

CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE ALGUNOS DYSTRANDEPTS  
DE LA REGION DE LOS LAGOS, SUR DE CHILE. II. CARGA Y  
SUPERFICIE ESPECIFICA<sup>1</sup>

Characteristics and properties of some Dystrandeps in the Lake Region,  
southern zone of Chile. II. Charge and specific surface

Gloria Sepúlveda W.<sup>2</sup> y Eduardo Besoain M.<sup>2</sup>

SUMMARY

Three Dystrandeps of South Central Chile were studied. The total specific surface (TSS) seems to be strongly affected by the lyophilization procedure, when using Na<sup>+</sup> as saturating cation, as well as by the remaining primary minerals in the clay fraction and the organic residues, after peroxidation treatment. These factors, together with the removal of extractable-Fe-oxides, influence the value of the zero point charge (ZPC). Cation exchange capacity (CEC) is strongly dependent on the equilibrium pH: for each unit of pH increase the CEC of the allophane increases by 10.6 meq/100 g. The shapes of the electric charge curves of allophane seems to confirm that, together with the pH dependent charge, there exists a small permanent negative charge, which could explain the adsorption of cations at low pH values. Since it depends on the CEC, the surface density of charge is directly proportional to pH and inversely to TSS. The SDC decreases while the content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the minerals increases.

Not being stable but circumstantial, it is evident that the determination of CEC at pH 7.0, performed by the usual methods, is not adequate to characterize Andisols. For the same reason, the use of SDC is not adequate neither. Although with some limitations, the application of ZPC may be more useful.

INTRODUCCION

Desde un punto de vista electroquímico, los minerales de arcilla de los suelos caen en dos categorías: los que tienen carga permanente y los de carga variable dependiente del pH; en la mayoría de los suelos se presentan ambas clases de minerales. La carga eléctrica constituye un parámetro importante, ya que subordina propiedades, como la capacidad de intercambio de iones (CIC, CIA), densidad de carga superficial (DCS), el punto de carga cero (PCC) y otras, que condicionan la actividad físico-química de los suelos.

Una característica resaltante de los Andisoles (Leamy y otros, 1980) es la dominancia en sus arcillas de alo-

fán o imogolita y otros componentes, cuya carga es esencialmente dependiente del pH (Aomine y Jackson, 1959; Wada, 1977, 1979, 1980; Parfitt, 1980), en contraste con los filosilicatos 2:1, que tienen carga isomórfica permanente. En estos últimos, la carga negativa se compensa por retención de cationes de cambio, en una magnitud independiente del pH y concentración de los electrolitos de la solución. Los Oxisoles, Spodosoles y otros suelos fuertemente lixiviados, también contienen minerales cuya CIC, CIA y DCS dependen del pH.

En base al mecanismo de distribución de cargas libres en una interfase sólido/solución, Parks y de Bruyn (1962) distinguen dos tipos de doble capa eléctrica en la superficie: uno con interfase reversible o de potencial superficial constante y otro completamente polarizable de carga superficial constante. En el primero, aplicable a minerales pedogenéticos como alofán, imogolita, óxidos de Fe, Al, Ti y Mn, sílice amorfa y, parcialmente, a minerales kandíticos, el potencial superficial está definido por los iones determinantes del potencial (iones DP), H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>. El potencial de carga

<sup>1</sup> Recepción de originales: 9 de julio de 1982.

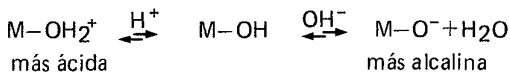
Se agradece al Prof. Dr. S. Aomine el haber proporcionado la muestra de imogolita, proveniente de los depósitos de "Imogo", Murasaki.

<sup>2</sup> Estación Experimental La Platina (INIA), Casilla 5427, Santiago, Chile.

constante se aplica a los filosilicatos de carga permanente. Aparte de la carga isomórfica, estos últimos minerales desarrollan una pequeña carga variable en grupos  $M-OH^-$  y  $M-OH_2^+$  (siendo  $M^{n+}$  el catión metálico  $-Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, \dots$  o el ión Si coordinado en la superficie del mineral o en bordes de fractura o aristas límites de la red cristalina), como consecuencia de la adsorción o cesión de iones  $H^+$  en función del pH.

En los Andisoles, los minerales no-cristalinos o paracrystalinos —alofán e imogolita—, además de los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Al y Fe, tienen influencia determinante sobre las propiedades electroquímicas. Su actuación simultánea con la materia húmica, determina que los mecanismos de intercambio iónico de estos suelos sean difíciles de explicar y compleja su expresión cuantitativa. Tratando el alofán e imogolita y los óxidos como un sistema con potencial superficial constante (van Raij y Peech, 1972; van Olphen, 1971), resulta evidente que la CIC no sería constante sino variable con las condiciones ambientales, un hecho que tiene mucha importancia en relación a la fertilidad de los suelos.

En el alofán\*, la carga eléctrica está condicionada a factores intrínsecos, como estructura y composición química, y extrínsecos, como pH, temperatura, concentración y tipo de catión de la solución, etc. La dependencia de la carga eléctrica del alofán, imogolita y minerales asociados según el pH, ha sido intensamente estudiada (Wada y Ataka, 1958, Wada, 1977; Harada y Wada, 1973; Imura, 1966; Bowden y otros, 1980; Parfitt, 1980), comprobándose que se encuentra ligada a procesos de asociación/disociación de protones hacia o desde grupos  $OH^-$  pertenecientes a átomos de Al, Si o Fe de superficies de aluminol, silanol y ferrol, respectivamente, lo cual podría representarse como:



En el sistema alofán/solución, al aumentar la concentración de iones  $H^+$  bajo el PCC, éstos tienden a asociarse a los grupos activos de tipo  $M-OH$ , constituyendo grupos  $M-OH_2^+$ . El incremento de la carga positiva es compensado por adsorción de aniones aumentando, por lo tanto, la CIA. Por el contrario, al disminuir la concentración de iones  $H^+$  o aumentar la can-

tividad de  $OH^-$  sobre el PCC, aumenta la carga negativa por disociación de  $H^+$  desde los grupos  $M-OH$  o  $M-OH_2^+$ , lo que causa un aumento paralelo de la CIC. Es por ello que la protonación o desprotonación, condicionada por el pH ambiental, hacia o desde grupos  $M-OH$  o  $M-OH_2^+$ , determina la carga variable del alofán, imogolita o, en general, de los sistemas que exhiben un potencial superficial constante.

Una forma de predecir la evolución de la carga en los minerales de carga variable la constituye el PCC, condición de pH en la cual la suma de la carga superficial proveniente de todas las fuentes es cero (Parks, 1967). En términos solamente de la adsorción de iones DP,  $H^+$  y  $OH^-$ , la carga de la superficie ( $\sigma$ ), para coloides de carga variable, según van Raij y Peech (1972), se define como:

$$\sigma = e (\tau_{H^+} - \tau_{OH^-})$$

en la cual  $\tau_{H^+}$  y  $\tau_{OH^-}$  representan las densidades de adsorción de los iones DP (en meq/100 g) respectivamente, y e la carga del electrón. De la igualdad  $\tau_{H^+} = \tau_{OH^-}$  se deduce que la carga neta de la superficie es  $\sigma = 0$ , la cual por definición, es el PCC. De ello se infiere que en las proximidades del PCC, la superficie de los óxidos puede tener tres tipos de grupos activos:  $-OH_2^+$ ,  $-OH$  y  $-O^-$ , capaces de contribuir a la adsorción de iones (Stoop, 1980). Tal consideración es, obviamente, aplicable a los aluminosilicatos de carga variable.

Para el alofán e imogolita, el PCC determinado por vía química (titulación potenciométrica, adsorción directa de iones) se sitúa entre pH 4,0 – 6,0 (Sudo y otros, 1964; Harada y Wada, 1973; Parfitt, 1980; Greenland y Mott, 1978). Mediciones efectuadas por vía electroforética en alofanes chilenos, dan PCC de alrededor de 4,5 (Escudey, 1978), coincidentes con los PCC teóricos deducidos mediante las ecuaciones de Parks (1965, 1967).

Muy unida a los fenómenos de intercambio iónico se encuentra la llamada densidad de carga superficial (DCS), que es el número de cargas eléctricas ( $-e$ ) por unidad de superficie ( $m\mu^2$ ). En Chile, valores de DCS de alofán o imogolita son muy escasos; en algunos Dystrandeps, Besoain (1969) obtuvo para alofanes de los suelos Osorno y Corte Alto valores de DCS de  $3,83 - 3,85 \times 10^4$  esu/cm<sup>2</sup> y para imogolitas del último suelo, DCS de  $6,3 \times 10^4$  esu/cm<sup>2</sup>. En Andisoles de Japón, Aomine y Oztuka (1968) determinaron para alofán una DCS de  $1,09 - 1,19$  e/ $m\mu^2$  (esto es  $5,24 - 5,72 \times 10^4$  esu/cm<sup>2</sup>) y para arcillas alofano-imogolíticas, una DCS de  $0,8 - 1,06$  e/ $m\mu^2$  (esto es  $3,84 - 5,09 \times 10^4$  esu/cm<sup>2</sup>).

\*Aunque el alofán se ha descrito como amorfo, con poca o ninguna organización estructural, se ha reconocido, principalmente por ME de alta resolución, que éste consiste en esferas huecas o anillos unitarios, con un diámetro de 3,5 a 5 nm (Kitagawa, 1971; Henmi y Wada, 1976) y una estructura parecida a la de la imogolita, con defectos en la red cristalina. El concepto de no-cristalino para el alofán carece actualmente de vigencia.

