

CARACTERIZACION DE LA FRACCION ARCILLA EN ALGUNOS SUELOS  
DERIVADOS DE CENIZAS VOLCANICAS DE COSTA RICA

Tesis de Grado de Magister Scientiae

Sergio Patricio González Martínez



INSTITUTO INTERAMERICANO DE CIENCIAS AGRICOLAS DE LA OEA  
Centro Tropical de Enseñanza e Investigación  
Departamento de Cultivos y Suelos Tropicales  
Turrialba, Costa Rica  
Febrero, 1972

CARACTERIZACION DE LA FRACCION ARCILLA EN ALGUNOS SUELOS  
DERIVADOS DE CENIZAS VOLCANICAS DE COSTA RICA

Tesis


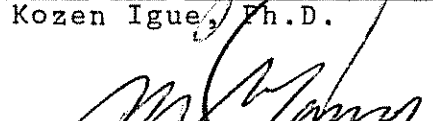
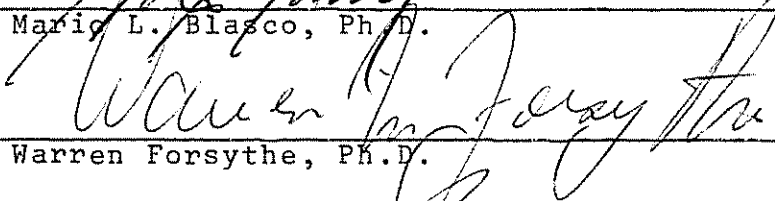
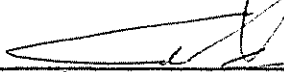
Presentada al Consejo de la Escuela para Graduados  
como requisito parcial para optar al grado de

Magister Scientiae

en el

Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA

APROBADA:

 _____ Kozen Igue, Ph.D.	Consejero
 _____ Mario L. Blasco, Ph.D.	Comité
 _____ Warren Forsythe, Ph.D.	Comité
 _____ Gilberto Páez, Ph.D.	Comité

Febrero 1972

iii

A mi esposa

AGRADECIMIENTO

El autor desea expresar su agradecimiento a las siguientes personas:

Al Dr. Kozen Igue, Consejero Principal por su eficaz dirección en el desarrollo del tema.

Al Dr. Mario Blasco, Dr. Warren Forsythe y Dr. Gilberto Páez, miembros del Comité, por la colaboración prestada durante todo el desarrollo de la tesis.

Al Dr. Eduardo Besoain por su desinteresada ayuda en la elaboración del tema y la revisión del original.

Al Ing. Raúl Fuentes, M.S., por su colaboración en la parte experimental.

Al Ing. Carlos A. López y al personal del Departamento de Química de la Universidad de Costa Rica por las facilidades prestadas para la realización de algunos análisis.

A todas aquellas personas, que de una u otra forma, intervinieron en la realización de la tesis.

## BIOGRAFIA

El autor nació en Santiago de Chile, el 26 de marzo de 1946.

Realizó sus estudios secundarios en el Liceo "José Victorino Lastarria" de Santiago entre los años 1957 y 1962, recibiendo su diploma de Bachiller en Biología en enero de 1963.

Ingresó a la Escuela de Agronomía de la Universidad Católica de Chile en 1963, egresando de la Especialidad de Suelos en 1967. Se graduó de Ingeniero Agrónomo en noviembre de 1969.

En junio de 1968, ingresó al Programa Maipú, bajo convenio IICA-SAG-U. de Chile, trabajando en aspectos de tecnificación de regadío. En noviembre de ese mismo año, fue contratado por el Servicio Agrícola y Ganadero (SAG), prestando servicios a la División de Conservación de Recursos Agrícolas (DICORA) hasta septiembre de 1969, fecha en que fue nombrado para el Proyecto Maule-Norte, como especialista en suelos.

En septiembre de 1970, ingresó a la Especialidad de Suelos del Departamento de Cultivos y Suelos Tropicales de la Escuela para Graduados del Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas, con sede en Turrialba, Costa Rica, recibiendo su título de Magister Scientiae en enero de 1972.

## CONTENIDO

	página
1. INTRODUCCION	1
2. REVISION DE LITERATURA	3
2.1 Tipos de arcillas alofánicas. . . . .	3
2.2 Descripción de minerales alofánicos . . . . .	4
2.2.1 Análisis térmico diferencial (ATD). . . . .	4
2.2.2 Espectrofotometría infrarroja (IR). . . . .	5
2.2.3 Disolución diferencial. . . . .	6
2.3 Alteración de cenizas volcánicas. . . . .	7
2.3.1 Composición de las cenizas. . . . .	7
2.3.2 Evolución de las cenizas. . . . .	7
2.4 Superficie específica total (SET), capacidad de intercambio catiónico y densidad de carga super- ficial. . . . .	8
2.4.1 Superficie específica total (SET) . . . . .	9
2.4.2 Capacidad de intercambio catiónico (CIC). . . . .	9
2.4.3 Densidad de carga superficial . . . . .	10
3. MATERIALES Y METODOS	12
3.1 Ubicación de los suelos . . . . .	12
3.2 Técnicas de muestreo y procesamiento de las muestras. . . . .	14
3.3 Separación de arcillas. . . . .	16
3.3.1 Obtención fracción menor a 2,0 micrones . . . . .	16
3.3.2 Separación fracciones de 2,0 a 0,2 y menores a 0,2 micrones. . . . .	17
3.4 Caracterización de arcillas . . . . .	18
3.4.1 Análisis térmico diferencial. . . . .	18
3.4.2 Espectrofotometría infrarroja . . . . .	18
3.5 Separación de alófana e imogolita . . . . .	18
3.6 Determinaciones específicas . . . . .	18
3.6.1 Superficie específica total (SET) . . . . .	18
3.6.2 Capacidad de intercambio catiónico. . . . .	19
3.6.3 Densidad de carga superficial . . . . .	20
4. RESULTADOS	21
4.1 Caracterización mineralógica de las arcillas. . . . .	21
4.1.1 Análisis térmico diferencial. . . . .	21
4.1.2 Espectrofotometría infrarroja . . . . .	24
4.2 Superficie específica total (SET) . . . . .	34
4.3 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) total. . . . .	39
4.4 Densidad superficial de carga . . . . .	44
4.5 Método experimental de determinación de densidad de carga. . . . .	47

	página
5. DISCUSION	50
5.1 Composición mineralógica . . . . .	50
5.2 Secuencia evolutiva de la fracción arcilla . . . . .	52
5.3 Superficie específica total (SET). . . . .	53
5.4 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) total . . . . .	53
5.5 Densidad de carga superficial. . . . .	54
5.6 Método del Diquat <sup>+2</sup> - Paraquat <sup>+2</sup> . . . . .	55
6. CONCLUSIONES	56
7. RESUMEN	58
7a. SUMMARY	60
8. LITERATURA CITADA	62
APENDICES	68

## 1. INTRODUCCION

Las propiedades de las arcillas alofánicas, predominantes en los suelos derivados de cenizas volcánicas, manifiestan una relevante importancia económica en la producción agrícola. Entre las más importantes, se pueden mencionar las fijaciones de fósforo y azufre, el pH ácido y la lenta mineralización de la materia orgánica.

La solución a los problemas que de ellas se derivan, deben basarse, necesariamente en el conocimiento de la estructura arcillosa pues ella es la responsable, en último término, de las propiedades tan especiales que presentan este tipo de arcillas. Actualmente, su conocimiento es insuficiente y solamente se dispone de una serie de teorías que no despejan todas las incógnitas involucradas.

No obstante, al igual que en lo referente a los minerales arcillosos cristalinos, el estudio de la génesis de las arcillas alofánicas relacionada a ciertos parámetros propios de su carácter coloidal, puede significar un aporte sustancial en la comprensión de la estructura de estas arcillas.

Los objetivos del presente trabajo fueron:

1. Determinar la composición mineralógica de la fracción arcilla de algunos suelos derivados de cenizas volcánicas, expuestos a clima y tiempo de evolución diferentes;
2. Determinar la superficie específica total (SET), capacidad de intercambio catiónico (CIC) a diferentes valores de pH y la densidad de carga superficial en iguales condiciones de las arcillas provenientes de los suelos estudiados;



3. Relacionar dichas propiedades con la composición mineralógica de las arcillas y determinar su utilidad como parámetros de evolución de arcillas e
4. Intentar la adaptación de un método experimental de determinación de la densidad superficial de carga en arcillas alofánicas.

## 2. REVISION DE LITERATURA

### 2.1 Tipos de arcillas alofánicas

Las arcillas alofánicas (o alófanas) son factores determinantes en los suelos derivados de cenizas volcánicas a causa de sus características sui-generis que imprimen al suelo, ciertas propiedades muy especiales ya que representan un alto porcentaje de la fracción arcilla (10, 43, 70). Bajo este nombre, se reúne a una serie de minerales estrechamente unidos entre sí, siendo los principales, la alófana propiamente tal, la imogolita y la hissingerita (10, 64).

