grupo de minerales micáceos llamados Hidromicas, y se sabe de la existencia de algunos representantes en suelos. Es probable que las hidromicas se produzcan por metasomatosis hidrotermal de las micas. Si la mica de origen era trioctaédrica, la mica hidratada resultante será de tipo ledikítico. Estos minerales contienen mucho menos contenido alcalino que las micas parentales.

Eitel (op. cit.) ha señalado en un esquema, las correlaciones posibles entre las illitas, y glauconitas con mica y montmorillonita como extremos como una función de la variación del contenido de K^+ (en número de equivalentes atómicos por celda unidad) durante la diagénesis. (Las flechas indican los posibles intercambios de K).



Morfología de las illitas

La pequeñez de las partículas de illita impide 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. Algunas especies muestran agregados en forma de bastones. Las partículas laminares alcanzan un diámetro de 2,0 a 0,2 μ , siendo su grosor considerablemente menor. Algunas fotos de illitas se muestran en el capítulo de Microscopía Electrónica.

Aspectos químicos de las illitas

Los límites de composición para las illitas no están bien definidos; existen rangos de composición muy amplios como puede verse en la Tabla 17.

Tabla 17. Composición y distribución de la carga en micas hidratadas (illitas) y vermiculita. (Marshall, 1964).

Nombre	Elementos presentes en		Por celda unitaria		
	Capa Si	Capa Al	Carga		C.E.C.
			Capa Si	Capa Al	
Illita	Si,Al	Al, Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Mg	-1,27	-0,19	0,16
Illita	Si,Al	Al, Fe ³⁺ , Mg	-1,06	-0,22	-
Glauconita	Si,Al	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Al, Mg	-1,83	-1,05	-
Glauconita	Si,Al	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Mg, Al	-0,77	-0,99	-
Vermiculita	Si,Al	Mg, Fe ³⁺ , Al, Fe	-2,48	+1,23	1,29
Vermiculita	Si,Al	Mg, Al, Fe, Ni, Fe ²⁺	-2,19	+1,33	0,88
Batavita	Si,Al	Mg, Al	-2,02	+0,66	1,36

(Cargas y C.E.C. expresadas por celda unitaria con $0=24$)

La tabla 17 ha sido calculada para una celda unitaria con 48 valencias catiónicas de las cuales 44 pertenecen a los oxígenos (cationes metálicos) y cuatro a los OH.

Las intensidades de las reflexiones (001) parece que no son influidas por las sustituciones isomórficas de Si por Al en las capas de sílice, pero cuando el Fe²⁺ y Mg están presentes en la capa octaédrica se podría producir un cambio en las intensidades de esas reflexiones.

La capacidad de cambio de los miembros de este grupo varían en el rango de 10-40 meq /100g. Se ha demostrado que con la disminución del tamaño de partículas se produce un incremento de la C.I.C., pero la variación de este cambio no es demasiado grande y estaría restringido sólo a las superficies externas. Las cifras de C.I.C. concuerdan bien con la idea de que el intercambio de cationes se debe parcialmente a las superficies externas y parcialmente a unas pocas capas hidratadas que se intercalan con las unidades normales de la mica.

Descomposición química

No existe mucha información en este aspecto. Desde luego la acción de ácidos diluidos a temperaturas bajo 100°C, determina pérdidas de K desde el retículo junto a disolución parcial de alúmina. Se considera que el grupo de illitas trioctaédricas tiene mayor solubilidad que las illitas típicas.

Ocurrencia y condiciones de formación de las illitas

Indudablemente, las illitas son los minerales de arcilla más abundantes en los sedimentos y muy frecuentes en los suelos, especialmente en aquellos que no han estado sometidos a lavaje excesivo. Su abundancia se explica por la frecuencia y abundancia de las micas en sedimentos y rocas.

Jackson (en Bear, 1964) considera que la meteorización de la mica en los suelos, determina una lenta difusión de K, desde los espacios entre capas unitarias, hacia la solución de suelo, con lo cual se produce una hendidura (clivaje) en los bordes de meteorización de la mica como se ve en la Fig. 114. El potasio difundido deriva a potasio de cambio y como tal es usado por las raíces de las plantas. Si se toma en cuenta que el potasio está sometido a disminución, por el equilibrio químico con la solución del suelo, los iones de cambio y el agua, se produciría realmente un proceso como el presentado en la ecuación siguiente:

mica \rightleftharpoons illita \rightleftharpoons vermiculita \rightleftharpoons montmorillonita.

El desplazamiento de la ecuación hacia la derecha por disminución de la actividad del ión K^+ (que determina la expansión del retículo) ha sido demostrado en experimentos de laboratorio. El desplazamiento a la derecha se ha logrado también con iones amonio que son fuertemente sorbidos.

Procesos de secamiento (desecamiento) de la mica en suelos aceleran la liberación de K^+ si el nivel de K es relativamente bajo. La acción "lanca" del ión Na^+ hidratado en la superficie de la mica se revela por el encurvamiento de las capas de mica se revela por la curvatura de la superficie de la mica, como se ve en la Figura 113. Este efecto contribuye a degradar las micas e illitas.

Secamiento o congelamiento facilitan también el desplazamiento de la ecuación hacia la izquierda, siempre que el nivel de K soluble y de cambio del suelo sea elevado, debido a que los iones K^+ , unidos fuertemente entre las dos hojas unitarias, permanecen retenidos en el interior de la mica (parte izquierda de la Figura 114).

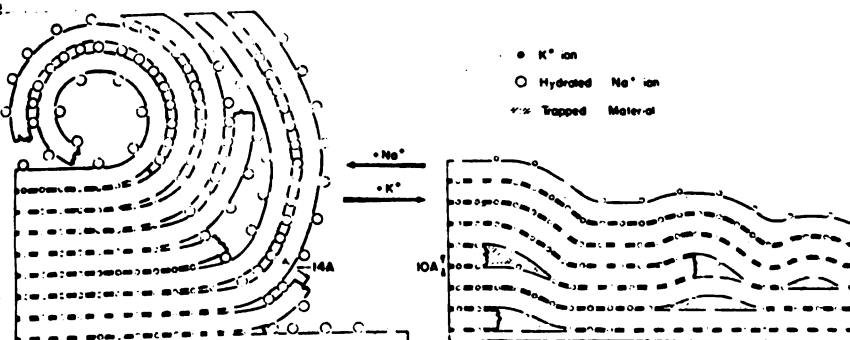


Fig. 113. Encurvamiento en las capas de mica al ser reemplazados los iones K^+ por iones Na^+ hidratados en la superficie de clivaje (superficie de ruptura) de las micas. Vista según microscopía electrónica (Según Jackson & Venkata-Raman, 1964)

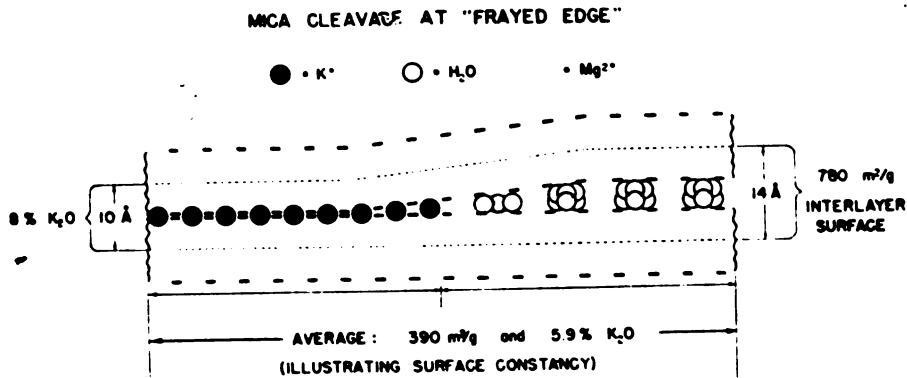


Fig. 114: Interfoliación de tipo "fried-edge" (bordes rotos) provocada por la meteorización de la mica; ejemplo con 50% de los espacios entre las hojas expandidos y 50% de los espacios originales de la mica (según Jackson, M.L. en Bear, 1964, 1964).

En una mica semi expandida al agregar K⁺ o NH₄⁺, que se fijan fuertemente en las cavidades que normalmente ocupan los iones K⁺ entre las capas micáceas, determina que el proceso de clivaje (v.gr. hendidura en el borde de la lámina de mica) se invierta abruptamente provocando el desenrollamiento de las capas.

Keller (1968) estima que la formación de illita está favorecida por las siguientes condiciones: adecuada cantidad de sílice, presencia de iones Ca, Mg, y Fe²⁺, condiciones alcalinas, potasio en solución y elevada concentración para incluirse como "catión de cambio", déficit de carga positiva. El ambiente señalado es más o menos semejante al de la formación de la montmorillonita, excepto en el requerimiento del potasio.

Illitas se presentan en los vertisoles (grumosoles), alfisoles (Gray-brown, podsolíc, Planosoles), Molisoles (Prairie, Chernozem, Rendzinas, etc.), Aridisoles (suelos desérticos, Sierozem), Entisoles. Es decir, la gama de suelos que cubre es inmensa.

Illitas se presentan en grandes cantidades en el sedimento de los océanos.

Si se resumen los conceptos actuales sobre el grupo illitas, es indudable que existe una situación bastante confusa en torno a estos minerales. Es un término que, como bien lo expresa Keeling (1961) se usa indistintamente para referirse a una hidrómica macroscópica que puede separarse, como ser,

de "fire clays" y también para material muy finamente granulado que es esencialmente arcilla. Si se observan los análisis químicos de las illitas, se verá que varían enormemente y que en muchos casos, se aproxima hacia la composición de la mica muscovita. Keeling admite la posibilidad, en base a análisis químicos y difracción de rayos X, que illita sea una mezcla de mica con otro mineral hidratado, de composición variable. Por eso, el diagrama de rayos X es esencialmente micáceo. Otros autores consideran la posibilidad de que se trate de un interestratificado (ver, por ejemplo, Tabla 15, indicación respecto a posición de la illita).

Vermiculita

Las vermiculitas son minerales importantes, que se encuentran en sedimentos y suelos. Sus propiedades y estructura no están, sin embargo, completamente aclaradas. Y esto parece provenir de que, en cierta manera, aparezcan como un intermediario entre las cloritas y montmorillonitas.

Estructura

La estructura de la vermiculita fue determinada primeramente por Grüner (1934) siendo confirmada posteriormente por Hendricks & Jefferson (1938).

La mayoría de las vermiculitas son trioctaédricas y derivan fácilmente de la biotita por meteorización. Existen también algunos análogos dioctaédricos, como lo han confirmado Brown (1953) en suelos de Lancashire, en Inglaterra. Probablemente estas vermiculitas provengan de micas dioctaédricas.

Su estructura corresponde a una interestratificación regular de unidades de talco y una doble capa de moléculas de agua o, mejor dicho, iones magnesio hidratados. Un esquema estructural de la vermiculita puede verse en las Figs. 115 y 116.

El mineral sin tratamientos tiene un espaciado basal de $14 - 15\text{\AA}$. Este espaciado es similar al de las cloritas pero, a diferencia de éstas, cuando la vermiculita se calienta, pierde agua incluida entre las hojas contrayéndose la estructura a $9 - 10\text{\AA}$. Con respecto a 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\AA ; en cambio, la montmorillonita sí.

Otra especie que suele asemejarse a una vermiculita es la llamada hidrobiotita, que corresponde a una interestratificación de vermiculita y biotita. Pero la hidrobiotita será tratada dentro de los minerales interestratificados.

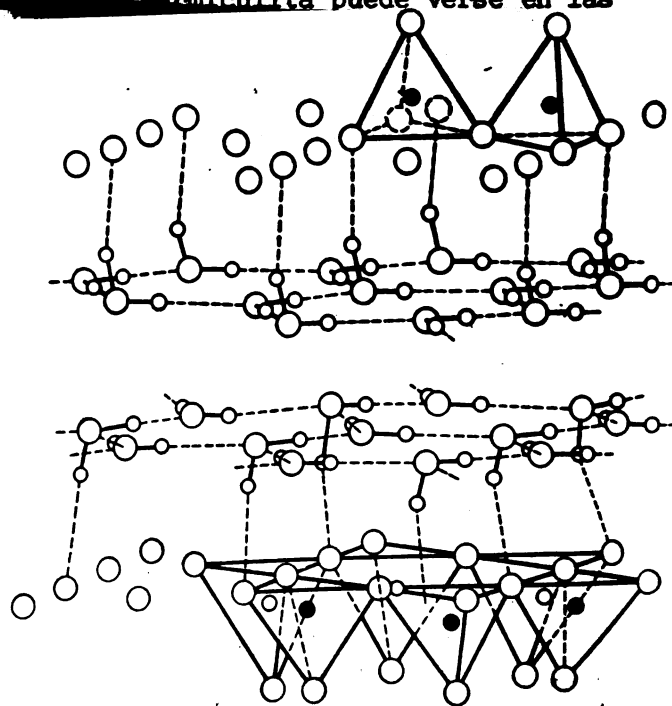


Fig. 115. Diagrama de la estructura de la vermiculita, en la que se observan las dos capas de agua. (Según Grimm, 1953).

En la opinión de Hendricks & Jefferson (op.cit.), la doble capa de moléculas de agua tendría la misma configuración hexagonal que en la haloisita $4\text{H}_2\text{O}$. Barshad (1950) ha demostrado que el grosor de las capas de agua depende del catión de cambio que compensa las deficiencias de carga de las capas de sílice. En las vermiculitas naturales, los cationes de cambio asociados son Mg^{+2} y Ca^{+2} y se unen estrechamente a las capas de agua. Si el catión es Ca^{+2} y Mg^{+2} , el espaciado de eje c es, en este caso, 14-15Å. Si el catión de cambio es K o NH_4^+ , el espaciado se reduce a 10,5 - 11Å. Como hemos dicho, el calentamiento determina una contracción adicional de la vermiculita potásica a que es valor de la biotita. ha llegado a demostrar que el reemplazamiento de los iones Mg^{2+} en la biotita pueden transformarla en vermiculita.

Las constantes cristalográficas de la vermiculita son las siguientes:

$c=8,9\text{Å}$; $b=9,20\text{Å}$; $a=5,34\text{Å}$; $\alpha=90^\circ$

El desbalance de carga se produce principalmente por sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en las capas tetraédricas. Este déficit podría parcialmente compensado por otras sustituciones en la estructura siempre que existiese una deficiencia de carga neta de 1,0 a 1,4 por celda unitaria. En cualquier caso, la deficiencia de carga es satisfecha por cationes situados entre las hojas estructurales y son, en gran parte, cambiables.

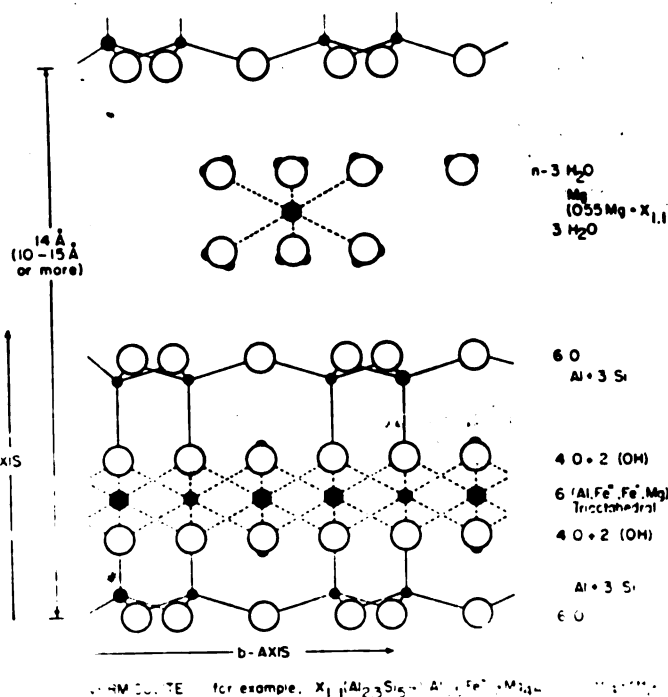
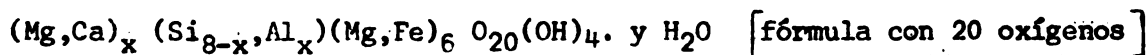


Fig. 116. Esquema de la vermiculita magnésica, en posición (100).

Tratándose de minerales tan cambiantes y variables, sólo pueden aventurarse fórmulas generales. Grim (1953) da una fórmula consistente en:



en la cual $x = 1 - 1,4$; $y =$ alrededor de 8,0. Ca^{++} y Mg^{++} son los cationes de compensación altamente cambiables.

Existen aún bastantes incertidumbres acerca de la distribución de las moléculas de agua. La vermiculita tiene una elevada capacidad de cambio, alrededor de 150 meq/100g, de modo que las moléculas de agua deben estar profundamente influenciadas no sólo por los cationes de cambio sino por las capas de sílice deficientes en carga. Walker (1949), considerando estos antecedentes, divide el agua de entrecapas en dos categorías: una parte que está coordinada con los cationes de cambio y otra sometida a la influencia de las capas de Si_2O_3 . Al deshidratarse, la vermiculita pierde primero el agua asociada a las capas de sílice. El magnesio mismo no puede permanecer mucho tiempo rodeado por 6 moléculas de agua, pero mantiene una coordinación con 4 moléculas, que dan un espaciado de 11,8Å. Una deshidratación más acentuada elimina totalmente el agua de entrecapas y el espaciado basal cae a 9,26Å.

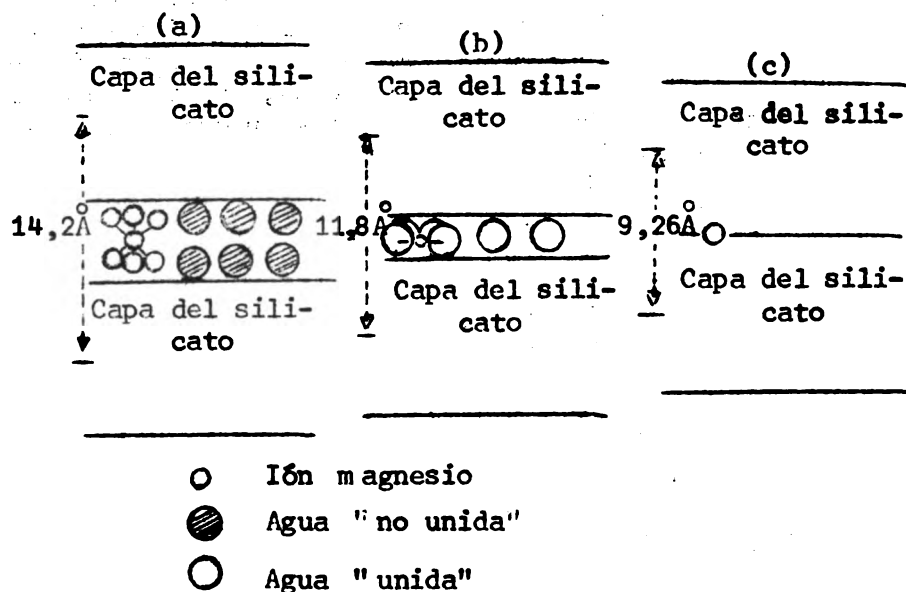


Fig. 117. Configuración del agua de entrecapas en la vermiculita (diagramática), según Walker (1951). (a) Completamente hidratada. (b) Semi hidratada después de la eliminación del agua no unida. De las seis moléculas de agua en la envoltura original del magnesio (vea a), quedan sólo cuatro en contacto con el ión. (c) Completamente deshidratada, con iones magnesio en huecos de las capas de silicato.

(Walker, G. F., Vermiculite and some related Mixed-Layer Minerals, "X-ray Identification and Structure of the Clay Minerals" Chap. VII, pp. 199-223. Min. Soc. of Great Britain Monograph (1951).

Walker 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. Las modificaciones antedichas pueden verse en la Fig. 117.

Indudablemente, un espaciado basal de 14\AA , semejante al de la clorita y montmorillonitas, introduce complicaciones de identificación. Sin embargo, el uso de técnicas adecuadas, por ejemplo saturación con moléculas orgánicas, colapso por deshidratación, saturación con iones potasio, permiten una identificación correcta.

Trabajos de Walker (1949) y Milne (1951), mediante síntesis de Fourier de una dimensión en la estructura de la vermiculita, han demostrado fehacientemente que las posiciones de cambio están ocupadas normalmente por iones Mg^{2+} . El agua de entrecapas consiste en una capa doble de moléculas con un espesor de 5\AA de grosor, con iones Mg en posición central. Al reemplazar estos iones Mg, cambia el espaciado mencionado anteriormente.

Roy y colaboradores (1957) han hecho algunos interesantes estudios en la meteorización de las micas y la formación de vermiculita, así como el comportamiento frente a la deshidratación de este mineral. La vermiculita muestra sobre 300°C una redistribución de los iones Mg^{2+} en su estructura

y una tendencia a transformarse en una estructura "clorita-like" o pseudo-clorita, no hinchable en glicol etilénico. Esto significa que la vermiculita nunca puede ser un mineral hidrotermal, ni aun en condiciones metamórficas suaves, sino que es una típica fase de meteorización.

Aspectos químicos

Debido a que la vermiculita se emparenta con la biotita y flogopita, existe una amplia variación en su composición química. Se considera que la vermiculita se origina sólo a partir de las micas dioctaédricas. La carga negativa del retículo se debe a sustitución de Si por Al en la capa silícea, la cual está parcialmente neutralizada por cargas positivas en la capa octaédrica, determinadas a su vez por reemplazamiento de Mg^{2+} o Fe^{2+} por Al^{3+} .

Aspectos morfológicos

Vermiculitas (e hidrobiotitas) se encuentran naturalmente como grandes hojas cristalinas o masas de aspecto semejante a las micas, pero son algo más quebradizas. Su tamaño posibilita que determinaciones de rayos X puedan ser hechas en cristales únicos.

Ocurrencia y condiciones de formación

Especie muy común en los suelos, particularmente en aquellos derivados de rocas que contienen biotita o minerales ricos en magnesio y hierro. Las condiciones de formación son similares a las de la montmorillonita.

Vermiculita ha sido descrita en Ultisoles (Red-Yellow podzolic), Molisoles (Prairie, chernozem, chestnut, Rendzinas), aridisoles (Suelos desérticos, Sierosem).

Grupo de las cloritas

Las cloritas fueron consideradas brevemente dentro de los filosilicatos primarios (páginas 104-105). Ampliaremos su estudio considerando aspectos estructurales, morfológicos, químicos y condiciones de formación.

Las cloritas son minerales de amplia distribución en suelos y sedimentos. Su composición y estructura las emparenta con las vermiculitas, con las que guarda muchas analogías.

Todas las cloritas conocidas son trioctaédricas. Aunque se sabe de la existencia de algunas cloritas dioctaédricas, no ha podido deducirse correctamente su fórmula estructural.

Estructura

La estructura de las cloritas fue determinada originalmente por Pauling (1930), siendo posteriormente estudiada detalladamente por MacMurchy (1934).

Esencialmente, la estructura consiste en capas alternadas de mica y "brucita", $[\text{Mg}(\text{OH})_6]^\infty$ y de ahí que se designe este mineral como silicato de capas 2:1:1 o 2:2, es decir, dos capas tetraédricas y dos capas octaédricas. Las capas 2:1 (tipo mica o talco) son trioctaédricas, de composición $(\text{OH})_4 (\text{Si}, \text{Al})_8 (\text{Mg}, \text{Fe})_6 \text{O}_{20}$. La capa de "brucita" tiene parte del Mg^{2+} reemplazado por Al^{3+} , de modo que, en realidad su composición es $[\text{Al}_2\text{Mg}_4 (\text{OH})_{12}]^{2+}$. Tales capas se disponen como un sandwich entre las hojas 2:1, y están cargadas positivamente. Por su parte, las capas de mica tienen carga negativa, ya que parte del Si tetraédrico se encuentra reemplazado por Al^{3+} . Más detalles de la estructura de las cloritas pueden verse en las Figs. 66 y 67, páginas 104-105. Un esquema se ve en la Fig. 118. La fórmula para una clorita trioctaédrica típica es $(\text{Al}_2\text{Si}_6)\text{Al}_2\text{Mg}_{10}\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$. La suma de las cargas es cero. En esta fórmula Fe^{2+} y otros cationes divalentes podrían reemplazar parcialmente el Mg^{2+} en la capa brucítica. También Fe^{3+} y otros cationes podrían reemplazar parcialmente el Al^{3+} de posiciones octaédricas en la red. La fórmula anterior podría ser escrita en otra forma: $\text{AlMg}_5(\text{OH})_{12} \cdot (\text{Al}_2\text{Si}_6)\text{AlMg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. En esta forma se representa una distribución simétrica de la carga positiva entre la capa de "hidróxido", esto es, $\text{AlMg}_5(\text{OH})_{12}$ y la capa 2:1 de la misma. La carga positiva de la "brucita" balancea la carga (-2) de la capa tetraédrica, representada por (Al_2Si_6) . Logicamente, la carga positiva a que hacemos referencia se produce como hemos dicho por reemplazamientos de Mg^{2+} por Al^{3+} en la capa de brucita. 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 la estabilidad estructural. En cuanto a la carga de las capas tetraédricas de sílice, es variable y podría oscilar entre (AlSi_7) y (Al_4Si_4) y aún podría situarse fuera de este rango.

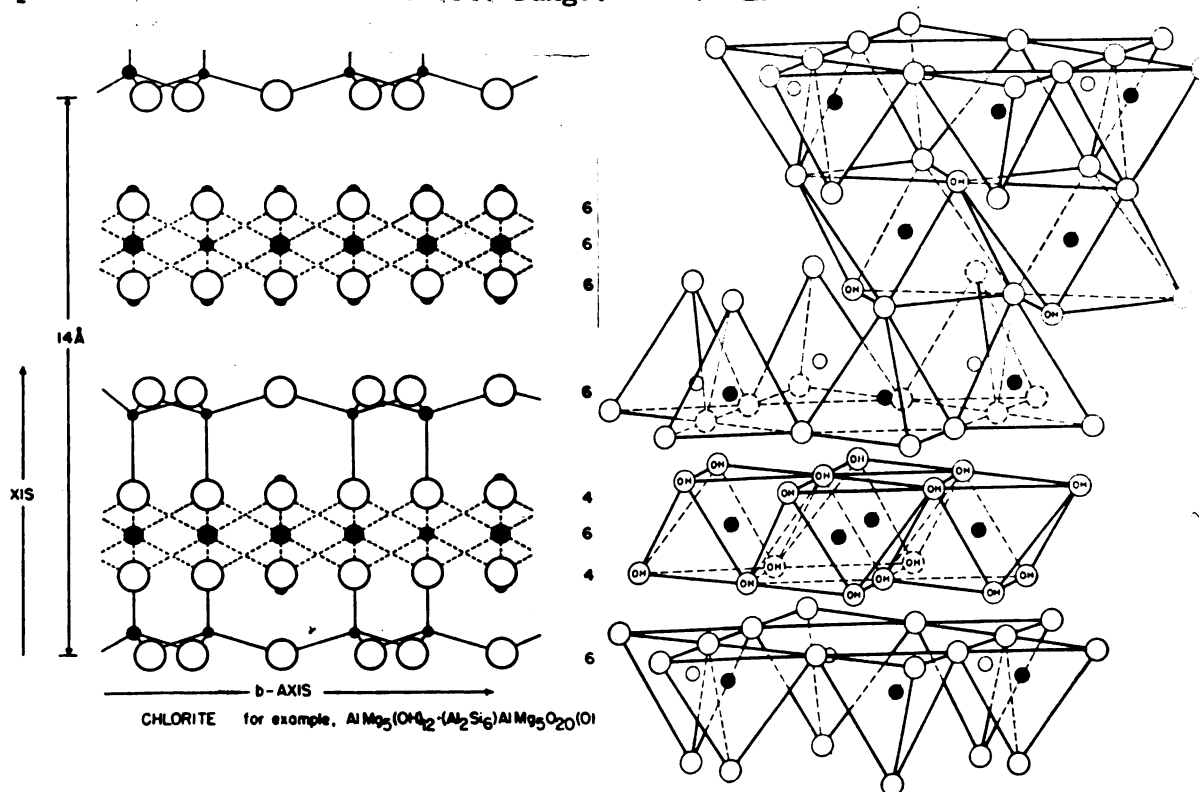


Fig. 118. Esquema de estructura de la clorita (modelo) octaédrico, en proyección y en perspectiva.

Los miembros del grupo de las cloritas difieren entre sí por la clase y magnitud de sustitución tanto en la capa brucítica como en las capas tetraédricas de silicio. Se producen también algunas variaciones por diferencias en la orientación de las capas 2:1 respecto a las capas de brucita así como por diferencias en el número de unidades apiladas en las unidades sucesivas de clorita (paquetes). Se han descrito unidades de clorita formadas por 6 y 9 capas.

Las cloritas exhiben algunas variedades polimórficas, en forma semejante a lo que ocurre en las micas.

Aspectos químicos

Debido a que tanto las unidades de mica como las de brucita pueden variar en su composición simultáneamente, se conocen varias especies dentro de este grupo. Estudios de Brindley & Robinson (citado por Marshall, 1964) indican que la sustitución de Si por Al en las capas de sílice muestra una variación entre 1,1 - 3,5 átomos por celda unitaria que contenga 8 átomos tetraédricos. La capa central de la unidad de mica es trioctaédrica, con Mg como catión predominante. La composición de las dos unidades octaédricas podría variar entre $Mg_{10}Al_2$ y Mg_8Al_4 , con Fe^{2+} y Mn^{2+} reemplazados por Mg y Fe^{3+} o Cr^{3+} reemplazados por Al^{3+} .

La clorita como hemos dicho, es usualmente trioctaédrica pero podrían existir cloritas dioctaédricas, cuya fórmula sería $Al_{4,4}(OH)_{12} \cdot (Al_{1,2}Si_{6,8})Al_4O_{20}(OH)_4$, de las cuales hay evidencias que existen en suelos y sedimentos. Jackson (1967) considera que existe una serie (intergradientes) entre clorita dioctaédrica y vermiculita dioctaédrica.

La C.I.C. es muy baja, y esto es una prueba de que la carga negativa de las capas unitarias está compensada parcialmente por la carga positiva a la brucita. Dentro de las cloritas, se conocen bien las especies trioctaédricas:

Penninita:	$Mg_{11}Al$	$AlSi_7O_{20}$	$(OH)_{16}$
Clinocloro:	$Mg_{10}Al_2$	$Al_2Si_6O_{20}$	$(OH)_{16}$
Proclorita	Mg_9Al_3	$Al_3Si_5O_{20}$	$(OH)_{16}$
Amesita:	Mg_8Al_4	$Al_4Si_4O_{20}$	$(OH)_{16}$

Se considera que forman una serie isomórfica.

Conviene indicar que se ha agregado al grupo de las cloritas una nueva categoría de minerales, denominados cloritas hinchables o pseudo-cloritas. Su posición definitiva en la clasificación mineralógica podría variar posteriormente, pero su estructura es análoga a las de las verdaderas cloritas.

Aspectos morfológicos

No tiene características altamente específicas. La clorita de suelos muestra partículas laminares con bordes irregulares.

Cloritas expansibles tampoco muestran ningún rasgo particular.

Algunas especies bien cristalizadas, como penninita y clinocloro han sido medidas con goniómetro, ya que tienen cristales suficientemente grandes.

Ocurrencia y condiciones de formación

Las cloritas se presentan frecuentemente en los suelos; son principalmente minerales heredados de rocas máficas, serpentina y otras, pero se estima que pueden tener también un origen secundario.

Keller (1968) admite la posibilidad que las cloritas podrían derivarse de la montmorillonita por admisión de una capa $Mg(OH)_2$ entre los espacios dejados por las hojas elementales.

Fuera del requisito de que sería necesaria suficiente cantidad de magnesio para llenar las entrecapas de, no se dispone de mayores antecedentes acerca de su génesis.

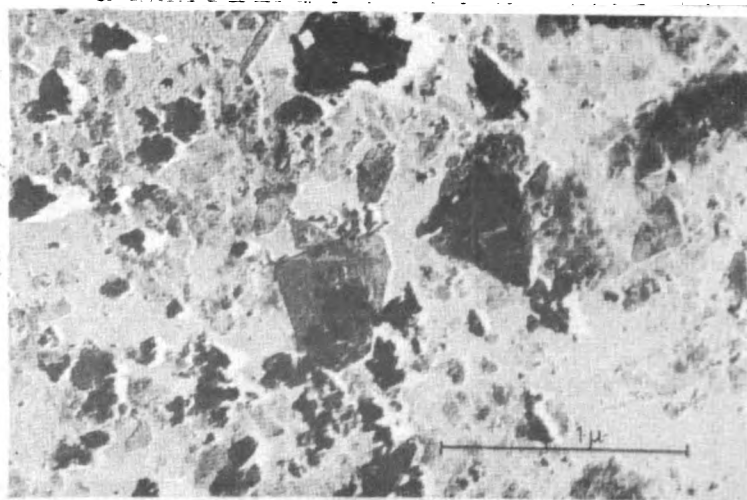


Fig. 119. Microfotografía electrónica de una clorita sedimentaria proveniente de un esquistos clorítico, Zagreb, Yugoslavia. (con una matriz de mica y caolinita) (Según Beutelspacher y Vander Marel, 1968).

Minerales estratificados

Frecuentemente los minerales de arcilla de suelos no muestran las características simples de las kanditas, esmectitas o vermiculitas, sino que tienen una naturaleza más compleja debido a las interestratificaciones. Interestratificación es la intercalación de unidades de estructura de silicatos laminares o de láminas de unidades distintas en un mineral determinado.

Los minerales de arcilla de suelos y sedimentos muestran, generalmente, interestratificaciones a lo largo del eje c, particularmente en los silicatos de capas 2:1 y 2:2.

En los filosilicatos pueden diferenciarse claramente sus unidades características: unidad de caolinita, unidad de haloisita hidratada, de anauxita, mica, de vermiculita, clorita y montmorillonita. Se excluyen los minerales fibrosos attapulgita y sepiolita, y los alúminosilicatos amorfos. Ahora bien, todas estas unidades tienen en común las dimensiones a y b, de modo que es perfectamente concebible una interestratificación a lo largo del eje c. De las unidades nombradas, dos pueden concebirse por sí mismas como interestratificadas: la anauxita, que intercala entre capas de caolinita capas dobles de tetraedros de sílice y las cloritas, que tienen una interestratificación regular de brucita entre capas de mica o talco.

Hay bastante evidencia que demuestra que el problema de la interestratificación es muy complejo. Las primeras investigaciones, que se efectuaron en la década de 1940-1950, sostenían la idea de una interestratificación completamente desordenada e, indudablemente en base a ese modelo, el problema podría haber sido solucionado satisfactoriamente. Pero los numerosos métodos de análisis desarrollados (por ejemplo, Méring, 1949; MacEwan, 1956; Kokinoki & Komura, 1952-1954, etc.) han llevado a la convicción de que las secuencias "no desordenadas" son muy frecuentes.

Hay varios criterios para indicar el grado y naturaleza de la interestratificación. Según el número de componentes, las mezclas pueden ser binarias, ternarias y cuaternarias. Mezclas binarias pueden ser, por ejemplo, mezclas de mica-vermiculita, clorita-vermiculita, clorita-vermiculita, clorita-mica, o montmorillonita-mica. Ahora, según el grado de orden, las mezclas podrían ser regulares, considerando que A y B son las unidades estructurales de un mineral cualquiera, esto es ABABAB...podrían tener una secuencia al azar o desordenada ABBAABAABBB o segregada AAAA...., BBBB.... o aun grados intermedios entre estos límites.

McEwan (1968) considera que una secuencia simple podría ser definida por una serie de coeficientes. Para una mezcla de dos capas A y B estos podrían ser $P_A, P_B, P_{AA}, P_{AB}, P_{BA}, P_{BB}$. En estos coeficientes, p_A es la probabilidad de que se encuentre una capa A; P_{AA} es la probabilidad de que una capa A siga a otra A, etc. Es decir, que una aproximación matemática sería suponer que tales estructuras podrían definirse como una función de distribución de probabilidad de las distancias entre las capas.

El análisis de una mezcla binaria es relativamente simple, y se puede hacer sólo por técnicas de rayos X, siempre que se trate de una distribución estadística de uno en otro. La existencia de mezclas ternarias o cuaternarias son mucho más difíciles, pero aplicando una metodología selectiva es

posible deducir algunos componentes. Supongamos, por ejemplo, una interestratificación compleja que incluya clorita y minerales 2:1. Calentando a 550°C, los minerales 2:1 (montmorillonita, vermiculita) colapsan su espaciado basal a 10Å, pero la clorita permanece con su espaciado de 14Å. Se identifica una especie. Las otras también se pueden determinar diferencialmente.

Las dificultades más grandes se presentan en las interestratificaciones parcialmente desordenadas, o las segregadas, con zonas de predominancia de una especie determinada. Tales mezclas conducen a máximos anchos (001), que se diferencian de las interestratificaciones completamente desordenadas, pero que se confunden fácilmente con los efectos que producen partículas pequeñas.

Interestratificación mica-vermiculita (mica-hidratada)

Generalmente la interestratificación es regular. Las secuencias determinadas por Gruner (1934) y Hendricks & Teller (1942) M-V-M-V V-V-V-M-V-V-V-M y M.V.M.V.M.V.M. tienen concordancia con los valores de reflexión de rayos X de los planos basales.

En la Fig. 120 se ve un diagrama con un tipo de interestratificación regular de mica-vermiculita, o sea con 50% de entrecapas de mica y 50% de entrecapas expandidas (Jackson, M. L. en Bear, 1964). Generalmente las hidrobiotitas (o micas hidratada) muestran una fuerte reflexión entre 11,4 y 12,1Å, que puede deberse a una interestratificación desordenada cuya posición varía según la proporción de vermiculita o biotita.

Difracción de rayos X es absolutamente necesaria para tal identificación. Si se trata de una interestratificación desordenada, se verán las reflexiones individuales de cada componente. Si la interestratificación es regular, aparecerán múltiplos de los minerales individuales y sus interferencias correspondientes. Por ejemplo, un sistema binario de espaciados de 10Å y 14Å proporciona "peaks" en el rango 10,3 a 12Å (el múltiplo dividido por 2).

Entre unidades de vermiculita y pirofilita se produce una secuencia regular, como existe en la rectorita por ejemplo, con una periodicidad a lo largo



INTERSTRATIFICATION

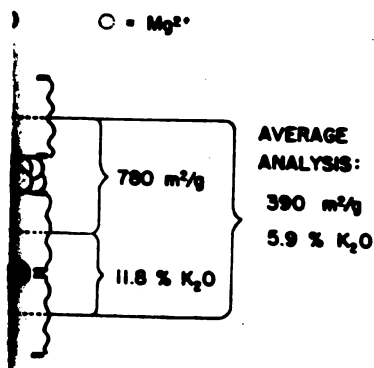


Fig. 120. Tipo de interestratificación producida en la meteorización de la mica, con un 50% de entrecapas de mica y 50% de entrecapas expandidas. Los análisis muestran tendencia a mantener constante la superficie específica de las entrecapas. (Según Jackson, M. L. en Bear, 1964).

del eje c de 25\AA , correspondiente a una capa de cada uno. Si se da un tratamiento con moléculas orgánicas polares, como glicol etilénico, habrá una expansión de las capas de vermiculita, pero no de la pirofilita, que es inexpandible. En la Fig. 121 se ve un diagrama ideal de una arcilla compleja, esencialmente montmorillonita, formada por meteorización de la mica en suelos y sedimentos.

Interestratificación de montmorillonita, vermiculita, 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 característico de los suelos y tiene fuerte influencia sobre algunas propiedades físico-químicas, tales como la fijación de fosfatos (Jackson, M. L. en Bear, 1964). Se ha podido deducir la naturaleza de tales complejos. La precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$, sesquióxidos hidratados y probablemente Mg en forma de brucita entre las hojas de montmorillonita y vermiculita, produce estructuras cuyas propiedades son intermediarias entre las del mineral expansible y las de la clorita.

Jackson (Op. cit.) ha proporcionado una excelente explicación respecto a la estructura de estos intergradados. Considera que la mayoría de los intergradados descritos en arcillas de suelos presentan un espaciado de 14\AA y han sido designados con varios nombres: "vermiculita dioctaédrica", "vermiculita", "mineral semejante a clorita" o simplemente clorita. Las entrecapas son heterogéneas respecto a "islas" de estructuras "brucita-like" o "gibbsita-like", como puede verse en la Fig. 122. Estas "islas" se distribuyen entre los espacios que dejan las capas unitarias, espacios que de otra manera estarían llenos con agua y cationes de cambio como es característico de la montmorillonita y vermiculita. Hay fenómenos asociados a estas estructuras.

Por ejemplo, la C.I.C. (capacidad de intercambio de cationes) decrece paralelamente con la magnitud de la carga positiva de los cationes hidróxido no reemplazables que se encuentran entre las capas unitarias; las superficie específica también decrece. El espacio basal incrementa su resistencia al colapso por calentamiento a medida que la incorporación de hidróxidos entre las capas se intensifica. A tales productos se han llamado intergradados montmorillonita-vermiculita-clorita. Si se extraen las "islas" de hidróxido entre las capas mediante soluciones de citrato-fluoruro o hidróxido de sodio, las capas presentan los espaciados originales, sea de la vermiculita o

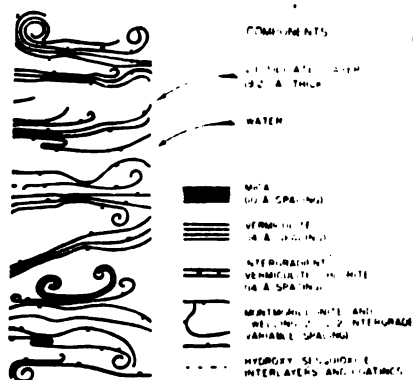


Fig. 121. Características fundamentales de una arcilla compleja, predominantemente montmorillonítica, formada por meteorización de la mica en suelos y sedimentos. Varios componentes de meteorización se encuentran en distintas proporciones (Según Jackson, M. L., en Bear, 1964).

Intergradientes 2:1 a 2:2 expansibles

"Cloritas expansibles" han sido descritas como cloritas en las que las superficies de la capa de brucita no se encuentran unidas al filossilicato. La disposición entre las capas de unidades brucita y unidades cationes-agua sería heterogénea y el complejo resultante varía entre un expansible 2:1 a un intergradiente 2:2. Un complejo de esta naturaleza se ha encontrado en una arcilla expansible proveniente de la meteorización de basalto en Queensland, Australia (Jackson, M.L. en Bear, 1964).

Intergradiente 1:1 - 2:1

Sudo & Hayashi (1966) han determinado una interestratificación desordenada de caolinita-montmorillonita, en depósitos de las llamadas "tierras ácidas" de Japón, con una distribución irregular de la caolinita a "manchones", que se podría interpretar como un fenómeno simple de epitaxia, por analogía, tal vez, en las dimensiones

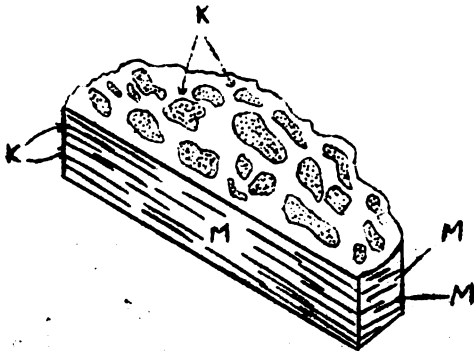


Fig. 123. Esquema para un mineral de arcilla de capas mezcladas de caolinita (K) y montmorillonita (M) (Según Sudo T. y Hayashi, H., 1956).

estructura no es laminar sino que consiste en una modificación de la doble cadena anfibólica.

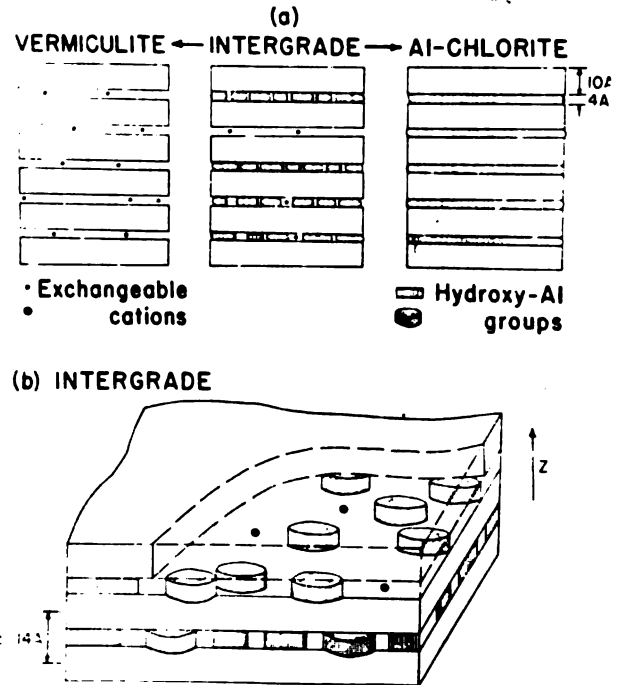


Fig. 122. Algunas características estructurales de intergradientes clorita expansible-silicatos 2:1 y su relación al miembro final vermiculita (izquierda) o clorita (derecha) según eje c. Otra sección del intergrado (b) mostrando las "islas" de hidróxido de aluminio que se crean más concentradas alrededor de los cantos laterales de las entrecapas del cristal. (Según Jackson, M.L., en Bear, 1964).

a, b. Tal complejo es muy desordenado. Tratamiento con glicol-etilénico expande las capas de montmorillonita. Se trata, en verdad, de una interestratificación muy rara.

Grupo de la attapulgita (paligorskita) sepiolita

Los minerales de este grupo constituyen un grupo muy particular dentro de los minerales de arcilla en cuanto a que su

Fresman, en 1913, fue el primero quien caracterizó estos minerales. Este autor considera la existencia de una serie completa de minerales entre miembros límites, uno aluminico y otro magnésico. Se ha reconocido la existencia de tres especies: paligorskita, attapulgitita y sepiolita, pero hay dudas respecto a que sean minerales específicos. Por ejemplo, Caillere & Henin (1951) consideran que attapulgitita y palygorskita son similares, pero la sepiolita es diferente.

Estructura

La estructura de estos minerales ha sido estudiada por De Laparent (1941) y posteriormente por Bradley (1940). La estructura sugerida por Bradley puede describirse como formada por unidades que constan de una cadena doble de tetraedros de sílice con una capa de brucita entre ellos, extendiéndose indefinidamente en una sola dirección, en lugar de hacerlo en dos, como se requiere para la formación de una estructura de capas. Se forman bandas dispuestas en forma que sus ejes mayores son paralelos al eje c, como puede verse en la figura 124. Las bandas se unen entre sí mediante los oxígenos de las capas de sílice de forma que éstas, vistas desde arriba, son continuas, pero los átomos de silicio se presentan en fajas dispuestas alternativamente a uno y otro lado del plano de átomos de oxígeno (ver Figura 125). La cuarta valencia del silicio enlaza la capa de alúmina-magnesia, la cual, también adopta la de bandas. Una consecuencia de esta disposición atómica es que la estructura presenta canales de una anchura fija que

se extienden paralelamente a las fajas, como puede verse en la Figura 126. La capa octaédrica es semejante a la de los filosilicatos, pero es continua sólo en una dirección. Cadenas de moléculas de agua corren paralelas a c, llenando los intersticios entre las cadenas anfibólicas. Se acomodan 4 moléculas de agua por celda unitaria que pueden perderse por deshidratación a baja temperatura.

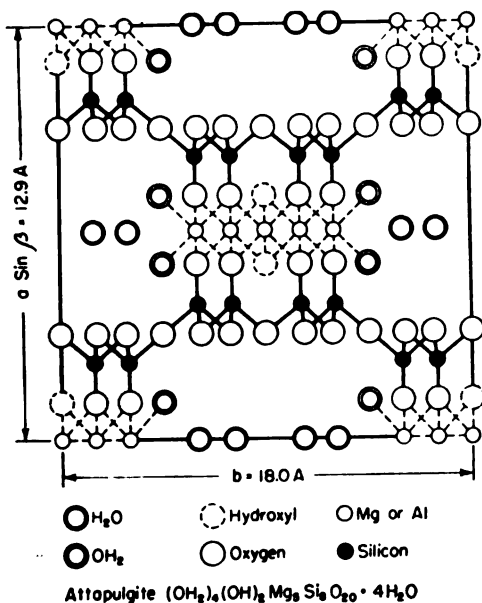


Fig. 124. Estructura de la attapulgitita. (Según W. F. Bradley, 1940; en Grim, 1953).

Aspectos químicos

La fórmula que da Bradley (op. cit.) para la sepiolita (basada en una cadena triple) es $\text{H}_4\text{Mg}_9\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Una fórmula teórica para la attapulgitita, dada también por Bradley, es $(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En la attapulgitita existen sólo reemplazos moderados de Si por Al. La sustitución más importante tiene lugar en la capa octaédrica de aluminio, en la que tres magnesios reemplazan a dos aluminios. Para el término final, es decir originado por una sustitución total de Al por Mg, Bradley da la fórmula:

$(OH)_2Mg_5Si_8O_{20} \cdot 8H_2O$. De estas 8 moléculas de agua, 4 se encuentran en los canales estructurales.

La capa octaédrica está cargada positivamente y parcialmente está balanceada por la carga negativa de las capas de sílice, de modo que quedan finalmente 0,14 a 0,16 equivalentes por celda unitaria como capacidad de cambio de cationes, la cual llega a 21 - 22 meq/100. Hay fuerte evidencia de que esta C.I.C. se debe principalmente a reemplazamientos en el retículo. Se cree que la disociación de K^+ y Ca^{++} en la attapulgita es mayor que en otros minerales de arcilla.

Parece ser que el plan general de estructura para todos estos minerales es el mismo, pero difiere para cada especie en particular en determinados detalles.

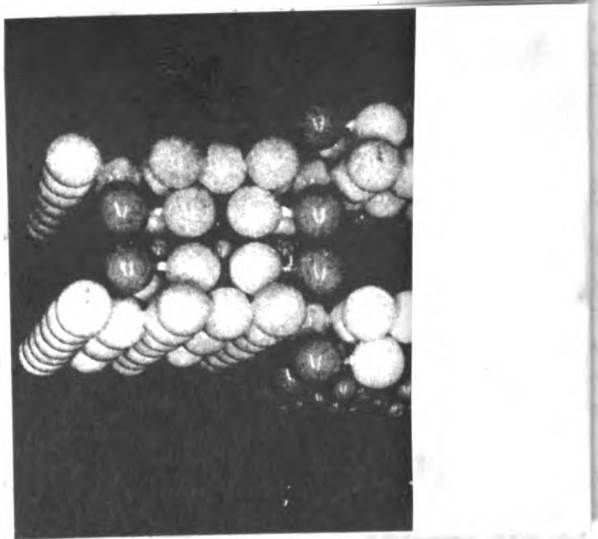
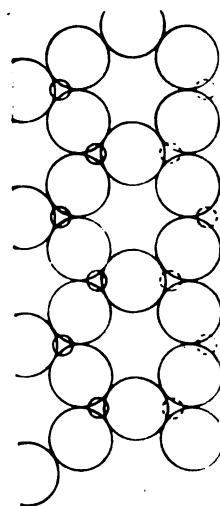


Fig. 126. Modelo atómico de la attapulgita (Según Marshall, E., 1964).



silicio debajo del plano del oxígeno

Fig. 125. Capa de sílice $(Si_2O_3)^{-2}$ como la de la attapulgita. Los átomos de Si se presentan en fajas alternadas a uno y otro lado del plano de oxígeno. (Según García Vicente, J. 1951)

Aspectos morfológicos

Las microfotografías electrónicas muestran claramente que la attapulgita consiste en paquetes de agujas bien formadas, con ejes agudos, crecimiento perfectamente paralelo y partículas más o menos fuertemente agregadas. Algunas muestras presentan elevada proporción de sesquióxidos. La attapulgita se suele llamar "tierra de Fuller".

La sepiolita se caracteriza por tener partículas como fibras alargadas paralelas, con ejes agudos y quebrados irregularmente en las puntas. Una variedad de sepiolita se conoce como "espuma de mar".

Formación y ocurrencia

La existencia de estas especies en suelos es poco conocida. Generalmente se

le encuentra como un producto hidrotermal y también en suelos de regiones áridas. No se ha observado en sedimentos muy antiguos. Besoain (1969) determinó la existencia de sepiolita o sepiolita-like, en suelos volcánicos de Toscana, Italia, derivados de una toba leucítica. Es probable que no se tratara de un mineral secundario, aunque estaba en una fracción de arcilla $< a 0,2\mu$.

No se conocen sus condiciones de formación, pero deben ser más o menos semejantes a las condiciones de formación de las esmectitas.

Silicatos amorfos y semi-cristalinos del suelo: alofán, hissingerita, imogolita

Naturaleza y propiedades del alofán

El alofán (del griego: significa "aparecer" u "otro", en referencia a cambio frecuente desde un material de apariencia vidriosa a otro con apariencia terrosa, de acuerdo al grado de hidratación), tiene una importancia trascendental como principal componente de las arcillas de suelos derivados de cenizas y otros materiales volcánicos. Sus propiedades "sui generis", químicas, físicas, físico-químicas, microbiológicas, imponen al suelo ciertas cualidades de comportamiento que los constituye en entidades y muy peculiares. Estudios de clasificación y reconocimiento de suelos en los últimos 20 años han demostrado que el área cubierta por suelos volcánicos es mucho más grande de lo que se pensaba y que, como era lógico esperar, se concentran especialmente en el área pacífica, v. gr. en los márgenes del área volcánica circumpacífica, incluyendo una parte considerable del borde occidental de América.

Stromeyer & Hausman (1816), encontraron una sustancia en grietas y fisuras de rocas a la que llamaron alofán. Seki (1913) determinó, mediante métodos químicos y petrográficos, la existencia del alofán en suelos de Japón. Ross & Kerr, en 1934, ATD, ATI, aplicando rayos X, análisis químico, definieron el alofán. En Nueva Zelanda, Taylor, en 1933, había demostrado la existencia de alofán en algunos suelos de ese país.

A partir de 1950 se intensifica el estudio del alofán usando una tecnología muy moderna y eficiente. Así, Adler, en 1950, aplica por primera vez los espectros de absorción infrarrojos y Fieldes y colaboradores lo aplican a los suelos de Nueva Zelanda (1956). Besoain, en 1957, evidenció la existencia de alofán en andosoles chilenos y en 1964, Besoain y colaboradores usan espectros infrarrojos para caracterizar alofanos en suelos de Chile. Aplicación de microscopía electrónica, de intercambio isotópico, métodos térmicos, rayos X, métodos químicos selectivos, difracción de electrones, etc., han sido usados intensamente en los últimos años.

Aunque el avance ha sido espectacular y mucho se conoce del alofán, mucho es también lo que se ignora. Se ha avanzado especialmente en cuanto a caracterización y evaluación de las propiedades del alofán, pero su naturaleza íntima no ha sido dilucidada; no se dispone de un modelo estructural satisfactorio. La razón parece ser una: la falta de un procedimiento para separar una fase de "alofán puro" de otros componentes accesorios amorfos que aparecen siempre unidos al alofán. En efecto, el alofán podría estar constituyendo una mezcla (y la mayoría de las veces lo está) con óxidos hidratados o hidróxidos de aluminio, silicio, hierro o manganeso: estos óxidos

podrían ser parte constitutiva del alofán y estar relacionados estructuralmente a él. Sin disponer de un procedimiento de segregación adecuado no es posible definirlo o caracterizarlo en términos cuantitativos, ni cristalográfica ni químicamente.

Los alofanos presentan diferencias de composición química y un rango en términos de orden-desorden, pero la mayoría tendrían como condición común una estructura desordenada al extremo. Tal estructura les confiere una serie de propiedades químicas y físico-químicas propias que permiten considerar el conjunto como una especie única.

Desde un punto de vista sistemático, por su composición química y relaciones estructurales y genéticas, el alofán se encuentra emparentado con las kandi-tas y debiera ser incluido en ellas como un miembro amorfo. Lazarenko (1959) y Grim (1953) comparten este punto de vista.

Ross & Kerr (op. cit.) definían 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, por ejemplo, a un vidrio o una palagonita. Tratando de ampliar esta definición, podría decirse que el alofán representa un término general para designar un aluminosilicato no-cristalino o poco cristalino, pero más ordenado que en vidrio, altamente hidratado, amorfo a los rayos X, con un rango de composición química variable, pero formado básicamente por alúmina, sílice y agua, siendo la razón molecular $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ variable entre 0,5 a 2,0". Indudablemente, en esta especie, la alúmina y la sílice no están constituyendo simplemente una mezcla.

Formas de alofán en el suelo

Brown (1955) definió el alofán como un aluminosilicato amorfo de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este alofán, que corresponde a una expresión general, se conoce como "alofán de Brown", que es, el alofán geológico.

Fieldes (1955) admite la existencia de tres formas de alofán, que llama B, AB y A. El alofán B sería un alofán elemental, formado por fases discretas de sílice y alúmina, que se encuentra sólo en suelos muy jóvenes y tiene una elevada proporción de partículas muy pequeñas (alrededor de 10A a 50). El espectro infrarrojo y ATD revela la existencia de sílice y alúmina discretas. 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 fases separadas de sílice o alúmina. El pico exotérmico alrededor de 900°C, que no se presenta en la forma B, se debe en el alofán A a la formación de mullita. El alofán AB sería un término intermedio entre las formas A. y B.

Miyaushi & Aomine (1964) han cuestionado la existencia del alofán B en suelos japoneses recientes, atribuyendo la evidencia IR de sílice discreta a la presencia de α -cristobalita. Además, las partículas muy finas de los suelos japoneses tenían propiedades de alofán A. Nuevos trabajos de Fieldes y Furkert (1966) han confirmado la existencia de alofán B y mantienen el término.

Ambos alofanos, A y B, son esencialmente amorfos a los rayos X.

Fieldes & Furkert (op. cit.) y Furkert & Fieldes (1968) amplían la acepción de alofán extendiéndolo a materiales, como vidrios hidratados, feldespatos desordenados hidratados, o, en fin, cualquier silicato que, con tamaño de partículas de arcilla, tenga propiedades de superficie semejantes al alofán. Estos silicato serían, según estos autores:

- i. Feldespatos hidratados. Los feldespatos, en tamaños de la arcilla, $< 2\mu$, tienen propiedades de superficie semejantes al alofán. Fieldes y Furkert (op. cit.) han demostrado que partículas formadas por molienda prolongada de feldespatos, dan diagramas de rayos X, ATD, IR además de propiedades de cambio catiónico semejantes al alofán lo cual justifica que se les designe como alofanos o materiales alofánicos.
- ii. Vidrios hidratados. Por las mismas razones expuestas para los feldespatos, partículas de vidrio hidratado, del tamaño de la arcilla, podrían ser consideradas como alofánicos. Sería este el caso de las palagonitas.
- iii. Hidrogeles y xerogeles. Se considera que los suelos con elevada proporción de alofán muestran grandes diferencias en propiedades físicas si están sometidos a humedad permanente o si se trata de suelos con sequía periódica. Se considera que los fragmentos del suelo alofánico se encuentran inicialmente en un estado semejante a gel. Y en este estado, debido a que el agua mantiene la estructura abierta, el grado de uniones cruzadas entre la sílice y alúmina es limitado. Al secarse, los geles se contraen isométricamente con un incremento de la condensación y las uniones cruzadas, lo cual da origen a partículas y xerogeles compactos, duros y friables, pero que mantienen las propiedades de superficie del alofán.

Caracterización y comportamiento

(i) Difracción de rayos X

El alofán no exhibe líneas de difracción sino un diagrama difuso con fondo intenso. Esto no implica necesariamente una carencia absoluta de orden, o que su red estructural sea completamente aperiódica; es en tal sentido más ordenado que un vidrio. La imogolita, que frecuentemente es producto de meteorización más avanzado que el alofán (aunque no necesariamente siguiente) en la serie de transformación de los vidrios volcánicos, presenta líneas de difracción débiles pero definidas, como lo muestran muy claramente las investigaciones de Yoshinaga & Aomine (1962a, 1962b) y Wada (1967; 1969) y existen antecedentes para creer que términos intermedios metaestables deben existir entre el alofán y la imogolita siguiendo una secuencia de meteorización continua.

Diagramas de difracción de rayos X del alofán muestran una serie de bandas o halos difusos, en posiciones más o menos fijas: 3,5 - 3,0A; 2,26 - 2,08A; 1,45 - 1,27A y 1,22 - 1,12A (White, 1953; Caillere & Henin, 1963). Según Sudo (1954), la banda entre 3 - 4 kX es más característica.

En base a estos antecedentes podría decirse que la imogolita es una especie paracristalina mientras que el alofán es una especie casi amorfa.

(ii) Comportamiento frente al calentamiento

Una consecuencia de su estructura y tamaño de partículas, es que el alofán puede sorber elevadas cantidades de agua (H_2O ; OH).

Las curvas de deshidratación (A.T.I.) exhiben pérdidas de agua continua (16 - 20%) hasta 700 - 800°C. Las pérdidas más elevadas se producen bajo 400°C, extendiéndose la curva asintóticamente hacia la región de altas temperaturas. Parte del agua está retenida físicamente (Ross & Kerr, 1934; Egawa, 1964) y parte como agua hidroxílica. Los métodos térmicos no discriminan entre ambas categorías de agua.

El diagrama de análisis térmico diferencial (A.T.D.) es característico; una reacción endotérmica muy pronunciada y ancha, máxima a alrededor de 160°C, atribuible a agua hidros cópica y parcialmente a agua hidroxílica y otra reacción exotérmica, más o menos aguda, máxima alrededor de 900°C, debida a la nucleación de mullita y gamma-alúmina. Fieldes (op. cit.) considera que la sub-especie B no exhibe esta última reacción y el endotérmico inicial se desdobra mostrando dos máximos, uno alrededor de 150°C que correspondería al gel de sílice y otro cercano a 200°C propio del gel de alúmina o kliachita (= alúmina amorfa). Este comportamiento evidenció la existencia de fases discretas de sílice y alúmina en este alofán elemental.

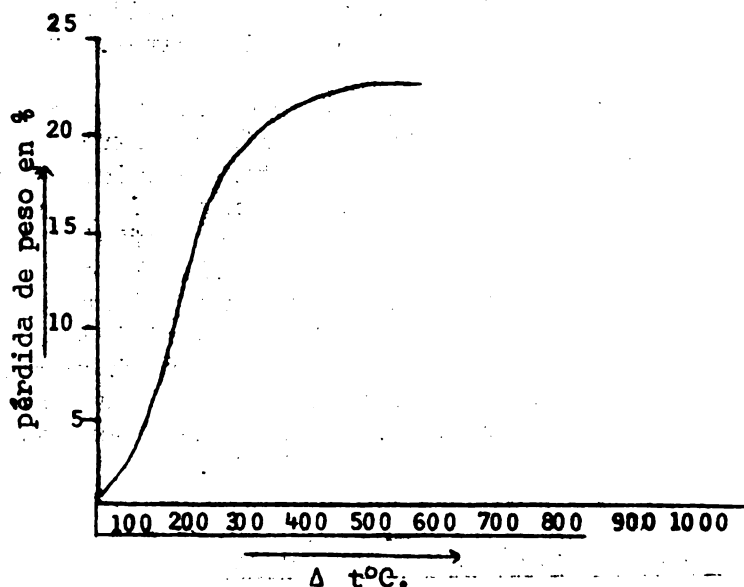


Fig. 127. Curva de deshidratación de alofán (< 2 μ) de un Andosol chileno, Santa Bárbara, Prov. de Nuble. (Según Besoain, 1968).

Frecuentemente la fracción < 2 μ de las capas superficiales del suelo, muestran una reacción exotérmica muy variable, con máximos entre 350 - 650°C, que corresponde a la ignición de la materia orgánica unida en forma compleja al alofán. La variación en la temperatura de ignición podría estar conectada a diferencias de acuerdo a la naturaleza y complejidad estructural del grupo órgano-alofánico. Aparentemente, la ignición de la materia orgánica, aun aquella que se produce a alta temperatura, no afecta ni la temperatura ni la forma de la reacción exotérmica final.

Sudo (1953) ha obtenido exotérmicos diagnósticos a 300°C y entre 400 - 500°C (picos K y L) mediante tratamientos con piperidina (hexahidropiridina $C_5H_{11}N$).

Un progreso en la intensidad y temperatura del pico exotérmico a alta temperatura podría observarse con el cambio de alofán desde la forma B a la forma A de Fieldes (1955).

iii) Morfología. Microscopía electrónica

Al M.E., el alofán aparece formado por partículas muy pequeñas, entre 0,1 a 0,01 μ , las cuales generalmente se aglomeran para formar agregados redondeados de partículas no-transparentes a los electrones. Otras veces, si la dispersión ha sido hecha satisfactoriamente, v. gr. destrucción total de la materia orgánica, tratamiento con ultrasonido a 400 kHz.

Furkert & Fieldes (1968) señalan que las partículas de alofán B son extremadamente pequeñas y tienen un tamaño variable entre 10 - 50A.

Con partículas de tamaño tan pequeño es difícil hacer determinaciones muy precisas. Sin embargo, usando por ejemplo un micrómetro de 200 divisiones por mm y superponiéndolo sobre el negativo transparente de la fotografía electrónica se puede medir muy aproximadamente el tamaño de la partícula con microscopio óptico estableciendo la relación entre el aumento directo del M.E., el aumento fotográfico y el número de divisiones del micrómetro que cubre la partícula. Este método ha sido usado por el autor satisfactoriamente (Besoain, 1969a).

Sombreadas adecuadamente (oro, paladio, cromo, uranio, etc.) bajo un ángulo oblicuo de, por ejemplo, 30°, las partículas de alofán proyectan sombras que definen un esférulo típico. Algunos autores (Churkow y colaboradores, 1965) admiten la hipótesis que la forma esférica característica podría ser el resultado de efectos de tensión superficial sobre los precipitados coloidales del alofán recientemente formados. Formas de esponja han sido observadas en algunos alofanos de suelos volcánicos de Oregon, U. S. A. (Robertson, 1963).

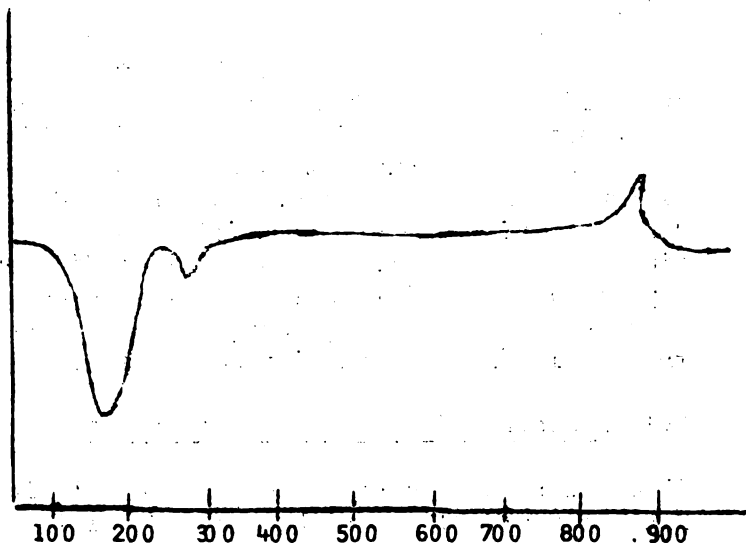


Fig. 128. Diagrama de A.T.D. en una arcilla (2μ) alofánica de un Andosol chileno, serie Osorno, Provincia de Osorno (Según Besoain, 1969). Reacción a 300°C es gibbsita.

Generalmente los microagregados de alofán tienen abundancia de poros o cavidades, lo cual parece relacionarse directamente a la elevada superficie específica de esta especie.

Forma y tamaño cambian por envejecimiento durante el curso de la transformación del alofán a otras especies como imogolita o haloisita (ver, por ejemplo, Fieldes, 1955; Alonso, Besoain y Catalina, 1963; Sudo, 1953; Egawa & Watanabe, 1964; Watanabe, 1963). Evidencias micrográficas de formas intermediarias entre alofán y haloisita han sido mostradas por Sudo, 1956). Por otra parte Yoshinaga & Aomine (op.cit.), Wada (1967, 1969) y Besoain (1969) han puesto de manifiesto la estrecha correlación morfológica y estructural entre las fibras de imogolita, los esférulos de alofán y los tubos de haloisita. Un examen profundo con elevado aumento (1 millón de veces) revela la existencia en el alofán de fibras cortas, anastomosadas, que semejan, en cierta forma, las fibras de imogolita.

Que el alofán pueda tener una morfología fibrosa, semejante a la imogolita, parece ser un hecho comprobado (por ejemplo, Aomine & Wada, 1962). El examen microscópico de fracciones de alofán $< 2\mu$ en suelos chilenos derivados de cenizas volcánicas modernas, de una edad no superior a 2000 años a recientes, por ejemplo serie Chanleufu, Provincia de Osorno, Chile, revela indiscutiblemente según trabajos de Besoain (1969,b) la existencia de fibras cortas muy finas junto a globoides de alofán. Que estas fibras sean verdaderamente alofán o no sólo se podrá saber cuando se perfeccione un método de segregación adecuado. En la opinión del autor, es probable que no corresponda a alofán; Aomine & Wada tienen una opinión diferente.

(iv) Difracción de electrones

Las informaciones sobre difracción de electrones en el alofán son bastante escasas (ver por ejemplo Beutelspacher & van der Marel, 1961; Watanabe, 1963; Wada, 1968). En general muestran que, contrariamente a los minerales cristalinos, el alofán no difracta los electrones, siendo ésta una prueba de su naturaleza amorfa o casi amorfa. Sin embargo, Watanabe (op.cit.) ha determinado en algunas muestras, débiles diagramas en zonas marginales de alofán. Tal diagrama sería una prueba de que partículas cristalinas se desarrollarían a partir de núcleos de alofán. Contrariamente, productos de síntesis, de tipo Si-O-Al no exhiben diagrama de difracción alguno. Wada (op.cit.) usando difracción de electrones en áreas selectas, obtiene sólo un diagrama de anillo grueso, que corresponde a los halos o bandas que muestra el alofán en difracción de rayos X.

(v) Espectros de absorción infrarroja

El espectro de absorción infrarroja del alofán fue estudiado originalmente por Adler (1950) y Kerr (1951). En alofanos de suelos derivados de cenizas volcánicas fue analizado por Fieldes (1955, 1956, 1965), Kanno y colaboradores (1960), Miyaushi & Aomine (1964), Besoain y colaboradores (1964), Wada (1967, 1969) y Beutelspacher & van der Marel (1961).

El alofán exhibe tres bandas características: una banda ancha entre $800 - 1300\text{cm}^{-1}$, máxima alrededor de 1000cm^{-1} , debida a vibraciones Si-O; otra banda alrededor de $1620-1650\text{cm}^{-1}$ debida a la deformación angular de la molécula de agua y finalmente una banda ancha y fuerte, con un máximo alrededor de 3450cm^{-1} originada por la vibración de grupos OH libres y estructurales. La ausencia de una banda de absorción alrededor de 800cm^{-1} en el

espectro del alofán, banda que es propia de la sílice amorfa, demuestra concluyentemente que en la forma A de Fieldes no es una mezcla simple de geles de alúmina y sílice (Fieldes, 1955). Sin embargo, en alofanos formados en depósitos de cenizas modernas, que corresponden pedológicamente a suelos recientes, se identificaría una banda de sílice amorfa a 800cm^{-1} y esta banda caracterizaría la forma de alofán B de Fieldes. Como ya hemos visto, esta forma B ha sido cuestionada por Miyaushi & Aomine (op.cit.) atribuyendo la banda a 800cm^{-1} a α -cristobalita.

El autor observó en arcillas de andosoles chilenos recientes una banda atribuible a gel de sílice, a 800cm^{-1} , pero, puesto que existía α -cristobalita en esas arcillas, era imposible discriminar la especificidad de esa banda (Besoain, 1969).

Kanno y colaboradores (1960) han determinado en algunos alofanos bandas de vibración Si-O con máximos a 952cm^{-1} , la cual, según Launer (1952) señala un alto grado de despolimerización del componente silíceo, en forma tal que lo aproxima a tetraedros aislados Si-O en una matriz aluminica. Puesto que otros alofanos exhiben máximos anchos alrededor de 1111cm^{-1} y 1000cm^{-1} es concebible la existencia de un rango en el grado de polimerización de los tetraedros Si-O, un hecho que también lo han discutido Mitchell y colaboradores (1964). Indudablemente todo esto podría vincularse al criterio de Fieldes respecto a las formas de alofán.

Es un hecho comprobado que a medida que la cristalinidad disminuye, la banda de Si-O se desplaza hacia la región de las bajas frecuencias dentro de un rango de 1100 a 900cm^{-1} y de 600 a 400cm^{-1} . También se intensifica la banda de OH alrededor de 3600cm^{-1} y se desplaza en el rango 3600 - 3400cm^{-1} ; paralelamente se intensifica la banda de agua alrededor de 1620cm^{-1} (ver por ejemplo, Besoain, Serratos e Hidalgo, 1964) Fieldes, 1955; Lai & Swindale, 1969). Se ha visto, por ejemplo, en una serie de suelos chilenos derivados de cenizas volcánicas de edad decreciente, el desplazamiento de la banda Si-O desde alrededor de 1100cm^{-1} en arcillas cristalinas kandíticas (Suelos Rojos Arcillosos, Provincia Osorno) a 950 - 980cm^{-1} en arcillas con alofanos tipo AB, en suelos muy recientes, de edad post-sub-ártica, (serie Puyehue y Chanleufu, Provincia Osorno, Chile). La razón del desplazamiento de la banda Si-O se debe, según varios autores (De Kimpe y colaboradores, 1961;

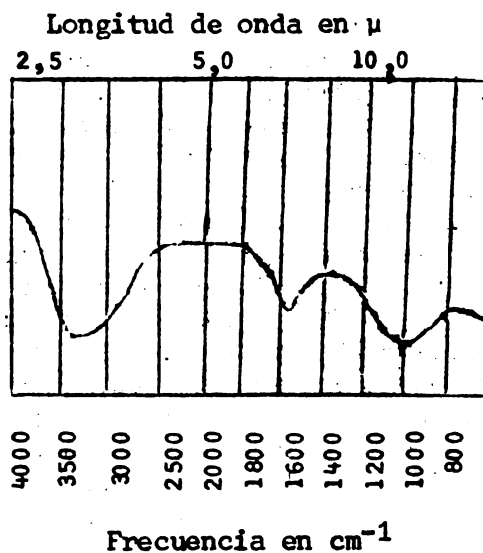


Fig. 129. Diagrama de I.R. en arcilla ($< 2\mu$) alofánica de un Andosol chileno, serie Osorno, Provincia de Osorno (Según Besoain, 1969).

Leonard y colaboradores, 1964; Stubican & Roy, 1961), a dos causas: (i) incremento del Al en posición octaédrica y (ii) incremento de la tendencia del Al tetraédrico a compartir cantos con tetraedros de sílice.

(vi) Número de coordinación y estructura

El comportamiento físico-químico del alofán, especialmente el desarrollo de cargas negativas con el incremento del pH (Iimura, 1961) junto a consideraciones genéticas, esto es, su origen, predominantemente a partir de vidrios y feldespatos desordenados, y analogías con sílico-alúminas sintéticas, han conducido a la hipótesis que el aluminio en el alofán debe tener al menos parcialmente, un estado de coordinación tetraédrica, Al^{IV} (Fieldes, 1958; 1962; Fieldes & Schofield, 1960; de Villier & Jackson, 1967; Swindale, 1965). Por otra parte ha sido demostrado, por difracción de rayos X y espectros de absorción infrarroja, que en geles de alúmina-sílice sintéticos, semejantes al alofán, cuyas razones Si:Al eran 1:1,72, el aluminio se presenta en coordinación tetraédrica en una matriz silícea cuando la razón $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$ permanece bajo un 30 a 40%. Un incremento de esta razón determina que el exceso de Al adquiera coordinación seis (Fripiat, 1960; Gastuche & colaboradores, 1962; Leonard & colaboradores, 1964). Tal punto de vista indudablemente concuerda con la idea de Milliken, Mills & Oblad (1950) de que en hidrogel de sílice-alúmina el aluminio permanece coordinado tetraédricamente sólo en presencia de un exceso de sílice coordinada tetraédricamente. Birrell (1962) ha encontrado, por otra parte, estrechas analogías entre el alofán y los catalizadores sintéticos de sílice-alúmina cuyo Al tiene un estado de coordinación cuatro. Experimentalmente Egawa (1964) demostró, por fluorescencia de rayos X, que en el alofán los iones Al se encuentran simultáneamente en estados de coordinación 4 y 6 y en una relación aproximada 1:1 (50-50%), presumiendo que el número de coordinación del aluminio variaría a estados de coordinación 6 con la composición química, edad, etc.

Todos estos hechos no son concluyentes, sin embargo, para asegurar la existencia de aluminio coordinado tetraédricamente en el alofán. Las informaciones son escasas, muchas bastante especulativas. La determinación experimental de Egawa ha sido hecha en sólo 1 muestra, sin analizar la posible existencia de partículas de vidrio en la muestra. En el vidrio volcánico el Aluminio se presenta en coordinación 4.

Una red que estuviese formada esencialmente por Al^{IV} sería inestable, si se toma en cuenta la distorsión del tetraedro (radio Si⁴⁺ = 0,39Å; radio Al³⁺ = 0,157Å) y la pequeña extensión que tendrían los ejes de la red de alofán, considerando el tamaño de las partículas (10 - 200Å). Esto implicaría la posibilidad de ataques químicos profundos y el paso del aluminio a estados de coordinación seis. Necesariamente debe admitirse, sujeta la existencia de una proporción elevada de Al^{IV}, de una estructura tal que protegiese la labilidad de esos aluminios. En efecto, la estabilidad podría asegurarse si cuatro tetraedros de silicio rodearan al tetraedro de aluminio. Si el contenido de aluminio fuese tan elevado que impidiera tal distribución, coordinaciones de orden 6 se harían dominantes. Paralelamente, el contenido de agua constitucional subiría.

Un punto de vista semejante ha sido sostenido por Leonard y colaboradores (1964) estudiando las propiedades de las sílico-alúminas amorfas. Estos autores consideran que la protección de los tetraedros de silicio de aluminio coordinado tetraédricamente rige hasta contenido máximos de aluminio

alrededor de 30%. Al excederse este máximo, no hay suficiente silicio (tetraedros de sílice) para proteger el tetraedro de aluminio. Las ideas propuestas por Leonard y colaboradores tienen mucho interés por las obvias relaciones con el alofán y, esquemáticamente aparecen expuestas en la Fig. 130. Resumiremos brevemente estas ideas.

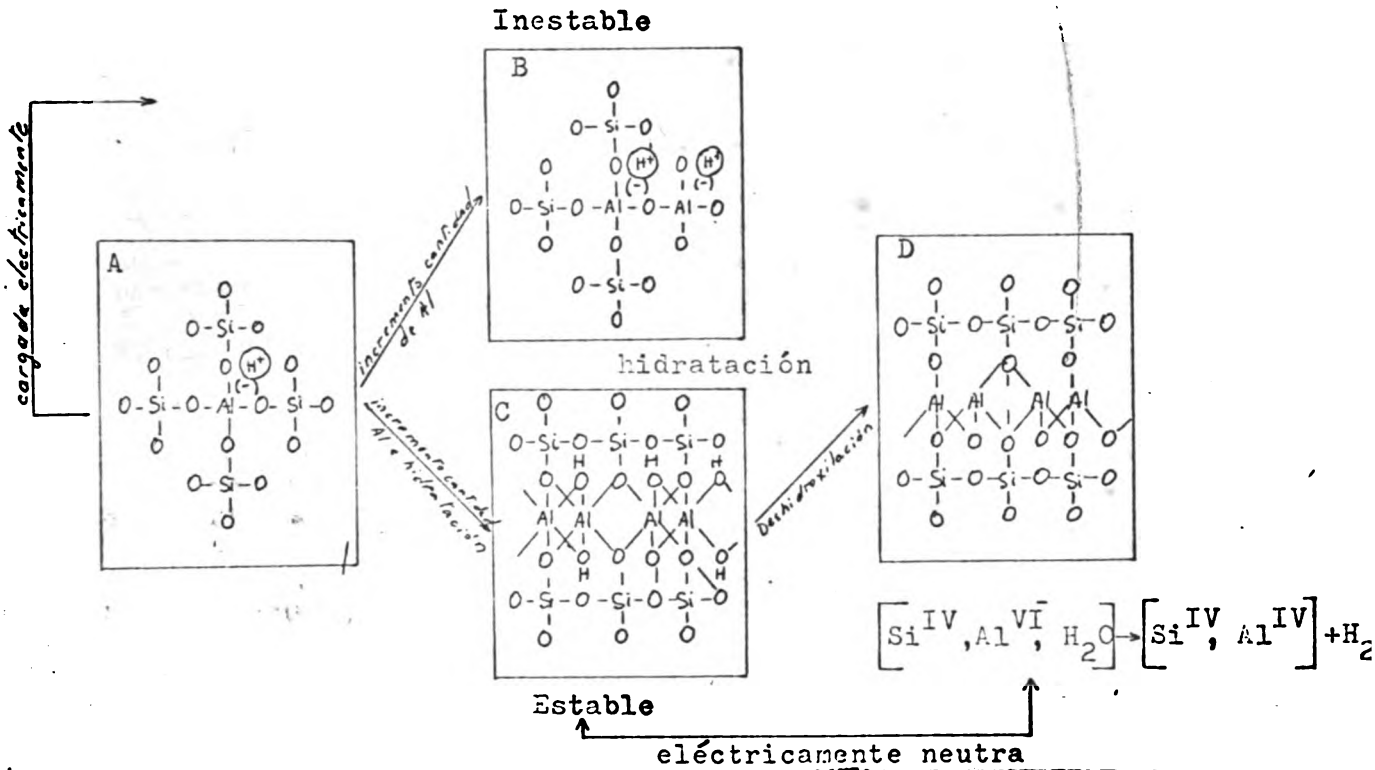
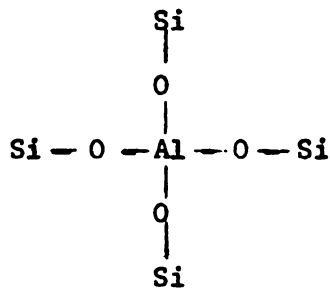


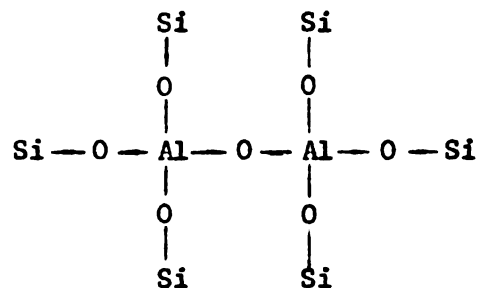
Fig. 130. Esquema de las relaciones estructurales de sílico-alúminas sintéticas (Según Leonard, A; Suzuki, S; Fripiat, J. J. & De Kimpe, C., 1964).