Este trabajo informa sobre las características de carga y superficie específica del alofán y ocasionalmente de la imogolita, extraídos de Andisoles situados en la X Región, provincia de Osorno, además de las variaciones de la CIC y DCS, respecto al pH de equilibrio y composición química, así como a los PCC de estas especies. Con esta información se intenta precisar el comportamiento físico-químico de esos minerales, especialmente en relación a la problemática de la determinación, uso y validez de la capacidad de intercambio iónico en los Andisoles.

## MATERIALES Y METODOS

Los suelos estudiados fueron los Typic Dystrandep Osoño y Corte Alto y el Hydric Dystrandep Puyehue. Como referencia se utilizaron muestras de imogolita y alofán —Kitakami y Kodonbaru— de Japón. La descripción de estos suelos, sus propiedades químicas y mineralógicas y relaciones genéticas fueron presentadas en la Parte I de este trabajo (Besoin y Sepúlveda, 1981).

Para la separación del alofán e imogolita se usó el procedimiento de Yoshinaga y Aomine (1962a, 1962b). Pevio a la extracción de la arcilla, las muestras de suelo fueron tratadas con  $H_2O_2$  al 30% o, sometidas a la acción del ultrasonido durante 5 minutos a 60w/cm, desferrizadas 4 veces con citrat-bicarbonato-ditio-nito de sodio (Mehra y Jackson, 1960), eliminándose los cationes divalentes con  $Na_2CO_3$  (Jackson, 1955). La fracción  $< 0,2\mu$  se obtuvo por centrifugación y una vez homoionizada con  $Na^+$ , se deshidrató por lio-filización, pasándose, finalmente, a través de un tamiz de  $106\mu$  de apertura.

La superficie específica total (SET) se determinó por solvatación con etilén-glicol monometiléter (EGME), según el método de Carter, Heilman y González (1965), modificado por Heilman, Carter y González (1965). La superficie específica externa (SEE) se determinó por adsorción de  $N_2$ , usando el método del flujo dinámico (Nelsen y Eggerstsen, 1958), mediante un sorptómetro PERKIN-ELMER Mod. 212-D. La adsorción de  $N_2$  se efectuó usando varios niveles de presión, esto es, diferentes relaciones de  $He/N_2$ , con los cuales se obtuvieron los datos para lograr el plot de BET, asumiendo que 1 ml de  $N_2$  cubre  $4,39 m^2$  de la superficie del adsorbente, a  $0^\circ C$  y 1 atm de presión.

El valor de las cargas eléctricas se obtuvo midiendo la adsorción de cationes y aniones según el método de Schofield (1949), determinándose la carga eléctrica neta, o densidad de adsorción, como diferencia entre las cargas positivas y negativas. El PCC se determinó gráficamente como el punto de intersección de las curvas de cargas eléctricas versus pH (Parks y de

Bruyn, 1962); teóricamente, el PCC se calculó mediante el método de Parks (1965, 1967). La DCS fue calculada por el cociente CIC/SET ( $esu/cm^2$ ).

El análisis químico elemental se efectuó por el método de Pruden y King (1969).

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Superficie específica

Los resultados de la medición de la SET y SEE se presentan en el Cuadro 1. El alofán de los Andisoles chilenos da una SET promedio de  $424 m^2/g$ , pero existen diferencias entre ellos, ya que los promedios para los alofanos de los suelos Osorno, Corte Alto y Puyehue alcanzan a 432, 377 y  $501 m^2/g$ , respectivamente. El alofán de Kodonbaru dió una SET de  $363 m^2/g$ , valor inferior al obtenido por Aomine y Otsuka (1968) — $477 m^2/g$ — en la misma muestra. Sin embargo, en las determinaciones efectuadas por esos autores no hubo separación de imogolita y alofán, componentes de las arcillas, por lo que la SET fue influida por la presencia de imogolita. Para esta última, la SET determinada fue de  $500 m^2/g$  (Cuadro 1).

Según el método usado para determinar la SET del alofán, los valores pueden ser muy diferentes. En algunos Andisoles japoneses, solvatando con glicerol, Kinter y Diamond (1960) y Kitagawa (1974) obtuvieron SET de 424 y  $600 m^2/g$ , respectivamente. Usando glicol etilénico, Claridge y Fieldes (1975), en alofanos de suelos de Nueva Zelandia, determinaron una SET variable entre 258– $720 m^2/g$  para el alofán A, entre 298– $426 m^2/g$  para la forma AB y sólo de  $109 m^2/g$  para el alofán B. Usando esta misma molécula, Parfitt (1980) cita valores de SET de  $800 m^2/g$  para alofanos con una relación  $SiO_2/Al_2O_3$  de 2:1 a 1:1, en suelos volcánicos de Nueva Zelandia. Con moléculas de diquat y paraquat, González e Igue (1972) obtuvieron una SET entre 245 a  $658 m^2/g$  para alofanos de varios Andisoles de Costa Rica. Wada y Harward (1974) indican que la adsorción de líquidos polares en arcillas alofánicas da una SET media de  $500 m^2/g$ . Es evidente que estas variaciones de la SET reflejan, probablemente, no sólo diferencias de métodos, sino de estructura y composición del alofán, así como diferencias en los pretratamientos y métodos de separación usados.

En promedio, la SEE de los alofanos chilenos fue de  $156 m^2/g$ , valor que corresponde a un 36,8% de la SET. Para los alofanos de los suelos Osorno, Corte Alto y Puyehue, la SEE fue de 156, 151 y  $162 m^2/g$ , respectivamente. Entre la SET y la SEE de los alofanos se establece una relación dada por la ecuación

**CUADRO 1. Superficie específica total (SET), externa (SEE) e interna (SEI) de alofanos e imogolitas**

**TABLE 1. Total specific surface (SET), external specific surface (SEE), and internal specific surface (SEI) of allophanes and imogolites**

Muestra N°	SET <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)	SEE <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> /g)	SEI <sup>3</sup> (m <sup>2</sup> /g)
<b>Suelo Osorno</b>			
A-355	310	115	195
A-356	312	105	207
A-357	408	113	295
A-358	513	196	317
A-359	378	130	248
A-360	672	274	398
<b>Suelo Corte Alto</b>			
A-367	341	172	179
A-368	367	117	250
A-369	400	188	212
A-370	411	181	230
A-371	385	129	256
A-372	356	120	236
<b>Suelo Puyehue</b>			
A-1	493	160	333
A-2	482	156	326
A-3	528	169	358
<b>Suelo Corte Alto</b>			
I-368		124	
I-369	339	142	254
I-371	312	128	237
<b>Suelo Puyehue</b>			
I-2	500	178	322
<b>Suelo Kodonbaru</b>			
A-K <sub>1</sub>	363	118	245
I-K <sub>1</sub>	500	161	339
<b>Suelo Kitakami</b>			
I-K <sub>2</sub>	700	310	390

Correlación lineal entre la SET (= x) y la SEE (= y) para la fracción alofán:  $y = 0,375x - 4,0$ ;  $r = 0,82$ .

<sup>1</sup> Adsorción de EGME (Heilman y otros, 1965).

<sup>2</sup> Adsorción de N<sub>2</sub> (Nelsen y Eggerstsen, 1958).

<sup>3</sup> Superficie específica interna = SET - SEE.

lineal  $y = 0,37x - 4$ , siendo y la SEE y x la SET, con  $r = 0,82$ .

En referencia a la imogolita, las muestras de Kodonbaru y Kitakami dieron una SET de 500 y 700 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, resultados que son inferiores en un 42 y 32% a la SET obtenida por Egashira y Aomine (1974) en las mismas muestras, cuando se secaban con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> *in vacuo*, pero inferiores sólo en un 26 y 15%, cuando la SET se determinaba con secado previo a 105° C. La SEE para las imogolitas Kodonbaru y Kitakami fue de 161 y 310 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, ligeramente más bajos que la SEE determina-

da por Egashira y Aomine (1974) y Aomine y Oztuka (1968) en las mismas muestras.

Consideramos que la menor SET obtenida en las muestras de alofán e imogolita en nuestras determinaciones ha sido provocada por el pretratamiento de liofilización y el uso de Na<sup>+</sup> como catión de saturación:

— La disminución de la SET de la imogolita por calentamiento a 105° C, observada por Egashira y Aomine (1974), provendría según estos autores, del colapso de los poros situados entre los paquetes de fibras unitarias, inhibiendo la adsorción de EGME y N<sub>2</sub> y operando un mecanismo similar en el alofán; sin embargo, el acceso al EGME en tales condiciones sería reversible, por rehumedecimiento de ambos minerales. La liofilización en minerales altamente hidratados como alofán e imogolita, parece tener efectos similares o más intensos aún que el calentamiento a 105° C. En las arcillas liofilizadas se comprobó el desarrollo de histéresis, o secado irreversible, siendo prácticamente imposible la resuspensión de los xerogeles obtenidos como arcillas hidratadas. Este efecto histérico pudo comprobarse por análisis térmico diferencial (ATD), ya que en las muestras liofilizadas, dejadas durante 96 horas *in vacuo* en una atmósfera de 56,4% de humedad relativa, no se rehidrataban, mostrando una reacción endotérmica pequeña a baja temperatura (Besoain y Sepúlveda, 1981). Este impedimento para adsorber moléculas fuertemente polares como H<sub>2</sub>O, probablemente un proceso lentamente reversible en las condiciones de laboratorio, podría actuar también sobre moléculas de EGME. Kitagawa (1971) explicó este fenómeno como consecuencia de la aglomeración de las partículas unitarias del alofán por efecto del secado. Histéresis entre deshidratación y rehidratación en suelos de cenizas volcánicas ricos en alofán fue observado y estudiado por Misono y otros (1953), en Japón. Visualmente pudimos comprobar un marcado efecto hidrofóbico de las partículas de alofán e imogolita liofilizada, cuando se ponían en contacto con agua.