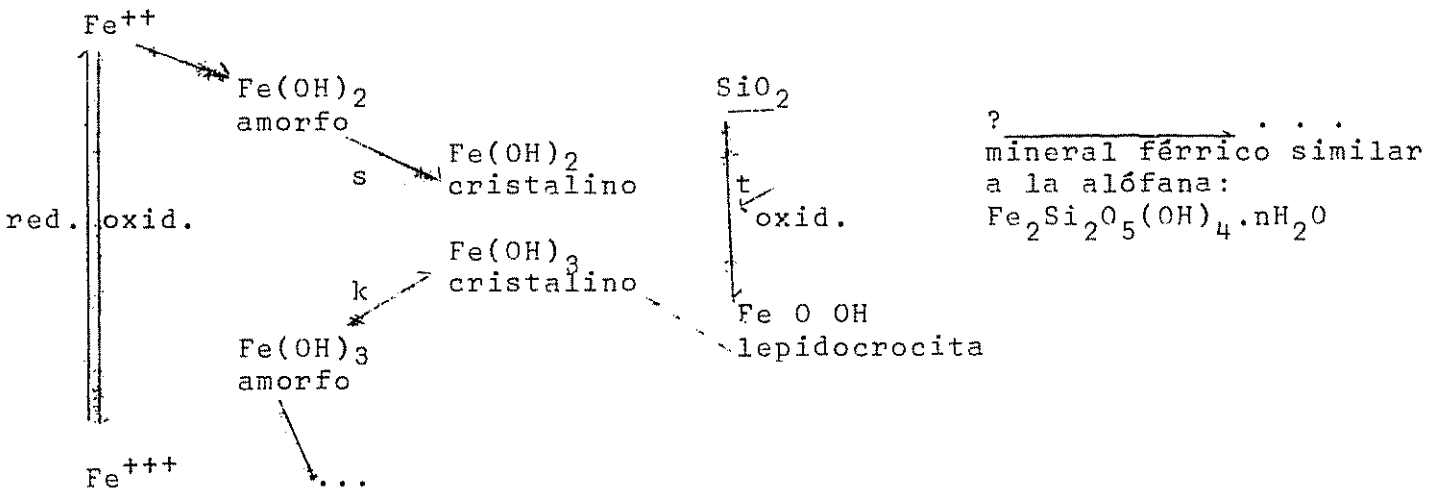
Wada (70) ha sugerido la existencia de una verdadera "serie alofánica". cuyos componentes extremos tendrían la composición de  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La alófana abarcaría un rango de composición propia entre valores de Si/Al de 1:1 y 1:2, el otro extremo estaría dado por la alófana de Brown que, esencialmente, es la alófana de Ross y Kerr y la imogolita (10).

La imogolita fue descubierta por Yoshinaga y Aomine (70, 71) en andosoles del Japon, determinando igual composición a la indicada por Wada (68). Es muy probable que su distribución sea más amplia de lo que hoy se supone, ya que ha sido detectada en Japón (43, 70, 71), Alemania Occidental (10), Nueva Zelanda (32, 36) y Chile (8), además que muchos de los minerales actualmente descritos como alófana, podrían ser imogolita (10).

Se supone que la imogolita constituye un estado más avanzado de la alófana (10) pero existen indicios acerca de que ambas puedan

ocurrir paralelamente dependiendo de las condiciones de formación (71).

La hissingerita es un mineral poco conocido y que es considerado como el homólogo férrico por Tamura y Jackson (64). No se conoce su origen y estos autores la ubican, teóricamente, dentro del ciclo evolutivo de la siguiente forma:



Sudo, citado por Besoain (10), supone que la existencia de la hissingerita en el suelo debe ser muy precaria y limitada.

## 2.2 Descripción de minerales alofánicos

### 2.2.1 Análisis térmico diferencial (ATD)

El termograma correspondiente a la alófana exhibe una reacción endotérmica, amplia y pronunciada, alrededor de 160 C debida al agua higroscópica y estructural y otra exotérmica, cercana a 900 C, causada por la nucleación de mullita y gama-alúmina (10).

De acuerdo con la nomenclatura de Fieldes (31), la reacción exotérmica a alta temperatura, no existiría para la alófana "B" y

la reacción endotérmica a baja temperatura se desdoblaría en dos: una a 150 C, debida al gel de sílice y otra a 200 C, causada por la fase discreta de alúmina (1, 22, 23, 50, 57). La reacción exotérmica a alta temperatura aparecería con la alófana "AB" y se iría acentuando a medida que se fuera formando alófana "A", al mismo tiempo que el desdoblamiento de la reacción endotérmica inicial iría desapareciendo (1, 10).

La imogolita da un termograma similar al de la alófana pero de acuerdo a varios investigadores (1, 43, 73), existiría una reacción endotérmica a 450 C pero no ha sido ampliamente comprobada (10, 11). Por otra parte, la reacción a 1900 C es más pronunciada que en la alófana.

Existen muy pocas referencias de ATD en hissingerita. MacKenzie, citado por Besoain (10), supone la existencia de la amplia reacción endotérmica a baja temperatura, otra exotérmica débil a 450 C, posiblemente debida a un gel férrico y otra, de iguales características a 920 C.

### 2.2.2 Espectrofotometría infrarroja (IR)

El diagrama de la alófana presenta una amplia banda de absorción entre 3000 y 3700  $\text{cm}^{-1}$  con una máxima cercana a 3450  $\text{cm}^{-1}$ , debida a la vibración de grupos hidróxilos (SiOH y AlOH), una banda de absorción a 1640  $\text{cm}^{-1}$  causada por la deformación angular del agua y otra banda amplia entre 1300 y 800  $\text{cm}^{-1}$  con la máxima alrededor de 1000  $\text{cm}^{-1}$  debida al enlace Si-O, principalmente (4, 22, 23, 43, 52, 72, 73). Fieldes (12) dice que la banda máxima alrededor de 1000  $\text{cm}^{-1}$  oscilaría de 950  $\text{cm}^{-1}$  para el caso de la alófana "B" a sobre 1000  $\text{cm}^{-1}$

para la alófana "A". Aomine (1) indica que para la alófana "B", existiría una nueva banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ , debida a la fase discreta de sílica amorfa. Besoaín (11) y Comet-Daage (22) son de opinión que la banda máxima bajo  $1000\text{ cm}^{-1}$  significa un mínimo grado de polimerización del gel de sílice y la existencia de aluminio tetracoordinado ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) y sobre  $1000\text{ cm}^{-1}$ , la polimerización de la sílice amorfa es alta y el aluminio es hexacoordinado ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ).

La imogolita presenta un diagrama muy similar a la alófana, de modo que no es posible diferenciar un mineral del otro (1). No obstante, algunos investigadores (1, 10) han detectado una leve banda entre  $1140$  y  $1190\text{ cm}^{-1}$  y otra a  $935\text{ cm}^{-1}$  en la imogolita, ninguna de las cuales aparece en la alófana.

Al igual que en ATD, no existen datos concretos de IR para hissingerita. Kanno, Onikura e Higashi (43) detectaron una banda a  $1400\text{ cm}^{-1}$  en suelos alofánicos, la cual no desaparecía por tratamientos de desferrización (Mehra y Jackson, 1960) pero sí por disolución alofánica (Hashimoto y Jackson, 1960), lo que estaría indicando que el Fe forma parte de una estructura. Esto los llevó a concluir que la banda era atribuible a un silicato de hierro o a la hissingerita, suposición que comparten DeMumbrun y Chester (24).

### 2.2.3 Disolución diferencial

La alófana tratada con ditionito-citrato-bicarbonato de sodio (Mehra y Jackson, 1960) se disuelve en medio ácido y básico en tanto que la imogolita sólo dispersa en medio ácido (72, 73).

No existen datos para hissingerita pero se supone que se comporta igual a la alófana (43).

## 2.3 Alteración de cenizas volcánicas

### 2.3.1 Composición de las cenizas

La composición de las cenizas es muy variada, pudiendo ser de tipo andesítico, basáltico o cualquiera gradación entre ellas; de esta forma, pueden ser ácidas o básicas o neutras, respectivamente (1, 6, 36, 46, 70).

Pero las diferencias petrográficas quedan enmascaradas por sus características físicas que determinan un factor común de alta susceptibilidad al ataque de soluciones químicas. Ellas son una elevada superficie específica, alta porosidad y elevada permeabilidad, a las que se suma la labilidad de los vidrios volcánicos, componentes principales de las cenizas (10).

La secuencia evolutiva de las cenizas volcánicas, sin importar las diferencias petrográficas, es similar. La acidez y la basicidad actúa sólo como agente modificador del tiempo y no como factor determinante de una secuencia evolutiva diferente (10, 46).

### 2.3.2 Evolución de las cenizas

La evolución de las cenizas volcánicas puede ser esquematizada de la siguiente forma:

Cenizas → geles discretos y alófanos → metahalosita → halosita → caolinita(?)  
óxidos hidratados

la que se cumple bajo diversas condiciones ecológicas, a través del tiempo (4, 10, 22, 31). El paso de cenizas a geles amorfos discretos y alófanos es sumamente rápido, llegando a ser de algunos miligramos por año (4, 11).