Muestras pobres en aluminio y secadas a 100°C contienen esencialmente Al^{IV} . En el extremo opuesto, una muestra de alúmina pura de una mezcla de boehmita y bayerita, contienen átomos de Al^{VI} solamente. En rangos intermedios, las muestras están compuestas de mezclas de ambas formas y el Al^{IV} disminuye linealmente con el incremento en el contenido de Al. La transición entre la forma tetraédrica pura y las mezclas de Al^{IV} y Al^{VI} que ocurre alrededor del 30%, se explica en la Fig. 130. La estabilidad del Al^{IV} se asegura al estar rodeado por cuatro tetraedros de silicio (Fig. 130A). Un incremento del Al sobre 30% perjudica esta distribución originando una red inestable (Fig. 130B). Coordinaciones octaédricas se hacen dominantes (Fig. 130C) y hay aumento del agua de constitución. Por deshidratación parcial (muestras pretratadas a 200°C) la situación se modifica profundamente. La ignición de la alúmina pura incrementa progresivamente el contenido de Al^{IV} . La electroneutralidad se preservaría por dos condiciones separadas o simultáneas: (1) dos tetraedros adyacentes comparten un lado común, y (2) protones (o cualquier ión monovalente presente como impureza) balancearían la carga negativa proveniente de tetraedros que comparten sólo un vértice. Los tetraedros de aluminio que comparten un lado reducen en un 40% la distancia de sus centros respecto a tetraedros unidos por un vértice. Como lo establecen los principios de Pauling el correspondiente término positivo de Coulomb provoca un aumento de la energía cristalina. Para muestras con mayor contenido de Al, la deshidroxilación se traduciría en la transformación de la estructura que se representa en la Fig. 130C, en la Fig. 130D, en la cual los tetraedros de aluminio comparten lados. Si la muestra se calienta sobre 200°C, hay dos clases de Al^{IV} : uno que se ve en Fig. 130A, que comparten vértices con tetraedros de Si y otro como se ve en Fig. 130D, con compartimiento de lados comunes. En el primero el balance eléctrico se hace por H^+ o Al^+ , en el segundo el pseudo retículo es neutro.

Lai & Swindale (1969), en un trabajo reciente sobre las propiedades químicas de alofán de suelos japoneses y hawaianas, sugieren la posibilidad de que junto a un modelo de alofán que ellos llaman A podría existir otro tipo B, basándose en que, como se ha sostenido, la proporción de Al^{IV} es mayor en el alofán que en las silico-alúminas sintéticas.



Modelo de alofán A



Modelo de alofán B

(Según Lai Sung-ho & Swindale, L. D., 1969)

Esta estructura determinaría un sistema con elevada energía libre y un aumento de la tendencia del Al^{IV} a pasar a formas con Al^{VI} . Los alofanos, por esto, se transformarían en haloisita u otros minerales.

Es interesante también la opinión de Houg, Uehara & Sherman (1966) acerca de la carga. Estos autores consideran que la carga debida al reemplazamiento isomórfico puede ser dependiente del pH o permanente, de acuerdo a la distancia entre la superficie del cambiador y el lugar donde ha producido el reemplazamiento isomórfico. El tamaño extremadamente pequeño de las partículas de alofán hace que esta distancia sea muy corta comparada con los minerales cristalinos. Carga de este origen produce un fuerte efecto de polarización sobre los iones H_3O^+ y promovería la formación de grupos OH^- sobre las partículas de arcilla. Sería una carga dependiente del pH.

Wada (1966, 1967), Wada & Yoshinaga (1969), Aomine & Miyaushi (1965) han desarrollado una serie de investigaciones fundamentales sobre la estructura e interrelaciones entre el alofán, imogolita y haloisita. El Prof. Aomine, uno de los más brillantes representantes de la mineralogía de suelos de Japón, descubrió y señaló las propiedades y características esenciales de la Imogolita (Yoshinaga & Aomine, 1962a, 1962b) con lo cual se colocó otro eslabón a la compleja cadena entre los minerales amorfos y cristalinos del suelo. Veamos con algún detalle estas ideas.

Wada, de acuerdo a estudios químicos, morfológicos, difracción de electrones, intercambio isotópico, etc., etc., ha sugerido la existencia de una verdadera "serie" alofánica, cuyos miembros extremos tendrían la composición $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ y $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. Este autor ha elaborado un esquema estructural básico común que engloba tanto a los miembros límites como a las formas intermediarias. El alofán tendría un rango de composición propia que variaría entre términos con razones Si/Al 1/1 y 1/2 y se asociaría a un número determinado de hidrógenos y oxígenos. Los términos límites corresponderían al alofán de Brown (op.cit.) que es esencialmente el alofán de Ross & Kerr (1934), $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (alofán B) y la Imogolita, $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (alofán A). (La calidad A y B no tiene relación con la nomenclatura de Fieldes ni con los modelos de Lai-Shungaho y Swindale).

Como hemos dicho, Wada ha propuesto un esquema de estructura común a ambas formas de alofán (ver Fig. 131). En la Imogolita, o sea la forma A con una razón Si/Al 1/2 (0,5), el término R a la izquierda está sustituido por otra cadena octaédrica de aluminio (llamada cadena unitaria A). En el alofán o sea la forma B, R está sustituido por hidrógeno (llamada cadena unitaria B). Estas disposiciones pueden verse en la Fig. 131. Las diferencias de composición que se advierten entre las fórmulas A (imogolita) y las especies naturales se adscriben a reemplazamientos de átomos de Si y Al por hidrógeno, durante el desarrollo de

la organización de la estructura. Se forman así vacancias de tetraedros y octaedros y defectos en la red. Por supuesto que esta situación también existiría y más acentuadamente en la forma de alofán B.

Wada considera que la mayoría del hierro extraíble no forma parte de la estructura del alofán o imogolita.

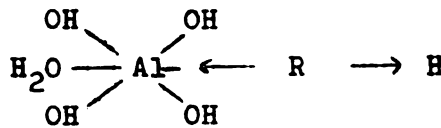
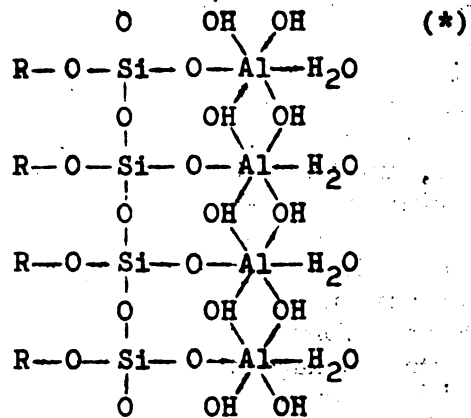
La fórmula A' ha sido calculada suponiendo reemplazamientos de (1Al + 1/2Si). por 5H por fórmula de composición A.

Esta situación existe en igual o mayor grado en el miembro final correspondiente a la fórmula B (alofán). En éste, la concordancia entre la composición de la fórmula y el análisis (Fig. 131) sugiere la existencia de reemplazamientos de compensación de H en posición R por Si y/o Al.

Como consecuencia esto, podría resultar en alguna organización bi o tridimensional de unidades de cadenas cortas que, esquemáticamente se ven en la Fig. 131.

La orientación exacta de la cadena octaédrica de alumina respecto a la cadena tetraédrica de sílice no es conocida y el modelo estructural que se ve en la Fig. 131 es sólo una de las orientaciones posibles. El tamaño aproximado de la sección normal al eje de las estructuras A y B podría variar entre 11,8 x 8,9 Å a 14,6 x 6,3 y 9,7 x 5,6 a 10,0 x 5,5 Å, respectivamente.

(*) Obsérvese que la repartición de cargas es así: por ejemplo el Al señalado en 1, tiene fuerza la valencia de 1/2⁺. En OH⁻ están compensados. El oxígeno del vértice entrega 1 valencia al Si y 1/2 (+) valencia al Al (3/6) quedando con 1/2 (-). El grupo H₂O tiene 1/2 (+) que compensa la anterior.



Fórmula	Análisis		Fórmula		Análisis	
	A	A'	B			
Si	4	3,5	3,8	4	4,0	
Al	8	7,0	7,1	4	4,1	
H	16	21,0	19,5	12	11,6	
O	28	28,0	28,0	20	20,0	

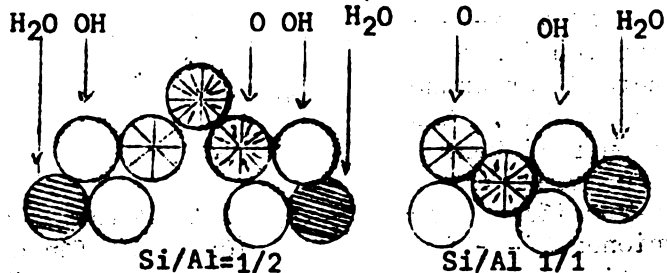


Fig. 131. Fórmula estructural para alofanos con una razón Si/Al 1/2 (fórmulas A y A') y 1/1 (fórmula B) (Según Wada, 1967).

Wada considera que la organización estructural del alofán como la que se muestra en la Fig. 131 no puede determinarse directamente, pero indirectamente puede inferirse, a partir de su transformación estructural en haloisita hidratada, que podría producirse en forma ordenada como se ve en la Fig. 132. La reacción implica una unificación de las cadenas unitarias adyacentes con liberación de agua desde grupos OH unidos a Si. Entonces los grupos OH achurados se pierden y los restantes cambian a oxígeno (Fig. 132, arriba). Un movimiento concurrente de los átomos de Si como lo indican las flechas forman una red hexagonal de tetraedros de sílice y una redistribución siguiente de octaedros de alúmina determina la formación de una estructura de kandita (Fig. 132 abajo).

Está claro entonces que el alofán consiste en una red uniones Si-O-Si, Al-O-Al y Si-O-Al de distribución altamente desordenada o semi-amorfa. Las uniones Si-O-Al se encuentran en mayor proporción que las uniones Si-O-Si, particularmente en el alofán con razón Si/Al 1/2 (Imogolita). Este es el origen del desplazamiento de la banda de absorción

hacia las bajas frecuencias. Ahora bien, la estructura de Wada satisface los requerimientos de los espectros infrarrojos del alofán. Que en la estructura del alofán 1/1 existen grupos OH situados en la superficie lo han demostrado los trabajos de Wada (1966), al observar los cambios que, en el espectro I.R., inducen los cambios de los grupos OH por grupos OD. Se ha visto que, efectivamente, todos los grupos OH⁻ pueden ser cambiados. En la caolinita, por ejemplo, los grupos OH⁻ que se cambian por deuteración son

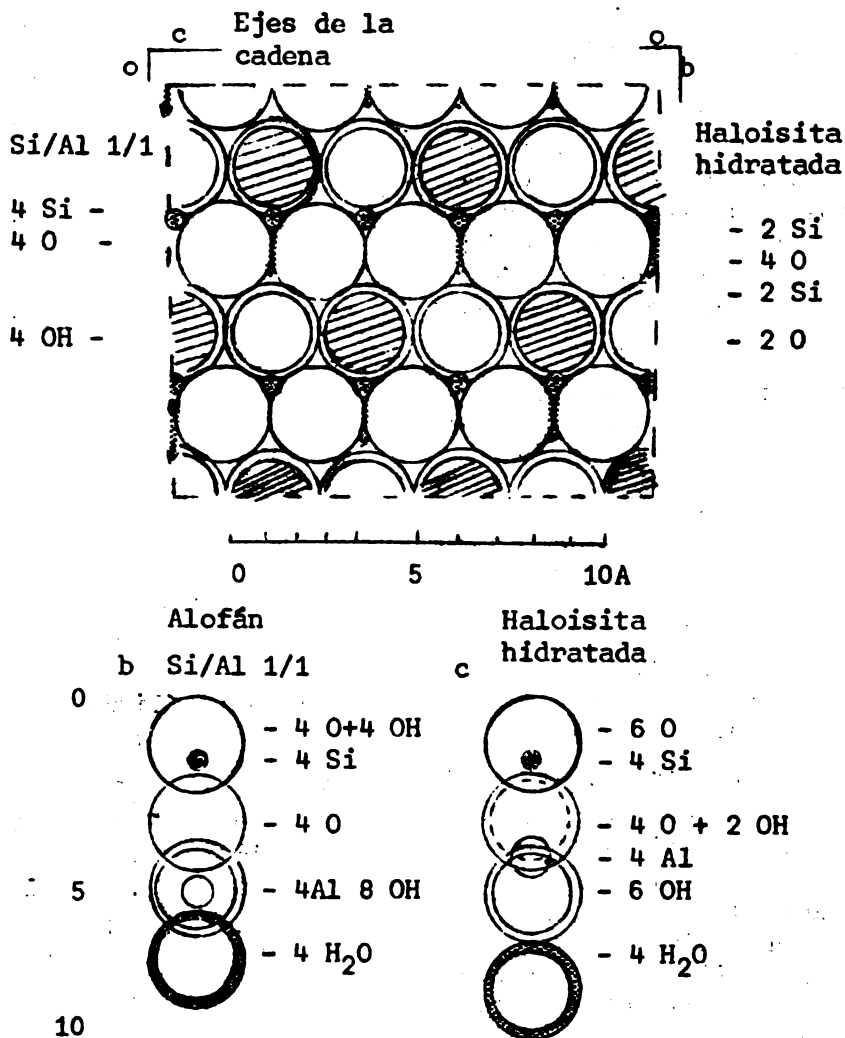


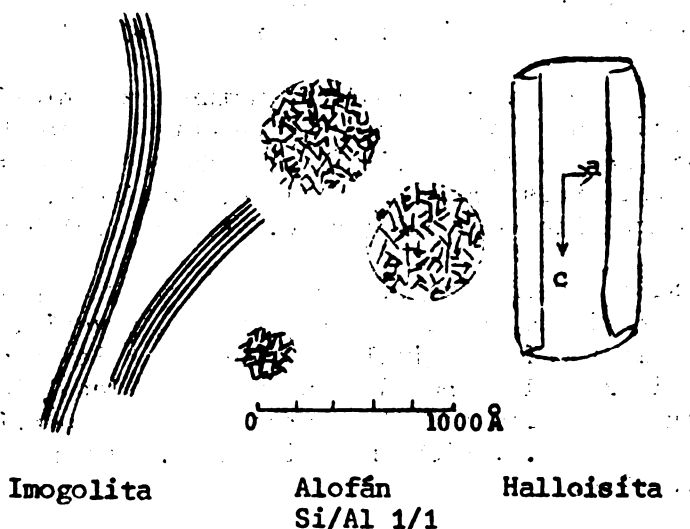
Fig. 132. Relaciones de orientación en la transformación de alofán con razón Si/Al 1/1 en haloisita hidratada. Arriba: cambios que se producen en la hoja Si-O,OH. Abajo: diagrama de apilamiento de átomos a lo largo del eje b del alofán y del eje c de la haloisita hidratada (Según Wada, 1967).

sólo grupos externos. De ahí, entonces, que se considere que los grupos hidroxilos alofánicos se encuentran localizados esencialmente en la superficie, pero como el alofán tiene una superficie específica enorme - alrededor de 500-600 m²/g - todos los grupos OH deben considerarse superficiales, el alofán tendría una estructura prácticamente abierta.

Una estructura de Imogolita como la propuesta por Wada, con una cadena de tetraedros de sílice unida a dos cadenas de octaedros de alúmina (Fig. 131) puede desarrollar formas que, proyectadas en el sentido longitudinal, semejan cabellos o fibras; la posibilidad de desarrollar estructuras con dos o tres dimensiones es muy escasa. En cambio, la unidad de estructura B, el alofán, indudablemente muestra desarrollos de tres dimensiones, como puede verse en esquema adjunto.

En efecto, si en la unidad de estructura B, en que R está reemplazado por hidrógeno, se reemplaza este H por Si o Al, podrían producirse desarrollos de cadenas adicionales en otras direcciones, hecho que, en la opinión de Wada, ocurre muy probablemente en los alofanos con elevada razón Si/Al.

Esta hipótesis concuerda bien tanto con el aspecto que ordinariamente exhiben las micrografías de alofán como partículas globulares diminutas irregulares, como por la ausencia de efectos de difracción. Es decir, los globoides de alofán corresponderían a distribuciones tridimensionales de cadenas cortas con una estructura semejante a un gel. Es poco probable, sin embargo, que se produzcan distribuciones bidimensionales de la estructura B a lo largo de sus ejes c y a, como se ve en la Fig. 132, pero su existencia debe referirse al considerar su transformación en la estructura de haloisita hidratada. Una disposición de tal naturaleza conduciría a la formación de hojas muy finas o películas.



Representación esquemática de la transición morfológica entre "imogolita", alofán con razón Si/Al 1/1 y haloisita hidratada (Según Wada, 1967).

Aparte de su propia complejidad estructural, Aomine (com. pers. 1970) considera que una partícula de alofán es compleja en cuanto a que adiciona componentes tales como óxidos de hierro - y aluminio - hidratados y compuestos orgánicos. Los componentes orgánicos se adicionan al alofán en una forma altamente estable y se dispondrían en forma de envolturas concéntricas alternadas con finas películas de óxidos de hierro hidratado alrededor del núcleo alofánico. Tales cubiertas no serían continuas y podría haber varios

cubiertas sucesivamente. Esto explicaría la resistencia de los suelos alofánicos frente a tratamientos enérgicos con, por ejemplo, agua oxigenada para destruir M.O: o muchos de sus comportamientos anómalos frente a la dispersión con peptizantes alcalinos o ácidos.

Propiedades físico-químicas del alofán

i). Intercambio de iones

Una propiedad físico-química resaltante de las arcillas alofánicas es su capacidad de intercambio de cationes, con valores y mecanismos característicos. La CIC es elevada y dependiente del pH (CIC_{\downarrow}). La estructura de este intercambiador, su elevada densidad de carga dependiente del pH, la labilidad frente a tratamientos mecánicos o químicos, la destrucción de la capacidad de cambio por calentamiento son hechos que indican que la naturaleza de este fenómeno debe ser bastante compleja.

En los últimos años se ha desarrollado un selecto conjunto de investigaciones sobre la CIC del alofán que ha permitido trazar un cuadro, si bien en ningún caso definitivo, por lo menos claro en determinados aspectos.

El alofán es un coloidé de naturaleza anfotérica, capaz de intercambiar cationes y aniones simultáneamente. Bajo pH 5,5 adquiere carga positiva y entre pH 6 y 7,5 adquiere elevada carga negativa, de modo que la carga puede considerarse como esencialmente variable. El pH isoeléctrico es relativamente alto, alrededor de 6,0 (Sudo y colaboradores, 1964).

Existen varias teorías que tratan de explicar la mecánica del intercambio de cationes en el alofán, pero la mayoría, son modificaciones más refinadas de la teoría original de Schofield & Sampson (1953) sobre el efecto de la acidez en la carga de los grupos silanol (-Si-OH) e hidroxil-Al(-Al-OH) situados en los cantos o boros de las partículas de caolinita. (Ver esquema de C.I. Rich en página 144). Veremos brevemente algunas de estas teorías.

Iimura (1961a, 1961b, 1965), Egawa (1964) atribuyen la CIC parcialmente disociación de H^+ desde grupos silanoles (-Si-OH) y parcialmente a variaciones en el estado de coordinación del aluminio, de octaédrica a tetraédrica. Intercambio de aniones se produciría, contrariamente, por disociación de grupos OH^- desde silanoles -Al-OH octaédricos. Ambas, CIC y CIA (capacidad de intercambio de aniones) serían dependientes del pH de equilibrio y concentración de la solución.

Wada & Ataka (1958) consideran que el intercambio de iones se originaría por dos mecanismos de naturaleza y magnitud diferente. El primero sería de naturaleza electrostática, llamado "atracción coulombica de cationes y aniones" y sería equivalente al número de cargas positivas o negativas. Las cargas provendrían de la disociación de H^+ de grupos OH^- pertenecientes a grupos Si-OH y -Al-OH entre pH 4 y 7, situados en bordes de fractura. Este mecanismo dependería del pH y, en mucho menor grado, de la concentración de la solución: sería una reacción normal de intercambio de cationes. El segundo mecanismo, llamado "atracción no coulombica de cationes y aniones", correspondería a una retención de moléculas de sales con cantidades equivalentes de cationes y aniones. Dependería de la concentración de la solución

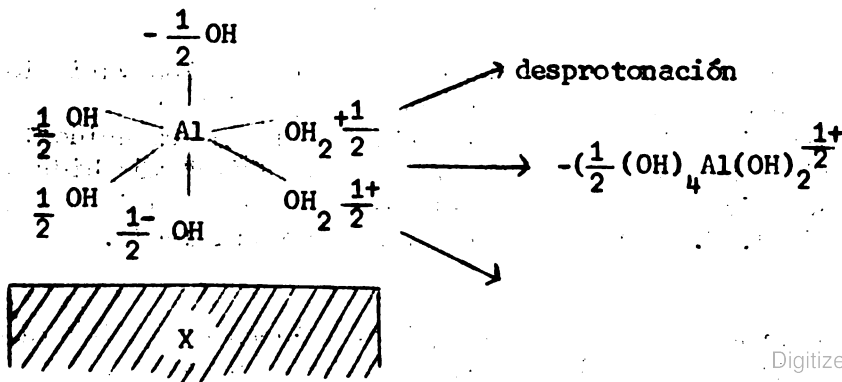
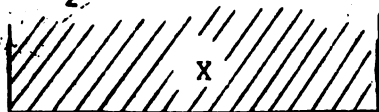
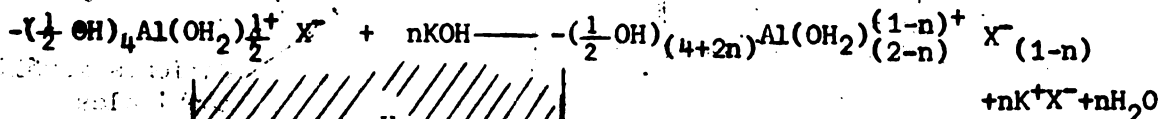
pero no del pH. Una parte considerable de la CIC y CIA del alofán sería de naturaleza no culómbica.

Esta adsorción física de moléculas salinas en el alofán podría verse como una penetración de moléculas de sal en los espacios intersticiales de las unidades de estructura (ver Figs. 131 y 132) en donde estas moléculas podrían adquirir una estabilidad adicional debida a fuerzas de Van der Waals. Una situación semejante podría producirse por adsorción de materiales húmicos (Wada & Inoue, 1967).

En base a analogías de comportamiento con una vermiculita aluminica pedogénica (vermiculita cloritizada con Mg^{++} brucítico sustituido por Al^{3+}) .De Villiers & Jackson (1967) han elaborado una explicación de la CIC dependiente del pH en el alofán de suelos, incluyendo además, algunas consideraciones estructurales. En la vermiculita-cloritizada, la CIC aumenta fuertemente si ha sido pre-tratada con soluciones alcalinas: el incremento del pH incrementa paralelamente la CIC. Este valor, que es reversible por tratamientos con soluciones buffer, no es completamente reversible si se trata con soluciones de electrolitos neutros no-buffer, es decir, el mecanismo presenta histéresis. Las analogías con el "valor delta" del alofán son obvias (Aomine & Jackson, 1959; Jackson, 1965).

En el modelo de alofán de De Villiers y Jackson, la carga negativa proviene de la sustitución isomórfica de Si por Al en coordinación tetraédrica y que alcanza a un valor máximo de 25% (1 Al por cada 4 Si) tomando en cuenta las restricciones de Milliken y colaboradores (1950), para los gales de alúmina-silice sintéticos. Grupos hidroxil-Al positivos (es decir, grupos $-AlOH_2^{0,5+}$ situados en bordes o en unidades discontinuas de hidroxil-Al hexacoordinado, $-(\frac{1}{2} OH)_4 Al(OH_2)_2^{1+}$) bloquearían o balancearían parcialmente el exceso de cargas negativas del tetraedro de aluminio. Una desprotonación en los grupos positivos de hidroxil-Al, esto es, $-Al(OH_2)^{0,5+}$, deja libre la carga negativa del tetraedro (de sustitución isomórfica) que estaba bloqueada por estos grupos de hidroxil-Al. Un mecanismo de esa naturaleza es el que determinaría la carga (CIC) histérica dependiente del pH que se produce en los suelos con abundante cantidad de óxidos-hidróxidos de aluminio, en arcillas aluminicas y alofán.

La desprotonación de los grupos $-AlOH_2$ situados en los bordes de unidades hidroxil-Al hexacoordinadas puede representarse por la siguiente ecuación:



Obsérvese en esta ecuación, que n iones OH^- de KOH pasan a sumarse a los iones OH^- de hidroxil-Al. Paralelamente disminuyen los protones de los grupos OH_2 en $2-n$ (desprotonación) y la carga positiva de este grupo disminuye $1-n$.

En esta ecuación X^- representa la red de silicato sustituida isomórficamente, la carga es negativa; n es un número generalmente menor que 1. La desprotonación por KOH conduce a la adsorción de cationes de cambio ($n\text{K}^+$ en la ecuación anterior, equivalente a $1/2 \text{Ca}^{2+}$) que balancean la carga variable de la CIC producida por elevación del pH (vea esquema de página 144).

La condición para que se produzca reacción histérica de CIC en un electrolito coloidal (alofán, vermiculita cloritizada, etc.) radica en dos causas: (i) una alta superficie específica con bordes hidroxil-Al ($-\text{AlOH}_2$), que da cargas positivas y (ii) una asociación de la alúmina a un mineral de carga negativa neta (carga permanente). Por ejemplo, una clorita dioctaédrica altamente cristalina, que tuviese una superficie específica de bordes $-\text{AlOH}_2$ entre las capas muy baja, debería tener también una muy baja C.I.C. histérica, dependiente del pH.

Un modelo esquemático de estos intercambiadores (clorita -Al y alofán) pueden verse en la Fig. 133).

A. Vermiculita cloritizada

B. Alofán sesquioxido

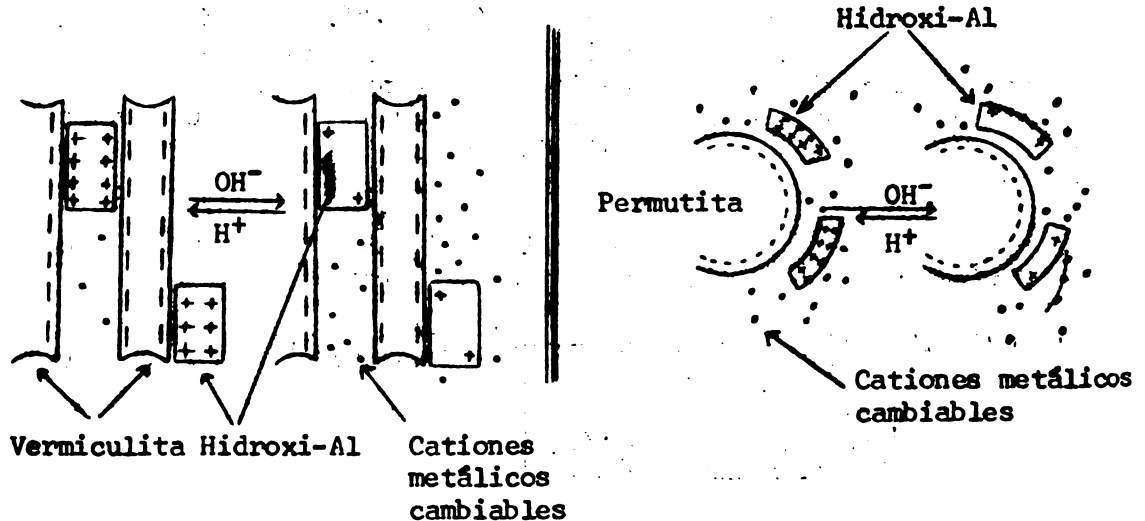


Fig. 133 Constituyentes del suelo responsables de las variaciones de la carga de cambio negativa (CIC) como función del pH:

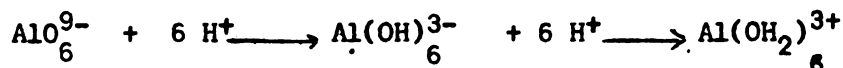
(A) Vermiculita clorítica característica de suelos ácidos.

(B) Alofán sesquioxido (complejo de "permutita" más hidroxil-Al) característico de algunos suelos ligeramente ácidos a alcalinos (Según J. M. De Villiers & M. L. Jackson, 1967).

El mecanismo propuesto por De Villiers y Jackson explica razonablemente la CIC, valor delta del alofán, fluctuante, como se sabe, entre 40 y 150 meq/100g

(Aomine & Jackson, 1959). Respecto a la estructura del alofán (con 25% de Si sustituido por Al) le asignan 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 335meq/100g como máximo.

Nota. El ión Al^{3+} está hexacoordinado con 6 iones oxígeno, sea en solución acuosa o en polímeros de hidroxí-alúmina, de modo que el ión Al^{3+} está envuelto en una alta carga negativa (AlO_6^{9-}); seguramente ninguna carga (+) del ión Al^{3+} es residual en la superficie del grupo de coordinación. La adición de 6 H para formar el grupo de coordinación $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, baja la carga superficial negativa a una unidad (-) por cada 2(OH) en el borde. La adición de 6H más forma el grupo de coordinación, $\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ que tiene una unidad (+) de carga superficial por cada 2(OH₂) en el borde. Estos grupos de coordinación pueden representarse así:



Sin embargo, una estructura alofánica con esa fórmula, no corresponde a un alofán "normal". Si la expresamos en óxidos y la comparamos, por ejemplo, con el alofán de Brown (1955), se tendría:

	Alofán "permutita" (De Villiers & Jackson)	Alofán de Brown :
SiO_2	58,40	40,70
Al_2O_3	18,00	35,50
Na_2O	10,90	-
H_2O	12,70	24,80
$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 =$	5,52	2,03

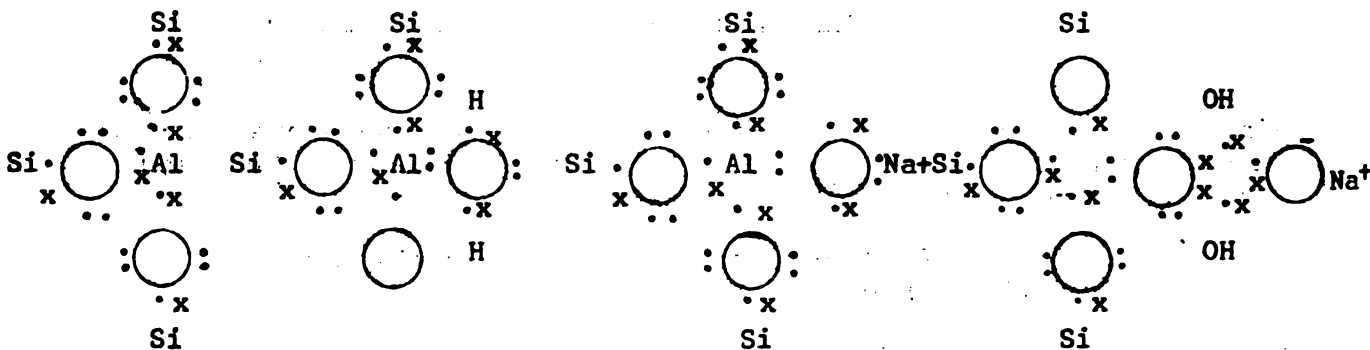
Como bien se sabe, la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los alofanos de suelo fluctúa entre 1,0 y 2,0 pero generalmente se sitúa alrededor de 1,2 - 1,5 (ver por ejemplo, datos de Birrell & Fieldes, 1952; Oosaka, 1960). Indudablemente, una fórmula como la presentada por De Villiers & Jackson, no corresponde a un alofán de suelos, ni aun es comparable a especies altamente silíceas como anauxita.

Birrell & Gradwell (1956) y Birrell (1961a, 1961b) han hecho 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 efectuaría de acuerdo a la teoría de adsorción de capas múltiples de Braumauer, Emmett & Teller (B.E.T.) (1938). Sin embargo, estos autores no explican la variación de los valores frente a variaciones de pH. En todo caso, coincide en su esencia con el punto de vista de Wada y Ataka 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, Fieldes (1958, 1962) y Fieldes & Schofield (1960) han laborado una teoría muy interesante que

explica en forma unificada, por primera vez, la capacidad de intercambio de cationes, aniones y la retención de agua (ver Fig. 134). Sucintamente esta teoría supone que la ruptura de uniones $(-\text{SiO})_{\frac{1}{4}} \text{Al}^-$ en la superficie externa del alofán (bordes de fractura)(*), dejaría expuestas posiciones $(-\text{SiO})_{\frac{3}{4}} \text{Al}$. En tales posiciones el Al es electrostáticamente neutro, pero tiene inestabilidad en el octete ya que existen sólo 6 electrones en la capa externa. Tales posiciones son especialmente adecuadas para acomodar un átomo de oxígeno en el hueco del tetraedro incompleto (ver Fig. 134a).

Retención de agua: El octete del tetraedro de Al se completaría admitiendo 2 electrones que proporciona el oxígeno de una molécula de agua: $(-\text{SiO})_{\frac{3}{4}} \text{Al}:\text{OH}_2$. Las moléculas coordinadas al tetraedro no están retenidas con fuerza y pueden perderse irreversiblemente (Fig. 134 (B)).



- (A) Borde de fractura en posición Al^{IV} .
 (B) Retención de H_2O por coordinación de oxígeno.
 (C) Mecanismo de retención de cationes.
 (D) Mecanismo de retención de aniones y fosfato.

(E) Estabilidad de valencia del O en la retención de fosfato:
 $\text{SiO}_3 \equiv \underline{\underline{3/4}} \text{ O } \underline{\underline{5/4}} \text{ P}$

Fig. 134a. Mecanismos de retención de agua, cationes y fosfato a través de aluminio coordinado tetraédricamente (Según Fieldes, 1958).

Retención de cationes. El pK (constante de disociación) de disociación de las moléculas de agua coordinadas al tetraedro se modificaría, pudiendo el alofán desarrollar una considerable carga negativa entre pH 5 y 7,5. La disociación de este ácido débil proporcionaría la base de un mecanismo de retención o reemplazamiento: $(-\text{SiO})_{\frac{3}{4}} \text{Al}:\text{OH}^- \text{K}^+$. (ver Fig. 134 (C)).

Retención de aniones. Grupos aniónicos que contienen oxígeno podrían coordinarse en posiciones del tetraedro de aluminio. Aniones como fosfato, vanadato o, en general, elementos pentavalentes en coordinación tetraédrica, son fuertemente retenidos debido a que la contribución de valencia $3/4$ del aluminio y $5/4$ del fósforo balancean la valencia (-2) del oxígeno, lo que proporciona estabilidad a la estructura: $(-\text{SiO})_{\frac{3}{4}} \text{Al}-\text{O}-\text{P}$ (ver Fig. 134 (D)).

(*) Como el Al está en coordinación 4 con oxígenos, entonces hay cuatro grupos SiO alrededor de cada Al. Pero estos grupos SiO se comparten con otros tetraedros, de manera que la unión al Al se hace a través del oxígeno libre (-1). Cada oxígeno se une mediante una carga negativa al Si. De este modo la carga del conjunto es: $(\text{SiO}_4)^{4-} + \text{Al}^{3+} \rightarrow (\text{SiO}_4)^{-4} \text{Al}^{-1}$. Las cargas del Al se reparten totalmente entre los tetraedros de silicio (SiO_4) que le rodean y queda, el conjunto, con una carga negativa.

En las palagonitas, que son vidrios hidratados que contienen principalmente un vidrio verde llamado psideromelano, 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 feldespatos desordenados.

La CIC determinada por los métodos convencionales es altamente variable, citándose en la literatura valores fluctuantes entre 20 - 100meq/100g aunque los valores más frecuentes se sitúan alrededor de 40-80meq/100g.

Las fluctuaciones en la determinación de la CIC del alofán pueden deberse sea a variaciones propias de la especie misma (composición, proporción de Al^{IV}:Al^{VI}, grado de orden-desorden, etc.) o a las condiciones experimentales de la determinación: concentración y, principalmente, pH de la solución de saturación, clase de catión y anión - tamaño del ión-volumen y concentración alcohólica de lavaje, etc. (Egawa, 1964; Iimura, 1961a, 1961b, Wada, 1969). Es indudable que los cationes de cambio pueden ser hidrolizados desde sus posiciones de cambio durante el lavaje del exceso por solución alcohólica (Birrell & Gradwell, 1956). Recientemente Wada (op.cit.) ha medido el efecto de la concentración y la especie del catión sobre la CIC del alofán e imogolita, por un método que elimina el lavaje para sacar el exceso de sal saturante, obviando así los efectos de hidrólisis. El efecto de la concentración salina de equilibrio aparece más marcado en una arcilla que contiene alofán + imogolita con una razón SiO₂/Al₂O₃ alrededor de 1,0, siendo seguida por el alofán con razón SiO₂/Al₂O₃ de 2,0, por haloisita y finalmente por montmorillonita. Alofán e imogolita muestran un efecto inexplicable respecto a la especie catiónica y la razón entre la CIC más baja a la más alta se aproxima a 0,5 a 0,6. (ver Fig. 134 (A).

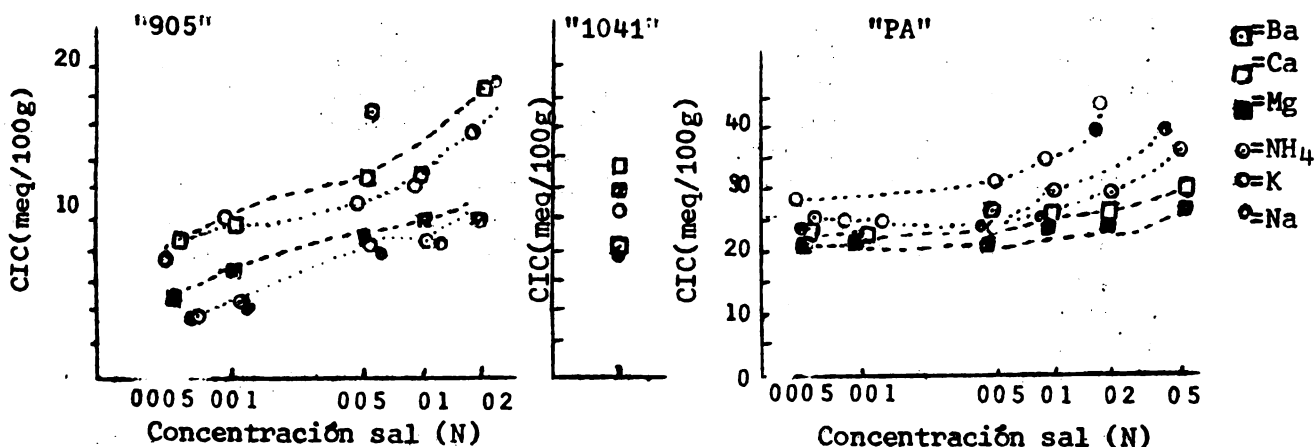


Fig. 134(A). Efecto de la concentración de sal en la CIC de alofán + imogolita con SiO₂/Al₂O₃ = 1,0 (Wada, 1969) Efecto de la concentración de sal en la CIC del alofán con SiO₂/Al₂O₃ = 2,0 (Según Wada, 1969)

("905") = Alofán + imogolita; "1041" = Alofán + imogolita; "PA" = Alofán

La propiedad del alofán de exhibir una carga variable como función del pH, como se ha visto anteriormente, se ha usado con propósitos de evaluación y caracterización cuantitativa. Una fracción de arcilla separada en un medio de dispersión ácida (pH 3,5) tiene una CIC alrededor de 50meq/100g mientras que esa fracción separada en un medio alcalino, con un buffer en Na₂CO₃ (pH=10,5), tiene un CIC de alrededor de 150meq/100g. En ambos casos la CIC se ha determinado con KOAc a pH 7,0. Jackson (1963) considera que el incremento de la carga negativa neta de intercambio se originaría debido a un

probable incremento en la coordinación tetraédrica del Al (ver Fig. 134 (b)). La diferencia en los valores de CIC es lo que Aomine y Jackson han llegado "valor delta de CIC". Aunque constituye un buen procedimiento de evaluación cuali y cuantitativa del alofán, tiene algunas limitantes en cuanto a que otras especies, como halosita con tamaño de partículas muy pequeños y, en general, cualquier mineral muy fragmentado, pueden dar esta reacción, aunque no tan amplia como el alofán. El método es, además, bastante laborioso.

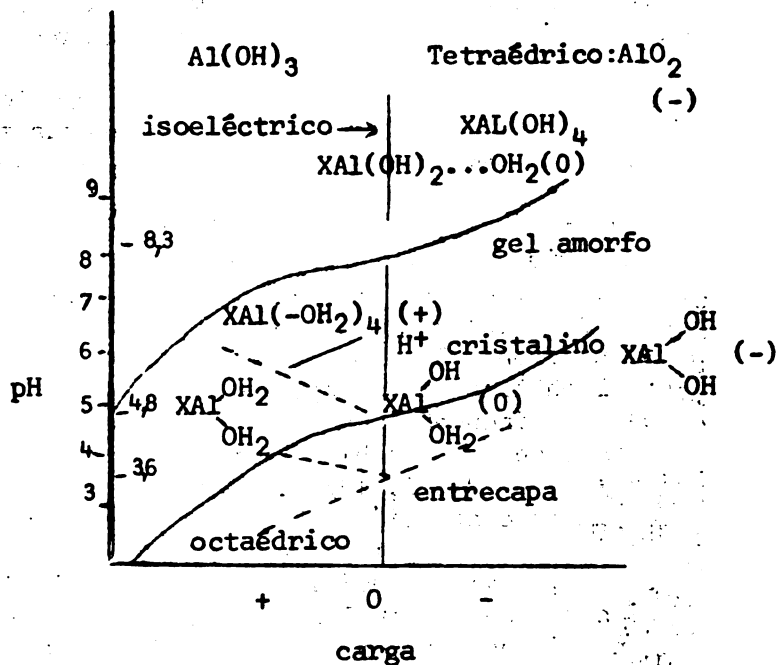


Fig. 134 (b). Valores de pH isoelectrico del hidróxido de Al, grupos funcionales de carga (+) y (-), y las curvas de histéresis entre estados cristalinos y amorfos. Existe la posibilidad de un pH isoelectrico bajo para el aluminio de entrecapas, indicado por la línea de puntos más bajos. La designación tetraédrica se aplica principalmente a la rama de la curva sobre pH 8,3 mientras que la designación octaédrica se aplica a la mayoría del diagrama restante. (Según M. L. Jackson, 1963).

(ii) Intercambio de aniones

El intercambio de aniones es un fenómeno de gran importancia en los sistemas amorfos de óxidos hidratados de Al y Fe y alofán de suelos. Ha sido observado experimentalmente que en tales sistemas y particularmente en el alofán, se produce una elevada y característica fijación de aniones como fosfato y fluoruro (Wada, 1959; Egawa y colaboradores, 1960; Birrell, 1961b, etc.)

Conviene hacer una diferencia entre lo que se entiende por intercambio de aniones y fijación de aniones, que no son términos sinónimos. Intercambio de aniones es la suma total de aniones que en suelo puede absorber y se expresa en miliequivalentes por 100g de suelo. Un anión absorbido puede ser cambiado por otro anión. Por fijación de aniones se entiende el o los procesos que ocurren en un suelo (o arcilla) por el cual algunos elementos químicos esenciales para desarrollo de las plantas se convierten desde una forma soluble o intercambiable a otra mucho menos soluble o forma no cambiante. Por ejemplo, la fijación del fosfato. Términos como "fijación", "bloqueo", "intercambio irreversible", pueden considerarse equivalente.

La CIA podría producirse por tres mecanismos principales: (A) acomodación de un oxígeno perteneciente a un anión en el hueco de un tetraedro de Al^{IV} incompleto, supuesto que el alofán tenga parte de su aluminio en estados de coordinación tetraédrica; (B) por reemplazamientos directos de grupos OH⁻ por el anión; y (C) por unión a grupos OH₂^{0,5+} cargados positivamente, en una forma electrostática.

En unión del anión a través de oxígeno a la posición dejada por vacancia de oxígeno en un Al coordinado tetraédricamente fue explicado anteriormente al considerar las teorías de Fieldes & Schofield (op. cit.)

Los mecanismos (B) y (C) podrían explicarse considerando los fenómenos de protonación-desprotonación que, como una función del pH, se producen en los grupos OH externos de la red de alofán. Como se recordará, a valores de pH superiores 6,0 comienzan a predominar estados de coordinación de Al^{IV} y bajo pH 6,0 estados de coordinación de Al^{VI} , es decir, predominan grupos $-Al-OH^{-0,5}$ y $-Al-OH_2^{+0,5}$, respectivamente.

Jackson (1960, 1963) estima que polímeros de hidróxidos de aluminio u óxidos hidratados de Al y Fe, o partículas de alofán que tengan posiciones de ruptura con grupos externos cargados positivamente, podrían reaccionar directamente con aniones. Simultáneamente, iones positivos podrían adsorberse directamente en los extremos negativos de la partícula.

Desde un punto de vista agrícola es muy importante la retención de fosfatos. El alofán es capaz de fijar irreversiblemente elevadas cantidades de fosfato en una forma tal que llegaría a producirse una transformación de la estructura alofánica para originar una nueva fase insoluble que contiene aluminio como constituyente principal (Saunders, 1959a; Wada, 1967). A valores de pH más bajos que 4,0 el alofán reacciona con los fosfatos alcalinos para formar las llamadas "taranakitas" (Wada, 1959), las cuales podrían formarse muy rápidamente en las condiciones del suelo (alrededor de 3 semanas).

Valores de CIA, medidas como absorción de fosfatos, pueden variar en suelos altamente alofánicos entre 1500 a 4000mg/100g como P_{205} , como se ha determinado en numerosos análisis.

El reemplazamiento de grupos OH por F^- ha sido estudiado por varios autores (Wada, 1959; Egawa y colaboradores, 1960; Birrell, 1961b; Brydon & Day (1970); Fieldes & Espinoza (1966) y Perrots, 1966, 1968) y constituye un fenómeno de alto interés. Estos autores demostraron que la acción del fluoruro en materiales muy pobremente organizados producía considerables cantidades de OH^- en solución. Una suspensión débil de un suelo de cenizas volcánica de Nueva Zelanda tratado con una solución 1M de NaF, por ejemplo, alcanza un pH de 10 a 11 en sólo pocos minutos. La reacción se aprovechó para diseñar un método simple capaz de detectar cantidades sobre 5% de alofán, por reacción cromática, usando para ello un papel filtro embebido en solución alcohólica de fenoltaleína. El fluoruro reacciona también más lentamente pero en forma similar con minerales de arcilla cristalinos y, cuando se usan concentraciones molares, se extrae también en solución una cantidad de Al proporcional a la cantidad de OH^- (ver, por ejemplo, Huang & Jackson, 1965, 1966). Un resultado de esta naturaleza indica que, bajo estas condiciones, se está efectuando algo más que un simple intercambio de OH^- por F^- y que es muy probable que se esté formando AlF_6^{3-} . Tratamientos del suelo con solución de fría de carbonatos provoca una considerable reducción de la reactividad del fluoruro. Un tratamiento alcalino más drástico no lo reduce más.

Indudablemente se trata de una reacción que posibilita una buena diferenciación entre materiales pobremente y bien ordenados. Recientemente Bracewell, Campbell & Mitchell (1970) han estudiado detenidamente esta reacción. Desarrollaron un procedimiento perfeccionado que es útil conocerlo por su sencillez y utilidad diagnóstica: 25 mgr de muestra se ponen a tiempo cero en 5,00cc de solución 0,1M de NaF la cual se mantiene a $25 \pm 0,02^\circ C$ y se agita vigorosamente. El OH^- liberado se controla por titulación continua con HCl de manera que el pH se mantiene 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 buffer del material sobre pH 7. La concentración del titulador es tal que no es necesario agregar más que 0,5cc 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. 134 (C), la cual muestra la cantidad de OH^- que es liberada en un tiempo standard en algunos minerales naturales y geles sintéticos de sílice-alúmina (los valores de los geles deben multiplicarse por 4.)

La reactividad del ión fluoruro en fracciones de arcilla de suelos de cenizas volcánicas de Nueva Zelanda puede verse en la Fig. 134 (d). Los tres suelos elegidos, Kaharoa, Taupo y Tirau, tienen apreciables diferencias de edad siendo Kaharoa el más joven y Tirau el más antiguo; este último incluye cierta cantidad de caolinita. El análisis de estas curvas revela que el ritmo de liberación de OH^- hasta los primeros 3 minutos es similar, pero luego se diferencia. La arcilla Tirau muestra una reactividad más baja que Taupo y más baja aún Kaharoa. Este comportamiento concuerda con las secuencias de

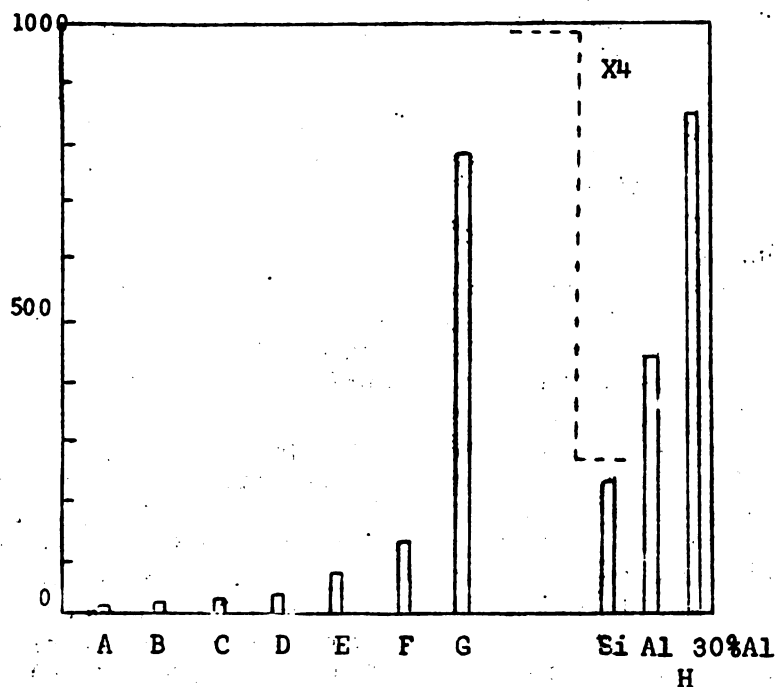


Fig. 134 (c). Reacción del ión fluoruro con minerales: A-caolinita; B-gibbsita; C-illita; D-bentonita Wyoming; E-biotita; F-haloisita; G-alofán mineral de Barcelona; H-geles de alúmina-sílice. (Según Bracewell, Campbell & Mitchell, 1970).

meteorización de Fieldes (1955), quien sugirió que las arcillas se desarrollan desde un estado amorfo, incluyendo zonas discretas de sílice y alúmina, hacia una especie de mayor reactividad que contiene principalmente uniones de Si-O-Al la cual evoluciona finalmente hasta filosilicatos cristalinos.

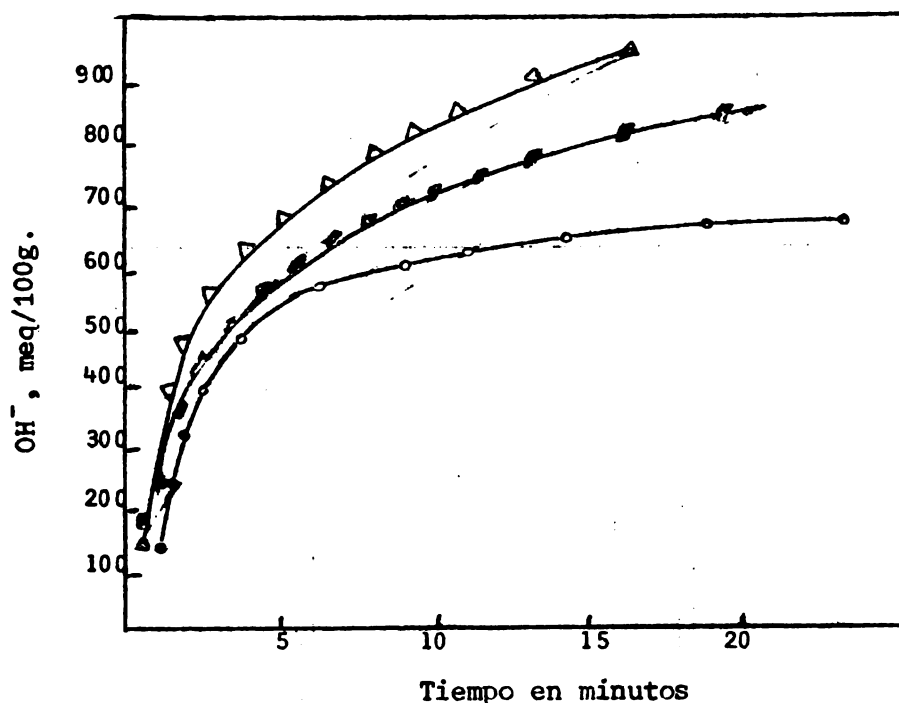


Fig. 134 (d). Reactividad de las arcillas al ión fluoruro ($1,4\mu$) en suelos de cenizas volcánicas de Nueva Zelanda (Según J. M. Bracewell, A. S. Campbell & B. D. Mitchell (1970)).

Bracewell y colaboradores han comparado además, las arcillas de Nueva Zelanda que, sin duda, en su gran mayoría están constituidas por una red al azar de Si-O-Si, Al-O-Al y uniones Si-O-Al, con geles sintéticos co-precipitados de soluciones que contienen iones aluminio y silicato. En la Fig. 134 (e) puede verse la reactividad del fluoruro con geles de composición variable, expresando la reactividad del anión en términos del número de OH^- por un área de 100Å^2 de superficie, determinada por adsorción de nitrógeno (BET). La máxima reactividad se encuentra para un gel de composición $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})=0,30$; geles con razones mayores o menores que 0,30 son menos reactivos. Como se recordará, las investigaciones de Leonard y colaboradores (1964) y Fripiat, Leonard & Uytterhoven (1965), mediante estudios de fluorescencia de rayos X, superficie específica (con BET)*, CIC y, de ahí, densidad de carga superficial, determinaron que en esos geles, el Al reemplaza al Si tetraédricamente coordinado, cuando la composición es inferior que $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})=0,30$, pero que por sobre esta razón, el aluminio adopta índice de coordinación seis. En los experimentos de Bracewell la densidad de carga superficial tendía a un máximo con una razón alrededor de $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})=0,25$, lo que correspondía a un reemplazamiento máximo de Al^{IV} por Si^{IV} . La reactividad de los minerales que se muestran como comparación es muy baja, incluyendo aquella del alofán geológico de Barcelona, aunque éste es α -amorfo. Las arcillas de Nueva Zelanda, en cambio, tienen un orden de reactividad comparable a la mayoría de los geles sintéticos de composición intermedia, excepto la arcilla de Tirau, cuyo bajo valor, lo explican Bracewell y colaboradores, se debe a la presencia de caolinita.

*Método de Braunauer, Emmett y Teller (1938) para determinación de superficie específica, mediante adsorción de nitrógeno. Abreviadamente se conoce como determinación BET.

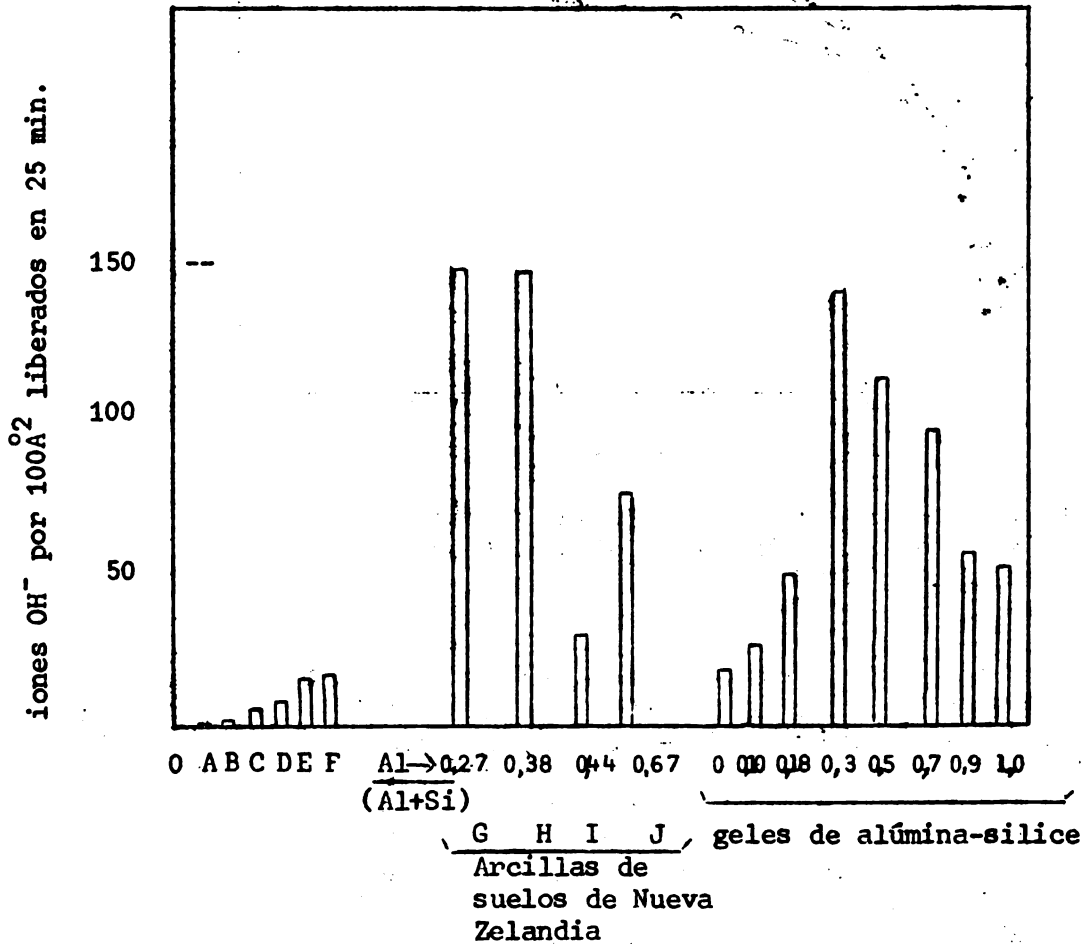


Fig. 134 (e). Reactividad de las superficies al ión fluoruro; comparación de minerales, arcillas de suelos y geles sintéticos de alúmina y sílice: A-cuarzo; B-illita; C-caolinita; D-bentonita Wyoming; E-halloisita; F-alofán mineral de Barcelona; G-fracción arcilla del suelo de ceniza volcánica Kahroa, N.Z.; H-fracción arcilla del suelo de ceniza volcánica Taupo, N.Z.; I-fracción arcilla del suelo de ceniza volcánica Tirau, N.Z.; Z.; J-fracción arcilla del suelo de ceniza volcánica Kodonbaru, de Japón; K-geles de alúmina-sílice.

Las cifras indican la composición expresada como Al/(Al+Si) (Según Bracewell, Campbell & Mitchell, 1970).

Resumiendo los conceptos que hemos expuesto sobre intercambio de iones (cationes y aniones) en el alofán, es indudable que existe una dependencia de ambas capacidades (CIC Y CIA) respecto al pH de la solución y su interpretación se ha hecho en términos del desarrollo de cargas positivas y negativas provenientes de la disociación o aceptación de H^+ a través de grupos OH unidos a Si y Al y situados en los bordes o posiciones de fractura (Wada & Ataka, 1958; Aomine & Jackson, 1959; Iimura, 1961; Birrell, 1961a, Jackson, 1960, 1963; De Villiers & Jackson, 1967; De Villiers, 1969). Según Wada (1967), los datos publicados sugieren los estados de ionización siguientes:

pH	Estado de ionización	
< 3	$\equiv Si-OH$	$\equiv Al=(OH_2^{+0,5})_2$
7	$\left\{ \begin{array}{l} \equiv Si-OH \\ \equiv Si-O^- \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \equiv Al=(OH_2^{+0,5})_2 \\ \equiv Al=(OH_{1,5})_2 \text{ (descargado)} \end{array} \right.$
10	$\left\{ \begin{array}{l} \equiv Si-OH \\ \equiv Si-O^- \end{array} \right.$	$\equiv Al=(OH_{1,5})_2 \text{ (descargado)}$
> 12-13	$\equiv Si-O^-$	$\left\{ \begin{array}{l} \equiv Al=(OH^{-0,5})_2 \\ \rightleftharpoons \\ \equiv Al-O^- \end{array} \right.$

Wada (op.cit.) calcula que los valores medidos de CIC, fluctuantes entre 80 a 250meq/100g 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 disponibles no son suficientes aún para definir las posiciones de cambio de los aniones en los esquemas de estructura actuales. Considera improbable que la CIA de suelos alofánicos exceda 100meq/100g de arcilla a menos que la estructura se destruya, hecho que sugiere que los grupos Al-OH ionizables podrían localizarse solamente al término de cada cadena unitaria de alofán así como también en posiciones octaédricas vacantes. Este punto de vista es lógico si se considera el tamaño del anión PO_4 , por ejemplo, y su "accesibilidad" en una cadena alofánica. Visto en general, el fenómeno del intercambio iónico en los suelos es de naturaleza muy compleja y no está aún dilucidada. Indudablemente, debe ser bastante más complicado aún en el caso de los minerales amorfos que tienen mayor reactividad y son lábiles y variables. Black (1968) considera que 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 podrían ser interpretados erróneamente y determinar la no-estequiometría de la reacción; (2) la sorción de iones básicos (como $MgOH^+$) formados por cationes polivalentes, podrían 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 also con la naturaleza del ión, debida a las selectividad iónica.

Wada (1969) de acuerdo a resultados obtenidos comparando alofán, imogolita, haloisita y montmorillonita, concluye que sólo puede considerarse la tercera categoría de Black. Este autor estima necesario investigar sobre todo la estiquiometría de la reacción de cambio y especialmente en 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 e imogolita.

iii) Superficie específica

Como todos los coloides amorfos, el alofán presenta elevados valores de superficie específica. Aunque se observan diferencias según la metodología usada en su evaluación, los valores son comparables. Aomine (1966) ha determinado los siguientes valores en alofanos de suelos:

superficie total: 462 m²/g
 superficie externa: 157 m²/g
 superficie interna: 305 m²/g

Tales resultados se han hecho por adsorción de nitrógeno (ecuación de B.E.T: superficie externa) y adsorción de EGME (etilen glicolmetil eter). Otros autores han determinado 258 m²/g (Kinter & Diamond, 1956) con vapor de glicerol, 300 m²/g por adsorción de Nitrógeno (ecuación B.E.T.) (Birrell & Gradwell, 1956).

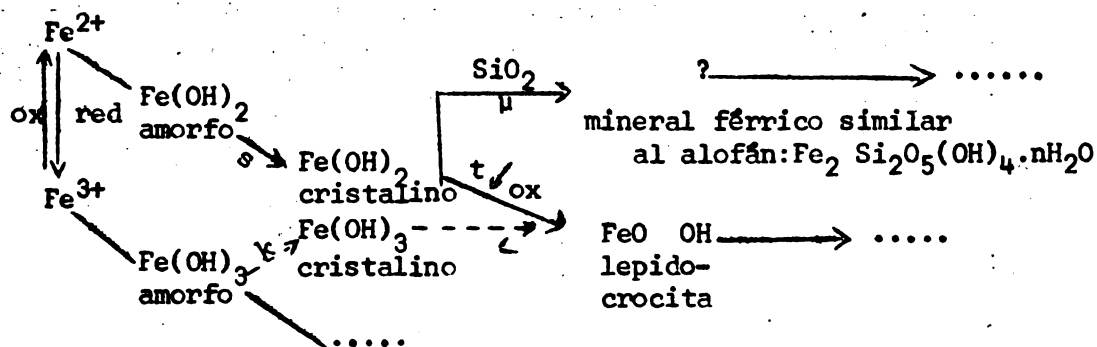
Es muy probable que los pre-calentamientos a que se someten las muestras para la determinación afecten los verdaderos valores que tiene la superficie.

Nuestra experiencia en Chile es comparable a los resultados anteriores y, en promedio, considerando alrededor de 50 determinaciones por método de adsorción de glicerol nos han dado valores de 350 -420 m²/g como superficie total y 150 m²/g (ecuación de BET por adsorción de N) como superficie externa. Sin embargo, el valor que hemos obtenido por imogolita, fue considerablemente menor: alrededor de 260 m²/g como superficie total.

La determinación de la superficie es muy importante ya que, relacionada a carga eléctrica (por ejemplo, deducida de valores de intercambio de cationes) puede dar informaciones de la densidad de carga superficial e informaciones de estructura. Pero existen aún muchas dudas, especialmente en relación a la eficiencia de preparación de una muestra de alofán "puro". Cuál es el rol que juegan los óxidos de Fe-Al o los complejos de materia orgánica asociados al alofán en cuanto a inhibir o incrementar la superficie? Es algo difícil de responder.

Hissingerita

Este mineral, mal conocido, ha sido considerado por Tamura & Jackson (1953) como un homólogo férrico del alofán. En su trabajo teórico sobre la formación de minerales en suelos volcánicos, la Hissingerita se situaría en el ciclo en la siguiente forma:



Sudo (1959) hace algunas referencias sobre la existencia limitada de este silicato amorfo en el suelo. Se admite, también, que términos intermedios podrían situarse entre la Hissingerita y el Alofán. Razones de estructura indican que la existencia de tal silicato deberá ser sumamente precaria en los suelos. Mackenzie (1957) ha dado algunas informaciones sobre curvas de ATD de la Hissingerita, que incluyen un endotérmico a baja temperatura intenso, 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.

Recientemente, Kanno, Onikura & Higashi (1968), en un trabajo sobre la meteorización de cenizas y pómez de cenizas volcánicas en suelos japoneses, han determinado por IR una banda de absorción a $7,1\mu$. Esta banda no desaparece por tratamientos de desferrización (Mehra & Jackson, 1960), pero sí por tratamientos de disolución de alofán (Hashimoto & Jackson, 1960). Kanno considera que tal banda puede corresponder sea a un silicato de hierro o a hissingierita. Un punto de vista semejante tienen De Membrum & Chester (1964).

Imogolita

La imogolita fue descubierta y caracterizada por Yoshinaga & Aomine (1962a, 1962b) en arcilla de suelos derivados de cenizas volcánicas de Japón, de edad relativamente reciente. Posteriormente ha sido objeto de numerosos estudios, particularmente desde un punto de vista estructural, por varios autores (Aomine & Miyaushi, 1965; Wada, 1967; Wada & Yoshinaga, 1969; Wada & Matsubara, 1968; Wada & Greenland, 1970; Yoshinaga, 1968). Aparte de Japón, la existencia de imogolita ha sido descrita en sedimentos volcánicos de pómez en Alemania Occidental (Jaritz, 1967) y en algunos andosoles chilenos (Besoain, 1969a; 1969b). Fieldes & Furkert (1968) señalan que existen pruebas de su existencia en algunos suelos volcánicos de Nueva Zelandia.

Es del todo probable que la imogolita tenga una distribución bastante más amplia en los suelos de cenizas volcánicas a nivel mundial, de lo que hoy se supone y es concebible que muchas arcillas identificadas como alofán corresponden, en realidad, a imogolita.

El nombre de imogolita fue usado por Yoshinaga y Aomine (op.cit.) para designar un componente mineral que se encontró en la arcilla del suelo "IMOGO" derivado de ceniza volcánica vítrea, en Kyushu, Japón. Estos autores elaboraron un método de separación respecto al alofán, ya que en medio acuoso la imogolita dispersaba en medio ácido mientras que el alofán, lo hacía en

medio alcalino. Diferencias adicionales respecto al alofán se determinaron mediante difracción de rayos X, 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 cabellos, de un diámetro muy constante y de gran longitud. Por información personal del Prof. Aomine al autor, la Comisión de Nuevos Minerales y Nombres, IMA, rama del Comité de Nomenclatura de CIPEA (Association International pour l'Etude des Argilles) aprobó definitivamente el nombre de Imogolita como una nueva especie).

La estructura de la imogolita no es sólo importante por sí misma sino en relación a la estructura del alofán y otros aluminosilicatos amorfos. Desde un punto de vista genético su importancia es obvia desde el momento que, como especie paracrística, se sitúa estructuralmente como un puente entre las especies amorfas y las bien cristalizadas. No es entonces una coincidencia que existan estrechas relaciones de estructura y génesis entre el alofán, imogolita y haloisita, como se vio en el capítulo anterior.

Con todo, la estructura de la imogolita no ha sido completamente dilucidada y permanecen sin resolver numerosas interrogantes. No se sabe a ciencia cierta si su relación genética al alofán es, "sine qua non" es decir, si la imogolita es un término de evolución superior y proviene de una ordenación de la estructura alofánica o si se trata de especies independientes. Si bien ambas especies se presentan predominantemente en los suelos provenientes de la meteorización de cenizas volcánicas, otros materiales parentales también podrían originarlos, como sucede, efectivamente, en el caso del alofán. Hay evidencias para creer que la imogolita no es una especie única, sino que podrían existir dos o más sub-especies o modificaciones de imogolita, como lo sugieren algunos trabajos de Yoshinaga, Yotsumoto & Ibe (1968) y Aomine & Miyaushi (1965). Una morfología fibrosa del alofán, semejante a la de la imogolita ha sido observada en varios suelos de cenizas volcánicas. La verdadera significación de estas partículas no se ha estudiado profundamente.

Composición química.

Como ya se vio cuando consideramos la composición química del alofán, se asigna a la Imogolita una composición: del $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la cual da una razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ o una razón $\text{Si}/\text{Al} = 1/2$. Sin embargo, la composición real de las imogolitas da normalmente una razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que excede ligeramente 1,0 y se debe probablemente a una contaminación de alofán ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0$) que siempre co-existe con ella. Las razones $\text{H}_2\text{O}(+)/\text{Al}_2\text{O}_3$ no muestran diferencias respecto a la razón del alofán. Wada y Yoshinaga (1969) han calculado una fórmula de estructura de la imogolita que es $(\text{Al}_8\text{O}_4 \cdot \text{OH}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{Si}_8\text{O}_{10} \cdot \text{OH}_4)$. La estructura de esta especie contiene más aluminio que la del alofán. Resultados de análisis obtenidos por Russell, McHardy & Fraser (1969) dan a la imogolita una composición $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que difiere ligeramente con la determinación de Wada de $1,1\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3-2,8\text{H}_2\text{O}(+)$.

Difracción de rayos X

Diagramas de difracción obtenidos en muestras al azar pueden verse en la Fig. 135. Variaciones en la intensidad de los "peaks" se atribuyen a diferencias en un mayor contenido o mayor cristalinidad de la imogolita. Por orientación paralela se exaltan las bandas a $12-20\text{Å}$, $7,8-8,0\text{Å}$ y $5,5-5,6\text{Å}$, respecto a las bandas a $3,3\text{Å}$, $2,25\text{Å}$ y otras bandas menores. Aomine y Miyaushi (1965) determinaron la probable existencia de dos variedades de

imogolita de acuerdo a la estabilidad de la red frente al calentamiento. Una forma A se caracterizaría por un "peak" a 13\AA . Este peak se reduce a 100°C y se destruye a 300°C . La forma B tiene un peak a 18\AA que permanece estable hasta 350°C y se destruye a 500°C . La forma B también muestra algunas características adicionales como un endotérmico a 420°C en la curva de ATD y una banda de absorción difusa en el espectro infrarrojo entre $1140\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$. Es interesante ver los diagramas de rayos X frente al calentamiento. Algunos experimentos llevados a cabo por Besoain (1969a) demuestran que separados de imogolita dan por calentamiento a 1000°C productos que probablemente corresponden a transiciones a mullita, aunque en algunas muestras se vio la aparición de líneas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Contrariamente, el alofán calentado a esa temperatura exhibía sólo líneas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2,04, 1,98\text{\AA}$ y $1,39\text{\AA}$). (ver Fig. 135a)

Por calentamiento a 1200°C la Imogolita exhibe intensos "peaks" a $5,4\text{\AA}$, $3,4\text{\AA}$; $2,9\text{\AA}$ y $2,7\text{\AA}$ los cuales se adscriben a mullita, considerando las pequeñas diferencias angulares. La fracción alofán exhibe, contrariamente, fuertes líneas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($3,5; 2,6; 2,1; 1,6\text{\AA}$, etc.), pero también algunas líneas de mullita ($3,4\text{\AA}; 2,5; 2,4\text{\AA}$, etc.). Tal comportamiento al calentamiento corrobora las experiencias de Yoshinaga y Aomine.

Wada considera que la destrucción de la red de imogolita ocurre a temperaturas de $350\text{-}400^\circ\text{C}$, según resultados de deshidratación, que indican una pérdida equivalente al 56-75% de los grupos OH.

Experiencias llevadas a cabo por Yoshinaga (1968) han demostrado que las muestras de imogolita calentadas hasta 200 y 250°C durante 1 hora se rehidratan si se dejan toda la noche a una humedad relativa de 90-100%, pero si se calienta sobre 250°C la rehidratación se hace irreversible.

Difracción de electrones y microscopía electrónica

El rasgo más característico de la imogolita es su morfología, al M. E., de fibras o cabellos, de un diámetro bastante uniforme, entre $60\text{-}150\text{\AA}$ y varios miles de angstrom de longitud. Algunas fotografías de imogolita se presentan en el capítulo de Microscopía Electrónica de estos apuntes.

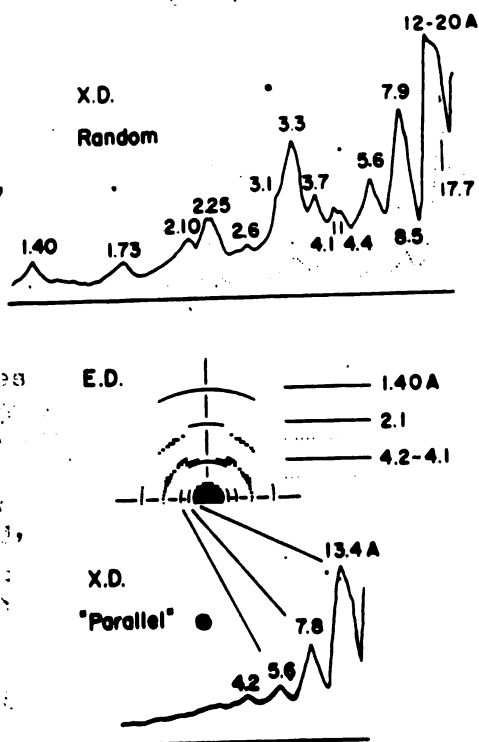


Fig. 135. Diagramas de difracción de imogolita muestra KiG. Línea de puntos muestra diagrama de rayos a 300°C a un medio de intensidad. (Según Wada, K, 1969).

Generalmente las fibras de imogolita coexisten con las partículas de alofán, siendo difícil, a veces decidir si los esférulos de alofán están depositados sobre las fibras o si la fibra misma está formada por esférulos unidos.

Por calentamiento hasta 700°C hay persistencia de la morfología de imogolita, pero los diagramas de difracción de electrones y rayos X indican que la estructura está destruida.

La aplicación de difracción de electrones en sustancias de baja cristalinidad son muy útiles ya que dan mejor información que sus homólogos de rayos X. Como se sabe la evaluación de las líneas es igual.

En la imogolita el diagrama de difracción de electrones (DE) (por ejemplo, Wada, 1969; Russell y colaboradores, 1969) presenta tres arcos de difracción agudos a 4,1-4,2; 2,1 y 1,40 Å, sobre el meridiano, que es paralelo a la dirección de la longitud de la cadena unitaria. En la región ecuatorial (ver Fig. 135) aparecen tres arcos de difracción anchos, que corresponden a aquellos destacados en el diagrama de rayos X por orientación "paralela" (ver Fig. 135). Junto a estas dos direcciones principales, aparecen una serie de arcos de difracción y anillos que por rayos X se detectan sólo en muestras con orientación al azar.

Wada y Yoshinaga (op.cit.) han comparado por difracción de rayos X los diagramas de algunos alofanos con morfología de fibras semejantes a imogolita. Contrariamente a esta especie, los diagramas del alofán no presentan las tres bandas fuertes de la imogolita a 12-20Å; 7,8 - 8,0 y 5,5-5,6Å, pero se observan, sin embargo, dos bandas definidas con máximos a 3,3 y 2,25Å que son más anchas y menos intensas que las de imogolita.

Sin embargo, estas diferencias no son suficientes para minimizar la analogía morfológica. El alofán muestra generalmente una textura granular muy fina al M. E., pero un examen detenido, con grandes aumentos, revela la presencia de fibras enmarañadas pero muy cortas, que semejan las fibras de imogolita y que sugieren, indudablemente, una transición estructural desde alofán a imogolita. Contrariamente a lo que se ha sostenido, el alofán no es completamente amorfo a la difracción de electrones, a diferencia de los rayos, y los diagramas obtenidos por Russell y colaboradores (1969), aunque más débiles que los de imogolita, tienen reflexiones a 4,12 y 1,40 bastante fuertes.

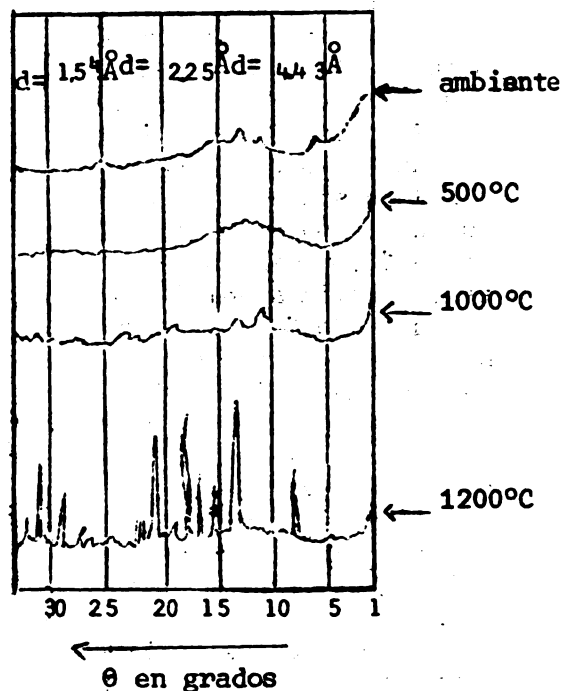
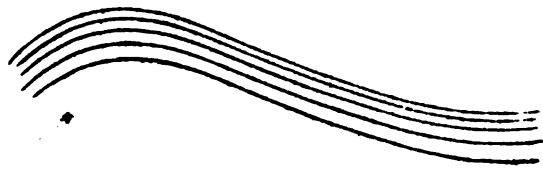


Fig. 135a. Diagrama de rayos X en una muestra de imogolita, horizonte B_VC (70-120cm) de Corte Alto, Chile, sometida a calentamiento (normal, 500°C, 1000°C, 1200°C).



Fibras de imogolita como se ven en las fotografías electrónicas.

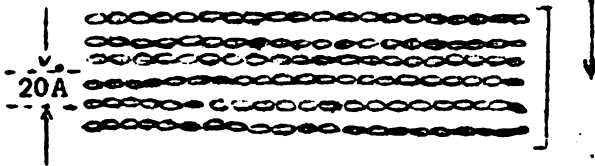


Fig. 136. Detalle de una fibra de imogolita, con sus cadenas unitarias alineadas paralelamente y separadas a distancias aproximadas de 20Å.

Wada y Yoshinaga y Yoshinaga (op.cit.) consideran que los resultados de microscopía electrónica y difracción de electrones definen la existencia de una cadena unitaria única para la imogolita y si el eje de la cadena (sentido de la longitud de la fibra) se designa como eje b, este eje tiene una distancia de repetición de 8,4Å.

considerando la orientación de las cadenas unitarias, se estima que los arcos de difracción ecuatoriales (o las bandas equivalentes de rayos X) provienen de un apilamiento casi paralelo de cadenas unitarias. Con todos los antecedentes de que se dispone no se puede, sin embargo, explicar los valores d observados ni por una red de capas simple ni por una red de dos dimensiones (h1). Una situación semejante se ha presentado en el estudio de algunas moléculas biológicas de estructura de cadena, tales como colágeno, DNA (ácido desoxiribonucleico), cuyas características son una rotación completamente estadística, con dos cadenas de sentido de giro opuesto en torno a un eje y una variación continua.

Russell y colaboradores (op. cit.) han catalogado los espaciados obtenidos por difracción de electrones en la imogolita adjudicándoles índices de Miller, como puede verse en la tabla siguiente:

Espacios en Å y asignación de índices a los diagramas de difracción de electrones en la imogolita

<u>Reflexión</u>	<u>D(Å)</u>	<u>Intensidad</u>	<u>hkl</u>
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 los diagramas de Russell, como puede verse en la Fig. 137, las reflexiones 2, 3 y 4 son reflexiones de 2°, 3° y 4° orden que proceden de la repetición de una unidad a 23Å en una dirección normal a la fibra. La reflexión 1 se cree que es la reflexión de 1er orden. La unidad repetida a 23Å,

según estos autores, podría correlacionarse con la distancia real, como se observa en el esquema, entre las fibras unitarias de un "cabello" de imogolita. Las reflexiones 9 y 10 parecen ser reflexiones de 2° y 3° orden de la reflexión 5. Debido a que estas reflexiones se producen sobre una línea paralela al eje de la fibra, están indicando una distancia repetida de 4,2 y 8,4 en esa dirección. Aunque es imposible decir cuál de estos valores es el correcto, a la luz de los antecedentes existentes el valor de 8,4 Å parece el más probable.

Espectrografía infrarroja

Los espectros infrarrojos de separados de imogolita provenientes de andosoles chilenos (Besoain, 1969a) (ver Fig. 136a) muestran un diagrama que es enteramente semejante al alofán: una banda de absorción ancha e intensa, máxima alrededor de 3400cm^{-1} , otra a 1625cm^{-1} propia

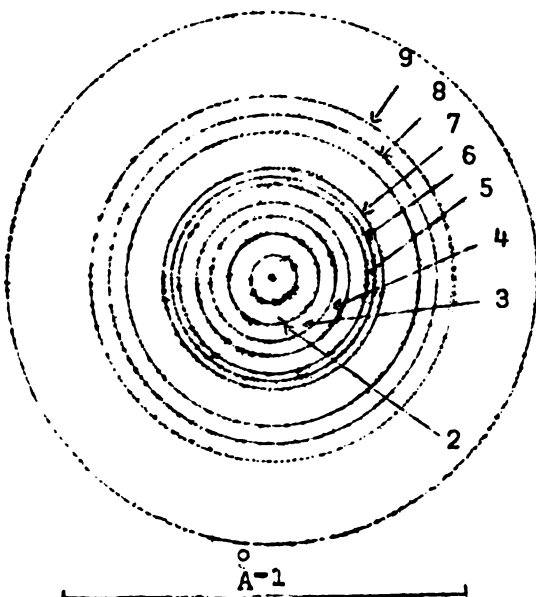


Fig. 137. Diagrama de difracción de un área selecta de fibras de imogolita orientadas al azar. (Según Russell y colaboradores, 1969).

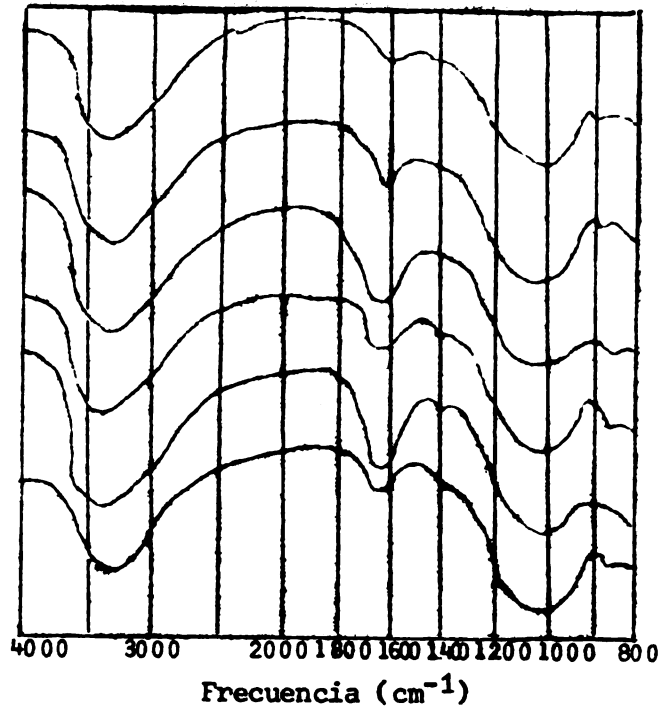


Fig. 136a. Curvas de absorción infrarroja en arcillas $<0,2\mu$ de separados de imogolita (Según Besoain, 1969a).

de la deformación angular de la molécula de H-O-H, y otra alrededor de 1000cm^{-1} . La banda difusa que Aomine & Miyaushi (1965) determinaron alrededor de $1140-1220\text{cm}^{-1}$ como específica de la imogolita y atribuida a uniones Si-O, no fue detectada en las imogolitas chilenas.