La medición de la SET se efectuó en arcillas-Na<sup>+</sup>. Se sabe que el catión de cambio asociado a la arcilla tiene un efecto importante sobre la SET, ya que la cantidad de moléculas adsorbidas (EGME, glicerol, glicol etilénico, etc.) para formar una capa monomolecular, depende no sólo del área superficial sino de la naturaleza del catión adsorbido y su energía de retención respecto a esas moléculas polares. Guyot (1969) observó, en arcillas homioiónicas, que la intensidad de retención de las moléculas polares sigue el orden  $K^+ < Na^+ < Al^{+++} < Mg^{++} < Ca^{++}$ . También MacNeal (1964) demostró que en arcillas-Ca<sup>++</sup>, dos moléculas de glicol etilénico

se asociaban a cada ión  $\text{Ca}^{++}$  intercambiable, lo que determinaba una sobreestimación de la SET real, cuando se homoionizaba con este ión. En montmorillonita saturada con  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  obtuvo valores de SET de 402, 631, 860 y 763  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente, demostrando que el  $\text{Ca}^{++}$  determinaba un exceso de 27% de SET respecto a la SET obtenida con  $\text{Na}^+$ . También Dowdy y Mortland (1967) demostraron, por fotometría IR, que en complejos etanol y glicol-montmorillonita, saturados con  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{Al}^{+++}$ , se producía una importante interacción dipolos-iones polivalentes ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ) en detrimento de la unión  $\text{OH}\dots\text{O}$  (dipolo-superficie de partículas); en cambio, la interacción de los iones monovalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) era débil, estimulando la unión  $\text{OH}\dots\text{O}$  y determinando una menor concentración de esas moléculas alrededor de los sitios de adsorción. Los valores de SET determinados en alofán e imogolita en Chile se han efectuado en arcillas- $\text{Na}^+$ , por lo que los resultados no son directamente comparables con los obtenidos por investigadores japoneses, en las mismas especies, pero saturadas con  $\text{Ca}^{++}$ . Llama la atención que la SET de 1031  $\text{m}^2/\text{g}$  de la imogolita-Ca, secada en vacío, obtenida por Egashira y Aomine (1974), excede en un 32% a la obtenida para esta misma muestra en este trabajo (700  $\text{m}^2/\text{g}$ ), en forma de imogolita- $\text{Na}$  liofilizada (Cuadro 1), cifra que se aproxima al 27% de diferencia en la SET obtenida por MacNeal (1964), entre una montmorillonita  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Na}^+$ .

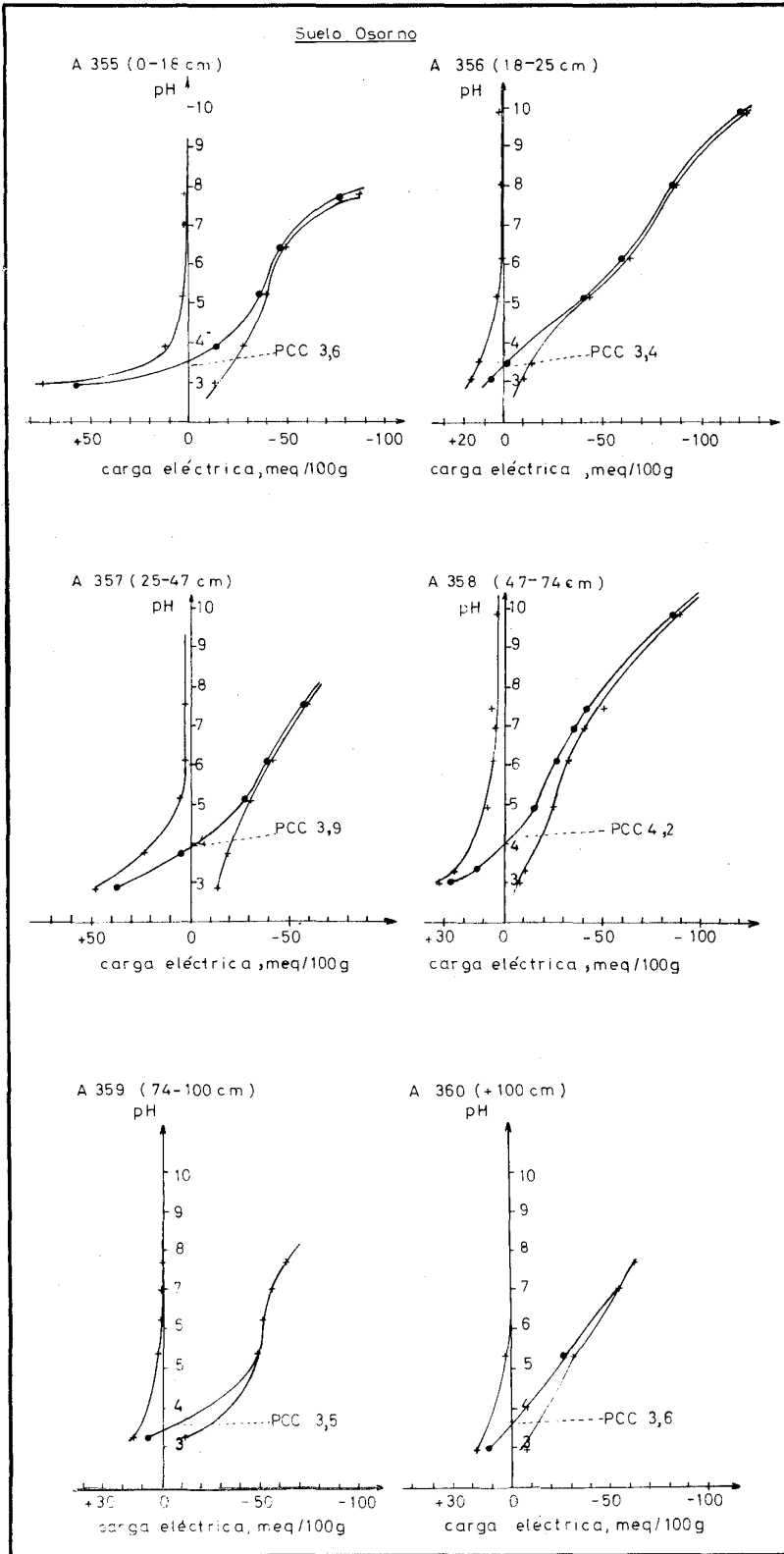
#### Distribución de cargas eléctricas, carga neta y puntos de carga cero

Los resultados de la distribución de las cargas eléctricas en función del pH de la solución de equilibrio, en alofanos de los suelos Osorno y Corte Alto, se muestran en la Figura 1. En el Cuadro 2 se agregan, además, algunos resultados de los alofanos del suelo Puyehue los que, por estar restringidos a un margen estrecho de pH, no pudieron graficarse en la Figura 1. Se observa que sobre el PCC, a un mismo valor de pH, la CIC es considerablemente mayor que la CIA, en concordancia con las determinaciones efectuadas en alofanos por Wada y Harada (1969) y Fay y Le Roux (1976). En el horizonte Ap del suelo Osorno, entre pH límites de 7,75 y 2,9, la carga (+) del alofán se incrementa desde 0,8 a 72,4 meq/100 g, en tanto que la carga (-) disminuye desde 88,0 a 15,4 meq/100 g, respectivamente; en el horizonte IIC, entre pH 7,65 y 3,0, la carga (+) se incrementa desde 0 a 17,1 meq/100 g y la (-) disminuye desde 64,4 a 6,3 meq/100 g. En el suelo Corte Alto, en el horizonte Ap, la carga (+) aumenta desde 0 meq/100 g a pH 10,0 a 14,8 meq/100 g a pH 2,9, en tanto que la carga (-) disminuye desde 103 meq/100 g a 10,2 meq/100 g, a esos

valores de pH. En el horizonte (B)3b de este suelo, la carga (+) del alofán disminuye desde 26,1 a 0,6 meq/100 g y la (-) aumenta desde 6,9 a 99,6 meq/100 g, cuando el pH varía desde 3 a 9,75. Observando los gráficos de la Figura 1, que muestran la variación de la carga en función del pH, se ve que sobre los extremos de la escala de pH (pH 3-9) la curva tiende a ser asintótica, adsorbiéndose preferentemente el anión o el catión, respectivamente. Alrededor de pH 3,0, la pequeña carga (-) tiende a ser independiente del pH y a actuar como una carga permanente. En el suelo Santa Bárbara (Entic Dystrandep), Espinoza, Gast y Adams (1975) demostraron la existencia de carga (-) permanente, si bien de pequeña magnitud, mediante curvas de titulación y curvas de retención de  $\text{NO}_3^-$ . Es difícil explicar el origen de esta carga, pero probablemente se encuentra conectada a átomos de aluminio en estados de coordinación tetraédrica. Parks (1967) sugirió la posibilidad que en co-gel de sílice-alúmina-hierro podrían existir substituciones de iones y sitios de vacancia, resultando de ello una carga negativa intrínseca o permanente. La existencia entre 20-50% de átomos de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  en la estructura del alofán (Egawa, 1964; Udagawa, Nakada y Nakahira, 1969; Okada, Morikawa e Iwai, 1975; Wada, 1979 y 1980) implicaría un virtual reemplazamiento isomórfico de  $\text{Si}^{\text{IV}}$  por  $\text{Al}^{\text{IV}}$  en los tetraedros, lo cual otorgaría una verdadera carga negativa permanente a esta especie. En sentido estricto, el alofán debería poseer, junto a una carga esencialmente variable y dependiente, una considerable carga isomórfica. Wada (1980) ha calculado que, para alofanos con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 1,0-2,0, la carga isomórfica debería ser de 242 a 362 meq/100 g, respectivamente, y si tal desarrollo de carga operase igual como en los minerales 2:1, sería una carga independiente del pH y concentración de la solución; sin embargo, para este autor, la ausencia de pruebas experimentales inhabilita tal planteamiento. Wada (1980) admite que los átomos de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  del alofán están coordinados a dos átomos de oxígeno, un grupo OH y una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , siendo esta última la que, actuando como un ácido de Bronsted, liberaría  $\text{H}^+$  de acuerdo al pH y concentración de la solución; es decir, en el alofán sólo operarían cargas variables.