La cristalización de minerales kandíticos (metahaloisita y haloisita) a partir de alófana es un proceso suficientemente comprobado (10, 11, 12, 22, 23, 31). En cambio, no ha sido posible comprobar el paso siguiente ya que al parecer, no existen suelos derivados de cenizas volcánicas que superen el estado haloisítico; sin embargo, se mantiene como el paso lógico y probable (10, 11).

Por otra parte, muchos autores han detectado gibsita en suelos derivados de cenizas volcánicas en un estado avanzado de evolución (11, 22, 70).

Los factores ecológicos, especialmente clima (temperatura y precipitación) y topografía influyen, sóloamente, como reguladores del tiempo de evolución, predominando en este caso, la herencia genética del material. Besoain (6) indica que el tipo de suelo depende más de la calidad y naturaleza de las cenizas que de los demás factores formadores de suelo, opinión coincidente con la de Sudo (60, 61) y otros investigadores (31, 33, 41, 64).

La secuencia establecida requiere una rápida remoción de bases. Si ella no se cumple, ya sea por drenaje impedido, o por déficit de precipitación, las cenizas tenderán a formar minerales de arcilla del tipo de las smectitas (2:1 expandibles) (10, 15).

#### 2.4 Superficie específica total (SET), capacidad de intercambio catiónico y densidad de carga superficial

Los estudios de génesis de coloides inorgánicos del suelo proporcionan las bases para el entendimiento de los procesos que ocurren en el suelo. Sin embargo, su utilidad sería mínima si no se les correlaciona con algunos parámetros propios de las arcillas y que se

encuentran directamente relacionados a la fertilidad del suelo, su manejo y su uso.

Desde el punto de vista opuesto, estos mismos parámetros podrían servir como medidores de la evolución de un suelo cuyo material originario es conocido. Esto podría aumentar la utilidad del uso de dichos parámetros y quizás, ayudar a despejar una serie de incógnitas en la estructura de las arcillas alofánicas (5).

#### 2.4.1 Superficie específica total (SET)

Existe un gran número de métodos para la determinación de la SET, la mayoría desarrollados para arcillas cristalinas, tales como la adsorción de  $N_2$  (47), de  $CO_2$ ,  $O_2$ , Ar, metano (51) y vapor de agua (55) y su cuantificación mediante la ecuación B.E.T. (47). Otros métodos se refieren a la adsorción de moléculas polares orgánicas (16, 37, 42), de las cuales, el glicerol (26, 44), glicol etileno (17, 18, 28) y eter monoetil etileno glicol (EGME) (20) son las más usadas.

En suelos derivados de cenizas volcánicas, Aomine, citado por Besoain (10), y otros investigadores (3, 10, 14, 37) concuerdan que el método del gas nitrógeno determina, exclusivamente, la superficie específica interna (SEI). Aomine y Otsuka (3) han determinado que el EGME es el método que se adapta mejor a estos suelos, para la medición de SET.

#### 2.4.2 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La CIC de las arcillas alofánicas es sumamente compleja y su mecanismo es bastante diferente al de los minerales arcillosos



de capa (69). Se han propuesto numerosas teorías para explicar su origen y funcionamiento las cuales se encuentran muy bien condensadas y explicadas en los trabajos de Besoaín (10) y Fuentes (35). Esta complejidad intrínseca a la CIC alofánica se refleja en la metodología para su determinación. Existen numerosos métodos (4, 10, 15, 35, 56) con características comunes de provocar la saturación del complejo de cambio por un catión determinado, lavado de sales de exceso y desplazamiento del catión saturante por otro; los errores de estos métodos son elevados ya que el lavado de sales de exceso produce hidrólisis del catión adsorbido y se puede producir además retención física de las sales en las arcillas (10, 35, 58).

Fuentes (35), trabajando en andosoles de Costa Rica, estudió el comportamiento de la CIC mediante diferentes métodos a varios pH y estableció que los dos mejores eran el de calcio<sup>45</sup> (Blume y Smith) modificado por él mismo y el de resina de intercambio.

#### 2.4.3 Densidad de carga superficial

La determinación de la densidad de carga se efectúa, generalmente, estableciendo la relación aritmética existente entre la CIC y la SET. Existen algunas técnicas experimentales basadas en el principio de exclusión de aniones, pero son complejas e inexactas\*.

Recientemente, Philen, Weed y Weber (53) idearon un sistema basado en la adsorción preferencial sobre la superficie de las arcillas de dos sustancias orgánicas, doblemente positivas que presentan sus cargas a diferente distancia (3 Å y 7 Å) dentro de la

---

\* Besoaín, E. Servicio Agrícola y Ganadero, Santiago de Chile, 1971. Comunicación personal.

molécula. Fue desarrollado en minerales micáceos (mica y vermiculita) y no ha sido probado en arcillas alofánicas.

### 3. MATERIALES Y METODOS

#### 3.1 Ubicación de los suelos

La ubicación de los suelos se encuentra esquematizada en la Figura 1. Los suelos y perfiles estudiados fueron:

- a) Cenizas recientes tomadas en 1970 dentro del cráter del volcán Irazú, en el sector denominado Playa Hermosa.
- b) Cenizas recientes obtenidas en 1967 en la finca "Volio", aproximadamente a 2 km del cráter del mismo volcán\*.
- c) Perfil del Alto, descrito a 1 km de la estación repetidora de TV, en la cima del volcán.

Las condiciones climáticas predominantes en este lugar son: altitud de 3.432 m.s.n.m., temperatura anual promedio de 9 C y precipitación anual de 1.400 mm (11).

- d) Serie Irazú, descrito por Knox y Maldonado (45) y clasificado como Umbric Vitrandept, ashy isotherm. La precipitación anual promedio es de 2.000 mm, temperatura media de 9 C y altitud de 2.500 m.s.n.m. (11). Las muestras se recogieron en el mismo lugar donde fue descrito (45).
- e) Serie Cervantes, descrito por Dóndoli y Torres (27) y clasificado como Umbric Vitrandept, ashy-skeletal, isotherm. Altitud de 1.500 m.s.n.m., temperatura media de 19 C y precipitación anual de 2.000 mm (11). Las muestras se obtuvieron en un corte en el camino Cervantes-Paraíso, a 3 km del primero.

---

\* Muestras recogidas por Bornemisza, E. NEP, Turrialba, Costa Rica.

Descripción de los perfiles estudiados

Suelo	Material parental Edad Altitud	Promedio Precipitación Temperatura	Profundidad	Descripción
Cráter I	Ceniza andesítica- basáltica 6 años 3432 m.s.n.m.	1.400 mm 9 C	CR-11* = 30 cm	Ceniza negra (10YR2/1), arena, formada por fragmentos redondeados
Cráter 2	Ceniza andesítica- basáltica 6 años 3400 m.s.n.m.	1.400 mm 9 C	CR-21 = 0 - 30 cm	Ceniza negra (10YR2/1), arena de grano más fino
Alto	Ceniza andesítica- basáltica 6 a 5 años 3400 m.s.n.m.	1.400 mm 9 C	A-11 = 0 - 12 cm A-12 = 12 - 30 cm A-13 = 30 - 52 cm A-14 = 52 - 75 cm	Ceniza negra (10YR2/1), arena fina, reciente Ceniza negra (10YR2/1), arena, deposición más antigua Pardo muy oscuro (10YR2/3), arena Color negro (10YR2/2), deposición diferente por aumento en materia orgánica
Irazú	Ceniza andesítica- basáltica I1 = 6 a 8 años I2, 3 y 4 = 500 años 2900 m.s.n.m.	2.000 mm 9 C	I-11 = 0 - 13 cm I-12 = 13 - 22 cm I-13 = 22 - 38 cm I-14 = 38 - 58 cm	Negro (10YR2/1), arena fina Pardo muy oscuro (10YR2/2), franco arenoso Pardo muy oscuro (10YR2/2), franco arenoso fino Pardo muy oscuro (10YR2/3), franco arenoso
Cervantes	Cenizas sobre colada de lava Sobre 2.000 años 1500 m.s.n.m.	2.000 mm 19 C	C-11 = 0 - 30 cm C-12 = 30 - 80 cm	Negro (10YR1/1), franco Pardo oscuro (7,5YR3/4), franco arcilloso
Dirrisito	Ceniza andesítica sobre lava antigua Sobre 2.000 años 1.200 m.s.n.m.	3.900 mm 21 C	B-11 = 0 - 33 cm B-12 = 38 - 72 cm B-13 = 72 - 100 cm B-14 = 100 - 141 cm B-15 = 141 - 170 cm	Negro (10YR2/1), franco arcilloso Negro (10YR1/2), franco arcilloso Pardo oliva claro (2,5YR5/6), arcilla Pardo amarillento (10YR5/6), arcilla Pardo amarillento (10YR5/4), arcilla
Alajuela plano	Cenizas andesíticas antiguas, contaminaciones modernas 900 m.s.n.m.	1.500 mm 20 C	P-11 = 0 - 25 cm P-12 = 25 - 38 cm P-13 = 38 - 71 cm P-14 = 71 v + cm	10YR3/3(s) franco, baja densidad 10YR4/4(s), sin estructura, franco 7,5YR4/4(s), moteados y revestimientos presentes, duro 5YR3/3-3/4(s), duro, masivo

\* El primer número corresponde al lugar del perfil y el segundo, al horizonte en sentido creciente con la profundidad. La letra es el símbolo representativo del suelo o perfil

- f) Serie Birrisito, descrito por Dóndoli y Torres (27) y clasificado como Oxíc Dystrandept, ash isohyperthermic (65). Su altitud es de 1200 m.s.n.m., temperatura media de 21 C y precipitación anual promedio de 3.800 mm (11). Las muestras se recogieron en la finca "Victoria", camino Turrialba-Juan Viñas.
- g) Serie Alajuela, descrita por Vargas y Torres (66), no se encuentra clasificado. Su altitud aproximada es de 850 m.s.n.m., temperatura anual promedio de 20 C y precipitación anual es de 1500 mm, estando centrada en ocho meses del año\*. Las muestras se obtuvieron en un corte de camino, a 1 km de la ciudad de Alajuela, camino a Itiquis.