Russell y colaboradores han registrado espectros IR en muestras deshidratadas a diversas temperaturas y a distintos grados de vacío (ver la Fig. 137a) y en ellos se ve claramente el desaparecimiento de la banda de deformación de la molécula de agua. Sin embargo, se observa también la persistencia de la banda de absorción entre $3000-4000\text{cm}^{-1}$ hasta 300°C lo que indica una persistencia de grupos OH ya que, como se sabe, esa banda se debe a vibración de grupos OH libres o unidos. Sobre 300°C hay una rápida descomposición, que conduce a una fase deshidroxilada cuyo espectro IR

se parece a los co-precipitados sintéticos de sílice/alúmina con una razón Si:Al=1:1.

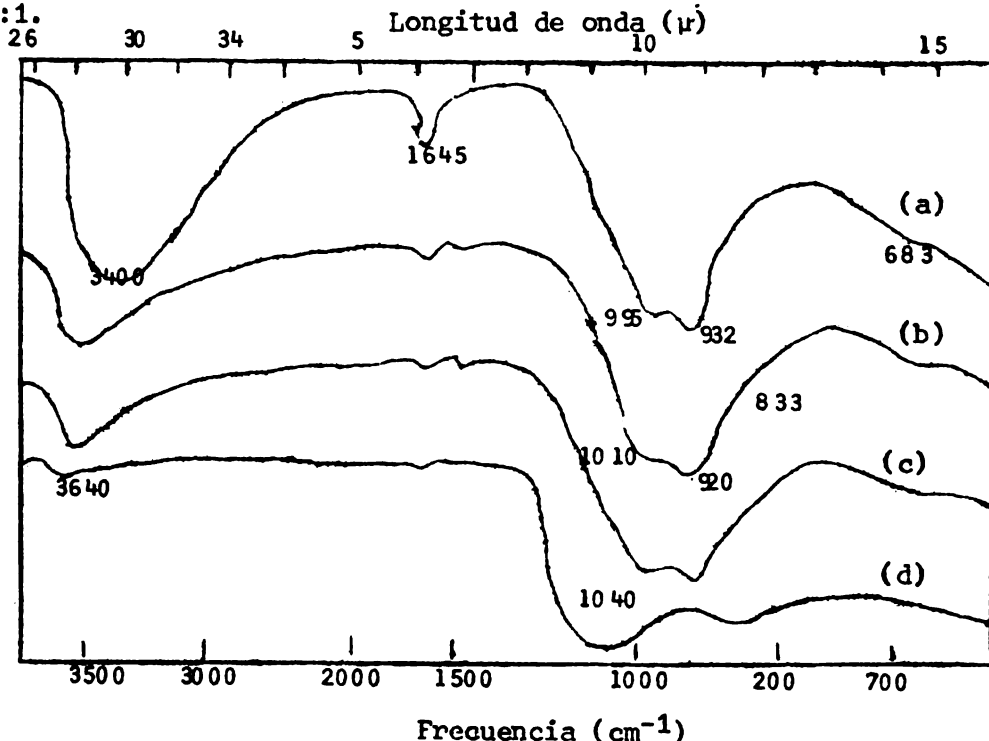


Fig. 137a. Diagramas de absorción infrarroja de un film de imogolita normal a la radiación incidente: (a) 20°C, (b) 20°C/10⁻²mmHg, (c) 300°C/10⁻²mmHg, (d) 475°C/10⁻²mmHg. La débil vibración OH a 3640cm⁻¹ se debe a trazas de impureza micácea. (Según J. D. Russell, W. J. Hardy and A. R. Fraser, 1969)

Espectros infrarrojos permiten ver claramente los efectos de deshidratación comparativamente entre imogolita y alofán. El alofán es térmicamente menos estable que la imogolita ya que una redistribución estructural irreversible comienza alrededor de 150°C (en vacío), es más avanzada a 250°C y se completa a 350°C.

Respecto a la estabilidad de los grupos CH, se han hecho algunas experiencias (Russell y colaboradores, op.cit.), para comparar la estabilidad entre alofán e imogolita, siguiendo un método simple. El contenido de hidroxilo se obtiene a partir de la densidad óptica de la banda de vibración de los grupos OH(3000-4000cm⁻¹) y se comparan con el incremento de temperatura^(*). La muestra se calienta "in vacuo". (ver Fig. 138).

Los espectros infrarrojos en muestras orientadas, tienen algunas propiedades interesantes, Russelly colaboradores (op. cit.). Las bandas alrededor de 1000,680 y 590cm⁻¹ muestran una fuerte intensificación bajo ángulos de incidencia de 60°comparada con ángulo de incidencia = 0°. Agregados sedimentados de alofán no presentan efectos de orientación. Se considera que la naturaleza fibrosa de la imogolita es responsable de este efecto.

(*) Este procedimiento puede ser hecho midiendo el área de la banda de 3000-4000cm⁻¹ (debida a hidroxilos unidos y libres), en una imogolita "pura" y haciéndola igual a 100%. Luego se mide el área de esta banda en cada intervalo de temperatura y presión. Así se pueden calcular fácilmente la cantidad de grupos OH.

Estos mismos autores han hecho también algunos experimentos de deuteración que han demostrado que, al igual que el alofán, la imogolita puede reemplazar por deuteración todos los grupos OH por grupos OD.

Esto significa que los grupos OH se encuentran localizados en la superficie. Más aún, el desplazamiento por deshidratación de las bandas de vibración de estos grupos hacia la región de altas frecuencias implica que, en estado hidratado, los grupos OH están unidos por enlaces de hidrógeno a moléculas de agua. Hay seguridad que los grupos OH de la imogolita están dispuestos más ordenadamente que en alofán.

La absorción infrarroja de la imogolita en la región $900-1100\text{cm}^{-1}$ es completamente diferente de la absorción del alofán y de la de los silicatos de capa. La banda a 935cm^{-1} es característica y constituye justa-

mente uno de los argumentos de Russell que apoyan su modelo alternativo de imogolita, en la cual grupos Si_2O_7 se unen a cadenas adyacentes de Al-OH. Sin embargo, aunque el modelo está sustentado por la banda a 925cm^{-1} no lo está en cuanto al contenido de silicio.

Análisis térmico de la imogolita

Curvas de ATD de imogolita pueden verse en la Fig. 138a. La curva es muy semejante a la de alofán, excepto en el mejor desarrollo de la reacción exotérmica a alta temperatura, que es aguda e intensa. Yoshinaga y Aomine han señalado la presencia de una reacción endotérmica alrededor de 420°C , que sería característica de la imogolita y particularmente de la forma B admitida por estos autores. En separados de imogolita en andosoles chilenos no hemos detectado esta reacción. En todo caso, la reacción endotérmica a 420°C indicaría deshidroxilación de una red.

Una curva de deshidratación puede verse en la Fig. 138b. La curva es diferente a la del alofán, ya que presenta dos intervalos de pérdidas abruptas.

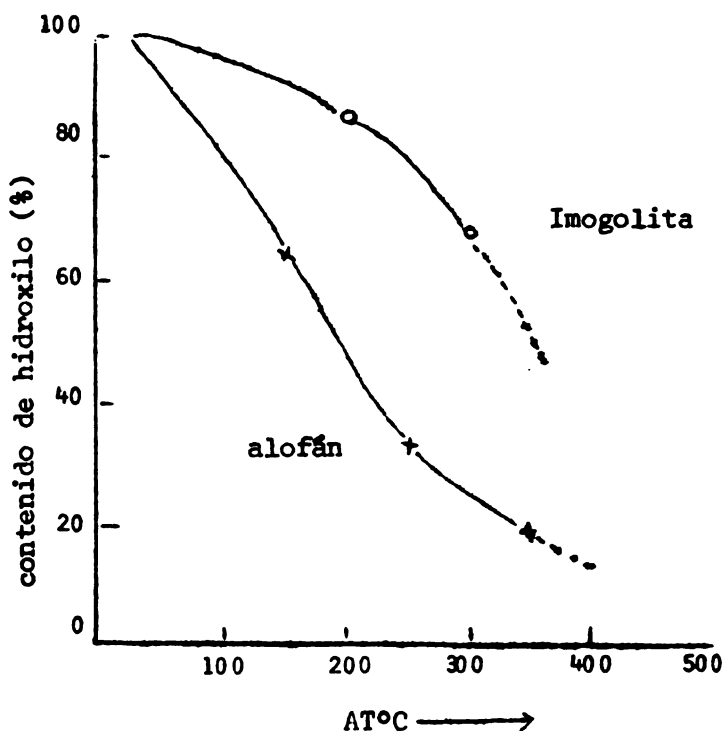


Fig. 138. Variación del contenido de OH con la temperatura en imogolita y alofán. Muestras calentadas durante 1 hora a 10^{-2}mmHg . El contenido de OH se estimó a partir de la densidad óptica de las bandas OH (stretching) y se expresa como porcentaje de su densidad óptica a $20^\circ\text{C}/10^{-2}\text{mmHg}$ (Según Russell y colaboradores, 1969).

Antecedentes proporcionados por Yoshinaga (1968) indican que la primera pérdida o "salto" se ve en la zona estrecha de la abscisa y se produce entre el contenido de humedad correspondiente a un equilibrio con 50% de humedad relativa y el contenido de la muestra secada al vacío con P_2O_5 . Si la humedad relativa se varía (por ejemplo, entre 0 y 100%) se produce un cambio gradual de adsorción-desorción de agua como función de la humedad relativa. El segundo "salto" se produce entre 250 y 350°C y se debe, indudablemente, a la deshidroxilación de la imogolita, con la consiguiente destrucción de la estructura. Esto último está corroborado por difracción de rayos X.

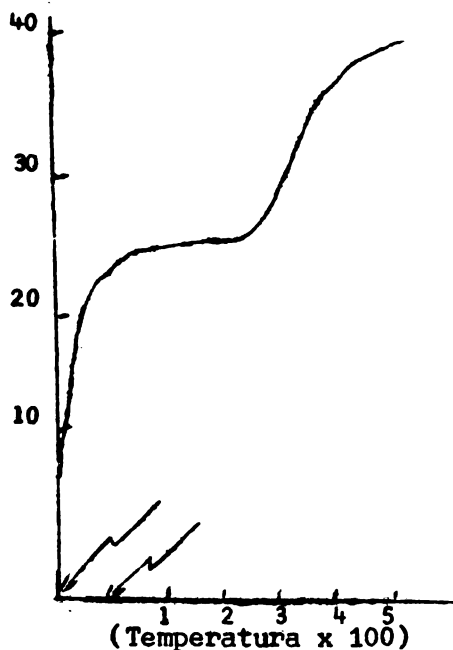


Fig. 138b. Curva de deshidratación, de una imogolita japonesa "905-AC" (Según Yoshinaga, 1968).

Se basan en los trabajos de estos autores, particularmente en los de Wada. Serán considerados con cierto detalle ya que constituyen un ejemplo ilustrativo de las dificultades que implica el estudio de los minerales amorfos o de bajo grado de cristalinidad.

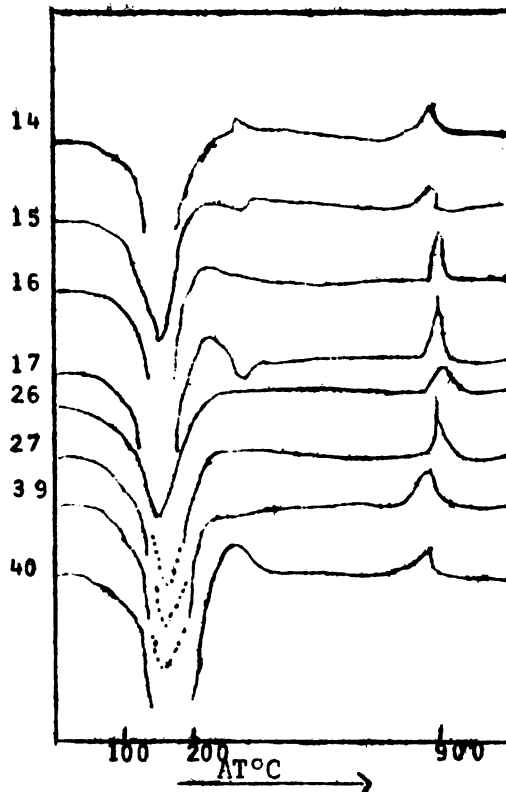


Fig. 138a. Curvas de ATD de separados de imogolitas (<0,2 μ) en andosoles chilenos (Según Besoain, 1969a).

Las pérdidas de peso bajo 250°C se atribuyen a agua situada en los canales e intersticios de las cadenas unitarias de imogolita.

El alofán es menos estable que la imogolita ya que alrededor de 150°C en vacío se inicia una redistribución estructural irreversible.

Estructura de la imogolita

1. Empaquetamiento de las cadenas

Wada (1967, Wada y Yoshinaga, 1969), McHardy & Fraser (1969) y Yoshinaga (1968) han deducido los parámetros estructurales fundamentales de la imogolita en una serie de brillantes trabajos.

Los conceptos que expondremos seguidamente

Los antecedentes disponibles sobre la imogolita permiten establecer algunos hechos: (1) que la imogolita tiene una estructura particular, diferente de la del alofán y de cualquier mineral conocido, sea con estructura de cadenas o capas y que, además, tiene una cadena unitaria propia. (2) Por efectos del bajo grado de ordenamiento en el apilamiento de estas cadenas y su nivel de hidratación, no se puede deducir el tamaño real de la unidad estructural "desnuda" de la imogolita, excepto la longitud-unidad en el sentido del eje de la cadena.

Si se considera, en primer aproximación, la unidad de estructura de la imogolita como un cuerpo cilíndrico, los datos de difracción dan una longitud unitaria de 8,40Å para este cilindro. El volumen (y de ahí el diámetro D) del cilindro, que contiene m pesos-fórmulas empíricas, puede calcularse a partir de la fórmula simplificada $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ y de la densidad 2,66 de la cadena unidad. Entonces puede también calcularse el espacio poroso entre las cadenas suponiendo una disposición paralela de las respectivas varillas cilíndricas, hexacoordinadas, y con una separación de 17,7Å. Es normal encontrar grupos "hexa" en conjuntos de cadenas moleculares. La diferencia de porosidad (espacio poro entre cadenas) entre lo calculado y lo observado sirve también para calcular el valor de m, que muy probablemente es 8.

La estructura de la imogolita formulada por Wada en 1967 ha sufrido algunas modificaciones importantes. Concibió una estructura cuyas cadenas unitarias tenían una distancia de repetición de 2,8Å a lo largo del eje. La evidencia actual de que esa distancia sea de 8,4Å hace ese modelo inaceptable.

ii. Estructura de las cadenas

Al disponer los átomos en la estructura se acepta, en principio, que el Si y el Al tienen estados de coordinación 4 y 6 (con oxígenos u hidroxilos), respectivamente. Que todo el Al se ponga como Al^{VI} es consecuencia de la pequeña proporción de cationes alcalinos de cambio que da el análisis, cationes que, según Iler (1954), son indispensables para estabilizar el Al coordinado tetraédricamente.

Por otra parte, la presencia dominante de Al e H en la imogolita y la distancia observada de 8,4Å repetida a lo largo del eje b de su cadena, sugiere que el grupo hexa-aluminohidroxilo juega un rol importante en su estructura (ver Fig. 138c,I).

En una cadena octaédrica similar a la gibbsita, el parámetro b es de 8,64Å y en una cadena de caolinita o dickita es de 8,95Å, debido a que en estos últimos minerales b está expandido por asociación a una hoja de sílice.

Las extinciones observadas de Ok o hk, cuando k es impar^(*), sugieren que el enlace de los grupos hexa-aluminohidroxilo en la cadena tienen desplazamientos a lo largo de la cadena según la componente b/2. Un enlace en zigzag en un plano (Fig. 138c,II) o el apilamiento vertical de las unidades de cadena sea recto simple (Fig. 138c,III) o zigzag (Fig. 139), satisface los requerimientos anteriores. De acuerdo a lo anterior, sólo se pueden trazar diagramas de enlace para una unidad de estructura con m=8, como se ven la Fig. 139 (I o II).

Wada y Yoshinaga admiten que el silicio coordinado tetraédricamente constituiría una o unas cadenas, que darían estabilidad a la cadena unitaria compuesta

(*) Se refiere a las extinciones de planos Ok o hk en difracción de rayos X.

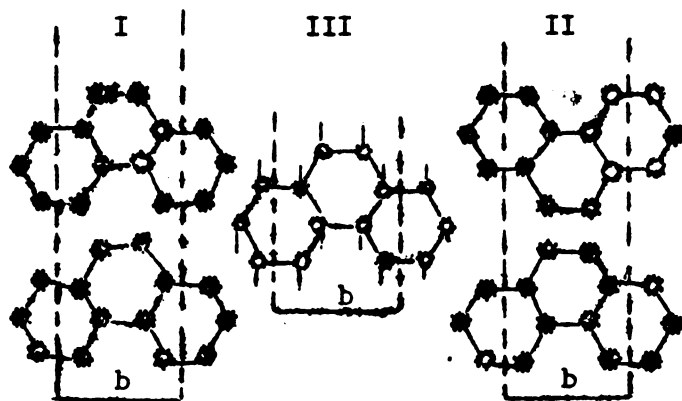


Fig. 139. Diagramas probables de apilamiento de cadenas $A_{10}OH$ octaédricas (I o II) y cadenas trigonales de $SiO(III)$ para las unidades de imogolita con $m=8$. Se supone que las cadenas $SiO(III)$ se sitúan entre cadenas octaédricas superpuestas de $A_{10}OH$ (I o II). Los círculos negros grandes y pequeños muestran las posiciones de los átomos de Al y Si respectivamente. Se ha omitido la posición de los átomos de O y grupos OH. Las líneas verticales que salen de los átomos de Si hacia arriba y hacia abajo indican que los silicios se localizan sobre y bajo el plano de oxígeno común de las cadenas trigonales SiO , respectivamente (Según Wada & Yoshinaga, 1969).

Fórmula química $SiO_2:Al_2O_3:H_2O(+):H_2O(co)$

Calculado: 8.0:8.0 :22.0 :8.0

Analizado: 8.8:8.0 :18.4 a 22.4:9.6

Densidad

Calculado: 2.70

Medida : 2.63-2.70.

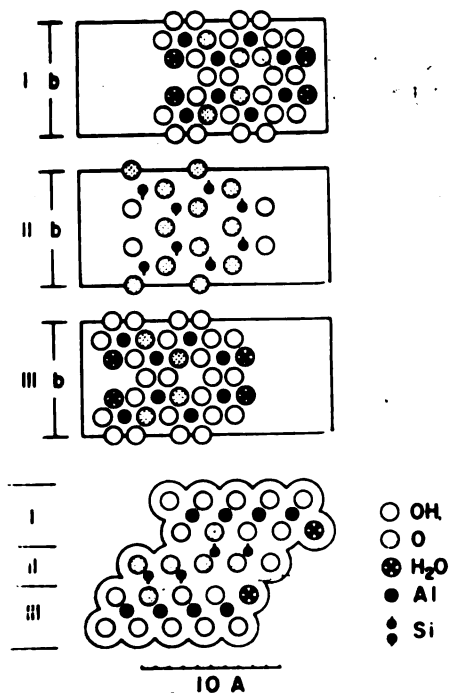


Fig. 139a. Una unidad de estructura de imogolita, con fórmula estructural $(Al_8O_4 \cdot OH_{20} \cdot 4H_2O)_2 \cdot (Si_8O_{10} \cdot OH_4)$ y con el eje b de la cadena. (Según Wada & Yoshinaga, 1969).

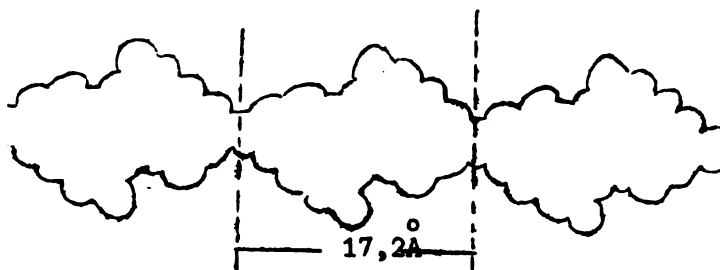


Fig. 139b. Una sección a través de la cadena de unidades de imogolita, unidas lateralmente por compartimiento de grupos OH de bordes. (Según Wada & Yoshinaga, 1969).

de la imogolita. El rol de esta cadena silíceo SiO sería conectar las cadenas octaédricas aluminicas AlOH superior e inferior.

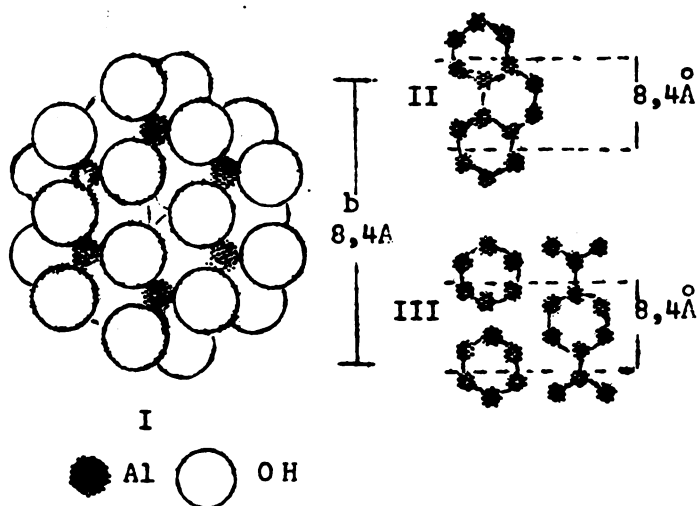


Fig. 138c. Un grupo hexa-aluminohidroxilo (I), su enlace sigzag (II) y apilamiento vertical de sus cadenas rectas únicas (III) con desplazamiento según componente $b/2$. En III las cadenas están desplazadas debido a que, de otra manera se sobrepone. (Según Wada y Yoshinaga, 1969).

Si el número de átomos de Si en la unidad con $m=8$ se fija en 8, las extinciones $0k$ y hk , siendo k impar, imponen que la distribución de los átomos de Al sólo puede hacerse si la alteración de la simetría es mínima. Por eso, una configuración permisible para el Si sería entonces una cadena hexagonal consistente en dos cadenas trigonales de SiO (Fig. 139,III). Los átomos de Si podrían situarse sobre o bajo el plano de oxígenos y su enlace vertical con las cadenas superior e inferior de AlOH se haría compartiendo oxígenos con los dos átomos de aluminio en las respectivas cadenas octaédricas. En la Fig. 139,III se presenta la localización probable de los átomos de Si en las cadenas SiO . La disposición atómica de una sección de la estructura completa puede verse en la Fig. 139a. Una sección a través de las cadenas unitarias de imogolita unidas lateralmente por compartición de grupos OH de bordes se ve en la Fig. 139b.

La separación teórica de las cadenas unitarias debería ser de 17,2Å, cifra que concuerda con los espacios observados de 17,0 y 17,7Å observados en muestras deshidratadas a 250 y 300°C.

Las conclusiones de Russell y colaboradores tienen semejanza con el modelo de Wada, pero presentan algunas discrepancias. Estos autores han determinado una celda elemental, principalmente por difracción de electrones, tomando la longitud de la fibra como eje c ($c = 8,4\text{A}$) y la distancia entre las fibras como eje b ($b = 23\text{A}$). El cálculo da para $d_{032} = 3,68\text{A}$. A partir de los arcos de las reflexiones hkl ($k/0,1;1/0$) y d se puede calcular un ángulo de $\pm 29^\circ$ respecto al eje c.

Según Russell, la distancia repetida de $8,4\text{A}$ es más corta que el parámetro b de los silicatos de capa ($9,9-9,2\text{A}$) y que el parámetro c de los silicatos de cadena ($2c=10,4\text{A}$). Una estructura de gibbsita que haya perdido toda tercera fila de átomos de Al satisface una estructura de cadena con esa distancia repetida. Esto significa una ordenación de cadenas de gibbsita de $8,6\text{A}$ repetida paralelamente al eje de la cadena (ver Fig. 140). El silicio esencial de esta estructura no puede disponerse como una cadena continua, pero sí como grupos aislados de Si_2O_7 , que unen cadenas adyacentes. (Según Russell, McHardy & Fraser, 1969).

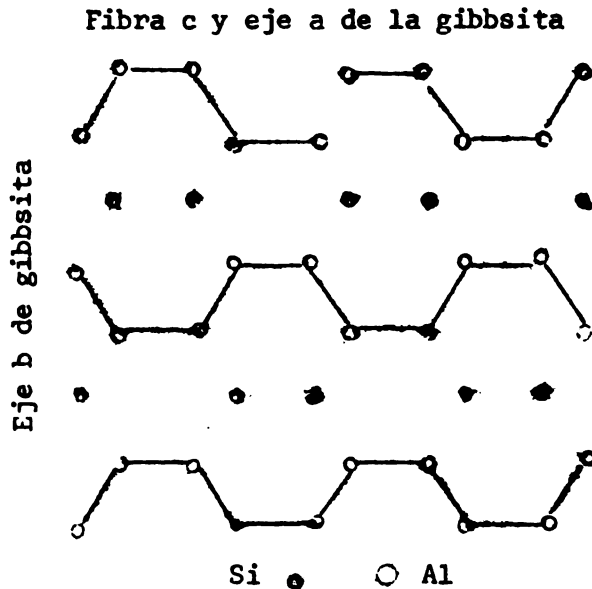


Fig. 140. Estructura probable de imogolita. Por claridad, no se muestran OH , O ni H_2O de Al-OH . La distancia entre las fibras, que es de 23A , requiere que en cada fibra existan tres cadenas unidas de este modo.

En resumen, el modelo de Wada y Yoshinaga implica una sustancia paracrística, en forma de fibras, con un diámetro entre $100-300\text{A}$, formada por cadenas triples de alúmina-sílice-alúmina, con distancias repetidas de $8,4\text{A}$ y una separación entre las cadenas de $17,7\text{A}$. La densidad de este mineral es de $2,63$ a $2,70$ si se determina por desplazamiento con agua y de $1,70$ a $1,97$ si se determina con líquidos pesados. La fórmula de estructura sería $(\text{Al}_8\text{O}_4 \cdot \text{OH}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O})_2 (\text{Si}_8\text{O}_{10} \cdot \text{OH}_4)$.

El modelo de Russell sería una morfología de fibras, formada por 2 unidades continuas de alúmina de $8,4\text{A}$, paralelas al eje de la fibra, con una distancia perpendicular a ella de 23A .

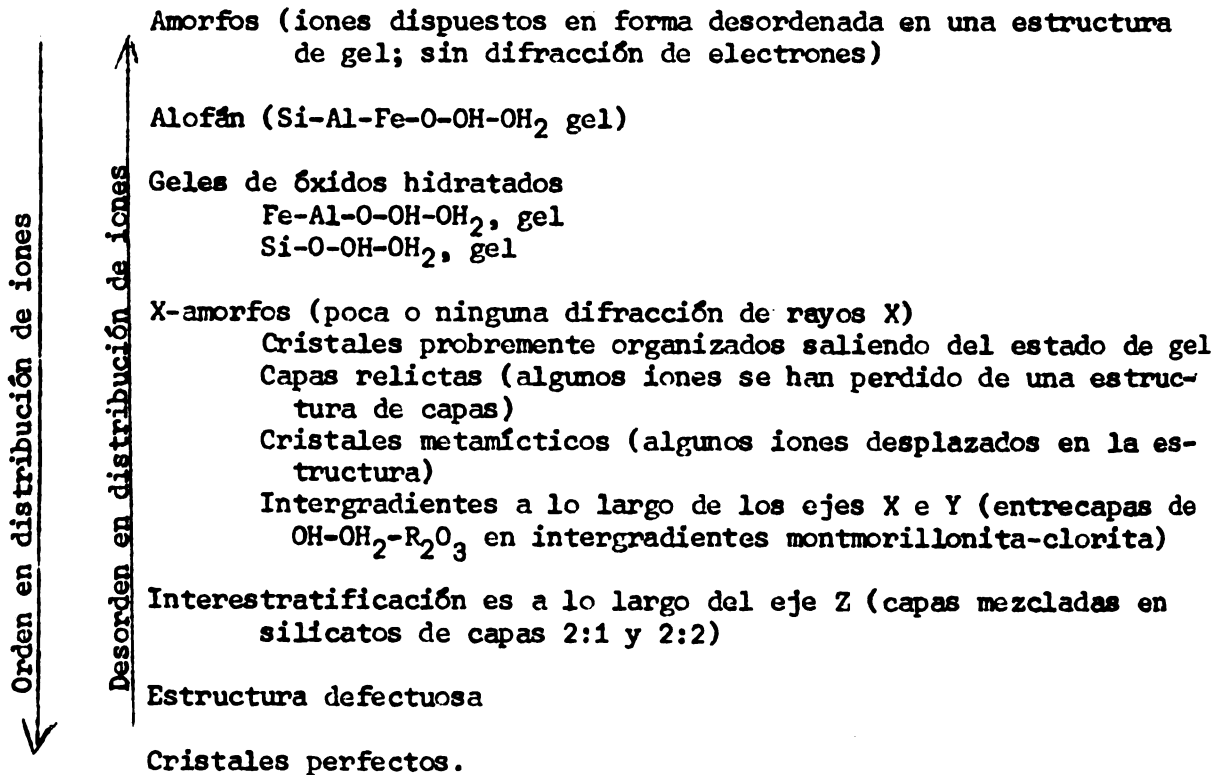
Mientras el silicio en el modelo de Wada y Yoshinaga forma una cadena continua entre dos cadenas octaédricas de $Al(O,OH)$, en el modelo de Russell las cadenas octaédricas de Al-O se unen por grupos aislados Si_2O_7 .

Oxidos e hidróxidos del suelo

Todos los suelos contienen cantidades variables de óxidos u óxidos hidratados (=hidroóxidos) cristalinos o amorfos. Los conocimientos que existen sobre su naturaleza y las reacciones que experimentan o imparten al suelo son bastante limitadas. Indudablemente los óxidos deben jugar un rol importante.

En el curso de la meteorización del suelo, de los 9 cationes más comunes de las rocas, sólo cuatro de ellos (Si, Al, Fe y Ti) forman óxidos e hidróxidos estables. De estos cuatro 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 respecto al Si. Tales coloides varían en su grado de organización, de modo que es posible tener en el suelo una amplia gama que va desde el estado amorfo al cristalino. La transición de los productos amorfos hacia los cristalinos sería gradual, posiblemente continua y cíclica.

Jackson (1965), de acuerdo al punto de vista anterior, ordena los componentes coloidales del suelo en la siguiente forma:



Veremos brevemente los principales óxidos que se encuentran en los suelos.

Oxidos de aluminio

En la Tabla 18 puede verse una clasificación de los óxidos de aluminio (Rooksby, 1961), con simbología inglesa y americana.

Tabla 18. Clasificación de los óxidos de aluminio

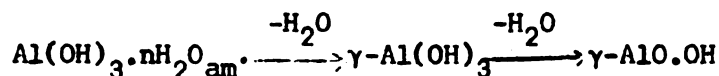
Variedad	Símbolo Brit.	Símbolo Amer.	Oxido de hierro correspondiente
{ gibbsita: $\text{Al}(\text{OH})_3$ { bayerita: $\text{Al}(\text{OH})_3$ { boehmita: $\text{AlO} \cdot \text{OH}_3$ { diaspora: $\text{AlO} \cdot \text{OH}$	γ	α	
	α	ϵ	
	γ	α	lepidocrocita, γ -monohidrato
	α	ϵ	goethita, α monohidrato
Transición	gamma (tipo espinela)	eta	
Al_2O_3 anhidro	chi	chi	
	delta	parcial. gamma	
	kappa	kappa	
	theta	theta	
corindón	alpha	alpha	alpha (hematita)

Gibbsita: $\gamma \text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La gibbsita es un óxido muy abundante. Está ampliamente difundida en los suelos del mundo, pero especialmente en los suelos tropicales, como típico producto de meteorización tropical.

Estructuralmente consiste en hojas pareadas de hidroxilos unidos dioctraédricamente por iones Al (ver Fig. 56, 57, y 58 en páginas 96-97. Series de hojas pareadas se unen entre sí mediante puentes de hidrógeno a láminas adyacentes de hidroxilos, situadas sobre o bajo ellas. La gibbsita forma láminas con clivaje a los planos de las capas.

El aluminio se libera de los silicatos primarios por meteorización química y precipita "in situ" o es transportado en forma de gel amorfo $(\text{AlOH})_3 \text{am} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a horizontes más profundos del suelo. La cristalización se produce por deshidratación. Una deshidratación más profunda conduce a la boehmita, que es la forma γ - $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ o su isómero diaspora γ - $\text{AlO} \cdot \text{OH}$. La deshidratación del óxido de aluminio determina un equilibrio dinámico entre ellos:



La gibbsita tiene un producto de solubilidad muy bajo, $1,9 \times 10^{-3}$ a 25°C . En los suelos tropicales el contenido de aluminio es notoriamente grande. Bajo condiciones de pH 4,8 (= punto isoeléctrico, P.I.E.) la gibbsita se hace amorfa.

Generalmente se identifica la gibbsita con procesos de meteorización intensos; sin embargo, muchas veces se encuentra en cantidades apreciables en, por ejemplo, suelos de cenizas volcánicas recientes (Besoain, 1969a). Estimulada por una quelación intensa, puede tornarse bastante móvil y acumularse en horizontes profundos del suelo, como se observa, por ejemplo, en los llamados "Nadis" en Chile, que son suelos de cenizas volcánicas desarrollados en condiciones hidromórficas.

Boehmita, $\gamma\text{-AlO.OH}$ (oxihidróxido de aluminio), tiene semejanza estructural con la lepidocrocita (ver Fig. 142). Está constituida por iones Al coordinados octaédricamente por iones oxígeno e hidroxilos. Se encuentra en suelos altamente meteorizados, altamente lixiviados y asociada, generalmente, a gibbsita, particularmente en los depósitos de bauxita. Se ha encontrado en algunos suelos de Australia y Haití y algunos otros suelos tropicales. El isómero $\alpha\text{-AlO.OH}$, diaspora, (ver Fig. 141) no se encuentra en suelos, pero ha sido detectado en algunos depósitos de "Fire-clay". Morfológicamente consiste en cristales alargados de diseño hexagonal.

Bauxita es una mezcla de óxidos de aluminio, que incluyen geles de alúmina. Se describen las bauxitas como productos finales de meteorización muy intensa, sometidas a fuerte desilicatación. Los depósitos de bauxita en ambientes templados son fósiles. Se considera que las bauxitas son principalmente productos residuales de la meteorización de feldespatos y feldespatoides.

Otros óxidos de aluminio, por ejemplo, Corindón, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, son muy raros en los suelos.

Oxidos de hierro

Los óxidos de hierro desempeñan un rol muy importante en los suelos. Este se debe a las propiedades específicas del metal y sus iones y especialmente a la facilidad con que cambian de valencia y pueden formar complejos con numerosos productos orgánicos y minerales.

Las fuentes de origen del hierro en los suelos son varios minerales primarios ferromagnesianos, destacando el olivino, granate, epidota, piroxenos, anfíboles y algunos minerales filíticos como la mica férrica, ferrimuscovita, biotita, etc.

Una clasificación simple de los óxidos de hierro se presenta en la Tabla 19. Dos grupos se consideran: óxidos monohidratos o hidróxidos y óxidos no-hidratados.

Tabla 19. Clasificación de los óxidos de hierro.

<u>Oxidos monohidratos</u>		<u>Oxidos no-hidratados</u>	
Goethita:	$\alpha\text{-FeO.OH}$	Hematita:	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrocita:	$\gamma\text{-FeO.OH}$	Maghemita:	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Monohidrato:	β	Magnetita:	Fe_3O_4
Monohidrato:	γ	Wustita:	FeO

Los óxidos hidratados son polimorfos del monohidrato. Ningún trihidrato semejante a la gibbsita ha sido aún encontrado.

En los suelos sólo se encuentran los óxidos hidratados goethita y lepidocrocita y los no-hidratados hematita y magnetita.

Goethita: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-FeO.OH}$), se presenta preferentemente en los latosoles (oxisoles), en forma de acumulaciones de hierro en capas cementadas, como los Orstein, los horizontes B_{ir} de los podsoles. La mayoría de las partículas de suelo tienen películas de goethita o hematita que son las que le otorgan el color rojizo o parduzco.

La estructura de la goethita, estudiada por Ewing (1935) y Pauling (1960), consiste en átomo de hierro en el centro de un octaedro, de modo de lograr un empaquetamiento hexagonal compacto, teniendo oxígenos en un lado y OH en el otro. La estructura de la goethita (y la diaspora) pueden verse en las Figs. 141 y 142.

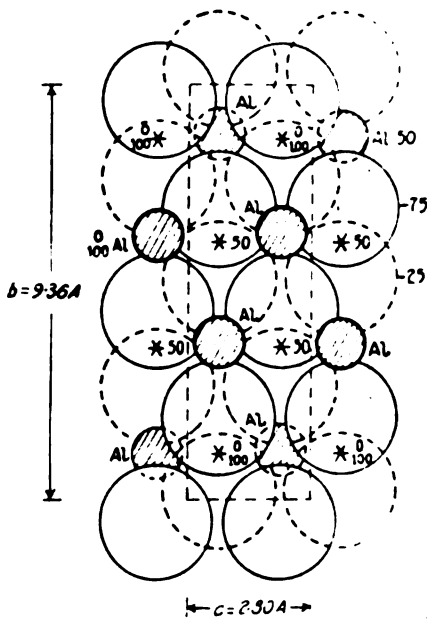


Fig. 141. Estructura de la diaspora y la goethita (Según Bragg, 1938).

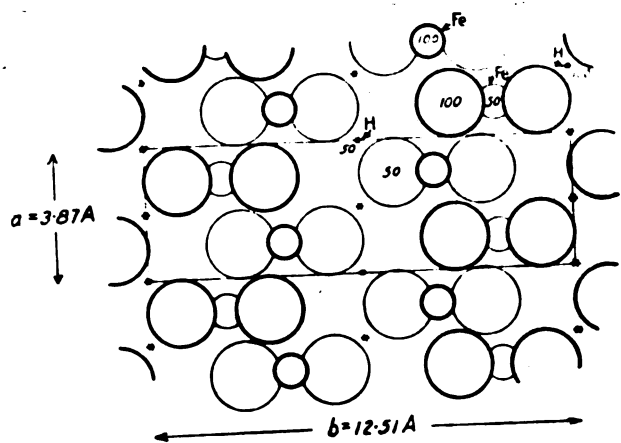


Fig. 142. Estructura de la boehmita y la lepidocrocita (Según Bragg, 1938).

El mineral limonita, cuyo nombre ha estado vigente durante largo tiempo, está ahora obsoleto: se considera que está constituido por goethita finamente dividida con cantidades muy variables de agua sorbida. Se le suele dar una fórmula de $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo a la cantidad de agua.

Lepidocrocita: $\gamma\text{-FeO.OH}$, es un isómero de la goethita y se presenta con cierta frecuencia en los suelos, particularmente en aquellos mal drenados,

como son los suelos Bog (Suelos Bog=gran grupo de suelos, intrazonales y sub-orden hidromórficos. Incluyen turba y muck). Proporciona un color anaranjado característico al suelo en conjunto o moteados fuertemente naranjas.

La estructura de la lepidocrocita (Fig. 142) es algo diferente de la goethita en cuanto a la disposición de los OH y O en el octaedro; estructuralmente se semeja a la boehmita $\gamma\text{-AlO.OH}$

Los óxidos de hierro son muy comunes en los suelos pero, por lo general, están muy pobremente cristalizados. Es posible que sustituciones isomórficas del Al por Fe^{3+} sean en parte responsables de esta baja cristalinidad. Estudios de Norrish & Taylor (1961) han demostrado que el aluminio reemplaza alrededor de un 30% del hierro en la goethita de suelos y estos autores consideran que tal sustitución restringe el tamaño de los cristales del mineral. Casos inversos, esto es reemplazamiento de Al por Fe en la gibbsita, no son conocidos.

Hematita: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puede encontrarse en formas groseramente cristalinas en limos y arenas de suelos. Proporciona el color rojo brillante. Particularmente abundante en oxisoles. Un ~~isómero~~ isómero de la hematita, la martita, tiene la misma estructura. Muy abundante en todas las tierras rojas.

La estructura de la hematita es simple: empaquetamiento hexagonal de átomos de oxígeno con el Fe en coordinación octaédrica.

Magnetita: es un óxido negro de composición Fe_3O_4 . Es un mineral heredado de la roca parental. Muy frecuente en la fracción arena. La oxidación del hierro en la magnetita conduce a la maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la cual es aún magnética.

Al igual que los correspondientes compuestos de aluminio, los óxidos e hidróxidos de hierro tienen una solubilidad en agua pura sumamente baja. Se ha calculado que la solubilidad para el hidróxido férrico un producto de solubilidad del orden de 10^{-36} . Las propiedades anfotéricas de estos óxidos son mucho menos evidentes.

Oxidos de titanio

Rutilo: (TiO_2) y anatasa (id) se encuentran frecuentemente en suelos y arcillas. El rutilo es mineral primario, pero la anatasa podría ser de origen pedogenético. No se conoce bien cuál es el rol que juegan estos óxidos en el suelo, pero se supone que serían asimilables a los óxidos de hierro. Un óxido de titanio hidratado amorfo conocido como leucóxeno, $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, se sabe que existe en algunos suelos altamente meteorizados.

Ilmenita- TiFeO_3 (o $\text{TiO}_2 \cdot \text{FeO}$) son óxidos heredados de las rocas máficas y se encuentran frecuentemente en suelos tropicales de Hawaii.

Sustitución parcial de Fe por Ti en magnetitas origina las titanomagnetitas (TiFe_2O_3) que dan una serie con el titanomaghemita (TiFe_2O_5) como se ha constatado en suelos de Hawaii.

Oxidos de manganeso

Los productos de meteorización de silicatos con manganeso, como son piroxenos, anfíboles, biotita, etc., originan primeramente iones Mn^{2+} que, en condiciones aeróbicas, se oxidan originando compuestos amorfos o cristalinos de color negro o marrón oscuro. Las formas más importantes del manganeso son:

Polianita: $\beta - MnO_2$

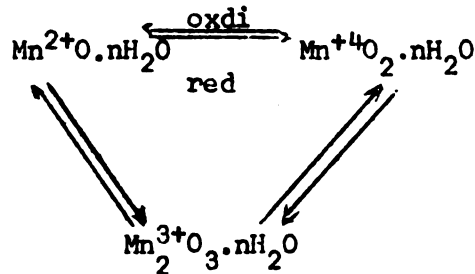
Psilomelano: $MnO_2 \cdot nH_2O_{am.}$

La pirolusita, que es el bióxido más conocido es, en realidad, polianita finamente dividida con abundante agua sorbida.

Mucho menos frecuentes son la manganita, $MnO.OH$ y hausmanita, Mn_3O_4 .

La polianita (pirolusita) cristaliza en el sistema tetragonal pero muchas veces se presenta en mezclas criptocristalinas o amorfas. Entre el psilomelano, pirolusita y manganita se presenta una secuencia de hidratación equivalente a la de los óxidos de Al y Fe.

Las condiciones de pH y condiciones redox afectan estos óxidos en el suelo y se supone que se establece el ciclo:



Oxidos amorfos o fracción no-cristalina del suelo

Una consecuencia del descubrimiento de Ross, Shannon, Hendricks, etc., de la naturaleza cristalina de las arcilla, fue que todo el interés se polarizó hacia estos minerales a tal punto que se consideró que los minerales amorfos se presentaban en escasa proporción o eran especies más bien raras. Con el desarrollo de nuevos y refinados métodos de análisis, los materiales amorfos han ido reivindicando su importancia y no sólo por su presencia cuantitativa sino por su influencia cualitativa, muchas veces decisiva, que imponen a las propiedades físico-químicas del suelo. Esta influencia, que se manifiesta preponderantemente en los suelos derivados de cenizas volcánicas, tendría un rango de importancia en prácticamente todos los suelos.

Es necesario recordar la serie de memorables trabajos de Mattson, en la década de 1930-1940 sobre las leyes del comportamiento coloidal, en los que exaltó el rol que jugaban los óxidos amorfos en las reacciones del suelo.

En general, puede decirse que los óxidos amorfos, o los sistemas amorfos del suelo, son más reactivos que los homólogos cristalinos. Esto proviene de dos causas: su mayor superficie específica y mayor número de grupos activos de tipo $[(-OH)_n]^{+1/2}$, $[(-OH)_n]^{-1/2}$ en la superficie.

Tabla 20. Algunas propiedades de minerales amorfos.

Tipo de mineral	D.T.A.	Pérdida a 100°C	Sol. en álcalis dil. a 100°C	Ind. de refracción	C.I.C. me/100g	Pérdida de peso a:			
	endotér.	exotér.				100°	400°	500°	
silice	150:573	-	10	alta	1,50	30	-	poco	-
alúmina	200:500	-	20	"	-	100-400	40	70	-
oxid-Fe	150	350	10-20	"	-	10-40	variable	100	-
oxid-Ti	190	450	20	baja	-	100-400	variable	50	80

Sílice amorfa. ($\text{SiO}_{2\text{am.}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

La sílice amorfa puede ser un producto inicial o final en la meteorización de los silicatos, particularmente de los vidrios volcánicos, feldespatos y minerales básicos. Formas iónicas de sílice pueden producirse además por meteorización del cuarzo. Como especies definidas se conocen en la naturaleza el ópalo, sílice opalina, calcedonia (criptocristalina) con sus diferentes variedades como ágata, jaspe, generalmente de coloraciones muy intensas, los pedernales o sílex.

El ópalo muestra una característica fractura concooidal y brillo vítreo.

Una forma importante de sílice amorfa en los suelos la constituyen los opalitos o fitopalitos, pero su origen es evidentemente biogénico y no pedológico. Se considera que los componentes amorfos de sílice constituyen el punto de partida en la síntesis de los silicatos de capas del suelo.

Kliachita ($\text{Al}_2\text{O}_{3\text{am.}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

La kliachita se conoce principalmente como un producto de meteorización de los vidrios volcánicos y ha sido detectada en pequeñas cantidades en algunos Andosoles recientes de Nueva Zelandia (Fieldes & Williamson, 1955) así como en algunos suelos derivados de pómez de Japón (Matsui, 1959). Kliachita también ha sido detectada en algunos podzoles de Canadá (Wicklund & Whiteside, 1959).

La kliachita debe necesariamente ser un óxido amorfo de muy corta vida ya que su existencia libre está limitada a su propia reactividad, su tendencia a polimerizarse o a ser adsorbido en la superficie de otro mineral. Se considera que la kliachita constituye una de las fases discretas del alofán B.

Oxidos de hierro amorfos. ($\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{am.}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Dos tipos de compuestos ferruginosos se conocen en los suelos: un silicato de hierro amorfo hidratado, la hissingerita y un óxido hidratado al que atribuye la fórmula $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{am.}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y al que se suele llamar stilpnosiderita.

Anteriormente se estudió la hissingerita, como homólogo férrico del alofán, y se vio que probablemente estaba formada por fases discretas de SiO_2 y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{am}$.

Los productos ferruginos amorfos son mal conocidos y existen serias dificultades de identificación ya que no se encuentran, normalmente, en suficiente estado de pureza. En general, su identificación se logra por aplicación de varios métodos de identificación sucesivamente.

Productos amorfos de hierro han sido identificados en numerosos suelos, Sherman y colaboradores (1964) los han identificado bajo condiciones de trópico húmedo en suelos de Hawaii; Fieldes y colaboradores (1956) los ha identificado en algunos suelos de Nueva Zelanda. En Chile se conoce su existencia en suelos de cenizas y tobas volcánicas y en suelos no-volcánicos bajo condiciones de elevada precipitación (Besoain, 1969a). Por su parte Schwertmann (1959) cita varios otros lugares donde existen estos productos. (ver también libro de P. Segalen: *Le fer dans les Sols*. Orstom. pp. 1-150. Paris).

La mejor técnica de estudio, tanto en propiedades como estructura, de los compuestos amorfos ferruginos, es a través de productos sintéticos, muy fáciles de preparar en el laboratorio. Estudios de este tipo han sido hechos por Mackenzie (1949, 1957). Los productos de síntesis obtenidos dependen, naturalmente, de las condiciones de preparación (pH, temperatura, naturaleza de los reactivos, etc.). La identificación se hace generalmente por ATD y espectrofotometría infrarroja ya que las técnicas de rayos X no son aplicables. Röntgenografía puede usarse sólo cuando la cristalización de estos compuestos progresa.

Se considera que las transformaciones por envejecimiento de los óxidos amorfos de hierro pasa por las siguientes etapas:

- a) pérdida progresiva del agua adsorbida
- b) pasaje de parte 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

Las curvas de ATD de los geles férricos se caracterizan por dos efectos bien marcados: (1) un pico endotérmico amplio entre 100-300°C que corresponde a la pérdida de agua adsorbida y (2) un pico exotérmico entre 300-400°C que corresponde a la transformación del material amorfo a material hematítico. Es típicamente una reacción muy aguda pero, en algunos suelos como son Andosoles, adopta una forma domática.

La mayoría de los autores concuerda en que la cristalización de los componentes ferruginos ocurre espontáneamente, variando su grado de acuerdo al pH del medio. Más rápidamente se produce la cristalización al aire libre ya que está favorecida por condiciones oxidantes. Debe entonces pensarse que la existencia de geles férricos en un suelo constituye un signo de juventud, siendo lo contrario para los óxidos cristalinos.

1888

...

...

...

...

BIBLIOGRAFIA

1. ALDER, H. H. Infrared spectra of reference clay minerals. Prel. Rep. no. 6. Amer. Petr. Inst. Project 49. Columbia University. New York, 1950.
2. ALBAREDA, H. J. M. El suelo. Ed. S.A.E.T.A., Madrid. 1940.
3. ALEXANDER, L. T., FAUST, G., HENDRICKS, S. B. & INSLEY, H. Relationships of the clay minerals halloysite and endellite. *Am. mineral*, 28:1-18. 1943.
4. ALONSO, J., BESOAIN, E., CATALINA, F. Observations de microscope electronique en argiles volcaniques de Chili et allophans de la Nouvelle Zelande. *Inst. Clay Conf. vol. I*, 167-173 pp. Pergamon Press. London. 1963.
5. AOMINE, S. & MIYAUSHI, N. Imogolite of Imogo layers in Kyushu. *Soil Sci. and Plant Nutr.* 11(5):28-35. Tokyo. 1965.
6. _____ & JACKSON, M. L. Allophane determination in ando soils by cation exchange capacity delta value. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 23(3):210-214. Madison. 1959.
7. _____. Comunicación personal. 1970.
8. _____. Comunicación personal. 1966.
9. _____ & WADA, K. Differential weathering of volcanic ash and pumice resulting in formation of hydrated halloysite. *Amer. Min.* 47:1024-1048. Menasha, Wisconsin. 1962.
10. BRASHAD, I. The effect of interlayer cations on the expansion of the mica type crystal lattice. *Amer. Mineral.* 35:225-238. 1950.
11. BATES, T. F., HILDEBRAND, F. A. & SWINEFORD, A. Morphology and structure of endellite and halloysite. *Amer. Mineralogist.* 35:464-484. 1950.
12. BEHNE, W. & MULLER, W. *Naturwissenschaften.* 41:138. 1954.
13. BEUTELSPACHER, H. & VAN DER MAREL, H. W. Über die amorphen Stoffe in den Tonen verschiedener Böden. *Acta Univ. Carolinae, Geologica, Suppl.* 1:99-114. Prag. 1961.
14. BESOAIN, E. Imogolite in volcanic ash soils of Chile. *Geoderma.* 2:151-169. Amsterdam. 1969b.
15. _____. Mineralogía de arcillas de algunos suelos volcánicos de Chile. *Argicultura Técnica.* 18(2):110-165. Santiago. 1958.
16. _____. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Inagural-Dissertation. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn. 1-344 pp. 1969a.

17. BESOAIN, E., SERRATOSA, J. M. & HIDALGO, A. Espectros de absorción infraroja en la fracción arcilla de algunos suelos volcánicos de Chile. *Anales de Edafología y Agrobiología*. XXIII(6):293-303. Madrid. 1964.
18. BIRRELL, K. S. Ion fixation in allophane. *N. Z. J. Sic.* 4:393-414. Wellington. 1961a.
19. _____. The absorption of cations from solutions by allophane in relation to their effective size. *J. Soil Sci.* 12(2):305-316. Oxford. 1961b.
20. _____ & GRADWELL, M. Ion exchange phenomena in soils containing amorphous minerals constituents. *J. Soil Sci.* 7:130-147. Oxford. 1956.
21. _____. Surface acidity of subsoils derived from volcanic ash deposits. *N. Z. J. Sci.* 5:453-462. Wellington. 1962.
22. _____ & FIELDS, M. Allophane in volcanic ash soils. *J. of Soil Science.* 3:156-166. Oxford. 1952.
23. BLACK, C. A. *Soil-plant relationships*, 227. John Wiley and Sons, Inc. New York. 1968.
24. BRACEWELL, J. M., CAMPBELL, A. S. & 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. London. 1970.
25. BRADLEY, W. F. The structural scheme of attapulgite. *Am. Mineral.* 25:405-410. 1940.
26. _____, GRIM, R. E. & CLARK, G. L. A study of the behaviour of montmorillonite on wetting. *Z. für Krist.* 97. 216-222 pp. 1937.
27. BRAUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60(309-319). Easton. 1938.
28. BRINDLEY, G. W. The caolin minerals, Chap. II in *X-ray identification and structures of clay minerals*. Mineralogical Society. London. 2a ed. 1961.
29. _____. Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clays minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals.* 14:27-34. Pergamon Press. New York. 1966.
30. _____ & ROBINSON, K. X-ray studies of halloysite and metahalloysite, I. *The Structure of Metahalloysite.* *Min. Mag.* 28:393-407. 1948.
31. _____ & SOUSA SANTOS, A. New varieties of kaolin group minerals and the problem of finding a suitable nomenclature. *Int. Clay Conference.* Israel. 3-9 pp. Jerusalem. 1966.

32. BROWN, G. Report on the clay minerals group sub-committee on nomenclature of clay minerals. Clay Min. Bull. 2:294-302. London. 1955.
33. BRYDON, J. E. & DAY, J. H. Use of the Fieldes and Perrott sodium fluoride test to distinguish the B horizons of podzols in the field. Can J. Soil Sci. 50:35-41. 1970.
34. CAILLIERE, S. & HENIN, M. S. Vues d'ensemble le probleme de la synthese des mineraux phylliteux a Basse Temperature. Genese et Synthese des Argilles. C. N. R. C. 31-41 pp. Paris. 1962.
35. _____ . Palygorskite-Attapulgit, Chap. IX (En X-Ray Identification and Structure of Clay Minerals. Mineralogical Society. London. 1940.
36. _____ . Mineralogie des Argilles. Ed. Masson. Paris. 1963.
37. CHURKHROV, F. V. & ZUYAJIN, F. Halloysite, crystallochemically and mineralogically distinct species. Int. Clay Conf. Vol. I. 11-26. Israel. 1966.
38. _____ , BERKHIN, S. I., ERMILOVA, S. I., MOLOVA, V. A. & RUNDNITSKAYA, E. S. Allophans from deposits of the U.S.S.R. International Clay Conference. Vol. II. 19-28. Pergamen Press. London. 1963.
39. DEKEYSER, W. L. & DEGUELDRE, L. Bull. Soc. Belge Géol. Paléonto et hydrol. 63:100-110. Bruselas. 1954.
40. _____ & HOEBEKE, F. I.R.S.I.A. Comptes Rendues de Recherches. (Centre Röntgenographique) no. 4. 1-161. 1955.
41. DE KIMPE, C., GASTUCHE, M. C. & BRINDLEY, G. W. American Mineralogist, 46. 1370. 1961.
42. DE MUMBRUM, L. E. & CHESTER, G. Isolation and characterization of some soil allophane. Proc. Soil. Sci. Soc. Am. 28:335-359. Madison. 1964.
43. DE VILLIERS, J. M., Pedosquioxides-Composition and colloidal interactions in soil genesis during the quaternary. Soil Science. Vol. 107(6):454-461. 1969.
44. _____ & JACKSON, M. L. Cation exchange capacity variation with pH in soil clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31:614-619. Wisconsin. 1967.
45. EDELMAN, C. H. & FAVEJEE, J. C. L. On the crystal structure of mintmorillonite and halloysite. Z.F. Krystallogr. 102. 417-431. 1940.
46. EGAWA, T. Mineralogical properties of volcanic ash soils in Japan. Meeting on the Class and Corr. of Soils from volcanic ash. FAO Report 14:89-91. Rome. 1964.

47. EGAWA, T. Soil Minerals, Chapter III. Ministry of Agriculture and Forestry. Japanese Government. 27-68. Tokyo. 1964.
48. _____, SATO, A. & NISHIMURA, T. Release of OH ions from clays minerals treated with various anions with special reference to their structure and chemistry of allophane. Advances in Clay Science. Vol. 2 252-262. Tokyo. 1960.
49. _____. A study on coordination number of aluminium in allophane. Clay Science. 2(1):1-7. Tokyo. 1964.
50. EITEL, W. Silicate Science. Vol. I. Silicate Structures. B-Clay Minerals Structure. 247-260. Academic Press. New York. 1962.
51. ESPINOZA, W. G. Detección rápida de alofán en suelos de Nuble(Chile) Agricultura Técnica, 29(2):75-80. Santiago. 1969.
52. EWING, F. J. The crystal structure of diaspore. J. Chem. Phys. 420-425. 1935.
53. FIELDS, M. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 2: Allophane and Related Minerals Colloids. N.Z.J. Sci. and Tech. B. 37, S. 336-350. Wellington. 1955.
54. _____, WALKER, I. & WILLIAMS, P. P. Clay Mineralogy of New Zealand Soils. Part 3: Infrared Absorption Spectra of Soil Clays. N.Z.J. Sci., and Tech. 38. 31-43. Wellington. 1956.
55. _____ & FURKERT, R. J. Nature of allophane in soils. N.Z.J. of Sci. 9(3):608-622. Wellington. 1966.
56. _____ & WILLIAMSON, K. I. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part I: Electron Micrography. N.Z.J. of Sci. and Tech., 37(3): 314-335. Wellington. 1955.
57. _____ & PERROTT, K. W. The nature of allophane in soils. Part III. Rapid field and laboratory test for allophane. N.Z.J. of Sci. 9(3):623-629. Wellington. 1966.
58. _____. Soil science and extension work. The Role of Clays in Soil Fertility. N. Z. Inst. of Agric. Sci. Proc. Publ. 167:84-102. Wellington. 1958.
59. _____ & SCHOFIELD, R. K. Mechanism on ion adsorption by inorganic soil colloids. N.Z. J. of Sci. 3:563-579. Wellington. 1960.
60. FRESMAN, A. Recherches sur les silicates de magnesie. Mem. Russian Acad. Sci. 32:377-392 (En Grim, R. Clay Mineralogy. 1953). 1956.
61. FRIPIAT, J. J., LEONARD, A. & UYTTERHOEVEN, J. B. Journal of Physical Chemistry. Ithaca, 69:3274. 1965.
62. FURKERT, R. J. & FIELDS, M. Allophane in New Zealand Soils. 9th Inter. Congress of Soil Science. Vol. III. 133-141 pp. Adelaide. 1968.

63. GARCIA VICENTE, J. Estructura cristalina de los minerales de arcilla. 1-107. Monografía Científica. Inst. Edaf. y Fisiología Veg. C.S.I. C. Madrid. 1951.
64. GASTUCHE, M. C. & HERBILLON, A. Etude des gels d'alumine: cristallisation en milieu desionisé. Bull. de la Société Chimique de France. 1404-1412. Paris. 1962.
65. GRIM, R. Clay Mineralogy. Ed. McGraw-Hill. New York. 1-384. 1953.
66. _____ Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York. 1953.
67. _____, BRAY, R. M. & BRADLEY, W. F. The mica in argillaceous sediments. Am. Mineral. 22:813-829. 1937.
68. _____ Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill. New York. 1962.
69. GREENE-KELLY, R. American Mineralogist, 47. pp. 137-146. 1962.
70. GRUNER, J. W. The structure of vermiculites and their collapse by dehydration. Am. Miner. 19:557. 1934.
71. GUTIERREZ RIOS, E. & GONZALEZ GARCIA, P. Sobre la serie isomórfica montmorillonita-baidellita. Anales real soc. españ. fis. y quim. B 45. pp 1047-1066. Madrid. 1949.
72. HENDRICKS, S. B. Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. J. Geol., 50:276-290. 1942.
73. _____ & JEFFERSON, M. E. Structure of kaolin and talc-pirophyllite hydrates and their bearing on water sorption by the clays. Am. Mineralogist, 23:863. 1938.
74. _____ & TELLER, E. X-ray interference in partially ordered layer lattices. J. Chem. Phys. 10:147. 1942.
75. HOFMANN, U., ENDELL, K. & WILM, D. Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. Z.F.Krystallogr. (A) 86:340-348. 1933.
76. HONJO, G., KITAMURA, N. & MIHAMA, K. On the tubular kaolin. Clay Min. Bull. 2:113-141. 1954.
77. HASHIMOTO, I. & JACKSON, M. L. Rapid dissolution of allophane and kaolin-halloysite after dehydration. Clays and Clay Minerals. 7:102-113. Pergamon Press. Urbana. 1960.
78. HOUNG, K. H., UEHARA, G. & SHERMAN, G. D. On the exchange properties of allophanic clays. Pacific Science. 20(4):507-514. 1966.
79. IIMURA, K. Acidic property and ion exchange in allophane. Clay Sci. 1(1-2):28-32. Tokyo. 1961.
80. _____ Ion adsorption curves in allophane. Clay Sci., 1(3-4): 40-44. Tokyo. 1961,b.

81. IIMURA, K. Cation exchange capacity and total acidity of allophane in volcanic ash soils. *Clay Science*. 12(3):111-120. Tokyo. 1965.
82. ILLER, R. K. *The colloid Chemistry of Silica and Silicates*. Cornell Univ. Press. 1955.
83. JACKSON, M. L., TYLER, S. A., WILLIS, A.L., BOURBEAU, G. A. & PENNINGTON, R. P. Weathering sequence of clay minerals in soils and sediments. *The j. Phys. Coll. Chem.*, 52(7):1237-1260, Madison. 1948.
84. _____ . (en *Chemistry of Soils*, Ed. by F. Gear. Reinholds Publishers. New York). 1-515. 1964.
85. _____ & VENKATA-RAMAN, K. V. Vermiculite surface morphology. *Clays and Clay Mineral. Proc. of Twelfth Nat. Conference*. MacMillan. 423-429. 1964.
86. _____ . *Soil schemical analysis-advanced course*. University of Wisconsin/USA. Madison (second printing), 1-991. 1965.
87. _____ . Aluminium bonding in soils: A Unifying Principle in Soil Science, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27(1):1-10. Wisconsin. 1963.
88. _____ . Structural role of hydronium in layer silicates during soil genesis. *Trans. Int. Congr. Soil Sci. 7th Congr. Madison 2*. 445-455. 1960.
89. JARITZ, G. Ein Vorkommen von Imogolit im Bimsböden Westdeutschlands. *PflErnähr. Düng. Bodenk.* 117:65-77. Weinheim. 1967.
90. KANNO, I., ONIKURA, Y., & HIGASHI, T. Weathering and clay mineralogical characteristics of volcanic ashes and pumice in Japan. 9th *Int. Congress of Soil Sci. Trans. Vol. III*. 111-122. Adelaide. 1968.
91. _____, KUWANO, I. & HONJO, Y. Clay minerals of gel-like substances in pumice beds. *Advance Clay Sci., Vol. II*. 355-366. Tokyo. 1960.
92. KEELING, P. S. A new concept of clay minerals. *Clay Min. Bull. London*. 6:450-474. 1961.
93. KERR, P. F. Preliminary report reference clay minerals. *Amer. Petroleum Inst. Res. Project 49*. Columbia University. New York. 1951.
94. KELLER, W. D. *Principles of Chemical Weathering*. 1-111. Lucas Brother. Columbia, Missouri. 1968. (Printing). 1967.
95. KINTER, B. & DIAMOND, S. Gravimetric determination of monolayers glycerol complexes of clay minerals. 5th *Nat. Conf. Clay & Clay Minerals*. Pergamon Press. 318-333. Urbana. 1956.
96. KOKINOKI, J. & KOMURA, Y. *J. phys. Soc. Jap.* 7:30. 1952.

97. LAUNER, P. J. Irregularities in the infrared absorption spectra in silicate minerals. *Amer. Min.* 37:764-784. Ann. Arbor. Mich. 1952.
98. LAZARENKO, E. K. Nomenclature and classification on the clay minerals. *Clay Min. Bull.* 4(21):67-68. London. 1959.
99. LEONARD, A., SHO SUZUKI, FRIPIAT, J. J. & DE KIMPE, C. Structure and properties of amorphous silicoaluminas. I Structure from X-ray Fluorescence Spectroscopy and Infrared Spectroscopy. *J. of Phys. Chem.* 68:2608-2617. 1964.
100. LOW, F. P. Mineralogical data requirements on soil physical investigations 1-34 (en:Mineralogy in Soil Science. SSSA Special Publ. no. 3. Madison, Wisconsin, USA.) 1968.
101. MATHIESON, A. Mc. L. & WALKER, G. F. The structure of vermiculite. *Clay. Min. Bull.* 1:272. 1952.
102. MATSUI, T. Some characteristics of Japanese soil clays. *Advance Clay Science.* 244-259. Tokyo. 1959.
103. MARSHALL, E. C. The physical chemistry and mineralogy of soils. Vol. I. Soil Materials. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1964.
104. MAC KENZIE, R. Nature of free iron oxides in soil clays. *Nature*, 164, 244. London. 1949.
105. _____ . Nomenclature and classification of the clay minerals. *Clay Min. Bull.*, 4(21)-67-68. London. 1959.
106. _____ . The differential thermal investigations of clays. *Min. Soc. London*, 23-63. London. 1957.
107. MAC EWAN, D. M. C. The montmorillonite minerals. En "X-ray Identification and Structure of the Clay Minerals". Chap. IV. 86-187. Mineralogical Soc. of Great Britain Monograph. 1951.
108. _____ . Complexes of clays with organic compounds, I. *Trans. Faraday Soc.*, 44:349-367. 1948.
109. _____ . Types of interstratification in soil clay minerals. 9th Intern. Congr. of Soil Sci. Vol. III 1-10. Adelaide. 1968.
110. _____ . *Kolloidzeitschrift.* 149. 96. 1956.
111. MCMURCHY, R. C. Structure of Chlorites. *Z. Krist.* 88:420-432. 1934.
112. MERING, J. & OBERLIN, A. Electron optical study of smectites. *Clays & Clay Min. Proc. Fifteenth Conf.* 3-25. Pergamon Press. New York. 1967.
113. _____ . L'interférence des rayos X dans les systemes á stratification desordonnée. *Acta Crystallogr.* 2:371. 1949.
114. MEHMEI, M. Uber die Struktur von Halloysite und Metahalloysite. *Z. für Krystallogr.*, 90:35-43. 1935.

115. MEHRA, O. P. & JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7th Conf. Pergamon Press. 317-327. London. 1960.
116. MILLIKEN, T. H., MILLS, G. A. & Oblad, A. G. The chemical characteristics and structure of cracking catalysts. *Farad. Soc. Disc.* 8:279-289. London. 1950.
117. MITCHELL, B. D., FARMER, V. C. & MCHARDY, W. G. Amorphous Inorganic Materials in Soils. *Adv. in Agronomy*, Vol. 16:327-383. New York. 1952.
118. MIYAUSHI, N. & AOMINE, S. Does "Allophane B" exist in Japanese volcanic soils? *Soil Sci. & Plant Nutr.*, vol. 10(5)199-203. Tokyo. 1964.
119. NORRISH, K. & TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. of Soil Sci.* 12(2):294-306. Oxford. 1961.
120. OSSAKA, J. On the hydro-alumina silicate minerals from Mt. Asama. *Adv. Clay Sci.* 2:339-349 (Japan). 1960.
121. PAULING, L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules in crystals. Cornell Univ. Press. New York. 1-790. 1960.
122. _____ . *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 16:123-578. (Ver también del mismo autor. "The nature of the chemical bond" 3er. ed. 1960. Cornell). 1930.
123. ROBINSON, W. D. & HOLMES, R. S. The chemical composition of soil colloids. *U.S.D.A. Bull.* 1311. 1924.
124. ROBERTSON, R. H. S. Allophanic soils from Trail Bridge, Oregon, with notes on mosaic growth in clay minerals. *Clay Min. Bull.* 5(29):237-247. Oxford. 1963.
125. ROBREDO, O. J. Estudio cristalográfico de los silicatos cerámicos. *Monografías científicas. Inst. Edafología y Fisiología Vegetal C.S.I.C.* Madrid. 1960.
126. ROSS, C. S. & HENDRICKS, S. B. Minerals of the montmorillonite group. *U.S. Geol. Survey Profess. Paper* 205B. 23-77. 1945.
127. _____ & KERR, F. P. Halloysite and allophane. *U.S. Geol. Sur. Prof. Paper.* 185-G, 135-148. Washington. 1934.
128. ROOKSBY, P. Oxides and hydroxides of aluminum and iron, Chap. X in *X-ray Identification and Structures of Clay Minerals.* Mineralogical Society, London. 1961.
129. RUSSELL, J. Soil conditions and plant growth. Eighth Ed. Longmans. 1950.

130. RUSSELL, D. J., MCHARDY, W. J. & FRASER, A. R. Imogolite: A unique aluminosilicate. *Clay Minerals*, 8:87-99. London, 1969.
131. SAUNDERS, W. M. H. Effect of phosphate top dressing on a soil from andesitic volcanic ash. III. Phosphate retention and pH. *N.Z.J. agric. Sci.*, 2(4):659-665. Wellington, 1959.
132. SCHOFIELD, R. K. & SAMSON, H. R. The deflocculation of kaolinite susoensions and the accompanying changes-over from positive to negative chloride adsorption. *Clay Min. Bull.* 2:45-51. Oxford, 1953.
133. SCHWERTMANN, U. Oxides de fer de sédiments et sols. *Neues J. B. Miner. Abh.* 93:67-86. 1959.
134. SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. *Lehrbuch der Bodenkunde*. 6^oEd. F. Enke Verlag. 1965.
135. SCHWIETE, H. E. *Cf. Zement-Kalk-Gips*, 9:351-357. 1956.
136. SEKI, T. *Landwirtschaft. Versuch. Sta.* 79/80. 871-890. Japon. 1913.
137. SEARLE, A. B. & GRIMSHAW, R. W. *The Chemistry and Physics of Clays and other Ceramics Compounds*. 3rd. ed. Ernest Bern Ltd. London 1959.
138. SHERMAN, D. G., MATSUSAKE, Y., IKAWA, H & HAHARA, G. The role of amorphous fraction in the properties of tropical soils. *Agrochimica*, Vol. VIII, 2:146-162. Roma. 1964.
139. SHUNG-HO LAI & SWINDALE, D. Chemical properties of allophane from Hawaiian and Japanese soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Vol. 33 5:804-808. Wisconsin. (1969).
140. STROMEYER, F., & HAUSMANN, J. F. L. *Göttingische Gelehrte Anzeigen*, 2:125 Göttingen (Citado por R. Grim. *Clay Mineralogy*. Ed. McGraw-Hill. 1953).
141. STROURDZE VICSONTI, Y., NICOT, B. N. F., ANDRADE, E. G. & VILLANOVA, H. C. (1956). *Am. Mineralogist*, 41:67-75.
142. STUBICAN, V., & ROY, R. *American Mineralogist*, 46,32.
143. SUDO, T. Clay minerals formed by alteration of volcanic glasses from Japan. *Comité Int. pour l'Etude des Argiles. Congres Geol. Intern. Comptes Rendus de la dix-neuvieme Session. Fascicule XVIII.* 123-135. Alger. 1953.
144. _____. Clay mineralogical aspects of the alteration of volcanic glass in Japan. *Clay Min. Bull.* 2(1):96-106. Oxford. 1954.
145. _____ & HAYASHI, H. *Nature*, 178:1115-1116. 1956.
146. _____. Mineralogical study of clays in Japan. Maruzen Co., Tokyo, 1959.

147. SUDO, T., KURABAYASHI, S., TSUDIYA, T. & KANEKO, S. Mineralogy and Geology of Japanese volcanic ash soils. 8th Intern. Congress of Soil Science. Bucarest/Rumänien, Vol. III. 1095-1104. Bucarest. 1964.
148. SWINDALE, L. D. The properties of soils derived from volcanic ash. Meeting on Class. and Corr. of Soils from Volcanic Ash. FAO Report 14:53-55. 1965.
149. TAYLOR, N. H. Sci and Tech. 14:338-352. Wellington. 1933.
150. TAKAHASHI, H. Effects of dry grinding on kaolin minerals. I-III, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 32. 235-263. Tokyo. 1959a.
151. _____. Wet grinding on kaolin minerals. Bull Chem. Soc. Japan. Vol. 32(4):381-387. Tokyo. 1959,b.
152. TAMURA, T. & JACKSON, M. L. Structural and energy relationships in the formation of iron and aluminium oxides, hidroxides and silicates. Science, 117:381-383. Lancaster, Pa. 1953.
153. VAN HOLPHEN, H. An introduction to clay colloids chemistry. Interscience Publishers. New York. 1963.
154. WADA, K. A structural scheme of soil allophane. Am. Miner. 53: 690-708. Lancaster. 1967.
155. _____ & YOSHINAGA, N. The structure of "Imogolite". Amer. Miner. 54:50-71. Lancaster. 1969.
156. _____ & MATSUBARA, I. Differential formation of allophane, "imogolite" an gibbsite in the Kitakami pumice bed. 9th Int. Congr. of Soil Sci. Vol. III. 123-131. Adelaide. 1968.
157. _____ & GREENLAND, J. D. Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of "amorphous" constituent on soil clays. Clay Minerals, 8:241-254. Oxford. 1970.
158. _____ & ATAKA, H. Ion-uptake phehomena of allophane. Soil Sci. and Plant Food. 4(1):12-18. Tokyo. 1958.
159. _____ & INOUE, T. Retention of humic substances derived from rotted clover leaves in soils containing montmorillonite and allophane. Soil Sci. Plant Nutr. 13:9-16. Tokyo. 1967.
160. _____. Effects of salt concentration and cation species on the measured cation-exchange capacity of soils and clays. Proc. of the Inter. Clay Conf. Tokyo. Vol. I. 561-571. Jerusalem. 1969.
161. _____. Reactions of phosphate with allophane and halloysite. Soil Sci. 87:325-330. New Brunswick. 1959.
162. _____. Deuteration exchange of hidroxil groups in allophane. Soil Sci. and Plant Nutr., Vol. 12(5):8-14. Tokyo. 1966.

163. WALKER, G. F. Waters layers in vermiculite. *Nature*, 163-726. 1949.
164. _____. Vermiculite and some related mixed-layer minerals. X-Ray Identification and Structure of the Clay Minerals. Chap. VII. 199-223. Mineralogical Society of Great Britain Monograph. 1951.
165. WHITE, A. Allophane from Lawrence County, Indiana. *Amer. Min.*, Vol. 38. 634-642. Ann Arbor, Mich. 1953.
166. WIECKLUND, R. E. & WHITSIDE, E. P. Morphology and genesis of the soils of caribou catena. New Brunswick, Canada. *Soil Sci.*, 39:222-234. East Lansing. 1959.
167. WATANABE, Y. Etude des Argiles dans sols au Microscope Electronique. (I, II, III). *Soil Sci. and Plant Nutr.*, Vol 9(4-5):132-136, 167-170. Tokyo. 1963.
168. YOSHINAGA, N. & AOMINE, S. Allophane in some ando soils. *Soil Sci. and Plant Nutr.*, 8(2):5-13. Tokyo. 1962,a.
169. _____, _____. Imogolite in some ando soils. *Soil Sci. and Plant Nutr.*, 8(3):22-29. Tokyo. 1962,b.
170. _____. Identification of imogolite in the filmy gel materials in the Imaichi and Shichihonzakura pumice beds. *Soil Sci. and plant Nutr.* 14(6):238-246. Tokyo. 1968.
171. _____, YOTSUMITO, H. & IBE, K. Electron micrographs research of soil allophane with ordered structure. *Amer. Min.* 53:319-323. Lancaster. 1968.

PRINCIPIOS DE FORMACION DE LOS MINERALES DE ARCILLA

Como todas las cosas o seres naturales, los minerales de arcilla tienen una formación, una persistencia y finalmente una destrucción o degradación. Todo ello es parte de un ciclo sedimentario llamado "ciclo menor", cuyo esquema puede verse en la Fig. 143. Este ciclo menor, es parte lógicamente, de otro más amplio llamado "ciclo mayor".

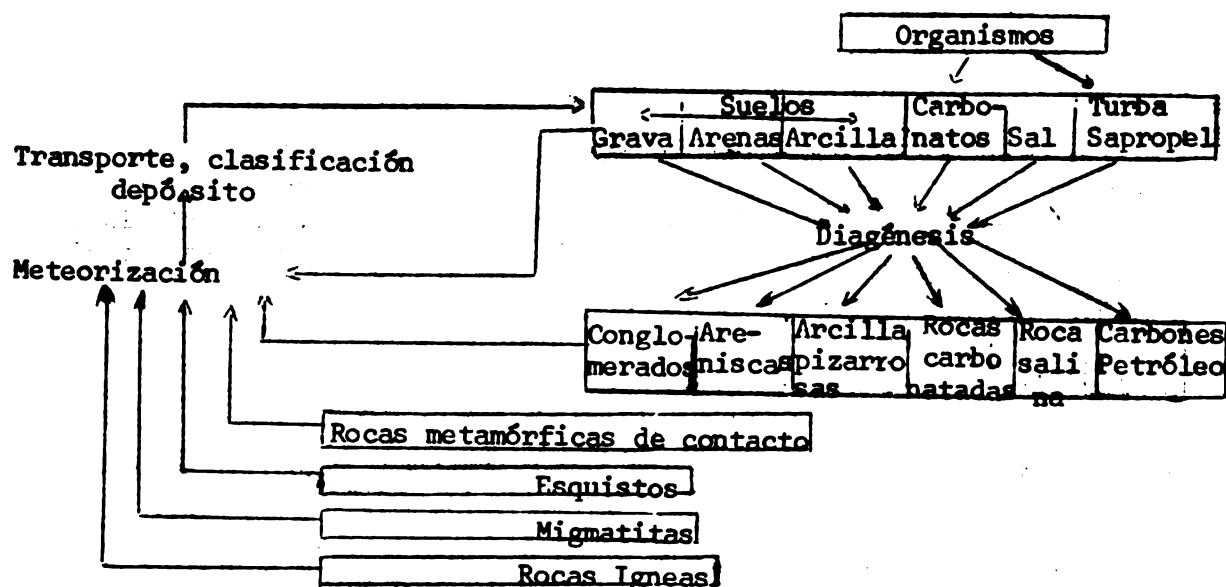


Fig. 143. El "ciclo menor" (Según Rankama, K. & Sahama, T. H. G. , Geoquímica, Ed. Aguilar. Madrid, 1956).

Todos los procesos constructivos o destructivos de los suelos son de naturaleza dinámica y altamente complejos, ya que, aparte de la propia complicación química o físico-química, del sistema inorgánico, existe una activa intervención biológica.

Puesto que los minerales de arcilla provienen, en última instancia, de la meteorización de los minerales primarios de las rocas, dedicaremos alguna extensión al estudio general de la meteorización.

Meteorización química y física.

Aspectos generales

Los procesos físicos determinan la ruptura del material parental en unidades más pequeñas por medios mecánicos, de tal modo que las partículas o fragmentos retienen la composición que tenían en la roca original. Los procesos

físicos actúan sobre la roca "in situ" o bien la roca puede desplazarse y desmenuzarse en pequeños fragmentos. Esto determina un incremento de la superficie específica y permite que el agua y soluciones activas penetren en la roca. Puesto que las superficies de fractura son químicamente más activas, un aumento de la superficie específica, estimula el grado de reacción química.

Un agente importante en la fragmentación de las rocas ha sido la meteorización por movimiento. La glaciación, por ejemplo, ha sido, sin duda, un agente de gran eficacia. Glaciares han sido la causa de la demolición de montañas y grandes extensiones de las regiones templadas están cubiertas con productos de acción glacial (gravas, arenas, limos, arcillas). Muchos suelos fértiles de Europa y América son productos de la acción glacial.

Otros agentes físicos de meteorización es la acción abrasiva de aguas en movimiento y la acción cólica.

Los procesos físicos que intervienen en la fragmentación mecánica son bien conocidos: dilatación y contracción térmica, crecimiento de cristales incluyendo la formación del hielo, actividad orgánica (v. gr. actividad mecánica de expansión radicular), admisión de coloides, etc. Las condiciones hidrotermales el vapor y otros gases pueden ejercer acción explosiva y determinar rupturas mecánicas.

La meteorización química, o descomposición, es un requerimiento fundamental para la formación del suelo, v. gr. formación de minerales secundarios.

Polinov (1937) estableció que el principal cambio elemental implicado en la meteorización de los minerales primarios y secundarios del suelo, expuestos a las condiciones de meteorización superficial y bajo drenaje libre, eran pérdidas en cationes mono y divalentes, pérdidas de sílice y acumulación de sesquióxidos. En la secuencia de meteorización, los sesquióxidos se acumulan en un comienzo en forma de cubiertas sobre superficies cargadas positiva o negativamente de alofán y silicatos de capa y finalmente como sesquióxidos libres. Los cambios de composición están acompañados por cambios en la CIC y otras características físico-químicas. Como consecuencia, las propiedades del perfil del suelo y las capacidades de uso también cambian. (Jackson, 1968).

Sherman (1962) considera que la meteorización química está gobernada por varios factores capacidad e intensidad, cada uno de los cuales juega un rol de importancia. El efecto final está determinada por la influencia integrada de todos los factores que determinan la meteorización química.

Factores capacidad (o factores intrínsecos) incluyen, entre otros:

(a) Suceptibilidad de la roca a los cambios químicos, hecho que está referido directamente a la naturaleza de los constituyentes minerales. La variación de la resistencia frente a la meteorización permite ordenar los minerales en escalas de secuencias de suceptibilidad. La ilmenita, por ejemplo, es altamente resistente y, por el contrario, muy suceptibles, son la calcita o el olivino.

(b) Tamaño de los minerales. Mientras menor sea el tamaño del grano mineral mayor será la superficie expuesta al proceso de meteorización.

- (c) Naturaleza de la superficie del mineral. Una superficie densa y altamente pulida hace que un mineral susceptible se haga altamente resistente a la meteorización. Sherman (op. cit.) cita el ejemplo de un basalto de olivino de las islas Hawaii que contiene en la superficie olivino muy pulimentado. Los piroxenos de este basalto han comenzado a descomponerse, pero el olivino no muestra signos de corrosión.

Factores intensidad (extrínsecos) están representados por clima, vegetación, drenaje y tiempo. La acción de estos factores sería:

- (a) Clima, determina la dirección de la meteorización. La temperatura controla la velocidad de reacción y, por efecto de los diferentes ambientes térmicos estacionales controla la duración del proceso de meteorización.
- (b) Lluvia y drenaje (o régimen de humedad) se reflejan en la rapidez de la descomposición. El drenaje condiciona extensamente la naturaleza de los minerales secundarios que se forman. Bajo condiciones tropicales calientes y húmedas, un buen drenaje estimula la rápida desilicatación y desbasificación provocando la meteorización directa de las rocas a óxidos minerales. Una restricción del drenaje favorece la síntesis de filosilicatos.
- (c) La vegetación juega un rol complementario en cuanto a que modifica los factores intensidad y en cuanto a que puede retardar o acelerar el proceso de meteorización según produzca una materia orgánica rica o pobre en bases. Un retardo en la meteorización, se debe, lógicamente, a que produce un retorno de bases y sílice a la superficie.
- (d) El tiempo de exposición determina la extensión de la meteorización.