La relación Si:Al del alofán podría influir tanto la carga como el PCC del sistema. Si el alofán posee un pequeño exceso de sílice, como ocurre en estas muestras, ésta le otorgaría carga negativa a bajos valores de pH, pero no sería permanente. Por otra parte, la alta reactividad del aluminol ( $\text{Al}-\text{OH}$ ) hacia aniones silicato, permitiría la adsorción de estos iones sobre la superficie alofánica, bajando el PCC.

Como se observa en la Figura 1, en la mayoría de las muestras hay persistencia de una pequeña cantidad de



**FIGURA 1a.** Características de carga eléctrica de alofanos extraídos del suelo Osorno, obtenida por el método de Schofield (1949) mediante una solución 0,1 N de NaCl. La curva central, con puntos, indica la carga neta.

**FIGURE 1a.** Electric charge characteristics of allophanes extracted from Osorno soils, using the Schofield (1949) method, with a 0,1 N solution of NaCl. The central curve (with dots) indicates the net charge (PCC = zero charge point).

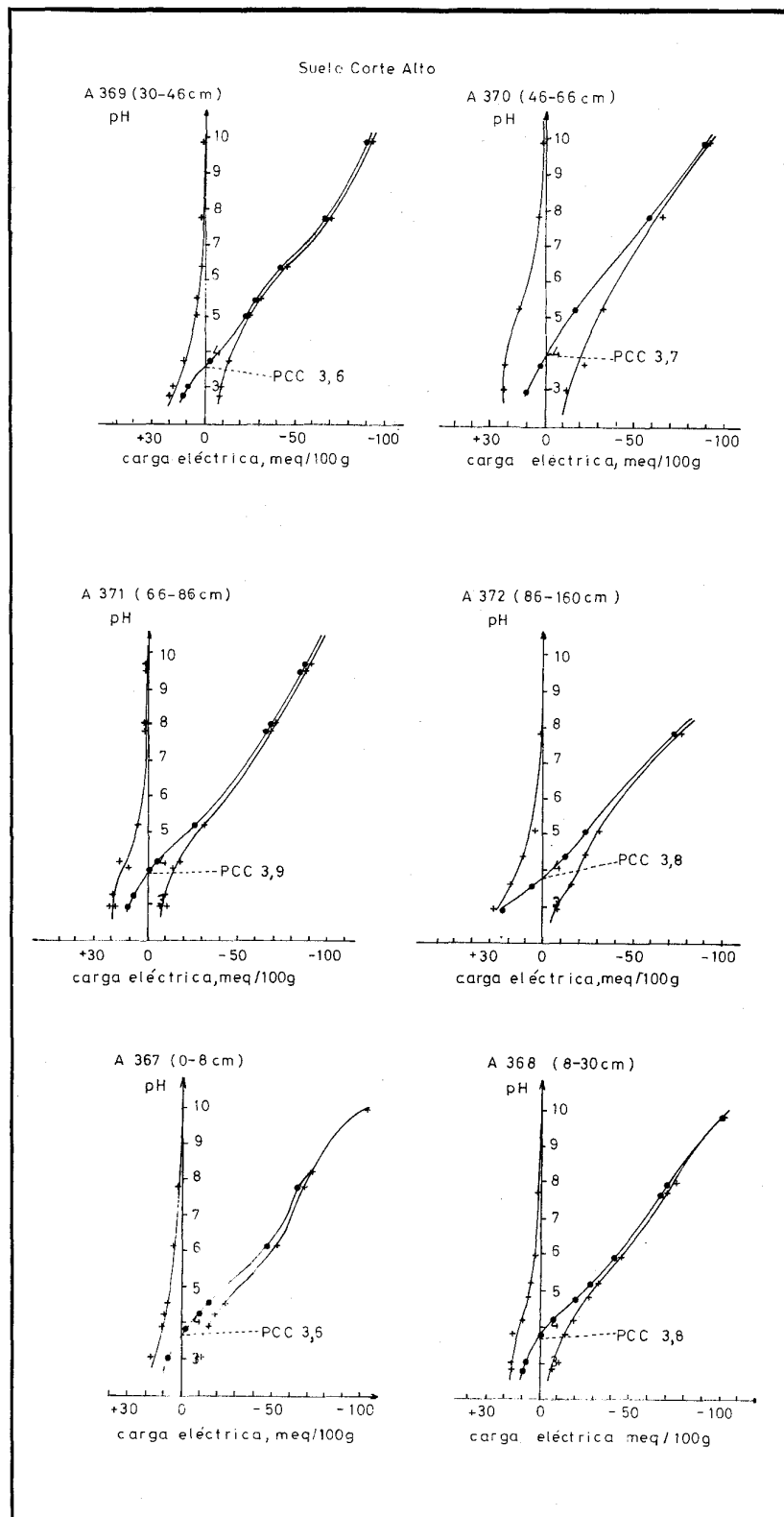


FIGURA 1b. Características de carga eléctrica de alofanos extraídos del suelo Corte Alto, obtenida por el método de Schofield (1949) mediante una solución 0,1 N de NaCl. La curva central, con puntos, indica la carga neta.

FIGURE 1b. Electric charge characteristics of allophanes extracted from Corte Alto soils, using the Schofield method, with a 0.1 N solution of NaCl. The central curve (with dots) indicates the net charge (PCC = zero charge point).

**CUADRO 2. Capacidad de intercambio de cationes (CIC) y aniones (CIA), densidad de carga superficial (DCS) en función del pH de equilibrio y puntos de carga cero (PCC) de alofanos e imogolitas de Andisoles chilenos y algunas muestras de referencia japonesa**

**TABLE 2. Cation (CIC) and anion (CIA) exchange capacity, and surface density charge (DCS), in relation to equilibrium pH and zero charge points, in allophanes and imogolites of Corte Alto and Osorno soils**

Suelo y horizonte	Muestra Nº	pH de equilibrio	C a r g a (meq/100 g)			SET (m <sup>2</sup> /g)	DCS		PCC (pH)
			(-) CIC	(+) CIA	Neta		10 <sup>-7</sup> (meq/cm <sup>2</sup> )	10 <sup>4</sup> (esu/cm <sup>2</sup> )	
<b>CORTE ALTO</b>									
Ap	A-367	2,90	10,2	14,8	+ 4,6	341	0,30	0,87	3,6
		3,90	16,7	9,8	- 6,9		0,49	1,40	
		4,40	19,0	7,6	- 11,4		0,56	1,63	
		5,35	38,5	4,0	- 34,5		1,13	2,39	
		6,10	52,5	2,7	- 49,8		1,54	4,48	
		6,25	54,5	2,0	- 52,5		1,60	4,66	
		6,50	57,2	1,4	- 55,8		1,68	4,89	
		7,00	62,0	1,1	- 60,9		1,82	5,30	
		7,80	67,2	0,8	- 66,4		1,97	5,73	
		8,20	72,0		- 72,0		2,11	6,40	
		9,95	96,1		- 96,1		2,81	8,18	
10,00	103,0		- 103,0	3,02	8,79				
A11	A-368	2,90	7,8	15,6	+ 7,8	367	0,21	0,61	3,8
		3,10	8,2	15,0	+ 6,8		0,22	0,64	
		3,90	14,8	13,4	- 1,4		0,40	1,16	
		5,20	32,5	4,9	- 27,6		0,88	2,56	
		6,25	49,0	2,9	- 46,1		1,33	3,87	
		7,00	62,0	2,0	- 60,0		1,69	4,92	
		7,85	73,5	1,4	- 72,1		2,00	5,82	
		9,85	98,1		- 98,1		2,67	7,77	
		10,05	105,0		- 105,0		2,86	8,32	
(B)1	A-369	2,90	8,0	18,0	+ 10,0	400	0,20	0,58	3,6
		3,10	10,1	17,5	+ 7,4		0,25	0,73	
		3,80	12,6	11,9	- 0,7		0,31	0,90	
		5,00	29,0	3,2	- 25,8		0,72	2,10	
		6,35	43,8	1,8	- 42,0		1,09	3,17	
		7,00	56,0	1,3	- 54,7		1,40	4,07	
		7,82	70,0	0,6	- 69,4		1,75	5,09	
9,90	89,5		- 89,5	2,23	6,49				
(B)21b	A-370	3,00	12,6	20,6	+ 8,0	411	0,31	0,90	3,7
		3,70	21,9	17,1	- 4,8		0,53	1,54	
		5,25	30,0	6,2	- 23,8		0,73	2,12	
		7,00	52,0	5,0	- 47,0		1,26	3,67	
		7,80	64,5	4,9	- 59,6		1,57	4,57	
		9,90	89,8	3,5	- 86,3		2,18	6,34	
(B)22b	A-371	3,00	7,0	18,9	+ 11,9	385	0,18	0,54	3,9
		3,40	9,8	17,3	+ 7,5		0,25	0,73	
		4,00	14,4	10,4	- 4,0		0,37	1,07	
		5,25	32,5	4,8	- 27,7		0,84	2,44	
		7,00	58,0	2,8	- 55,2		1,50	4,36	
		7,90	69,0	0,9	- 68,1		1,79	5,20	
9,80	89,0	0,8	- 88,2	2,31	6,72				
(B)3b	A-372	3,00	6,9	26,1	+ 19,2	356	0,19	0,53	3,8
		3,70	17,0	18,3	+ 1,3		0,48	1,40	
		5,10	29,0	4,4	- 24,6		0,81	2,36	
		7,00	60,0	3,2	- 56,8		1,68	4,89	
		7,85	75,5	2,1	- 73,4		2,12	6,17	
		9,75	99,6	0,6	- 99,0		2,79	8,12	
<b>OSORNO</b>									
Ap	A-355	2,90	15,4	72,4	+ 57,0	310	0,50	1,45	3,6
		3,80	28,0	12,0	- 14,0		0,90	2,62	
		5,15	40,5	2,0	- 38,5		1,30	3,78	
		6,35	46,7	1,4	- 45,3		1,50	4,36	
		7,00	56,0	1,1	- 54,9		1,80	5,23	
7,75	88,0	0,8	- 87,2	2,80	8,15				