La descripción detallada de estas unidades se encuentra en el Cuadro 1.

### 3.2 Técnica de muestreo y procesamiento de las muestras

En cada suelo y perfil, se recogieron muestras individuales por horizontes o estratas. Por cada muestra, se obtuvieron entre 10 a 15 muestras de aproximadamente un kilogramo cada una, en una superficie cercana a una hectárea. Se mezclaron y se dejó una muestra única por horizonte o estrata de alrededor de 10 kg.

La toma de muestras se efectuó en los perfiles donde se describió la unidad y en lugares adyacentes con el uso de barreno.

Cada muestra final fue sometida a los siguientes pre-tratamientos:

- 1) Eliminación de materia orgánica: se efectuó mediante el agua oxigenada. Se midió el contenido de M.O. en el suelo original

---

\* Mannix, J. Comunicación persona. Ministerio de Agricultura y Ganadería, Costa Rica. 1971.

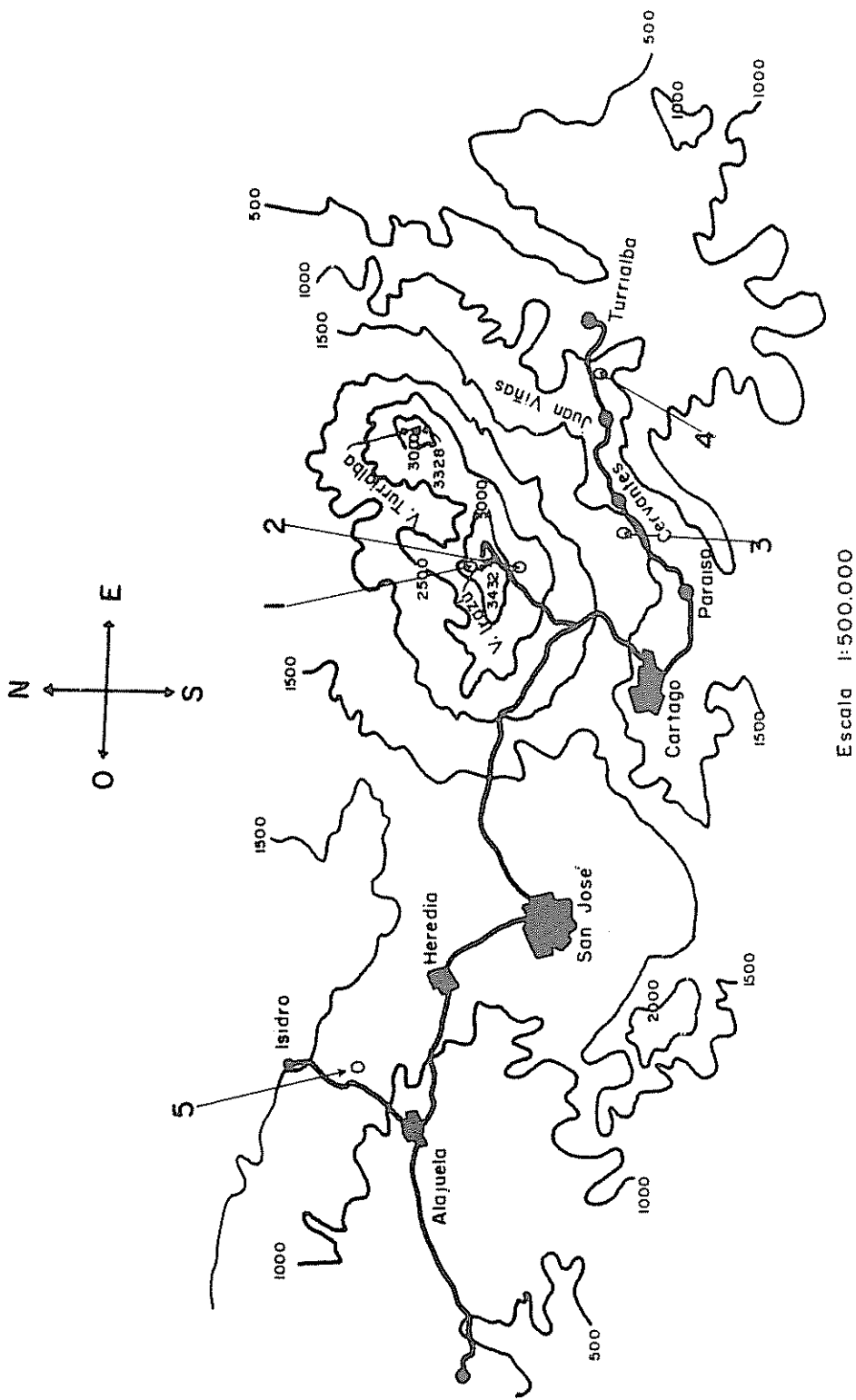


Fig. 1— Ubicación de los perfiles de suelo. Mapa esquemático con curvas de nivel a 500 metros.

1= CRII, CR2I y perfil del Alto.

2= Suelo Irazú; 3= Suelo Cervantes.

4= Suelo Birrisito; 5= Suelo Alajuela (fase plana).

y en las muestras tratadas con  $H_2O_2$ , tratando de que el contenido final de M.O. no sobrepasara un límite arbitrario de 3%\*. En el Apéndice I, Cuadro 1, se encuentran resumidos los valores de M.O. inicial y final y el tiempo de tratamiento de cada muestra.

- 2) Remoción de óxidos libres, mediante el método del citrato-bicarbonato-ditionito de sodio (49) y
- 3) Dispersión de las arcillas, se efectuaron pruebas preliminares con NaOH 1N,  $NaHCO_3$  1 N, HCl 1N, Calgón al 10% y agua destilada, cada una de estas soluciones con y sin ultrasonido\*\* para determinar el mejor agente dispersante; finalmente, se utilizó calgón 10% con ultrasonido.
- 4) Densidad de sólidos, previamente a la dispersión de las muestras, se determinó la densidad de sólidos de la fracción mineral, de acuerdo al método del kerosene descrito por Forsythe (34).

Los valores de densidad de sólidos se encuentran en el Cuadro 2 del apéndice I.

### 3.3 Separación de arcillas

#### 3.3.1 Obtención fracción menor a 2,0 micrones

Utilizando los cilindros que se emplean en determinación textural, se obtuvo una suspensión de 40 g. de sólidos en un litro de volumen total, el que se alcanzó con agua destilada. Mediante la ley de Stokes, conociendo la densidad de los sólidos, la densidad del agua y la viscosidad de la misma, se calculó la velocidad de caída de

---

\* Se usó ese límite especialmente para las muestras de Cervantes, y Birrisito pues las arcillas alofánicas forman compuestos altamente estables que requerirían excesivos tratamientos con  $H_2O_2$  para su eliminación.

\*\* Se usó un vibrador Biosonix II con una frecuencia de 100 watts y 20 khz. La relación agua:suelo fue 2,5:1.

las fracciones menores a 2,0 micrones; se consideró una profundidad de 20 cm y se calculó el tiempo que demoraban en llegar hasta ese punto, las partículas de 2,0 micrones. En el Cuadro 3, Apéndice I, están resumidos los tiempos de sedimentación.

Posteriormente, se usó un sifón a esa profundidad para obtener la fracción arcilla ( $<2,0\mu$ ). Esto se repitió 3 a 5 veces, dependiendo del contenido de arcilla de la muestra.

### 3.3.2 Separación fracciones de 2,0 a 0,2 y menor a 0,2 micrones

Básicamente, consiste en una centrifugación que produzca la decantación de la fracción de 2,0 a 0,2 micrones (A), dejando en el sobrenadante la menor a 0,2 micrones (a).

Una vez efectuado este proceso en aquellas muestras donde la gran cantidad de arcilla lo permitía (C-12, B-13, B-15, P-12 y P-14) las diferentes fracciones obtenidas se floccularon con acetona pura, se extrajeron con ayuda de centrífuga y se secaron a estufa a 40C hasta peso constante.

Posteriormente, se molieron en mortero de porcelana, se pasaron por tamiz de 53 micrones, se pusieron en desecador sobre gel de sílice y evacuado con una bomba de alto vacío, durante dos minutos, hasta peso constante.