Factores intensidad y capacidad se expresan a través de los bien conocidos agentes de meteorización química tal como oxidación, reducción, hidratación, deshidratación, hidroxilación, hidrólisis, carbonatación, acidificación, solución, interacción de radicales libres, etc.

Definición de la meteorización (=intemperización)

Keller (1968) analizando las diversas definiciones de meteorización considera que es muy difícil, sin un buen soporte termodinámico, establecer una definición en términos de transferencias de energía. Loughnan (1968) define la meteorización como "un proceso por el cual agentes atmosféricos, hidrosféricos y biológicos actúan y reaccionan con los constituyentes minerales de las rocas dentro de las zonas de influencia de la atmósfera, produciendo nuevas fases minerales que son relativamente más estables."

Una división estricta entre los minerales primarios y secundarios en el suelo es difícil de establecer y sólo en los extremos puede verse con claridad. A partir de la composición de los constituyentes alterados y no alterados pueden derivarse conclusiones acerca de la estabilidad del material parental. La estabilidad del material parental es una característica bastante compleja y sólo puede comprenderse considerando la naturaleza de las uniones (Si-O, Si-O-Al o Al-O) o la ruptura de las uniones siloxano Si-O-Si. Posteriormente volveremos sobre este tema.

Causas y condiciones de la meteorización

En las rocas ígneas formadas a elevada temperatura, el aluminio se une a los átomos de oxígeno en coordinación tetraédrica (por ejemplo, feldespatos, vidrios); a medida que la meteorización pedogeoquímica progresa, el aluminio adquiere progresivamente coordinación octaédrica con hidroxilos, relación que se muestra en la Fig. 144. Esta ecuación, formulada por Jackson (1960, 1963) corresponde a una ecuación fundamental que representa el ciclo de en-

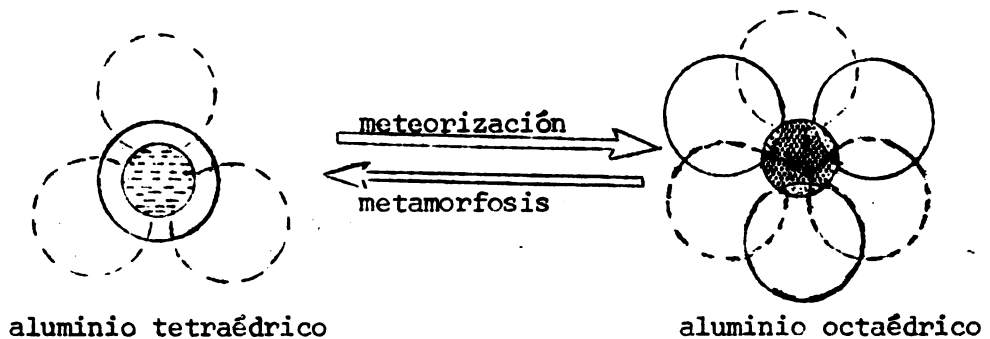


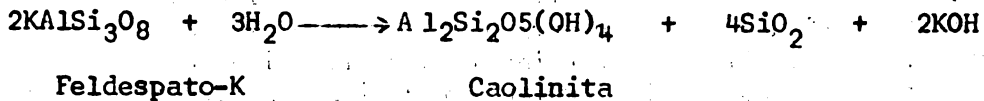
Fig. 144. Cambios de coordinación del Al por meteorización y metamorfismo. (Según Jackson, 1963).

lace del aluminio en la meteorización pedogeoquímica y en los procesos metamórficos e ígneos. Filossilicatos y óxidos hidratados que contienen Al^{VI} se representan al lado derecho de la ecuación.

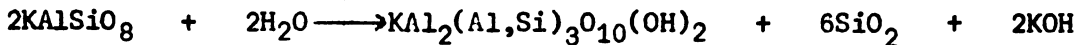
La causa de la meteorización de las rocas proviene de un cambio en el ambiente químico. Los minerales formados en condiciones metamórficas, magmáticas, hidrotermales o sedimentarias son potencialmente inestables cuando se exponen a la atmósfera, es decir, al ataque por agua, oxígeno, anhídrido carbónico, etc. Espontáneamente tienden a producirse reacciones exotérmicas. El agua penetra a través de fisuras, canales o poros y disuelve los componentes más solubles; 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 con las condiciones ambientales prevalecientes. Al hablar de equilibrio, pensamos en un equilibrio dinámico, ya que en la naturaleza, mientras no se llegue a un estado de entropía máximo, siempre existirá una evolución en cualquier sistema físico. Equilibrio supone la idea de estática y esto no ocurre en ningún sistema pedogenético, aún entre en los que aparentemente son más "inertes" como los desérticos opolares. Como Keller bien lo expresa, las rocas están equilibrio sólo momentáneamente, es decir, mientras el ambiente en el cual se han formado

persista. Se rompe el equilibrio, la roca se altera, cambia. Siempre, aun en materiales extremadamente degradados, por ejemplo, sistemas-óxidos en suelos laterizados, se están efectuando, reacciones, aunque lentamente. Puede decirse que todo el sistema de productos del suelo son metaestables, en mayor o menor grado, frente a una condición ambiental dada.

Como 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. Así, por ejemplo, la bien conocida alteración del feldespato potásico a caolinita se produciría de acuerdo a la reacción:



todo el potasio debe perderse por solución. Si algo de potasio permanece, illita y no caolinita será el producto residual:



Por esto se deduce que un mineral puede originarse como resultado de la meteorización sólo si están presentes dentro del medio de meteorización los átomos y iones esenciales a la formación del mineral; o permanecen inmóviles, o se agregan al medio.

La inmovilidad podría deberse, por ejemplo, a la baja solubilidad de los átomos y iones en las condiciones de meteorización existentes (hecho cierto en el caso de los iones Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}) o también deberse a una ruptura incompleta de la estructura del mineral. Muchos minerales de silicato sometidos a meteorización química están reducidos a unidades más pequeñas que retienen parcialmente la estructura polimerizada original junto a algunos cationes potencialmente móviles incluidos en esas unidades. Las micas ofrecen un buen ejemplo al respecto. Aunque gran parte del K situado entre las capas de mica podría perderse, las capas (2:1) mismas son bastante persistentes. Además, aún en el caso eventual de un colapso total de la estructura, la velocidad de liberación de los constituyentes potencialmente móviles podría exceder su grado de disolución, de modo que al menos algunos de estos constituyentes móviles podría incorporarse a las fases cristalinas que se desarrollan a partir de los residuos.

Resumiendo, tres procesos simultáneos están implicados en la meteorización de los silicatos.

1. Ruptura de la estructura del material parental, con liberación simultánea de sílice y cationes. La sílice podría liberarse en forma monomérica, es decir, en un estado molecular disperso o podría persistir en una forma polimerizada, es decir, manteniendo gran parte de su estructura original.
2. La remoción en solución de algunos de los constituyentes liberados.
3. La reorganización de los residuos junto a componentes atmosféricos, (H_2O , O , CO_2) para formar nuevos minerales; estos minerales se encontrarían en equilibrio estable o metaestable respecto al medio ambiente.

Mecanismos de ruptura de las estructuras del material parental para formar filosilicatos

Explicando los mecanismos de ruptura de las estructuras parentales, Jenny (1950) ha establecido que, aunque el balance de cargas positivas y negativas en cualquier cristal debe ser cero (reglas de Pauling) los átomos o iones situados en la superficie poseen valencias no saturadas. Si estos átomos se ponen en contacto con agua se hidratan por atracción de dipolos de agua a las superficies cargadas. Las fuerzas atractivas podrían polarizar las moléculas de agua en una extensión tal que se estimularía la disociación de H^+ y OH^- permitiendo que el ión OH^- se una a los cationes y el ión H^+ a los aniones y otros iones negativos situados en la superficie. Simultáneamente, los iones H^+ podrían reemplazar cationes en la superficie del mineral y la liberación de estos últimos determinaría una elevación del pH de la fase líquida. Jenny ha propuesto la siguiente reacción para los feldespatos:

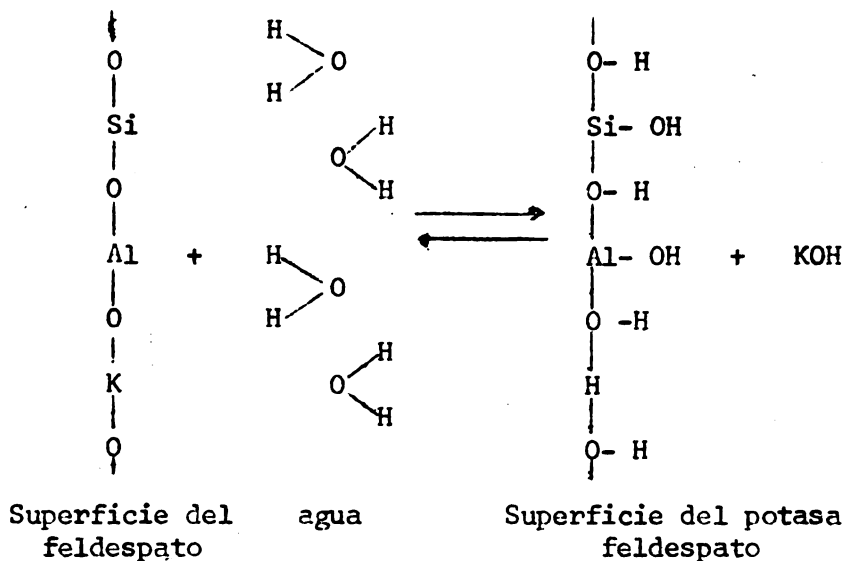


Fig. 145. Reacción de la superficie del feldespato con dipolo de agua. (Según H. Jenny, 1950).

La transformación de los oxígenos en grupos OH y la liberación de K permite al aluminio, originalmente en estado de coordinación tetraédrica con oxígeno, tomar coordinación preferentemente octaédrica. Como resultado, las capas de la superficie del silicato se hacen inestables y varios poliedros se liberan y pasan al agua que les rodea. Inicialmente, los poliedros liberados podrían formar coloides amorfos, pero por envejecimiento estos tenderían a orientarse conforme a una estructura de mineral secundario, sea filosilicato u óxido.

Las ideas de Jenny tienen amplia base experimental (por ejemplo, ver trabajos de Tamm, 1930; Stevens & Carron, 1948; Sudo, 1958, etc.). En este sentido, Frederickson (1951), por ejemplo, consideraba que el mecanismo de alteración de la albita era "un proceso en el cual los iones H^+ del agua son bases cambiadas por Na^+ de la albita. Las capas de agua existen en la superficie del feldespato como red cristalina con elevado grado de orden. La penetración de protones del agua altera la neutralidad del cristal y este trata de mantenerla expulsando iones Na^+ , que se encuentran unidos más flojamente 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 insoluble de acuerdo a la razón Si/Al que tenga el sistema.

Se ha discutido por mucho tiempo, si la descomposición de los minerales primarios continúan hasta que se forman óxidos e hidróxidos monoméricos en solución verdadera o si la descomposición produce agregados coloidales poliméricos. La mayoría de las opiniones favorece la descomposición completa, excepto algunos casos especiales (Keller, 1957).

Fieldes & Swindale (1954) consideran que, exceptuando las micas, todos los silicatos primarios deben pasar por un estado amorfo en su tránsito a minerales secundarios de arcilla (ver Fig. 148). Esto significa que las unidades constitutivas de los cristales deben ser reducidas a unidades de un tamaño molecular para que pueda organizarse una nueva estructura. Tal razonamiento es admisible por ejemplo, en el caso de alofanos provenientes de meteorización de vidrios volcánicos y feldespatos, pero si el estado amorfo implica un estado carente de cualquier estructura organizada, es muy difícil concebir como podría originarse illita a partir de feldespato potásico. Necesariamente supondría una reducción del feldespato a tetraedros independientes como resultado de la disolución total del potasio.

Las causas de la reorganización de los grupos elementales, con distribución desordenada, en una estructura de capa organizada son aún desconocidas.

Al respecto, los estudios de De Vore (1959) sobre la formación de filosilicatos, como las micas, a partir de feldespatos, admiten que la descomposición de la estructura del feldespato libera cadenas relativamente estables que mantienen la ordenación original de los tetraedros de Si y de Al. Si estas cadenas provienen desde las superficies (100) y (010) de los feldespatos, podrían polimerizarse directamente en capas tetraédricas de composición $(AlSi_3)O_{10}$. La combinación con cationes octaédricos ($Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}$) y K^+ , conduciría a la formación de minerales de arcilla. Sin embargo, si las cadenas liberadas se rompen en tetraedros individuales, el aluminio contenido en ellas tendería a tomar preferentemente coordinación octaédrica. En tal caso, las redes de silicatos de capa requerirían que parte, al menos del aluminio en capas tetraédricas no variara su estado de coordinación o, más específicamente, la formación de illita, montmorillonita y clorita a partir de feldespato sería posible solamente si los productos secundarios heredan parcialmente la estructura del material parental. Si los feldespatos se rompen hasta tetraedros independientes, debe esperarse la formación de kanditas.

Considerando los razonamientos anteriores se deducen dos conclusiones:

1. Los iones H^+ producidos por acción hidrolítica en las superficies de los minerales juegan un rol importante en la ruptura de la estructura de los silicatos. Su pequeño tamaño les permite penetrar fácilmente en las redes de los cristales y, una vez admitidos, la elevada razón carga: radio, mayor que la de cualquier otro ión, tiene un fuerte efecto alterador en el balance de cargas dentro de la red.
2. La persistencia del aluminio en coordinación tetraédrica y la retención de cationes altamente móviles en los productos secundarios indican que

una parte considerable de la estructura del material parental es heredada por estos minerales secundarios.

Procesos y agentes de meteorización química

La complejidad de la meteorización química hace muy difícil señalar que reacción química se produce específicamente en el espacio y en el tiempo; es improbable que sea un sólo proceso quien determine la descomposición completa sino varios procesos concurrentes. En todo caso es posible distinguir teóricamente las reacciones implicadas, como ser hidratación, hidrólisis, oxidación-reducción, quelación, etc. Una condición es fundamental y es que los procesos químicos primarios actúan siempre en la superficie de los minerales y como la intensidad de reacción depende directamente de la superficie específica, la eficacia de la meteorización química dependerá del grado de fragmentación mecánica previa que tenga el material parental. Una ceniza volcánica basáltica, por ejemplo, será más eficaz para meteorizarse que una roca basáltica de composición similar.

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. Indudablemente, la transformación de los minerales podría ser provocada por cambios de presión y temperatura, pero tales transformaciones no se consideran como procesos de meteorización química (por ejemplo, metamorfismo térmico, pneumatolítico, diagénesis, etc.).

Los productos originados por los procesos de meteorización primaria podrían reaccionar entre ellos o bien con otros reactantes, sea "in situ" o en otro lugar. Los procesos de meteorización podrían ser hidratación, carbonatación, condensación, precipitación, adsorción, cambio iónico, oxidación-reducción, quelación. Como resultado se sintetizan minerales de arcilla.

Como cualquier reacción química, las reacciones de meteorización están influenciadas por numerosos factores tales como temperatura, pH, potencial Redox y se encuentran también sometidas a las leyes de los equilibrios químicos. Visto así, el sistema de meteorización(*) debe incorporar agentes y eliminar productos para evitar alcanzar estados de equilibrio que podrían detener el proceso. Constantes de equilibrio y velocidad de reacción dependen, como bien se sabe, esencialmente de la temperatura (principio de Van't Hoff y Le Chatelier). La constante de disociación del agua (pK_{H_2O}), por ejemplo, se incrementa fuertemente con el aumento de temperatura, aumentando paralelamente la actividad hidrolítica del agua.

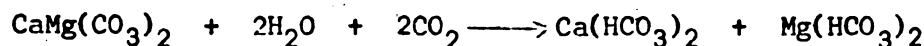
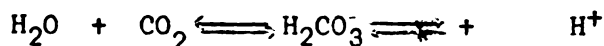
Debe destacarse finalmente que la meteorización química está controlada esencialmente por la presencia de agua, ya sea como agente, solvente o como medio de transporte. Sin agua sólo muy pocas reacciones de meteorización pueden ocurrir. Piénsese, por ejemplo, en las zonas áridas, en las que la meteorización química es mínima.

Hosticher & Bach (1966) han estudiado detenidamente los fundamentos de la meteorización química y algunas de sus ideas las presentamos sucintamente a continuación.

(*) Sistema de meteorización : sustancia que se meteoriza + agentes de meteorización = reactantes + productos.

1. Hidratación

Hidratación y carbonatación juegan un rol menor en la meteorización de los minerales. La hidratación (y la solución posterior) es el principal proceso de meteorización de las sales, incluyendo la halita, silvita, carnalita, sal de galuber, yeso. La carbonatación, esto es, la adición de carbonato o bicarbonato a los minerales, induce la meteorización de ciertos minerales calcícos o magnésicos tales como dolomita y calcita, como se ve en la ecuación siguiente:



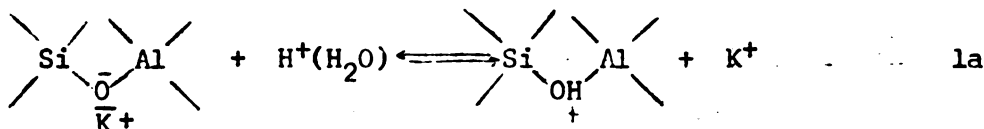
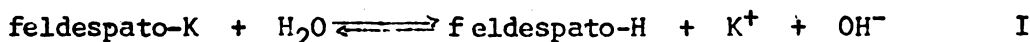
dolomita

sales solubles.

Indudablemente la reacción del CO_2 con H_2O , para formar ácido carbónico, es una fuente de ión H. La atmósfera contiene 0,03% de CO_2 en volumen, pero este contenido se incrementa en casi 10 veces en la atmósfera del suelo. Pero, por ser un ácido débilmente ionizado y, bajo la presión parcial normal de la atmósfera, una solución saturada de CO_2 da un pH ligeramente inferior a 6,0. Así, el CO_2 no tiene un rol muy significativo en la modificación del pH ambiental. Sin embargo, la solubilidad del CO_2 se incrementa con la temperatura de modo que su acción será más eficiente en regímenes tropicales.

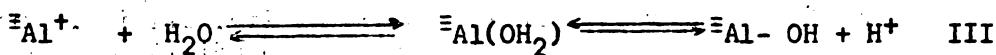
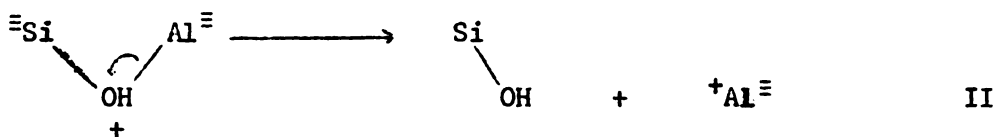
2. Hidrólisis

La hidrólisis se refiere a la reacción entre los iones del agua y un mineral. Por ejemplo, la secuencia de la reacción en la meteorización de los feldespatos alcalinos, se inicia con la pérdida de iones alcalinos del mineral, proceso que se concibe generalmente como una reacción de cambio:



La basicidad que resulta de esta reacción puede ser fácilmente demostrada 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. Son clásicas en este sentido las experiencias de Correns (1966) en adularia. En los suelos, sin embargo, el pH no se incrementa marcadamente debido a la fuerte capacidad tampón que tienen.

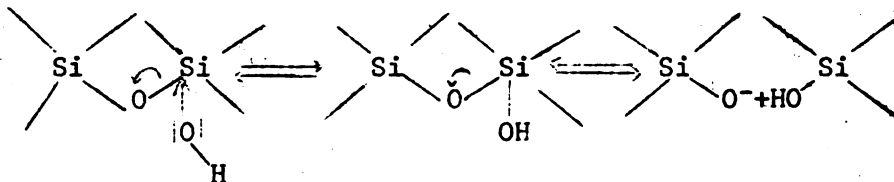
La coordinación del protón al oxígeno del Si-O-Al (II) es seguida por la ruptura de la unión Al-O y la formación de un grupo silanol y un ión Al^+ inestable (III) que inmediatamente reacciona con agua (III).



(la flecha indica sitio de ruptura)

Un mecanismo similar podría concebirse en la ruptura de la unión Si-O-Si por catálisis ácida, para formar un grupo silanol y un ión $\equiv\text{Si}^+$ inestable, el cual por reacción con agua, forma también un grupo silanol; pero el equilibrio de esta reacción no favorece tal ruptura. Puesto que pares de iones oxígeno están unidos parcialmente al silicio (unión $d\pi - p\pi$) su disposición para la coordinación del protón es pequeña. Por eso, el cuarzo y la sílice no se disuelven normalmente bajo pH 7,0.

La ruptura de las uniones siloxano se produce más bien 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. Algunos autores han señalado (Weyl, 1951) que el Si podría exhibir un número de coordinación mayor que cuatro respecto a OH^- , ya que el grupo OH^- tiene mucha similitud con el ión F^- el cual forma complejos muy estables $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Es claro que la formación de tales compuestos, requiere el uso de los orbitales-d del silicio. Sin embargo, puesto que nunca podrían usarse más que dos de tales orbitales, es obvio que disminuye el carácter de unión doble de la unión siloxano. Para incrementar la estabilidad el ión hidroxilo se elimina o la siloxano se rompe.

3. Oxidación-reducción

La mayoría de los silicatos contienen cationes cuyo estado de oxidación puede variar, por ejemplo, $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}/\text{Cr}^{+2}/\text{Cr}^{+3}$. Al cambiar el potencial Redox ambiental de tales minerales, los cationes pueden experimentar oxidación o reducción. Para mantener la neutralidad electrostática de la estructura del cristal, algún ión debe entrar o salir de la red. Tal transformación determina que la red se haga inestable y por eso, más susceptible a las otras reacciones de meteorización, tal como la hidrólisis, y se transforme en otras especies.

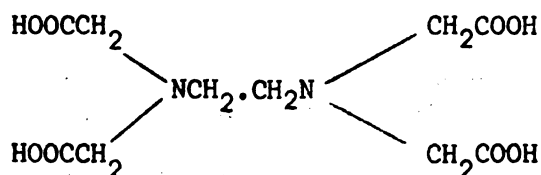
En el suelo, el potencial Redox (E_h)* está determinado principalmente por el oxígeno, el CO_2 disueltos en el agua y también por la materia orgánica del suelo. Por eso es dependiente de la presión parcial del oxígeno gaseoso,

* E_h = es la medida de la capacidad del sistema para producir una reacción de oxidación o reducción.

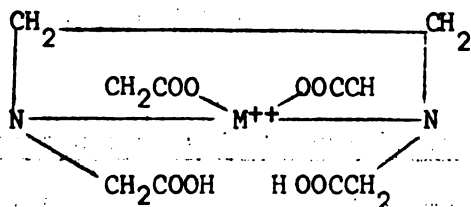
del CO_2 y el pH de la solución de suelo. El agua a pH 7 y expuesta a la atmósfera ordinaria, tiene un potencial Redox de 0,81 volts. Tal potencial es suficiente para oxidar, por ejemplo, Fe^{2+} a Fe^{3+} .

4. Quelación

Quelación se define como "la reacción de equilibrio entre un ión metálico y un agente complejante, caracterizada por la formación de más de una unión entre el metal y la molécula del agente complejante, con la formación de una estructura de anillo que incorpora al ión metálico". Un agente quelante muy conocido en química analítica es el ácido etilendiaminetetracético, o EDTA, el cual tiene la siguiente estructura:



Exceptuando los álcalis, la mayoría de los iones metálicos (M^{++}) reaccionan con el EDTA a través de reemplazamiento de H^+ y la formación de un complejo estable con estructura cíclica.



La solubilidad del EDTA en agua es limitada pero se incrementa considerablemente al complejarse con iones metálicos.

Wright & Schnitzer (1963) demostraron la eficiencia de los agentes quelantes en la aceleración de las reacciones de meteorización. Estos autores lavaron un material parental calcáreo, muy pobre en materia orgánica, con EDTA y obtuvieron un perfil que semejaba un suelo podsólico con un horizonte A_2 blanqueado. Los autores estiman que "al comienzo se produjo la descomposición de los carbonatos. El Ca^{2+} y el Mg^{2+} liberados se movieron a través del perfil probablemente tanto en forma iónica como quelada. Al disminuir el pH y la concentración de los metales alcalinos térreos en la solución en la parte superior de la columna de suelo, mayores cantidades de hierro y aluminio fueron queladas y transportadas hacia abajo. En profundidad, con la elevación del pH y la mayor concentración de alcalino-térreos, se produce una competencia creciente por iones OH^- , lo cual provoca una separación de parte del hierro y aluminio que precipitan como óxidos hidratados." Sobre un material parental de ceniza volcánica, Aomine (1970) ha dado una interpretación semejante para explicar los movimientos descendentes y concentración del hierro y aluminio en perfiles "Nadis", una forma de Hydrandept bien definido en el sur de Chile.

En los ambientes de meteorización natural existen generalmente cantidades variables de materia orgánica, que representa productos de secreción radicular y acumulación de restos de plantas. Existen evidencias de que componentes de la materia orgánica son capaces de complejar iones metálicos en una forma similar a la hace del EDTA. De este modo la materia orgánica juega un rol 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.

Investigaciones llevadas a cabo por varios autores (Schatz, 1957; De Koch, 1960; Parfenova & Yarılova, 1965, e tc.) han demostrado fehacientemente las propiedades fuertemente quelantes de algunos componentes de la materia orgánica, particularmente en el caso de los líquenes. Estos autores han medido la eficiencia del agente frente a determinados minerales como olivino, biotita, etc.

Pero sólo la materia orgánica vegetal puede producir agentes quelantes ya que se sabe que toda la flora microbiana también es capaz de sintetizarlos.

Se ha demostrado que agentes quelantes altamente eficaces son, por ejemplo los ácidos hidroxí monocarboxílicos (lácticos), dicarboxílico (malónico), dihidroxí-dicarboxílico (tártrico), Ac. cítrico, urónicos, pirúvico y salicílico. Se ha visto también que los derivados del o-dihidroxibenceno son sumamente activos en la descomposición de los minerales, ya que estos compuestos forman quelatos estables no sólo con varios cationes polivalentes, como Al, Fe, Ti, etc., sino con el propio silicio. El pirocatecol, por ejemplo, es capaz de descomponer no sólo silicatos minerales sino aún el mismo cuarzo (Weiss y colaboradores, 1958).

Influencia de la fijación en la movilidad de los cationes comunes

El potasio actúa en forma diferente a los otros cationes del suelo. El potasio tiende a ser fijado, hecho que se manifiesta en numerosas reacciones de meteorización. Aunque las rocas primarias tienen cantidades aproximadamente equivalentes de sodio y potasio (en rocas ígneas 3,13% de K_2O vs. 3,89% de Na_2O) la concentración de potasio en el agua de mar es sólo 1/10 de la de sodio. La razón de esta diferencia se estima debida a que el K liberado por reacciones de meteorización de las rocas primarias queda frecuentemente bloqueado por los productos secundarios, especialmente arcillas. Testimonio de ello es la amplia difusión de las illitas en las rocas sedimentarias.

Se sabe que los minerales de redes expansibles (montmorillonita, vermiculita, clorita) son responsables de este fenómeno. De acuerdo a Barshad (1954) la fijación de K por las arcillas depende de la carga de la capa o densidad de carga del mineral. Illitas o cloritas que hayan perdido total o parcialmente sus cationes de entrecapas, que hayan sido degradadas, poseen alta densidad de carga y tienen, por eso, fuerte capacidad para fijar iones K^+ . Por otra parte la montmorillonita, que tiene una densidad de carga relativamente baja, no son tan eficientes al respecto.

Barshad considera que la ubicación de la carga sea en hojas tetraédricas u octaédricas del filosilicato no tiene demasiada importancia, pero indudablemente como el fenómeno es coulombico, hay una dependencia de la distancia, o sea, de la ubicación de la carga.

Podrían señalarse varias otras teorías (Wear & White, 1951; Bassett, 1960; Mackenzie, 1963), pero de todas se deduce que, aunque el mecanismo no está perfectamente estudiado, la fijación de cationes por minerales de arcilla es un hecho frecuente y que, como consecuencia, se retarda la pérdida de estos iones desde el medio de meteorización. Muy ligado al fenómeno de fijación se encuentra la elevada resistencia a la destrucción química que muestran muchos silicatos potásicos, tales como muscovita y feldespato potásico. Se ha demostrado que el alofán de los Andosoles puede retener una proporción bastante elevada de potasio (Aomine, Com. Pers. 1970).

Rol del lavaje en la meteorización química

Sin duda, el factor individual más importante que controla la destrucción estructural y degradación del material parental, v. gr. la génesis de minerales secundarios específicos, es la cantidad de agua que circula a través del medio de meteorización. Un flujo continuo de agua lluvia tiende a sacar constituyentes solubles liberados de los minerales por hidrólisis y permite que la reacción de meteorización prosiga hasta finalizar. Los constituyentes solubles descienden en el perfil desde la zona de meteorización y finalmente, por drenaje sub-superficial, alcanzan los ríos, lagos y océanos. Jenny (1941) al estudiar el rol del lavaje en la meteorización y formación del suelo, decía: "el agua de percolación es el agente más activo en el desarrollo del perfil del suelo. Mientras pase agua a través del solum las sustancias se disuelven, translocan, precipitan y flocculan y el suelo no ha llegado a un estado de residuo".

Con lluvia suficiente, permeabilidad y tiempo, en ausencia de erosión o alteración geológica, aún los minerales parentales más estables como el cuarzo pueden destruirse ya que todos los materiales tienen algún grado de solubilidad. Loughnan (op. cit.) cita como ejemplo las bauxitas de Waipae, en Queensland norte (Australia). Allí una arenisca caolinítica constituida por aproximadamente 90% de cuarzo y 10% de caolinita ha sido intensamente lixiviada bajo un régimen de monsoon tropical por largos períodos de tiempo. Se ha originado un depósito residual de bauxita y con pequeña cantidad de caolinita y 5% de minerales lateríticos. El cuarzo remanente muestra señales de ataque químico y está generalmente cubierto por bauxita y minerales lateríticos, cubiertas que han preservado al cuarzo de una destrucción total.

En una serie de trabajos de laboratorio diseñados para simular la meteorización bajo condiciones tropicales húmedas, Pedro (1961, 1962, 1967) ha demostrado la eficiencia del lavaje por agua destilada. Este autor puso fragmentos de rocas ígneas de 10 y 20g de peso en un tubo Soxhlet modificado para este propósito, como se muestra en la Fig. 146, de modo que el agua seguía un ciclo continuo de 3 litros diarios (equivalente 1000 m.m=39,4 pulgadas de lluvia) manteniendo el destilador al punto de ebullición. La temperatura real del agua percolante a través de la roca era de 65°C. Mediante un sifón a la línea de retorno, se creaban dos ambientes en el tubo: una "zona atmosférica" drenada en la parte superior y (b) una zona de "agua fluctuante", periódicamente saturada. El lavaje se hizo durar un período de dos años y se examinaron varias clases de rocas.

Los resultados más interesantes fueron los obtenidos en las rocas volcánicas basalto y traquiandesita. En la "zona atmosférica" estas rocas produjeron una costra de color ocre compuesta de boehmita, stilopnosiderita (limonita) y hematita, mientras que en la zona con "napa fluctuante" se formó

película de gibbsita sobre los fragmentos de roca y una película de gibbsita-geothita en la pared interna del tubo (ver Fig. 146). El material lixiviado de las rocas se colectó en el balón y el análisis reveló la predominancia de sílice junto a elementos alcalinos y alcalino-terreos junto a un poco de alúmina. El pH final de la solución fue de 9 y 10. Se sospecha que una pequeña parte del material coloidal fue arrastrado hasta el matraz ya que la solución de retorno al frasco no se filtraba. La meteorización del granito no mostró los efectos visuales espectaculares de las rocas volcánicas, pero el análisis reveló que se habían liberado elevadas cantidades de sílice, álcalis y alcalino-terreos.

Experimentos llevados a cabo en Chile (Sadsawaka & Besoain, 1970) usando una técnica similar y como material parental ceniza volcánica fresca andesítica, riolítica y cuarzo standard como referencia, conducen a resultados comparables, aunque la cantidad de elementos lixiviados fue mucho mayor. Estos resultados los hemos interpretados como una consecuencia de la mayor superficie específica y mayor susceptibilidad de las cenizas. En estos experimentos se trabajó con agua pura (tridestilada, desionizada) y dos niveles de pH: 4,0 y 3,2. Los pH se obtuvieron con mezclas de ácido acético/agua las cuales tienen la propiedad de mantener constante el valor de pH ya que constituyen una mezcla azeotrópicas. Los resultados se encuentran aún en proceso de cálculo y los residuos serán estudiados por análisis infrarrojo, ATD y rayos X. El principal problema que se encontró fue el mantenimiento de un flujo constante (régimen de precipitación) y la constancia del pH el cual varía a medida que los cationes periféricos del material parental se van cambiando por hidrógeno.

Goldschmidt (1937) ha sugerido que el comportamiento de diversos iones en las reacciones de meteorización puede ser directamente referido al potencial iónico. Como se recordará, el potencial iónico (ver página 26) es una propiedad fundamental de un elemento, relacionado directamente a su electronegatividad, y se expresa numericamente como la razón de carga, en unidades de valencia (Z) al radio iónico en unidades Angstrom (r). Agrupados como en la Fig. 147, los iones pueden distribuirse en tres grupos; (a) aquellos con bajo potencial iónico ($Z/r < 3,0$) tal como Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} que tienden a pasar en solución iónica verdadera durante los procesos demeteorización, (b) aquellos con potencial iónico intermediario (Z/r entre 3,0-9,5), tales como Al^{3+} , Fe^{3+} y Ti^{4+} , que son precipitados y se concentran en el residuo y, (c) aquellos con potencial iónico elevado ($Z/r > 9,5$) incluyendo Si, N y P, que forman aniones solubles durante la meteorización. En general, el potencial iónico es un guía útil respecto al comportamiento de los diversos iones. Con todo, no puede olvidarse que otros factores como la estructura del material parental, el pH, Eh ambiental, etc., pueden ejercer una influencia de igual importancia respecto al control de la pérdida o retención de un ión específico.

Laoughnan considera que a pesar de la importancia de los factores químicos implicados en la meteorización como pH, Eh, fijación, quelación etc., la magnitud de la meteorización y la naturaleza de los productos residuales (minerales secundarios) son función primaria del grado de lavaje a que han sido sometidas las rocas parentales. Aceptando que el pH ambiente fluctúa en un rango normal de 4 a 9, este autor ha elaborado una tabla sobre la movilidad de los cationes y deducen una serie de conclusiones sobre la pérdida o retención de los cationes en relación a la variación de esos factores.

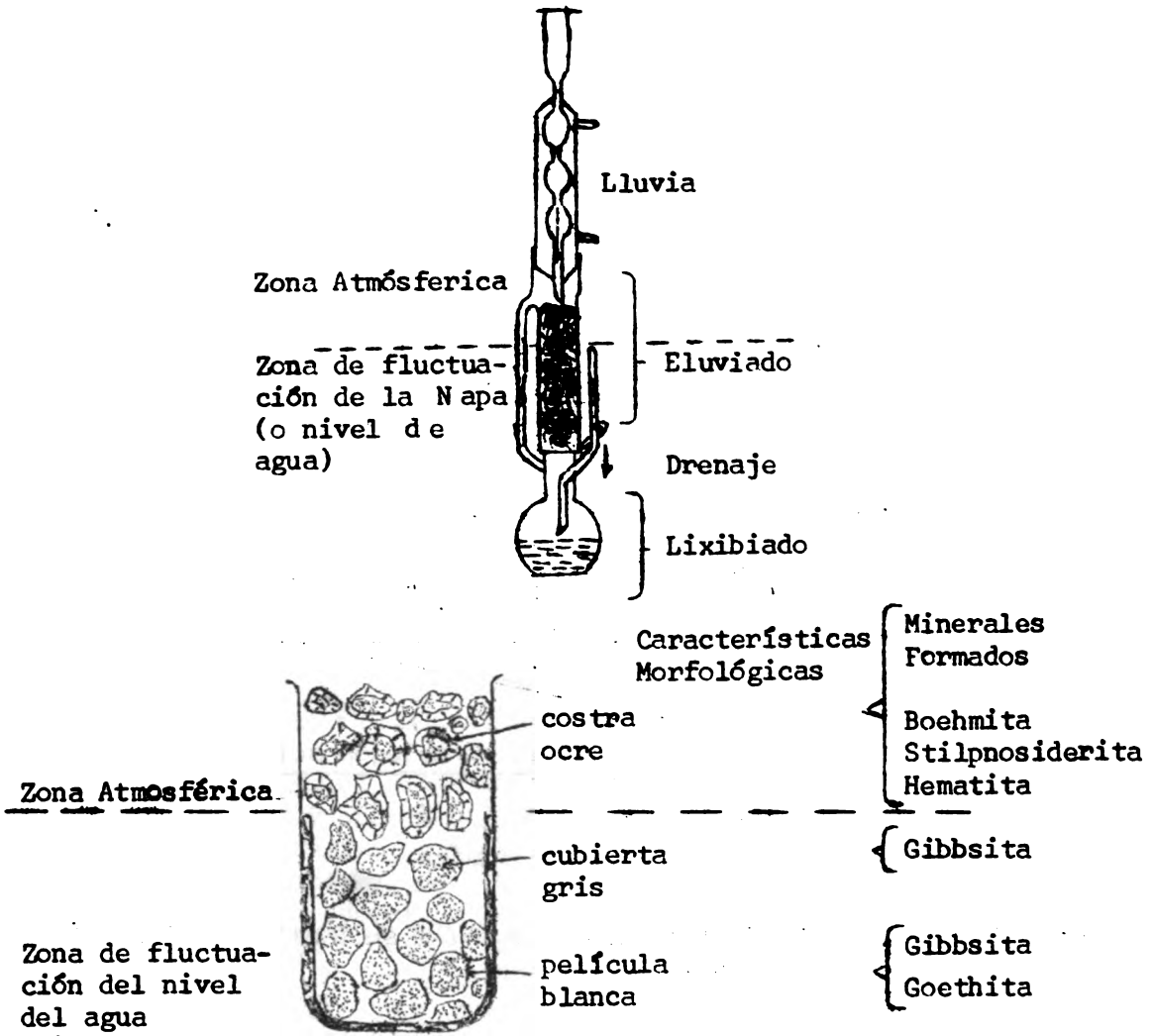


Fig. 146. Resultados de la lixiviación de fragmentos basálticos durante un período de 2 años (Según Pedro, 1961).

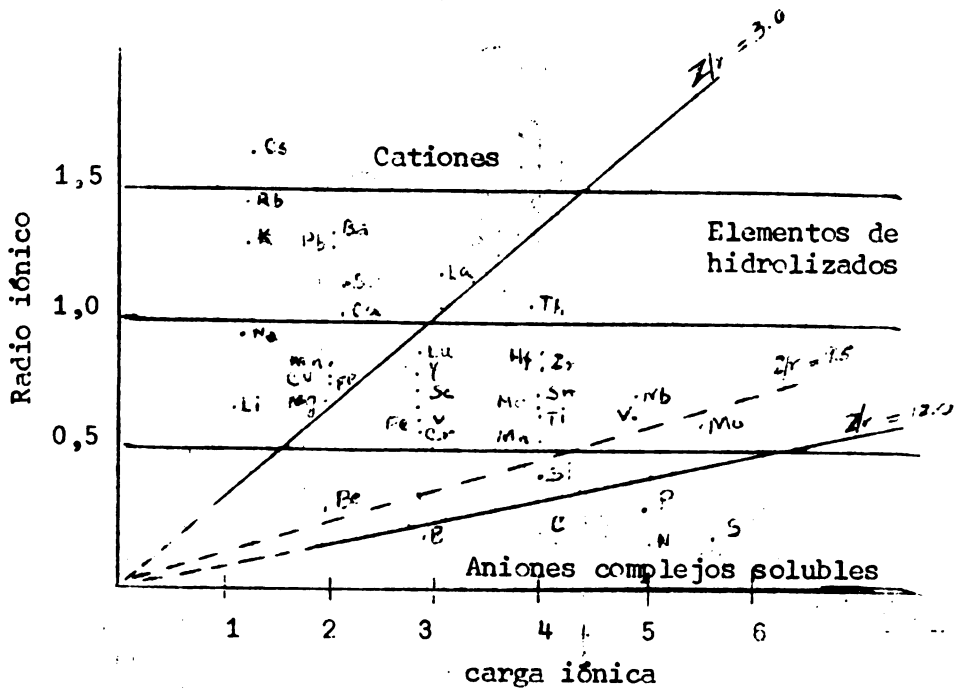


Fig. 147. Agrupación de los elementos según su potencial iónico (Según Gordon & Tracey, 1952).

Tabla 21. Movilidad de los cationes comunes

Incremento en el grado de pérdidas del medio.	1. Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ fácilmente perdidos bajo condiciones de lavaje
	2. K^+ , perdido fácilmente bajo condiciones de lavaje, pero el grado podría retardarse a través de fijación en la estructura de illita.
	3. Fe^{++} -grado de pérdida dependiente del potencial redox y magnitud del lavaje.
	4. Si^{4+} , lentamente perdido bajo condiciones de lavaje
	5. Ti^{4+} - podría mostrar una movilidad limitada si fuese liberado del material parental como $\text{Ti}(\text{HO})_4$; en la forma TiO_2 es inmóvil.
	6. Fe^{3+} -inmóvil bajo condiciones de oxidación
	7. Al^{3+} -inmóvil en el rango de pH 4,5 - 9,5.

1. El comportamiento del Al es independiente de todos los factores y por remoción de los constituyentes móviles del material parental hay tendencia de este ión a formar acumulaciones residuales. Sin embargo, en casos donde el pH cae fuera del rango 4,0 a 9,0 es posible una solución y pérdida de aluminio.
2. Titanio, si se presenta en el material parental óxidos cristalinos, rutilo o anatasa, se comporta de una forma semejante al aluminio, pero si se libera del material parental como $Ti(OH)_4$ por ruptura de silicatos titaníferos como titanoaugita, u óxidos tales como ilmenita o magnetita titanífera podría tener una movilidad limitada si las condiciones ambientales tienen un pH inferior a 5. La deshidroxilación del $Ti(OH)_4$ a uno de los óxidos cristalinos, inmoviliza el titanio.
3. El comportamiento del hierro es complicado por las interrelaciones del pH y Eh. La oxidación estabiliza el hierro en estado férrico insoluble en cuyo caso no tiende a formar silicatos sino que persiste ya sea como óxido o como hidróxido. Reducción, lo lleva a ser potencialmente móvil en forma ferrosa, probablemente como bicarbonato. Sulfuros, pirita y marcasita son productos raros de meteorización.
4. La pérdida o retención de álcalis, magnesio, calcio y hierro ferroso es una función esencial del grado de lavaje, aunque la fijación de K y posiblemente Mg por algunas estructuras de silicatos, podrían retardar la solución de estos constituyentes.
5. Silicio, presente en el material en estado amorfo o liberado de la roca parental desde minerales silícicos, tiene una solubilidad baja pero constante. El cuarzo, por otra parte, tiene una solubilidadde sólo 1/10 de la sílice amorfa y, por esto, es considerablemente más estable. La alúmina en estado amorfo o la gibbsita parece tener marcada afinidad por la sílice y de la reacción entre estos constituyentes se produciría, presumiblemente, la cristalización de la caolinita o haloisita. Debido a esta afinidad, sólo bajo condiciones de intensa meteorización se produciría una desilicatación de los caolines para formar bauxitas.

Factores que influyen la meteorización de los minerales primarios y la formación de minerales de arcilla.

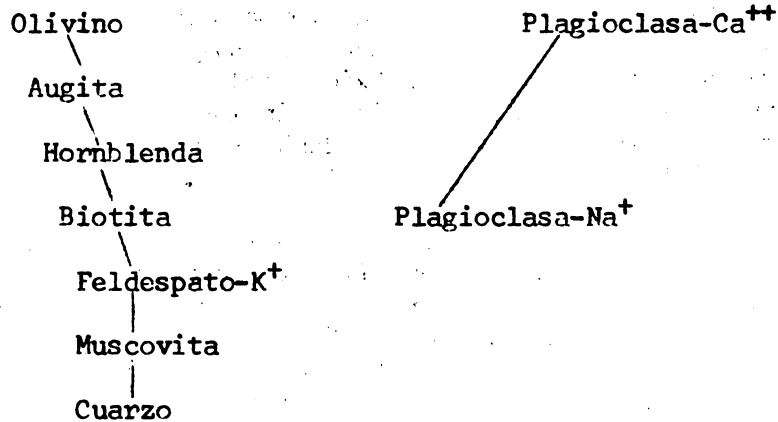
Factores capacidad o intrínsecos

Influencia de la estructura cristalina

Como es bien sabido, los minerales primarios que forman las rocas difieren en su resistencia frente a la meteorización, debido principalmente a su estructura. La influencia de la estructura cristalina se aprécia, por ejemplo, en el hecho que algunos minerales que contienen cationes altamente móviles como constituyentes esenciales, como ser, muscovita, feldespato sódico y potásico, etc., pueden tener gran resistencia a la meteorización química. El orden de estabilidad frente a la meteorización ha sido deducido por evidencias tales como la existencia o frecuencia relativa de los minerales en rocas o sedimentos de edad decreciente (Pettijohn, 1964) o a través de la estabilidad de los minerales en ambientes de meteorización diferentes o en experimentos de meteorización artificial (Correns, 1963).

En general, todos los trabajos han sido encaminados a determinar el rol exacto que juega la estructura cristalina en el proceso de ruptura del silicato y el establecimiento de secuencias de estabilidad para los diversos minerales.

Goldich (1938), sobre la base de estudios muy elaborados de meteorización en granito, diabasa y anfibolita, ha llegado a la conclusión que la secuencia de meteorización de las rocas comunes sigue el orden siguiente:



Este orden coincide con las series de Bowen (1928) de cristalización magnética, basada en el incremento del número de uniones Si-O-So desde cero, en el caso del olivino (nesosilicatos) a 4 en el caso del cuarzo (tectosilicatos).

Keller (1954, 1957) usando valores aproximados de las energías de formación de uniones catión-oxígeno en minerales de silicatos y vidrios a partir de un estado de referencia de iones gaseosos, calculó las energías de unión para los óxidos comunes (Tabla 22). Considerando un número constante de oxígenos en cada estructura (24 oxígenos fue el más apropiado) evaluó las energías de formación para los grupos de silicatos comunes (Tabla 23), en la cual se establece una correlación probable entre la estabilidad frente a la meteorización y las energías de formación de los silicatos. Sin embargo, cuando se toma en cuenta el catión asociado, el orden cambia y la correlación con la secuencia de Goldich se rompe.

En la parte izquierda de la serie de Goldich, la estabilidad se incrementa desde arriba hacia abajo paralelamente al grado de polimerización de los tetraedros: tetraedros independientes (olivino) → cadenas simples (piroxenos) → cadenas dobles (anfíboles) → filosilicatos (biotita) → estructuras tridimensionales (cuarzo, feldespatos). La serie al lado derecho incrementa su estabilidad con la disminución del número de átomos de tetraedros de aluminio. En ambas ramas, el aumento de la estabilidad es paralelo a la disminución de la basicidad de los minerales ya que, efectivamente, la razón bases/tetraedros de sílice decrece de arriba hacia abajo.

Barshad (1955) considera que la estabilidad de los aluminosilicatos está muy relacionada al tamaño del ión que llena los espacios dejados por el apilamiento de oxígenos en la red. 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 reemplazado 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.

($Mg=0,78A$; $Fe^{3+}=0,67A$); como el aluminio sería demasiado pequeño ($0,57A$) y el hierro ferroso demasiado grande ($Fe^{2+}=0,83A$), la presencia de esos cationes hace el octaedro menos estable.

Parfenova & Yarılova (1965) consideran igualmente, que 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. En el esquema de Sobolev (1949) citado por Parfenova & Yarılova, op. cit.) puede verse el grado de estabilidad de algunas estructuras (ver Fig. 149). 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. 149, b, e). Más estables son las estructuras donde los aniones están ligeramente desplazados (Fig. 149, 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. Las Figs. 149 c y d muestran como un catión con radio muy pequeño puede moverse libremente dentro del espacio aniónico. Cuando ese catión se aproxima a los dos aniones inferiores, uno de los aniones superiores tiende a ser repelido, mientras que el otro tenderá a aproximarse al catión (Fig. 149, g). Esto estimula un cambio en el número de coordinación y un reagrupamiento de los iones en la estructura (Fig. 149, h).

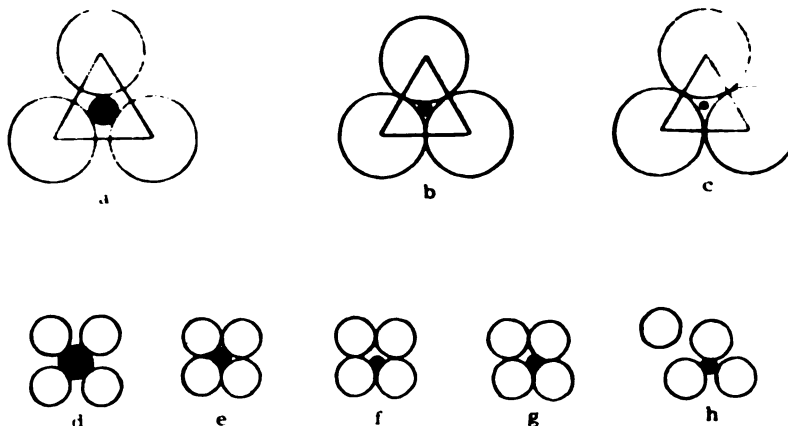


Fig. 148 . Esquema que muestra el grado de estabilidad de algunas estructuras (Según Sobolev, 1949; citado por Parfenova & Yarılova, 1965).

Barshad (op. cit.) ha considerado el efecto de la densidad de empaquetamiento de los átomos de oxígeno alrededor de otros cationes (que no forman parte del tetraedro): mientras más pequeño sea el volumen ocupado por tales átomos de oxígeno, mayor será la estabilidad del mineral.

Tabla 22. Energía molar de formación de los correspondientes óxidos en vidrios, silicatos y minerales. (Según Keller, 1954).

Ión, M	em(Kgcal)
Ca ⁺⁺	839
Mg ⁺⁺	912
Fe ⁺⁺	919
Na ⁺	322
K ⁺	299
H ⁺ (en OH)	515
Ti ⁴⁺	2882
Al ³⁺ (en aluminatos)	1878
Al ³⁺ (en silicatos)	1793
Si ⁴⁺	
en MSiO ₄	3142
en MSi ₂ O ₇	3137
en MSiO ₃	3131
en MSi ₄ O ₁₁	3127
en MSi ₂ O ₅	3123
en MSiO ₂	3110

Tabla 23. Secuencia energética desde los Nesosilicatos a los tectosilicatos (24 oxígenos) (Según Keller, 1954)

Tipo	Factor	Energía de unión ajustada = 240
Nesosilicatos	6.SiO ₄	18,852 kgcal + 12 M ⁺⁺ puentes
Sorosilicatos	24.2.Si ₂ O ₇	21,511 kg cal + 10 M ⁺⁺ puentes
Inosilicatos	8.SiO ₃	25,048 kg cal + 8 M ⁺⁺ puentes
Inosilicatos1	24 4.Si ₄ O ₁₁	27,290 kg cal + 7 M ⁺⁺ puentes
Pilosilicatos	24 2.Si ₂ O ₅	29,981 kg cal + 6 M ⁺⁺ puentes y 4H (comurmente)
Tectosilicatos	12 SiO ₂	37,320 kg cal + no M ⁺⁺ puentes

La disposición octaédrica de los oxígenos deja un espacio que mide 0,55A comparable al radio del átomo de Al. El octaedro tiene entonces, estructura estable. En el octaedro que constituye las redes de mica y minerales de arcilla el espacio que dejan las esferas de oxígeno-hidroxilo es de alrededor de 0,70A. Barshad considera que la estructura de tales octaedros será estable siempre que el espacio sea llenado por un catión que tenga un radio semejante

La microclina y ortoclasa tienen semejante, los mismos enlaces para los tetraedros en una estructura tridimensional y el mismo número de átomos de Al^{IV} . La diferencia estriba sólo en las densidades de empaquetamiento de la red cristalina. En la microclina triclinica, que es la forma más estable, los oxígenos ocupan un volumen menor que en la ortoclasa monoclinica.

Si se compara, por ejemplo, olivino y zircón, la influencia del empaquetamiento se hace más ostensible. La estructura, en ambos minerales, consiste en tetraedros independientes enlazados por cationes (ver Págs.87-89). En el olivino, que es fuertemente inestable, el volumen de la celda unitaria es de 291 \AA^3 mientras que en zircón, muy estable, el volumen es de 231 \AA^3 . En la biotita, que es inestable, el volumen es de 489 \AA^3 y en la muscovita, que es más estable, llega a 459 \AA^3 . Ambos minerales tienen los tetraedros de Si unidos en la misma forma y el mismo número de tetraedros de aluminio. En este último ejemplo, la inestabilidad de la biotita puede ser adscrita parcialmente a la inclusión de hierro bivalente en la red cristalina.

Influencia del material parental

La influencia de la roca parental se ve más claramente en los primeros estados de formación del suelo; a medida que este se desarrolla y la meteorización de los minerales se intensifica, otros factores se hacen más importantes. Estudios en suelos derivados de rocas ácidas-granito - y rocas básicas-basalto- bajo condiciones climáticas similares, han demostrado que la formación de caolinita y haloisita es característica de los primeros mientras que montmorillonita es típica de la última.

Algunos ejemplos ilustrativos pueden verse, por ejemplo, en estudios hechos por Hosking (1957) en suelos de granito y basalto de Australia. En los suelos de granito, sometidos a diversos climas (podzol, gris podsólico, suelos amarillos y rojos) los principales minerales de arcilla eran caolinita y haloisita. Sobre basalto, la naturaleza de los minerales secundarios era dependiente de las condiciones de humedad. Con exceso de humedad, buen drenaje y ausencia de estación seca se forman minerales kandíticos; con humedad moderada y con una estación seca en la cual prácticamente no hay lavaje, se forman minerales esmectíticos.

Mitchell (1955) investigó la formación de arcillas a partir de rocas cristalinas en Escocia. Confirmó que los suelos sobre granito mostraban predominancia de illita y caolinita, mientras que aquellos derivados de basalto contenían montmorillonita con mezclas de vermiculita, e illita. Sobre andesita, las arcillas contenían illita, pero también se presentaba caolinita, montmorillonita y vermiculita.

En suelos de cenizas volcánicas básicas, bajo condiciones de humedad y buen drenaje, se forma esencialmente alofán o alofán-imogolita y óxidos asociados, gibbsita, óxidos amorfos de hierro, etc. En condiciones de drenaje impedido o ambientes semi-áridos se forma montmorillonita (Besoain, 1969a).

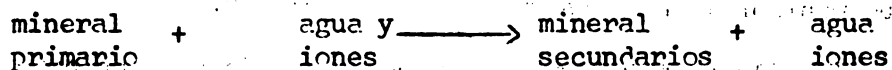
Ber Shah (1955) ha hecho algunas determinaciones acerca de la influencia de la roca parental respecto a la cantidad de arcilla formada. En su opinión, aparte de la naturaleza de la roca (ígnea, metamórfica, sedimentaria), son importantes las propiedades siguientes: (1) composición mineralógica, (2) estructura y tamaño de los minerales, (3) composición química, (4) porosidad, densidad y cohesión, (5) estructura. Las investigaciones de este autor en suelos derivados de rocas básicas, intermediarias y ácidas en África

del Sur revisten interés. La formación de arcilla es más intensa en rocas básicas (basalto) y menos intensa en rocas ácidas (granito); es más activa en materiales parentales más finos que en los más gruesos. La formación de arcilla era estimulada si el contenido de bases en la roca parental era elevado.

Jackson y colaboradores (1948), Jackson & Sherman (1953), Jackson, 1964, (1968) han propuesto una secuencia de meteorización de los minerales del tamaño de arcilla (< 2 μ) en los suelos, como puede verse en la Tabla 24. Jackson considera que la presencia de ciertos minerales pueden ser usados como indicadores de la intensidad de la meteorización a que ha sido sometido un suelo determinado y de ahí que el concepto es esencialmente el de una facie mineral. Se han determinado los estados de meteorización y el orden de aumento de la resistencia. La secuencia se inicia con yeso y concluye con anatasa, siendo 13 el número de grupos.

Esta Tabla es útil ya que con ella puede calcularse a "grosso modo" el índice de meteorización, que indica el estado de meteorización de un suelo o sedimento dado. No es indicativa, sin embargo, en señalar como los minerales secundarios se relacionan a los minerales primarios de los cuales derivan.

Esta secuencia o los índices de meteorización expresan el desarrollo sistemático de la ecuación fundamental de la meteorización química:



El concepto central del índice de meteorización establece que en una columna de lixiviación tal como es el perfil del suelo sometida a lavaje, con buena oxidación, los minerales tienen una susceptibilidad diferencial a la descomposición, transformación y desaparición. La operación del proceso se efectúa como una función de la superficie específica del mineral o tamaño de partícula. Como en toda ecuación general, sean estas reacciones geoquímicas o de meteorización química, son reversibles.

Fieldes & Swindale sugirieron algunas modificaciones a la secuencia de meteorización de Jackson y sus conclusiones están condensadas en un cuadro en el cual se pueden seguir las trayectorias de meteorización a partir del material parental, (ver Fig. 148) siguiendo hasta la formación de minerales a arcilla.

Besoain (1969a) ha condensado en un esquema diversas teorías sobre la meteorización de los minerales volcánicos exponiéndolas como una función del tiempo en forma de cronosecuencia. Este cuadro se verá con todo detalle en el capítulo de génesis de minerales secundarios en suelos de cenizas volcánicas.

Indice de teorización y símbolo	Minerales del tamaño de arcilla	Ejemplo de ocurrencia de suelos	En depósitos sedimentarios
1 Gyp	Yeso (también halita, sulfato-Na, etc.)	Aridisoles	Pantanos salinos drenados
2 Clt	Calcita (también dolomita, aragonita, apatita)	Horizontes CCa	Calizas
3 Horn	Hornblenda (también olivino, piroxenos, por ejemplo diópsido, 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, vidio volcánico, etc.)	De depósitos periglaciales	Basalto lixiviado
6 Qtz	Cuarzo (también crostobalita, tridimita, etc.)	De till y loess	Sedimentos pelágicos
7 Mi-d	Micas diocta 1M _d , (también muscovita y zonas de 10A de sericitas, etc.)	De till y loess derivados de esquistos micáceos	Sedimentos arcillosos profundamente enterrados
8 Verm	Vermiculita (también zonas de 14A colapsables interestratificadas)	Meteorizado de esquisto o granito	Granito meteorizado lixiviado
9 Al-Chl	Clorita pedogénica idocta (incluyendo zonas interestratificadas 2:2)	Comunmente pedogénica en silicatos de capas expansibles	Comunmente asociada con montmorillonita
10 Allo	Alofán (sesquioxico, halloisítico, etc.)	Andosoles, Ultisoles	Ceniza alofanizada
11 Kaol	Caolinita (también haloisita, etc.)	Ultisoles	Depósito de arcillas blancas
12 Hem	Hematita (también goethita, limonita, lepidocrocita, magnetita, etc.)	Oxisoles	Mineral de hierro
13 Gib	Gibbsita (también boehmita, etc.)	Oxisoles	Bauxita
14 Ana	Anatasa (también rutilo, ilmenita, leucoxeno, coridón, etc.)	Oxisoles	Mineral de titanio

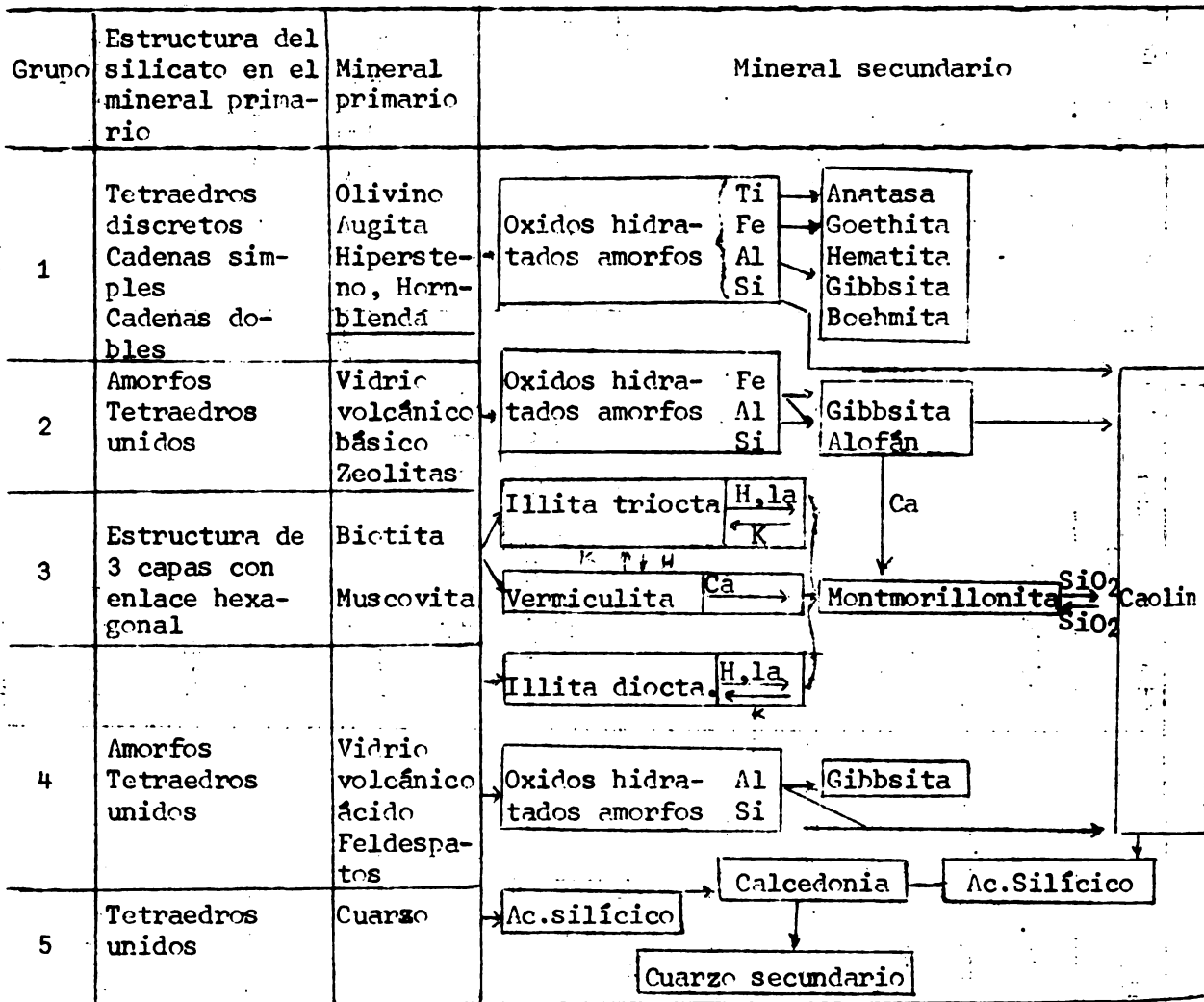


Fig. 149. Meteorización de las rocas primarias en la formación de minerales (Según Fieldes, M. & Swindale, L. D. (1954).

Efecto de otras propiedades sobre la estabilidad de los minerales

Tamaño del grano. A medida que el tamaño de los cristales disminuye por meteorización, hay un incremento de la superficie específica y una intensificación de la alteración. Por eso, sólo los minerales muy estables persisten en las fracciones más finas.

Forma de los granos. La estabilidad de los minerales también varía con la forma. Por ejemplo, granos prismáticos de los feldespatos son más resistentes que los tubulares. Los granos aciculares en la hornblenda son menos estables aún.

Clivaje. Los minerales con buen clivaje se astillan más fácilmente que aquellos con clivaje pobre. Los primeros están más propensos a la meteorización química.

Inclusiones. La cantidad y carácter de las inclusiones influencia considerablemente la estabilidad de los minerales y los minerales con inclusiones son menos estables que aquellos libres de impurezas. Por ejemplo, Steinert (1954) cita el caso de unas capas profundas, poco meteorizadas en un pozo de pruebas. Los granos de granate contienen una serie de inclusiones que no se observan en los granos de la zona argilizada de las capas superficiales; los granos con inclusiones han sido enteramente destruidos debido a su menor estabilidad.

Factores intensidad o extrínsecos =====

Factores ambientales

El clima es el más importante factor en la meteorización química y se manifiesta a través de sus dos componentes más importantes: lluvia y temperatura. La lluvia determina la disponibilidad de humedad necesaria para las reacciones químicas y es el vehículo mediante el cual se eliminan los constituyentes solubles de los minerales. La temperatura influencia el grado o velocidad de estas reacciones a través del principio de Van't Hoff.

Cuando se comparan zona extremas, por ejemplo, desérticas y tropicales, se manifiesta más claramente la influencia del clima. En las zonas áridas, la evaporación excede a la lluvia. El agua podría penetrar entre las rocas pero regresa posteriormente a la superficie y se pierde finalmente por evaporación. Resulta entonces que los constituyentes solubles de las rocas no se pierden o transportan y las reacciones son extremadamente lentas. Los restos vegetales se oxidan rápidamente en la atmósfera. Consecuentemente, estas áreas se caracterizan por abundancia de minerales parentales con zonas no alteradas, presencia de sales (yeso, carbonatos), pH alcalinos (7,5-9,5) y pobreza de materia orgánica. Las condiciones oxidantes mantiene el hierro en estado férrico, lo cual es causa del color rojo y amarillento de las superficie de las rocas o suelos (= Aridisoles). Los productos secundarios son generalmente montmorillonita, illita, clorita o, más probablemente, interestratificados de estos minerales. Una composición mineralógica similar se ha determinado en Aridisoles de la provincia de Antofagasta, Chile. Caolinita no se encuentra normalmente en estos suelos y, si existe, no se descompone. En los desiertos fríos hay retardo en la oxidación y aldo de materia orgánica puede acumularse; los materiales parentales se descomponen parcialmente y los productos secundarios tienen coloraciones más grises.

Contrariamente, en las zonas húmedas las rocas están generalmente bien lavadas por movimientos descendentes y continuos de las aguas de percolación y los productos solubles, que se producen en la periferia de los minerales, son transportados a la zona freática y perdidos finalmente por drenaje sub-superficial. Como el nivel del agua freática se encuentra a poca profundidad, gran parte de la zona alterada podría permanecer saturada, y consecuentemente, en estado reducido. Abundante vegetación asociada podría producir una fuerte acumulación de materia orgánica sobre la napa estimulando la pérdida de bases y bajos pH (3,5-5,5). En estas condiciones, la meteorización química actúa rápidamente por pérdida de constituyentes solubles y el residuo se enriquece en minerales ricos en alúmina (caolinita, haloisita, gibbsita, boehmita) y titanio (anatasa y rutilo). Si el grado de destrucción de la materia orgánica es adecuado, óxidos férricos (hematita y goethita) podrían ser los constituyentes dominantes.

La Fig. 150 ilustra el efecto de la intensidad de la meteorización y la naturaleza de sus productos en relación al clima. Este diagrama, elaborado por Strakhov (1967) corresponde a una serie de ambientes de meteorización en áreas no tectónicas, siguiendo un tránsito norte a sur desde la tundra, en el ártico, a las florestas y savannas de los trópicos. Este diagrama ilustra también otro aspecto importante referente al cambio de las condiciones de meteorización con la profundidad del perfil. En las regiones de floresta tropical, las capas superficiales, fuertemente lavadas, constituyen un residuo de óxido férrico y alúmina (laterita y bauxita), pero a medida que disminuye el lavaje en profundidad, se dispone de suficiente sílice para que se combine con la alúmina y formen caolinita. A mayor profundidad aún, potasa (K_2O) y, probablemente, magnesia (MgO) y óxido ferroso se mantienen en estructuras de illita y montmorillonita. En la opinión de Strakhov, no es uno sino son varios los ambientes de meteorización que existen sobrepuestos uno con otros y los productos residuales de cada ambiente constituyen el material parental para los medios de meteorización sucesivos. La meteorización de un perfil dado sería, entonces la ingeneral de numerosos "micro" ambientes diferentes en su dinámica y composición parental "sensu stricto".

La temperatura juega, en verdad, un rol doble ya que por una parte acelera y por la otra frena la meteorización química. Como se sabe, al incremento de temperatura estimula una meteorización rápida por la aceleración de las

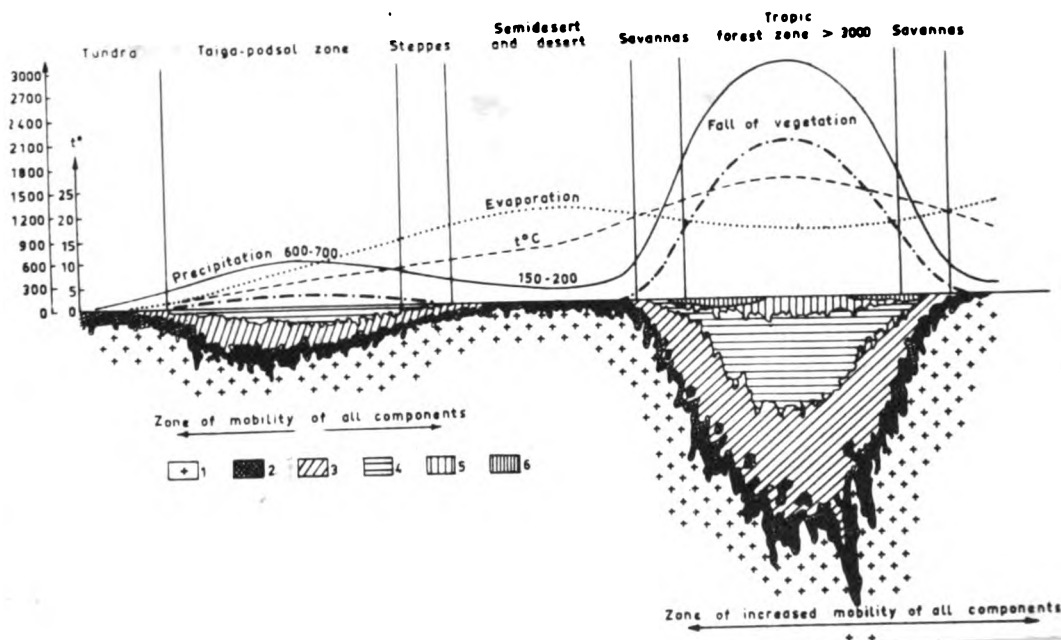


Fig. 150. Esquema de formación de la cubierta de meteorización en zonas tectónicamente inactivas (1) Roca fresca; (2) zona de eluvium de grava, químicamente poco alterado; (3) zona de mica hidratada, montmorillonita, baidellita; (4) zona de caolinita; (5) zona ocre, de Al_2O_3 ; (6) costra $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. (Según Strakhov, 1967, en Principles of Lithogenesis, Vol. I. Oliver & Boyd, London).

reacciones químicas. En la Fig. 151 se ve este efecto comparando el contenido de arcilla de suelos derivados de rocas ígneas básicas (principalmente diorita y gabro) con la temperatura media anual, en un tránsito norte-sur, de New York a Georgia, USA. La precipitación variaba entre 1000-1250mm anuales. El incremento de arcilla está acompañado por un cambio en la composición química del suelo, ya que la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor que 2,0 en el norte, e inferior a 2,0 en el sur. Por otra parte, el incremento de temperatura determina una mayor evaporación, siendo esta una condición que tiende a retardar la meteorización química por reducción de la cantidad de agua que percola a través de la zona de meteorización.

La topografía o relieve influencia la formación de arcilla por factores tales como drenaje y transporte por solución de los elementos disueltos. Barshad (op.cit.) considera que la formación de arcilla es cualitativamente destacada en suelos húmedos, mal drenados. Típicos minerales de zonas mal drenadas, con un medio predominantemente alcalino son montmorillonitas e illitas. Una asociación de esta naturaleza la hemos determinado, por ejemplo, en el sector de Batuco, cerca de Santiago (Chile), que es una zona con grandes problemas de drenaje y alcalinidad (pH alrededor de 8,0 o más) (Besoain, 1970 no publicado). Si el drenaje es bueno, bajo un régimen de humedad, se forman especialmente kanditas.

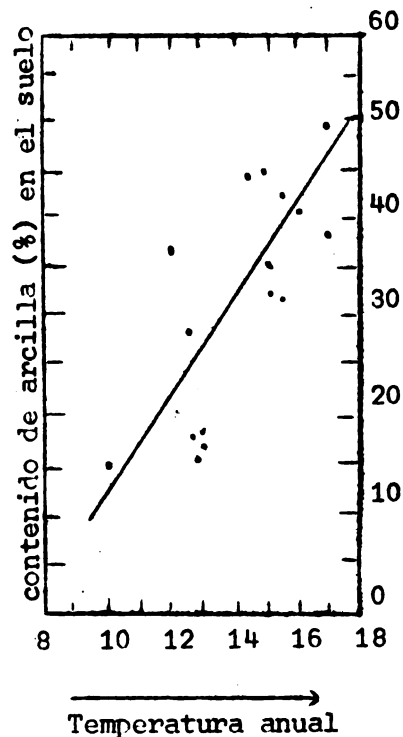


Fig. 151. Contenido de arcilla en suelos derivados de rocas básicas en relación a la temperatura media anual (Según H. Jenny en Factors of Soil Formation, 1941)

Ejemplos de variación tipológica y mineralógica de los suelos con los cambios hipsométricos, son bastante conocidas. Kubierna (1956) ha hecho varios estudios en Tenerife, en el pico de Santa Isabel, etc. en los cuales se observa como cambian los suelos a medida que las condiciones ambientales varían. Se trataría de una verdadera "zonalidad vertical" que homologa, a micro escala, la "zonalidad horizontal" de los edafólogos rusos. Klinge (1960, a; 1960, b) ha efectuado una serie de interesantes estudios en suelos de Salvador en este sentido. Un ejemplo más claro es el dado por Dudal & Soepraptohardjo (1960) en suelos derivados de cenizas volcánicas de Indonesia. Al nivel del mar, existen sólo suelos rojos latosólicos, con arcillas caoliníticas; en la cima de las montañas, con fuerte descenso de la temperatura y aumento de la precipitación, se desarrollan típicos andosoles. Como una función de los cambios climáticos se presentan una serie de intermediarios. La secuencia mineralógica de arcillas es, en función de la altura, v.gr. del clima: caolinita → haloisita → alofán.

La topografía influye también la eficiencia de la lluvia. En paisajes abruptos fuertemente inclinados, el agua se pierde por drenaje superficial y penetra poco en la roca parental. En estos sitios, la erosión por agua, viento y deslizamientos es particularmente activa. En cualquier caso, la erosión mecánica de las rocas se produce con mayor intensidad que la erosión química y los productos secundarios se acumulan muy superficialmente.

El tiempo, como factor de formación, no puede ser considerado aisladamente ya que, necesariamente, actúa a través de otros factores, particularmente el clima. De ahí entonces, que prefiere muchas veces el uso del concepto "duración de la meteorización o intensidad" del proceso en lugar del tiempo como factor aislado. Una evaluación de la acción del tiempo, "sensu stricto", debiera ser hecha en base a la constancia de los otros factores formadores, y esto es imposible. Existen algunas informaciones referentes al tiempo, aunque muy limitadas. Gorbunov & Sung-Ta-Cheng (1960), por ejemplo, estudiaron suelos provenientes de una lava volcánica de 300 y 1000 años respectivamente y otro que se había originado con anterioridad a esas erupciones. En el primer estado de formación de suelo en la lava de 300 años, se habían formado principalmente micas hidratadas y, en menor cantidad, minerales esmectíticos, sesquióxidos y coloides hidratados amorfos. En el suelo sobre la lava de 1000 años la cantidad de minerales esmectíticos disminuía, pero se había formado caolinita. Los mismos minerales se encuentran en los suelos más antiguos.

Algunas investigaciones llevadas a cabo en Chile (Besoain, 1962, 1965, 1969a) en suelos de cenizas volcánicas, han demostrado que, en cenizas andesítico-basálticas, se desarrolla una secuencia de meteorización en el tiempo que incluye: vidrio volcánico → alofán (imogolita) → haloisita. El alofán persiste en las condiciones ambientales del centro-sur de Chile hasta períodos máximos de 18.000 años, para transformarse posteriormente en metahaloisita/haloisita. La persistencia mínima del alofán podría ser alrededor de 5 a 8000 años. Methaloisita se ha encontrado en Alfisoles (Roodustalfts(?) = Suelos Rojos arcillosos), de edad probable Holstein (Yarmouth= 250.000 años). No se ha determinado la existencia de caolinita pero se supone que debe ser el término teórico siguiente más probable. La haloisita en esos suelos se ha formado soportando la influencia de un interglacial más cálido, probablemente sub-tropical. Recientemente, en un estudio sobre la mineralogía y génesis de suelos de la Isla de Pascua (Besoain, León & Wright, 1970, no publicada), bajo régimen tropical, y provenientes de materiales parentales de edad (determinada por métodos radioactivos) aproximada de 270.000 años, se ha encontrado caolinita asociada a haloisita. Esto indica que, materiales parentales comparables, sometidos a condiciones de meteorización más intensa, tienden a formar caolinita, que es el término más estable en la serie kandítica.

Comparando la cantidad de arcilla formada en suelos de diferentes edades, Barshad (op. cit.) ha obtenido valores que indican que la formación del coloide es extremadamente lenta, entre 1 a 2 mg de arcilla por cada 100g de material parental, por cada año. Pero esto, naturalmente, es muy variable según los diversos factores genéticos que estén implicados.

Meteorización de los diversos grupos de silicatos

Antes de considerar las reacciones de meteorización, es interesante definir algunos conceptos de procesos que ocurren en las neoformaciones pedológicas.

Al respecto, Pedro y colaboradores (1969), estudiando el proceso de evolución mineralógica en la secuencia de los feldespatos, han definido precisamente estos conceptos y es útil referirse a ellos en estos apuntes.

Pedro considera que bajo las condiciones que prevalecen en la superficie terrestre el agua, más o menos unida al CO_2 , es el principal factor de meteorización. En las estructuras condensadas de los aluminosilicatos se produce una despolimerización, con liberación de constituyentes al medio en forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$, monómeros ácidos y bases. Estas últimas pueden estar más o menos disociadas de acuerdo a la naturaleza del catión. Los elementos de compensación, por ejemplo, K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ... se encuentran como iones mientras que el aluminio se encuentra en forma insoluble, como $\text{Al}(\text{OH})_3$, con la posibilidad de desarrollar el crecimiento de capas de gibbsita.

Dinamicamente hablando, el SiO_2 y los cationes alcalinos que son solubilizados pueden ser eliminados del medio, mientras que el aluminio permanece "in situ". Este proceso se llama "soluviación".

La naturaleza de las filitas de neo-formación dependen del grado de eliminación de la sílice, que forma las capas tetraédricas, y de los cationes como Na, K, Ca... que llenan los espacios dentro de las capas. Respecto a las mismas capas de gibbsita en el curso de su desarrollo se podría concebir la formación de tres clases de minerales de acuerdo al grado de lavaje:

- Si el lavaje es débil, la desilicatación permanece limitada; así, cantidades de SiO_2 que permanecen en el horizonte luvial es suficientemente alta para determinar la neogénesis de filitas con 2 capas tetraédricas (2/1) y en tal caso parte de los cationes alcalinos son retenidos entre las capas. Este proceso se llama bisialitización con formación de esmectitas (montmorillonita, baidellita....)
- Finalmente, si el lavaje es muy intenso, hay una desilicatación completa de manera que las capas octaédricas permanecen libres e independientes (Gibbsita). Este proceso se llama alitización.

En resumen, desde el punto de vista del mecanismo geoquímico, la neoformación pedológica depende esencialmente de la velocidad de eliminación de la sílice frente a la de los cationes Na, K, Ca. Es esta la razón por la cual es valioso el uso de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$.

Podrían haber otras condiciones en la superficie de la tierra, particularmente aquellas que caracterizan las áreas frías con vegetación acidificante (coníferas, ericáceas), en las cuales la alteración se produce bajo la acción de aguas que llevan ácidos orgánicos y que son más o menos quelantes. El mecanismo se hace entonces diferente ya que la degradación no libera los cationes de los constituyentes primarios como bases sino como sales o complejos solubles. Se verifica como si fuese una "acidocomplexolisis" la cual determina una eliminación preferencial del Al^{3+} , elementos alcalino-térreos y alcalinos respecto a la sílice: este proceso se llama "queluviación".

Bajo esas condiciones, el horizonte eluvial se hace paulatinamente más pobre en Al_2O_3 y al final de la evolución, está constituido por un residuo de sílice pura (podzolización).

Estos procesos pueden verse en la Tabla 25 con referencia a las condiciones climáticas que controlan o han controlado a escala terrestre estos diferentes tipos de evolución.

Tabla 25. Caracterización mineralógica y geoquímica de los principales tipos de descomposición implicados en la secuencia de feldspatos. (Según C. Pedro, M. Jamagne & C. J. Begon, 1969).

Mecanismo de meteorización		Hidrólisis (soluviación)			Acidocomplexolisis (cheluviación)
Caracterización geoquímica de la evolución	Naturaleza del proceso principal	Desilicatación			Remoción de Al
	Intensidad	Intensivo	moderado	débil	intensivo
		SiO ₂ > Bases	SiO ₂ < Bases	SiO ₂ << Bases	Al ₂ O ₃ > SiO ₂
Caracterización mineralógica de la meteorización de horizontes		Hidróxido Al	Filitas 1/1	Filitas 2/1	-
		Gibbsita	Caolinita	Esmeclita	Silice
		Alitización (laterización)	Monosialitización (Caolinitización)	Biasialitización	Podzolización
			Sialitización		
Distribución geográfica		Zona tropical húmeda	Zona temperada y semiarida	Zona boreal fría o zona temperada húmeda (clima oceánico)	
			Depresiones (vertisoles)		

Meteorización química de rocas y minerales

Olivino. En la página 88 de estos apuntes se indicaron algunas características del olivino frente a la meteorización. Como la estructura consiste en tetraedros independientes, enlazados con cationes como Fe²⁺, Ca²⁺ y sobre todo magnesio, la liberación de estos cationes por meteorización determina el colapso de la estructura. En los otros silicatos es esencialmente el ión oxígeno quien sirve de puente, y este enlace es mucho más firme.

Las experiencias de Correns (op. cit.) han demostrado que, sin duda, el olivino es el más susceptible de los silicatos a la meteorización y se disuelve en forma iónica.

De Vore (op. cit.) considera que reacciones de cambio de cationes y aniones son responsables de la desarticulación estructural del olivino, esto es, reemplazamientos de Mg²⁺, Ca²⁺....H⁺.

Las transformaciones del olivino en minerales filíticos son bastante difíciles de interpretar. La serpentización ocurre generalmente bajo condiciones hidrotermales. Se conoce también la transformación del olivino en antigorita. Este mineral tiene una estructura semejante a la clorita, con hojas unitarias enlazadas por fuerzas de Van der Waal's. La reacción sería:

1. Una reacción de cambio en los cationes que compensan la carga de la red y los cationes de la solución, incluyendo el ión H^+ . En las superficies accesibles, el agua determina hidrólisis, mediante la cual se toman iones H^+ o H_2O mientras que el potasio y los otros cationes pasan a la solución como hidróxidos y bicarbonatos. También se liberan aniones silicato o aluminosilicatos.
2. Reacciones que liberan cationes metálicos desde capas octaédricas, principalmente Al, Mg y Fe. Es una reacción fuertemente dependiente del pH, particularmente para el ión Mg. Aluminio en solución podría provenir también desde capas octaédricas. La liberación de cationes octaédricos es fuertemente selectiva pero el ión Mg es más fácilmente solubilizado que el Fe o Al.
3. Todas las micas estudiadas dan cantidades detectables de sílice en solución para todos los valores de pH, pero la cantidad aumenta considerablemente entre pH 3 y 5.