**CONT. CUADRO 2. Capacidad de intercambio de cationes (CIC) y aniones (CIA), densidad de carga superficial (DCS) en función del pH de equilibrio y puntos de carga cero (PCC) de alofanos e imogolitas de Andisoles chilenos y algunas muestras de referencia japonesa**

**CONT. TABLE 2. Cation (CIC) and anion (CIA) exchange capacity, and surface density charge (DCS), in relation to equilibrium pH and zero charge points, in allophanes and imogolites of Corte Alto and Osorno soils**

Suelo y horizonte	Muestra Nº	pH de equilibrio	C a r g a (meq/100 g)			SET (m <sup>2</sup> /g)	DCS		PCC (pH)
			(-) CIC	(+) CIA	Neta		10 <sup>-7</sup> (meq/cm <sup>2</sup> )	10 <sup>4</sup> (esu/cm <sup>2</sup> )	
A11	A-356	3,10	8,4	15,4	+ 7,0	312	0,27	0,78	3,4
		5,10	41,5	2,0	- 39,5		1,33	3,87	
		5,55	52,0	1,9	- 50,1		1,66	4,83	
		6,20	64,0	1,9	- 62,1		2,05	5,96	
		7,00	76,0	1,8	- 74,2		2,43	7,07	
		8,00	86,3	1,7	- 84,6		2,76	8,03	
		9,00	124,0	1,4	- 122,6		3,97	11,55	
A3	A-357	2,90	13,6	50,2	+ 36,6	408	0,33	0,97	3,9
		5,20	30,4	3,9	- 29,1		0,81	2,35	
		6,10	41,0	1,6	- 39,4		1,00	2,92	
		7,00	52,0	1,2	- 50,8		1,27	3,71	
		7,60	59,9	0,8	- 59,1		1,47	4,27	
(B)21	A-358	3,10	8,4	28,1	+ 19,7	513	0,16	0,48	4,2
		3,30	9,9	23,1	+ 13,2		0,19	0,56	
		5,00	26,0	7,8	- 18,2		0,51	1,47	
		6,15	31,3	5,2	- 26,1		0,61	1,77	
		7,00	42,0	4,6	- 37,0		1,82	2,39	
		7,50	53,5	4,2	- 49,3		1,04	3,03	
(B)22	A-359	3,30	12,0	18,8	+ 6,8	378	0,32	0,93	3,5
		5,45	49,3	1,0	- 48,3		1,30	3,78	
		6,25	49,5	-	- 49,5		1,31	3,81	
		7,00	54,0	-	- 54,0		1,43	4,16	
		7,75	62,5	-	- 62,5		1,65	4,80	
IIC	A-360	3,00	6,3	17,1	+ 10,8	672	0,09	0,27	3,6
		5,35	33,0	2,4	- 30,6		0,49	1,42	
		7,00	56,0	-	- 56,0		0,83	2,41	
		7,65	64,4	-	- 64,4		0,96	2,78	
<b>PUYEHUE</b>									
A11	A-1	5,20	34,5	8,9	- 25,6	493	0,70	2,03	
		6,10	35,7	8,2	- 27,5		0,72	2,10	
AC	A-2	5,15	24,0	9,0	- 15,0	482	0,50	1,45	
		6,15	28,0	8,3	- 19,7		0,58	1,69	
C1	A-3	5,00	17,5	13,6	- 3,9	528	0,33	0,96	
		6,15	22,2	12,6	- 9,6		0,42	1,22	
<b>CORTE ALTO</b>									
(B)1	I-369	2,90	23,5	66,2	+ 42,7	339	0,69	2,02	3,6
		3,50	32,4	33,6	+ 0,5		0,95	2,78	
(B)21b	I-370	3,10	10,4	1,4	+ 1,0		0,53	1,57	3,3
		3,50	21,0	1,0	- 10,0		1,08	3,17	
		3,60	21,2	10,5	- 10,7		1,09	3,2	
(B)22b	I-371	3,50	16,0	13,0	- 3,0	312	0,54	,49	3,4
		3,60	17,4	12,7	- 4,7		0,56	1,62	
(B)3b	I-372	3,0	19,3	30,5	+ 11,2		0,69	2,02	3,3
		3,50	21,6	14,5	- 7,1		0,78	2,26	
		3,80	22,9	-	-		0,67	1,94	
<b>KITAKAMI</b>									
III	K <sub>2</sub>	4,90	16,0	3,3	- 12,7	700	0,44	1,28	
		6,30	80,0	3,2	- 76,8		2,22	6,47	
		7,47	123,0	3,1	- 119,9		3,38	9,85	

Suelo y horizonte	Muestra N°	pH de equilibrio	C a r g a (meq/100 g)			SET (m <sup>2</sup> /g)	DCS		PCC (pH)
			(-) CIC	(+) CIA	Neta		10 <sup>-7</sup> (meq/cm <sup>2</sup> )	10 <sup>4</sup> (esu/cm <sup>2</sup> )	
<b>PUYEHUE</b>									
A11	I <sub>1</sub>	7,00	76,4						
AC	I <sub>2</sub>	7,00	78,1		500	1,56	4,54		
C1	I <sub>3</sub>	7,00	90,2						
C2	I <sub>4</sub>	7,00	70,3						3,1

CIC Y CIA: Adsorción cationes y aniones desde una solución de NaCl 0,1 N, a diferentes valores de pH (Schofield, 1979).

Carga neta: carga (+) — carga (-).

SET: por adsorción de EGME (Heilman y otros, 1965).

DCS: se calculó como el cociente CIC/SET.

PCC: se determinó gráficamente, como el punto de intersección de las curvas de cargas eléctricas con las de pH (Parks y de Bruyn, 1962).

carga (+) sobre pH 7,0 y aún a valores de pH tan elevados como 9,9, como ocurre en los alofanos de los suelos Corte Alto y Osorno.

En referencia a los puntos de carga cero, es usual que el PCC de los alofanos se encuentre a pH distinto de aquél del suelo del cual se extrajeron y dentro de un rango de pH 5,0—7,0 (Iimura, 1961 y 1966; Sudo y otros, 1964; Claridge y Fieldes, 1975); sin embargo, también se ha determinado en alofanos PCC a pH 4,0, el cual se encuentra en estrecha relación al contenido de sílice (Greenland y Mott, 1978). Los PCC de las muestras de alofán e imogolita estudiadas varían entre pH 3,4 y 4,2, con valores medios de 3,7 y 3,4 para el alofán y la imogolita, respectivamente (Figura 1), los cuales son casi dos unidades de pH más bajos que los valores citados en la literatura. Consideramos que, como en el caso de la superficie específica total, varios factores han influido los PCC obtenidos, específicamente el contenido de sílice de los coloides, el contenido orgánico, el proceso de extracción de los óxidos de hierro y materia orgánica y aún la probable adsorción del anión citrato en el complejo. Analizaremos estos factores:

- Se sabe que a mayor contenido de SiO<sub>2</sub> de los minerales, menor será el PCC, debido a que el PCC de la sílice se aproxima al pH 2,0. Los alofanos estudiados tienen una relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 1,4 y 2,17, con un valor medio de 1,64, el cual supera al promedio de los alofanos japoneses que llega a 1,55 (Brown y otros, 1978). Este exceso de sílice ha contribuido a bajar los PCC de los alofanos chilenos.
- La eliminación de los óxidos de Fe extractables desde un 10—12% a 0,9—3,4% en estas arcillas, ha atenuado los PCC, ya que mientras menor sea el contenido de óxidos asociados al alofán e imogolita, más bajo resultará el PCC. Ello proviene de que

los PCC del óxido de hierro hidratado, FeOOH, y la gibbsita, Al(OH)<sub>3</sub>, se encuentran alrededor de pH 9,3 y 9,2, respectivamente (Parks, 1965, 1967).

- La presencia de materia orgánica tiende a declinar el PCC de los suelos hacia pH bajos (van Raij y Peech, 1972). Si bien la peroxidación es suficiente para eliminar la materia orgánica de los suelos comunes, no lo es en el caso de los Andisoles, con elevado contenido de alofán o imogolita, capaces de retener materia húmica en forma de complejos humus-hidroxi-Al y humus-hidroxi-Fe, a través de sus grupos carboxilos. Considerando el elevado contenido orgánico original de estos suelos (18—24% en el horizonte Ap; Besoain y Sepúlveda, 1981), es admisible que la presencia de complejos, evidenciados por un efecto exotérmico entre 300—500° C por ATD (Besoain y Sepúlveda, 1981), haya contribuido a bajar el PCC de estos minerales.
- Existen antecedentes de que la deshidratación de los minerales de arcilla baja su PCC. Watanabe (1961) pudo comprobar, en un alofán con relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,11, que el PCC disminuía desde pH 6,8 a 4,1 por secado al aire. Por otra parte, Parks (1965) constató en algunos sesquióxidos desplazamientos en más de dos unidades de pH hacia el lado alcalino, cuando aumentaba el grado de hidratación y desorden del sistema. Probablemente la deshidratación compromete la estructura del alofán e imogolita, ricos en superficies de silanol: el calentamiento de una superficie silanol ( $\geq$  Si—OH) la transforma en una superficie silaxano ( $\geq$  Si—O—Si  $\leq$ ), con muy baja DCS y, consecuentemente, bajo PCC (Greenland y Mott, 1978). La liofilización podría estimular el abatimiento de los PCC del alofán e imogolita más enérgicamente que el secado a 105° C.
- El anión citrato, usado como quelante del hierro en la técnica de Mehra y Jackson (1960), podría

adsorberse y ocupar sitios de intercambio aniónico del alofán e imogolita, rebajando el PCC, hecho que Bezama (1974) comprobó en muestras alofánicas de suelos de Chile. Sin embargo, este efecto no es tan claro, ya que aunque nuestros diagramas de IR muestran una banda de absorción alrededor de  $1.400\text{ cm}^{-1}$ , que caracteriza el radical citrato, ella no es específica, ya que puede ser ocasionada por otras moléculas como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc.