De acuerdo a Besoain (10), en el Cuadro 2, Apéndice I, se encuentra detallado el procedimiento de separación de estas dos fracciones.



### 3.4 Caracterización de arcillas

#### 3.4.1 Análisis térmico diferencial

Los análisis fueron efectuados en un aparato Fisher perteneciente al Laboratorio de Suelos del Departamento de Cultivos y Suelos Tropicales del IICA-CTEI.

#### 3.4.2 Espectrofotometría infrarroja

Los análisis se realizaron en un aparato Perkin Elmer Modelo 521 (Grating Infrared Spectrophotometer), perteneciente al Departamento de Química de la Universidad de Costa Rica.

Se usaron dos miligramos de muestra con 200 miligramos de KBr, los que fueron prensados a 20.000 kg/cm<sup>2</sup> para formar la tableta utilizada por el aparato.

### 3.5 Separación de alófana e imogolita

Se intentó separar imogolita procediendo de acuerdo al método de Yoshinaga y Aomine (72, 73). Primeramente, se trata la muestra con NaOH pH 10,5 lo que disuelve toda la alófana y luego se trata el residuo con HCl pH 3,5, que dispersa la imogolita. No se tuvo éxito, dispersándose la totalidad de la muestra con NaOH.

### 3.6 Determinaciones específicas

#### 3.6.1 Superficie específica total (SET)

Se utilizó el método EGME (20) con algunas modificaciones con respecto al original:

- a) el deshidratante fue gel de sílice en vez de  $P_2O_5$

- b) El tiempo de equilibrio fue superior al mencionado por los autores del método (20). En las muestras con mayor contenido de alófana, el equilibrio se obtuvo alrededor de 3 a 3 1/2 horas y en las de menor contenido, 2 horas, tal como se ve en el Cuadro #, Apéndice II.
- c) El cálculo de EGME adsorbido se efectuó mediante la curva de desorción (Cuadro 5, Apéndice II) ya que el uso del valor de humedad determinado en horno a 110 C, por 24 horas, produce resultados altamente variables, debido, obviamente, a la gran variabilidad existente en la determinación de la humedad dentro de una misma muestra de arcilla.

Para el cálculo de la SET en  $m^2/g$ , se consideró la relación dada por los autores (20) para montmorillonita donde 231.7 mg EGME/g de arcilla significan  $810 m^2/g$ .

### 3.6.2 Capacidad de intercambio catiónico

La determinación de esta característica se realizó mediante el método isotópico ( $Ca^{45}$ ) de Blume & Smith, modificado por Fuentes (35), que consiste básicamente, en cuatro lavados con solución de acetato de calcio 1 normal, uno de agua destilada, dos lavados con acetato de calcio<sup>45</sup> (100 ppm de  $Ca^{45}$ ). Esto produce, finalmente, un equilibrio entre el Ca adsorbido a la arcilla y el  $Ca^{45}$  agregado. Luego, midiendo la actividad del  $Ca^{45}$  en la solución sobrenadante, es posible calcular el Ca total adsorbido y la CIC total, según la fórmula:

$$X = \frac{A(C)}{B} - C$$

donde:

X = CIC = meq/100 g

A = CPM/ml solución equilibradora inicial

C = Ca total en la solución equilibradora final

B = CPM/ml solución final

La muestra se lleva al pH deseado tamponeando la solución de acetato de Ca 1N.

### 3.6.3 Densidad de carga superficial

Se intentó determinar la validez del método descrito por Philen, Weed y Weber (53), desarrollado para minerales de capa. Esto consiste, esencialmente en el equilibrio que se obtiene en la adsorción de dos moléculas orgánicas doblemente positivas (Diquat y Paraquat), cuyas distancias entre sus cargas positivas es diferente (3 y 7Å, respectivamente), desde soluciones con contenidos diferentes de cada una de ellas, manteniendo constante la concentración total. Posteriormente, se construye un gráfico entre  $q/q_0$  (proporción Diquat<sup>+</sup> adsorbido)  $c/c_0$  (proporción Diquat en la solución remanente) y el punto de la curva que corte la diagonal que va desde ( $q/q_0 = 1$ ;  $c/c_0 = 0$ ) y ( $c/c_0 = 1$ ;  $q/q_0 = 0$ ), se lleva a la ecuación calculada por los autores ( $y = 0.009 + 0.0577x$ )(53), de donde se obtiene la densidad de carga en  $\text{esu/cm}^2$ .

#### 4. RESULTADOS

##### 4.1 Caracterización mineralógica de las arcillas

###### 4.1.1 Análisis térmico diferencial

Las curvas obtenidas se encuentran en la Figura 2. Las arcillas de las muestras CR-11, CR-21 y del perfil del Alto (Cuadro 1) presentan un mismo tipo de termograma, con una reacción endotérmica amplia, alrededor de 140C y ausencia de exotérmicos a altas temperaturas, hecho que indica la existencia de minerales amorfos con predominancia de geles de sílice y alófana, probablemente elemental, tipo "B" o "AB", según nomenclatura de Fieldes (31), corroborado por las razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtenidas por Besoain (11).

En algunas de estas muestras (CR-11 y CR-21), es posible observar la existencia de una pequeña reacción endotérmica a 200C que correspondería a la kliachita, fase de alúmina, del alofán "B" de Fieldes (31), aunque no se puede afirmar con certeza.

Estos gráficos coinciden estrechamente con los determinados por Besoain (11) en muestras similares y por otros investigadores (1, 8, 9, 10, 22, 23).

Los termogramas de la fracción arcilla de los horizontes del suelo Irazú son similares a los anteriores ya que presentan el pico endotérmico a 140 C y carencia de máximos de deshidroxilación entre 500 y 600C, así como ausencia de pico exotérmico a alta temperatura, lo que sería indicativo de la presencia de minerales amorfos silíceos. A diferencia de los anteriores, no se observa la reacción a 200C, en cambio, se nota la aparición de una pequeña reacción exotérmica hacia los 680C, sobre la cual, no existe una explicación

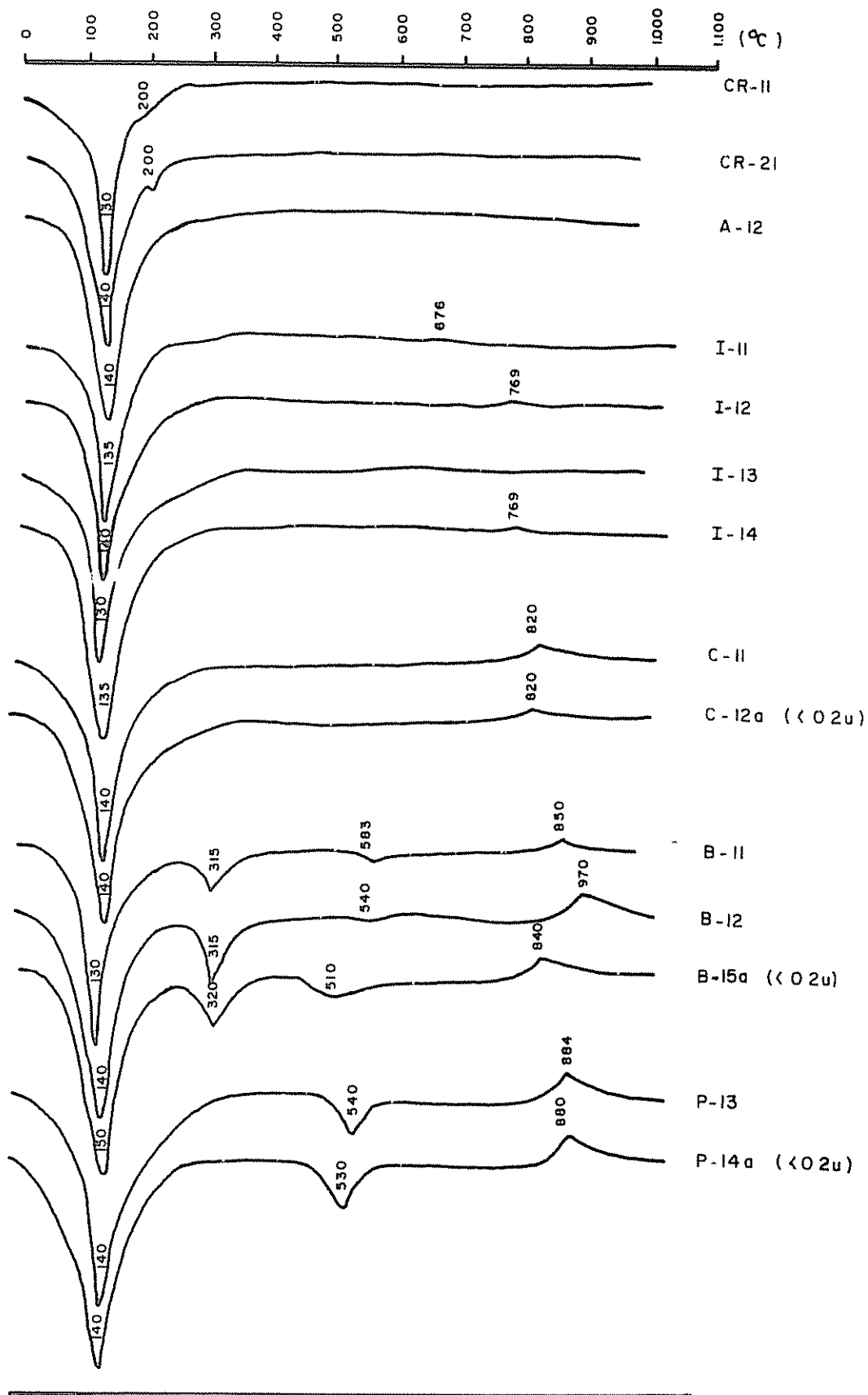


Fig 2— Diagramas de ATD de arcillas provenientes de algunos horizontes de los suelos del Alto, Irazú, Cervantes, Birrisito y Alajuela y de las mues-

adecuada: complejos polinucleares como la alófana, con estructura más o menos polimerizada podrían adelantar su máximo exotérmico, particularmente cuando están asociados con vidrios volcánicos (12), esto es, la nucleación de mullita o fases de espinela tal vez por acción catalítica de algunos componentes. Que esta reacción se refiere a alófana lo demuestra, indudablemente, la tendencia al aumento de la temperatura a que ocurre al máximo exotérmico con el aumento de profundidad de la muestra, esto es, con alófanas mejor constituidas.