Un tratamiento con soluciones ácidas o alcalinas diluidas libera algo de potasio, siendo mayor la solubilidad de las micas trioctaédricas que las dioctaédricas típicas.

La caolinita, es el mineral de arcilla más resistente, tanto en soluciones ácidas como alcalinas. La haloisita es considerablemente más susceptible especialmente en soluciones ácidas. Como lo indica Marshall (1964), en tales minerales no existe una verdadera solubilidad en agua sino que, pequeños fragmentos (monómeros) que se desprenden de los bordes y pasan a la solución.

La montmorillonita, según el concepto de Marshall (ibid), puede pasar a solución por dos caminos sin que ninguno sea solución en el sentido físico-químico real. Uno de ellos representa una hidrólisis de Donnan o algo semejante, por la cual un catión móvil de la superficie o posiciones accesibles del interior se cambia por un ión H del agua. La red permanece intacta. El segundo representa el paso a solución de material de la red. Semeja más una peptización que una solución ordinaria, ya que se liberan fragmentos de composición variable según los reactivos usados y la profundidad del ataque alcanzado. En la montmorillonita, cuando hay exceso de hidrógeno, el ión actúa primero por reemplazamiento catiónico y entonces por ataque sobre la parte más básica de la estructura, en la capa octaédrica.

Se ha demostrado que la cantidad de sílice en solución se incrementa con la acidez. Lo mismo sucede en el lado alcalino. Considerando sólo la sílice hay un marcado mínimo de solubilidad alrededor de la neutralidad. Lo mismo parece suceder en el caso del Fe y Al.

Sepiolita-attapulgita

La sepiolita se descompone por acción de los ácidos para dar gel o sol de sílice de acuerdo a la concentración y temperatura del ácido usado (Marshall 1964). La attapulgita es más resistente, pero por tratamiento energético también se descompone.

La solubilidad de la attapulgita en sol. de Na_2CO_3 estudiada por Nutting (1943) encontró que, bajo condiciones comparables, se disolvía menos sílice que en la montmorillonita.

Pedro y colaboradores (1969) han caracterizado desde un punto de vista mineralógico y geoquímico los principales tipos de meteorización que experimentan los filosilicatos. La Tabla 26, elaborada por estos autores, expresa claramente estas relaciones.

Tabla 26. Caracterización mineralógica y geoquímica de los principales tipos de meteorización en filitas micáceas. (Según Pedro, Jamagne & Begon, 1969).

Mecanismo de Alteración		Hidrólisis		Acidólisis		
		Inmovilización del Al		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 del Al	
Tipo de transformación		Dislocación de capas	Hidratación de las entrecapas y expansión	Hidroaluminación de entrecapas	Solubilización de las capas	
Caracterización mineralógica de los horizontes de meteorización	Disolución de residuo	-	-	-	Silice	
	Neoformación mineral	Caolinita Gibbsita	-	-	-	
	Transformaciones de minerales	-	Especies interestratificadas. Montmorill/ clorita	Intergrados Al. Cloritas secundaria	-	
Procesos de meteorización		Caolinización, Laterización	Vermiculitización	Cloritización (Caolinización)	Podzolización	
Distribución geográfica		Zona tropical húmeda	Zona temperada y semiárida	Zona temperada fría	Raro (bogs y turbas)	

Tectosilicatos

Cuarzo y sus modificaciones polimórficas. Como se vio en los capítulos precedentes (páginas 106-113) el cuarzo tiene una estructura considerablemente más compacta que la tridimita y cristobalita. En el cuarzo, los tetraedros de sílice están distribuidos en forma de espiral cuyo sentido de giro, a derecha o izquierda, produce los dos tipos enantiomorfos α y β respectivamente (ver Figs. 68, 69). En la cristobalita, la unidad básica es una hoja de Si_2O_3 que se une a hojas similares mediante enlaces de oxígeno (ver Figs. 7 y 72). La cristobalita no es estable a bajas temperaturas. En cenizas volcánicas y bentonitas persiste en forma metaestable.

Contrariamente a lo que puede creerse, considerando la estructura del cuarzo como una estructura simple, la meteorización de este mineral y otras especies silíceas es extremadamente complicada. Cualquiera de estos minerales finamente molidos en presencia de agua deja pasar pequeñas cantidades de sílice en solución. Es difícil de aceptar, sin embargo, que de una estructura tridimensional pueda obtenerse una simple solución verdadera. Más bien, como lo admite Marshall (op. cit.) son pequeños fragmentos de tamaño variable que se liberan de la red por ruptura física o desarticulación química en forma de monómeros de $\text{Si}(\text{OH})_4$. Mientras más finamente dividida e irregular sea la estructura del material originario, mayor será la cantidad que pasará a la solución. En el gel de sílice hidratado el proceso correspondería a una peptización. Gel de sílice y sílice amorfa anhídrica tienen una solubilidad en agua a 25°C alrededor de 0,01 a 0,02%. Cuarzo cristalino da valores mucho más bajos.

La solubilidad de cualquier forma de sílice en agua es función tanto del pH como de los factores mencionados anteriormente.

Revisando los factores que afectan la solubilidad de la sílice, Iller (1955) ha confirmado la existencia de formas monómeras de ácido-ortosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$ en solución. En estos experimentos, la solubilidad de la sílice sufría un fuerte incremento a medida que el pH se hacía más alcalino. En general, el grado de polimerización de la sílice soluble se incrementa rápidamente en el rango de pH 3,0 - 10,0.

La solubilidad del cuarzo cristalino es mucho más baja que la de la sílice amorfa. Iller ha determinado, en cristales grandes, valores de 0,00006% en agua a 25-30°C.

La recristalización de la sílice en presencia de agua depende primeramente si el mineral que pasa a solución tiene partículas de tamaño relativamente pequeño, aptos para ser reorganizados y orientados posteriormente por polimerización en una matriz de cuarzo. Hay evidencias que indican que este proceso se desarrolla muy lentamente a la temperatura atmosférica. Las condiciones alcalinas estimulan la recristalización ya que se incrementa la proporción de fragmentos pequeños; igualmente, la elevación de temperatura, al aumentar la cantidad total del material en solución, favorece la orientación.

En climas tropicales, el ataque del cuarzo está regido, más que por el factor "límite de solubilidad", por el factor "velocidad de reacción".

La fracción < 2 μ de andosoles chilenos - y de otros lugares - es particularmente abundante en α -cristobalita. Esta especie ha sido determinada en algunos andosoles relativamente antiguos, de edad fines de Würm/post-Würm, y su persistencia en tamaños de la arcilla, bajo condiciones de meteorización húmeda, indican que, contrariamente a la opinión general, la cristobalita podría ser más resistente y exceder el índice de meteorización 6 asignado en la escala de Jackson y colaboradores (op.cit.).

Feldespatos. Reacciones de meteorización

La predominancia de los feldespatos entre los minerales de la litósfera hace que su desaparición por meteorización sea cuantitativamente la más importante reacción química desde la solidificación de la corteza terrestre, desde el momento en que cayó la primera gota de lluvia. Estrictamente, la cinética y energética de estas reacciones son poco conocidas.

En este sentido, un aspecto importante de la investigación lunar, es el análisis de los silicatos de la regolita superficial ya que, comparada con la tierra y suponiendo un origen semejante, la luna se encuentra pedocosmoquímicamente, en el estado inicial, en el estado de meteorización cero. Este es el estado que también se debió encontrar la tierra en el momento de la solidificación del magma primitivo.

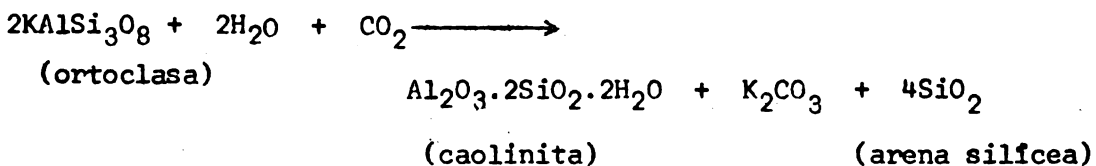
Recordemos que los feldespatos son tectosilicatos tridimensionales consistentes en una cadena doble en zig-zag de tetraedros de sílice y alúmina en coordinación tetraédrica, paralelas al eje b y unidas a intervalos regulares. Los espacios intermediarios están ocupados por cationes alcalinos o alcalino-térreos (ver Figs. 73, 74 en páginas 110-113).

Los feldespatos, desde un punto de vista de los ciclos de meteorización geológica, tienen una persistencia efímera, pero bajo una consideración pedo-geoquímica tienen un rango de estabilidad variable. La plagioclasa cálcica anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, es extremadamente inestable. Shuylenborgh (1957) indica que se meteoriza rápidamente las cenizas volcánicas y Tobas de Indonesia, luego de lluvias fuertes. Bajo condiciones de meteorización tropical desaparece en alrededor de 200 años. En el otro extremo, en la serie de las plagioclasas, la albita, NaSi_3O_8 , es considerablemente estable. Para las otras plagioclasas el cuadro es menos simple ya que depende de la proporción de sus componentes y sus índices de meteorización particulares.

Excelentes trabajos sobre la meteorización de los feldespatos han sido llevados a cabo por Correns (ver, por ejemplo, *Einführung in die Mineralogie*, 1968, Springer Verlag, Berlin) y, Tamm (1930, 1934), De Vore (1969), etc.

Yaalon (1959) publicó un interesante estudio sobre las reacciones de meteorización y, aunque el autor hacía hincapié en que se trataba de las reacciones químicas referidas a los feldespatos, en verdad son aplicables a cualquier sistema en meteorización. Resumiremos algunas de estas interesantes ideas.

Generalmente se representa la meteorización del feldespato por la ecuación:



Se considera que, en general, la arcilla sería el residuo que persiste después de la eliminación de bases y algo de sílice del feldespato y que para organizar el mineral secundario no se requiere una redistribución profunda de la estructura remanente del feldespato. Se ha dicho, algunas veces, que la sílice liberada por meteorización pasa a formar arena en la fracción gruesa del suelo.

Yaalon considera que una reacción planteada en esa forma está equivocada o se trata de una mala interpretación de hechos verdaderos. El proceso de meteorización es demasiado complejo para ser representado por una ecuación simple. Iones H^+ y no CO_2 son los principales agentes de meteorización y ni K_2CO_3 ni arena son productos de meteorización del mineral.

Caolinita y otros filosilicatos tienen el aluminio esencialmente en estados de coordinación 6 y es poco probable en términos estructurales, que hay un cambio en los estados de coordinación del aluminio de 4 a 6 mediante una simple redistribución en la red cristalina. Para que esto ocurra, el aluminio debe ser liberado de la estructura para lo cual se deben romper todas o casi todas las uniones o enlaces. En coordinación 6, la distancia de la unión Al-O se incrementa en un 10%, siendo este un cambio cristalográfico característico determinado por la meteorización.

Yaalon interpreta la meteorización química como una típica reacción de estado sólido siendo la primera reacción una hidratación de la superficie del sólido. Tal reacción se facilita por la existencia de uniones fracturadas, no saturadas, en la superficie del feldespato. La descomposición en sí misma es esencialmente una reacción de hidrólisis y transferencia o reemplazamiento de iones de la superficie. (Compárese con el punto de vista de Jenny, 1959). A medida que las uniones se debilitan, se separan desde la superficie, pequeños grupos o racimos de iones tendiendo el proceso a hacerse continuo y descomponer, eventualmente, el interior del mineral; hay intensa desbasificación. Como consecuencia, grupos estructurales SiO_4 y AlO_4 se liberan y pasan a la solución como óxidos hidratados.

La velocidad de reacción se incrementa en medio ácido y el ión necesario puede obtenerse por disociación del H_2O , por descomposición del H_2CO_3 , a partir de ácidos orgánicos u otras fuentes.

La naturaleza de los aniones acompañantes es más bien pasiva en el proceso, aunque reacciones indirectas con el anión podrían influir el grado y dirección del proceso total.

CaCO_3 y otras sales insolubles podrían precipitar, pero bajo condiciones ligeramente ácidas y suficiente lavaje es improbable que los carbonatos precipiten en el medio de meteorización. Si los carbonatos precipitan y depositan es por que han encontrado un ambiente físico-químico diferente. Nunca se ha descrito K_2CO_3 como producto de meteorización ni menos aún se ha encontrado asociado a caolinita.

La sílice liberada por meteorización tiende a polimerizarse con el tiempo y formar agregados de gran tamaño como calcedonia y opal. Si la sílice liberada no participa en la síntesis de la arcilla, lo más probable es que se elimine del sistema en forma de una solución de $\text{Si}(\text{OH})_4$ o que precipite como partículas coloidales más o menos amorfas.

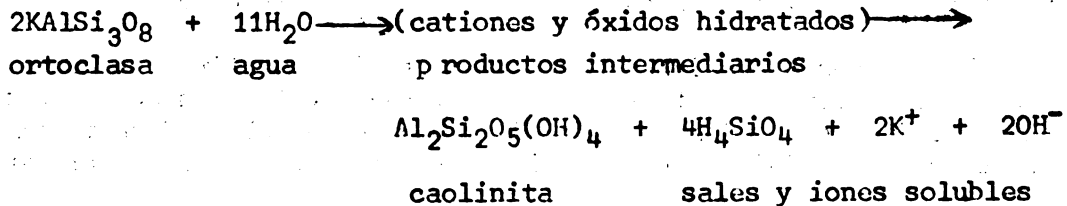
El comportamiento de la alúmina y los óxidos de hierro liberados por meteorización es dependiente del ambiente existente. Bajo condiciones de meteorización tropical con fuerte lavaje, pH neutro o alcalino los óxidos hidratados permanecen esencialmente aislados. La sílice es lixiviada del sistema, quedando un producto residual rico en alúmina hidratada y óxidos de hierro: la bauxita o laterita. Por el contrario, en un medio fuertemente ácido y en presencia de quelantes orgánicos, el aluminio y especialmente el hierro son fuertemente lixiviados y podría producirse un enriquecimiento relativo de sílice. En condiciones de acidez y lavaje moderado los óxidos de hierro y aluminio podrían recombinarse con la sílice para formar minerales de arcilla.

Como Yaalon lo admite, las reacciones de meteorización en la naturaleza raramente se producen como sistemas químicos bien definidos. Digitized by Google

y síntesis son procesos continuos y tanto reactantes como productos son extremadamente heterogéneos. Las mismas fórmulas de los minerales no son sino aproximaciones de la composición real. Es importante considerar esta situación cuando se escriben reacciones estequiométricamente balanceadas.

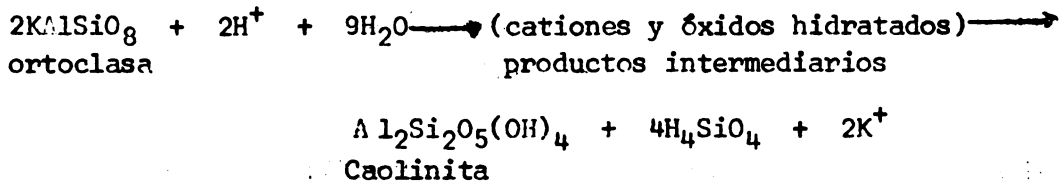
Meteorización del feldespato para producir caolinita

La meteorización del feldespato potásico para producir caolinita puede representarse por la siguiente ecuación:



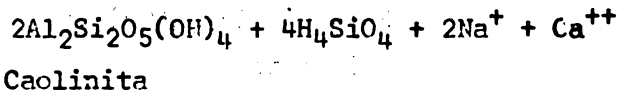
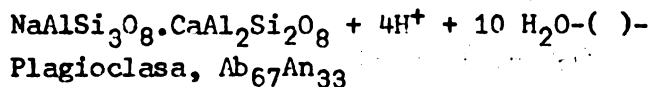
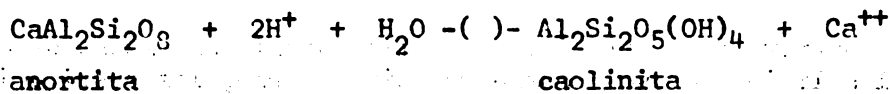
Esta reacción indica que la meteorización de los minerales es esencialmente una reacción de hidrólisis; indica además que la solución de meteorización incrementa su alcalinidad.

Si se quiere destacar el rol del ión hidrógeno en la meteorización más que el incremento de la alcalinidad, la reacción podría ser escrita así:



Ambas reacciones ponen énfasis en que la meteorización requiere cantidades de agua relativamente grande y que junto a la arcilla (caolinita), sales solubles y sílice son también productos posibles; hecho que ha sido confirmado por observaciones y hechos reales.

Reacciones similares pueden ser escritas para otros minerales de la familia de los feldspatos, por ejemplo:



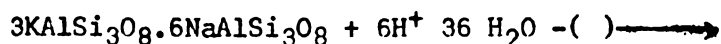
-()- indica fases intermediarias.

En la nortita la razón Si/Al es similar a la de la caolinita y por tal motivo no se forma sílice. Si plagioclasa es el material parental, la cantidad de sales y sílice obtenida dependerá de la composición exacta del material parental.

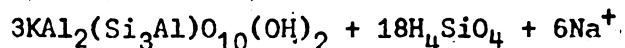
Montmorillonita y mica hidratada como productos de meteorización

Junto a los minerales kanditicos, la baidellita (montmorillonita-Al) e illita (mica hidratada) son productos posibles de la meteorización del feldespato. La presencia de cationes liberados tiene aquí una significación especial ya que sirven de cationes de cambio o cationes de entrecapas.

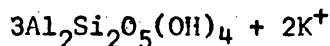
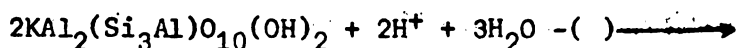
Micas hidratadas se obtienen en el laboratorio a partir de feldespato potásico bajo condiciones de meteorización acelerada, y también se han detectado como productos intermediarios entre la descomposición del feldespato alcalino y la formación de caolinita. Esquemáticamente la reacción puede ser explicada así:



anortoclasa

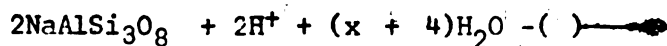


hidromica

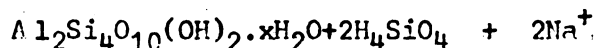


caolinita

Si se representa esquemáticamente la montmorillonita por $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sin considerar sustituciones isomórfica y iones de cambio, se puede escribir una reacción de meteorización que dé montmorillonita en la siguiente forma:

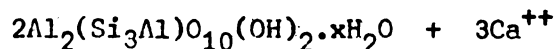
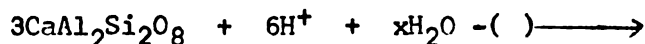


albita



montmorillonita

Si se toma anortita como material de partida habría un exceso de aluminio respecto al silicio. Si se consideran sin embargo, las sustituciones isomórficas en la capa de sílice, se tiene:

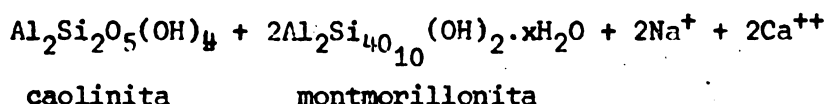
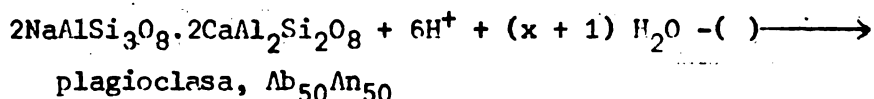


baidellita

Reacciones con las plagioclasas pueden ser escritas en forma semejante.

Montmorillonita ha sido sintetizada en el laboratorio usando albita como material de partida, pero en la naturaleza esto ha sido observado muy escasas veces.

Aunque a menudo se considera que las esmectitas se forman bajo condiciones ambientales diferentes o aún opuestas a las de los caolinoides, ambos minerales se encuentran a veces asociados en suelos. Para representar esta reacción, se podría escribir, usando plagioclasa como material de partida:



Pero la montmorillonita y otros filosilicatos 2:1 requieren la presencia del ión Mg^{2+} que sustituya parcialmente el Al en la red estructural y no puede, por esto ser formada sólo de feldespato puro.

A otros materiales de partida, rocas de composición conocida y a la pedósfera como conjunto pueden aplicarse reacciones de meteorización semejantes a las que se han descrito anteriormente. Al igual que en esos ejemplos, las únicas sustancias agregadas al sistema en meteorización son iones H^+ y H_2O y las sustancias que salen del sistema son sílice y sales solubles.

El concepto implícito en todas las reacciones es que el mineral primario se descompone totalmente y los elementos se redistribuyen en un orden tal que se forma una estructura de filosilicato. La mica como material parental constituye una excepción. Biotita y muscovita están estrechamente vinculadas a las arcillas 2:1 y sólo por reemplazamientos menores de algunos iones, principalmente hidronio $-\text{H}_3\text{O}^+$ - por K^+ y ligera alteración de la red (incluyendo expansión y penetración de moléculas de agua) se podría formar una secuencia de nuevos minerales. Es materia de discusión, sin embargo, si estas alteraciones teóricas de la mica suceden en la naturaleza.

Como se forman los minerales de arcilla

Interacciones entre reactantes y productos

Los minerales de arcilla son fácilmente alterados por ataques químicos y físicos. Procesos puramente mecánicos, como porfirización en molino de bolas, por ejemplo, los alteran fácilmente. Caolinitas bien cristalizadas sometidas a molienda intensa se transforman en productos amorfos, semejantes a los alofanos cuando se fractura intensamente sus redes cristalinas. (Takahashi y colaboradores, 1959a; 1959b). La separación de fracciones por supercentrifugación determina modificaciones morfológicas y los tratamientos ultrasónicos puede fragmentar los cristales aciculares de haloisita como se ha comprobado por microscopía electrónica.

La formación de los minerales de arcilla es sumamente compleja, pero a "grosso modo", las condiciones se reducen a dos:

- (1) Los minerales de arcilla se forman en fase sólida, por transformación de una fase cristalina en otra. Esta modificación se lograría por aporte de elementos nuevos o eliminación de otros en el mismo lugar donde se produce la alteración del mineral primario. El neo-mineral se formaría reemplazando átomo por átomo en el material parental, heredando gran parte de la estructura primitiva. Un ejemplo lo tendríamos en la formación de illita a partir de las micas, las cuales mantienen todo su esqueleto original. La estructura cristalina del material parental tiene frecuentemente un control sobre la estructura del producto. Si el control o influencia es en tres dimensiones, la reacción es topotáctica, si es en dos dimensiones, es una reacción epitáctica.
- (2) La arcilla podría formarse por reacción en fase líquida, sea por precipitación o co-precipitación de soluciones o geles (ver, por ejemplo, Fieldes & Swindale, 1954; Tamura & Jackson, 1953; Yaalon, 1959). Sería necesaria una disolución total de los elementos constitutivos de la roca y la síntesis de la arcilla podría ocurrir a grandes distancias del medio de alteración.

Lo más probable es que la naturaleza use estas dos posibilidades en la génesis de los minerales secundarios.

Algunos reactantes son enteramente solubles; otros, como la sílice lo son sólo parcialmente. Gran parte de los productos solubles se eliminan del medio de meteorización por aguas de percolación, pero siempre queda una parte que reaccionan entre sí o con los reactantes. Cationes solubles como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} podrían ser adsorbidos por los minerales de arcilla a través de reacciones de cambio, podrían penetrar en las estructuras de los minerales primarios o combinarse con otros productos para sintetizar minerales de arcilla.

La sílice y la alúmina liberadas por meteorización desde los minerales primarios no pueden permanecer solubles durante largo tiempo. La sílice es más soluble que la alúmina particularmente cuando se separa en forma monomérica o como polímeros simples. Bajo condiciones de pH 6 a 8, parte de la sílice podría ser eliminada del lugar de meteorización, como en los latosoles, pero la gran masa permanece allí y junto al Al_2O_3 y Fe_2O_3 forma la materia prima de los minerales de arcilla. Si se toma en cuenta que el pH de la solución de suelo fluctúa generalmente entre 4,5 - 7,4 el Fe_2O_3 , Al_2O_3 y TiO_2 se separarán de los minerales parentales en descomposición como iones hidróxido complejos e hidróxidos coloidales polimerizados.

Barshad (op.cit.) estima que la arcilla resulta, en última instancia, de la interacción de carga diferentes, ya que el SiO_2 tiene carga negativa y los sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Fe}(\text{OH})_3$ tienen carga positiva, particularmente los hidróxidos polimerizados. La síntesis de un mineral de arcilla específico dependerá de la razón $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ del pH del medio y presencia en solución de cationes básicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ . Tres casos podrían presentarse:

- (1) Si la proporción SiO_2 col./ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ varía desde 2 a 4,0 con pH 7,0 o más y que contenga una proporción relativamente alta de Ca^{2+} y Mg^{2+} de cambio y soluble, hay tendencia a que se formen montmorillonoides.

(2) Si el contenido de K^+ es más elevado que el de Ca^{2+} y Mg^{2+} se forman minerales de tipo illita.

(3) Si la proporción $SiO_2 \text{ col} / Al_2O_3 + Fe_2O_3$ es < 2 , con pH inferior a 7,0 y baja la cantidad de cationes solubles y de cambio, tienden a formarse minerales kandíticos. Si en ese medio ambiente el contenido de K es elevado, tienden a formarse minerales de tipo vermiculita.

Toda condición que evite que la sílice coloidal y las formas de hierro y aluminio reaccionen entre ellas inhiben la formación de los minerales de arcilla y estimulan una segregación de cada elemento en especies individuales como ocurre, por ejemplo en los podzoles y latosoles. Como se recordará en los podzoles, los compuestos de hierro y aluminio se hacen solubles o peptizan por quelación y el agua los moviliza desde el horizonte A al horizonte B_{1r} donde se acumulan como gibbsita y hematita, mientras que la sílice permanece en estado amorfo en el horizonte A_2 . En los latosoles, en cambio, debido a la rápida descomposición de materia orgánica, la sílice es suficientemente soluble para ser parcialmente eliminada del sistema dejando al hierro y el aluminio acumulados como gibbsita y hematita.

Los análisis de arcillas efectuados en numerosos suelos confirman las conclusiones anteriores, en el sentido que la especie de mineral que se forma, está determinada por las condiciones que imperan en el ambiente del suelo, referidas particularmente al status ácido-base, composición y concentración de la solución de suelo. Como estas condiciones varían dentro del mismo perfil, es la razón por la cual se forman diferentes minerales de arcilla en los distintos horizontes.

Existe también una estrecha correlación entre la especie de arcilla y la cantidad de lluvia y condiciones de drenaje, a pesar de las diferencias en la roca parental. Suelos, que tienen acumulación de $CaCO_3$, sea por baja precipitación o por topografía tienen predominio de montmorillonita. Suelos formados en condiciones de elevada precipitación, con un material parental poroso y baja temperatura son predominantemente kandíticos o contienen vermiculita. La génesis de la illita por neo-formación parece estar determinada, no tanto por las condiciones de lavaje sino por el material parental ya que sólo los materiales con alto contenido de K_2O forman illita. En los granitos, granodioritas y otras rocas ricas en micas primarias, las illitas se forman por herencia, como resultado de una reducción en el tamaño de las partículas de esas micas. En rocas ricas en potasio que no contienen micas primarias, como obsidiana, cenizas riolíticas o cenizas leucíticas, como aquellas cenizas de Monte Amiata en Toscana (Italia), la illita se sintetiza en una forma semejante a las kanditas. La formación de gibbsita, hematita y otros óxidos de hierro se favorece tanto por las bajas temperaturas, como en los podzoles, o por temperaturas altas, como en los latosoles.

Formación de minerales

El mecanismo de reacción entre las formas coloidales de sílice, alúmina y hierro para formar minerales cristalinos no está suficientemente aclarado, aunque varias teorías han sido formuladas al respecto. Síntesis artificiales de minerales filíticos bajo condiciones ambientales simuladas semejantes a las del suelo son escasas.

Barshad (1964), Tamura & Jackson (1953) estiman que la formación de los minerales del suelo a partir de soluciones y productos coloidales, es catalizada por filosilicatos del suelo por adsorción de esos productos en su superficie. Se admite que la superficie de los filosilicatos existentes, o algunos minerales primarios, funcionan como núcleos o gérmenes (=somatoides) que inician el crecimiento de las filitas. La red cristalina iniciaría su crecimiento inmediatamente que algunos tetraedros se adsorben, sobre una superficie hidroxilada de una partícula de caolinita o algún mineral primario cubierto por iones de hidróxido de aluminio. Lo mismo ocurriría cuando unas pocas moléculas de alúmina, o del ión hexahidroxialuminio se adsorben sobre una partícula de montmorillonita, mica o caolinita. Las moléculas adsorbidas tienden a orientarse en forma igual o complementaria a la red del substratum (=epitaxia o topotaxia) por hidroxilación o deshidratación en hojas tetraédricas u octaédricas bidimensionales. El crecimiento de la red se proyectaría en la dirección de cualquiera de los ejes cristalográficos dependiendo de los reactantes disponibles y las condiciones que favorecen la adsorción y condensación (pH, humedad, presencia de complejantes o sustancias peptizantes y otras condiciones desconocidas).

El crecimiento de las redes cristalinas es muy lento y aún en los perfiles bien desarrollados la velocidad de formación de arcilla es muy baja. Barshad (oc.cit.) cita el ejemplo de un suelo bien desarrollado del Este medio de Estados Unidos en que la arcilla formada en la capa superficial de 0 - 15cm era alrededor de 20g por 100g de material parental. Adscribiendo una edad de 10.000 años la cantidad de arcilla formada anualmente era de 2mgr por 100g de material parental. La superficie de esa cantidad, suponiendo que consistiese en monocapas de celdas unitarias, sería de $1,8m^2$. En términos de superficie específica, la formación de arcilla sería de $1,8m^2$ por año o alrededor de $2,5cm^2/hora$, siendo esta una velocidad de formación de arcilla bastante alto para la mayoría de los suelos. Indudablemente, la formación de arcilla es muchísimo más acelerada, cuando una condición de fragmentación extrema del material parental, como en una ceniza volcánica, proporciona una superficie de reacción elevada. Se conocen numerosos ejemplos al respecto, (ver, por ejemplo, Uchiyama, Masui & Shoji, 1968; Shoji & Masui, 1969; Besoain, 1969a; etc.)

Los resultados anteriores indican que cualquier material parental dispondría de una superficie suficiente capaz de inducir la formación de filitas por adsorción y condensación aún cuando la superficie, capaz de esa adsorción estuviere restringida a unas pocas especies minerales.

La velocidad de formación determina la predominancia de una o más especies de arcilla en el suelo. Si la velocidad es muy baja hay tendencia a que formen simultáneamente varios minerales en el mismo perfil, de acuerdo a la naturaleza de las superficies de adsorción, posición en el perfil, abastecimiento de reactantes etc. Si la velocidad de formación es alta, como cuando el material parental es una ceniza volcánica, hay tendencia a que predomine una especie, v. gr. alofán, ya que el proceso demeteorización no es paulatino, como en una roca, con un avance de afuera hacia adentro, sino simultáneo, por todos lados y afectando prácticamente al perfil completo.

El desarrollo de una red cristalina sobre cualquier superficie podría, sin embargo, tener variaciones periódicas, debido a las variaciones estacionales o cualquier otra que afecte el abastecimiento de reactantes.

Como corolario podría establecerse que toda condición que estimule las reacciones de adsorción y condensación acelera la formación de filitas y que las condiciones que limitan o inhiben estas reacciones retardan su formación. En un sistema que proporcione una cantidad dada de reactantes, los minerales se formarán más rápidamente, mientras mayor sea la superficie de adsorción del substratum (una ceniza volcánica o un material parental que contenga ya filosilicatos) y vice-versa.

Al concebir la formación de los minerales de arcilla por procesos de adsorción-condensación se llega a dos conclusiones interesantes (Barshad, op. cit.)

1. Sus redes cristalinas no contendrán iones Al^{IV} , puesto que la alúmina coloidal, que tiene carga positiva, no será adsorbida por la misma superficie que adsorbía la sílice coloidal, la cual tiene carga negativa; es muy improbable la persistencia de tetraedros independientes de Al^{IV} después que se han separado del mineral primario debido a la inestabilidad del tetraedro aluminico.
2. Las partículas cristalinas de la filitas de suelos tienen, por lo general, formas pobremente desarrolladas, y ya que las condiciones de cristalización no propenden al desarrollo de cristales con caras definidas, como se comprueba por microscopía electrónica.

Algunas esmectitas y vermiculitas contienen aluminio en coordinación tetraédrica y su existencia en estas filitas se explica admitiendo la simultaneidad de dos procesos genéticos diferentes, que originan el mismo mineral. Un proceso incluye adsorción y condensación, el cual no estimula la existencia de Al^{IV} . El otro implica herencia, esto es, transformación de minerales micáceos vía reemplazamiento de Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} por K^+ preservan la coordinación tetraédrica que el aluminio tiene en la mayoría de las micas primarias. Como lo admite Barshad, la posibilidad de distinguir sectores en la montmorillonita y vermiculita con y sin partes de aluminio tetraédrico permitiría conocer la posición relativa de montmorillonita y vermiculita formadas en cada proceso, Schwertmann (1962) ha sugerido una tal posibilidad.

Energética y cinética de la meteorización

En los procesos de meteorización se producen reacciones endotérmicas y exotérmicas, absorción y desprendimiento de calor. Yaalon, (op.cit.) admite que la reacción total "es producto de una serie de equilibrios simultáneos, espontánea e irreversible a las temperaturas que prevalecen en la superficie terrestre". Termodinámicamente, el decrecimiento de energía podría ser relativamente pequeño. Sin embargo, en las reacciones de meteorización puede verse que el proceso se desplaza, por lavaje repetido con grandes cantidades de agua fresca, hacia el lado derecho, ya que los productos son constantemente eliminados y el sistema se mantiene consecuentemente, en su estado de reactividad inicial. Yaalon considera que esto es lo que sucede en la naturaleza. Sin embargo, es un punto de vista discutible ya que no todos los productos salen del sistema (arcillas) y su permanencia altera esa situación. Dando suficiente tiempo todos los feldespatos y otros minerales podrían servir como material parental a la formación de arcilla. La energía final, de la cual derivan todos los procesos es, por supuesto, energía solar.

En la Fig. 152 se presenta un esquema, según Buckman & Brady (1960) sobre la formación y síntesis de los principales grupos de minerales secundarios del suelo.

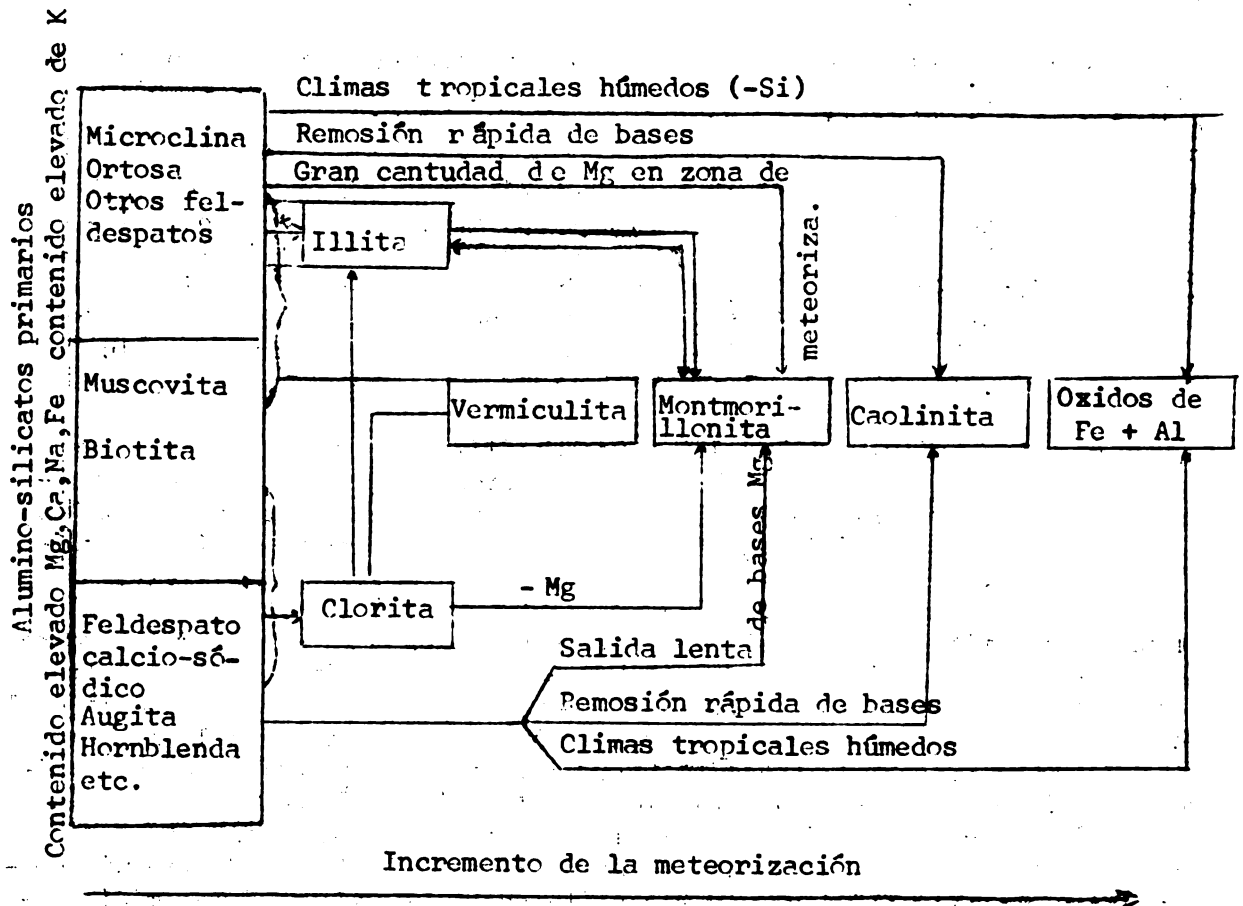


Fig. 152. Transformación y síntesis de los minerales de arcilla. Según Buckman, D. C. & Brady, M. 1960, en "The nature and properties of soils. 6th. Ed. McMillan Company, N. Y., USA.

Meteorización de las cenizas volcánicas

Obviando las diferencias petrográficas, la meteorización de las cenizas volcánicas está muy unida a cualidades físicas del material parental: porosidad, permeabilidad, superficie específica, homogeneidad y especificidad mineralógica de los gránulos, etc. Estas características unidas a la labilidad de los vidrios, componentes mayoritarios de las cenizas, determinan una alta susceptibilidad al ataque químico por las soluciones de meteorización.

Puesto que la meteorización es un proceso esencialmente superficial, es una función directa del área superficial expuesta, v. gr. del grado de fraccionamiento del material parental. Las cenizas volcánicas tienen una elevada superficie específica, incrementada por porosidad interna, son por esto sumamente aptas para meteorizarse mucho más que los materiales

Se considera que en las primeras etapas de meteorización, las cenizas frescas recién depositadas tienen fuerte reacción-ácida, debido a la solubilización de los componentes ácidos que tienen (compuestos sulfurados). Tales componentes son fácilmente lavados por la lluvia, de modo que al poco tiempo el depósito presenta reacción neutra. En las primeras fases de meteorización y principalmente debido a la hidratación de los vidrios, se produce un intenso lavaje de la sílice, y cationes básicos de modo que el depósito presenta reacción básica (Ohmasa, 1965).

La composición mineralógica de las cenizas de origen puede variar ampliamente (ácidas, neutras, básicas), pero, como rasgo común, hay predominancia de vidrios volcánicos cuya susceptibilidad a la meteorización dependerá principalmente del contenido de sílice y del grado de fragmentación.

Minerales secundarios, Procesos de alteración y formación

La meteorización de las cenizas volcánicas - y también escorias o lavas altamente porosas - puede conducir a la formación de varios minerales secundarios, pero, por regla general, bajo condiciones de buen drenaje y humedad, en los suelos jóvenes predominan minerales amorfos, v. gr. alofán en los maduros haloisita/metahaloisita.

En ambientes áridos, las condiciones imperantes - régimen orgánico débil, pH alcalino, déficit permanente de humedad - estimulan la formación de minerales cristalinos, de tipo 2:2 y 2:1. La velocidad de meteorización es muy lenta y los suelos que se originan son suelos propios de zonas áridas.

Limitaremos el estudio de meteorización de las cenizas volcánicas sólo a los ambientes húmedos.

La secuencia alofán - haloisita/metahaloisita - caolinita

Las condiciones de meteorización en ambientes húmedos determinan que las cenizas volcánicas, bajo condiciones adecuadas de drenaje, desarrollen en el tiempo, casi invariablemente, una serie mineralógica que se inicia con alofán y concluye con kanditas.

Se han sugerido diversas secuencias de meteorización para las cenizas volcánicas pero estas son, en general, variaciones a la propuesta originalmente por Fieldes (1955) sobre la base del trabajo teórico de Tamura & Jackson (1953). Fieldes considera que las cenizas volcánicas, en un ciclo de meteorización único, desarrollan en el tiempo la serie:

Alofán (B, AB, A) → haloisita/metahaloisita → caolinita

La caolinita se incluye en esta secuencia más bien como una probabilidad teórica lógica ya que generalmente arcillas de suelos volcánicos aún aquellas muy antiguas en la escala cuaternaria (Mindel-Riss) no superan el estado haloisítico. Los ejemplos disponibles de la existencia de caolinita son, escasos, y muchas veces dudosos. Evidentemente la formación de la caolinita en las condiciones de meteorización del suelo debe proceder como un proceso muy lento. Sin embargo que la caolinita sea el "punto final" lógico de esta secuencia es razonable por la tendencia natural de toda especie a constituir el sistema más estable y más libre de defectos y la caolinita es, dentro de esta serie, el término más perfecto. Usamos el concepto de estabilidad dentro de intervalos específicos de temperatura, humedad, presión y tiempo.

Formación de los minerales secundarios

Los minerales secundarios están representado, "sensus lato", predominantemente por alofán, en las primeras etapas de meteorización y haloisita/metahaloisita en las siguientes. En adición a estos minerales podrían desarrollarse imogolita, caolinita, esmectitas, minerales 2/1/1(14A), palagonita, óxidos hidratados o hidróxidos amorfos o cristalinos de Fe, Al, Ti y Si y otras especies menos importantes.

En la Fig. 153 se han esquematizado, en forma muy general, los mecanismos probables que originan los minerales secundarios, considerando como fuentes de origen los vidrios volcánicos, feldespatos, minerales de silicatos básicos (anfíboles, piroxenos, olivino, etc.) y cuarzo. Los vidrios volcánicos se consideran en conjunto sin establecer diferencias cualitativas, aceptando la condición que, aunque su calidad impone diferencias en el grado de meteorización, los productos secundarios tienden a ser iguales. Un criterio semejante rige para los silicatos básicos.

En la Fig. 153, los procesos se indican sobre o bajo la flecha, la cual indica también la dirección de la reacción. Los productos están encerrados en un rectángulo. Se ha usado la siguiente simbología:

Fecha a línea llena:	reacción comprobada
Flecha con línea de puntos:	reacción probable
SiO ₂ ↗	: desilicatación
SiO ₂ ↘	: silicatación
OH ·	: deshidroxilación
OH	: hidroxilación
H ₂ O	: hidratación
H ₂ O(-)	: deshidratación

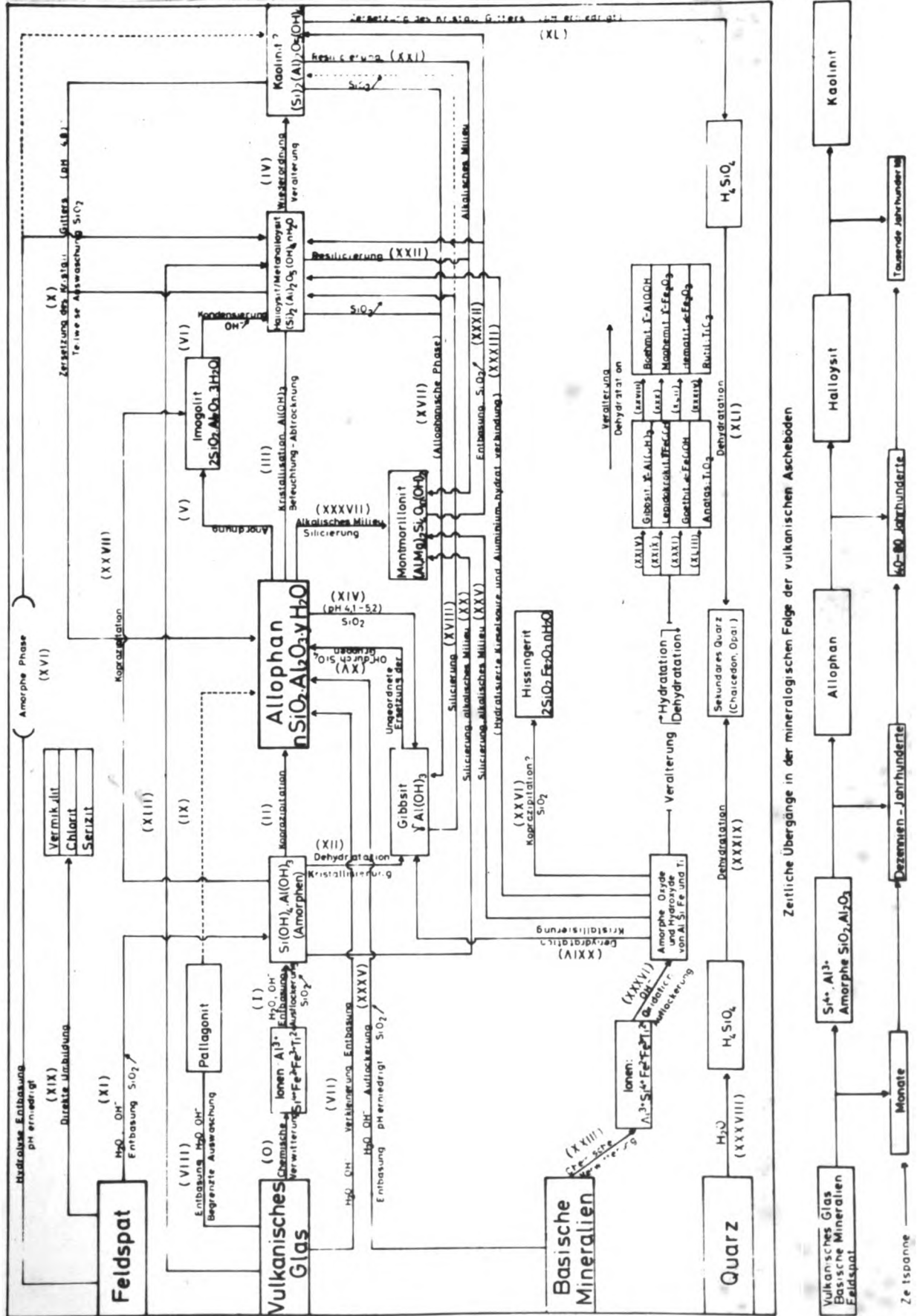
Esta esquema es muy incompleto pero puede irse perfeccionando a medida que se conciben interpretaciones más perfectas de las reacciones que ocurren durante la meteorización de las cenizas.

1. Formación de alofán en los suelos

Es probable que el alofán ($n\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ siendo $n=2$ e $y=3$) no se forme mediante uno sino a través de dos o más mecanismos en el suelo, pero estos se circunscribirían esencialmente a dos: (1) co-precipitación de soluciones o geles o (2) formación directa, con ligeras modificaciones, a partir de vidrios y feldespatos desordenados.

La síntesis de alofán por co-precipitación de soluciones o geles que tengan una elevada proporción de sílice y alúmina liberada desde minerales primarios ha sido concebida por varios autores (Besoain, 1969a; Fgawa & Sato, 1960; Fieldes & Swindale, 1954; Kanno, 1959; Swindale, 1965). Se cree que en tal proceso los vidrios- y parcialmente feldespatos y minerales básicos- deberían degradarse hasta solución verdadera o coloidal, por ruptura de las uniones de poliedros básicos que enlazan entre sí las unidades estructurales fundamentales-tetraedros de sílice y aluminio. Primeramente aparecerían formas iónicas (reacción 0), luego se organizarían éstas en geles silíceos o aluminicos altamente hidratados (reacción I); simultáneamente se producirían pérdidas de bases y sílice pero la alúmina y el hierro tenderían a permanecer en el sistema. Las condiciones ambientales estimularían a que la sílice y la alúmina co-precipiten isocelécticamente constituyendo un

Fig. 153. Génesis de Minerales Secundarios por Meteorización de Cenizas Volcánicas



coloide (reacción II) Fieldes (1955) considera que en un comienzo tal fracción estaría formada por fases discretas de sílice y alúmina (alofán B) pero que con el tiempo estas fases se unirían al azar a través de enlaces cruzados (alofán A). Un término intermediario, el alofán AB podría existir entre las formas A y B. Sílice amorfa discreta de suelos de cenizas volcánicas de 220 años de antigüedad ha sido determinada en Hokkaido, Japón por Shoji & Masui (1969 a,b).

La afinidad de los coloides silíceos y aluminicos para formar geles mixtos ha sido confirmada experimentalmente por algunos autores (Gastuche, M. C., Herbillón, 1962; Gastuche & De Kimpe, 1962; Pedro, 1962, 1955). En algunas regiones de volcanismo activo de Japón Osaka (1963) ha determinado la formación de geles alofánicos por co-precipitación directa de sílice y alúmina. Este mismo autor ha reproducido experimentalmente productos similares a esos geles con razones $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$.

Algunos autores han considerado la probabilidad que el alofán se forme directamente a partir de vidrios y feldespatos desordenados. Fieldes (1966) acepta que arcillas provenientes de la transformación directa de vidrios volcánicos puedan tener una estructura al azar, similar al alofán, independientemente de procesos que impliquen disolución o reprecipitación, (reacción VII) Fieldes & Furkert (1966) y Furkert & Fieldes (1968) amplían la acepción de alofán extendiéndolo a materiales como vidrios hidratados feldespatos desordenados hidratados o, en fin, cualquier silicato que, con tamaño de partículas $< 2\mu$ tenga propiedades de superficie semejantes al alofán. Un residuo amorfo de vidrio hidratado que mantiene su estructura orifinal, se identificaría con el alofán tanto en definición como en propiedades. Swindale (1965) sobre la base de que el aluminio se encuentra tetraédricamente coordinado en los vidrios y feldespatos y tetraédrica y octaédricamente en el alofán, concibe el paso de vidrio-feldespato a alofán como un proceso directo. Para Swindale, la meteorización debiera proceder preservando, en todo momento, las uniones existentes en el vidrio, entre la alúmina y la sílice, es decir, el estado de coordinación cuatro del aluminio. Las uniones se preservarían especialmente en el interior de las partículas (Al^{IV}) mientras que en la parte externa predominarían estados de coordinación seis (Al^{VI}). Según este autor la génesis del alofán sería simple y procedería en la siguiente forma: (a) hidratación de los vidrios, (b) pérdida o difusión de sílice y bases (c) ruptura de los fragmentos de vidrio en unidades más pequeñas para originar alofán (reacción VII de la Fig. 153). La tensión cristalina (esto es, diferencias de tamaño molecular, factores electroquímicos) producida entre los estados (a) y (b) proporcionaría energía suficiente para desarrollar la etapa (c).

Aparte de los vidrios y feldespatos, minerales de silicatos básicos podrían bajo condiciones apropiadas (pH bajo, desbasificación, desilicatación, hidratación, etc.) contribuir a la formación de alofán. El olivino, por ejemplo, podría formar alofán mediante procesos que incluyen desbasificación, liberación de tetraedros independientes de SiO_4 y geles de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en condiciones de pH ácido como se ha observado en algunos suelos volcánicos de Nueva Zelanda (24) (ver reacción XXXV).

Jackson (1966/1965) y Whittig y colaboradores (1957) consideran que la destrucción de la red cristalina de las kanditas bajo condiciones de meteorización intensa - alta precipitación y tiempo- originaría la formación de un alofán "estable". Este alofán relicto tendría propiedades diferentes del alofán "inestable" originado por la meteorización de los vidrios (ver reacción X). No se disponen de mayores antecedentes sobre esta forma de alofán. Es probable que la desbasificación de la palagonita pueda originar un alofán o una especie semejante al alofán (reacción IX).

Formación de la haloisita

Se sabe que en los suelos de cenizas volcánicas la haloisita y la metahaloisita pueden formarse por intemperización o transformación de diversos minerales, pero que fundamentalmente se forma a expensas del alofán. Este hecho reconocido tempranamente por Davis et al (17), ha sido compartida por numerosos investigadores. La haloisita en los suelos de cenizas volcánicas podría originarse de la siguiente forma:

- a) Directamente a partir del alofán (reacción III) por reordenación molecular en el curso del tiempo (7, 14, 21, 26, 44, 63).
- b) Por transformación directa del vidrio sin pasar por una fase amorfa (reacción XIII) (6, 31, 44).
- c) A partir de la Imogolita, vía fase alofán por reacciones de condensación y deshidroxilación (69).
- d) Por silicatación directa de la gibbsita (reacción XVIII) (19).
- e) Por unión directa de la sílice y alúmina hidratada a partir de vidrios ácidos, feldspatos y minerales de silicatos básicos (reacción XXXIII) (26).
- f) Tamura & Jackson (1953) sugieren la formación de haloisita a partir de la intemperización de la montmorillonita (reacción XXXII). Se trata de un punto de vista teórico.

Diversos mecanismos han sido sugeridos para la formación de la haloisita (Tamura & Jackson, 1953), (4, 19, 40, 70). Todos ellos conciben, en general, su formación sobre la base de una red octaédrica de gibbsita, a la cual se coordinaría una red tetraédrica de sílice (reacción III). Investigaciones de síntesis de minerales de capas a baja temperatura, partiendo de geles de sílice y alúmina, han demostrado que para que se organice una estructura cristalina, es indispensable la formación previa de una red gibbsítica (15, 71). Según Gastuche & De Kimpe (30) tal red induciría una orientación bidimensional de los tetraedros de SiO_4 y que tal capa actuaría como "germen" de cristalización del mineral cristalino. Si las condiciones no fuesen favorables al desarrollo de estos gérmenes, la sílice se polimerizaría tridimensionalmente, originando geles mixtos de sílice y alúmina. Tamura & Jackson (1958) habían admitido que el alofán (constituido para estos autores por una red gibbsítica y tetraedros de sílice coordinados desordenadamente sobre esa red), bajo la influencia de acciones de humedecimiento/desecamiento, podría orientar los tetraedros en una sola dirección, los cuales, unidos a la red gibbsítica, originarían un mineral caolinitico 1:1 (reacción III). Un criterio semejante adoptan Domine & Wada (5) y Egawa (19). Este último autor considera que cuando la intemperización del alofán se produce sin suministro de sílice en ambiente ácido, se favorece una variación en el estado de coordinación del Al, de 4 a 6, con lo cual se hace posible una separación de una estructura gibbsítica y la organización de haloisita hidratada. La formación de haloisita hidratada, vía imogolita a partir de alofán, ha sido concebida por Wada (69) mediante unión de cadenas alofánicas simples (alofán con Al en coordinación 6), incluyendo deshidroxilación, movimientos simples de átomos de silicio y reordenación de los octaedros de alúmina (reacción IV).

Formación de otros minerales secundarios

Caolinita. Aunque la caolinita, por consideraciones estructurales, se ha situado como miembro final de la serie de intemperización de las cenizas volcánicas (21, 26), se conocen pocos ejemplos de su existencia en suelos de cenizas volcánicas, exceptuando, naturalmente, las formaciones hidrotermales. En zonas tropicales, caolinita ha sido detectada en suelos de cenizas andesíticas y dacíticas de las Antillas (16), en Indonesia (51), en suelos de Kivu en el Congo (53) asociada a haloisita y gibbsita en Kenia, junto a haloisita y alofán (67). Flach (28) informa que pequeñas cantidades de caolinita se han detectado en las series Hilo y Waimea de Hawaii, asociada a alofán y gibbsita.

La caolinita podría formarse en los suelos de cenizas volcánicas mediante varios mecanismos, bajo condiciones adecuadas de drenaje:

- a) Por deshidratación de la haloisita-envejecimiento- (reacción IV) (21).
- b) A partir de la desilicatación y desbasificación de la montmorillonita (reacción XXXII) (44); (Tamura & Jackson, 1953).
- c) A partir de feldespatos, ya sea por una transición sólido-sólido o a través de una fase micácea (44).

Gibbsita. Es una especie de alta frecuencia en los suelos de cenizas volcánicas, asociándose indistintamente a alofán o haloisita. Es, especialmente abundante bajo condiciones de intemperización tropical (34). Se conocen numerosas referencias de la existencia de gibbsita en estos suelos (5, 6, 40, 61, 68).

La gibbsita podría originarse en los suelos de cenizas volcánicas, a partir de:

- a) Deshidratación de geles de Al y Al-Fe (reacción XII) (6), (Tamura y Jackson, 1953).
- b) Por desilicatación de los caolinoides (reacción XVII) (6, 49, 57, 59).
- c) Por destrucción del alofán bajo condiciones de pH ácido a fuertemente ácido (reacción XIV) (19, 41).
- d) A partir de geles amorfos provenientes de la intemperización de minerales básicos (reacción XXIV) (6, 24).

Bohemita. Ha sido determinada bajo condiciones de intemperización tropical (61) y en algunos suelos de rocas volcánicas de Nueva Zelanda - Red Brown Loams- (22). Su existencia en suelos es poco frecuente y se considera que se forma a expensas de gibbsita por deshidratación y envejecimiento (reacción XXVIII).

Himogolita. Ha sido identificada en andosoles de Japón (3, 42, 74), así como en algunos sedimentos volcánicos de Alemania (36). En Chile se ha encontrado imogolita asociada íntimamente a alofán en varios andosoles (11, 12). Es muy probable que la distribución de la imogolita en los andosoles sea bastante más amplia de lo que actualmente se supone. El mecanismo de formación de la imogolita aún no está esclarecido, pero probablemente se

derive de una ordenación del alofán o, como lo sugiere Wada (69), por condensación de una cadena octaédrica de alúmina a una alofánica de razón Si:Al 1:1 (reacción V), admitiéndose también la posibilidad de su formación directa por co-precipitación de geles de Al y Si (42, 50) (ver reacción XXVII).

Montmorillonita. Esta especie es relativamente frecuente en suelos de cenizas volcánicas desarrollados bajo condiciones áridas a semi-áridas, cuyo ambiente de intemperización se caracteriza por una alta razón sílice/alúmina, abundancia de cationes básicos - Mg, Ca, K, y Na y baja concentración de H. También se forma en condiciones de drenaje difícil. Su presencia en andosoles es poco frecuente. Ha sido detectada en diversos suelos de Japón (Uchiyama et al., 1961), (40, 62), en pequeñas cantidades en suelos de Nueva Zelanda especialmente en Brown Granular Clays (14, 26). Como nontronita se ha detectado en suelos latosólicos, podsolizados derivados de tobas dacíticas en Indonesia (56); montmorillonita también ha sido determinada en ese país por Mohr & Van Baren en varios suelos de cenizas volcánicas. Jenne (38) ha determinado montmorillonita en algunos suelos de la costa oeste de Oregon (E.U.A.) junto a coloides amorfos. En algunos suelos derivados de tobas vítreas pleistocénicas de Israel ha sido detectada asociada a saponita (58). La montmorillonita se formaría por varios mecanismos en los suelos de cenizas volcánicas; Uchiyama, Masui & Shoji (1967a, 1967b) han determinado la síntesis pedoquímica de minerales 2:1 a partir de cenizas volcánicas en Hokkaido, Japón.

- a) Por silicatación y basificación del alofán (reacción XXXVII) (Tamura & Jackson, 1953) (26, 40).
- b) A partir de geles de sílice y alúmina, por inhibición de la desilicatación y desbasificación (reacción XX) (41).
- c) A partir de geles amorfos provenientes de la intemperización de cenizas y rocas básicas (Uchiyama, 1961, (6), (ver reacción XXV).

Hissingerita ($2 \text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Se considera a la hissingierita como un homólogo férrico del alofán (64), (Tamura & Jackson, 1953). Aunque su existencia en los suelos no está suficientemente demostrada, se supone que podría desarrollarse una serie continua entre el alofán e hissingierita. Es evidente que la hissingierita corresponde al silicato de hierro amorfo pronosticado por Tamura & Jackson. No se tienen mayores referencias sobre sus condiciones de formación, pero es probable que se origine por silicatación de un óxido de hierro amorfo (reacción XXVI).

Minerales de 14 \AA (vermiculita, clorita, "sericita"). La existencia de vermiculita ha sido descrita con cierta frecuencia en suelos Kuruboku de Japón (48) (Oshikano, 1963), (2, 40). En andosoles de Kuriyagawa, Japón, se ha identificado vermiculita junto a intergradientes de montmorillonita-clorita, imogolita y clorita alúminica (45). En Estados Unidos, en suelos derivados de tobas andesíticas - Amador County, California - se ha encontrado vermiculita asociada a montmorillonita y gibbsita (28). En varios suelos de cenizas de la Toscana, Italia, se han detectado varios minerales de 14 \AA (11,12).

De acuerdo a Jackson (33,34), la vermiculita se formaría en los andosoles sólo si la mica se encontrase presente en la ceniza parental. Fieldes (24) considera que "sericitas" pueden formarse por transformación directa de feldspatos desordenados (reacción XIX).

Palagonita. Se ha informado de su existencia en suelos volcánicos de Nueva Zelanda - Suelo Aitutaki- (Birrell & Gradwell, 1956), en Hawaii-suelo Pohala- (14) y en algunos suelos de Islandia (37).

La palagonita corresponde a un silicato de aluminio amorfo, con cierta semejanza al alofán, formado por hidratación de vidrios volcánicos básicos aparentemente bajo condiciones de drenaje limitado (reacción VIII) (21, 23).

Sílice amorfa. Existen evidencias de la existencia de sílice amorfa (gel de sílice) en suelos de cenizas volcánicas. Se ha identificado en los horizontes A₂ de suelos podsólicos en Nueva Zelanda (27), en algunos suelos inmaduros de pomez de Japón (39, 47), así como en el Hydrol Humic Latosol de Hawaii (61). Como sílice opalina amorfa se ha encontrado en horizontes A de andosoles desarrollados bajo praderas, aunque en este caso se puede creer que tenga un origen más biológico que volcánico (43).

La sílice amorfa podría formarse como producto de interperización inicial o siguiente al estado iónico, en la intemperización de los vidrios volcánicos (reacción I), de los feldespatos (reacción IX) o de los minerales básicos (reacción XXXVI). Estudios de Shciji y Masin (1969a, 1969b) en suelos de cenizas recientes de Hokkaido, Japón, de muestran el origen pedogenético de sílice opalina en suelos.

Alúmina amorfa. Pequeñas cantidades de alúmina amorfa (klichita) ha sido determinadas en suelos de cenizas recientes -pomez de Japón (47) y en algunos Yellow-Brown Pumice Loams de Nueva Zelanda (27).

Al igual que la sílice amorfa, klichita se formaría como un producto siguiente al estado iónico de la intemperización de los vidrios (reacción I).

Oxidos de hierro y de titanio amorfos y cristalinos. La intemperización de los minerales básicos y vidrios básicos de las cenizas volcánicas conduce, en general, a la formación de geles de hierro y titanio en las primeras etapas de meteorización. En condiciones de trópico, estos procesos son más acentuados y procederían, según Sherman et al (61) de cuatro etapas que él denomina iónica, amorfa, criptocristalina y cristalina. Los geles originarían, por envejecimiento y bajo ciclos alternados de humedecimiento/desecamiento, series de óxidos cristalinos: lepidocrocita-maghemita (reacción XXIX y XXX), goethita-hematita (reacciones XXXI y XLII), anatasa (reacción XLIII) y rutilo (reacción XXXIV). En regiones templadas se ha encontrado hematita en suelos de cenizas volcánicas antiguas (9) y lepidocrocita en algunos Yellow Brown Loams de Nueva Zelanda (22). Como regla general, geles de hierro son especialmente abundantes en suelos sometidos a humedad permanente.

Cuarzo. Aunque éste tiene un grado de intemperización muy bajo en su condición fragmentaria, como la tiene en las cenizas volcánicas, su estabilidad puede ser fuertemente reducida. Jackson (32) sitúa el cuarzo con un índice 6 en su escala de estabilidad de 1 a 13 para fracciones del tamaño de la arcilla. El proceso de alteración del cuarzo en los suelos de cenizas volcánicas no está debidamente estudiado, pero algunos autores (26, 61) consideran que el cuarzo puede evolucionar a formas secundarias como sílice opalina o calcedonia a través de ácido silícico (reacciones XXXVIII y XXXIX).

Frecuencia y distribución de los minerales de arcilla en los suelos

La frecuencia en la distribución o abundancia relativa de los minerales de arcilla varía de acuerdo a Dukuchaiev con los 5 factores que controlan la formación del suelo. El material parental se altera en períodos de tiempo variables respondiendo a los factores climáticos, factores bióticos, relieve, etc. Cada factor tiene efectos de importancia independiente sobre la mineralogía de los suelos de acuerdo a circunstancias particulares.

Los minerales heredados tales como cuarzo, feldespato, micas, minerales máficos, carbonatos, yeso son más abundantes en los suelos zonales menos intemperizados como suelos de Desierto, Pardos, Tundra y Chestnut así como en los suelos intrazonales de montaña y azonales como Regosoles y Litosoles. La caolinita y los sesquióxidos de hierro y aluminio en los suelos maduros pueden persistir a través de un ciclo de formación de rocas sedimentarias y aparecen posteriormente en suelos jóvenes desarrollados a partir de esas rocas.

Tabla 27. Mineral de arcilla dominante en diversos grupos de suelos

Orden	Gran grupo de suelos	Mineral dominante
Oxisol	Laterita y latosoles	Sesquióxidos, gibbsita, caolinita, intergrados 2:1 a 2:2
Ultisoles	Red-Yellow Podzolic	Caolinita, haloisita, vermiculita intergrados 2:1 a 2:2, sesquióxidos y gibbsita
Spodosoles	Podzol	Sesquióxidos, capas interestratificadas de silicatos de capas 2:1 a 2:2, mica
Vertisoles	Grumosoles	Montmorillonita (e illita en Chile)
Alfisoles	Gray-brown podzolic, Planosoles	Mica, montmorillonita, intergrados 2:1 a 2:2, clorita, caolinita
Molisoles	Prairie, chemozem, chesnut, Rendzinas	Montmorillonita, mica, vermiculita y clorita
Inceptisoles	Andosoles Brown forest, Sol Brun acide	Alofán Mica, silicatos de capas interestratificados
Aridisoles	Desérticos, Sierozem	Mica, vermiculita, silicatos de capas interestratificados, clorita
Entisoles	Suelos azonales Suelos Tundra Humic Gley	Muy variable Mica Montmorillonita

(Según Jackson, M. L. citado en Bear, 1964).

Filosilicatos tales como esmectitas, vermiculita e intergradientes 2:1-2:2 se presentan como minerales heredados en suelos moderadamente meteorizados como son los suelos de pradera, Gris-pardo y suelos podzólicos. Caolinita, haloisita y sesquióxidos hidratados así como intergradientes 2:1/2:2 predominan en suelos más meteorizados como son los Ultisoles. Los suelos hidromórficos intrazonales, incluyendo los Humic Gley y Grumosoles (Vertisoles) tienden a tener elevados contenidos en montmorillonita.

Sesquióxidos secundarios tales como hematita, goethita, gibbsita y alofán se forman en las Lateritas altamente meteorizadas, en Latosoles (Oxisoles) como ser, el Ferruginous Latosol, Hydrol Humic Latosol y Latosolic Brown soils. Estos suelos altamente meteorizados tienden a incrementar la proporción de minerales accesorios resistentes como ilmenita, magnetita y anatasa.

Al respecto son interesantes las investigaciones efectuadas por Bates (1962) y Sherman, (1952) en Hawaii. Bates, estudiando la descomposición de las lavas basálticas, concluye que los factores que controlan su descomposición son la edad, precipitación, composición y textura de la roca parental. Si el lavaje es moderado, la plagioclasa del basalto se altera a haloisita pero el vidrio volcánico desarrolla alofán junto a geles de sílice y alúmina. El olivino se transforma en serpentina o en montmorillonita y varios óxidos hidratados y geles férricos. Con un lavaje óptimo, los productos finales son gibbsita y minerales lateríticos junto a alúmina amorfa y hidróxidos de hierro. La formación de la gibbsita según Bates, puede verse en la Fig. 153, reacción XXIV. La formación de gibbsita a partir de feldespato puede ser, según este autor, directa o a través de haloisita pasando por una fase amorfa alofánica, (reacción XVII). La secuencia de meteorización de las lavas basálticas según Bates se puede ver en la Fig. 154.

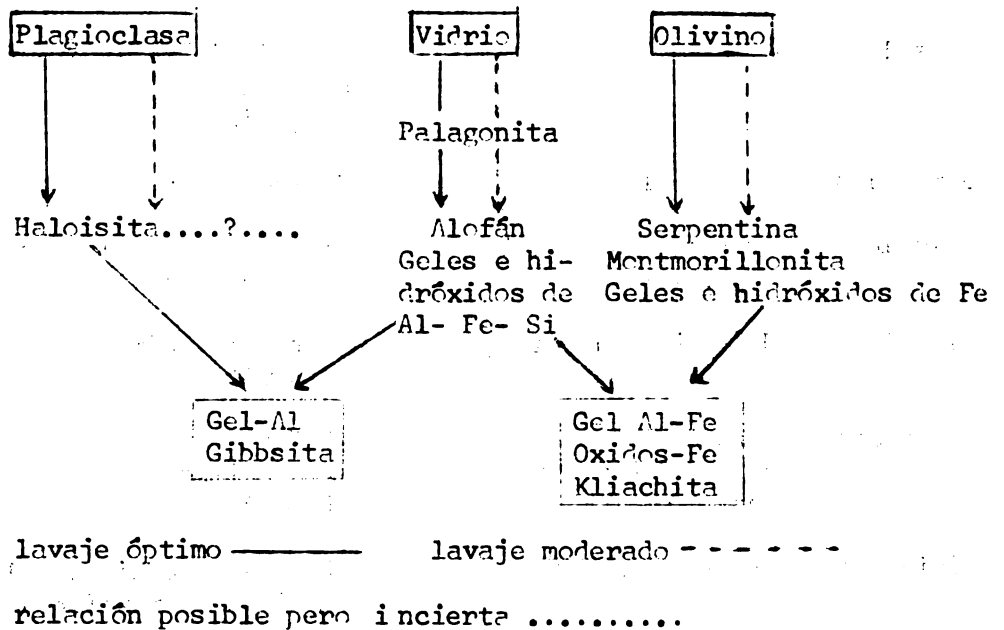


Fig. 154. Secuencia de meteorización de las lavas basálticas, Islas Hawaii. (Según Bates, 1962)

Sherman (1952b) la meteorización de los basaltos en Hawaii sigue dos tendencias y el factor principal no es tanto la cantidad sino la distribución de la lluvia total. Si existe una estación o período marcadamente seco, los

productos finales de meteorización estarán enriquecidos en óxidos férricos y de titanio; si no hay un período seco, la alúmina se hace dominante en la superficie del suelo. La secuencia de meteorización de Sherman puede verse en la Fig. 155.

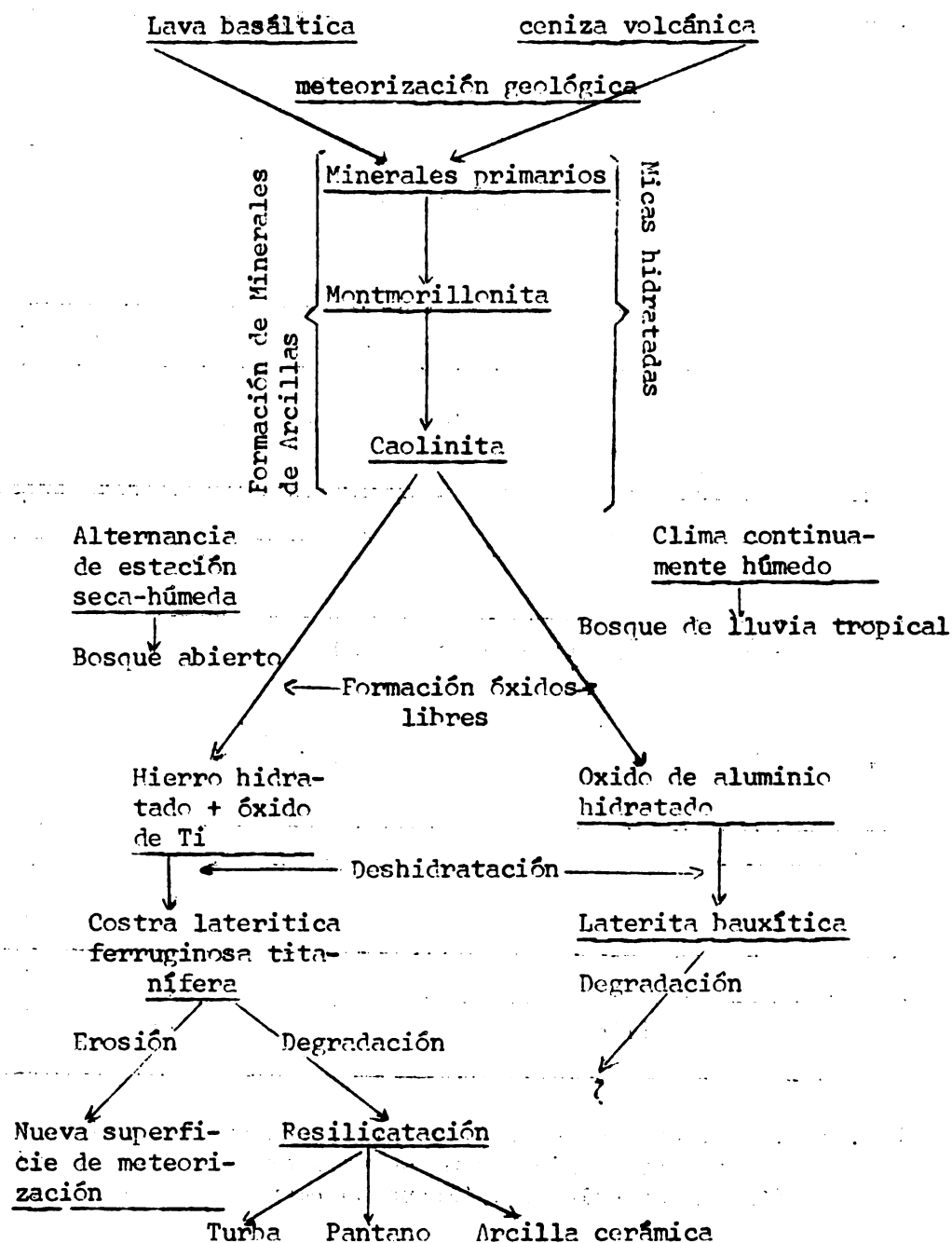


Fig. 155. Secuencia de meteorización de las lavas basálticas en las islas Hawaii (Según Sherman, 1952).

Sherman, Matsusaka, Ikawa & Uehara (1952) han desarrollado un interesante trabajo acerca del rol de la fracción amorfa en las propiedades de los suelos tropicales. Estos autores consideran que los productos de meteorización respecto a los óxidos evoluciona desde un sistema iónico, y continuando a través de uno amorfo, criptocristalino y cristalino. El sistema amorfo incluye alofán, óxidos hidratados de Al, Fe, Ti y Mn, hidróxidos de Fe y Al y geles de Al, Fe, Si y Ti.

Los óxidos hidratados amorfos se encuentran en cantidades tan grandes en los suelos tropicales que incluyen decisivamente sobre las propiedades de los suelos. El sistema de óxidos es muy sensible los cambios de humedad, geles y óxidos hidratados cripto-cristalinos contienen elevadas cantidades de agua, sobre todo los primeros que pueden llegar a retener más de 300% de agua. También los geles tienen una elevada CIC que se reduce considerablemente cuando son deshidratados, pasando a óxidos hidratados cripto-cristalino. El peso específico de los suelos que contienen estos óxidos en forma de geles es muy baja y puede llegar a ser de 0,25 a 0,50. En la Fig. 156 se muestra un cuadro sobre las relaciones que se producen entre los sistemas antedichos en los suelos tropicales calientes húmedas.

Iónico	Sistema Amorfo		Cristalino	
	GEL	Criptocristalino	Primario	Envegecido o deshidratado
Al^{+++}	$Al(OH)_3$?	$Al(OH)_3$ Gibbsita	$AlOOH$ Bohemita
Fe^{++}	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$FeOOH$ Lepidocrocita	$\gamma - Fe_2O_3$ Maghemita
Fe^{+++}	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$HFeO_2$ Goethita	Fe_2O_3 Hematita
Ti^{++}	?	$TiO_2 \cdot nH_2O$ Leucoceno	TiO_2 Anatasa	TiO_2 Rutito
Si^{++++}	Gel de Sílice	Opal	SiO_2 Cuarzo - α	

Fig. 156. Relaciones entre el sistema iónico, hidróxido, óxido hidratados y óxidos cristalinos como se presenta en suelos tropicales de la región húmeda calurosa. (Según Sherman y colaboradores, 1964).

Estudios recientes de Knox (1968) han demostrado por análisis en más de 100 suelos, que esmectitas o illita son predominantes en regiones áridas. En todos los Chernozem se determinaron esmectitas, muchos de ellos incluían illita y pequeñas porciones de caolinita. En los solonetz no se encontró caolinita. En suelos similares a suelos de álcali blanco y negro se determinó illita en todos ellos. Una situación similar se ha presentado en un área alcalina, cerca de Santiago, en Chile, donde se ha determinado la existencia de montmorillonita asociada a illita (Besoain, 1970).

Millot (1964) ha llegado a la conclusión que la serie paligorskita-sepiolita tiene importancia en los suelos desérticos. También se ha encontrado estos minerales como producto de meteorización del basalto en Africa del Sur (Grim, 1968) y en pequeñas cantidades se ha encontrado sepiolita en suelos derivados de lava leucíticas en Toscana, Italia (Besoain, 1969).

Inversión del ciclo de meteorización

Grim (op. cit.) admite que un cambio drástico en el ambiente de meteorización puede conducir a la regeneración de minerales de arcilla o a la formación de minerales propios de estados de meteorización iniciales. Se ha demostrado que la gibbsita desarrollada en suelos lateríticos puede ser resilicada y conducir a la formación de caolinita (ver reacción XVIII, en Fig. 153).

La regeneración de minerales de arcilla puede ser producto de la actividad humana. La adición continua de fertilizantes potásicos puede originar la formación de Illita. Tal cambio podría ocurrir muy rápidamente—un año—lo cual indica la rapidez con que los materiales arcillosos se ajustan por si mismos a los cambios ambientales (Grim op. cit.).

Síntesis de minerales de arcilla

Siempre ha sido de gran interés tratar de reproducir "in vitro" los fenómenos que se observan en la naturaleza. En el caso tan complejo como es la génesis de los minerales de arcilla, con concurrencia simultánea de factores geológicos, químicos, o aún biológicos, muchos de ellos desconocidos o difícilmente evaluables, la síntesis experimental de las filitas permite fijar ciertas condiciones experimentales y discernir las causas primarias de los fenómenos.

Dos tipos de síntesis han tenido éxito:

A. Síntesis a temperatura y presión ordinarias

Las primeras tentativas de síntesis fueron efectuadas por Sedletky (1937) a partir de una mezcla de silicato y aluminato sódico, lavada con una solución de $MgCl_2$ y dejada a reposo durante cuatro años. Los productos obtenidos tenían características cristalográficas semejantes a la montmorillonita.

Stresse & Hoffman (1941) obtuvieron resultados análogos por ebullición prolongada de un gel de sílice alcalino en presencia de $MgCl_2$.

Los trabajos más completos han sido, indudablemente, los efectuados por Henin & Caillere y colaboradores (1947-1964). Estos autores parten de soluciones muy diluidas de silicato o de silicato y aluminato y de un catión capaz de formar un hidróxido tipo "brucítico", es decir, en una coordinación a los iones que constituyen la capa octaédrica. Las soluciones se llevan muy lentamente al balón donde se efectúa la reacción y se mantiene la temperatura a $100^\circ C$ para acelerar la reacción, aunque Henin ha obtenido idénticos resultados a temperatura ordinaria.

De acuerdo a Henin (op. cit.) la capa octaédrica va a constituir la trama sobre la cual se construye el retículo arcilloso. Los tetraedros de SiO_4

se orientan por si mismos y, de acuerdo al pH y contenido de sales, se forman redes diferentes. El autor define algunas zonas de formación de las diferentes filitas. A pH elevado (8,0-9,0) y abundante disponibilidad de sales, la sílice precipita a ambos lados de la capa brucítica formando minerales difórmicos 2:1. A pH 6,0 - 7,0 se forman productos de tipo 1:1. A partir de hidróxidos con estructura octaédrica, Henin ha podido sintetizar filitas zíncicas, níquelíferas, magnésicas. En el caso de los alúminosilicatos naturales se incluyen en un plan más basto. Sólo la caolinita no ha sido posible sintetizarla bajo tales condiciones. Henin admite que la insolubilidad del hidróxido de aluminio en la región de pH bajo, donde la red de caolinita es estable, constituye la causa de este permanente fracaso. En condiciones hidrotermales, sin embargo, la caolinita ha sido sintetizada por numerosos autores (por ejemplo, Noll, 1936; Roy, 1954; etc.).

B. Síntesis a temperatura y presión elevadas

En este tipo de síntesis el material se somete a presión y temperatura elevada con lo cual se aceleran fuertemente los fenómenos de cristalización que se producen en la naturaleza, frecuentemente muy lentos. Para esto se usa una bomba calorimétrica, que se mantiene durante gran parte del tiempo a temperatura elevada y cuya presión se produce por la tensión del valor de agua, ya que la bomba está herméticamente cerrada.

En estas síntesis se han usado dos tipos de materiales: óxidos de aluminio y silicio, por una parte y minerales cristalinos naturales, por otra.

En la síntesis a partir de óxidos, los trabajos de Noll en Alemania, en el período 1932-1936 son clásicos. Posteriormente han sido proseguidos por Roy en U.S. A.

Los resultados pueden verse en las Tablas siguientes:

Tabla 28. Síntesis a presión y temperatura elevada. Influencia de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

	Razón $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$				
	0 : 1	1 : 1	2 : 1	4 : 1	1 : 0
500°C 350atm			Pirofilita		SiO ₂ amorfo
400°C 300atm	Boehmita Gibbsita				
250-300° 40-160atm	bajo de 120°	Caolinita			

Tabla 29. Síntesis a la temperatura de 300°C y a la presión de 87ats.
Influencia de la naturaleza del catión.

Nat. del catión	Razón MO/SiO ₂ /Al ₂ O ₃			
	0,2:4:1	0,2:4:1	0,37:2:1	1:4:1
Alcalinos y Mg ⁺⁺ o Alcalinos y Ca ⁺⁺	Montmorillonita y caolinita	Montmorillonita		
Alcalinos			Mica si el catión alcalino es K	Feldespato
Alcalinos e H ⁺	Caolinita			

Caolinita se ha sintetizado a partir de distintos sistemas. Síntesis a partir de iones ha sido lograda por Wey & Siffert (1962), para lo cual el aluminio debe ser hexacoordinado.

Síntesis a partir de geles sílico-alumínicos ha sido realizada por la escuela de Fripiat y colaboradores en Bélgica (1961), con pH bajos y buen drenaje.

Síntesis de la caolinita por silificación de la gibbsita ha sido obtenido por Wollast (1961-1963) bajo presión moderada.