Se calcularon PCC teóricos mediante el método de Parks (1965, 1967) (Cuadro 3), los cuales dieron, para los alofanos e imogolitas de Chile, valores medios de pH 4,7 y 5,0, en tanto que para las imogolitas de Kodonbaru y Kitakami, el PCC fue de pH 5,0 y 5,6, respectivamente. Tales valores teóricos son algo más altos que aquéllos determinados por titulación potenciométrica o adsorción directa de iones (Cuadro 2), pero se aproximan a los valores obtenidos por Escudey (1978), en alofanos de los Andisoles Arrayán, Temuco y Puerto Octay, mediante micromigración electroforética. Debe hacerse notar que el cálculo de Parks admite una distribución homogénea del hierro en las partículas, lo que en la realidad no ocurre, ya que al no ser éste un constituyente estructural, se dispone en forma de películas o envolturas de recubrimiento discontinuas en las partículas minerales. Experimentalmente, mientras mayor sea el contenido de hierro, las partículas tenderán a adquirir las propiedades del óxido, distanciándose del PCC teórico del alofán e imogolita y, viceversa, en la medida que estos óxidos se extraigan, se irán aproximando al PCC teórico, bajándolo hacia el lado ácido (Escudey, 1978).

#### Capacidad de intercambio de cationes y densidad de carga superficial

Al graficar simultáneamente la DCS y la CIC en función del pH de equilibrio (Figura 2), se aprecia la estrecha relación entre ellos, lo que es consecuencia de la dependencia de la CIC del pH. Por cada unidad de aumento del pH, la CIC del alofán se incrementa en 10,6 y 10,8 meq/100 g en los suelos Corte Alto y Osorno, respectivamente. La escasez de datos experimentales disponibles para la imogolita no permite calcular la variación de la CIC con el pH.

Para los alofanos de los suelos Corte Alto y Osorno, la relación entre el pH y la DCS es estrecha ( $R^2 = 0,94$  y  $0,53$ , respectivamente); esto no se confirmó en los alofanos del suelo Puyehue, ya que la DCS fue calculada sólo en el rango de pH 5,2 y 6,15. En general, en el rango de pH de 5 a 7,0, la DCS promedio alcanza a  $3,7 \times 10^4$  esu/cm<sup>2</sup>, algo más baja que la obtenida

**CUADRO 3. Contenido de sílice, alúmina y óxidos de hierro de las fracciones alofán e imogolita y puntos de carga cero teóricos**

TABLE 3. Silica, alumina, and iron oxides content of the allophane and imogolite fractions of the Osorno and Corte Alto soils and of the Japanese standards. Zero charge points are theoretical

Muestra Nº	Moles de			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (o/o)	P.I.E. <sup>1</sup> teóricos
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
<b>Osorno</b>					
A-355	1,0	0,460	0,031	31,6	4,24
A-356	1,0	0,527	0,041	34,6	4,48
A-357	1,0	0,549	0,026	35,5	4,50
A-358	1,0	0,581	0,027	36,7	4,46
A-359	1,0	0,631	0,026	38,7	4,74
A-360	1,0	0,608	0,014	37,9	4,63
<b>Corte Alto</b>					
A-367	1,0	0,574	0,031	36,5	4,59
A-368	1,0	0,647	0,034	39,3	4,80
A-369	1,0	0,719	0,032	41,8	5,15
A-370	1,0	0,709	0,027	41,5	4,94
A-371	1,0	0,708	0,027	41,4	4,93
A-372	1,0	0,701	0,029	41,2	4,92
<b>Puyehue</b>					
A-1	1,0	0,610	0,018	37,9	4,66
A-2	1,0	0,610	0,013	37,9	4,64
A-3	1,0	0,729	0,014	42,1	4,95
<b>Kodonbaru</b>					
A-K <sub>1</sub>	1,0	0,673	0,042	40,2	4,88
<b>Corte Alto</b>					
I-369	1,0	0,689	0,031	40,8	5,31
I-370	1,0	0,667	0,025	40,0	4,83
I-371	1,0	0,688	0,031	40,8	4,89
I-372	1,0	0,688	0,028	40,8	4,88
<b>Puyehue</b>					
I-3	1,0	0,920	0,027	48,0	5,09
I-4	1,0	0,772	0,028	43,6	4,09
<b>Kodonbaru</b>					
I-K <sub>1</sub>	1,0	0,772	0,010	43,6	5,00
<b>Kitakami</b>					
I-K <sub>2</sub>	1,0	0,761	0,025	43,2	5,06

Análisis Químico Elemental (Pruden y King, 1969).

<sup>1</sup> Método Parks (1965, 1967).

por Aomine y Oztuka (1968) para alofanos de Andisoles japoneses, ya que en éstos alcanza a  $5,76-5,3 \times 10^4$  esu/cm<sup>2</sup> ( $1,98-1,82 \times 10^{-7}$  meq/cm<sup>2</sup>).

Para la imogolita, la información sobre la relación entre la DCS y el pH es muy restringida, ya que sólo se dispone de datos de carga a tres niveles de pH (4,9; 6,3 y 7,47), en la muestra Kitakami, y sólo a pH 7,0, en la imogolita de Puyehue. Es evidente, en todo caso, que al aumentar el pH de equilibrio hay un fuerte aumento de la CIC y la DCS.

Como se ve en el Cuadro 2, existe una clara relación entre la DCS y la superficie específica total, debiendo tener presente que la comparación de estos valores es lícita sólo para un valor de pH determinado, debido a la dependencia de la DCS de la CIC y, en consecuencia, entre la DCS y el pH de equilibrio. Se aprecia que en los alofanos de los suelos Osorno y Corte Alto, para cualquier valor de pH, existe una relación inversa entre la SET y la DCS, ya que a medida que la SET aumenta, disminuye la DCS. De las ecuaciones de regresión lineal obtenidas entre la DCS y la SET a pH constante, las mejores regresiones se obtienen a pH 7,0 ( $R^2 = 0,96$  alofán Corte Alto;  $R^2 = 0,90$  alofán del suelo Osorno). A pH 3,0 los puntos experimentales están dispersos en el alofán de Corte Alto y algo mejores en el alofán Osorno ( $R^2 = 0,64$ ).

Como se muestra en la Figura 3, existe una relación entre la CIC y la composición química de los minerales, ya que a medida que la concentración de  $Al_2O_3$  aumenta, disminuye la CIC, a cualquier pH de equilibrio. Ello parece estar ligado al contenido de  $Al^{IV}$  en el alofán. En efecto, de acuerdo al criterio de De Kimpe, Gastuche y Brindley (1961), la CIC de los aluminosilicatos amorfos se incrementa a medida que el porcentaje de  $Al_2O_3$  (%  $Al_2O_3/SiO_2 + Al_2O_3$ ) aumenta hasta 20–30 moles (%)(30–40% en peso), pero sobrepasado este valor, la CIC disminuye. La causa estaría en que el exceso de aluminio tendría que adoptar estados de coordinación octaédrica ( $Al^{VI}$ ), por no haber suficientes tetraedros de sílice ( $SiO_4^{--}$ ) capaces de preservar, por razones de carga, los tetraedros de  $Al^{IV}$  en la estructura alofánica. Además, es probable que no toda la superficie interna de los agregados de partículas de alofán e imogolita (poros intra e interunitarios) estén físicamente accesibles a las soluciones acuosas (Aomine y Oztuka, 1968), lo que implicaría un impedimento estérico a la disponibilidad de sitios de cambio catiónico en esos minerales, es decir, la CIC se vería afectada por el tamaño de las partículas (Jenne, 1972). Debiera esperarse, por ello, que el contenido de  $Al_2O_3$  se relacionase mejor con la DCS que con la CIC, pero ello no resulta tan claro.