El suelo Cervantes presenta termogramas de alófana bien definidos por un pico endotérmico alrededor de 140C y un pico exotérmico marcado alrededor de 820C. Besoain (10, 11) ubica la reacción exotérmica a 900C pero establece que la presencia de minerales primarios y la transformación de alófana "AB" a "A" pueden influir en la temperatura de la reacción. Aomine (1) indica que ella puede variar hasta unos 50C dependiendo del catión presente en el complejo de cambio (Ca>K $\frac{1}{2}$ H>Na).

Las fracciones arcillas de los diferentes horizontes del suelo Birrisito dan termogramas diferentes a los descritos ya que exhiben una reacción endotérmica a 320C y otra también endotérmica débil, alrededor de 540C de deshidroxilación, aparte de las típicas en alófana. Se puede deducir la existencia de alófana bien desarrollada junto a gibsita (320C) y, posiblemente, la presencia de algún mineral cristalina muy escaso en cantidad (540C), quizás metahaloisita. Las observaciones de Besoain (11) son coincidentes con este diagnóstico.

Respecto a la gibsita, deben considerarse dos hechos: por una parte, el contenido aumenta de B<sub>11</sub> a B<sub>12</sub> y por otra, es más escasa en la fracción B<sub>15a</sub> (menor a 0,2 $\mu$ ). Asimismo, el pico a 540C es más intenso en la fracción menor a 0,2 $\mu$  de la muestra B<sub>15</sub>, lo que indicaría una mayor abundancia de minerales cristalinos en las fracciones de arcilla fina.

Las arcillas del suelo Alajuela muestran termogramas similares a los del Birrisito, no existiendo la reacción a 320C y acentuándose la de 550C; además la exotérmica se eleva a 890C y es muy bien marcada. Estas reacciones indican la predominancia de minerales cristalinos, metahaloisita (haloisita?) bien formada. La magnitud del endotérmico a baja temperatura sugiere la existencia de material alofánico. Estas curvas son comparables con las de arcillas del suelo Colorado, descrito por Besoain (11). Colmet-Daage et al. (23) interpretaron termogramas similares, provenientes de andosoles ecuatorianos, en igual forma.

#### 4.1.2 Espectrofotometría infrarroja

Los diagramas pueden verse en las Figuras 3, 4, 5 y 6.

Los diagramas correspondientes a las arcillas provenientes de las cenizas recientes (CR-11, CR-21 y perfil del Alto) muestran características similares: una banda amplia entre 3700 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  con una máxima alrededor de 3440  $\text{cm}^{-1}$  debida a deformaciones de los grupos OH<sup>-</sup> de enlaces Si-OH y Al-OH, otra a 1620  $\text{cm}^{-1}$ , causada por deformación angular de la molécula H-O-H, una nueva banda amplia entre 1300 y 800  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la banda de valencia del Si-O, cuyo máximo se centra alrededor de 1000  $\text{cm}^{-1}$  y una última banda

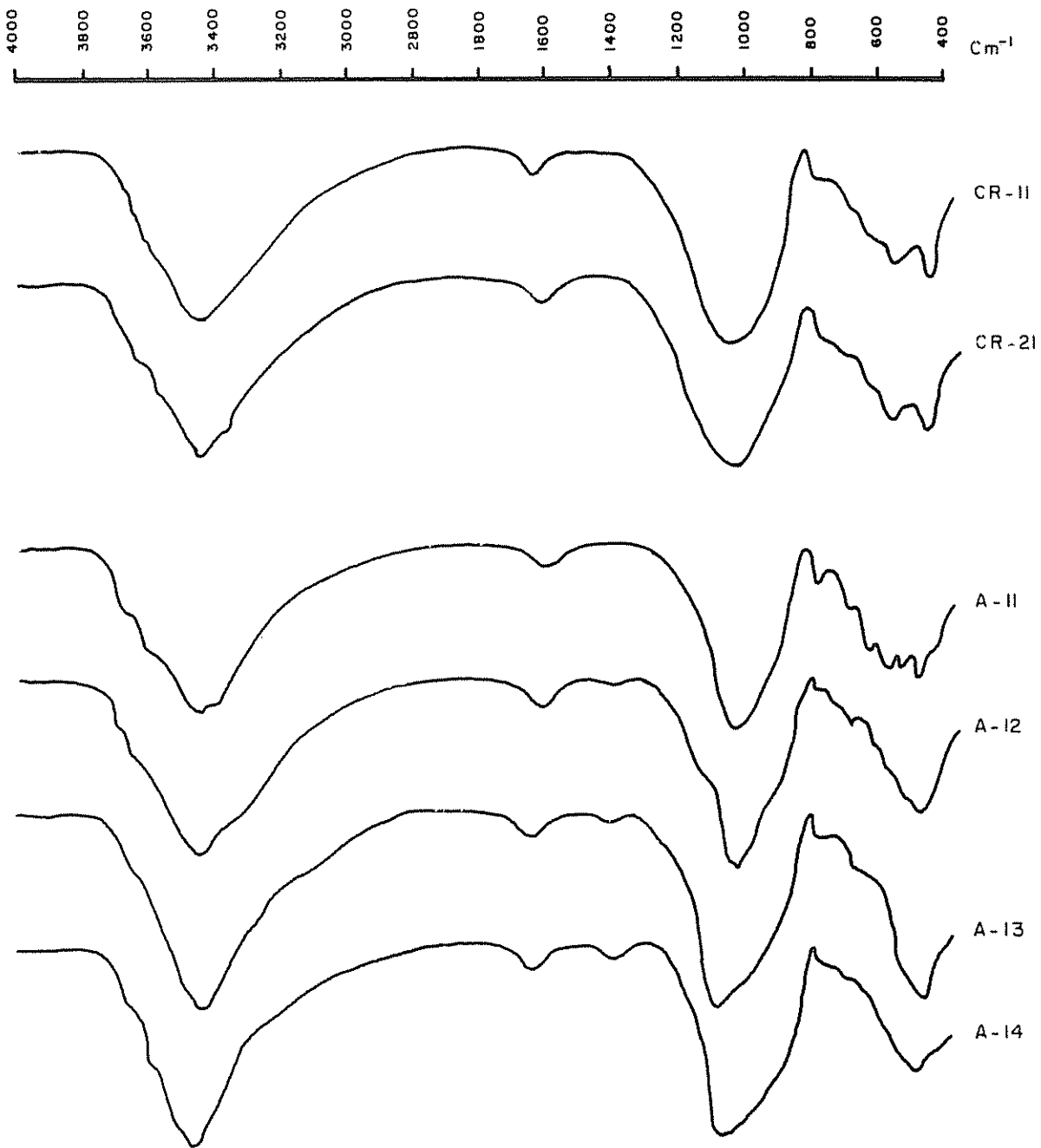


Fig 3- Diagrama IR de las arcillas (menor a 20 micrones) de las muestras del cráter (1 y 2) y del perfil del Alto