De acuerdo a las experiencias de Noll (op. cit.) puede afirmarse que entre las diferentes redes de alúminosilicatos existen relaciones análogas a las que existen entre fases cristalinas de otros compuestos. La caolinita, que se forma a temperatura y presión más baja, para una cierta relación sílice/alúmina, es el mineral más estable. Su formación se ve favorecida por la presencia de iones H⁺, en cambio la montmorillonita se produce sólo en presencia de cationes alcalino-térreos.

Se ha intentado también la síntesis de filitas a partir de fases cristalinas. Grunner (1944) usó feldespatos como material de partida y, como se trataba de minerales más pobres en aluminio que las filitas, ajustó el aluminio en forma de óxido en la síntesis. Obtuvo caolinita a temperaturas inferiores a 350°C, para una razón SiO₂/Al₂O₃ cercana a 1,0. Entre 350 y 500°C se formaba pirofilita. La presencia de K⁺ determinó la síntesis de la muscovita.

Indudablemente, todas estas experiencias se han hecho bajo condiciones de temperaturas y presiones elevadas y, aunque se aproximan a las condiciones de síntesis de las arcillas bajo condiciones hidrotermales, no guardan ninguna relación a las condiciones de formación de la mayoría de los filosilicatos de origen detrítico formado bajo condiciones de presión y temperaturas normales.

Como conclusiones generales, puede establecerse que a baja temperatura y presión, las condiciones ácidas favorecen la formación de kanditas mientras que las condiciones alcalinas estimulan la síntesis de esmectitas. Si el metal

alcalino es potasio y se encuentra a concentraciones de cierto nivel, se estimula la formación de micas. La concentración mínima de potasio necesaria para la formación de mica, de acuerdo a los trabajos de Noll (K_2O) es de 0,2 a 0,37 por mol de Al_2O_3 . La presencia de Mg favorece particularmente la formación de montmorillonita.

A temperaturas superiores a $350^\circ C$ y bajo presiones moderadas, se forma pirofilita en lugar de la caolinita y con exceso de Al_2O_3 se sintetiza boehmita. A temperaturas y presiones elevadas se podrían desarrollar otras fases alúmina. A temperaturas más elevadas, bajo condiciones ácidas o alcalinas, no pueden siempre mantenerse las generalizaciones anteriores. Mica podría formarse bajo condiciones ácidas y caolinita o pirofilita podrían desarrollarse en presencia de exceso de K_2O , dependiendo de la temperatura, cantidad de K_2O y la razón SiO_2/Al_2O_3 .

Bajo condiciones hidrotermales o a baja temperatura no se conoce la síntesis de la attapulgita-sepiolita. Sin embargo, Mutton & Roy (1958) indican que estos minerales se alteran rápidamente a esmectitas por tratamientos hidrotermales suaves.

Alofán, como producto de alteración hidrotermal, en granodioritas asociadas con venas de cuarzo-pirita ha sido citado por Skvortsova & Kopenhagenova (1958), pero hasta ahora no se ha intentado sintetizar alofán "in vitro".

BIBLIOGRAFIA

1. AOMINE, S. & WADA, K. Occurrence of gibbsite in weathering of volcanic materials at Kuoishibaru, Kumamoto. *Soil Sci. and Plant Nutr.* Tokyo 4(12):25-31. 1966.
2. _____ . Comunicación personal. 1970.
3. _____ & MIYAUSHI, N. Imogolite from Imogo layers in Kyushu. *Soil Sci. and Plant Nutr.* Tokyo 11(5):28-35. 1965.
4. BARSHAD, I. Chemistry of Soil and Development: 1-63. (En *Chemistry of the Soil*. Ed. by F. E. Bear. 1964. Reinhold Publ. Comp. London). 1964.
5. BASSET, W. A. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. *Bull. Geol. Soc. Am.* 71:449-456. 1960.
6. BATES, T. F. Halloysit and gibbsit formation in Hawaii. *Clays and clay minerals*. Pergamon Press. N. Y. 11:315-328. 1962.
7. BESOAIN, M. E. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Inagural-Dissertation Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn. 1-344. 1969a.
8. _____ . Mineralogía de las arcillas de algunos suelos volcánicos de Chile. *Agricultura Técnica*. Santiago. 18(2):110-165. 1958.
9. _____ . Imogolite in volcanic ash soils of Chile. *Geoderma* 2. Amsterdam: 151-169. 1968/69.
10. _____ . Posible influencia termovolcánica en la formación de algunos suelos rojos arcillosos derivados de cenizas. (No publicado). 1968.
11. _____ & GARCIA VICENTE, J. Clay mineralogy of some volcanic ash soils of Chile. *Pflernahr. Dung. Bodenk., Abh.* 98(3):349-366. 1962.
12. _____ . Volcanic-ash soils of Chile. Meeting on the Class. and Corr. of Soils from Volcanic Ash. FAO., Rep. 14:92-93. Rome. 1965.
13. _____ , LEON, L. & WRIGHT, Ch. M. Rapa-nui (Easter Island Soils). Genesis and mineralogical relationships. (unpublished). 1970.
14. BIRRELL, K. S. Some properties of volcanic ash soils. Meeting on the Class. and Corr. of soils from volcanic ash. FAO-Report 14:74-81. Rome. 1965.
15. _____ & GRADWELL, M. Ion-exchange phenomena in soils containing amorphous minerals constituents, *N.Z.J. of Sci.* Vol.7:130-147. Oxford.

16. BOWEN, N. L. The evolution of the igneous rocks. Dover Publ., Inc. (Ed. 1956) N. York. 1-332. 1928.
17. BUCKMAN, D. C. & BRADY, M. The nature and properties of soils. 6th. Ed. McMillan Company, New York, USA. 1960.
18. CAILLERE, S. & HENIN, M. S. Vues d'ensemble sur le probleme de la synthese des mineraux phyliteux a basse temperature. Genese et synthese des Argilles. C. N. R. C. Paris. 31-41. 1962.
19. _____, _____. Essais de synthese des minéraux argileux. Verre Silicates indus. 13:63-64. Paris. 1948.
20. _____, _____. Vues d'ensemble sur le probleme de la synthese des mineraux phyliteux á basse temperature. Genese et synthese des argiles. Paris. 31-43. 1962.
21. _____, _____. La mineralogie des Argilles. Masson Ed. Paris. 1-335. 1964.
22. CORRENS, C. W. Einführung in die Mineralogie. Magmatische Gesteinsbildung. Springer Verlag. Berlin. 1968.
23. DEKOCK, P. C. The effect of natural and synthetic chelating substances on the mineral status of plants. Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci. Wisconsin. 574-579. 1960.
24. DEVORE, G. W. The surface chemistry of feldspars as an influence on their decomposition products. Proc. Nat. Conf. Clays and Clay Minerals. 6:26-41. 1958.
25. DUDAL, R. & SOEPRAPTOHARDJO, M. Some considerations on the genetic relationships between latosols and andosols in Java (Indonesia). 7th Intern. Congress of Soil Science. Madison, Wis. USA. Vol. IV:229-236. 1960.
26. EGAWA, T. Mineralogical properties of volcanic ash soils in Japan. Meeting on the Class. and Corr. of soils from volcanic ash. FAO-Rep. No. 14, Rome:89-91. 1965.
27. _____ & OSHIKANO, Y. Vermiculite type clay minerals in some "Kuroboku" soils distributed in Mie Prefecture of West Japan. Soil Sci. and Plant Nutr. 9 (3):27-31. 1963.
28. _____ & SATO, A. A study of DTA curves of allophanic clays from volcanic ash soils in Japan. Advances in Clay Science. 2(385): 498-500. Tokyo. 1960.
29. FLACH, K. Genesis and morphology of ash-derived soils in the United States of America. Meeting on the Class. and Corr. of Soils from Volcanic Ash. FAO Rep. 14:61-70. Rome. 1965.
30. FIELDS, M. & SWINDALE, L. D. Chemical weathering of silicates in soil formation. J. Sci. Tech. New Zealand. 56:140-154. 1954.

31. FIELDS, M. The nature of allophane in soils. Part 1: Significance of Structural Randomness in Pedogenesis. New Z. J. of Sci., Vol. 9. 3:599-607. Wellington. 1966.
32. _____ & FURKERT, R. J. Nature of Allophane in Soils. Part 2: Differences in Composition. New Z. J. of Sci., Vol. 9, 3:608-622. Wellington. 1966.
33. _____. Clay Mineralogy of New Zealand Soils. Part 4: Differential Thermal Analysis. New Z. J. of Sci. and Tech. Wellington 38(6): 533-570. 1957.
34. _____. Soil Science and Extension Work. The role of clays in soil fertility. New Zealand Inst. of Agric. Sci. Prof. Publ. Wellington 167:84-102. 1958.
35. _____. Clay Mineralogy of New Zealand Soils. Part 2: Allophane and Related Mineral Colloids. New Z. J. of Sci. and Techn. 37:336-350. Wellington. 1955.
36. _____ & WILLIAMSON, K. I. Clay Mineralogy of New Zealand Soils. Part I: Electron micrography. New Zealand J. Sci. and Tech. Wellington 37(3):314-335. 1955.
37. FREDERICKSON, A. F. Mechanism of weathering. Bull. Geol. Soc. Am. 62:221-232. 1951.
38. FURKERT, R. J. & FIELDS, M. Allophane in New Zealand Soils. 9th Inter. Congress of Soil Science. Vol. III:133-141, Adelaide. 1968.
39. GASTUCHE, M. C. & DE KIMPE, C. La genese des mineraux argileux de la famille du Kaolin. II. Aspect Cristallin. Genese et Synthese des Argiles. C. N. R. C., 64-74. Paris. 1962.
40. _____ & HERBILLON, A. Etude des gels d'alumine: cristallisation en milieu desionisé. Bull. de la Societé Chimique de France. 1404-1412. Paris. 1962.
41. GOLDSCHMIDT, V. M. The principles of the distribution of chemical elements in minerals and rocks. J. Chem. Soc. London. 655-672. 1937.
42. GORDON, M. & TRACEY, J. I. Origin of the Arkansas bauxite deposits. Problems of clay and laterite genesis. Am. Inst. Min. Met. 12-34. 1952.
43. GOLDICH, S. A. A study of rock weathering. J. Geol. 46:17-58. 1938.
44. GORBUNOV, N. I. & SUNG TA-CHENG. Obrazovanie vtorichnykh mineralov na pervoi stadii formirovaniya pochv. (Formation of secondary minerals during the initial stage of soil formation). Citado por Parfenova, E. I. & Yamilova, E. A. Mineralogical Investigations in soil science. Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem). 1960.

45. GRIM, R. Clay Mineralogy. Second Printing. Ed. McGraw-Hill. 1968.
46. GRUNER, J. W. Hydrothermal alteration of feldspars in acid solutions between 300°C and 400°C. Econ. Geol. 29:578-589. 1944.
47. HAY, R. L. Rate of formation and mineral alteration in a 4000 years ash soil of St. Vincent. Amer. J. of Science, New Haven 258:354-368. 1960.
48. HOSKING, J. S., NIELSON, M. A. & CARTHEW, A. R. A study of clay mineralogy and particles size. Australian J. Agr. Res. 8:45-74. 1955.
49. ILER, R. K. The colloid chemistry of silica and silicates. Cornell Univ. Press, Ithaca. 1955.
50. JACKSON, M. L., TYLER, S. A., WILLIS, A. L., BOURBEAU, G. A. & PENNINGTON, R. P. Weathering sequence of clay size minerals in soils and sediments. Fundamental generalizations. J. Phys. Coll. Chem. 52:1237-1260. 1948.
51. _____. Weathering of primary and secondary minerals in soil. 9th. Int. Congress of Soil Sci. Vol. II. 281-292. Adelaide. 1968.
52. _____. Structural role of hydronium in layer silicates during soil genesis. Trans. Int. Congr. Soil Sci. 7th Congress. Madison 2:445-455. 1969.
53. _____. Aluminium bonding in soils: A unifying principle in soil science. Soil Sci. Amer. Proc. 27(1):1-10. Wisconsin. 1963.
54. _____. Soil chemical analysis - Advanced Course. University of Wisconsin. Madison, USA. (second printing, 1965). 1956.
55. _____ & SHERMAN, G. D. Chemical weathering of minerals in soils. Advances in Agronomy, Vol. 5, No. 1. 1953.
56. _____. Chemical composition of the soil. En: Chemistry of the Soil. Ed. by F. Bear. 1964. Reinhold Publ. Corp. N. Y.
57. JARITZ, G. Ein vorkomen von Imogolit in Bimsböden Westdeutschlands. Pflanznähr. Düng. Bodenk. Weinheim 117:66-77. 1967.
58. JENNY, H. Factors of soil formation. McGraw-Hill. New York. 1941.
59. _____. Prognosis of Soils. Applied Sedimentation (P. D. Trask, ed.): 41-61. Wiley, New York. 1950.
60. JENNE, E. A. Mineralogical, chemical and fertility relationships of five Oregon coastal soils. Citado por K. S. Birrel, en Report 14, p. 81. Rome 1965.
61. JOHANNESSON, B. The soils of Iceland. Univ. Research Inst. Dept. of Agric. Serie B. Reykjavik. 13:1-140. 1960.

62. KANNO, I. Genesis and classification of the main genetic soil types in Japan. Bull. Kyushu Agric. Exp. Sta. Chikugo VII:1-185. 1961.
63. _____. Genesis and classification of humic allophan soils in Japan. Trans. Comms. IV & V, Int. Soc. Soil Sci. Wellington:422-427. 1962.
64. _____, KUWANO, I. & HONJO, G. Clays minerals of Gel-like substances in pumice beds. Advance Clay Sci. Tokyo II:355-366. 1960.
65. _____. Clay minerals of volcanic ash soils and pumice in Japan. Advance Clay Sci., Vol. I. 213-233. Tokyo. 1959.
66. _____ & ARIMURA, S. Plant opal in Japanese soils. Soil and Plant Food. Tokyo 4:62-67. 1958.
67. KAWASAKI, H. & AOMINE, S. So-called 14A minerals in some ando soils. Soil Sci. Pl. Nutr. Tokyo 12(4):18-24. 1963.
68. KELLER, W. D. Principles of chemical weathering. Lucas Brother. Columbia, Missouri. (Printing) Ed. 1957. 1-111. 1968.
69. _____. Chapter 1: Processes of origin and alteration of clay mineral. In Soil Clay Mineralogy, Ed. by Rich, G. I. & Kunze, G. H. The Univ. of North Carolina Press. USA. 1964.
70. KNOX, E. Citado por Grim, R. Origin and occurrence of the clay minerals. Clay Mineralogy. Ed. McGraw-Hill. 1968.
71. KLINGE, H. Die Böden El Salvadors, Zentrallamerika. N. Jb. Miner. Geol. Paläont. 9:404-416. Stuttgart. 1960,a.
72. _____. Beiträge zur Kenntnis tropischer Böden. III:Der rezente hypsometrische Formenwandel der Bodendecke in El Salvador (Zentralamerika). Pflernähr. Düng. Bodenk. 90(135):70-82. Weinheim. 1960,b.
73. KUBIENA, W. Materialien zur Geschichte der Bodenbildung auf den Westkanarien. 6th. Int. Congress of Soil Science. Vol. E. 241-246. Paris. 1956.
74. LOUGHNAN, F. C. Chemical weathering of the silicate minerals. Am. Elsevier Publ. Comp. Inc. 1-154. New York. 1969.
75. MARSHALL, C. E. The physical chemistry and mineralogy of soils. John Wiley & Sons, Inc., New York. 1964.
76. McDOWELL, L. L. An investigation of the surface chemistry of the micas. Ph.D. Thesis. Univ. of Missouri. 1960.
77. MCKENZIE, R. C. Retention of exchangeable ions by montmorillonite. Int. Clay Conf., Pergamon Press. N. Y. 183-193. 1963.
78. MILLOT, G. Geologie des argilles, Masson Ed. Paris. 1964.

79. MITCHELL, W. A. A review of the Mineralogy of Scottish Soil Clays. *J. Soil Sci.*, Vol. 6, no. 1. 1955.
80. MATSUI, T. & TOTANI, M. Studies of some fractions of vermiculite clay separates from Japanese soils. *Clay Sci.*, Tokyo 1(6):155-166. 1963.
81. MIYAUSHI, N. & AOMINE, S. Does "Allophane B" exist in Japanese volcanic ash soils. *Soil Sci. & Plant Nutr.* Tokyo, 10(5):199-203. 1964.
82. MOHR, E. C. J. & VAN BAREN, F. A. *Tropical soils*. Interscience Publ. N. York. 1954.
83. NOL, W. Über die Bildungsbedingungen von Kaolinit, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Analcim. *Mineralog. petrog. u. Mitt.* 48:210-246. 1936.
84. OHMASA, M. Scope of volcanic ash soils. Their extent and distribution. Meeting on the Class. and Corr. on soils from Volcanic Ash. FAO Rep. no. 14 56-60. Rome. 1965.
85. OSAKA, J. On the mechanism of formation of precipitated allophane. *Advances Clay Sci.*, Vol. 3:342. Tokyo. 1963.
86. PARFENOVA, E. I. & YARILOVA, E. A. Mineralogical Investigations in Soil Science. (Mineralogicheskie issledovaniya v pochvovedenii). Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem. 1-177. 1965.
87. PEDRO, G. An experimental study on the geochemical weathering of crystalline rocks by water. *Clay Minerals, Bull.* 4:266-281. 1961.
88. _____. Genese des Mineraux Argileux par lessivage des Roches cristallines au laboratoire, Genese et Synthese des Argilles. C.N.R.S. 99-106. Paris. 1962.
89. _____, JAMAGNE, M. & BEGON, J. C. Mineral interaction and transformation in relation to pedogenesis during the quaternary. *Soil Sci.* Vol. 107, no. 6. 1969.
90. PECROT, A., GASTUCHE, M.C., DELVIGNE, J., VIELVOYE, L. & PRIPIAT, J.J. L'alteration des roches et la formation des sols au Kivu. Publ. de l'Institut Nat. pour l'etude Agronomique du Congo (INEAC). Serie Scientifique. Brüssel 17:1-90. 1962.
91. PETTIJOHN, F. J. *Rocas sedimentarias*. Ed. Eudeba. Buenos Aires. 1964.
92. POLYNOV, B. B. *The cycle of weathering* (A Muir, transl.) Thos. Murby. London. 1937.
93. RANKAMA, K. & SAHAMA, T. H. G. *Geoquímica*. Ed. Aguilar. Madrid. 1956.
94. ROY, R. & OSBORNE, E. T. Studies in the system alumina-silica-water. Symposium on problems of clay and laterite genesis. *Amer. Inst. Min. Met. Engrs.* 76:853-885.

95. SADSAWKA, M. A. & BESOAIN, E. Meteorización experimental acelerada, en ciclo cerrado de cenizas volcánicas frescas. (No publicado). 1970.
96. SCHATZ, A., SCHATZ, V. & MARTIN, J. J. Chelation as a biochemical weathering agent. *Bull. Geol. Soc. Am.* 68:1792-1793. 1957.
97. SCHUYLENBORGH, J. V. Investigation on the classification and genesis of soils derived from acid tuffs under humid tropical conditions. *Neth. J. Agric. Sci.*, Vol. 5, no. 3:195-210. Wageningen. 1957.
98. SCHWERTMANN, U. *Pflanzenernährung, Dungung und Bodenkunde.* 97:9.
99. SHERMAN, D. G., MATSUSAKA, Y., IKAWA, H. & UEHARA, G. The role of amorphous fraction in the properties of tropical soils. *Agrochimica, Rome*, VIII(2):146-162. 1964.
100. _____. Factor influencing the development of lateritic and laterite soils in the Hawaii Islands. *Pacific Sci. Honolulu* 3:307-314. 1949.
101. SEGALEN, P. Les principaux groups de sols du Nord-ouett de Madagascar. 6th Int. Congress of Soil Science. Paris/France, E:307-309. 1956.
102. SHERMAN, D. G. The genesis and morphology of the alumina-rich laterite clays. *Clay and laterite genesis. Am. Inst. Min. Met.* 154-161. 1952.
103. SINGEN, Al. The argillation of sub-marine tuffs from Mount Carmen/ Israel Clay Min. Bull. Oxford. 7(1):101-110. 1967.
104. SHOJI, S. & MASUI JUN-ICHI. Amorphous Clay Minerals of Recent Volcanic Ash Soils in Hokkaido (I). *Soil Science and Plant Nutrition*, Vol. 15(4):161-168. (II). *Id. Vol.* 15(5):191-201. Tokyo. 1969.
105. SOBOLEV, V. Vvedenie v mineralogiyu silikatov (Introducción a la mineralogía de los silicatos). *Izdatel'stvo L'vovskogo universiteta* (Citado por Parfenova, E. I. & Yarilova, E. A. 1965. *Israel Program for Scientific translations. Jerusalem.*) 1949.
106. STEVENS, R. E. & CARRON, M. K. Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. *Am. Mineralogist* 33:31-49. 1948.
107. STICHER, H. & BACH, R. Fundamentals in the chemical weathering of silicates. *Soils & Fertilizers.* 29(4):321-325. 1966.
108. STRAKHOV, N. M. Principles of Lithogenesis. Vol. I (J. P. Fittsimmons, S. I. Tomkeieff & J. E. Hemingway, translators) Oliver and Boyd, London. 1967.
109. SUDO, T. Clay mineralogical aspects of alteration of volcanic glass in Japan. *Clay Min. Bull* 2(1):96-106. Oxford. 1954.
110. _____ & NAKAMURA, T. Hiss ngerite from Japan. *Amer. Min. Lancaster* 37:618-621. 1952.

111. SKVORTSOVA & KOPENHENOVA. (Formation of allophane under hydrothermal condition. Zap. Vses. Mineralog. Obshchestva, 87:695-698. 1958).
112. SWINDALE, L. D. The properties of soils derived from volcanic ash. Meeting on Class. and Corr. of Soils from Volcanic Ash. FAO Rep. 14:53-55. Rome. 1965.
113. TAMURA, T. & JACKSON, M. L. Structural and energy relationships on the formation of iron and aluminium oxides, hydroxides and silicates. Science, 117:381-383. Lancaster/Pa. 1953.
114. TAMM, O. Experimentelle studien über die Verwitterung und tonbildung von Feldspaten. Chemie der Erde, 4:420-430. 1930.
115. TAN, K. H. The andosol in Indonesia. Meeting on the Class and Corr. of soils from volcanic ash. FAO Report Rome. 14:30-35. 1965.
116. TAKAHASHI, H. Effects of Dry Grinding on Kaolin Minerals. I-III, Bull. Chem. Soc. Japan, 32(3):235-263. Tokyo. 1959, a.
117. _____ . Wet grinding on Kaolin Minerals. Bull. Chem. Soc. Japan., 32(4):381-387. 1959.
118. THIESEN, A. A. Kristalline Bestandteile saurer tropischer Böden auf vulkanischem Ausgangsmaterial in Kenia. Pflernähr. Düng. Bodenk. Weinheim 115:173-181. 1965.
119. UCHIYAMA, N., MATSUI, J. & ONIKURA, Y. Humus clay pan developed on a volcanic ash soil. 7th Int. Congress of Soil Sci. Madison/Wis. USA, IV:443-450. 1960.
120. _____ , MASUI JUN-ICHI & SHOJI, S. Crystalline clay minerals of the soils derived from recent volcanic ashes in Hokkaido, Japan. Soil Science and Plant Nutrition. 14(4):125-132. 1968.
121. WADA, K. Structural schema of soil allophane. Amer. Min. Lancaster. 52:690-703. 1967.
122. WEAR, J. I. & WHITE, J. L. Potassium fixation in clay minerals studies as related to crystal structure. Soil Sci. 71:1-14. 1951.
123. WEY, R. & SIFFERT, B. Reactions de la silice monomoléculaire in solution avec les ions Al^{3+} et Mg^{2+} . Genese et synthese des Argilles. C.N.R.C. Coll. Int. Paris. 11-23.
124. WHITTIG, L. D., KILMER, V. J., ROBERTS, R. C. & CADY, J. D. Characteristics and genesis of Cascade and Powell soils of Northwestern Oregon. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 21(2):226-232. Madison. 1957.
125. WRIGHT, J. R. & SCHNITZER, M. Metallo-organic interactions associated with podsolisation. Proc. Soil Soc. Amer. 37:171-176. 1963.
126. YOSHINAGA, N. & AOMINE, S. Allophane in some andosols. Soil Sci. Pl. Nut. Tokyo 8(2):5-13. 1962.

PROCEDIMIENTOS DE ANALISIS EN MINERALOGIA DE ARCILLAS DE SUELOS

En algunos capítulos de estos apuntes nos hemos referido a las dificultades analíticas de identificación, provenientes del muy pequeño tamaño de los cristales de la arcilla. Esto implica que los métodos ópticos, de uso muy general en mineralogía, tengan una aplicación sumamente limitada y que gran parte de las informaciones provengan del uso indirecto de métodos químicos y físicos.

Hemos dicho también que no existe una técnica única capaz de dar una información completa sobre la mineralogía de la arcilla del suelo sino que deben aplicarse la mayoría de los métodos en uso y los resultados deben integrarse.

Presentamos muy resumidas, incluyendo los desarrollos teóricos, los principales métodos en uso, para el análisis de minerales de arcilla.

Métodos térmicos

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 comienzos de Siglo y se usó preferentemente para el estudio de los cambios de estructura al calentar los metales.

En ATD, la diferencia de temperatura (dT) de una muestra de prueba frente a la de un material térmicamente inerte situada junto a ella, se mide como una función de la elevación de temperatura (T) del block porta-muestras a medida que la temperatura se eleva uniformemente desde 0°a 1000°C .

Así se tiene:

$$dT = f(T)$$

Frecuentemente se registra la temperatura diferencial como una función del tiempo, $-dT/dt$ si el horno se calienta a una velocidad constante.

La diferencia de temperatura entre la muestra prueba y el material inerte se deben a dos causas:

1. Reacciones endotérmicas: se absorbe calor durante la reacción. En las arcillas tales reacciones se deben a la evaporación del agua por deshidratación: $\text{HOH-sólido} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (gas)}$ y también a la deshidroxilación de los grupos OH estructurales, según la reacción: $2\text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O(gas)} + \text{O}^2$.
2. Reacciones exotérmicas: se cede calor en la reacción. Se producen por ejemplo, por la ignición de carbón, oxidación de sulfuros, desarrollo de nuevas fases o recristalización de componentes en una nueva especie.

Diferencias en la temperatura de deshidroxilación podrían deberse tanto a variaciones de estructura como a variaciones en la especie iónica. Esto

Último posibilita un medio para diferenciar minerales dentro de una serie isomórfica, ya que cada especie se encuentra fuertemente definida según la naturaleza de los iones isomórficos.

Las ventajas del ATD radican en su simplicidad, rapidez, sensibilidad y especificidad para minerales que no pueden ser analizados por el método de difracción de electrones o rayos X, como son los minerales amorfos.

Rayos X es la mejor técnica unitaria, pero de aplicación muy limitada en cuanto a 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. El análisis elemental, por otra parte, da informaciones cuali y cuantitativas muy específicas de los elementos existentes, pero no los relaciona estructuralmente a las series. ATD proporciona información sobre la estabilidad (=energía) estructural de acuerdo al grado y calidad de la sustitución isomórfica situándose así en una posición intermedia entre el análisis de rayos X y el análisis químico.

Metodología

La diferencia de temperatura entre el material inerte y la muestra de prueba se compara colocando pares termoeléctricos en oposición en ambas muestras. Durante el calentamiento se origina una fuerza electromotriz (fem) que convenientemente amplificada, puede ser medida y graficada. El termopar juega el rol de un termómetro muy sensible.

Una muestra inerte (arcilla o alúmina calcinadas) que tenga una conductividad térmica próxima a la muestra de prueba, se calienta en un horno con una velocidad constante y lo más lineal posible, de 10°C por minuto, registrándose en forma continua la temperatura diferencial entre ambas muestras. Si la muestra de prueba experimenta una reacción de absorción de calor, su temperatura se hace más baja que la muestra inerte, hecho que se acusa tanto en el instrumento que está midiendo la fem desarrollada (milivoltímetros, galvanómetros, etc.) como en el inscriptor por desplazamiento de la curva sobre una línea base (línea cero) hacia arriba o abajo. Si la muestra tiene una reacción que desprende calor, se hace temporalmente más caliente que la referencia y la fem tendrá un signo diferente a la reacción anterior: el desplazamiento de la curva sobre la línea de cero será inverso (ver Fig. 159).

El aparato de ATD tiene dispositivos de modo que pueda registrarse la temperatura a la cual dichos cambios se han efectuado. La diferencia de temperatura se registra gráficamente mediante registradores electrónicos, transistorizados, de tipo X, Y o x_1 , y_1 después de una adecuada amplificación de la fem producida. Se suelen usar registradores fotográficos. Es frecuente también que se controle la atmósfera del horno introduciendo gases inertes (nitrógeno, helio). También se suele hacer uso del vacío o presiones elevadas.

Equipo de ATD

Un esquema de un equipo muy conocido (Netzsch o Linseis, Selb/Bayern, Alemania) se muestra en la Fig. 157. El equipo consta de un horno, termocuplas y portamuestras, inscriptor y unidad de control y programación.

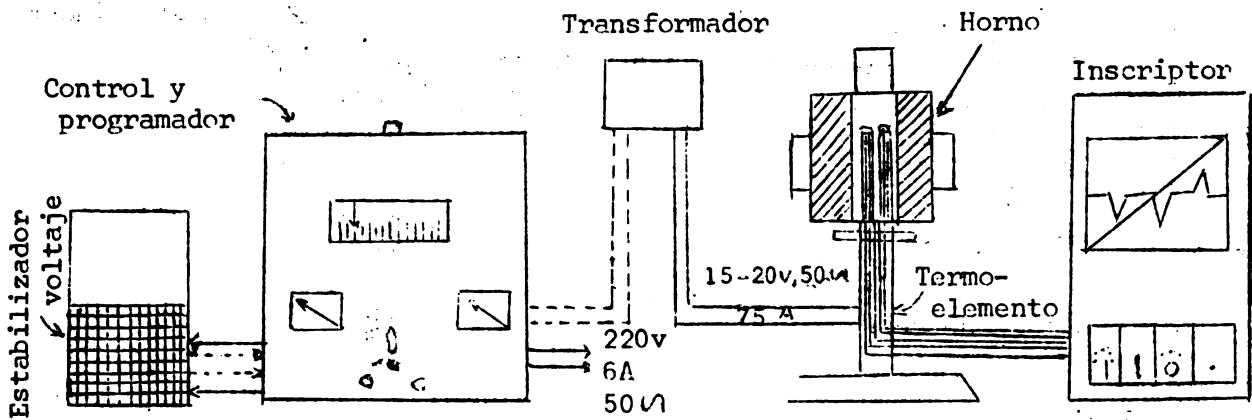


Fig. 157. Aparato de análisis térmico diferencial.

Horno: Se usan frecuentemente hornos de Kanthal. Operan a bajo voltaje, 15-20v c.a. y a un amparaje de 75A. Corriente estabilizada. Pueden ser verticales u horizontales (Ver Fig. 157).

Unidad de control y programación: La función es mantener una velocidad de calentamiento sensiblemente constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ que es la más usada (también pueden usarse velocidades de 5, 20 y $50^{\circ}\text{C}/\text{min.}$). Grado de calentamiento y temperatura final se programan al comienzo. La forma más simple de obtener una velocidad de calentamiento constante es haciendo actuar un motor sincrónico sobre un reóstato de modo que incremente el voltaje de acuerdo a los requerimientos del horno.

Termocuplas (termoelementos). Las más usadas son de Pt-Pt+10% Rh, de alta resistencia aunque su fem es relativamente pequeña: a $20^{\circ}\text{C} = \text{mv}$ y $1000^{\circ}\text{C} =$. Un buen amplificador obvia el problema de la menor sensibilidad de estas termocuplas. La posición de estos termoelementos se ve en la Fig. 158. Otras termocuplas, por ejemplo, de chromel-alumel o Ni-Cr/Ni, aunque producen mayor fem, se deterioran fácilmente.

Portamuestras: Se usa frecuentemente pocillos de platino, blocks de níquel, cerámicos o de cromo-níquel. Los portamuestras tienen dos cavidades, una para la muestra de prueba (2) y otra para la inerte (1) colocados simétricamente (Ver Fig. 158). Los termopares deben ser fácilmente reemplazables en caso de ruptura. Una segunda termocupla situada en la muestra inerte (1), indica el curso de la temperatura durante el calentamiento y sirve para saber a que temperatura se producen las reacciones. Las dimensiones del portamuestra deben ser suficientemente grandes $0,5\text{cm} \times 2\text{cm}$ de largo, como para permitir la medida de reacciones débiles.

Inscriptores: Deben permitir el registro simultáneo del voltaje diferencial y temperatura del block. Se requiere generalmente un preamplificador

y un amplificador para graficar voltaje tan bajos, que van desde los 0,1mv a 50mv. El papel de registro tiene varias velocidades (120, 240 y 360mm/hora). El instrumental más refinado tiene dispositivos de contravoltaje que permiten el registro del voltaje diferencial aunque haya sido sobrepasado, en uno u otro sentido los límites del papel. Por ejemplo, el modelo de la casa Netzsch permite 5 expansiones negativas o positivas, lo cual significa, trabajando a la máxima sensibilidad, tener un registro para la reacción de 600 °C de la caolinita de 50cm de longitud. Los instrumentos modernos han reducido considerablemente su tamaño y son totalmente transistorizados.

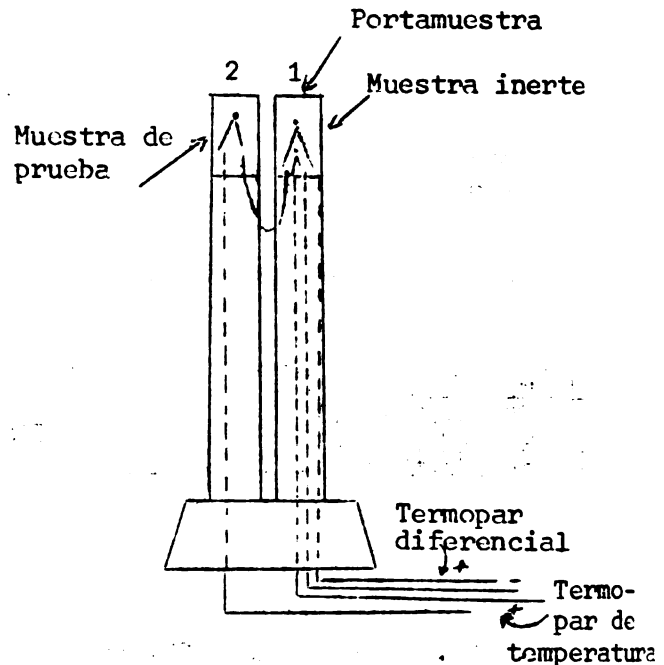


Fig. 158. Sistemas de termopares en oposición (Modelo Netzsch, Selb/Bayern. Alemania).

Ventajas del ATD: Aparte de su sencillez y relativa rapidez, el efecto térmico que acompaña la descomposición de los minerales de arcilla es considerable, hecho que da posibilidades de hacer mediciones muy cuidadosas y altamente diagnósticas. Además, el intervalo de temperatura a la cual se producen las reacciones de la mayoría de los minerales de arcilla es bien definida. Esto significa que las interferencias entre los distintos constituyentes de las arcillas no tiene tanta importancia como en otros métodos.

Las principales causas de desviación de la línea de la base o línea cero de la horizontal se deben a:

- Colocación asimétrica del bloque o portamuestra respecto a las paredes del horno.
- Colocación asimétrica de las termocuplas en el portamuestra.
- Diferencias de difusividad térmica entre la muestra inerte y prueba.
- Diferencias de compactación entre las muestras

Los efectos térmicos más importantes en los minerales de arcilla se encuentran en tres rangos de temperatura (Ver Fig. 159). La región entre 20°C-200°C donde se producen picos endotérmicos debido a pérdidas de agua libre o superficial. Una región media, entre 450-700°C donde se producen reacciones endotérmicas debida a pérdidas de grupos OH⁻ estructurales. Una región de alta temperatura, sobre 800°C asociada a reacciones endotérmicas debidas al quiebre final de la estructura (OH residuales) y una reacción exotérmica resultante de la formación de nuevas fases de recristalización.

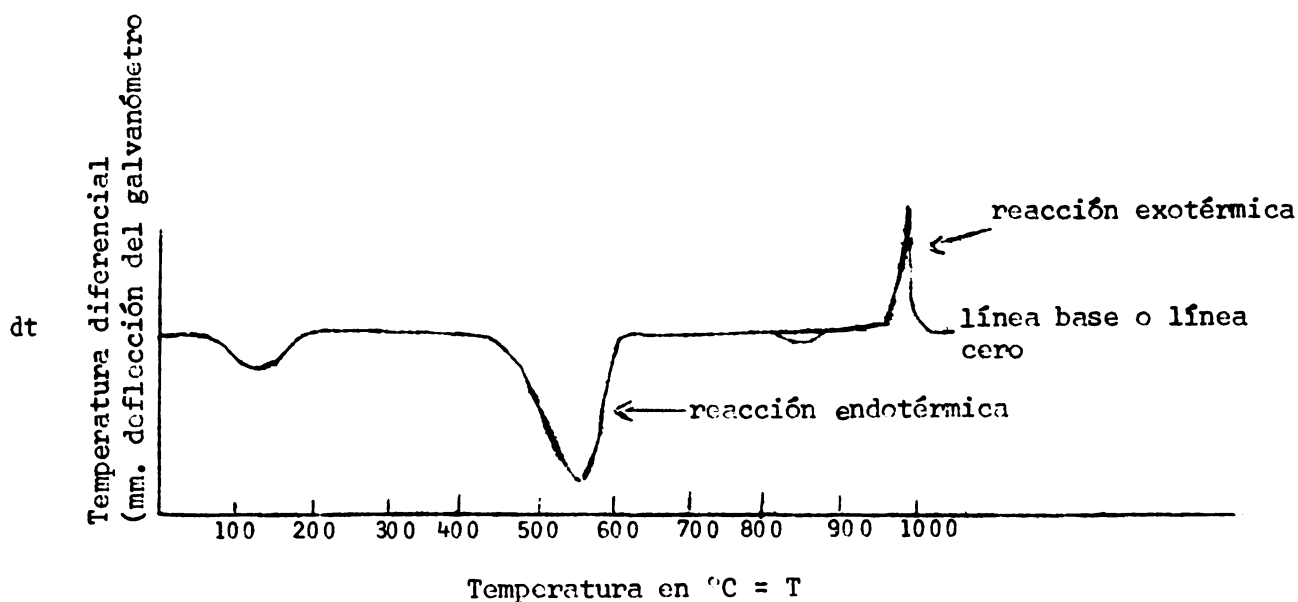


Fig. 159. Termograma de la metahaloisita. La escala horizontal puede ser tiempo o temperatura, dependiendo del registrador.

Diagramas y temperaturas características de los diferentes minerales de arcillas standards y de suelos se ven en las Figs. 160 y 161.

Análisis térmico integral (ATI)

En los minerales de arcilla y óxidos hidratados o hidróxidos existe agua adsorbida y grupos OH estructurales, debido a la hidroxilación durante la meteorización química-hidrólisis - y a la adsorción de agua en la superficie. La suma total de la pérdida de peso de un mineral o suelo por calentamiento en equilibrio frente a una temperatura dada es una medida analítica útil debido a que los diferentes minerales tienen temperaturas de deshidratación o deshidroxilación diferentes. En una forma simple, el contenido de humedad del suelo a 100-110°C es ampliamente usada como 'contenido de humedad' aunque se sabe que alguna humedad se retiene a mayores temperaturas aún.

El ATI puede expresarse como: $-\sum_{100^{\circ}\text{C}}^T$ (agua) = f(T) en la cual T es la temperatura y el signo (-) indica que hay un decrecimiento de peso. Las curvas de deshidratación determinan la pérdida de peso de una arcilla al incrementar paulatinamente la temperatura. La pérdida de peso se lleva sobre el eje de las ordenadas y la temperatura sobre las abscisas. Las curvas resultantes se comparan con minerales puros. Hay variantes en este método:

1. Calentamiento intermitente. Consiste en someter la muestra a una temperatura dada hasta constancia de peso; a continuación se somete la muestra a una temperatura más elevada, hasta constancia de peso y así sucesivamente hasta 800 o 1000°C.

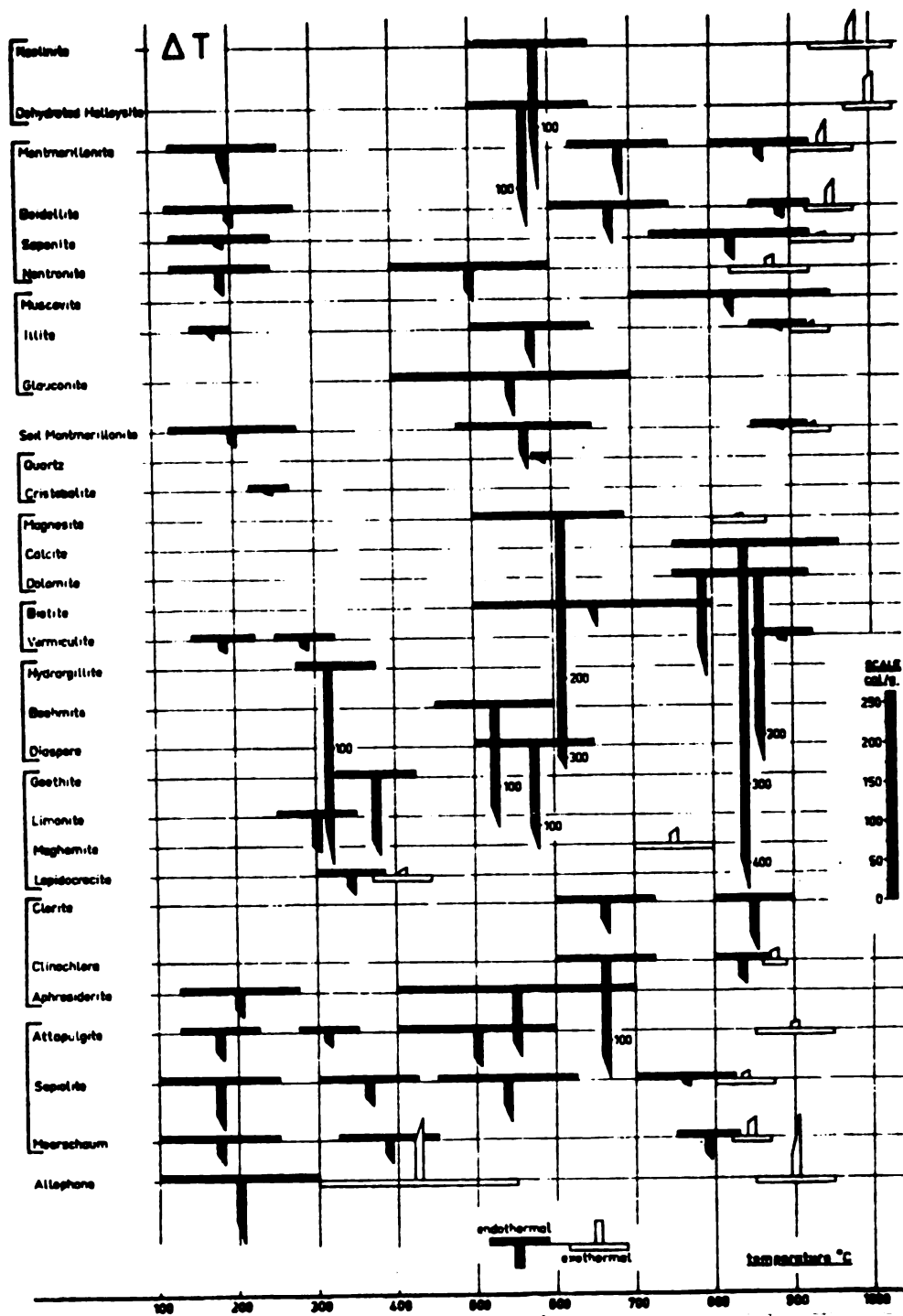


Fig. 160. Intensidad y límites de temperatura a las cuales se producen las reacciones térmicas en la mayoría de los minerales de arcillas comunes y sus mezclas en los sedimentos (Según Van der Marel H. W., 1966)

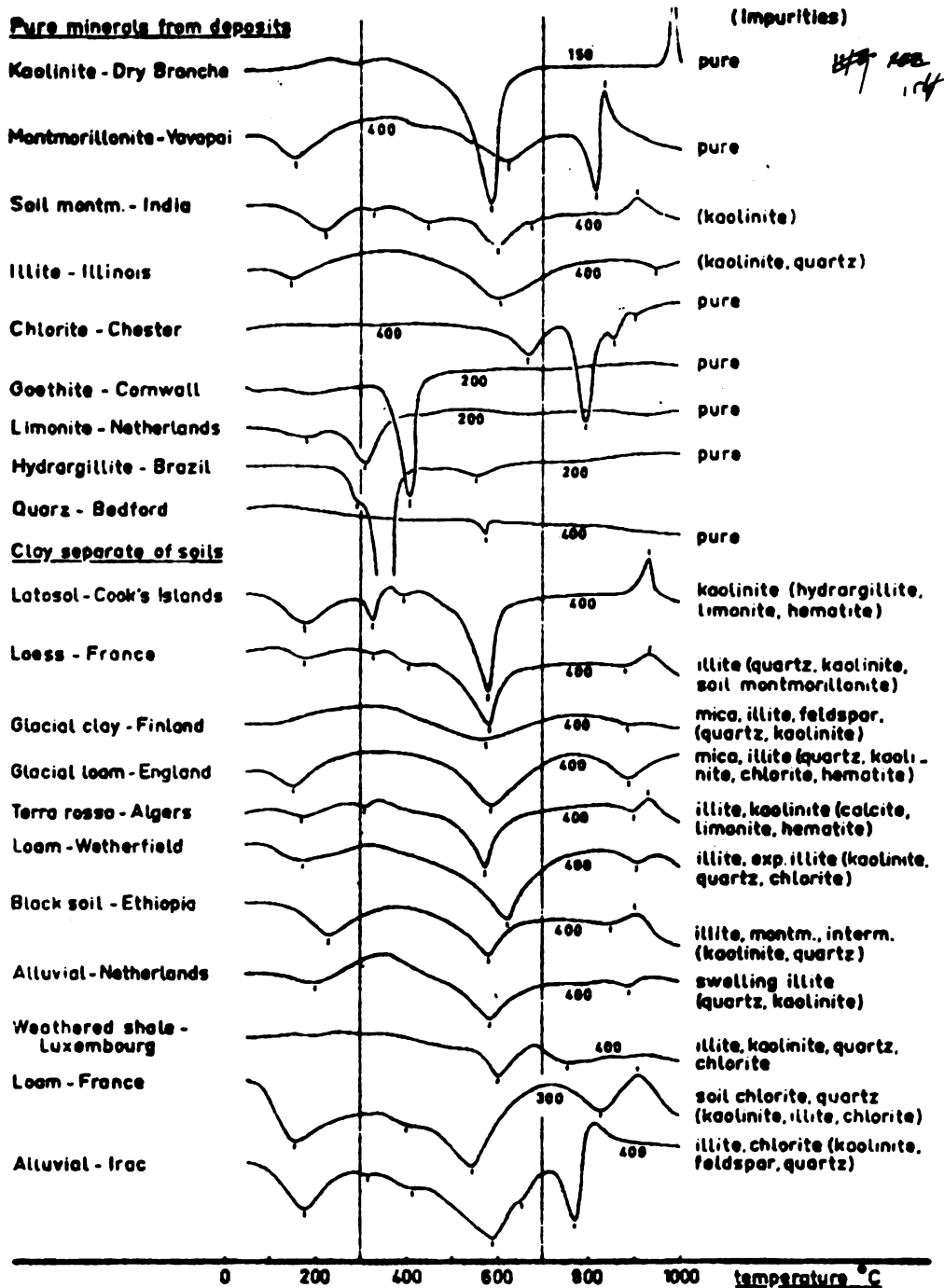


Fig. 161. Curvas de ATD de minerales puros, obtenidos de depósitos y arcillas de suelos (< 2μ) de diverso origen. (Según Van der Marel, H. W. 1966).

2. Calentamiento continuo. La muestra se somete a un aumento constante de la temperatura registrándose la pérdida de peso de una manera automática; las muestras se pesan en caliente.

Indispensable es, tanto en ATI como ATD, llevar previamente la muestra a equilibrio en una atmósfera con una humedad relativa determinada (56%), por ejemplo, con $Mg(NO_3)_2 \cdot 6HOH$. (MacKenzie 1957).

Se supone que la pérdida de peso de un mineral al calentarlo no es afectado por la presencia de un segundo mineral y la curva de deshidratación de una muestra se considera como la superposición de las curvas propias de los diferentes minerales.

En ausencia de materia orgánica, sales volátiles, carbonatos, sulfuros y hierro ferroso la pérdida de peso total por calentamiento entre 110 y 300°C se considera como agua sorbida, mientras que la pérdida entre 300°C y 950°C puede ser interpretada como agua hidroxílica.

La muestra debe ser homoionizada preferentemente con K.

1. Curva de deshidratación (ATI) de caolines.

Se caracterizan por presentar un salto brusco alrededor de 400-500°C, a temperaturas superiores la pérdida es de poca consideración. La caolinita, cuya fórmula es $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2HOH$ pierde muy poca agua a temperaturas inferiores a 400°C, y la que pierde es claramente agua adsorbida, ya que en la curva de ATI el tramo correspondiente a dicho intervalo de temperatura tiene la forma de la isóbara de adsorción.

La haloisita, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4HOH$, a temperaturas inferiores a 50°C pierde aproximadamente 12% de agua, que corresponde a la pérdida de dos moléculas de agua. A partir de esta temperatura la curva es completamente semejante a la del caolín, aunque el salto brusco se produce a una temperatura inferior a la de éste. Si la pérdida de agua a 100°C es inferior a la teórica, es que la haloisita está parcialmente deshidratada.

2. Curvas de minerales esmectíticos

Los minerales poseen una considerable cantidad de agua que puede tomarse o cederse reversiblemente según la temperatura o humedad relativa. El ATI de la montmorillonita se ajusta a las siguientes fases: hasta 400°C hay cesión continua de agua, la mayor parte de la pérdida se produce bajo 200°C; entre 200-400°C la pérdida de agua es mucho más moderada. Entre 400-600°C se presenta un salto brusco pero muy inferior al de las kanditas. Sobre 600°C la pérdida es lenta.

3. Micas hidratadas e illitas pierden peso hasta 400°C en forma continua, pero en menor proporción que las esmectitas. Entre 400-500°C se presenta un pequeño salto y encima de 500°C la curva adopta una forma semejante a la de la montmorillonita.

4. La curva del alofán e imogolita ha sido descrita en las páginas 178 y 209 (Fig. 127 y 138b) respectivamente.

Las pérdidas de peso en ATI se interpretan considerando que el agua desprende continuamente por los filosilicatos bajo 400°C es agua retenida por

adsorción mientras que la que se pierde bruscamente, en cierto intervalo de temperatura en forma de "salto" es agua reticular, que se encuentra incorporada en la red cristalina en forma de grupos OH. Al aumentar la temperatura, aumenta también el movimiento térmico de los grupos OH llegando a una temperatura determinada a desprenderse de la red en forma de moléculas de agua, con el consiguiente desmoronamiento de la estructura del cristal. Ha podido comprobarse que al aumentar el grado de división de los cristales el "salto" se desplaza a las bajas temperaturas, que es una consecuencia del incremento de la superficie específica con lo cual los grupos OH que están más expuestos al efecto térmico que si estuviesen resguardados en el interior de la red.

Curvas de análisis térmico diferencial, características que pueden verse en la Fig. 162, según Grim (1953) y en la Fig. 163, según Jackson (1956).

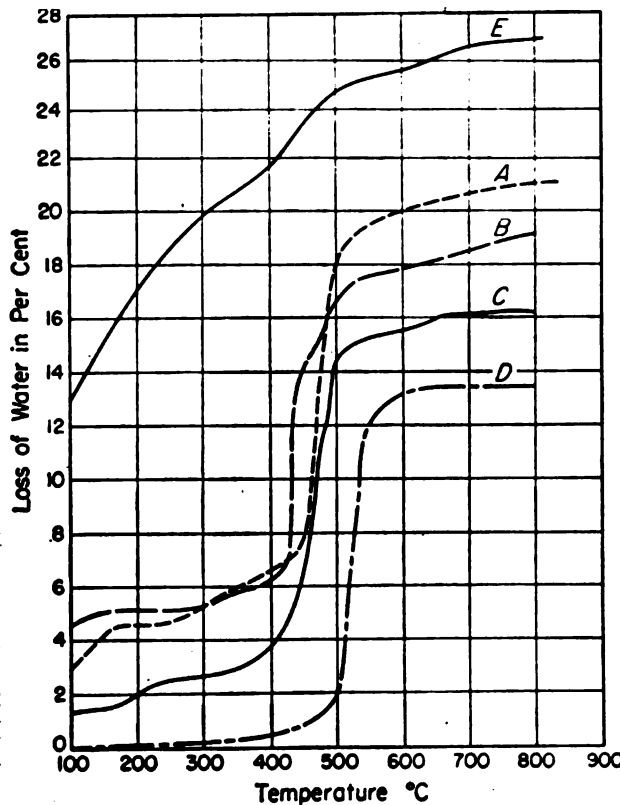


Fig. 162. Curvas de ATD de diversos minerales de arcilla. A: Haloisita, Lieja, Bélgica, B: Haloisita Adams, Ohio, C: haloisita, Hickory, N. Carolina, D: caolinita, Lone. California; E: Alofan Moorefield, Kentucky. (Según Grim, R. 1953).

Difracción de rayos X

El conocimiento de la distribución interna de los átomos, iones o moléculas en los cristales, la estructura cristalina, se ha basado esencialmente en análisis de difracción de rayos X.

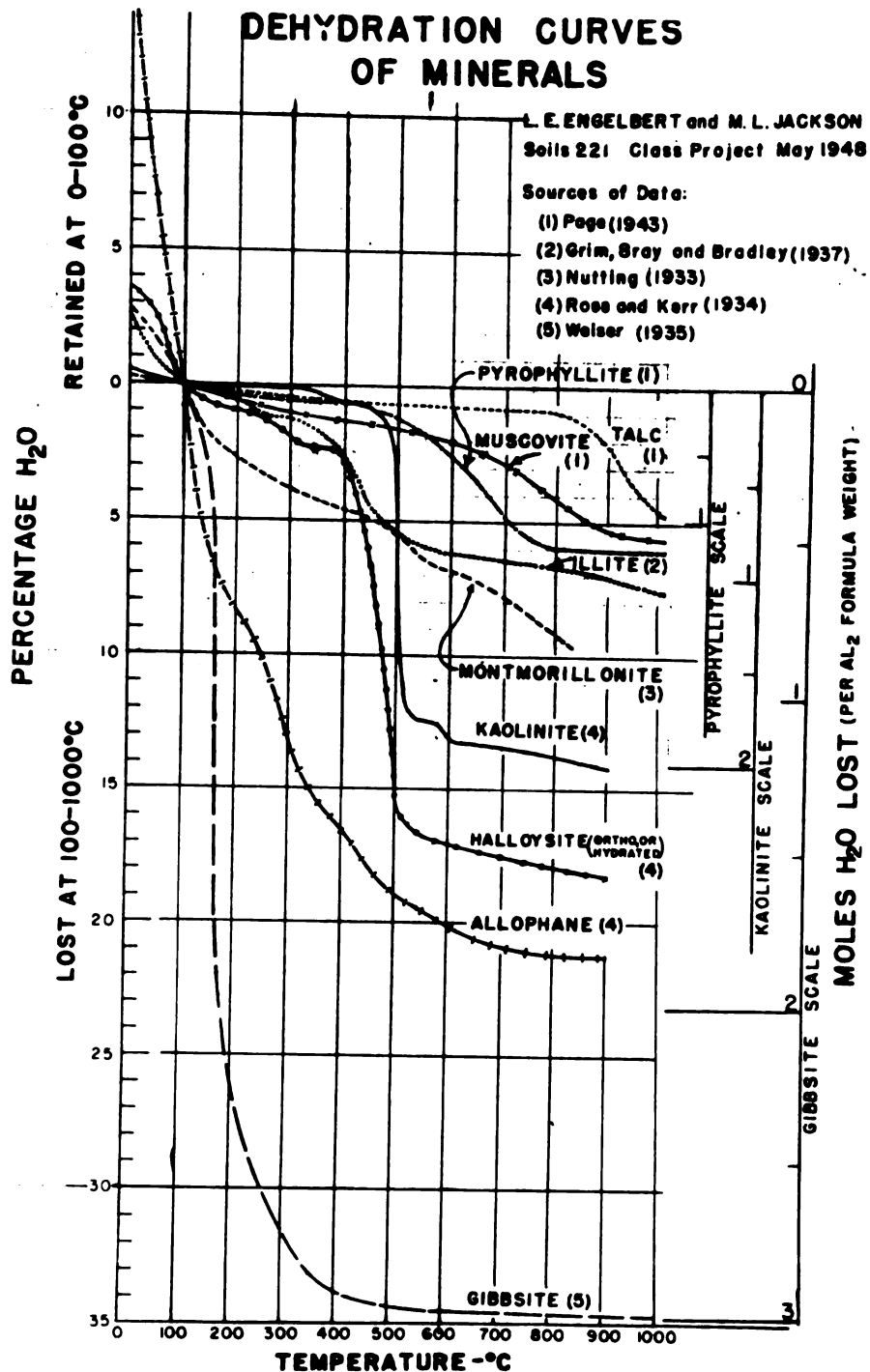


Fig. 163. Curvas de deshidratación (ATI) de diversos minerales de arcilla. (Según Jackson, M. L. 1956).

La aplicación de los rayos X a los minerales del suelo se inició entre 1923 y 1933; desde entonces su desarrollo ha sido muy grande introduciéndose en campos como la química de la meteorización, cationes de cambio, nutrientes de las plantas, etc.

Las características cristalinas de las estructuras se basan en una distribución sistemática y periódica de los átomos o iones en una red tridimensional. Debido a que los cristales están compuestos de átomos espaciados regularmente, cada cristal consiste en planos de átomos separados por una distancia constante y característica. En un diagrama, los espacios se traducen en una distribución "sui generis" de picos de difracción que se usan como "huellas digitales" para identificar cualitativamente las estructuras. La intensidad de cada peak es proporcional al número de planos de difracción; v. gr., a la concentración de cada estructura particular en una mezcla de cristales.

Para el estudio de arenas y limos la técnica es sencilla: el análisis consiste simplemente en montar la muestra, irradiarla con rayos X e interpretar cuali y cuantitativamente los diagramas. En coloides minerales el montaje de la muestra debe ser precedido por cambio de cationes (saturación), solvatación y (o) tratamientos térmicos. El análisis röntgenográfico puede dar informaciones sobre la estructura de la red y tamaño de las partículas.

Principios básicos

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de onda corta (0,01-100Å) comparables a la luz visible, pero con una longitud de onda 5000 a 10000 veces menor. La radiación electromagnética incluye su paso a través del espacio sin transferencia de materia, viaja en línea recta sin ser afectada por campos eléctricos o magnéticos, es decir, no está electrizada. Se desplazan en el vacío a una velocidad de 3×10^{10} cm/seg. Dan efectos fotográficos y fluorescentes y tienen la propiedad de ser reflejados, difractados, refractados y polarizados. Las radiaciones electromagnéticas tienen la propiedad dual de mostrar efectos de interferencia (efectos de onda) y de actuar como partículas, esto es, como cuantos discretos de energía que pueden ser dispersados por un electrón. Haces de protones y electrones también manifiestan esta dualidad. Aunque el espectro de rayos X se extiende desde 0,01 a 100Å, la longitud de onda de mayor interés para los análisis de minerales de suelos se extiende sólo de 0,4 a 2 o 3Å.

En la Tabla 29, se muestra el espectro de la radiación electromagnética.

Revisemos algunos conceptos fundamentales de ondas e interferencias. La naturaleza del movimiento ondulatorio está representado por la curva sinusoidal, como se ve en la Fig. 164. La distancia entre una cresta y la adyacente se designa por λ constituye la longitud de onda. La altura de la cresta, que es la profundidad del seno entre dos ondas referida al nivel medio, se llama amplitud de onda. Si las ondas se mueven con velocidad de cm/seg, su frecuencia se representa por la letra nu (ν), siendo $\nu = c/\lambda$, esto es el número de ondas que pasan por un punto fijo en la unidad de tiempo.

Las dimensiones de la longitud de onda son las de una longitud [L]. Las dimensiones de la frecuencia, número de ondas por segundo, son [tiempo⁻¹]. El producto de la longitud de onda por la frecuencia tiene las dimensiones

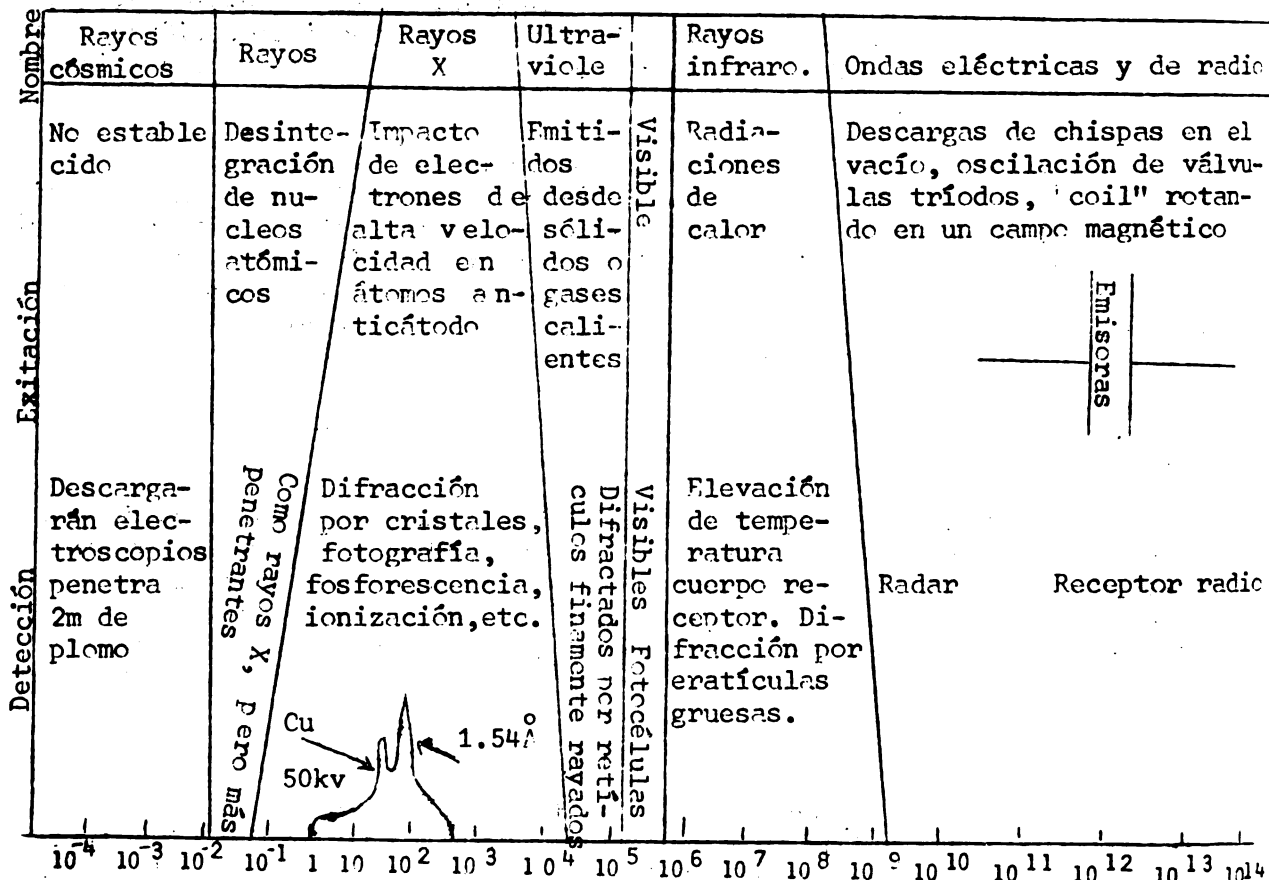


Tabla 29. Espectro de la radiación electromagnética, ilustrando el rango extremo de las longitudes de onda que se extienden a través de 18 magnitudes de las cuales sólo la magnitud media es visible y dos a cuatro magnitudes se clasifican como rayos X. La oblicuidad de las líneas verticales indican los rangos en la definición de los límites. (Según Jackson, M. L. 1956).

[longitud][tiempo⁻¹], es decir, las de una velocidad. La ecuación que relaciona la longitud de onda, λ , la frecuencia, ν , y la velocidad c es: $\lambda \nu = c$

El recíproco de la frecuencia $1/\lambda$ se llama período de movimiento y es el tiempo empleado en una sola vibración. El número de longitudes de onda por unidad de distancia es el número de onda, que se designa por k , siendo $k = 1/\lambda$.

Origen de los rayos X

Los rayos X se originan cuando los electrones lanzados a gran velocidad chocan con los átomos de un metal y arrancan un electrón desde una capa interna.

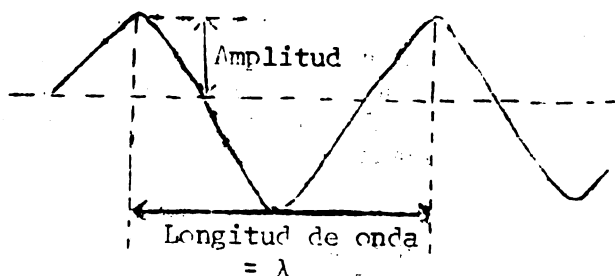


Fig. 164. Movimiento ondulatorio

Como resultado de este desbalance, electrones de los niveles energéticos exteriores pasan a otros interiores y la energía liberada lo hace en forma de cuantos de luz, o sea, rayos X.

La radiación emitida por un tubo de rayos X es policromática, incluye un rango de longitudes de onda, pero en ella hay dos componentes, la radiación $K\alpha$ y $K\beta$ llamada radiación característica, que son las que se usan en difracción.

Principios de la difracción de rayos X

Max von Laue, en 1912, concibió la hipótesis que si un cristal estaba formado por átomos espaciados regularmente, estos podrían actuar como centros de dispersión de rayos X; si estos rayos eran radiaciones electromagnéticas de longitud de onda aproximadamente iguales a las distancias interatómicas del cristal sería posible difractar los rayos X con los cristales. Esta hipótesis fue brillantemente comprobada. La teoría de Laue y los diagramas obtenidos por su método (lauegramas) son de evaluación matemática muy difícil y resulta más sencillo comprender la explicación de Sir Williams y Sir Laurence Bragg.

Según estos últimos autores, los rayos X pueden considerarse reflejados por muchos planos atómicos paralelos del cristal. La Fig. 165 muestra como penetran las ondas en las capas exteriores del cristal y son reflejadas parcialmente por la capa externa y en parte por la segunda capa y así sucesivamente. Es la periodicidad de la distribución atómica lo que posibilita la difracción.

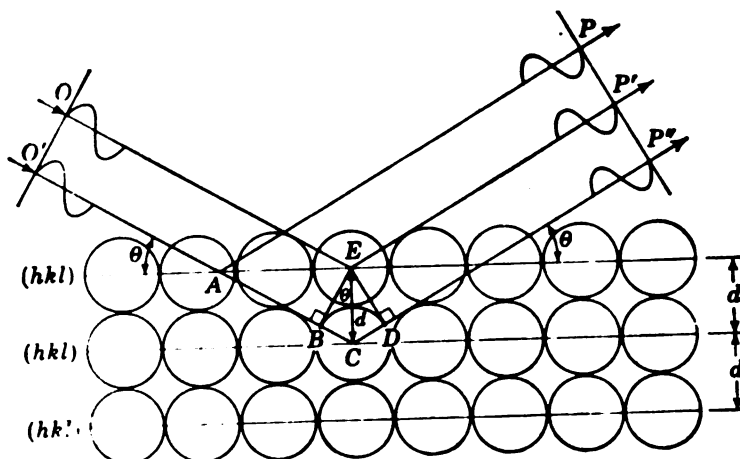


Fig. 165. Demostración de la Ley de Bragg (Según Azzarov, L. 1964).

Cuando un frente de ondas de rayos X incide sobre un cristal, cada átomo dispersa los rayos en todas direcciones (ver Fig. 165). Algunas de estas direcciones tienen interés particular. Considérense el rayo incidente OE y O'A inclinado en un ángulo θ a los planos (hkl). Obsérvese que los rayos reflejados AP y EP' también forman un ángulo θ con (hkl). Puesto que la longitud de marcha de los rayos O'P y OEP' 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 PP' forma nuevamente un frente de onda común. Esta es la condición de reflexión en fase por otro plano del cristal.

Consideremos ahora el rayo incidente O'C y el rayo reflejado CP''. La longitud de marcha total O'CP'' es mayor que la de los rayos O'AP y OEP' en la cantidad: $\Delta = BCD = 2BC$.

Puesto que $BC = d\sin\theta$, la diferencia de marcha será: $\Delta = 2BC = 2d\sin\theta$

Si O'CP'' al llegar a PP' está en fase con los rayos O'AP y OEP', es decir, si los dos planos reflejan en fase, entonces la diferencia de marcha Δ debe ser igual a un número entero de longitudes de onda, n , donde $n=0, 1, 2, 3, \dots$. Así, la condición de difracción en fase por una serie de planos paralelos en un cristal es: $n\lambda = 2d\sin\theta$.

El significado de esta última ecuación es que la intensidad de la difracción puede reforzarse sólo a ciertos valores de θ , correspondientes a un valor específico de λ y d . Esto se debe a que las ondas reflejadas desde diversos puntos del cristal tienen un frente de onda común sólo a esos ángulos. Consecuentemente la amplitud de todas las ondas individuales se suman para dar una onda resultante que tenga la amplitud máxima posible, como se ve en la Fig. 166(a). Ahora, a otros ángulos de reflexión, las ondas que emanan desde diferentes partes del cristal no están en fase unas con otras. Cuando las amplitudes de esas ondas se suman, algunas amplitudes son positivas y otras negativas, como se ve en la Fig. 166 (b), la onda resultante tendrá, por eso, una amplitud igual a cero si se considera un número de ondas suficientemente grande.

Cuando un frente de ondas de rayos X incide sobre un cristal, cada átomo dispersa los rayos en todas direcciones (ver Fig. 165). Algunas de estas direcciones tienen interés particular. Considérense el rayo incidente OE y O'A inclinado en un ángulo θ a los planos (hkl). Obsérvese que los rayos reflejados AP y EP' también forman un ángulo θ con (hkl). Puesto que la longitud de marcha de los rayos OP y OEP' 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 PP' forma nuevamente un frente de onda común. Esta es la condición de reflexión en fase por otro plano del cristal.

Consideremos ahora el rayo incidente O'C y el rayo reflejado CP''. La longitud de marcha total O'CP'' es mayor que la de los rayos O'AP y OEP' en la cantidad: $\Delta = BCD = 2BC$.

Puesto que $BC = d \text{ sen}\theta$, la diferencia de marcha será: $\Delta = 2BC = 2d \text{ sen}\theta$

Si O'CP'' al llegar a PP'P'' está en fase con los rayos O'AP y OEP', es decir, si los dos planos reflejan en fase, entonces la diferencia de marcha Δ debe ser igual a un número entero de longitudes de onda, n , donde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Así, la condición de difracción en fase por una serie de planos paralelos en un cristal es: $n \lambda = 2d \text{ sen}\theta$.

El significado de esta última ecuación es que la intensidad de la difracción puede reforzarse sólo a ciertos valores de θ , correspondientes a un valor específico de λ y d . Esto se debe a que las ondas reflejadas desde diversos puntos del cristal tienen un frente de onda común sólo a esos ángulos. Consecuentemente la amplitud de todas las ondas individuales se suman para dar una onda resultante que tenga la amplitud máxima posible, como se ve en la Fig. 166(a). Ahora, a otros ángulos de reflexión, las ondas que emanan desde diferentes partes del cristal no están en fase unas con otras. Cuando las amplitudes de esas ondas se suman, algunas amplitudes son positivas y otras negativas, como se ve en la Fig. 166 (b), la onda resultante tendrá, por eso, una amplitud igual a cero si se considera un número de ondas suficientemente grande.

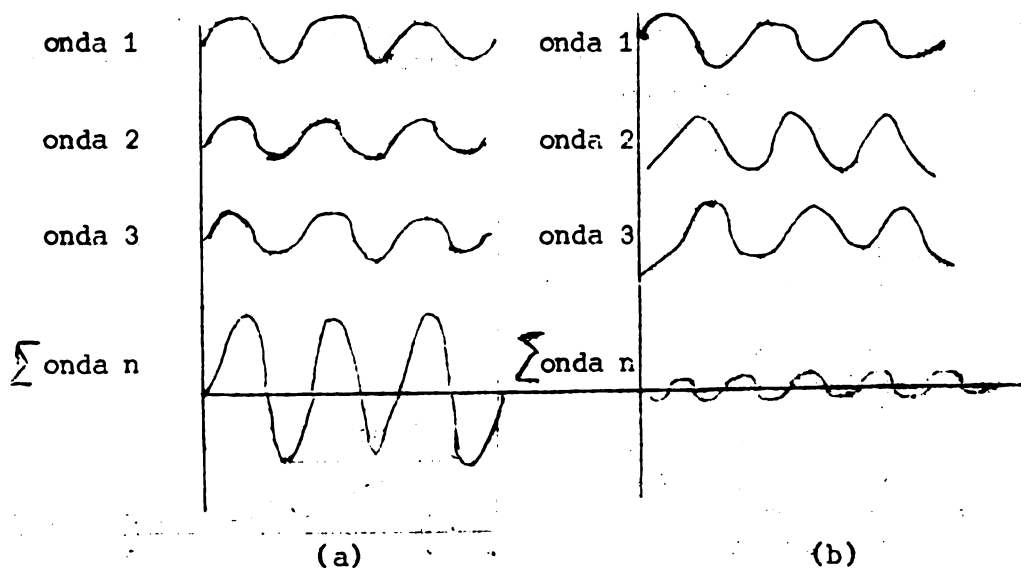


Fig. 166. Suma de ondas y resultantes (a) en fase (b), desfasadas

Cuando n es igual a 1, la difracción es de primer orden. A otros ángulos donde n es igual a 2, 3, o un número mayor, 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 .

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 serán característicos para cada especie. Las distancias interatómicas 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 característica del tubo usado, el ángulo de incidencia y su seno. Se puede entonces calcular d .

Producción de rayos X

La parte más esencial del equipo es el tubo de difracción (Tubos electrónicos o de Coolidge). Se trata de tubos herméticamente cerrados que constan de un cátodo de tungsteno y un ánodo o anticátodo de distintos metales según la calidad de la radiación que se desee obtener. El cátodo se calienta alrededor de 2000°C a fin de producir un número suficiente de electrones que se dirigen al ánodo y son acelerados por una alta tensión (35-50kv) entre cátodo y ánodo (50.000v; fracciones de amperio). El tubo debe estar a un elevado vacío. Al llegar los electrones al ánodo, la energía cinética de estos se transforma en calor y en radiaciones de longitud de onda muy corta. Tal transformación tiene un rendimiento sumamente bajo, del orden del 1%, y es dependiente de la tensión de aceleración de los electrones y del material del ánodo o anticátodo. Como se disipan varios centenares de voltios es necesaria una adecuada refrigeración del tubo.

Radiación o espectro continuo y radiación característica

La radiación emitida por el tubo de rayos X es policromática, compleja, es decir, no es de una sola longitud de onda. La distribución de las longitudes de onda en la radiación compleja depende de la naturaleza del anticátodo y del voltaje de aceleración empleados. Una gráfica de la radiación puede verse en la Fig. 167. La banda continua de longitudes de onda, llamada "radiación blanca" tiene un límite, por el lado de las longitudes de onda corta, exactamente determinado por la relación cuántica: $V.e = h\nu$ en la que V es el potencial acelerador, e la carga del electrón, h la constante universal de Planck y ν la frecuencia máxima de la radiación (longitud de onda mínima)

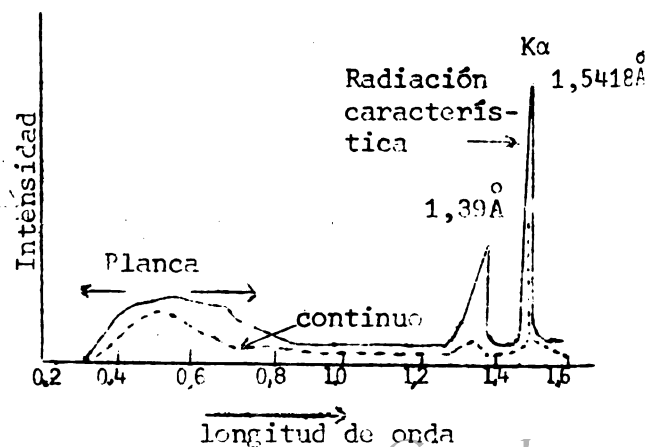


Fig. 167. Radiación compleja de rayos X.

Si el potencial se expresa en voltios, la longitud de onda en unidades Angström viene dada por la expresión:

$$\lambda = \frac{1,234 \times 10^4}{V} \quad \delta \lambda_{\min} = 12,34/V$$

siendo V la tensión a través del tubo de rayos X expresada en kV y λ en Å.

Aparte de la banda continua hay máximos de gran intensidad, cuyas longitudes de onda vienen determinadas por la naturaleza del anticátodo y se designan por las letras K, L, M, acompañadas por las letras griegas α , β , γ y un sub-índice que indica cual es el nivel energético del que procede el electrón que dió origen a la radiación.

En la investigación mineralógica es siempre necesario disponer de radiación monocromática. Sin embargo, la radiación $K\alpha$ es tan intensa comparada con las otras que en muchos casos se puede emplear el haz producido por el tubo de rayos X sin filtrar. La radiación blanca aumenta únicamente el fondo o el ennegrecimiento de los diagramas de películas.

La componente $K\beta$ produce sus efectos de difracción propios, pero como las difracciones α y β son fácilmente distinguibles se puede tolerar la presencia de esta última. En diagramas de polvo, conviene eliminar la componente β lo cual se logra mediante el empleo de filtros. A veces también es útil eliminar la radiación blanca, lo cual se puede lograr haciendo reflejar el haz de rayos X sobre la cara de un cristal grande dispuesto de modo que forme un ángulo determinado con la dirección del haz. El haz reflejado está formado casi exclusivamente por las radiaciones $K\alpha$ y $K\beta$.

Un aparato de rayos X incluye cuatro partes: (1) un generador de alto voltaje, (2) una fuente de rayos X: el tubo propiamente tal, (3) un sistema colimador de los rayos X unido generalmente al goniómetro y (4) un sistema de registro y detección. Para mayores detalles debe consultarse literatura especializada, por ejemplo, Guinier, 1953 o folletos de las firmas comerciales que desarrollan estos aparatos (Siemens, Phillips, RCA, Westinghouse, Hilger, etc.).

Producción de diagramas de rayos X

En general los diagramas de rayos X son de dos tipos: diagramas de Laue y diagramas de polvo, según método de Debye-Scherrer.

El método de Laue, usa la radiación blanca. La muestra es un cristal fijo en una posición determinada y por lo tanto, el ángulo de incidencia tiene el mismo valor para todos los planos de la estructura reticular. Se produce reflexión de los rayos cuyas longitudes de onda coincidan con el valor prefijado de d y θ .

El método de Laue no es adecuado para trabajos de identificación, pero sumamente útil para problemas de simetría y orientación.

El método del polvo de Debye-Scherrer, el cristal se reduce a polvo fino y las partículas se disponen en gran número frente al haz incidente, de manera que siempre habrá un cierto número de cristales orientados de forma tal que una familia de planos reticulares caracterizados por una distancia d_1 satisfaga la ley de Bragg; otros satisfarán esta condición para otra distancia d_2 y así sucesivamente, debiendo cumplirse siempre que $d = \frac{a}{n}$.

El diagrama se puede hacer fotográficamente, en muestra estacionaria, o espectrométricamente, de modo que el ángulo de incidencia se varíe rotando la muestra al paso del rayo primario. Un contador Geiger se usa para interceptar los rayos difractados.

El método de Debye-Scherrer usa la radiación característica.

Al registrar fotográficamente el rayo difractado desde una masa de polvo sobre una película plana, la marcha de difracción es una circunferencia que corresponde a la intersección con dicha película de un cono de revolución de abertura angular 4θ cuyo vértice coincide con la pequeña porción de polvo cristalino expuesta a la radiación incidente. El diagrama completo consta de una serie de circunferencias concéntricas, tantas como familias de planos haya que cumplan la condición anterior.

Al examinar el diagrama que se obtiene sobre una película plana se observa un debilitamiento de los círculos en el azimut paralelo al cilindro de la muestra y un reforzamiento en la perpendicular. Se puede entonces reducir el diagrama a la zona reforzada, sustituyendo la película plana por una película colocada en una cámara cilíndrica cuya eje coincide con el del cilindro en que está colocado el polvo cristalino (ver Fig. 168). Además, y para homogenizar las manchas de difracción se hace girar este último mientras dura la exposición a los rayos X.

Según García Vicente (1951) en los diagramas se obtendrán líneas netas si se cumple:

- a) Si los cristallitos son suficientemente pequeños. Como las partículas de arcilla son por lo general, menores de 0,001mm se cumple esta condición.
- b) Si los cristales son suficientemente grandes; cristallitos muy pequeños dan líneas difusas. Esto ocurre cuando el tamaño es menor que 0,00001 mm. La mayoría de las arcillas están constituidas por partículas elementales de tamaño superior al límite señalado. (el límite de resolución útil de rayos X es 100λ).
- c) Si la estructura cristalina es regular, de otro modo se obtienen líneas difusas.
- d) Si las partículas están distribuidas al azar. Si no lo están se obtienen zonas que serán más intensamente difractadas. A veces se hace uso deliberado de este efecto, como ocurre en la técnica de agregados orientados.

Cuando se cumplen estas condiciones el diagrama obtenido consta de una serie de líneas en forma de arcos circulares, dispuestas simétricamente a uno y otro lado de la mancha central.

La distancia $2L$ existente entre dos rayos simétricas es proporcional a 4θ y al radio de la cámara: $4\theta: 360^\circ:: 2L: 2r$

De aquí, conocido r , se puede deducir θ :

$$\theta = \frac{45 \times 2L}{\pi r}$$

con este valor se puede calcular el valor de d en la fórmula de Bragg.