Comparando los valores de DCS versus contenido de aluminio (%  $Al_2O_3/SiO_2 + Al_2O_3$ ) (cuadros 2 y 3) de los alofanos de los suelos Osorno y Corte Alto, a tres niveles de pH (3,0; 7,0 y 9,0), se observa que la DCS disminuye a medida que el contenido de aluminio aumenta, obteniéndose una mejor relación a pH ácidos que alcalinos, particularmente en los alofanos del suelo Corte Alto. El paralelismo con relación a la CIC versus contenido de aluminio es muy estrecho. Jenne (1972) sostenía que la disminución de la CIC y DCS con el contenido de  $Al_2O_3$  era un comportamiento particular de la imogolita; sin embargo,

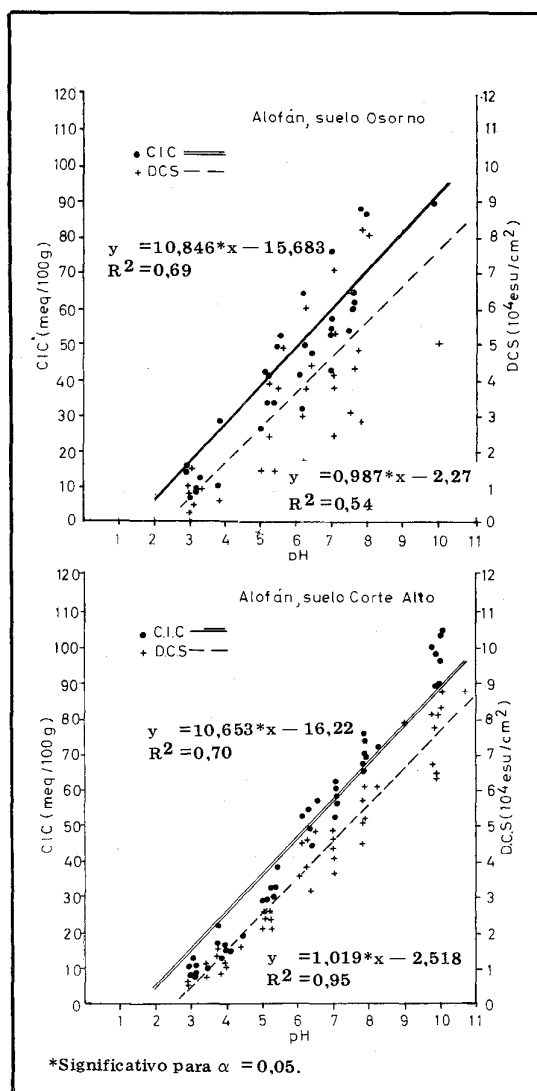


FIGURA 2. Relación entre la capacidad de intercambio de cationes (CIC), la densidad de carga superficial (DCS) y el pH, en alofanos de los suelos Osorno y Corte Alto.

FIGURE 2. Relations among the cation exchange capacity (CIC), the surface density charge (DCS), and pH in allophanes from Corte Alto and Osorno soils.

es evidente que esto también ocurre en los alofanos, como lo confirman nuestras determinaciones.

## CONCLUSIONES

El valor de la superficie específica (SET, SEE) de las fracciones de alofán e imogolita de las muestras chilenas y japonesas estudiadas parece estar fuertemente influenciado por el tratamiento de liofilización y la saturación de los minerales con  $Na^+$ ; es probable que la presencia de pequeñas cantidades de minerales pri-

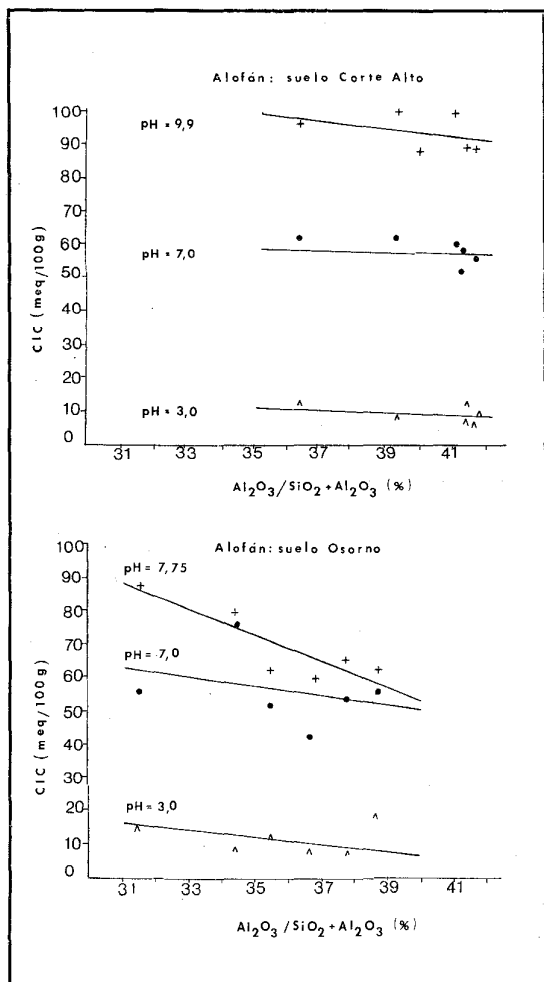


FIGURA 3. Relación entre la capacidad de intercambio de cationes (CIC) y el contenido de aluminio ( $Al_2O_3/SiO_2 + Al_2O_3$ ) (%), a diferentes valores de pH de equilibrio, para alofanos de los suelos Corte Alto y Osorno.

FIGURE 3. Relation between the cation exchange capacity (CIC) and the aluminium content ( $Al_2O_3/SiO_2 + Al_2O_3$ ) (%) at different pH equilibrium values, for allophanes from Corte Alto and Osorno soils.

marios —cuarzo, feldespato— y gibbsita junto al alofán e imogolita, así como el proceso de desferrización con citrato a que se sometieron las arcillas hayan influido estos valores. La aglomeración de las partículas y el colapso de los poros del alofán e imogolita provocados por la liofilización, parecen restringir no sólo el valor de la superficie específica, sino todas las propiedades dependientes de ese valor, así como las propiedades eléctricas de los minerales.

Resulta evidente que la CIC y CIA son función del pH de equilibrio, adsorbiéndose preferentemente cationes, en el lado alcalino, y aniones, en el lado ácido,

del PCC en la escala de pH. El hecho que en los extremos de la escala la curva tienda a hacerse asintótica lleva a suponer la existencia de una pequeña carga (—) permanente en el alofán, cuyo origen podría encontrarse en la presencia de algunos tetraedros de  $Al^{IV}$ , unidos a dos átomos de oxígeno y dos grupos  $OH^-$ , en circunstancias que la mayoría estaría unido a dos oxígenos, un  $OH^-$  y un grupo  $OH_2$ . Existen analogías entre el mecanismo de intercambio de iones del gel de alúmina sintética y el comportamiento del alofán, cuando las cargas eléctricas se determinan en una solución 0,1 N de NaCl.

En relación al contenido de aluminio, para un mismo valor de pH, la CIC de los alofanos disminuye a medida que la concentración de moles % de  $Al_2O_3$  se incrementa; esto mismo ocurre con la densidad de carga superficial, como consecuencia del estrecho paralelismo entre la CIC y DCS, respecto a las fluctuaciones del pH.

En los alofanos, el PCC varió entre 3,4 y 4,2, influyendo en ello factores como el contenido de sílice relativamente elevado de estos minerales ( $SiO_2/Al_2O_3 \sim 1,6$ ), la eliminación de los óxidos extractables de hierro, la existencia de complejos órgano-alofánicos u órgano-Al, el proceso de deshidratación por liofilización y aún la probable adsorción de anión citrato, durante la eliminación de los óxidos libres de hierro. Sobre el PCC, a cualquier valor de pH, la CIC es mucho mayor que la CIA; sin embargo, sobre y bajo el PCC, se comprueba la presencia de cargas negativas y positivas cubriendo un amplio rango de pH, lo que determina que tanto la adsorción de aniones como cationes opere simultáneamente en ese rango de pH. El cálculo teórico de los PCC da, para el alofán e imogolita, valores medios de 4,5 y 5,0.

Parece obvio que en los suelos de carga variable, la determinación de la CIC depende del método empleado. La determinación a pH 7,0, por cualquier método convencional (saturación con un catión, lavado del exceso, desaturación del catión con otro desplazante y su evaluación cuantitativa), no constituye un criterio adecuado para caracterizar Andisoles, ya que no es estable. La CIC, en tal caso, representa sólo el valor de una circunstancia experimental y por ello, limitada sólo a esa condición.

Aunque menos fluctuante que la CIC, la DCS es también dependiente del pH, por lo que tampoco constituye un parámetro de caracterización.

El PCC podría tener valor predictivo y ser usado como criterio de caracterización, ya que es menos variable que la CIC y la DCS. Sin embargo, puesto que el contenido de sílice, los óxidos extractables, la materia orgánica y el efecto de la deshidratación influyen so-

bre el PCC, además de la naturaleza del electrolito de soporte y su concentración (Breeuwsma y Lyklema, 1973; Uehara y Keng, 1974; Stoop, 1980), el PCC también está limitado. Además, la misma simultaneidad de operación de cargas negativas y positivas

en un amplio rango de pH, con interdependencia entre ellas, afecta al PCC. Sin embargo, parece promisorio el uso del PCC para caracterizar suelos de carga variable, en la medida que pueda atenuarse la influencia de los factores que lo limitan.

## RESUMEN

Se han estudiado las características de carga y superficie específica del alofán y algunas imogolitas de tres Dystrandepts de la región centro-sur de Chile, incluyendo algunos estándares de Japón. La SET es fuertemente influida por la liofilización, el catión de  $\text{Na}^+$  de saturación, los minerales primarios asociados y remanentes orgánicos. Estos factores, además de la eliminación de los óxidos de Fe extractables, influyen los valores experimentales de los PCC. La CIC es fuertemente dependiente del pH y por cada unidad que éste aumenta, la CIC se incrementa en 10,6 meq/100 g en el alofán. El exámen de las curvas de carga eléctrica de los alofanos parece indicar que, junto a la carga (—) dependiente del pH, existe una pequeña carga (—)

permanente, que explicaría la adsorción de cationes a bajos valores de pH de equilibrio. Debido a que la DCS es función de la CIC, es también directamente dependiente del pH e inversamente proporcional a la SET; al igual que la CIC, la DCS disminuye a medida que el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  del alofán e imogolita aumentan. La fuerte dependencia de la CIC del pH ambiental hace que su determinación, a pH 7,0 por los métodos convencionales, no constituya un parámetro de caracterización; por la misma razón no lo sería la DCS. Dentro de las limitaciones que tiene, más adecuado parece ser el uso del PCC para la caracterización de Andisoles.