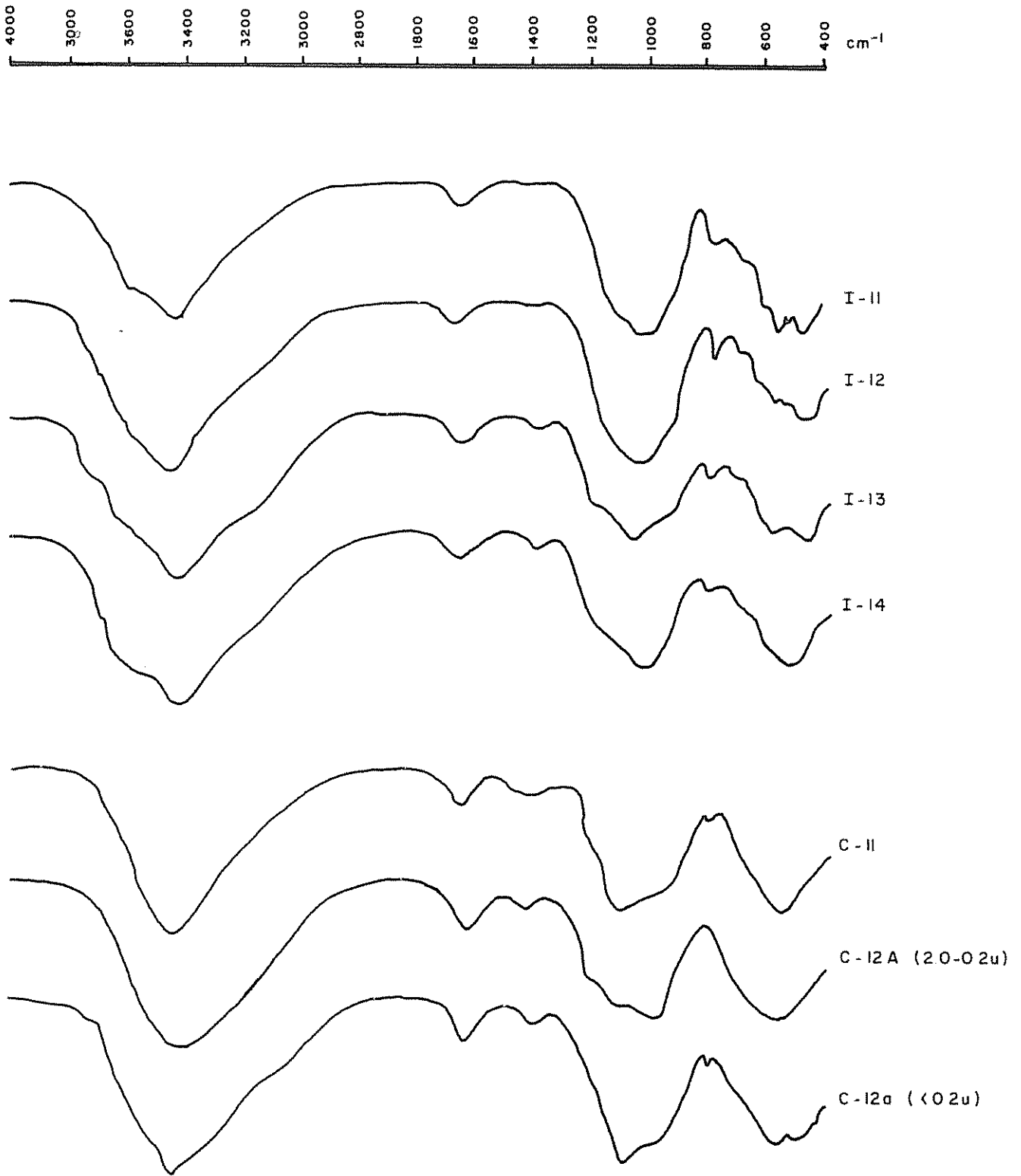


Fig 4 - Diagramas IR correspondientes a arcillas de los suelos Irazú y Cervantes.

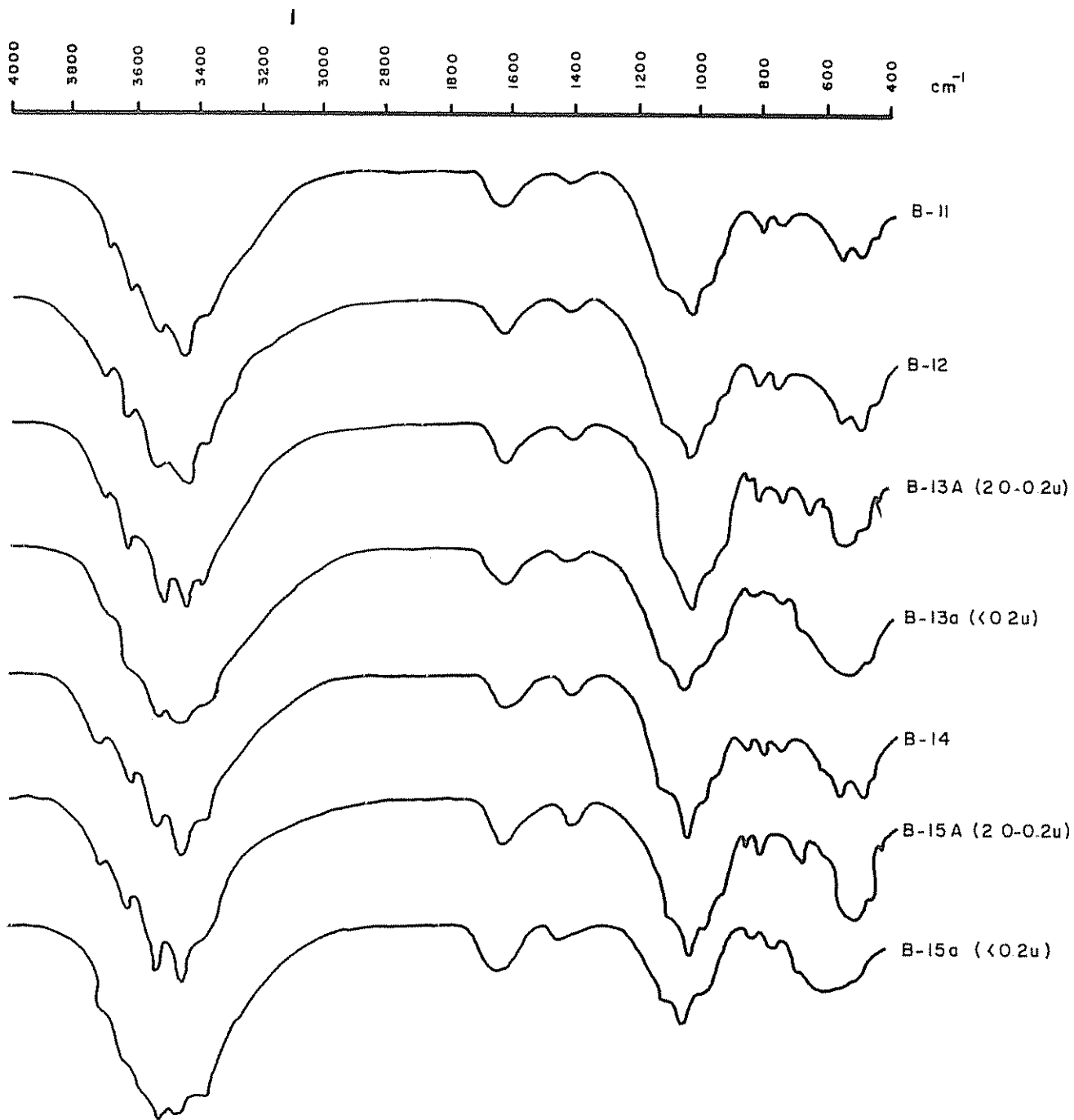


Fig 5 — Diagrama IR de arcillas pertenecientes al suelo Birrisito.