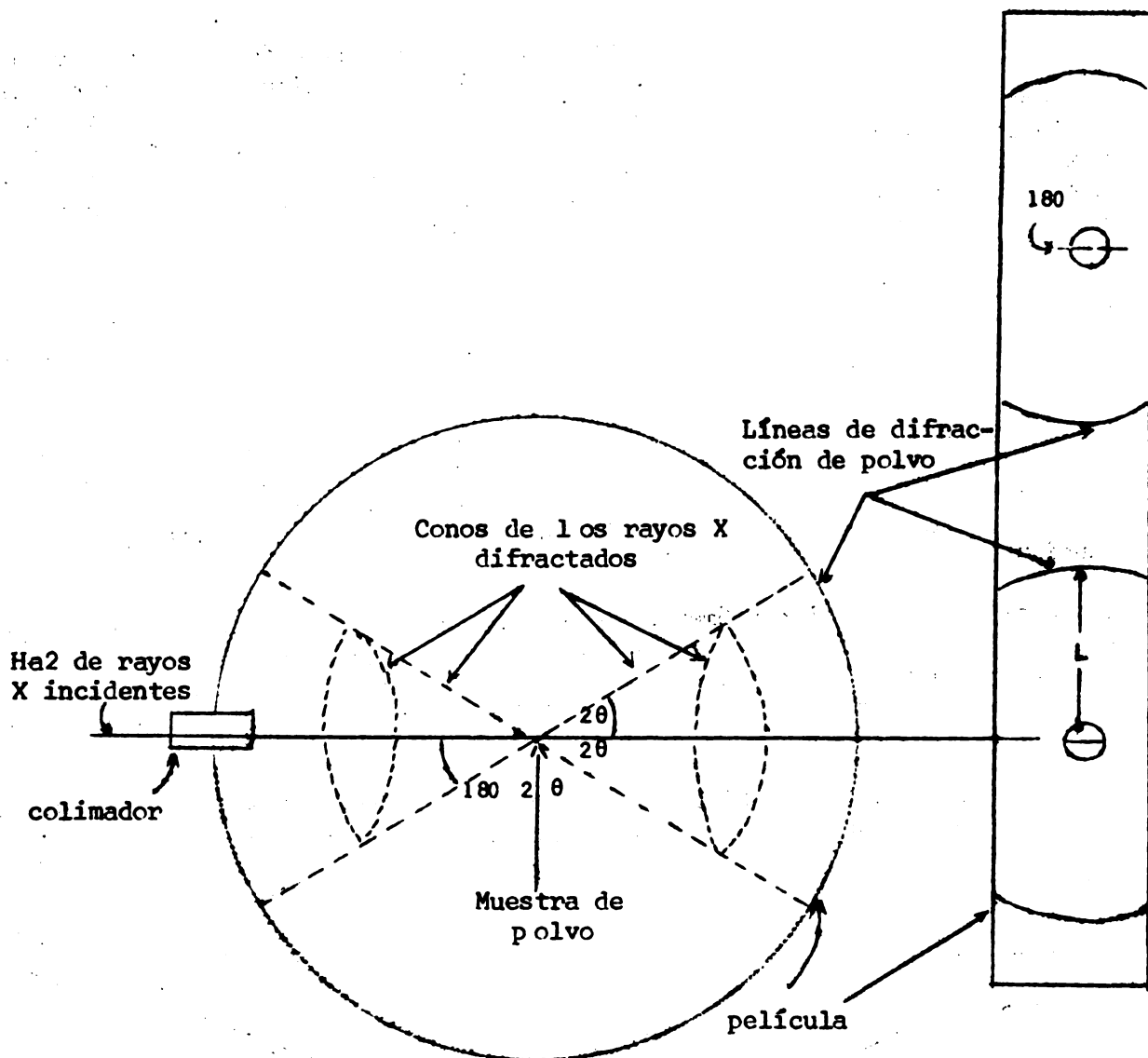


Fig. 168. Producción de un diagrama de polvo de rayos X con la cámara de difracción para película cilíndrica de Ievings-Straumanis. Relaciones entre el radio de la cámara (R), distancia entre las líneas (L) y ángulo de difracción (2θ) se presentan para una línea de difracción particular. (Según Jackson, M. L., 1956).

Se ha supuesto que el polvo sobre el cual inciden los rayos X está formado por una sola especie cristalina, pero esta condición, en realidad, no es indispensable. Esto es lo que posibilita usar el método en el análisis mineralógico de las arcillas que normalmente están formadas por varios constituyentes.

Si son varias las especies cristalinas que están mezcladas en la muestra analizada, el diagrama obtenido es, en principio, la superposición de los diagramas elementales que se obtendrían si las partículas de cada especie estuviesen solas en el cilindro sobre el cual inciden los rayos X.

Difractografía

En la actualidad se emplean aparatos que han simplificado notablemente la obtención de diagramas de polvo. No se emplea una película fotográfica sino un contador Geiger recorre la superficie externa buscando las direcciones según las cuales la muestra difracta el haz de rayos X incidentes. El aparato cuenta con un mecanismo registrador que imprime la posición y simultáneamente intensidad del haz difractado. Por lo demás, la identificación se realiza de forma análoga a la que se describió anteriormente.

Cada cuanto de rayos X que entra en el tubo produce una breve descarga entre el cátodo y el ánodo y el número de impulsos así inducidos en el tubo contador puede registrarse mediante un instrumento contador, capaz de contar algunos miles de impulsos por segundo.

Un método más rápido consiste en amplificar y medir después corriente media que circula por el tubo contador. En la práctica esto se efectúa con un aparato que registra la corriente media sobre una banda de papel, en la que puede leerse directamente la intensidad relativa de la radiación en función del ángulo de difracción.

La precisión de un difractómetro en cuanto a la medición de los ángulos e intensidad relativa, es mucho mayor que la que se obtiene por métodos fotográficos. No siempre es necesario explorar el espectro entero pues generalmente una cierta porción de él es suficiente para obtener los datos requeridos.

El principio se ve en la Fig. 169. Se usa una muestra plana. El haz divergente de rayos X que emerge de una ranura, irradia la muestra bajo un cierto

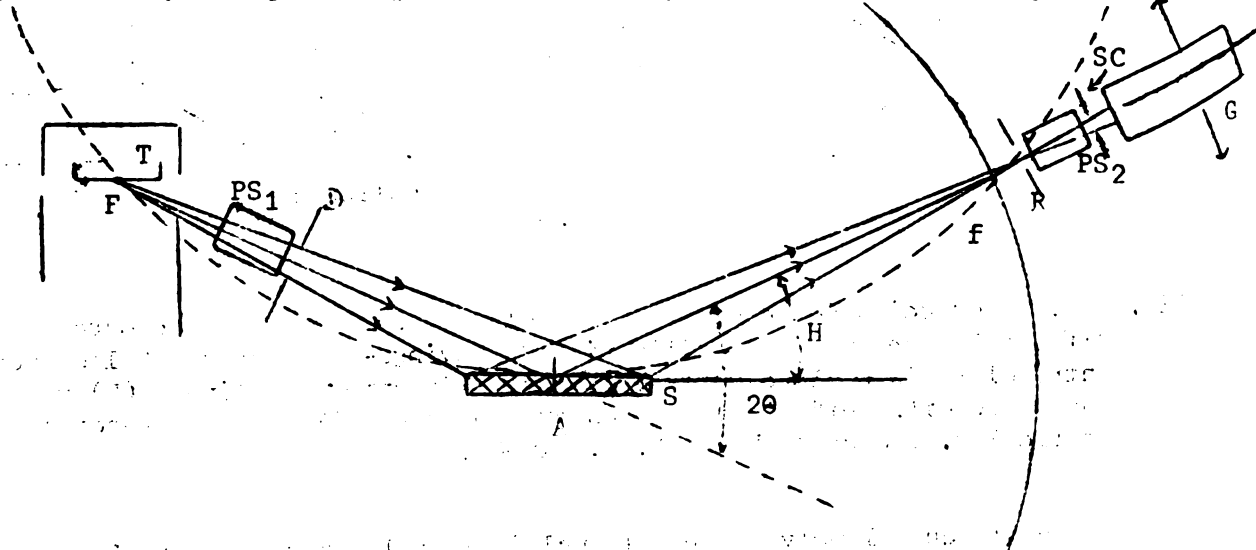


Fig. 169. Esquema de un goniómetro de amplio margen y posición del contador Geiger respecto a la muestra.

- | | |
|---|---|
| T: ánodo o anticátodo del tubo de rayos X | SC: ranura de entrada del contador |
| F: foco lineal | f: círculo de enfoque |
| PS ₁ : rejilla de paralelismo | C: circunferencia de giro del tubo contador |
| D: ranura de divergencia | A: eje de rotación |
| S: muestra | |
| R: ranura de recepción | |
| PS ₂ : rejilla de paralelismo | |

ángulo θ . Considerando sólo los cristales de la superficie de la muestra puede advertirse que los rayos reflejados con un ángulo θ desde todos los puntos de la muestra, convergen prácticamente en una línea simple. En ella se coloca la ventana de entrada del tubo Geiger. La muestra gira lentamente alrededor de su eje. El tubo Geiger gira en torno al mismo eje, pero al doble de velocidad. El tubo está montado en un goniómetro de precisión y provisto de un vernier, de modo que la posición puede apreciarse a centésimas de grado. Es evidente que la intensidad de las líneas Debije-Scherrer, como las que se obtienen en la Fig. 170 pueden leerse inmediatamente en función del ángulo de reflexión.

Valoración de los resultados

Los resultados obtenidos no revelan de inmediato la naturaleza de la muestra en estudio: proporciona información respecto a la totalidad de los conjuntos reticulares cristalinos. Para el aprovechamiento práctico, estos datos deben ser "traducidos" al lenguaje común. Los diagramas de difracción son específicos para cada sustancia.

Los ángulos de reflexión obtenidos, permiten deducir los valores de d aplicando la Ley de Bragg. La identificación de la sustancia se efectúa por estos valores y la intensidad de las líneas comparándolas con materiales conocidos. El procedimiento se simplifica por uso del fichero ASTM.

Es posible, en principio, identificar una mezcla compleja de sustancias. Para esto se seleccionan las tres líneas más importantes del diagrama y se comparan con las fichas. Hallada la ficha correspondiente, se comprueba si las otras líneas impresas aparecen también en el diagrama. Todas las líneas del compuesto identificado se eliminan del diagrama y se repite el método con las líneas restantes. Sin embargo, en la práctica no resulta ser simple como se dice.

Selección de la longitud de onda de rayos X para análisis de difracción

La selección de la longitud de onda depende del metal usado como anticátodo. Para análisis de suelos, los más usados son Cu, Fe, Cr, Co, Ni y raramente Mo. La longitud de onda de la radiación característica están disponibles en libros de química. La longitud de onda de los rayos X a ser seleccionada para los análisis de difracción depende de la naturaleza de los minerales presentes en la muestra, (b) de la amplitud angular deseada en los diagramas de difracción y (c) de la cantidad de absorción en el aire. La radiación de Cu ($K\alpha$ -Cu, tiene longitud de onda 1,54Å) se usa casi universalmente en espectrómetros con contador Geiger-Müller debido a que tiene un elevado rendimiento y a causa de su bajo factor de absorción por aire. Es satisfactoria para la mayoría de los análisis de suelo, aunque es inferior para materiales de suelos con alto contenido de Fe_2O_3 ya que la radiación de Cu es absorbida fuertemente por el Fe. Las muestras con elevado contenido en hierro se estudian adicionalmente mediante radiación X de Fe ($Fe-K\alpha$, 1,94Å). La radiación de cromo ($Cr-K\alpha$ 2,28Å) da los mayores amplitudes (spread) de los diagramas de difracción y la radiación es más intensa debido a que el tubo puede ser operado a mayor energía. Esta radiación es excelente para el estudio de sustancias orgánicas; pero su coeficiente de absorción en aire es elevado y tiene además dificultades en coloides con elevado cantidad de TiO_2 , como en algunos laterales muy meteorizados.

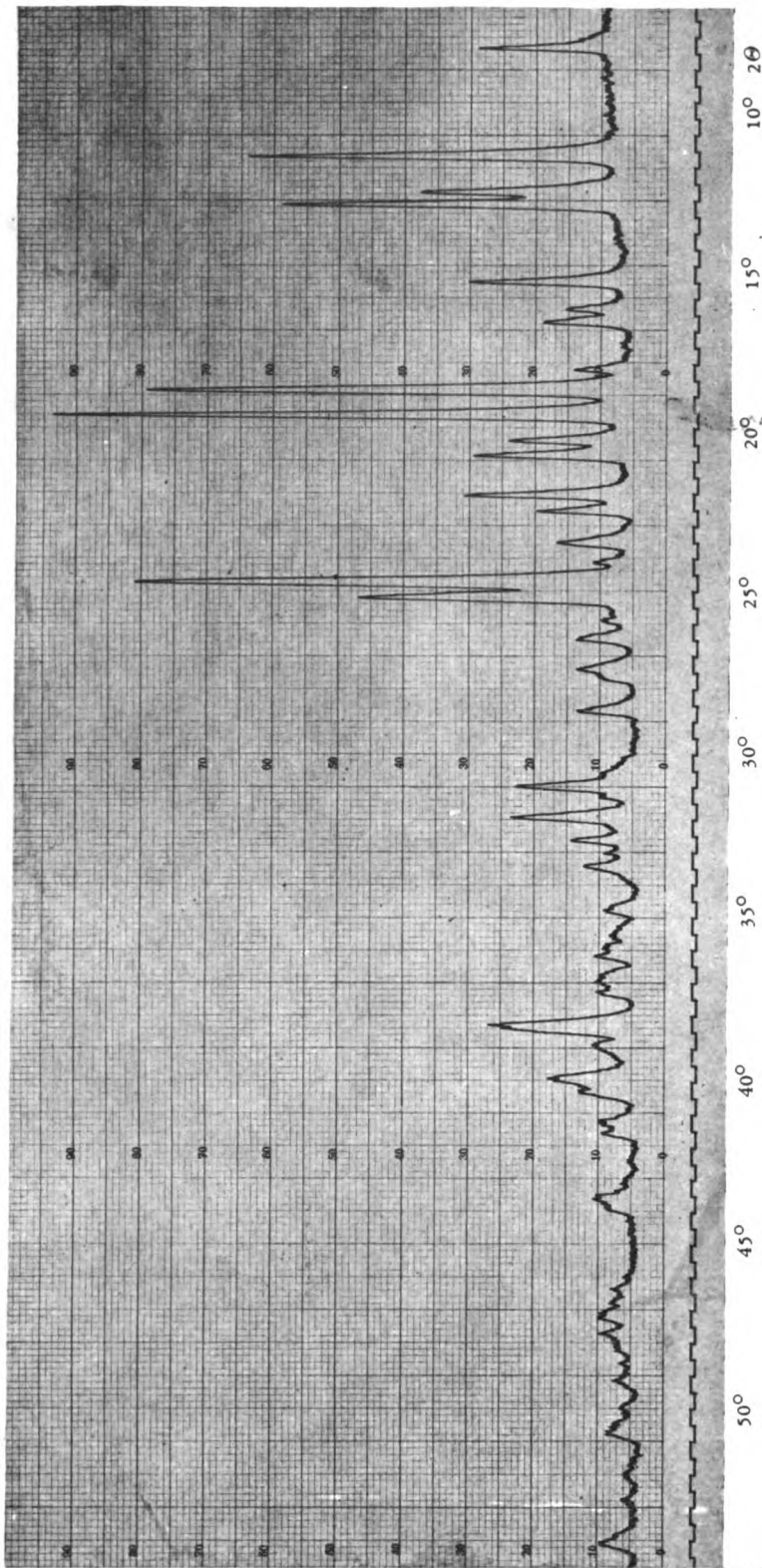


Fig. 170. Típico registro sobre banda, representativo del resultado que se obtiene con el difractómetro de rayos X.

Azúcar (sacarosa), región de reflexión hacia delante, filtrada.

Ángulo visual del blanco, 3° ; ranura efectiva de la fuente de radiación, $0,05 \times 10$ mm.

Radio del goniómetro, 170 mm.

Radiación X, Cu K α , 40 kV, 20 mA, C.C. aplanada.

Filtro, 0,0018.

Juegos de ranuras paralelas, dos juegos, ambos con $2,2^\circ$ de abertura angular completa.

Abertura angular, desde la región de reflexión de 1° .

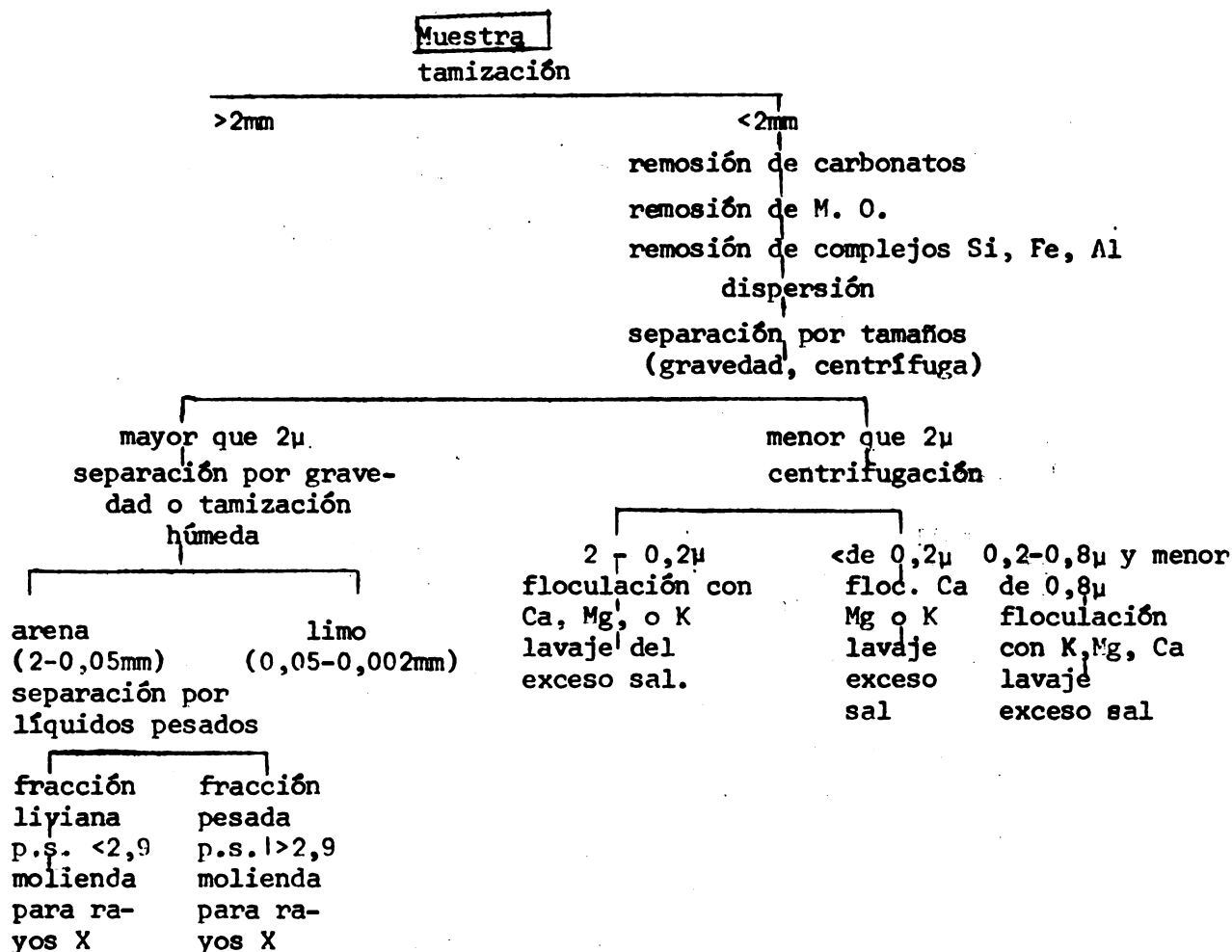
Velocidad de exploración, $1/4^\circ$ por minuto.

Constante de tiempo, región de reflexión hacia delante, 8 segundos.

Tratamientos y pretratamientos

Los tratamientos a que debe ser sometida la muestra previamente a su análisis por difracción fueron considerados en detalle en las prácticas Nos. 1, 2, 3 y 4. Diremos solamente que el tamaño de la arcilla para el análisis röntgenográfico varía entre 2 y $0,2\mu$ o menos de $0,2\mu$. Fracciones muy finas, de $0,08$ a $0,04\mu$ también se usa con propósitos especiales. La técnica de separación es por centrifugación o ultracentrifugación.

Esquemáticamente, el pre-tratamiento para análisis de rayos X (y para todos los métodos de análisis mineralógico, en general) es el siguiente:



Montaje y tratamiento de las muestras para rayos X.

La información más útil se obtiene a partir de muestras orientadas con el objeto de exaltar las reflexiones basales. Se prepara secando la suspensión coloidal bajo condiciones adecuadas sobre un vidrio en el que se deja evaporar el líquido libre de disturbancia. Esta orientación paralela consiste en un depósito de superficie muy plana, la cual se coloca como un todo en el espectrómetro (con Geiger) en forma de un cristal único (Laue). Generalmente se preparan dos muestras en tales condiciones: una saturada con Mg y la otra con K, para ser sometidas posteriormente a solvatación con glicerol y técnicas de calentamiento.

Muchas variantes de esta técnica se usan: por ejemplo, uso de presión, deposición centrífuga, o cortes micromorfológicos, etc. La dispersión de los rayos X da un considerable fondo cuando la muestra está montada en un slide de vidrio. Pueden usarse otros materiales (cuarzo, o madera).

Caracterización y análisis

La identificación propiamente tal se puede hacer controlando el catión de saturación y la humedad relativa.

1. Una parte de la fracción arcilla se satura con Ca o Mg usando una solución salina 1N. Otra parte se satura con K. Esto se logra lavando 2 o 3 veces la arcilla en forma de suspensión, centrifugando y decantando posteriormente. El exceso de sal se elimina con 2-3 lavados con agua, acetona o etanol.
2. Las muestras se preparan para difracción de rayos X disponiendo la pasta de arcilla sobre un portaobjeto petrográfico (Theisen & Harward, 1962).
3. Los slides así preparados reciben diferentes tratamientos como solvatación, equilibrio a una humedad relativa dada y tratamientos térmicos.

Harward (1970) recomienda los siguientes tratamientos, en uso en el Departamento de suelos de la Universidad de Oregon.

- (a) Muestras duplicadas saturadas con Mg se secan al aire y entonces se equilibran a 54% de humedad relativa (H.R.) usando $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en un desecador al vacío.
- (b) Si el análisis indica existencia de componentes de 14-15Å, uno de los slides saturados con Mg se solvata con glicerol por condensación del vapor (Brown & Farrow, 1956).
- (c) Si no ocurre una expansión con glicerol, se solvata con glicol etilénico el otro slide saturado con Mg, por condensación del vapor (Kunze, 1955).
- (d) Se preparan duplicados de slides saturados con K. Se secan a 105°C y se analizan secos al aire.
- (e) Siguiendo el análisis, uno de los slides saturados con K se equilibra y se analiza a 54% de H.R.
- (f) Uno de los slides saturados con K se calienta a 300°C por tres horas y entonces se analiza en presencia de aire seco.
- (g) Si componentes de tipo 2:1 no muestran colapso a 10Å, se calienta el slide a 500-550°C por tres horas y nuevamente se analiza en aire seco.

Criterios de identificación

Harward (op.cit.) resume las ideas de varios investigadores acerca de la identificación de los filosilicatos (Brown, 1961; Harward & Brindley, 1965; Sayegh Harward & Knox, 1965; Harward, Castrea & Sayegh, 1969), las cuales son:

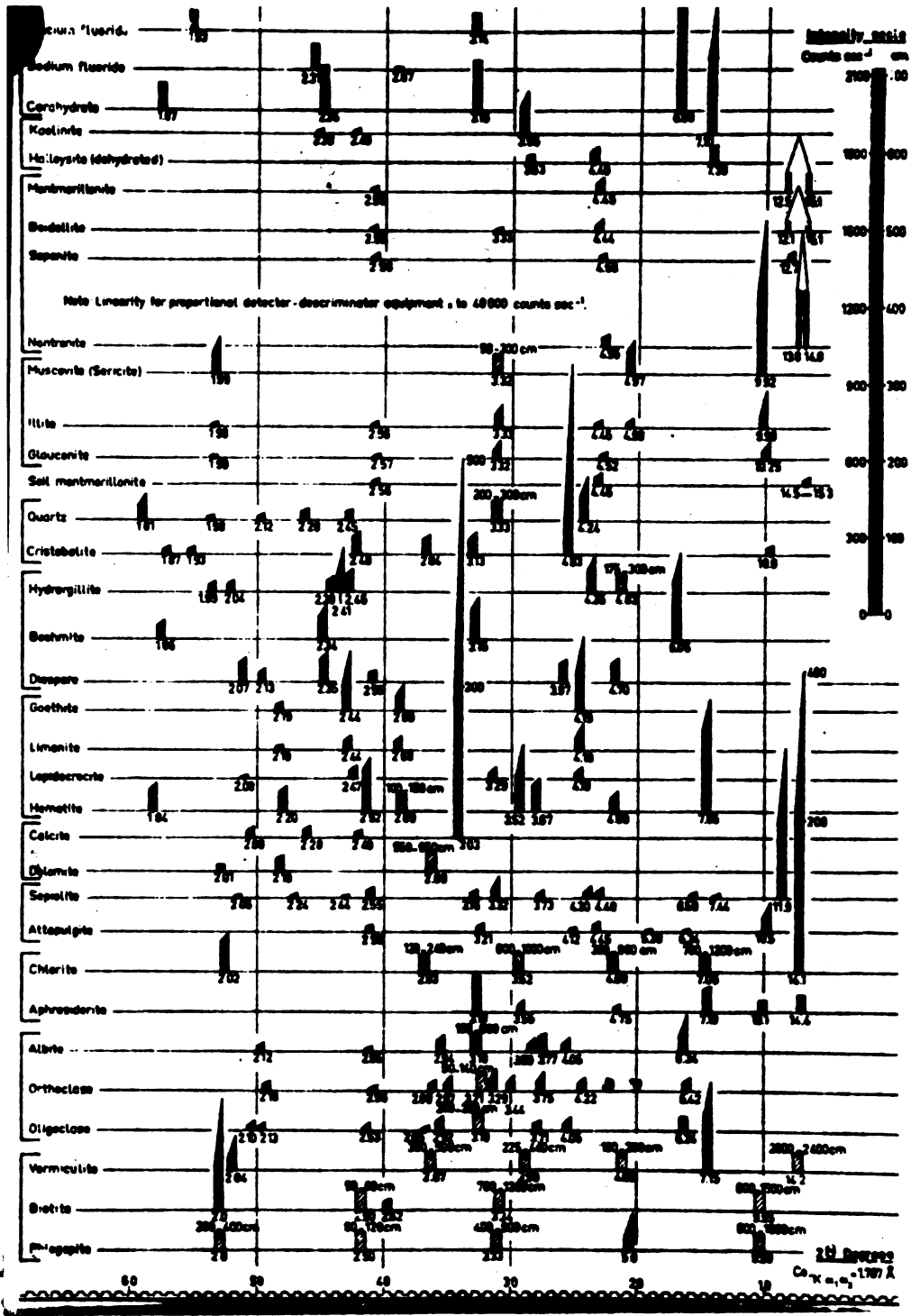


Fig. 171. Espectro de rayos X (radiación de Co) de las reflexiones principales de los minerales de arcilla más comunes y sus mezclas en sedimentos. Espacios en unidades A. (Según Van der H. W. Marel, 1965).

MontmorillonitaEspacios aproximados (001)
A obtenidos por tratamientos
de identificaciónMontmorillonita

Sat-Mg; 54% H.R.	15,3
Sat-Mg; Glicol etilénico	16,9
Sat-Mg; glicerol	17,4
Sat-K; 105°C; Aire seco	10,3
Sat-K; 54% H.R. (No entero)	12,1 - 12,4
Sat-K; 300°C; Aire seco	9,9 - 10,4
Sat-K; 500°C; Aire seco	9,8 - 10,2

Beidellita

Es esencialmente igual que la montmorillonita excepto que la expansión a complejo "duo-interlayer" (dos capas monomoleculares entre las capas) no se produce con el valor de glicerol.

Vermiculita

Sat-Mg; 54% H.R.	14,3
Sat-Mg; solvatación con glicol etilénico o glicerol no conduce en la expansión a más que un complejo monomolecular	14,1A
Sat-K; 105°C; Aire seco	10,3
Sat-K; 54% H.R.	10,4

Por hidratación se ha observado una pequeña línea a 14A, particularmente para vermiculitas con baja carga. Ambos componentes a 10 y 14A son enteros

Sat-K; 500°C; Aire seco	10,0
-------------------------	------

Clorita

El espaciado de 14A no varía con solvatación o saturación con K y calentamiento.

Intergradientes cloríticos

Las propiedades son intermedias entre clorita y vermiculita o esmectitas. La característica resaltante es la resistencia al colapso bajo saturación de K y calentamiento. A medida que la cantidad y estabilidad de las entre-capas hidroxilo se incrementa, es más difícil que la red se colapse. Expansión y colapso se incrementan por tratamientos de disolución.

Micáceos

Presencia de componentes de 9,9 - 10,4 a pesar del catión de saturación, humedad o solvatación.

Caolín (Kanditas)

Presencia de componentes de 7,2 - 7,5A a pesar del catión de saturación, humedad o solvatación. Caolinita bien cristalizada tiene un espaciado 001 de 7,15A con picos agudos. Haloisita (metahaloisita) exhibe espaciados

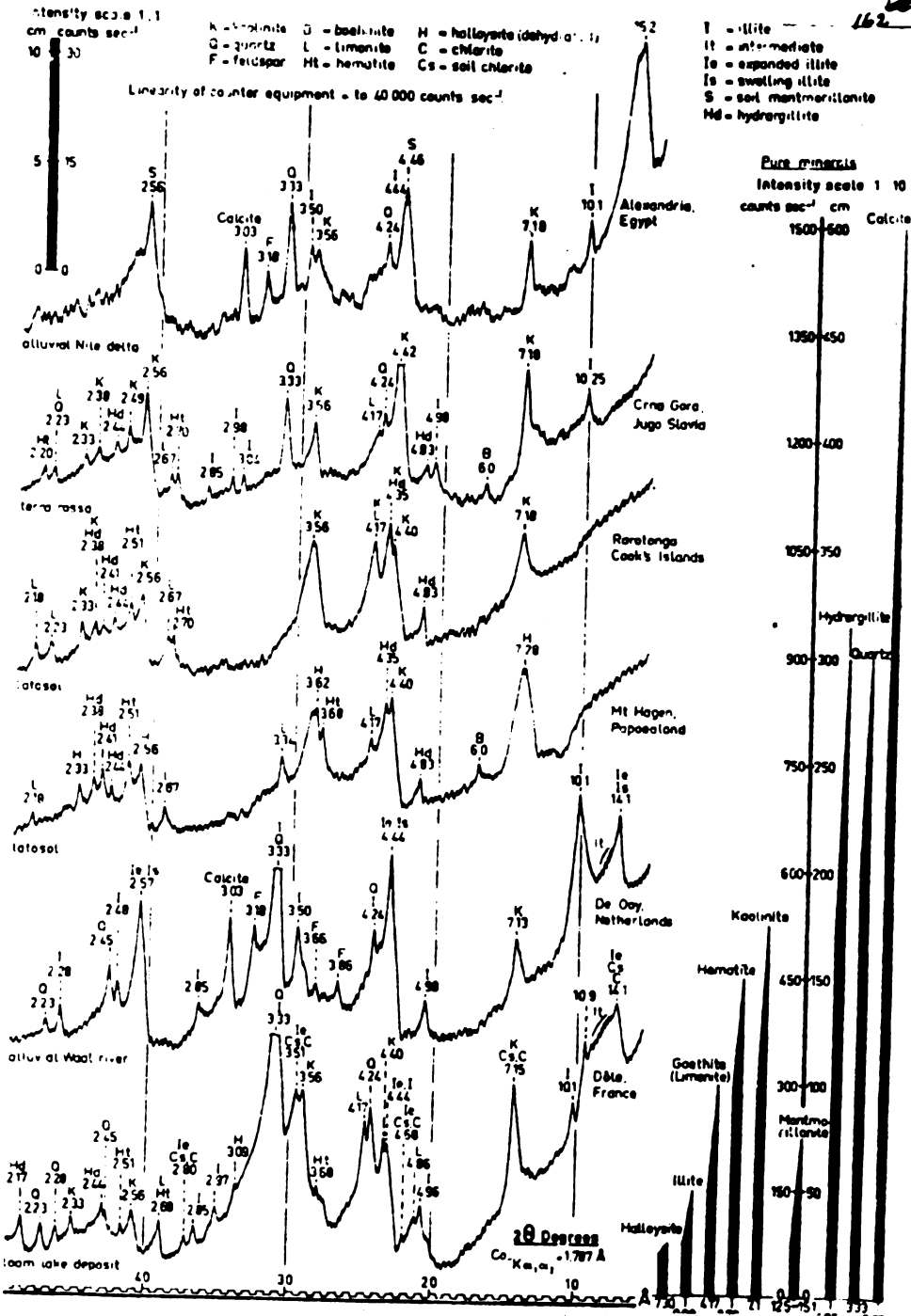


Fig. 172. Intensidades de las reflexiones de Bragg en minerales de separados de arcilla (< 2μ) pobres en materia orgánica de algunos suelos tipos comparados con las de los minerales puros (Según H. W. van der Marel, 1965).

de 7,2-7,5A los cuales podrían expandirse ligeramente por rehidratación o solvatación; los picos son generalmente más anchos que la caolinita.

En presencia de clorita e intergradientes cloríticos, podría existir una posible confusión entre el segundo orden de la clorita y el primer orden de las kanditas.

En las Figs. 171 y 172 se muestran los espectros de rayos X de minerales comunes así como las intensidades de arcillas de suelos comparadas con la de los minerales puros.

Análisis espectrográfico de los suelos (fluorescencia de rayos X)

El análisis por fluorescencia de rayos X proporciona una herramienta con elevado nivel de precisión, seguridad y rapidez cuando se aplica al análisis de rutina. Usado en conjunto con otras técnicas para la caracterización del mineral, proporciona un cuadro del desarrollo del suelo.

Se trata de un medio físico para lograr análisis químico empleando la radiación fluorescente de los rayos X.

Se ha visto que si se hace incidir una radiación X de una longitud de onda sobre un mineral se puede emitir una radiación secundaria a partir de esos constituyentes. El principio del método consiste en registrar la intensidad de esa radiación escogiendo, bien entendido, una longitud de onda conveniente característica del elemento a dosar.

Es necesario comparar los resultados con muestras standard. Se trata de un método de cómodo uso cuando se trata de elementos pesados, pero se complica en los elementos ligeros (bajo el Na) aunque se han hecho bastantes progresos últimamente. Requiere un aparato costoso, de operación delicada, y por algún tiempo sólo podrá usarse en laboratorios especializados.

Espectrofotometría infrarroja

La aplicación de la espectrometría infrarroja en el estudio de componentes orgánicos e inorgánicos se conocen desde más de 50 años. En suelos su aplicación es relativamente reciente (Hunt y colaboradores, 1950; Fieldes y colaboradores, 1956; Durie & Murray, 1957; Van der Marel, 1966, etc.).

Absorción infrarroja se emplean para identificar arcillas y para definir la posición de enlaces, uniones, posición de grupos OH, Si-O, Al-O, etc. Se requiere tener precaución cuando se aplica este método a la mezcla de polímeros heterogéneos que se encuentran en la materia orgánica del suelo.

Se trata de una técnica muy útil cuando se complementa con otros procedimientos de análisis como rayos X o DTA. Especialmente conveniente resulta en el estudio de componentes amorfos a los rayos X.

Indudablemente, la espectrofotometría infrarroja es una técnica que tendrá un desarrollo muy grande y será de gran utilidad en el estudio de los procesos de suelos.

Espectros infrarrojos.

El espectro infrarrojo es una región dentro del espectro general electro magnético que incluye, en la zona de las longitudes de onda corta, la luz visible, ultravioleta, rayos X y rayos cósmicos y en la zona de ondas más largas que la infrarroja, microondas y ondas radiales. Como en toda radiación, los términos usados para describir la posición en el espectro infrarrojo son la longitud de onda (λ), en unidades de micrón (μ) o la así llamada frecuencia o número de onda (ν), en unidades de onda por cm (cm^{-1}). Una relación recíproca simple existe entre el número de onda y la longitud de onda:

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda} (\text{cm}) = \frac{10^4}{\lambda (\mu)}$$

Así una radiación que tenga una longitud de onda de $2,5\mu$ será expresada por la fracción $10000/2,5 = 4000\text{cm}^{-1}$. Una longitud de onda de $16,7\mu$ corresponderá a $10000/16,7 = 600\text{cm}^{-1}$.

La llamada unidad de frecuencia $\nu(\text{cm}^{-1}$ o ondas por cm) se usa más que la unidad más fundamental de la verdadera frecuencia $\bar{\nu}$ (ciclos o ondas por segundo) sólo por propósitos de conveniencia. La verdadera frecuencia ($\bar{\nu}$) se relaciona con la llamada frecuencia o número de onda (ν) en la siguiente forma: $\bar{\nu}(\text{seg}^{-1}) = c\nu$ donde c es la velocidad de la luz ($3 \times 10^{10} \text{cm/seg}$).

La región de mayor interés en la radiación infrarroja se encuentra entre las longitudes de onda de $2,5$ y 50μ (número de onda entre $4000-200\text{cm}^{-1}$).

Los átomos y moléculas no están inmóviles sino en sus posiciones a la temperatura del cero absoluto; están permanentemente vibrando en sus posiciones de equilibrio con una frecuencia de 10^{13} a 10^{14} ciclos por segundo. La amplitud de esa vibración se incrementa como función de la temperatura y es ahí que se llaman también vibraciones térmicas.

Los modos de vibración de un enlace o unión en moléculas simples son de dos tipos: de extensión y de curvatura o deformación. El primero constituye las extensiones periódicos de la unión A-B a lo largo del eje de la unión. La vibración de deformación del eje A-B son desplazamientos que se producen a ángulos rectos al eje de la unión. Estas vibraciones producen desplazamiento periódico de cada átomo respecto al otro, provocando un cambio simultáneo de las distancias interatómicas.

Se ha demostrado que una molécula no lineal que contiene N átomos posee $3N-6$ mods fundamentales de vibración, lo cual resulta en $3N-6$ bandas de absorción fundamentales en la región infrarroja.

La frecuencia de vibración de un grupo atómico depende esencialmente de (a) la masa relativa de los átomos unidos y (b) de la elasticidad de la unión entre los átomos.

Cuando moléculas de una clase específica son irradiadas con radiación infrarroja de sucesivas frecuencias o longitudes de onda, habrán ciertas frecuencias de radiación que correspondan al valor de las frecuencias características de la molécula. Se produce un intercambio de energía desde la radiación a la molécula, la cual se induce a vibrar y la radiación se absorbe. La irradiación de un compuesto con sucesivas frecuencias infrarrojas muestra

los valores en los cuales se absorbe la radiación y estos valores corresponden a las frecuencias de vibración mecánica de la molécula.

El análisis infrarrojo se trata esencialmente de un análisis de absorción. El modo operatorio consiste en radiar una muestra cuyo espesor y masa son conocidos por una radiación compleja cuyas longitudes de onda están comprendidas entre 1 y 15 μ . La luz transmitida es seguidamente analizada con la ayuda de un espectrógrafo y se determina la intensidad relativa de las radiaciones de diversas longitudes de onda que han atravesado la muestra midiendo la intensidad de la radiación incidente.

Un espectro infrarrojo se presenta como un diagrama en el cual figura en las ordenadas, la intensidad relativa de la radiación que ha atravesado la sustancia y en las abscisas la longitud de onda o la frecuencia. Los límites del diagrama están determinados por los límites de la longitud de onda constituyente de la radiación compleja que sirvió para irradiar la muestra.

Un hecho importante es que la energía correspondiente a los fotones infrarrojos es del orden de magnitud de las energías necesarias para provocar una deformación de las uniones químicas que determinan la cohesión de los constituyentes de la materia. Este aspecto de la interpretación de los espectros parece fácil. Diremos que la frecuencia de vibración están unidas al vibrador por la fórmula aproximada siguiente:

$$\frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \nu$$

en la cual ν corresponde a la frecuencia en número de onda, c , la velocidad de la luz, μ la masa reducida de los átomos en vibración y k las fuerzas de enlace.

Si una sustancia es atravesada por una radiación infrarroja, parte de ella, aquella cuya frecuencia coincide con la frecuencia de vibración de la sustancia, es absorbida. Cada vibración característica originará una banda de absorción. La posición en el espectro de dichas bandas depende de: (1) de las masas de los átomos vibrantes y (2) de la intensidad del enlace químico que existe entre ellos. La posición de la banda se indica en las abscisas expresando su longitud de onda en μ y también en números de onda por cm.

La intensidad de las bandas de absorción se indica en el eje de ordenadas en por ciento (%) de transparencia, dependiente en parte de la cantidad de partículas que absorben luz y de la magnitud de la carga eléctrica participante en la vibración (variación del momento dipolar molecular).

Espectrofotómetro infrarrojos

Los espectrofotómetros en uso actual son frecuentemente de tipo de doble rayo (double beam). El uso de un haz de referencia en adición al rayo de la muestra elimina errores debidos a variaciones en la fuente de radiación y a la absorción por vapor de agua y CO_2 del aire y posibilita el análisis diferencial. Un esquema del espectrómetro puede verse en la Fig. 171. En estos instrumentos un elemento incandescente (glover) origina la radiación infrarroja. Esta pasa a través de la célula de absorción, donde se encuentra la muestra. Un monocromador dispersa esta luz de la cual se selecciona un radio de frecuencias muy estrecho cuya energía se mide mediante un

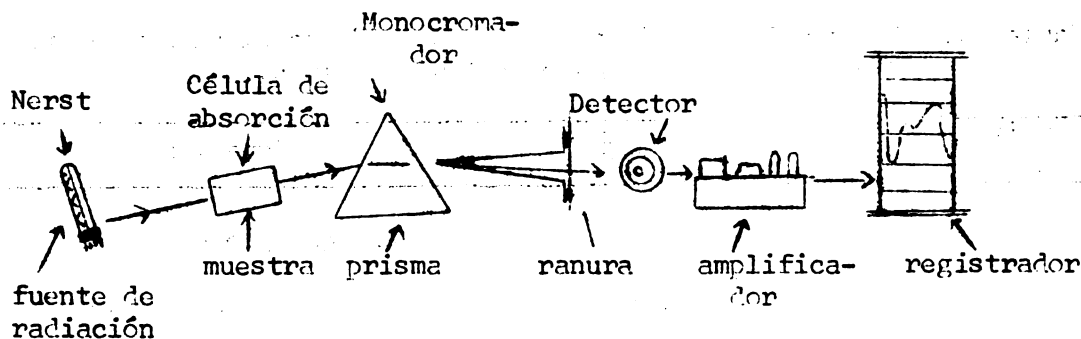


Fig. 173. Esquema de un espectrógrafo infrarrojo. Sólo se muestra un rayo.

detector adecuado. El detector transforma la energía recibida en una señal eléctrica la cual, convenientemente amplificada, se registra en un inscriptor en sincronización con el monocromador.

El generador de la radiación consiste en un Nerst, esto es, un filamento incandescente constituido por una mezcla de elementos de tierras raras en carburo de silicio en forma de cilindro, calentado eléctricamente en el rango de 1100 a 1800°C. Las células porta muestras, células de absorción, deben ser hechas con un material no absorbente, tal como NaCl, LiF, CaF₂, KBr, AgCl, periclasa, Irtrán, etc. Los monocromadores consisten en una combinación de prismas, retículos y sistemas de espejos Littrow. Los espectros generalmente se logran con prismas de NaCl en el rango de 5000 a 660cm⁻¹ (2 a 15μ). La resolución en el rango de 3μ (3,330cm⁻¹) puede mejorarse por el uso de un prisma de LiF o gratículas. El uso de prismas de CsBr o CsI extiende la región espectral hasta 50μ (200cm⁻¹). Como detectores usados para medir la energía radiante se tienen las termocuplas, termistores, bolómetros y detectores neumáticos. El espectro se registra normalmente como un trazado a pluma en una carta x y con números de onda e longitud de onda versus transmitancia (%) o absorción.

Espectros inorgánicos

Teóricamente es posible calcular la frecuencia de vibración de un sólido, sin embargo, aún en compuestos inorgánicos relativamente simples, las dificultades matemáticas son enormes.

El rango de tamaño de las partículas de la sustancia a analizar tiene mucha importancia, pero afortunadamente, el tamaño de las arcillas, las hace ser materiales ideales.

Una tabla de las frecuencias características de la absorción de algunos minerales y otros compuestos inorgánicos se muestra en la Tabla 30.

Sílice coloidal y cuarzo. Este material cuya red está formada por vibradores de SiO₂ tiene siete bandas de absorción atribuidas a vibraciones fundamentales cuya posición es: 8,6 - 9,05 - 12,45 - 12,75 - 14,40 - 19,50 - y

21,60 μ . El espectro del gel de sílice coincide a grandes rasgos con el del cuarzo cristalino, lo cual indica una sorprendente ordenación de los átomos de la sílice coloidal.

Tabla 30. Frecuencias y origen de la absorción en algunos minerales (Según Mortensen, Anderson & White, 1965).

Longitud de onda (μ)	Número de onda cm^{-1}	Designación
2,70	3700	vibración de O-H
2,72 - 2,76	3675-3620	extensión de O-H libres
2,95 - 4,00	3390-2500	extensión O-H unidos
6,12	1634	deformación H-O-H
10,69-12,20	935-820	deformación X^{3+} -O-H (dioctaédrico) (posiblemente liberación O-H)
9,70-12,20	1031- 820	tetraedros aislados SiO_4
9,20-11,60	1087- 862	cadena simples
9,60-10,50	1042- 952	cadena dobles
9,30-10,40	1075- 961	capas
9,60-10,10	1042- 990	tridimensionales
9,15- 9,25	1093-1080	SiO_2

Hidróxido de aluminio. Presenta una serie de picos múltiples en la región de las altas frecuencias a 3700, 3630, 3530, 3460 y 3380 cm^{-1} (Frederickson, 1954; Van der Marel, 1966; Besoain, Serratos e Hidalgo, 1964) y bandas de absorción fuerte a 9,7 y otras débiles a 10,15 y 10,85 μ atribuidas a vibración de grupo por OH. Por calcinación, desaparecen las bandas a 9,7-10,15 y 10,85 lo que demuestra el carácter de OH de estas bandas.

Kanditas. Dan registros muy similares, con bandas características a 3698-3700 cm^{-1} , 3660 cm^{-1} , 3630 cm^{-1} , 3440 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} y otra a 790 cm^{-1} (Van der Marel, 1966; Hunt, 1950; Hidalgo & Serratos, 1958; Serratos, y colaboradores, 1963). La haloisita presenta en las altas frecuencias sólo dos bandas a 3695 y 3620 cm^{-1} , mientras que la caolinita define tres bandas en ese rango, como puede verse en la Fig. 174. Más aún, la caolinita (y también la nacrita y dickita) define una típica banda doble a 1030 y 1012 cm^{-1} que en la haloisita se reduce a una sola alrededor de 1020 cm^{-1} .

Illita. La illita presenta una banda marcada a 9,65 μ , que por lo demás, es frecuente en la mayoría de los minerales de arcilla. Característica es la banda a 10,85 μ . También, en la zona de longitudes de onda mayores tiene bandas dobles a 19,2 y 20,9 μ .

Alofán. El alofán muestra una gran banda de absorción alrededor de 3500cm^{-1} y otra a 1225 y 800cm^{-1} . La primera es debida a grupos OH libres o combinados. Fieldes (1956) considera que alofán elemental B se caracteriza por una banda de absorción a 800cm^{-1} . Miyaushi & Aomine (1964) han cuestionado tal banda y la atribuye a cristobalita.

Todos los minerales que muestran bandas de absorción agudas, bien definidas tales como, cuarzo, caolinita, feldespatos, calcita, dolomita, pueden ser determinados cuantitativamente.

Preparación de una célula de absorción

Estas son generalmente de dos especies: como una pastilla en la cual la muestra (1% dilución) se mezcla, por ejemplo con KBr comprimida a una presión, en un molde, de 20.000kg por cm^2 . Son muy buenas ya que el KBr no muestra absorción prácticamente. Otra técnica es mediante pastas hechas con "Nujol", o parafina médica. La pasta se monta en monocristales de NaCl (uno de referencia y otro de muestra). Eliminando las bandas propias del "Nujol", da bastante buen resultado.

En las Figs. 175a y 175b se presentan los registros de la mayoría de los minerales y sus mezclas en arcillas de suelos, de acuerdo a trabajos de Van der Marel (op. cit.). La Fig. 174 muestra espectrogramas de la zona de alta frecuencia para algunos minerales puros.

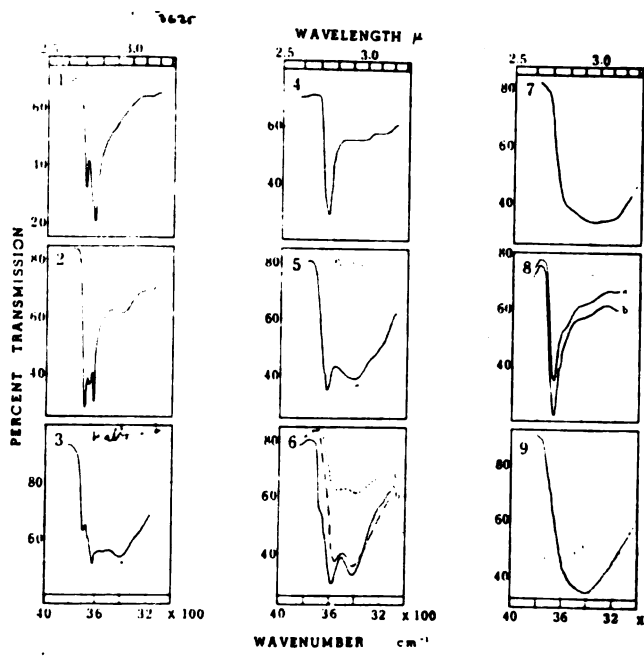


Fig. 174. Espectros infrarrojos de algunos minerales. 1. Nacrita. 2. Caolinita. 3. Halosisita hidratada. 4. Illita. 5. Montmorillonita. 6. Leuchtenbergita, 6b. Dolessita, 6c. Chamosita. 7. Vermiculita. 8a. y 8b. Antigorita. 9. Alofán.

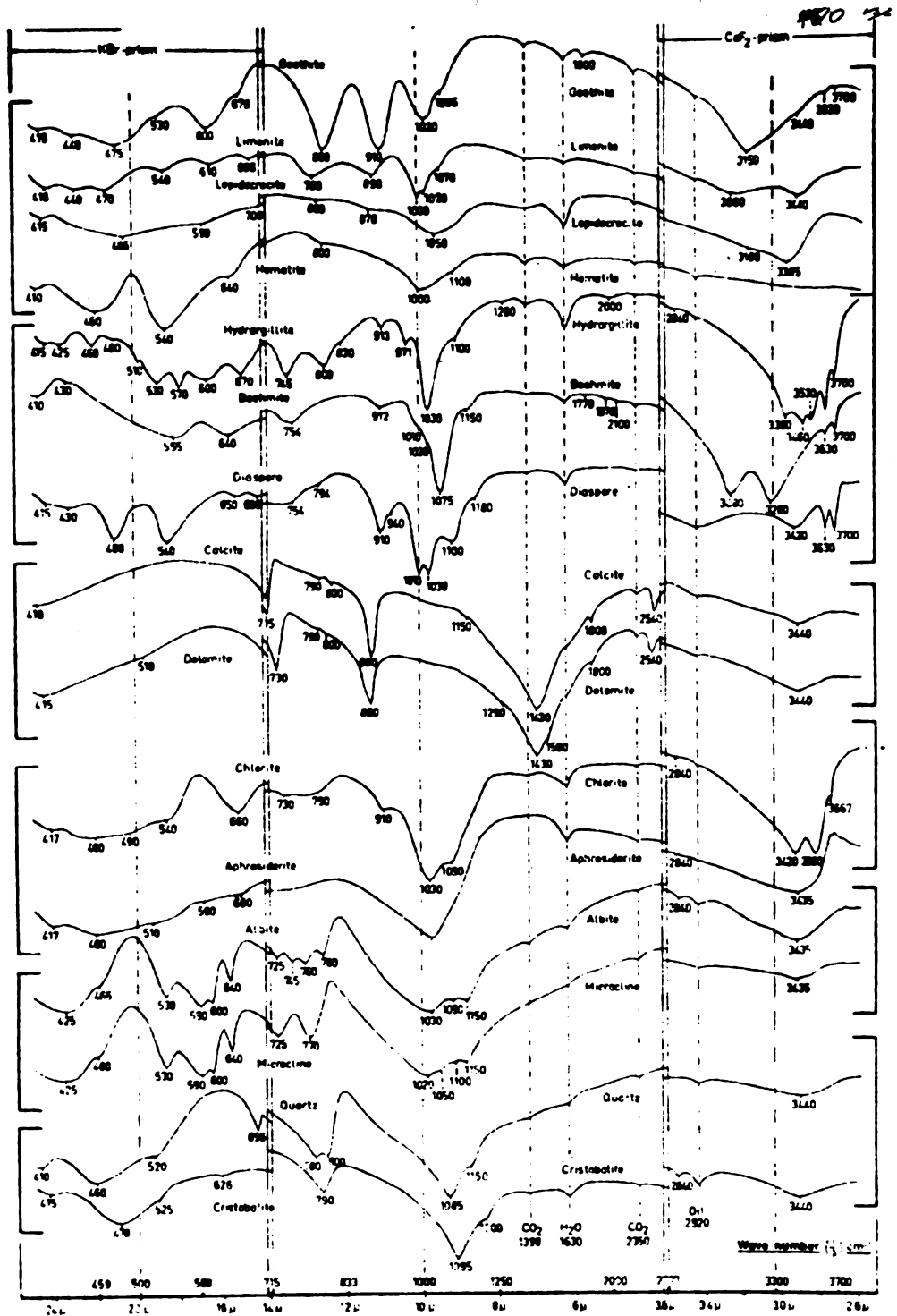


Fig. 175, a. Espectros infrarrojos de los minerales de arcilla más comunes y sus mezclas en separados de arcilla de suelos. (Según H. W. Van der Marel, 1965).

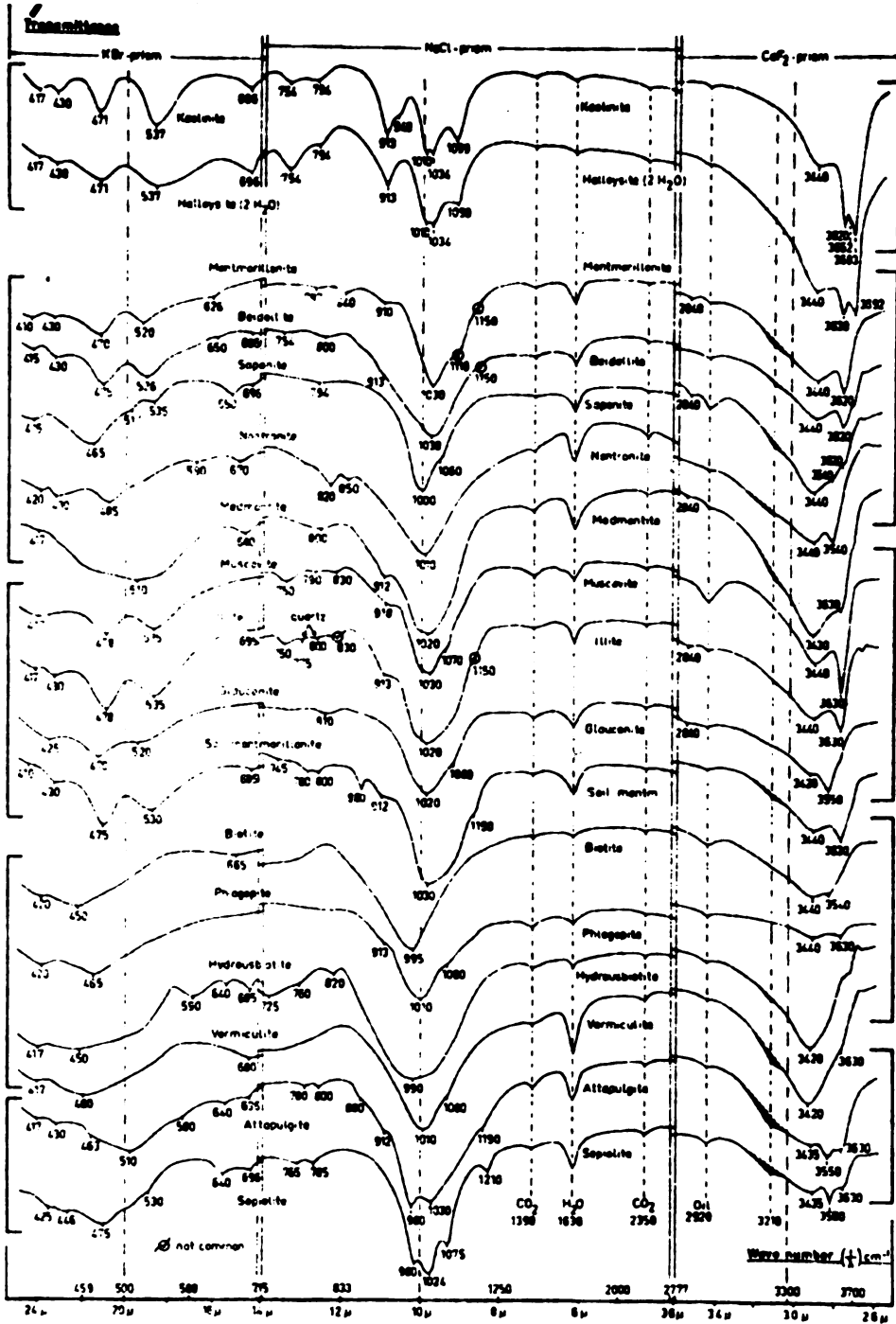


Fig. 175,b. Espectros infrarrojos de los minerales de arcilla más comunes y sus mezclas en separados de arcilla de suelos (Según H. W. Van der Marel, 1965).

Microscopía electrónica y difracción de electrones

Como se sabe, la mecánica ondulatoria ha demostrado que una partícula en movimiento se encuentra asociada a una onda. De acuerdo a esto, un haz de partículas se comporta como una radiación cuya longitud de onda asociada es, según De Broglie, $\lambda = \frac{h}{m v}$ en la cual λ es la longitud de onda, m , la masa del electrón, h la constante de Planck y v , su velocidad. Como el valor de v es función de la tensión U con que se aceleran los electrones, sustituyendo en la fórmula anterior h y m por sus valores, queda la fórmula práctica: $\lambda = \frac{150}{U}$ en que U se mide en voltios.

($h =$ constante de acción $= 6,62 \times 10^{-27}$ ergios. seg.)

$m = (9,1085 \pm 0,0006) \times 10^{-28}$ g.

Un tal haz de partículas puede ser usado para "ver" los objetos así como para estudiar su estructura.

Principios

Se define la resolución de un microscopio como la distancia más pequeña que puede existir entre dos objetos separados antes que ellos aparezcan como uno sólo bajo el microscopio. De acuerdo a Kittrick (1965) en el microscopio óptico, la resolución está limitada por la naturaleza de la luz. La manera como la radiación y la materia interactúan (difracción) limita la resolución alrededor de la mitad de la longitud de onda de la luz usada. Los mejores microscopios ópticos pueden usar luz de 4000Å , lo cual da una resolución de alrededor de 2000Å . esto significa que si dos objetos están situados a 2000Å de distancia, ellos aparecerán como un sólo objeto. En el ME es posible usar electrones que tienen una longitud de onda de $0,05\text{Å}$, los cuales dan una resolución teórica límite de $0,025\text{Å}$. Puede apreciarse que la mayor diferencia entre el poder de resolución entre un ME y un microscopio óptico proviene de la diferencia en la longitud de onda de la radiación usada.

Los primeros ME daban una resolución de 100Å : con el perfeccionamiento de los últimos tiempos se han llegado a resoluciones de 5 a 6Å , ME experimentales han logrado resoluciones de $1,30$ (jeol) o garantizadas de 3Å (Siemens, Phillips). Muchos factores instrumentales limitan el poder de resolución de los microscopios. Las principales problemas son las contaminaciones de carbón en la muestra (proviene de los lubricantes o del film fotográfico). Se ha llegado prácticamente a un poder de resolución de dimensiones atómicas.

Lentes magnéticas y sistema óptico-electrónico

Las lentes magnéticas constituyen la base de un ME. Cuando la luz pasa desde un medio a otro de diferente densidad, es refractada. Similarmente, un haz de electrones es refractado cuando pasa desde un área a otra que tiene una densidad de líneas de fuerza magnética diferente; esta es la base del sistema óptico de los ME.

En un ME hay una fuente de iluminación (el cañón electrónico) de lentes electrónicas y un registrador de la imagen (pantalla fluorescente y cámara). Son muy semejantes a un microscopio óptico.

En la Fig. 176 puede verse un esquema de construcción del ME y en la Fig. 177 un microscopio electrónico comercial (Phillips). Consta de un emisor de

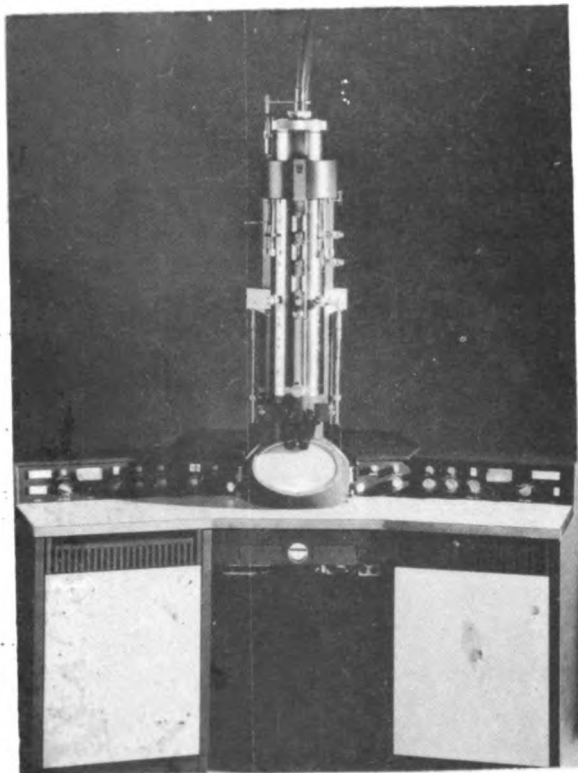


Fig. 177 . Modelo de Microscopio Electrónico Phillips.

ampliado directamente 60.000 veces por ejemplo, podría ser ampliado fotográficamente a 600.000. El ojo humano puede distinguir objetos separados por una distancia de 0,1 a 0,2mm. Aumentos útiles deben separar puntos observables en la imagen o fotografía por esa distancia. Pero lo importante en la fotografía es que la separación debe ser válida físicamente, tanto como a los efectos de difracción y aberración de las lentes, le concierne. Fotomicrografías del microscopio óptico pueden ser ampliadas fotográficamente, pero esto no proporciona ninguna extensión útil para el examen de los detalles finos, debido a que la definición o poder de resolución se encuentra en el límite previo al aumento. Esto es, no hay detalles en la película demasiado finos para que el ojo pueda resolverlos y el aumento amplifica meramente la distorsión limitante de la visibilidad. Un aumento de 120.000 (considerando sólo útil un aumento fotográfico de 5 veces, partiría de un aumento directo de 24.000 veces), la micrografía electrónica de una partícula de 50 μ en diámetro es 6 x 10⁶ μ en diámetro, o 6 mm.

Respecto al microscopio óptico, el ME tiene dos desventajas: no polariza, con lo cual no puede saberse el signo óptico de los cristales y no puede refractar los electrones, con lo cual no puede estimarse el índice de refracción de los cristales. Pero son muchas las ventajas que tiene. Técnicas apropiadas (réplicas) permiten conocer la superficie y el grosor de la muestra.

Preparación de las muestras

El bajo poder de penetración de los electrones impone la necesidad de que la muestra se encuentre en un substratum fino para que los electrones lo penetren. El substratum es frecuentemente colodión (nitrocelulosa) y otra serie

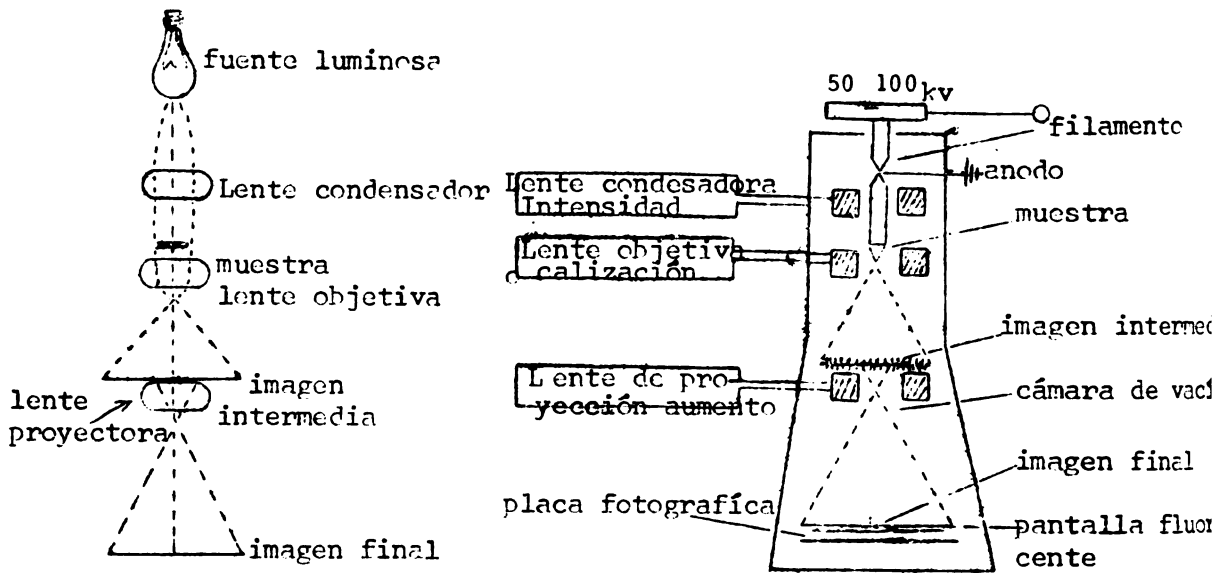


Fig. 176. Analogía entre el principio del MF óptico y el M. Electrónico.

electrones, el filamento, que proporciona una fuente de electrones de alta intensidad y longitud de onda uniforme. Cambiando la longitud focal de la lente condensadora (variando la corriente a través de su electromagneto) varía el número de electrones que chocan en la porción de la muestra en observación, y de ahí que se pueda controlar la intensidad del rayo electrónico. Las lentes objetivas producen un aumento de la imagen electrónica del objeto, y una parte de esta imagen intermedia se aumenta posteriormente y proyectada sobre una pantalla fluorescente por medio de lentes de proyección. El aumento proporcionado por la lente objetiva es constante (alrededor de 100 diámetros), pero su fuerza puede variar a través de límites estrechos para producir la focalización del objeto. La distancia focal del lente de proyección es variable en límites amplios y, como resultado, determina el aumento de la imagen.

Puesto que sustancias determinadas (como aire) dispersan los electrones, el "cañón" electrónico debe ser completamente evacuado de aire. Sin embargo, la dispersión de los electrones por la muestra es la fuente principal para el contraste de la imagen. Los electrones son dispersados por pérdida de velocidad (desaceleración) o por cambios de dirección por deflexión. Diversas partes de la muestra aparecerán iluminadas u oscuras, dependiendo de la dispersión diferencial de los electrones.

Aumentos

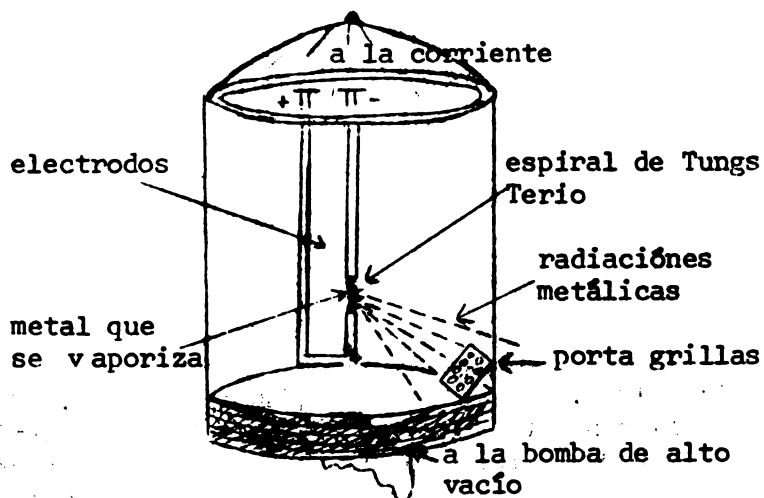
Como se ha dicho, el límite de resolución útil puede llegar con microscopios modernos alrededor de 2\AA . Pero hay que considerar dos aumentos: el real o directo y el fotográfico. Normalmente la imagen al ser fotografiada permite un aumento fotográfico de alrededor de 10 veces más, o sea, un objeto

de plásticos como Parlodiñ, Formvar (formal polivinilo) o carbón. El film se monta en una rejilla muy fina-grilla-. Usualmente el contraste de la muestra se logra por técnicas de sombreo, evaporando una fina capa de un elemento de alto peso atómico tal como Pt, Au, U, Pa, Cr. en ángulo oblicuo-30°- otro.

Como se sabe, los relieves se cubren con una parte del material y no las zonas deprimidas, creándose así un opacidad diferente al paso de los electrones dando la sensación de sombreo. Un esquema de la técnica de sombreo se ve en la Fig. 178a.

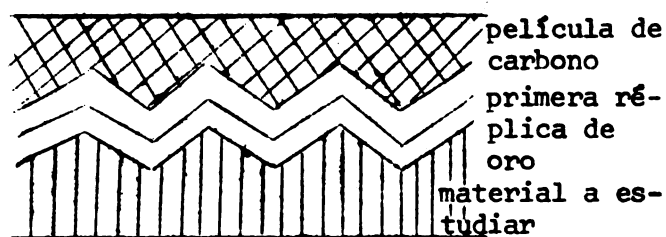
Según Alonso (1961) la técnica de réplica es más útil aún ya que informa de la forma y superficie. Consiste fundamentalmente en conseguir una mascarilla, molde o réplica del material a estudiar, y prescindiendo de este, estudiar aquella. Las ventajas de este método son muy grandes aunque se trate de un método más lento y tedioso que el de sombreo o la visión directa. Desde luego, nos permite obtener una película resistente, transparente a los electrones y que siendo fiel reproducción de la specimen, etc., pudiendo sombreadarse igualmente.

La réplica que se usa actualmente es la de oro-carbono, y el "modus operandi" se ve en la Fig. 178b. Sobre la muestra a estudiar se proyecta una delgada capa de oro que reproduce fielmente todos los detalles del objeto. Encima de ella se crea otra capa relativamente gruesa de carbono, haciendo saltar el arco entre dos electrodos de grafito, que reproduce a la vez los relieves de la anterior. Luego, la especie más las dos capas se introduce en un pocillo con cianuro de K que disuelve el oro y se desprende la película de carbono y está apta para ser estudiada. A veces hay mucha afinidad entre el oro y el material y en tal caso se recurre al HF, que no afecta la película de C. Se lava con agua.



Aparato para producir "sombreados"

(a)



Modo de realizar la réplica de carbono.

(b)

Fig. 178. Esquema de un aparato de sombreo y de una réplica de carbono.

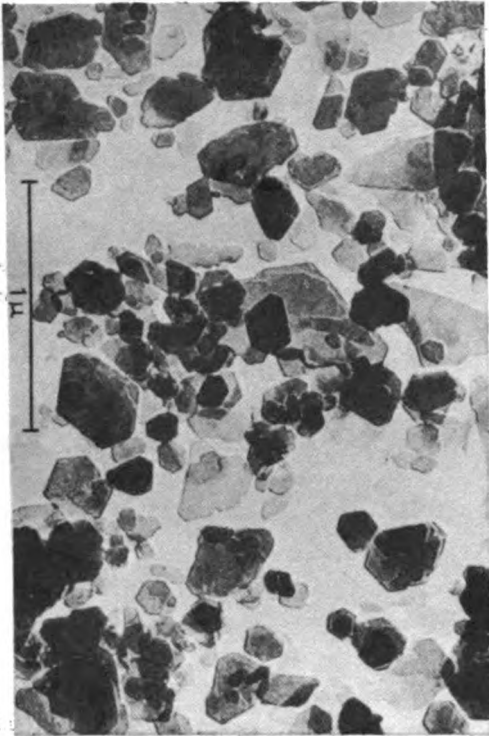


Fig. 179a. Caolinita de Schönbach, Alemania (Según Beutelspacher & Van der Marel, 1968).

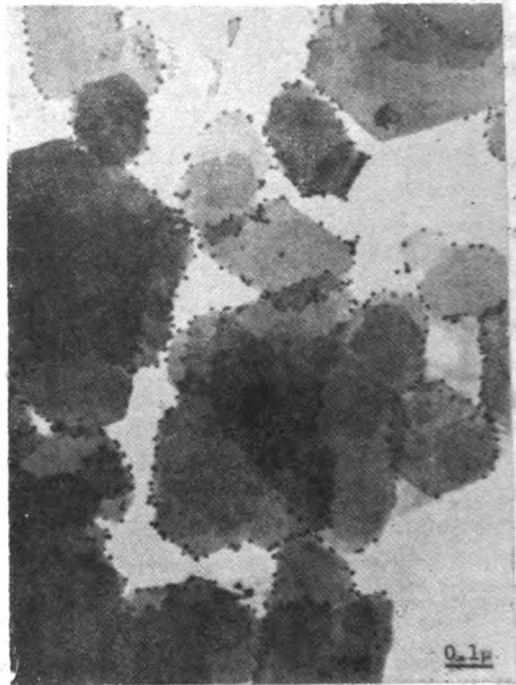


Fig. 179b. Láminas de caolinita con partículas de un sol de oro negativo adsorbido en los cantos (Según Thiesen, P. A. 1942).



Fig. 179c. Haloisita de Utah, Wendover (Según Bates & Comer, 1955)

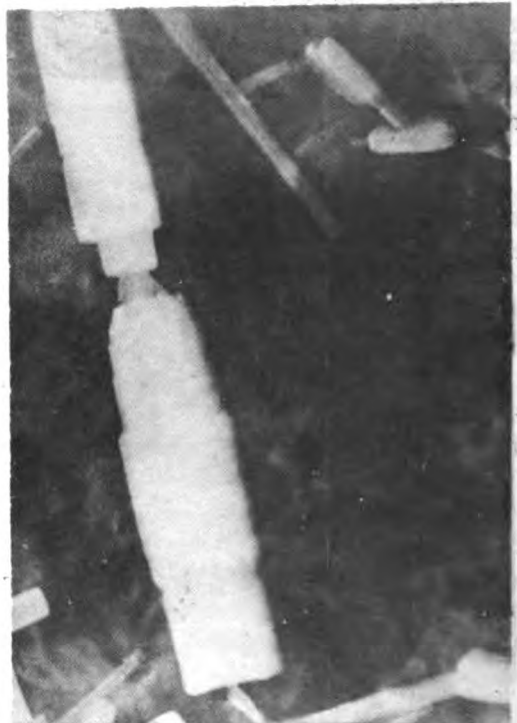


Fig. 179d. Detalle de un tubo de haloisita, Silver City, New México. Aumento: 80.000 (Según Taggart y colaboradores, 1955).



Fig. 180a. Alofán de un andosol de Japón.

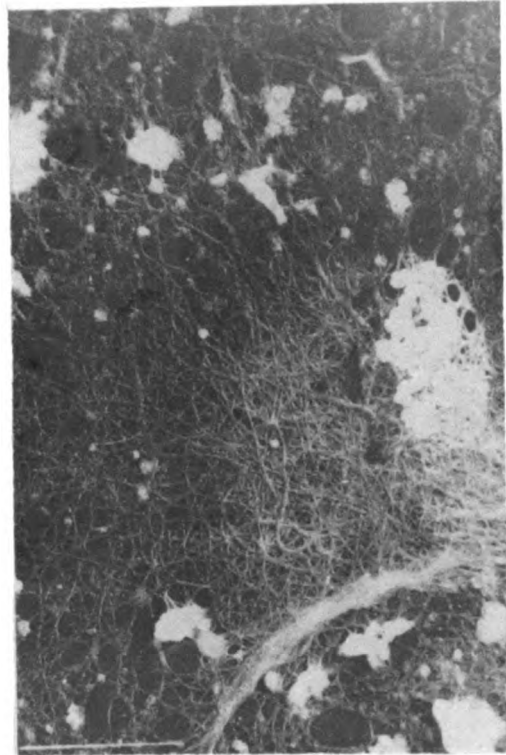


Fig. 180b. Imogolita, separada del horizonte AB, Shimabara, cerca del volcán Unzen (Según Kanno, I. y colaboradores, 1968).

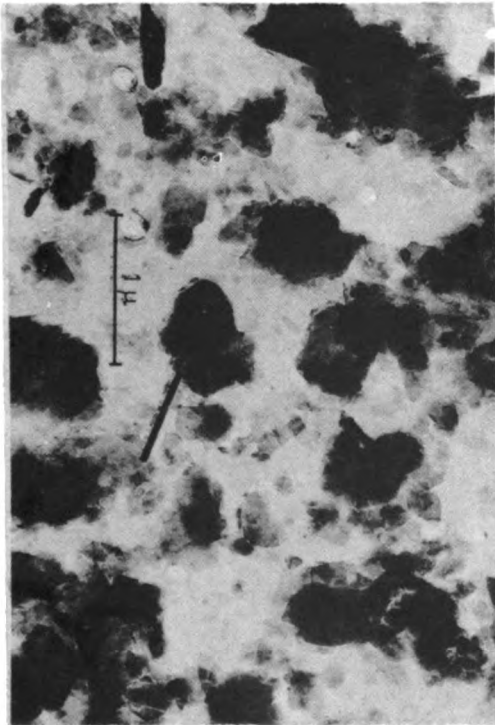


Fig. 180c. Illita, de la mina de carbón de Meurits, Holanda (con algo de caolinita) (Según Beutelspacher & Van der Marel, 1968).

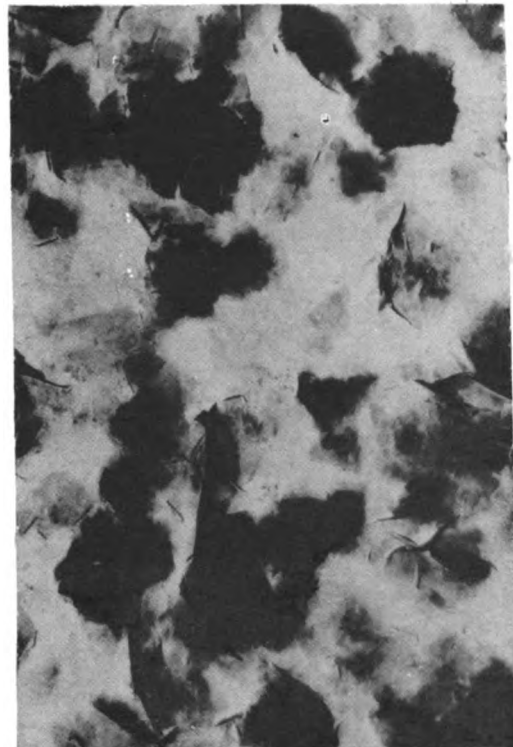


Fig. 180d. Montmorillonita, (según Beutelspacher & Van der Marel, 1968).

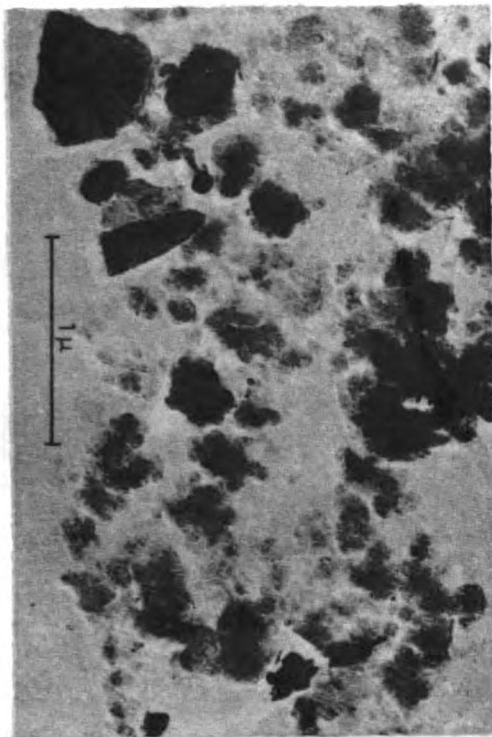


Fig. 181a. Baidellita, de Baidell Co. (con algo de mica). (Según Beutelspacher & Van der Marel, 1968).

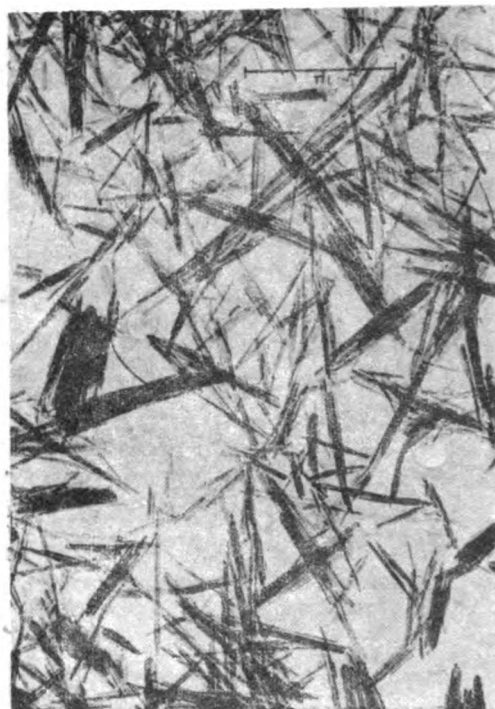


Fig. 181b. Sepiolita, de un depósito de Salinelles, Francia (Según Beutelspacher & Van der Marel, 1968).

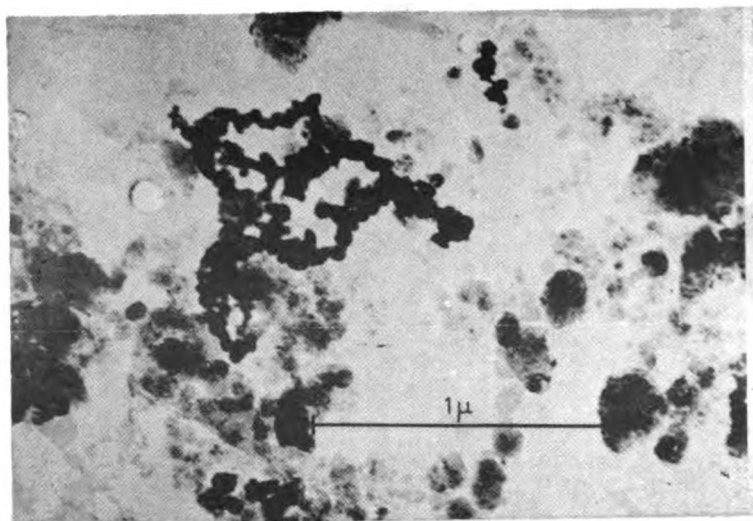


Fig. 181c. Hematita, de una terra rossa de Split, Yugoslavia (con algo de caolinita y cuarzo). (Según Beutelspacher & Van der Marel, 1968)

Alonso proporciona algún ejemplo de lo que representan los aumentos del ME. Qué dimensión tendría en la fotografía correspondiente a 1.000.000 de aumentos, una proteína, un virus, una bacteria y un glóbulo rojo. Supuesto un tamaño de $0,01\mu$ para la primera, su imagen final mediría un cm; siendo el virus de $0,01\mu$ alcanzaría su imagen a 10cm; la bacteria, si era de 1μ la veríamos pavorosamente de 1m y el glóbulo rojo de 10μ nos proporcionaría una foto llena de detalles de 10m...."

Con el ME moderno las muestras tienen posibilidades de ser estudiadas bajo enfriamiento (-100°C) y calentamiento a 1000°C . Además, la mayoría de los ME pueden hacer microdifracción de electrones en campos seleccionados (áreas selectas). Entonces de cualquier objeto $< 2\mu$ podría conocerse su estado, dimensiones, superficies, y, a veces, su grado de alteración y transformación, variaciones morfológicas con la temperatura y aún, cierto análisis estructural.

Formas de los minerales más comunes

Kanditas. Eitel observó por primera vez caolinita en 1939 en Alemania. Se presenta en forma de láminas planas hexagonales bien definidas y perfectamente constituidas. La dickita posee un fuerte carácter cristalino hexagonal. Hay algunas transiciones en tres términos bien cristalizados y de baja cristalinidad, como los "fire-clay" que adoptan una morfología poco definida. Formas de caolinita tubular también se han descrito (ver Figs. 179a, 179b).