## LITERATURA CITADA

- AOMINE, S., and M.L. JACKSON. 1959. Allophane determination in Andosols by cation exchange capacity delta value. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 23: 210—214.
- AOMINE, S. and H. OTZUKA. 1968. Surface of soil allophanic clays. *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.* 1: 731—737.
- BESOAIN, E. 1969. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands, und Italiens. Inaug. Diss. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität. Bonn. 344 p.
- BESOAIN, E. y G. SEPULVEDA. 1981. Características y propiedades de algunos Dystrandepts de la Región de Los Lagos, Sur de Chile. I. Mineralogía, génesis y propiedades de los suelos. *Agricultura Técnica (Chile)* 41 (4): 197—220.
- BEZAMA, N. 1974. Influencia de la materia orgánica y de los óxidos de hierro en el punto de carga cero y en la distribución de cargas eléctricas en suelos derivados de cenizas volcánicas. Tesis, Fac. de Ciencias Químicas, U. de Chile.
- BOWEDEN, J.W., A.M. POSNER and J.P. QUIRK. 1980. Adsorption and charging phenomena in variable charge soils. En: *Soils with Variable Charge*. Ed. B.K.G. Theng. New Zealand Soc. Soil Sci. Chapter 9: 147—166.
- BREEUWSMA, A., and J. LYKLEMA. 1973. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) *J. Colloid Interface Sci.* 43: 437—448.
- BROWN, G., A.C.D. NEWMANN, J.H. RAYNER and A.H. WEI. 1978. The structures and chemistry of soil clay minerals. En: D.J. Greenland and M.H.B. Hayes (ed.) *The Chemistry of Soil Constituents*. John Wiley, U.S.A. p. 29—178.
- CARTER, D.L., H.D. HEILMAN, and C.L. GONZALEZ. 1965. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.* 100: 356—360.
- CLARIDGE, G.G.C. and M. FIELDS. 1975. Effect of heat on ethylene glycol retention and morphology of some New Zealand soil clays. *New Zealand J. of Science* 18: 41—52.
- DOWDY, R.Y., and M.M. MORTLAND. 1967. Alcohol-water interactions on montmorillonite surfaces. I. Ethanol. *Clays and Clay Minerals* 15th Conf. Pittsburg, Pennsylvania. Pergamon Press, New York. 259—271.
- EGAWA, T. 1964. A study on coordination number of Al in Allophane. *Clay Science* 2: 1—7.

- EGASHIRA, K. and S. AOMINE. 1974. Effects of drying and heating on the surface area of allophane and imogolite. *Clay Science* 4: 231–242.
- ESCUDEY, M. 1978. Efecto de los recubrimientos sobre las propiedades físico-químicas de superficies de coloides inorgánicos naturales. Tesis de Doctorado. U. de Chile, Fac. de Ciencias Químicas y Farmacológicas. 109 p.
- ESPINOZA, W., R.G. GAST, and Jr. R.S. ADAMS. 1975. Charge characteristics and nitrate retention by two Andepts from South-Central Chile. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39: 942–846.
- FAY, M.V., and J. le ROUX. 1976. Electric charge on sesquioxidic soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.* 40: 359–364.
- GONZALEZ, S., y K. IGUE. 1972. Medición de la densidad de carga superficial en arcillas alofánicas por adsorción de Diquat y Paraquat. *Turrialba* 22: 102–105.
- GREENLAND, D.J. and C.J.B. MOTT. 1978. Surface of soil particles. En: D.J. Greenland and M.H.B. Hayes (ed.). *The Chemistry of Soil Constituents*. John Wiley, U.S.A. p. 321–353.
- GUYOT, J. 1969. Mesure des surfaces spécifiques des argiles par adsorption. *Annales Agron.* 20: 333–359.
- HARADA, Y. and K. WADA. 1973. Release and uptake of protons by allophanic soils in relation to their CEC and AEC. *Soil Sci. Plant Nutr.* 19: 73–82.
- HEILMAN, M.D., D.L. CARTER, and C.L. GONZALEZ. 1965. The ethylene glycol monoethyl ether technique for determining soil surface area. *Soil Sci.* 100: 409–413.
- HENMI, T. and K. WADA. 1976. Morphology and composition of allophane. *American Mineralogist* 61: 379–390.
- IIMURA, K. 1961. Ion adsorption curves in allophane. *Clay Sci.* 1: 40–44.
- IIMURA, K. 1966. Acid properties and cation exchange capacity of allophane and volcanic ash soils. *Clay Sci.* 12: 101–103.
- JACKSON, M.L. 1955. Soil chemical analysis advanced course. University of Wisconsin, U.S.A. Madison (second printing). p. 1–991.
- JENNE, E.A. 1972. Surface charge density dependency on  $Al_2O_3$  content in imogolite. *Clays and Clay Minerals* 20: 101–103.
- KIMPE, C. de, M.C. GASTUCHE, and G.W. BRINDLEY. 1961. Ionic coordination in aluminosilicic gels in relation to clay mineral formation. *American Mineralogist* 46: 1370–1381.
- KINTER, E.B. and S. DIAMOND. 1960. Pretreatment of soils and clays for measurement of external surface area by glycerol retention. *Clays and Clay Minerals. Proc. 7th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals*, 125–134.
- KITAGAWA, Y. 1971. The "unit particle" of allophane. *American Mineralogist* 56: 465–475.
- KITAGAWA, Y. 1974. Dehydration of allophane and its structural formula. *American Mineralogist* 59: 1094–1098.
- LEAMY, M.L., G.D. SMITH, F. COLMET-DAAGE, and M. OTOWA. 1980. The morphological characteristics of Andisols. En: B.K.G. Theng (ed.). *Soils with Variable Charge*. Soil Bureau, Dep. of Scientific and Industrial Research, Lower Hutt., New Zealand Soc. Soil. Sci.
- MACNEAL, B.L. 1964. Effect of exchangeable cations on glycol retention by clay minerals. *Soil Science* 97: 96–102.
- MISONO, S., A. TERASAWA, A. KISHITA, and T. SUDO. 1953. Studies in the soil water system of volcanic ash soils in Japan. *Bull. Nat. Inst. Agric. Sci. Tokyo, Japan.* B-2: 95–124.
- MEHRA, O.P. and M.L. JACKSON. 1960. Iron-oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with a sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals. Proc. 7th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals*: 317–327.
- NELSEN, F.M. and F.T. EGGERSTEN. 1958. Determination of surface area adsorption measurements by continuous flow method. *Anal. Chem.* 30: 1387–1390.
- OKADA, K., H. MORIKAWA, and S. IWAI. 1975. A structural model of allophane. *Clay Science* 4: 291–303.
- PARFITT, R.L. 1980. Chemical properties of variable charge soils. En: B.K.G. Theng (ed.). *Soils with Variable Charge*. Soil Bureau, Dep. of Scientific and Industrial Research, Lower Hutt. New Zealand. Society of Soil Science. p. 167–194.
- PARKS, G.A. 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* 65: 177–198.
- PARKS, G.A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric point and zero point charge. En: R.F. Gould (ed.) *Advances in Chemistry Series* 67: 121–160.
- PARKS, G.A. and P.L. de BRUYN. 1962. The zero point charge of oxides. *J. Phys. Chem.* 66: 967–973.
- PRUDEN, G., and H.G. KING. 1969. A scheme of semimicro analysis for the major elements in clay minerals based on modifications to conventional methods of silicate analysis. *Clay Minerals* 8: 1–13.
- SCHOFIELD, R.K. 1949. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.* 1: 1–8.
- STOOP, W.A. 1980. Ion adsorption mechanisms in oxidic soils: implications for point of zero charge determinations. *Geoderma* 23: 303–314.
- SUDO, T., S. KURABAYASHI, T. TSUCHIYA and S. KANEKO. 1964. Mineralogy and geology of Japanese volcanic ash soils. 8th Intern. Congress of Soil Science, Rumania. Vol. III: 1095–1104.
- UDAGAWA, S., T. NAKADA, and M. NAKAHIRA. 1969. Molecular structure of allophane as revealed by its thermal transformation. *Int. Clay Conf., Tokyo. Proc. Vol. 1*: 151–159.

- UEHARA, G., and J. KENG. 1974. Management implications of soil mineralogy in Latin America. *Soil Manage. Trop. Am. Proc. Semin.* (publ. 1975): 351–363.
- VAN RAIJ, B., and M. PEECH. 1972. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36: 587–593.
- VAN OLPHEN, H. 1971. Amorphous clay materials. *Science* 171: 91–92.
- WADA, K. 1977. Allophane and imogolite. En: Dixon (Ed.), *Minerals in Soil Environments*. *Soil Sci. Soc. Amer., Madison*: 603–638.
- WADA, K. 1979. Structural formulas of allophane. *Intern. Clay Conference, 1978*. Ed. M.M. Mortland and V.C. Farmer. Elsevier Scientific Publ. Amsterdam: 537–545.
- WADA, K. 1980. Mineralogical characteristics of Andisols. En: B.K.G. Theng (ed.). *Soils with variable charge*. Soil Bureau, Dep. of Scientific and Industrial Research, Lower Hutt. New Zealand Soc. of Soil Sci. p. 87–107.
- WADA, K. and Y. HARADA. 1969. Effects of salt concentration and cation species on the measured cation-exchange capacity of soils and clays. *Tokyo. Int. Clay Conf. Proc.*, 1: 561–571.
- WADA, K. and M.E. HARWARD. 1974. Amorphous clay constituents of soils. *Advances in Agronomy* 26: 211–260.
- WADA, K. and H. ATAKA. 1958. The ion-uptake mechanism of allophane. *Soil Plant Food (Tokyo)* 4: 12–18.
- WATANABE, Y. 1961. The electrokinetic behaviour of clay minerals and clay in soils. *Advances in Clay Science* 3: 83–89.
- YOSHINAGA, N., and S. AOMINE. 1962a. Allophane in some Ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 8: 6–13.
- YOSHINAGA and S. AOMINE. 1962b. Imogolite in some Ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 8: 22–29.