La haloisita, en ambas formas, muestran preferentemente formas de tubos o bastones, con tendencia a la hendidura, que se muestra por un rayado ligero en la porción central. Generalmente el diámetro de los tubos es de $1/5$ a $1/20$ de la longitud. El encurvamiento de los tubos ha sido explicada por distenciones entre la capa de octaedros y tetraedros por Bates. Como se sabe, el haz de electrones al impactar la muestra, determina un calentamiento relativamente fuerte, lo cual deshidrata casi inmediatamente la muestra. Así, la haloisita hidratada no puede ser vista al ME (ver Figs. 179c, 179d).

La haloisita puede adoptar también formas laminares, como ha sido observado en numerosas muestras de suelos chilenos, de Nueva Zelanda y Japón.

Alofán, se presenta generalmente en forma de pequeños esférulos (Fig. 180a) a veces aglomerados en forma de agregados no transparentes. Algunos alofanes adoptan una morfología diferente, en forma de cabellos delgados, muy parecidos a una imogolita. Hay sospechas para creer que no se trata de la misma especie que el alofán granular.

Imogolita, se presenta con una morfología muy característica en forma de cabellos o fibras, muy largas, de varios miles de Angström, con un diámetro de 50-200Å. Una fotografía de imogolita se ve en la Fig. 180b.

Difracción de electrones

Tiene la ventaja de que puede estudiar materiales pobremente cristalinos, pero esta técnica ha sido usada muy poco por los científicos de suelos, aunque la mayoría de los ME comerciales tiene posibilidades de hacer difracción en áreas selectas.

Principios. Kittrick (1965) indica que tanto núcleos y electrones son responsables de la difracción de electrones, mientras que los rayos X son difractados sólo por los electrones en los átomos de los cristales. La interacción entre electrones y materia es, por esto, alrededor de 10^7 veces mayor que en la interacción con rayos X con la materia. Un diagrama de difracción de electrones de una muestra podría representar la superficie de $0,05\mu$ o menos, mientras que el poder penetrante (falta de interacción) de los rayos X determinan que ellos representen una parte relativamente gruesa de la muestra aproximadamente 50μ (ver Fig. 182).

"Para producir efectos de difracción de electrones se requiere menor repetición de unidades dentro de una estructura debido a la intensa interacción de los electrones con la materia. Esto está de acuerdo con la mayor ventaja y el mayor defecto de la difracción de electrones como herramienta de trabajo. La difracción de electrones puede ser usada para investigar la composición y la estructura de superficies delgadas y materiales pobremente cristalizados" (Kittrick op.cit.), pero al mismo tiempo los diagramas de difracción de electrones son a menudo complicados por el hecho que demasiadas pocas repeticiones de una configuración dada están involucrados para asegurar un efecto de difracción "ideal".

La sensibilidad extrema de la difracción de electrones a las capas de la superficie puede ser una desventaja ya que la posibilidad de contaminación a partir de muchas fuentes (dedos, aceite, etc.) pueden alterar el diagrama.

La difracción de electrones puede ser operacionalmente comparada con los rayos X, esto es, los diagramas pueden ser interpretados como los röntgenogramas y el cálculo de b entre planos atómicos se obtiene por la fórmula de Bragg $n - b \sin \theta$, siendo θ el ángulo formado por el rayo incidente y el difractado. Un esquema de las diferencias entre la difracción de rayos X y la electrónica se muestra en la Fig. 182.

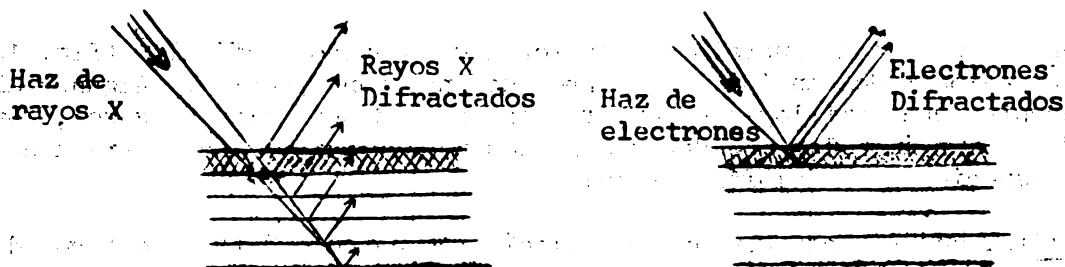


Fig. 182. Comparación diagramática entre la difracción e rayos X y la de electrones. Note como la falta de penetración de los electrones, debido a su mayor interacción con la materia, permite su uso en la investigación de las capas superficiales. (Según Kittrick, 1965).

El problema de la difracción de electrones radica en que la similaridad de las estructuras de la mayoría de los filosilicatos conduce a diagramas de difracción similares que muestran una distribución de manchas hexagonal. Una identificación parcial podría, sin embargo, ser hecha por mediciones muy cuidadosas del parámetro a y b , usando un standard de calibración interna (Brindley & De Kimpe, 1951) e investigación detallada de las estructuras podría hacerse usando algún sistema goniométrico.

El problema del cálculo de estructuras es más o menos el mismo que con los rayos X. Los valores del poder difractante de los átomos sobretodo en ángulos pequeños es, sin embargo, muy diferente.

Existe una aplicación particularmente interesante y que es el uso combinado del microscopio electrónico con la difracción de electrones. Si la forma de las partículas no es muy específica, el investigador puede estar impedido entre qué cuando examina una mezcla de minerales para reconocer cada una de las especies. Gran parte de los ME permite, gracias a la focalización del haz de electrones, examinar en difracción el cristalito escogido. Se puede, entonces, en cierta medida, identificarlo. La restricción proviene de que los cristales de arcilla de formas aplastadas se presentan generalmente "acostados" en la preparación. En tales condiciones el diagrama aparece en la siguiente $hk0$ (esto es $l=0$ es decir, no corta eje C, paralelo a este eje). Tales diagramas muestran gran analogía para los diferentes tipos de arcilla.

Los diagramas de difracción de electrones se pueden ver directamente sobre la pantalla fluorescente, o pueden ser fotografiadas en placa fotográfica.

Hay dos formas de hacer un diagrama: por transmisión en que los electrones pasan a través de la especie que debe ser muy fina y por reflexión, en que el diagrama se obtiene desde un haz de electrones orientado casi paralelo a la superficie de la muestra. Ambas tienen ventajas y defectos.

BIBLIOGRAFIA

1. AZZAROV, L. Introduction to solids. 1966.
2. BATES, T. F. & COMER, J. J. Electron microscopy of clay surfaces. Clays and Clay Minerals. Third Nat. Conf., 1-9. 1955.
3. BESOAIN, E., SERRATOSA, J. Ma., HIDALGO, J. M. Espectros de absorción infrarroja en la fracción arcilla de algunos suelos volcánicos de Chile. Anales de Edafología y Agrobiología. XXIII(6):293-303. Madrid. 1964.
4. BEUTELSPACHER, H. & VAN DER MAREL, H. W. Atlas of Electron Microscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Elsevier Publ. Com., Amsterdam. 1968.
5. BROWN, G. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Soc. of London. 1961.
6. _____ & FARROW, R. Introduction of glycerol into flakes aggregates by vapor pressure. Clay Min. Bull. 3:44-45. 1956.
7. DURIE, R. A. & MURRAY, A. A study of the infrared absorption spectra of soils. Australian J. Appl. Sci. 8:335-336. 1957.
8. FIELDS, M., WALKER, I. K. & WILLIAMS, P. P. Clay mineralogy of New Zealand soils. III. Infrared absorption spectra of clays soils. New Z. J. Sci. Technol. 38B:31-43. 1956.
9. FREDERICKSON, L. D. Characterization of hydrated aluminas by infrared spectroscopy. Anal. Chem. 26:1883-1885. Easton. 1954.
10. GRIM, R. Clay Mineralogy. Ed. McGraw Hill. New York. 1:383. 1953.
11. HARWARD, M. E. & BRINDLEY. Swelling properties of synthetic smectites in relation to lattice substitutions. Clays and Clay Minerals, Proc. of 13th Nat. Conf. 209-222. 1965.
12. _____, CASTREA, D. D. & SAYEGH, A. H. Clays and Clay Minerals. 16:437-447. 1969.
13. HUNT, J. M., WISHERD, M. P. & BONHAM, L. C. Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds. Anal. Chem. 22:1478-1497. 1950.
14. HARWARD, M. E. Methods and Criteria for clay mineral identification. (Mimeograph). Dept. of Soils. Oregon State Univ. 1-7. 1970.
15. JACKSON, M. L. Soil Chemical Analysis Advanced Course. Univ. of Wisconsin/USA. Madison (Second Printing, 1965) 1-991. 1956.
16. KITTRICK, J. A. Electron-Diffraction Techniques for Mineral Identification (48) Methods of Soil Analysis. Part I. Monograph. no. 9. Amer. Soc. of Agronomy Madison, Wisconsin, USA:653-670. 1965.

17. KUNZE, G. W. Anomalies in the ethilene glycol solvation technique used in X-ray diffraction. Clays and Clay Minerals Proc. 3rd Nat. Conf. 88-93. 1955.
18. MACKENZIE, R. C. The Differential Thermal Investigations of Clays. Chapt. II: Apparatus and Technique. Min. Soc. London. 23-63. London.
19. MORTENSEN, J. L., ANDERSON, D. M. & WHITE, J. L. Infrared spectrometry. (51) Methods of soil analysis. Part 1. Monograph no. 9 Amer. Soc. of Agronomy Madison, Wisconsin, USA. 743-770. 1965.
20. SAYEGH, A. H., HARWARD, M. E. & Knox, E. G. Humidity and temperature interaction with respect to K-saturated expanding clay minerals. Amer. Min. 50:490-495. 1969.
21. TAGGART, M. S. Kr., MILLIGAN, W. O. & STRUDER, H. P. Electron Micrographic Studies of Clays. Clays and Clay Minerals. Third Nat. Conf. 31-35. 1955.
22. VAN DER MAREL, H. W. Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures. Contr. Mineral and Petrol. 12:96-138. Holanda. 1965.

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Curso de
MINERALOGIA DE SUELOS
Profesor: Dr. Eduardo Besoain M.

PRACTICAS

1900

PROCEEDINGS OF THE

CONFERENCE OF THE

1900

Curso de

MINERALOGIA DE SUELOS

Profesor: Dr. Eduardo Besoain M.

Práctica N° 1

Dispersión del Suelo y Obtención de la Fracción Arcilla

Eliminación de los cementos químicos y orgánicos

Es necesario dispersar adecuadamente los minerales del suelo para poder separar las fracciones arcilla, limo y arena, aprovechando la diferente velocidad de sedimentación en agua. Una segregación en tamaños -arcilla, limo, arena- ayuda a concentrar series de minerales en diferentes fracciones: minerales secundarios se concentrarán en la fracción $< 2\mu$ y minerales primarios lo harán en las fracciones limo y arenas. Subdivisiones en estas últimas fracciones consiguen, generalmente, una selección de determinados minerales en determinados tamaños.

La dispersión de los minerales del suelo requiere la eliminación de cementos químicos como óxidos libres de hierro, sílice coloidal y alúmina libre, además de los cementos orgánicos. Se requiere como condición previa, cierto grado de trituración mecánica y un determinado período de humedecimiento.

Muchas veces se omite deliberadamente la destrucción de los óxidos de hierro libre, para poder determinarlos e identificarlos, particularmente por ATD. Otros análisis exigen su eliminación (rayos X, microscopía electrónica, etc.).

Contrariamente a las determinaciones granulométricas, la extracción de arcilla debe evitar el secado al aire previo de la muestra. Esto debe ser especialmente válido para los Andosoles. En silicatos de redes expansibles, el secado de la muestra puede conducir a un bloqueo irreversible de los iones K, a formas no cambiables, con dificultades, por ejemplo, en determinaciones de rayos X. El secado de muestras alofánicas conduce a pérdidas irreversibles de agua, gran incremento de pseudomorfo de limo (concreciones de arcilla) y modificación en los diagramas de ATD y ATI, e incluso modificaciones en valores de CIC.

Remoción de sales solubles, cationes divalentes y materia orgánica

Para poder dispersar adecuadamente el suelo es necesario eliminar las sales solubles y cationes divalentes además de carbonatos de Ca y Mg mediante lavado con un buffer ligeramente ácido de acetato de sodio (NaOAc).

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS
OFFICE OF THE DEAN

1954

Chicago, Illinois

January 15, 1954

Dear Sir:

I am pleased to inform you that your application for admission to the

University of Chicago has been accepted.

Your application was reviewed by the Admissions Committee, which has recommended your admission to the University of Chicago. You will receive a letter from the Registrar's Office regarding the details of your admission, including the date of your arrival and the location of your residence. Please contact the Registrar's Office if you have any questions.

The University of Chicago is a leading center of research and learning. We are pleased to have you join our community. The University is committed to providing a high-quality education and a supportive environment for all students.

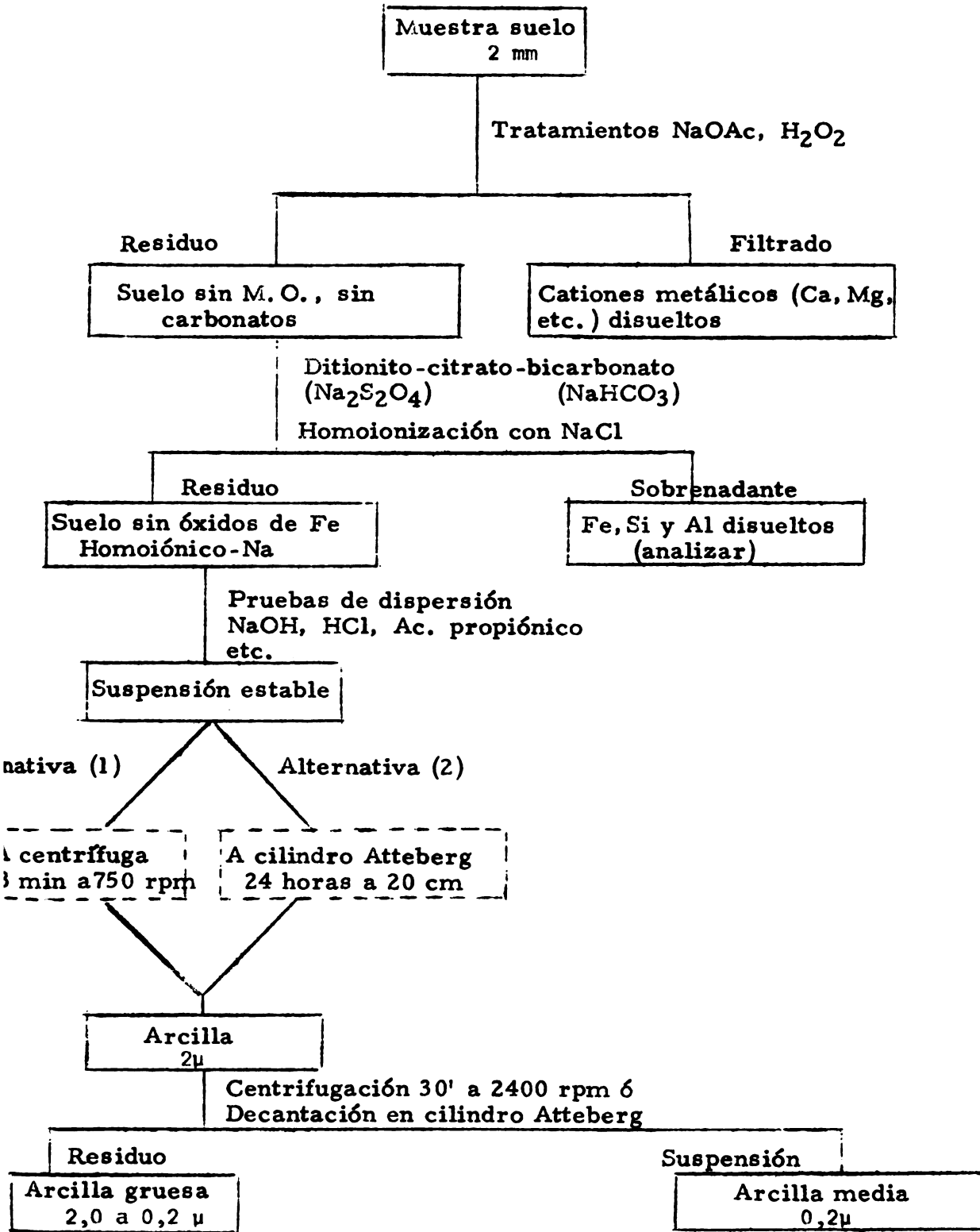
Very truly yours,
The Dean

I am sure that you will find the University of Chicago to be a most interesting and rewarding experience. We look forward to your arrival and to the many contributions you will make to our community.

Very truly yours,

The Dean

Etapas que sigue la separación de arcillas



A análisis

A análisis

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 551

LECTURE NOTES

BY

PROFESSOR

JOHN H. COOPER

1963

CHICAGO, ILLINOIS

UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

530 N. DEARBORN AVENUE

CHICAGO, ILLINOIS 60607

U.S.A. AND CANADA

OTHER COUNTRIES

BY POSTAL ORDER

OR DIRECT PAYMENT

TO THE PUBLISHERS

OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

CHICAGO, ILLINOIS 60607

U.S.A. AND CANADA

OTHER COUNTRIES

BY POSTAL ORDER

OR DIRECT PAYMENT

TO THE PUBLISHERS

OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

CHICAGO, ILLINOIS 60607

La existencia de Ca podría inducir la formación de humatos cálcicos que inhibirían la acción del H_2O_2 necesario para eliminar la materia orgánica. La materia orgánica se elimina usualmente por acción del peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , concentrado.

El MnO_2 , caso que exista en el suelo, puede determinar una descomposición catalítica del agua oxigenada: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$, con formación de agua y oxígeno naciente. Como el desprendimiento es acelerado, la eficiencia del tratamiento se perjudica. Se considera que óxidos de hierro finamente divididos -como muchas veces se encuentran en los suelos- estimulan también la descomposición catalítica del H_2O_2 .

Aparatos

Tamices de 2 mm ϕ ; vasos de 600 cc; vidrios de reloj; baguetas con punta de goma; centrífuga International con tubos de 100 cc; baño María para tubos.

Reactivos

Buffer 1 N de acetato de sodio, NaOAc, ajustado a pH 5,0; pese 82 g de NaOAc y agregue 27 cc de ácido acético glacial por litro. Ajuste a pH 5. H_2O_2 de 100 volúmenes o 30%.

La muestra de suelo

Las muestras de suelos serán, preferentemente, muestras que representen un perfil de morfología y de posición taxonómica conocida. Con ayuda de una mano de mortero de goma, ayude a pasar el suelo por el tamiz de 2 mm ϕ . Colecte los elementos gruesos ya que pueden dar informaciones útiles respecto al material parental del suelo. Descríbalos.

El suelo fino (<2 mm) guárdelo en frascos de tapa hermética, tratando de preservar en todo momento su humedad natural.

La cantidad de muestra a ser tratada, para obtener arcilla, dependerá de la cantidad aparente que tenga el suelo. Para todos los análisis se requerirán alrededor de 10 g de arcilla, de modo que si el suelo tuviese, por ejemplo, 30% de arcilla, requeriríamos partir de alrededor de 30 g. Como no toda la arcilla será extraída y como seguramente podrían presentarse problemas de eficiencia de dispersión, partiremos de 50 g.

Destrucción de carbonatos y eliminación de cationes divalentes de cambio

Ponga la muestra en un vaso de pp de 600 cc; agregue 400 cc de NaOAc, agite con bagueta y póngalo en baño María alrededor de 80°C durante 30 minutos. Centrifugue y elimine el sobrenadante. Repita el tratamiento (omitiendo el baño María). Centrifugue. Lleve el suelo a un embudo Büchner y lave con agua destilada para la completa eliminación de sales. Use papel Schöler o Whatman 42. Preserve el suelo en frasco cerrado.

of... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

Descomposición de la materia orgánica por tratamiento con H₂O₂

El suelo húmedo, libre de carbonatos y cationes divalentes de cambio, se pone en un vaso de 600 cc u 800 cc. Se agregan 5 cc de H₂O₂ de 30%. Agite con bagueta y déjela reposar por algunos minutos. Generalmente, y especialmente en el caso de Andosoles, la reacción es violenta, con fuerte incremento de la temperatura y formación de abundante espuma. En tal caso la muestra puede perderse. Conviene, entonces, para prevenirlo, colocar el vaso sobre una gran cápsula de porcelana. También debe tenerse a mano un frasco lavador de polietileno con alcohol isopropílico, un batón que rebaja considerablemente la tensión superficial destruyendo la espuma. Finalmente, se requiere también tener un frasco lavador con agua destilada. Generalmente esta reacción es acelerada si existe MnO₂ finamente dividido. Si la reacción prosigue calmadamente, entonces puede ponerse sea en un baño María próximo a ebullición o en un plato caliente teniendo siempre la precaución de que la muestra NO LLEGUE A SECARSE (!) Agregue una segunda porción de 5 cc H₂O₂, agite y observe. Si la reacción es tranquila, agregue después de 5 minutos de tratamiento, 10 cc de H₂O₂ o más si fuese necesario. Cubra el vaso con vidrio de reloj y déjelo en digestión en estufa a 60-70°C o baño María por 3 a 4 horas.

Normalmente, en suelos con elevado contenido de alofán, es imposible pretender eliminar completamente los componentes orgánicos del suelo. La materia orgánica está formando complejos con el alofán, resistentes a la acción del H₂O₂ e incluso a acciones oxidantes más energéticas, como son tratamientos con ozono. Debe siempre considerarse esta situación para la evaluación de las diversas características analíticas de los Andosoles, particularmente CIC y CIA.

Se considera que el suelo está exento de M. O. cuando la suspensión aparece dividido en el suelo, en el fondo y un líquido transparente cubriéndolo. El color oscuro del suelo desaparece. En tal caso debe lavarse un par de veces con NaOAc de pH 5 para eliminar los cationes liberados, sea por centrifugación o en filtro de Büchner. Finalmente se lava un par de veces con metanol 95%.

Conserve el suelo en envase hermético.

1. Die Entwicklung der Wirtschaft in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts

Die Entwicklung der Wirtschaft in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts ist durch die Industrialisierung gekennzeichnet. In England begann die industrielle Revolution mit der Erfindung der Dampfmaschine durch James Watt im Jahr 1769. Dies führte zu einer massiven Erhöhung der Produktion und zur Entstehung von Fabriken. Die Erfindung der Dampfmaschine wurde durch die Erfindung der Spinnmaschine von James Hargreaves im Jahr 1764 und der Webstuhl von Edmund Cartwright im Jahr 1785 ergänzt. Diese Erfindungen führten zu einer massiven Erhöhung der Produktion von Textilien. Die Industrialisierung führte zu einer massiven Erhöhung der Produktion und zur Entstehung von Fabriken. Die Erfindung der Dampfmaschine wurde durch die Erfindung der Spinnmaschine von James Hargreaves im Jahr 1764 und der Webstuhl von Edmund Cartwright im Jahr 1785 ergänzt. Diese Erfindungen führten zu einer massiven Erhöhung der Produktion von Textilien. Die Industrialisierung führte zu einer massiven Erhöhung der Produktion und zur Entstehung von Fabriken. Die Erfindung der Dampfmaschine wurde durch die Erfindung der Spinnmaschine von James Hargreaves im Jahr 1764 und der Webstuhl von Edmund Cartwright im Jahr 1785 ergänzt. Diese Erfindungen führten zu einer massiven Erhöhung der Produktion von Textilien.

Die Industrialisierung führte zu einer massiven Erhöhung der Produktion und zur Entstehung von Fabriken. Die Erfindung der Dampfmaschine wurde durch die Erfindung der Spinnmaschine von James Hargreaves im Jahr 1764 und der Webstuhl von Edmund Cartwright im Jahr 1785 ergänzt. Diese Erfindungen führten zu einer massiven Erhöhung der Produktion von Textilien. Die Industrialisierung führte zu einer massiven Erhöhung der Produktion und zur Entstehung von Fabriken. Die Erfindung der Dampfmaschine wurde durch die Erfindung der Spinnmaschine von James Hargreaves im Jahr 1764 und der Webstuhl von Edmund Cartwright im Jahr 1785 ergänzt. Diese Erfindungen führten zu einer massiven Erhöhung der Produktion von Textilien.

Die Industrialisierung führte zu einer massiven Erhöhung der Produktion und zur Entstehung von Fabriken. Die Erfindung der Dampfmaschine wurde durch die Erfindung der Spinnmaschine von James Hargreaves im Jahr 1764 und der Webstuhl von Edmund Cartwright im Jahr 1785 ergänzt. Diese Erfindungen führten zu einer massiven Erhöhung der Produktion von Textilien. Die Industrialisierung führte zu einer massiven Erhöhung der Produktion und zur Entstehung von Fabriken. Die Erfindung der Dampfmaschine wurde durch die Erfindung der Spinnmaschine von James Hargreaves im Jahr 1764 und der Webstuhl von Edmund Cartwright im Jahr 1785 ergänzt. Diese Erfindungen führten zu einer massiven Erhöhung der Produktion von Textilien.

Industrielle Revolution in England

Práctica N° 2

Eliminación de los Oxidos de Hierro Libres del Suelo
o de la Arcilla

Es aconsejable eliminar los óxidos de hierro libres para ganar resolución en gran parte de los análisis a que se somete el suelo o la arcilla. Los óxidos de hierro se disponen como envolturas rodeando las partículas que inhiben o modifican sensiblemente una serie de propiedades del mineral. Tales cubiertas férricas están constituidas frecuentemente por geles u óxidos hidratados amorfos, hematita (α Fe₂O₃) y goethita (α FeO.OH). La eliminación de los óxidos de hierro ayuda enormemente a lograr una dispersión más eficiente, en la mayoría de los suelos, pero muy especialmente en los Andosoles. Estos, como se sabe, podrían concebirse como formados por dos sistemas con puntos isoeléctricos diferentes: el sistema sesquióxidos de hierro con p. i. e. en el lado ácido y el sistema alofán con p. i. e. al lado alcalino. Así, si se usa un medio de dispersión alcalino, floculará el sistema alofán y si se usa un medio ácido, floculará el sistema sesquióxidos. Si se elimina el sistema Férrico, el suelo dispersará.

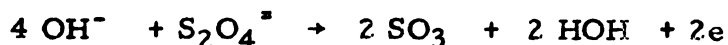
La eliminación de las cubiertas férricas es necesaria cuando la arcilla se identifica por rayos X, ya que los óxidos incrementan fuertemente el fondo de los diagramas inhibiendo algunos peaks característicos. También se benefician otros análisis como ATD y ATI. Sin embargo, a veces se prefiere hacer un análisis de ATD con y sin hierro para tratar de identificar la calidad de los óxidos.

Es interesante, en todo caso, determinar la cantidad de hierro extraído.

Muchos métodos para la extracción del hierro libre han sido propuestos, siendo los más conocidos los de Mackenzie y Mitchell (1954), Aguilera y Jackson (1953), etc. El más conocido en la actualidad es el descrito por Mehra y Jackson (1960). Este método, como lo señala el propio Jackson, debe cumplir algunas cualidades: a) no debe atacar los minerales de la arcilla; b) debe eliminar minerales como goethita, hematita y geles de hierro pero no atacar minerales como nontronita, alofán, magnetita, ilmenita; c) debe ser rápido; y d) debe ser simple.

El método de Mehra-Jackson, -ditionito-citrato-bicarbonato- usa ditionito sódico (= Na₂S₂O₄, a veces llamado "hidrosulfito de Na") para la reducción, bicarbonato de Na como un buffer y citrato-Na como agente quelante o complejante para el hierro ferroso y férrico. El método es rápido, ya que dura 15 minutos.

El ditionito sódico tiene un alto poder reductor, o sea un alto potencial de oxidación o bajo potencial de reducción en un sistema neutro o alcalino:



$$E_{\text{ox}} (\text{básico}) = 1,12 \text{ v}$$

Plan of the ...

The first part of the ...

The second part of the ...

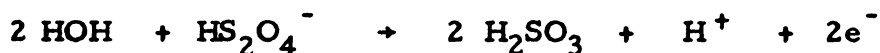
The third part of the ...

The fourth part of the ...

The fifth part of the ...

The sixth part of the ...

En un sistema ácido, el potencial de oxidación es mucho más bajo:



$$\text{Eox (ácido)} = 0,08 \text{ v}$$

Aparatos

Centrífuga International; tubos de 100 cc; bagueta con punta de goma; vasos de 250 y 600 cc con vidrio de reloj; pipetas de 10 cc. (Colorímetro fotoeléctrico con luz de 490 mu y tubos de absorción respectivos, opcional).

Reactivos

Citrato de sodio 0,3 M (pese 88 g de citrato de sodio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{HOH}$ por litro); bicarbonato de sodio 1 M (84 g por litro); ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) HCl 6 N; H_2O_2 30%, una mezcla de agua-acetona al 75%, acetona absoluta y sol. al 20% de sulfocianuro de potasio KSCN.

Procedimiento

Considere que alrededor de 0,5 g de Fe_2O_3 pueden ser disueltos por 40 cc del citrato. Sea un suelo que tenga, por ejemplo, 5% de óxidos de hierro. Como hemos partido de 60 g deberemos disolver alrededor de 2,5 g de óxido de hierro. Las cantidades de reactivos se ajustarán a este cálculo.

Eliminación del Fe_2O_3 de la muestra

Coloque la muestra en un vaso de pp de 600 cc. Agregue 200 cc de la solución 0,3 M de citrato y 25 cc de NaHCO_3 1M. Ponga los vasos en el baño María teniendo cuidado que la temperatura se mantenga, dentro del vaso, alrededor de 75°C. Tenga cuidado que no exceda los 80°. Agregue 5 g de ditionito con cuchara, agite por un minuto y déjelo 5 minutos, agitando sólo algunas veces más. Agregue 5 gramos más, agite y déjelo 5 minutos. Repita este tratamiento una vez más. Si la temperatura se eleva por sobre 80° entonces puede precipitarse azufre y se requiere un largo tratamiento hasta conseguir su eliminación. Al final de los 15 minutos de digestión, se agregan 10 cc de solución saturada de NaCl y 10 cc de acetona (especialmente en suelos alofánicos) con el objeto de flocular el suelo. Mezcle y centrifugue en caliente por 5 minutos a 1800 rpm. Decante el líquido sobrenadante en un matraz volumétrico de 500 cc (ó 1000 cc si el volumen es mayor) y guarde el frasco para la determinación del hierro.

El tratamiento anterior es generalmente suficiente. El suelo debe quedar de un color crema oscuro. Si persiste un color pardo o rojo, repita el tratamiento una vez más.

El verdadero color de los minerales del suelo es blanco o amarillento. Los dos elementos que aportan colores y matizan los suelos son los óxidos de hierro y, también, los de Mn, Ti, etc., y la materia orgánica.

THE BOARD OF EDUCATION OF THE CITY OF NEW YORK

REPORT OF THE BOARD

1910-1911

The Board of Education of the City of New York has the honor to acknowledge the receipt of the report of the Superintendent of Schools, Dr. James C. McMillan, for the year ending June 30, 1911.

The Board has also received the report of the Superintendent of the Boarding Schools, Dr. James C. McMillan, for the year ending June 30, 1911.

CONTENTS

Report of the Superintendent of Schools, Dr. James C. McMillan, for the year ending June 30, 1911. (Pages 1-100)

Report of the Superintendent of the Boarding Schools, Dr. James C. McMillan, for the year ending June 30, 1911. (Pages 101-150)

Report of the Superintendent of the Boarding Schools, Dr. James C. McMillan, for the year ending June 30, 1911. (Pages 151-200)

Report of the Superintendent of the Boarding Schools, Dr. James C. McMillan, for the year ending June 30, 1911. (Pages 201-250)

Report of the Superintendent of the Boarding Schools, Dr. James C. McMillan, for the year ending June 30, 1911. (Pages 251-300)

La muestra se lava varias veces con acetona (95% y absoluta) hasta que no haya paso de cloruros (comprobar con AgNO_3) y se guarda en etanol, acetona o agua, sin secar en ningún caso.

Esta muestra se encuentra lista para poder extraer arcilla o hacer otras determinaciones, como CIC o CIA.

Si se desea determinar el hierro extraído o la sílice o aluminio, procédase de acuerdo a los métodos señalados por Jackson (1954).

Bibliografía

- BESOAIN, E. 1969. Untersuchungen von Eöden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn. Deutschland.
- JACKSON, M. L. 1965. Soil Chemical Analysis. Advanced Course. 2nd printing. Madison, Wisconsin, University of Wisconsin, Department of Soil Science.
- MACKENZIE, R. C. 1957. The differential thermal investigations of clays. Chapter II. Apparatus and Technique. Min. Soc., London. pp. 23-63.
- MEHRA, O. P. & JACKSON, M. L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays and clay minerales. 7th Conf. Pergamon Press, London. pp. 317_327.

Preguntas

1. Por qué se elimina el ion Ca antes de destruir la M. O. ?
2. Qué otro método sugeriría para eliminar la M. O. que no sea el tratamiento con H_2O_2 ?
3. Por qué se requiere eliminar los óxidos de hierros libres del suelo ?
4. Ventajas del método de Mehra & Jackson para eliminar los óxidos de Fe.
5. Por qué es aconsejable, en ciertos casos, no eliminar los óxidos de Fe ?
6. Cuál es el efecto del alofán respecto a la materia orgánica ?
7. Por qué los suelos con elevado contenido en alofán son difíciles de dispersar ?

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..

... ..

... ..
... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..
... ..

Práctica N° 3

Saturación de la Muestra con Sodio. Homoionización

El procedimiento seguido en la práctica N° 2 para eliminar los óxidos de hierro libres, incluyó un tratamiento con solución saturada de NaCl al final de los 15 minutos de digestión. Generalmente esto es suficiente para que la muestra quede sódica. Para muestras de las cuales no se eliminó óxidos de hierro libres, o si se quiere asegurar la homoionización de la arcilla en muestras que se sometieron al tratamiento de Mehra-Jackson, se procederá a saturar las muestras con sodio. Tal tratamiento facilita también la dispersión de las muestras con óxidos de hierro libre.

Aparatos

Centrífuga International, tubos de 100 cc o serie de filtros Büchner, papel Whatman N° 42.

Reactivos

Solución 1N de NaCl; etanol de 95%.

Procedimiento

Ponga la muestra de suelo en un tubo de centrífuga. Lave 3 ó 4 veces con solución de NaCl; agite con bagueta cada vez después que renueve la solución de NaCl. Lave una vez con etanol al 95% para eliminar el exceso de NaCl. Compruebe el paso de cloruros con AgNO_3 . Si es necesario, lave nuevamente con etanol. El suelo debe dispersarse con agua destilada.

Dispersión de los suelos

Condición esencial para la separación de fracciones del suelo - y el análisis granulométrico - es que después del pretratamiento, que eliminó los cementos orgánicos y químicos que mantenían aglomeradas las partículas, la muestra pueda ser dispersada adecuadamente. La dispersión consiste en vencer las fuerzas de atracción que se oponen a la individualización de las partículas elementales. La separación de partículas por tamaño se logra por sedimentación en medio líquido. La velocidad de caída se rige por la muy conocida Ley de Stokes: la velocidad de caída es dependiente del radio y la medida del tiempo de caída permite clasificar o separar las diversas fracciones.

Como se recordará, una partícula aislada, sumergida en un líquido, está rodeada por una doble capa eléctrica. Parte de esta capa está formada por la carga que existe en la superficie de las partículas (ordinariamente negativa en las arcillas); la otra por los iones de signo opuesto que se encuentran en el líquido. Debido a que esta segunda capa desaparece gradualmente a medida que se aleja de la superficie de la partícula, es por lo que se le llama la capa difusa. En una suspensión coloidal, las partículas están chocando permanentemente entre sí (movimientos brownianos); al aproximarse dos de ellas,

como consecuencia de la interacción de sus atmósferas iónicas, se repelen y no podrá formarse un agregado (coágulo). Se trata de una interacción repulsiva. Es por esto que la estabilidad de los sistemas coloidales de suelos se debe a la formación de una doble capa eléctrica que impide la unión de las partículas.

Mientras mayor sea el grosor de esta doble capa, mayor será la eficiencia de la dispersión. Por el contrario, mientras mayor sea la concentración y valencia de los iones de signo opuesto, mayor será la contracción de la doble capa y más rápida será la floculación del sistema. Para iones de igual valencia, los de menor radio de hidratación son atraídos con más fuerza y son más aptos para producir floculación.

Se han deducido las siguientes series de intensidad de floculación decreciente:

Para cationes en relación a cargas (-): $Al > Ca > Hg > K > Na$
 Para aniones en relación a cargas (+): $SO_4 > HPO_4 > Cl > NO_3 > OH$

El ión OH tiene una acción estabilizante a bajas concentraciones.

Puesto que el ión Na^+ tiene un radio de hidratación muy grande, será un ión altamente eficiente para inducir la dispersión de las partículas. El ión Na^+ determina una elevada carga electrostática de hidratación (iones Na hidratados) y una elevada carga electrostática de las partículas a través de la disociación:



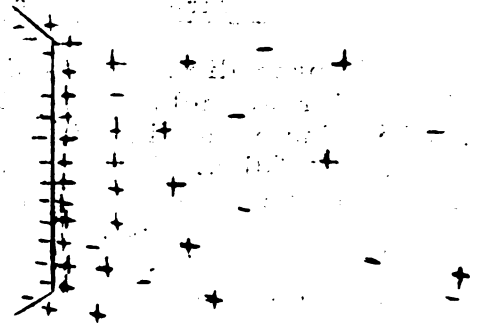
siendo X la partícula arcillosa.

Aparatos

Tubos de ensayo, vasos de pp de 600 cc, centrífuga, filtros Büchner, agitador de hélice, aparato de ultrasonido, probetas de 1000 cc, cilindros de Atteberg.

Reactivos

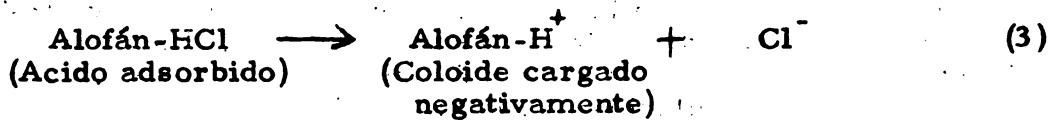
Sol. 1N de NaOH: Pese 40 g de NaOH y complete un litro en matraz aforado. Na_2CO_3 : 3 litros sol. a pH 9,5; sol. HCl N/20 1 litro.



- Nivel interno de la doble capa.

+ Nivel externo de la doble capa.

No todos los alofanos se dispersan por adición de peptisantes alcalinos. Pero es posible dispersar suelos alofánicos (y también ferruginosos, aluminicos) desarrollando cargas positivas, tratando la muestra con solución diluida de HCl:



Se requiere una acidez de alrededor de pH 3,0 - 3,5 para producir la dispersión.

En Chile (Departamento de Agrología) hemos usado frecuentemente un método señalado por Birrell, K. S. del Soil Bureau, de New Zealand. Lavando la muestra de suelo en filtros Büchner dos veces con solución de HCl N/20, una vez con agua destilada y entonces llevando el suelo a dispersión, sea con agua destilada sola, con solución clorhídrica a pH 3,0 - 3,5, o con NaOH. Esto requiere una prueba preliminar de eficiencia.

Alternativa 1

Si en ningún caso fuese posible dispersar la muestra (NaOH, HCl, Na₂CO₃) entonces se podría hervir en solución Na₂CO₃ al 2% (pH 10,5). Este tratamiento elimina cualquier resto de cationes divalentes solubles que pudieran quedar, restos de materia orgánica y óxidos libres de Fe-Mn. Es bastante efectivo y frecuentemente suficiente.

La muestra de suelo (libre de óxidos, de materia orgánica y cationes divalentes) se coloca en un vaso de níquel de 500 cc y se agregan 300 cc de solución Na₂CO₃. La muestra se agita con agitador de hélice, algunos minutos, se cubre con vidrio de reloj y se hierve por 5 minutos. Se transfiere a tubos de centrifuga y se elimina el líquido. El suelo queda listo para su dispersión y se transfiere a un cilindro de Atteberg o una probeta de 1000 cc.

Alternativa 2

Muy buenos resultados ha dado para suelos alofánicos el someter la muestra a la acción de ultrasonido (la muestra está desferrizada, sin M. O. y homoionizada). La acción de las ondas ultrasónicas no se conoce bien, pero se estima que pueden determinar una ruptura de las envolturas férricas y aun las de materia orgánica complejada al alofán (S. Aomine, Com. pers., 1970) dejando al coloide con posiciones suficientes donde puedan situarse iones Na, por ejemplo, altamente hidratados. Se ha demostrado que este tratamiento es muy eficiente en suelos con elevado contenido en alofán.

Aparatos

Vasos de precipitado de 600 cc, aparato de ultrasonido de 100 KH₃.

Procedimiento

Coloque una suspensión del suelo en agua destilada, de modo que se tenga un volumen de 100-200 cc. Ponga la sonda ultrasónica a una potencia de 20 KHz. Manténgala durante 3 a 5 minutos. Sáquela y pruebe dispersar con NaOH o HCl. La punta del vibrador debe estar cubierta hasta 2/3 de su altura.

Precauciones: No toque la punta del vibrador cuando está conectado: puede provocar severas quemaduras.

Bibliografía

- AOMINE, S. Comunicación personal. 1970. Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka, Japan.
- BIRRELL, K.S. Comunicación personal. 1960. Soil Bureau, Wellington, New Zealand.
- JACKSON, M. L. 1965. Soil Chemical Analysis. Advanced Course. University of Wisconsin, College of Agriculture, Department of Soils, Madison, Wisc., USA.
- SCHOFIELD, R. K. & SAMSON, H. R. 1954. Flocculation of kaolinite due to the attraction of oppositely charged crystal faces. Discussions Faraday Soc. N° 18; 135.

Preguntas

1. Cuál es la acción del HCl como dispersante en suelos alofánicos?
2. Por qué el ión Ca no es un ión adecuado como dispersante?
3. Puede ser el agua pura un buen dispersante?
4. Por qué no es recomendable usar hexametáfosfato de sodio en separaciones granulométricas aunque es un dispersante eficiente?
5. Cómo cree usted que afecta la capacidad de intercambio de cationes (CIC) la eliminación de los óxidos de hierro libres del suelo? Aumenta? Disminuye?

1911

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

...

... ..

... ..

... ..

... ..

...

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Práctica N° 4

Fraccionamiento del Suelo

El suelo es una entidad compleja, formada por fases sólidas, líquidas y gaseosas y múltiples componentes. La fase sólida puede ser policristalina o poliamorfa. Dentro de esta complejidad, la más útil aproximación para aplicar correctamente las diversas técnicas de análisis mineralógico será tratar de separar las especies lo más adecuadamente posible. Esto ayudará enormemente los análisis a que posteriormente se someterá la muestra.

Normalmente, los minerales que forman las arcillas -y también en los limos y arenas- tienden a concentrarse en ciertos límites de tamaño más o menos definidos, que dependen, naturalmente, de muchos factores como grado de meteorización del suelo, material parental, lavaje, etc. Dividir el suelo en fracciones significa también tratar de concentrar determinadas especies en determinados tamaños preferenciales en los cuales se concentran.

Segregación en tamaños ayudará al análisis de difracción de rayos X, al análisis térmico y, especialmente, a una adecuada interpretación de las informaciones de superficie específica. También ayudará al estudio por microscopía electrónica.

Límites de tamaño

Para nuestros análisis mineralógicos usaremos una fracción de arcilla $< 1\mu$. Esta fracción es conveniente por varias razones: (a) porque una parte considerable de los minerales primarios acompañantes se eliminan, (b) porque permite el uso de separaciones simples (por centrifugación, por sifonación), (c) porque evita el uso de una gran cantidad de muestras en suelos con poco contenido de arcilla. Jackson (1965) recomienda el uso de una fracción $< a 0,2\mu$. Indudablemente que es aconsejable por varias razones, pero para los efectos de estas prácticas basta obtener una fracción $< a 1\mu$.

Los tamaños de las fracciones que se han encontrado ser más útiles para propósitos de análisis mineralógico, son:

1.	Arenas gruesas	100 μ
2.	Arenas muy finas	100 a 50 μ
3.	Limo grueso	50 a 20 μ
4.	Limo medio	20 a 5 μ
5.	Limo fino	5 a 2 μ
6.	Arcilla gruesa	2 a 0,2 μ
7.	Arcilla media	0,2 a 0,08 μ
8.	Arcilla fina	0,08 μ

Estas fracciones podrían aún subdividirse en varios subgrupos. La importancia de la división en varios tamaños se apreciará con los siguientes

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
 DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES
 DEPARTMENT OF CHEMISTRY
 5708 SOUTH CAMPUS DRIVE
 CHICAGO, ILLINOIS 60637
 TEL: 773-936-3700
 FAX: 773-936-3701
 WWW: WWW.CHEM.UCHICAGO.EDU

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
 DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES
 DEPARTMENT OF CHEMISTRY
 5708 SOUTH CAMPUS DRIVE
 CHICAGO, ILLINOIS 60637
 TEL: 773-936-3700
 FAX: 773-936-3701
 WWW: WWW.CHEM.UCHICAGO.EDU

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
 DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES
 DEPARTMENT OF CHEMISTRY
 5708 SOUTH CAMPUS DRIVE
 CHICAGO, ILLINOIS 60637
 TEL: 773-936-3700
 FAX: 773-936-3701
 WWW: WWW.CHEM.UCHICAGO.EDU

ejemplos. El feldespato, por ejemplo, se acumula en la fracción gruesa (2,0-0,2 μ). Si se trabajase sólo en fracción $<$ a 0,2 μ se ignoraría que también existe feldespato en parte de la arcilla que por definición es $<$ 2 μ . En el caso contrario, la serie de los minerales esmectíticos, por ejemplo, tiende a acumularse en fracciones muy finas, a $<$ 0,08 μ . Si hubiésemos separado varias fracciones de arcilla, incluyendo una $<$ 0,08 μ , entonces podríamos detectar fácilmente montmorillonita, por ejemplo, en la fracción $<$ 0,08 μ . Si no se hizo y se trabaja en la fracción $<$ 2 μ , es posible que, por efectos de la dilución, detectemos sólo una pequeña cantidad de montmorillonita o no se detecte. Y así, por consiguiente, con otras especies. En la Fig. 1 se aprecia muy bien cómo se concentran los minerales en determinados tamaños.

Puede decirse que, en general, la respuesta a un análisis determinado (rayos X, ATD, ATI, IR, etc.) es función de la concentración de una especie dada, así como también al grado de cristalinidad y tamaño de partículas. De ahí que una separación en tamaños, que concentre un mineral, ayudará a su identificación cualitativa y cuantitativa.

Diámetro esférico equivalente

Como se sabe, la mayoría de las partículas de arcilla tienen formas laminares caolinita, vermiculita, illita- o fibrosas -imogolita- o globulares -alofán. Por convención, las partículas se refieren de acuerdo a un "diámetro equivalente esférico", asimilándolas a esferas. Como la Ley de Stokes se refiere a la caída de esferas, los diámetros de las partículas deben necesariamente referirse a éstas. Como las partículas no son uniformes, entonces cada fracción tiene un límite de tamaño superior e inferior. El límite superior en sedimentación está determinado por el tamaño máximo de la partícula que, partiendo desde arriba en la columna de sedimentación, permanece en suspensión durante el tiempo de sedimentación.

Los tiempos de sedimentación se calculan mediante la Ley de Stokes:

$$\text{Como velocidad: } v = \frac{g(s_p - s_l) D^2}{18 \eta} = k_1 D^2 \quad (1)$$

en la cual:

v = velocidad de caída = h/t , siendo
 h = profundidad de caída; y
 t = tiempo en segundos

$$\text{Como tiempo: } t = \frac{18 \eta h}{g(s_p - s_l) D^2} = \frac{k_2}{D^2} \quad (2)$$

[The page contains extremely faint and illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the document. The text is scattered across the page and cannot be transcribed accurately.]

en la cual:

- D = Diámetro de la partícula en cm
 v = Velocidad de caída en cm/seg
 η = Viscosidad en poises
 Δs = $s_p - s_1$ densidad de partículas y densidad del líquido
 g = constante de gravitación = 980 cm/seg²
 s_p = 2,65 ; s_1 (a 25°C) = 0,997; Δs (a 15°C) = 1,653

Tabla 1. Tiempo necesario a varias temperaturas para la sedimentación de partículas de suelos, de una densidad de 2,65 considerando una profundidad de suspensión de 5 cm

Diámetro límite de partícula	Tiempo requerido de sedimentación para una suspensión a la temperatura de			
	20°C	25°C	30°C	35°C
Micrones	Hr. Min. Seg.	Hr. Min. Seg.	Hr. Min. Seg.	Hr. Min. Seg.
50	- - 22	- - 20	- - 17	- - 15
20	- 2 20	- 2 5	- 1 50	- 1 40
5	- 37 30	- 33 20	- 29 10	- 25 50
2	3 50 -	3 30 -	3 3 -	2 28 -

Aparatos

Se requiere un embudo grande para soportar un tamiz de 50 micrones (300 meshes por pulgada); vasos de 1000 cc y 100 cc. Frascos lavadores con agua destilada, probetas de 1000 cc; frascos pequeños con tapas centrífuga, discos petri, tubo de goma de 0,15 cm ϕ de 100 cm.

Reactivos

Agua destilada, solución de Na₂CO₃ a pH 9,5 preparada en la práctica anterior, acetona.

Procedimiento

La muestra de suelo ya pre-tratada (sin materia orgánica, sin cementos químicos, v. gr. cationes bivalentes, sequioxidos libres) y de la cual se sabe su comportamiento frente a la dispersión se transfiere a una probeta de 1000 cc. Lleve a volumen con agua destilada, agregando previamente el agente dispersante seleccionado. Agite muchas veces vigorosamente hasta que tenga una suspensión homogénea. Coloque la probeta en el mesón y anote la hora. Con la ayuda de la Tabla 1, calcule el tiempo indispensable para extraer una fracción de arcilla de 2,0 μ a 20 cm prof. También el tiempo puede deducirse a partir de la ley de Stokes. (aproximadamente 16 horas).

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

In the second section, the author details the various methods used to collect and analyze the data. This includes both manual and automated techniques. The goal is to ensure that the information gathered is both reliable and comprehensive.

The third part of the document focuses on the results of the analysis. It presents a series of findings that highlight key trends and patterns in the data. These results are presented in a clear and concise manner, making it easy for the reader to understand the implications.

Finally, the document concludes with a series of recommendations based on the findings. These suggestions are designed to help improve the overall efficiency and accuracy of the data collection process. The author hopes that these insights will be helpful to anyone looking to optimize their data management practices.

Extraiga la fracción con un sifón y transfírala a un vaso de 1000 cc.

Conserve esta fracción.

Agregue nuevamente agua destilada y dispersante y repita la operación. Agregue la fracción extraída al vaso anterior, Esta suspensión contiene gran parte de la fracción inferior a 2 micrones.

El residuo en la probeta contiene la fracción arena y limo además de una pequeña fracción de arcilla adherida.

Separación de la fracción limo (50-2 u) y arena (100 u a 50 u)

Ponga un tamiz de 50 μ sobre un embudo suficientemente grande. Colecte en un vaso de 1000 cc. Al residuo que quedó en la probeta, agregue agua destilada y agite vigorosamente varias veces, transfiera a un vaso de 250 cc. Deje de cantar unos 40 segundos y haga pasar la suspensión por el tamiz tratando de no arrastrar la fracción arena. Repita varias veces esta operación hasta que considere que la fracción que 50 μ esté prácticamente limpia. Trate de "moler" las arenas con baguetas con punta de goma hasta que se desprendan las últimas partículas de limo. Lleve las arenas al tamiz y lave nuevamente con agua destilada, hasta que estén perfectamente limpias. Transfíralas a un disco petri y seque a 100 °C. Guarde estas arenas en un pequeño frasco.

La suspensión en el vaso contiene la fracción limo. Transfiera la suspensión a tubos de centrifuga y centrifugue a 750 r. p. m. durante 3 minutos (a 20 °C). El líquido sobrenatante puede contener partículas de arcilla; si tiene, entonces júntelos con la suspensión de arcilla preservada en el vaso de 1000 cc. Repita la operación si fuese necesario. El sedimento está constituido por limo. Transfíralo a discos Petri y seque a 50 °C. Conserve esta fracción en frascos adecuados.

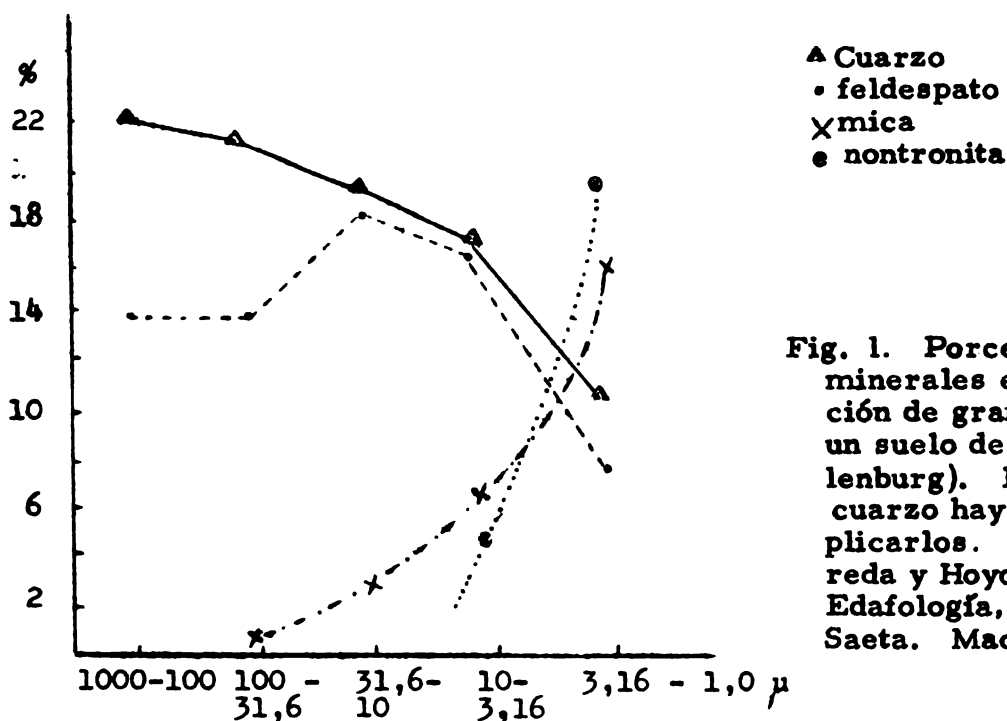


Fig. 1. Porcentaje de los minerales en una fracción de grano grueso de un suelo de Bobzin (Mecklenburg). Los valores de cuarzo hay que cuadruplicarlos. (Según Albarreda y Hoyos de Castro, Edafología, 1955. Ed. Saeta. Madrid).

1. The first part of the report is a general introduction to the subject.

The second part of the report is a detailed description of the experimental work carried out during the period of the investigation.

The third part of the report is a discussion of the results obtained and a comparison with the results of other workers in the field.

The fourth part of the report is a summary of the work done and a statement of the conclusions reached.

The fifth part of the report is a list of references to the literature cited in the report.

The sixth part of the report is a list of the names of the persons who have assisted in the work.

The seventh part of the report is a list of the names of the persons who have read the report.

The eighth part of the report is a list of the names of the persons who have approved the report.

The ninth part of the report is a list of the names of the persons who have signed the report.

The tenth part of the report is a list of the names of the persons who have read the report.

The eleventh part of the report is a list of the names of the persons who have approved the report.

The twelfth part of the report is a list of the names of the persons who have signed the report.

The thirteenth part of the report is a list of the names of the persons who have read the report.

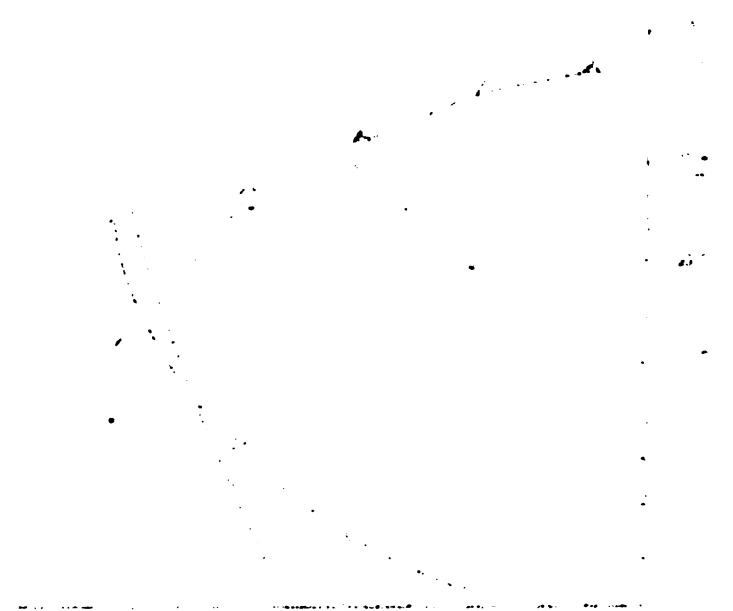
The fourteenth part of the report is a list of the names of the persons who have approved the report.

The fifteenth part of the report is a list of the names of the persons who have signed the report.

The sixteenth part of the report is a list of the names of the persons who have read the report.

The seventeenth part of the report is a list of the names of the persons who have approved the report.

The eighteenth part of the report is a list of the names of the persons who have signed the report.



Práctica N° 5

Fraccionamiento de Arcillas

En la práctica N° 4 alcanzamos a separar las tres fracciones del suelo, arena, limo y arcilla. La arcilla $\phi 2\mu$ en esta práctica será dividida, vía centrífuga, en dos fracciones a su vez: fracción gruesa: $2-0,2\mu$ y fracción media y fina $\phi 0,2\mu$.

Sedimentación de partículas por fuerza centrífuga

La fuerza centrífuga se usa para acelerar la fuerza gravitatoria y, por consecuencia, acelerar la velocidad de sedimentación de las partículas. El uso de la fuerza centrífuga permite separar fácil y rápidamente las fracciones. Recordaremos algunas definiciones importantes.

$$\text{Fuerza centrífuga (en dinas)} = (2\pi N)^2 \cdot R$$

en la cual

N = Velocidad de rotación r. p. s. (revoluciones por segundo)

R = Radio de rotación en cm

Se sustituye la fuerza centrífuga, en dinas actuando sobre cada gr masa, por el valor de g, en dinas por gr, en la Ley de Stokes (ecuación 1, práctica N° 3) y la variación en el radio de rotación, R, se integra como una función del tiempo (R aumenta a medida que las partículas sedimentan) para obtener la forma integrada de la Ley de Stokes.

El tiempo necesario para la sedimentación bajo aceleración centrífuga, para partículas de un diámetro dado, podría calcularse mediante la Ley de Stokes, en forma integrada a partir de la fórmula propuesta por Svedberg & Nichols (1923):

$$t_{\text{seg}} = \frac{\eta \log_{10} \frac{R}{S}}{3,81 N^2 r^2 (\Delta s)}$$

en la cual:

t = tiempo de sedimentación en segundos

R = radio de rotación en cm, tomado desde la superficie del sedimento en el tubo (ver Fig. 1) al eje de rotación

S = radio en cm de rotación desde la superficie de la suspensión en el tubo al eje de rotación

N = r. p. s. (revoluciones por segundo)

r = radio de las partículas en cm

η = viscosidad en poises a la temperatura ambiente

Δs = diferencia en el peso específico entre la partícula solvatada y el líquido de suspensión

The following text is extremely faint and largely illegible. It appears to be a list or a series of entries, possibly related to a historical or scientific record. The text is organized into several columns and rows, but the specific content cannot be discerned due to the low resolution and fading of the document.

Si hay conveniencia en usar el tiempo en minutos, t_{min} , N_m como r. p. m. y el diámetro de las partículas en micrones, D_u , la tiene la ecuación siguiente:

$$t_{min} = \frac{63,0 \times 10^8 \eta \log_{10} \frac{R}{S}}{(N_m)^2 (D_u)^2 (\Delta s)}$$

Tabla 1. Tiempos que se necesitan para sedimentación de partículas de diversos tamaños con diversas velocidades centrifugas. Tabla adaptada para centrifugas International N° 2, con cabeza N°240 y para tubos de 100 cc, con una profundidad de suspensión de 10 cm, 1 cm de sedimento y 9 cm de profundidad en caída (Jackson, M. L., 1955).

Diámetro límite de partícula Micrones	Densidad de la partícula sedimentada	Velocidad centrífuga r. p. m.	Tiempo de centrifugación necesario para una suspensión a la temperatura			
			20°C Min.	25°C Min.	30°C Min.	35°C Min.
5	2,65	300	3,3	2,9	2,6	2,4
2	2,65	750	3,3	2,9	2,6	2,4
0,2	2,65	2400	35,4	31,4	28,3	25,4

Para 1 cm de sedimento, los valores calculados para la Centrifuga International N° 2 son: $R = 25$ cm y $S = 16$ cm. A 20°C η (eta) = 0,00894

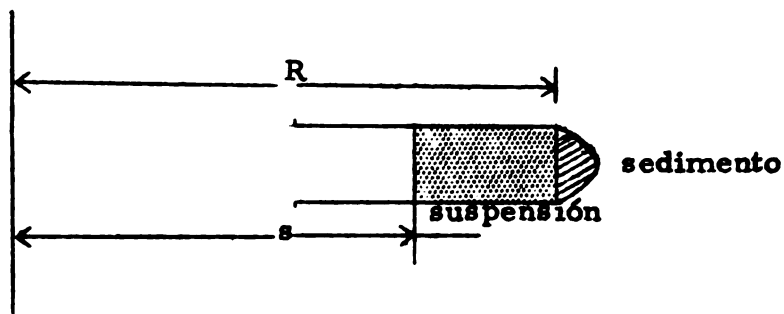


Fig. 1. Principios de sedimentación en método centrífugo

1875

1875

1875

1875

1875

1875

1875

1875

1875

Aparatos

Centrífuga International N° 2, con cabezal N° 240; tubos de polietileno de 150 cc ó 100 cc; baguetas con punta de goma; vasos de 1000 cc.

Reactivos

NaCl, acetona. Prepare 25 cc de solución 1 N de NaCl.

Separación de la arcilla gruesa (2 a 0,2 μ y media < 0,2 u)

La suspensión de arcilla < 2u se tiene en el vaso de 1000 cc.

Distribuya la suspensión en tubos de 250 cc y centrifugue exactamente a 2400 r. p. m. durante 35 minutos. El sedimento contendrá la fracción arcilla gruesa (2-0,2 μ), la suspensión contendrá sólo partículas inferiores a 0,2u (arcilla media). Colecte la suspensión en un vaso de 800 cc.

Saque el sedimento del tubo, póngalo en un disco de Petri y manténgalo en estufa hasta sequedad a 40°C. Ponga esta arcilla en un frasco con tapa debidamente identificado y especificando el tamaño de la fracción.

La suspensión < 0,2u que se encuentra en el vaso de 800 cc será coagulada agregando suficiente NaCl 1N (generalmente 10 cc son suficientes). Agregue además 10 a 20 cc de acetona. Agite y centrifugue a 2400 r. p. m. durante 5 minutos. La suspensión debe haber coagulado. Si no, vuelva a centrifugar el mismo tiempo.

Lave una vez con 50 cc de acetona, centrifugue. Ponga el sedimento en un disco Petri y seque en estufa a 40°C. Una vez seco, póngalo en frasco tapado debidamente identificado y anotado el tamaño.

Se tiene, en consecuencia, cuatro fracciones:

- | | | | |
|-----|-------------------------|---|--------------|
| (a) | Fracción arena | : | 100-50 μ |
| (b) | Fracción limo | : | 50- 2 μ |
| (c) | Fracción arcilla gruesa | : | 2-0,2 μ |
| (d) | Fracción arcilla media | : | 0,2 μ |

Además, estas fracciones están libres de M. O., sin cationes divalentes, desferrificadas, homoionizadas con Na⁺ y están listas, en consecuencia, para ser sometidas a los diversos análisis de caracterización.

Homogenización de humedad

En todos los análisis, especialmente aquellos que implican pérdidas de peso o reacciones de deshidratación y deshidroxilación (A. T. I. y A. T. D.) y también análisis infrarrojo (I. R.), rayos X, etc., es necesario que las muestras a ser analizadas partan con los contenidos de humedad de acuerdo a lo que la naturaleza de la muestra les permite absorber. De ahí que todas ellas se lleven a equilibrio con una atmósfera que tenga una humedad relativa constante.

Un buen procedimiento es el señalado por MacKenzie (1957) y consiste en poner las muestras en una atmósfera que tenga una humedad relativa constante de 56%. Esto se logra con una solución saturada de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Aparatos

Cápsulas de Petri de 10 cm ϕ , desecador con conexión a vacío, bomba de vacío.

Reactivos

Nitrato de magnesio. Solución saturada.

Procedimiento

Ponga 500 cc de solución saturada de nitrato de Mg en el fondo del desecador. Sobre el disco de porcelana distribuya las cápsulas de Petri con las fracciones de limo y las dos de arcilla. Lleve a vacío. Controle el peso de una hasta que se haga constante. Si hace mediciones cada 6 horas, por ejemplo, puede llevar a una gráfica los incrementos de peso vs. tiempo, poniendo, por ejemplo, un eje de tiempos en las abscisas y un eje de pesos, en (%), en las ordenadas. Estas curvas son útiles para compararlas después con los resultados de la deshidratación. Pese a una precisión de 1 mg. Cada vez debe hacer nuevamente vacío.

Generalmente el equilibrio en arcillas alofánicas se obtiene entre 48 a 56 horas.

Una vez equilibradas, las muestras deben mantenerse en frascos herméticos para evitar desorciones de humedad.

Bibliografía

JACKSON, M. L. 1956. (segunda edición, 1965). Soil chemical analysis advanced course. Univ. of Wisconsin, College of Agriculture, Department of Soils.

MacKENZIE, R. C. 1957. The Differential Thermal Investigation of Clays. Chap. II: Apparatus and Technique. Min. Soc. London. pp.23-63. London.

... ..

...

... ..

...

... ..

...

... ..

... ..

... ..

...

... ..

... ..

Práctica N° 6

Métodos Térmicos en el Estudio de las Arcillas

Si una arcilla se somete a una elevación de la temperatura se originan cambios o transformaciones que se pueden poner de manifiesto por varios procedimientos: pérdidas de peso, reacciones de cesión o absorción de calor (reacciones endo y exotérmicas), dilataciones y contracciones, modificaciones de la superficie, etc. Cada uno de estos fenómenos ha originado un método de estudio destinado a la identificación cualitativa y cuantitativa o semi-cuantitativa de los minerales. De éstos, los más usados son el análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis térmico integral (ATI). Ambos métodos serán utilizados en esta práctica.

Análisis térmico integral (ATI)

Los minerales de arcilla poseen agua adsorbida e hidroxilos y puede estimarse que las cantidades de ambos aumentan paralelamente a medida que los coloides del suelo se forman por meteorización. La hidrólisis de los minerales determina la hidroxilación durante la formación de los filosilicatos; estos mismos minerales son capaces de adsorber agua, dada su naturaleza coloidal. De este modo, la suma total de las pérdidas de peso a partir de un mineral o suelo constituye una medida analítica muy útil debido a que los diferentes minerales tienen temperaturas características de deshidroxilación. En ausencia de sales volátiles, carbonatos y materia orgánica, el agua y los hidroxilos pueden determinarse por análisis térmico integral:

$$\sum_{100^{\circ}\text{C}}^T (\text{agua}) = f(T)$$

en la cual T es la temperatura y el signo menos indica que existe un decremento de peso.

Tres métodos pueden usarse en el ATI: (a) calentamiento continuo, (b) calentamiento intermitente y (c) calentamiento único.

(a) Calentamiento continuo exige un instrumental costoso que dé registros de las pérdidas de peso en forma continua respecto a la temperatura. Es conocido como análisis termo-gravimétrico (ATG). Da gran detalle de las curvas y exige muy poca sustancia.

(b) El calentamiento intermitente consiste en someter una muestra a una temperatura dada hasta que haya constancia del peso. Luego se somete la misma muestra a una temperatura más elevada hasta constancia de peso y así sucesivamente. Generalmente los intervalos de temperatura se toman en 100°C. Es el procedimiento más usado y será efectuado en esta práctica.

(c) Calentamiento único consiste en emplear tantas muestras como temperaturas se quiera determinar, manteniéndolas el mismo tiempo a las temperaturas deseadas. Es un buen método pero requiere gran cantidad de muestra.

Journal of the Board of Directors

Resolved, that the Board of Directors do hereby authorize the President to execute any and all contracts, leases, and agreements, and to do all things necessary and proper to carry out the business of the Corporation, subject to the approval of the Board of Directors.

Resolved, that the Board of Directors do hereby authorize the President to employ and discharge such officers, agents, and employees as may be necessary for the proper management of the Corporation, and to fix their salaries and compensation, subject to the approval of the Board of Directors.

Resolved, that the Board of Directors do hereby authorize the President to execute any and all contracts, leases, and agreements, and to do all things necessary and proper to carry out the business of the Corporation, subject to the approval of the Board of Directors.

Resolved, that the Board of Directors do hereby authorize the President to employ and discharge such officers, agents, and employees as may be necessary for the proper management of the Corporation, and to fix their salaries and compensation, subject to the approval of the Board of Directors.

Resolved, that the Board of Directors do hereby authorize the President to execute any and all contracts, leases, and agreements, and to do all things necessary and proper to carry out the business of the Corporation, subject to the approval of the Board of Directors.

Resolved, that the Board of Directors do hereby authorize the President to employ and discharge such officers, agents, and employees as may be necessary for the proper management of the Corporation, and to fix their salaries and compensation, subject to the approval of the Board of Directors.

Resolved, that the Board of Directors do hereby authorize the President to execute any and all contracts, leases, and agreements, and to do all things necessary and proper to carry out the business of the Corporation, subject to the approval of the Board of Directors.

Resolved, that the Board of Directors do hereby authorize the President to employ and discharge such officers, agents, and employees as may be necessary for the proper management of the Corporation, and to fix their salaries and compensation, subject to the approval of the Board of Directors.

La gráfica de las pérdidas de peso se comparan con el incremento de la temperatura, colocando en las ordenadas las pérdidas de peso y en las abscisas los intervalos de temperatura.

Generalmente el ATI se usa en combinación con otras técnicas como ATD y rayos X. La aplicación es muy amplia: silicatos de capas, óxidos hidratados, hidróxidos y, en general, cualquier sustancia mineral que tenga grupos OH.

Las pérdidas de agua se producen en ATI a temperaturas más bajas que en el ATD, debido a que las pérdidas se llevan a equilibrio a cada temperatura antes de que la temperatura vuelva a elevarse, mientras que en el ATD el calentamiento debe ser rápido para evitar los equilibrios.

En ausencia de materia orgánica, sales volátiles, carbonatos, sulfuros de hierro, la pérdida de peso entre 110°C y 300°C se interpreta como agua sorbida ($\text{HOH-sólido} \rightarrow \text{H}_2\text{O}\uparrow(\text{gas})$), en cambio, la pérdida entre 300°C y 950°C pueden interpretarse como pérdidas esencialmente debidas a OH, esto es, $2\text{-OH-sólido} \rightarrow \text{HOH}(\text{gas})\uparrow + \text{O}^{\ominus}$.

Los alofanos y, en general, los sistemas amorfos, muestran un ritmo de pérdidas de peso continuas, sin las inflexiones que caracterizan los minerales cristalinos. En tales sistemas, no es posible hacer distinción entre las pérdidas de agua y las pérdidas de OH. Se cree que existe una gradación continua entre las energías de retención de los OH estructurales, los OH de la superficie y las moléculas de agua adsorbidas. Mayores detalles sobre la forma como está retenida el agua en la periferia de las superficies será tratada en el capítulo sobre métodos de identificación de minerales de arcilla.

Peso base de partida

La pérdida de peso puede computarse en dos formas: a partir de la temperatura ambiente o a partir de 100°C. La segunda forma es más usada. Con este objeto, la gráfica se dibuja como se muestra en la Fig. 1.

Para muchos propósitos los porcentajes en base a 300°C son también muy útiles. Por ejemplo, Ross y Kerr (1945) usaron en sus estudios sobre los minerales montmorilloníticos una base de 300°C, ya que bajo esta temperatura se volatiliza toda el agua sorbida pero permanece intacta el agua hidroxílica y es ésta la que se usa para el cálculo de las fórmulas.

Aparatos

Balanza analítica, crisol de porcelana, desecadores, estufa para calentamiento hasta 110°C, una mufla que caliente hasta 1000°C con regulador automático de 10°C.

Procedimiento

(a) Determinación de la humedad. Este dato es útil en numerosos análisis. Una pequeña cantidad de muestra (0,2 -0,5g) exactamente pesada, en balanza analítica, se colocan en un pesafiltro tarado (0,0001mg) con la tapa. Se pone en estufa a 110°C hasta equilibrio, que se logra al cabo de aproximadamente 8 horas. Generalmente se deja 12 a 16 horas en la estufa. Se tapa

1. The first part of the document is a list of names and addresses.

2. The second part of the document is a list of names and addresses.

3. The third part of the document is a list of names and addresses.

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses.

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses.

6. The sixth part of the document is a list of names and addresses.

7. The seventh part of the document is a list of names and addresses.

8. The eighth part of the document is a list of names and addresses.

9. The ninth part of the document is a list of names and addresses.

10. The tenth part of the document is a list of names and addresses.

11. The eleventh part of the document is a list of names and addresses.

12. The twelfth part of the document is a list of names and addresses.

13. The thirteenth part of the document is a list of names and addresses.

14. The fourteenth part of the document is a list of names and addresses.

15. The fifteenth part of the document is a list of names and addresses.

16. The sixteenth part of the document is a list of names and addresses.

17. The seventeenth part of the document is a list of names and addresses.

18. The eighteenth part of the document is a list of names and addresses.

19. The nineteenth part of the document is a list of names and addresses.

20. The twentieth part of the document is a list of names and addresses.

21. The twenty-first part of the document is a list of names and addresses.

el pesafiltro y se deja enfriar en un desecador. Entonces se pesa nuevamente (0,0001mg). El porcentaje de pérdida de peso se calcula sobre la base del peso seco a estufa.

(b) Pérdida por ignición. La pérdida total de ignición se determina por calentamiento de una muestra puesta en un crisol de porcelana durante 6 horas, sea en una mufla eléctrica a 950°C o en mechero Meker. La pérdida de peso entre 100°C y 950°C se llama "pérdida por ignición". Es muy útil en el análisis de silicatos, ya que los óxidos se determinan sobre base de ignición. Se puede utilizar una muestra nueva o la misma muestra en la que determinó la humedad.

(c) Pérdida de peso por calentamiento a intervalos de temperatura específicos. Jackson (1965) recomienda como útiles los siguientes intervalos de temperatura para una serie de minerales:

Intervalo de temperatura	Reacción de mineral
25 - 100°C	Agua sorbida (también algunos hidroxilos en materiales como alofán). La pérdida de peso por calentamiento se debe exclusivamente a agua sorbida.
110 - 300°C	El agua sorbida de la montmorillonita, haloisita, vermiculita y alofán (este retiene aún 8%); 90% del OH de la goethita y 90% del OH de la gibbsita.
300 - 540°C	Agua hidroxílica de la caolinita, haloisita, nontronita, baidellita férrica, vermiculita férrica, parte de la clorita y la mayoría del agua hidroxílica del alofán (alrededor de un 2% permanece).
540 - 950°C	Agua hidroxílica de la montmorillonita magnésica, hectorita, vermiculita magnésica, muscovita, resto del agua hidroxílica de la clorita y el alofán.

Corrección para la oxidación del hierro ferroso. El hierro ferroso de la ilmenita y magnetita se oxida, dando una ganancia de peso sobre una temperatura de 530°C. En ciertos silicatos la oxidación podría producirse a temperaturas más bajas. La ganancia de peso $2\text{FeO}^{+0} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ está dada por el factor 1,11. Por cada mg de FeO que se oxida, debe aplicarse una corrección de 0,11mg a la pérdida de hidroxilos.

Interpretación de los diagramas

Las pérdidas de peso entre 100 y 300°C se calculan como porcentajes de agua (y OH, en la gibbsita, alofán, etc.) sobre una base del peso a 100°C como se ha hecho en la Fig. 1. La pérdida por calentamiento a cada intervalo de temperatura sobre 300°C se calcula como porcentaje de pérdida de agua hidroxílica.

Estimación del nitrógeno

Un factor empírico para evaluar el contenido de nitrógeno como una función de la pérdida por ignición a aproximadamente 540°C se elaboró en

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF MATHEMATICS

PROFESSOR OF MATHEMATICS
UNIVERSITY OF CHICAGO
5480 S. UNIVERSITY AVENUE
CHICAGO, ILLINOIS 60637
U.S.A.

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^n} u^2 dx + \int_{\mathbb{R}^n} u \Delta u dx = 0$$

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^n} u^2 dx = 0$$

Let $u(x,t)$ be a smooth function on $\mathbb{R}^n \times [0, \infty)$ satisfying the heat equation $u_t = \Delta u$. Then the total energy $E(t) = \int_{\mathbb{R}^n} u^2 dx$ is conserved. To see this, differentiate $E(t)$ with respect to t and use the heat equation to show that $E'(t) = 0$.

More generally, let $u(x,t)$ be a smooth function on $\mathbb{R}^n \times [0, \infty)$ satisfying the heat equation $u_t = \Delta u$. Then the total energy $E(t) = \int_{\mathbb{R}^n} u^2 dx$ is conserved. To see this, differentiate $E(t)$ with respect to t and use the heat equation to show that $E'(t) = 0$.

Let $u(x,t)$ be a smooth function on $\mathbb{R}^n \times [0, \infty)$ satisfying the heat equation $u_t = \Delta u$. Then the total energy $E(t) = \int_{\mathbb{R}^n} u^2 dx$ is conserved. To see this, differentiate $E(t)$ with respect to t and use the heat equation to show that $E'(t) = 0$.

Let $u(x,t)$ be a smooth function on $\mathbb{R}^n \times [0, \infty)$ satisfying the heat equation $u_t = \Delta u$. Then the total energy $E(t) = \int_{\mathbb{R}^n} u^2 dx$ is conserved. To see this, differentiate $E(t)$ with respect to t and use the heat equation to show that $E'(t) = 0$.

el Laboratorio de Suelos de la Universidad de Wisconsin (Prof. M. L. Jackson, 1956). El porcentaje de nitrógeno en suelos que tenía más de 9% de ignición se estima por multiplicación por el factor 0,0022; para suelos con más de 9% de pérdida por ignición, el factor de multiplicación es de 0,03.

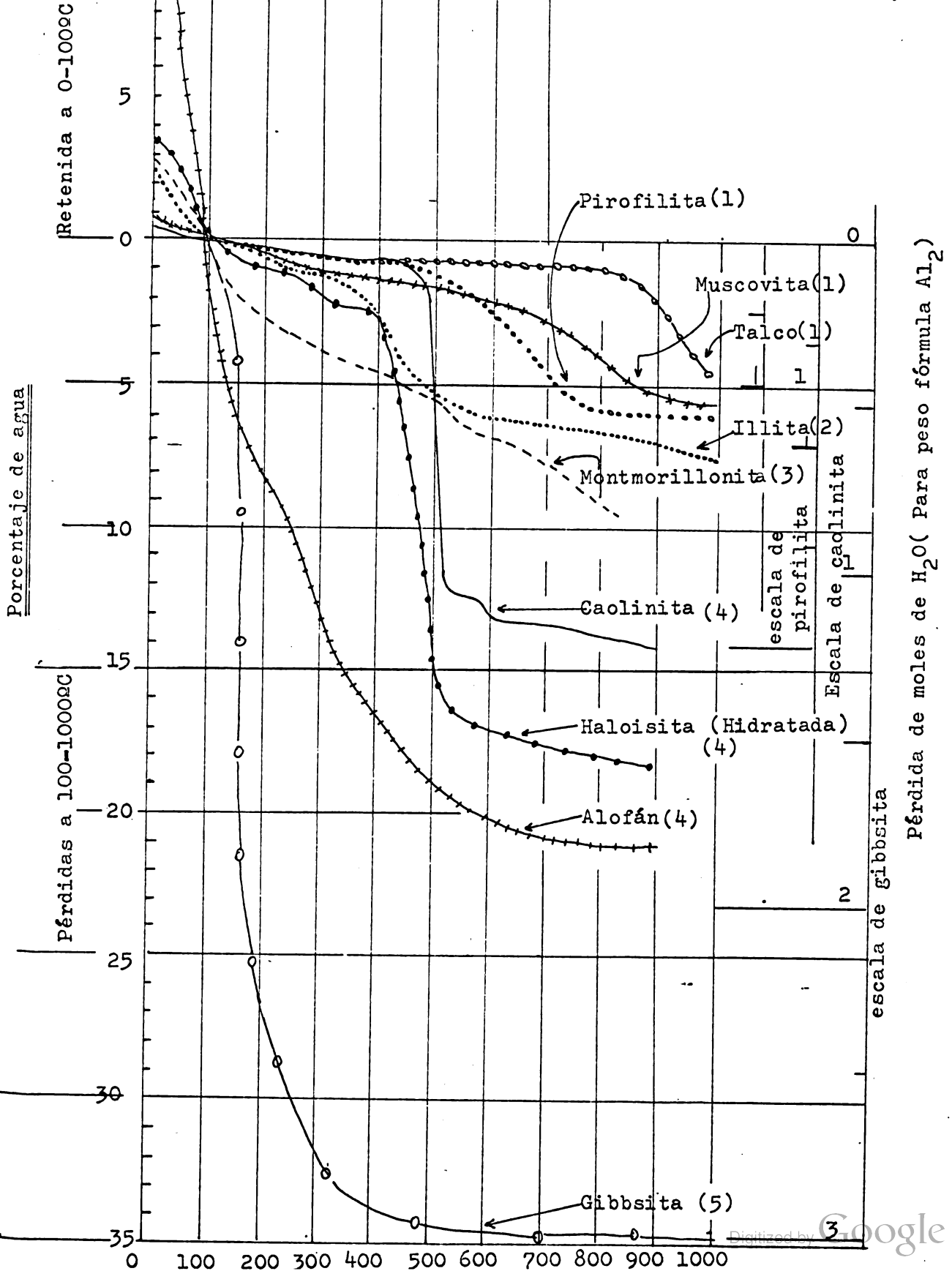
Procedimiento

Ponga 1,0g de arcilla (o 0,5g si la cantidad no es suficiente) pesada con sensibilidad de 0,001mg en un crisol tarado a la misma precisión. (*) Parta de una muestra de arcilla (2 -02 μ) equilibrada a una humedad relativa de 56% preparada en la práctica N° 5. Caliente a 100°C hasta equilibrio o constancia de peso. Esto normalmente ocurre en 8 horas, pero para mayor seguridad debe dejarse 24 horas. Ponga el crisol en un desecador y deje enfriar. Entonces pese y registre el peso. Coloque nuevamente el crisol con la muestra a 200°C en estufa. Registre nuevamente el peso, después de 16 horas de calentamiento. A temperatura superiores a 200°C se usará una mufla. Proceda de la misma manera, hasta 900°C. Lleve en una libreta el record de pesadas. Transforme las diferencias de peso en porcentajes de pérdida y grafique sus resultados en forma de curva integral, en la misma forma como está la Figura 1.

(*) Antes de tarar el crisol debe ser puesto bajo mechero durante unos 5 minutos, luego de lo cual se lleva a desecador hasta que se enfríe. Entonces pese y anote el peso.

CURVAS DE DESHIDRATACION DE LOS MINERALES

Tomado de M.L.JACKSON.(1955).Soil
Chemical Analysis.Advanced Course.
College of Agricultura.Dept.of
Soils.Madison 6,Wis.(Second printing
1965.Univ.of Wisconsin,USA)



34
25

723

Altera