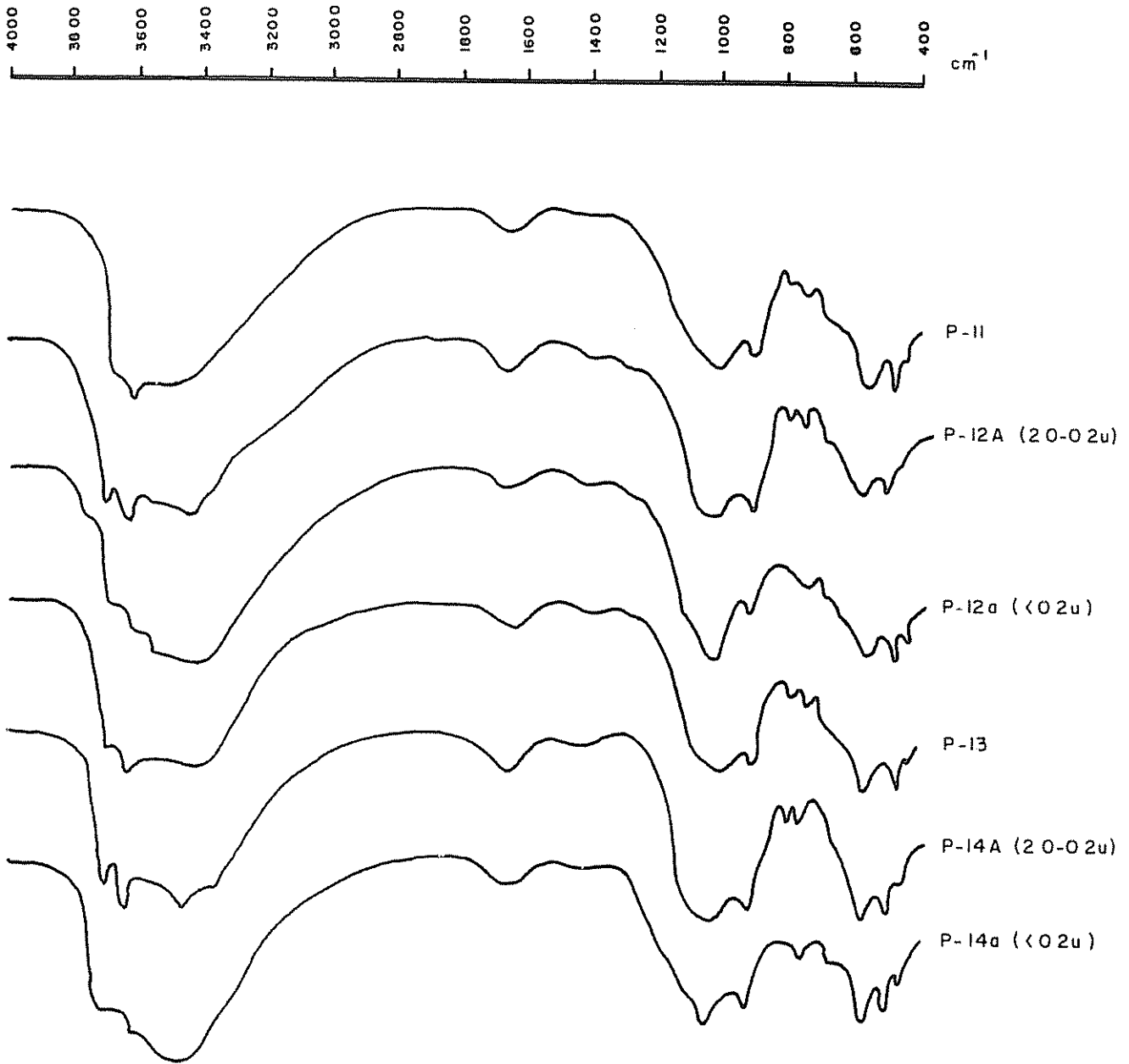


Fig. 6 - Diagramas IR de arcillas del suelo Alajuela, fase plana.

alrededor de  $800\text{ cm}^{-1}$ , debida a los enlaces Si-O-Si que pueden provenir de la sílice amorfa o de algunos minerales primarios, tales como la alfa-cristobalita(11).

De acuerdo con numerosos investigadores (3, 52, 70, 71) y especialmente Besoain (11), que efectuó determinaciones en muestras similares, el material menor a 2 micrones es rico en materiales silíceos preferentemente amorfos en presencia de fases alofánicas iniciales. Además por la edad de estas muestras, es lógico suponer que están altamente contaminadas con minerales primarios, entre ellos, alfa-cristobalita y varios feldespatos.

En la Figura 3 se puede observar que la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ , propia del enlace Si-O-Si disminuye de CR-11 a CR-21 y en el perfil del Alto, de acuerdo a la profundidad, lo que parece indicar un grado creciente de ordenación en el material coloidal inorgánico (alófana "AB" o "A"). Además, en las muestras A-12, A-13 y A-14, aparece una nueva banda a  $1.400\text{ cm}^{-1}$  que puede ser debida a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ , mineral silicato férrico o hissingerita (10, 24, 39, 43). Es muy difícil determinar si esa banda pertenece a la hissingerita o al  $\text{NH}_4^+$  presente en algún mineral, tal como la taranakita  $(\text{NH}_4\text{Al}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$ . En todo caso, y de acuerdo a Sherman et al. (59) y Tamimi, Kanehiro y Sherman (63), quienes detectaron la formación de estas taranakitas, es necesario para su formación, la presencia de Fe, Al, P,  $\text{NH}_4^+$  y/o K y para la formación de hissingerita, Si y Fe, de acuerdo a Sudo y Nakamura (62) y Tamura y Jackson (64). Las relaciones sílice/alúmina en esas muestras son muy altas, lo que puede significar que el Al presente no es suficientemente alto como para permitir la existencia

de taranakitas por cuanto debe estar formando parte de estructuras alofánicas; por consiguiente resulta más lógico suponer la presencia de hissingerita formada esencialmente por Si y Fe, dos elementos abundantes en las cenizas volcánicas. De todas formas, es un aspecto que debe ser estudiado más profundamente para llegar a una conclusión definitiva. Por otra parte, aún cuando existen indicios de preexistencia de nitrógeno constitutivo de los minerales de estas cenizas volcánicas recientes (15), su contenido no puede explicar la totalidad de la banda de absorción a  $1400\text{ cm}^{-1}$  y solo puede influir en ella parcialmente, quedando un saldo que podría atribuirse a hissingerita.

Las arcillas del suelo Irazú presentan diagramas similares a los anteriores y que corresponden, esencialmente, a las formas descritas por Besoain (11). Las muestras I-11 e I-12, de deposición más reciente, muestran un esquema de alófana elemental (alófana "B"?), sílice amorfa y minerales primarios. En profundidad, se empieza a formar la banda a  $1400\text{ cm}^{-1}$  que sugiere la existencia de hissingerita en la misma forma descrita en el párrafo anterior. Diagramas de IR presentados por varios autores (12, 22, 23, 50) justifican esta interpretación.

Otro punto interesante en los diagramas IR de las muestras ya mencionadas, es la presencia de algunas bandas múltiples de absorción que coinciden, sorprendentemente con las de gibsita, dadas por Van der Marel (10), lo que podría inducir a pensar en la existencia de este mineral en dichas muestras a pesar de suponerse que constituye un mineral propio de suelos de evolución avanzada (1, 10). Sin

embargo, como las relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenidas del análisis elemental efectuado por Besoain (11) en la fracción arcilla de muestras obtenidas en el cráter del volcán Irazú y suelo Irazú, son altas y los termogramas de ATD no indican absolutamente nada al respecto, es posible atribuir dichas bandas a alteraciones en las frecuencias de absorción producidas por la presencia de minerales primarios o bien a fenómenos de superposición o translocación de bandas, muy frecuentes en muestras compuestas por minerales amorfos.

Con relación a la fracción coloidal mineral del suelo Cervantes, sus diagramas exhiben las dos bandas amplias correspondientes a minerales amorfos, la de deformación angular del agua y la que comprueba la posible existencia de hissingierita.

Los diagramas entre horizontes son similares, no así los correspondientes a las dos sub-fracciones de arcillas: en la fracción entre 2,0 y 0,2 micrones, la absorción máxima entre  $1300$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , se ubica bajo  $1000\text{ cm}^{-1}$ , además de no presentar una banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ , en cambio en la fracción menor a 0,2 micrones, la máxima se encuentra sobre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y existe una banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ .

En la primera, es posible que exista  $\text{Al}^{\text{IV}}$  (máxima bajo  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) y la ausencia de sílice amorfa en forma de tetraedros aislados (ausencia de absorción a  $800\text{ cm}^{-1}$ ), lo que está indicando que la alófana es más compleja que una simple mezcla física de sílice y alúmina amorfos. Fieldes (31) indica que la alófana "A" no presenta la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  pero sí, la alófana "B" por tener las fases de alúmina y sílice, discretas.

En la fracción menor a 0,2 micrones, el aluminio de la alófana parecería ser hexacoordinado en su mayor parte (máximo sobre 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) existiendo, además, minerales primarios (alfa-cristobalita) y geles de sílice amorfa (banda a 800  $\text{cm}^{-1}$ ). Se presenta una ligera inflexión hacia 3700  $\text{cm}^{-1}$  que parece indicar el comienzo de cristalización de metahaloisita y una ligera banda a 950  $\text{cm}^{-1}$  que podría sugerir una estructura alofánica menos compleja que en la muestra anterior. El detalle de la cristalización también fue notado por Besoain (11) en muestras similares tomadas de este suelo. Interpretaciones de Colmet-Daage et al. (22) en diagramas similares, justifican este diagnóstico.

Los diagramas IR de las arcillas del suelo Birrisito son sumamente claros, presentando las dos amplias bandas de absorción a las que se ha hecho referencia, con máximos a 3440 y 1020  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, otras a 1620 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Además, manifiestan bandas múltiples a 3680, 3610, 3570, 3380, 980, 910, 800, 745, 670, 570, 530, 450 y 425  $\text{cm}^{-1}$ , que coinciden, estrechamente con las bandas determinadas por Van der Marel (10) para la gibsita.

Fundamentalmente, estas fracciones están compuestas de alófana, gibsita, y posiblemente, hissingerita. La cantidad de gibsita, juzgándola por la intensidad de las bandas, aumenta con la profundidad y además, es más abundante en las fracciones entre 2,0 y 0,2 micrones. La banda a 1400  $\text{cm}^{-1}$  también aumenta en iguales sentidos.

Besoain (11) determinó la existencia de esos mismos minerales, junto a minerales primarios en este mismo suelo.

La coexistencia de varios tipos de minerales, especialmente, cuando se trata de amorfos, puede provocar superposiciones de bandas de absorción que dificultan la interpretación. Tal puede ser el caso de la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  que puede atribuirse a geles de sílice, alfa-cristobalita o gibsita. Sin embargo, es más probable que sea debida a minerales primarios (alfa-cristobalita) por cuánto, su intensidad no varía con relación a la gibsita ni tampoco es lógico suponer la existencia de geles de sílice a estos niveles avanzados de evolución.

Igualmente, la existencia de gibsita supone un suelo altamente meteorizado y es posible concebir una tendencia hacia la cristalización de minerales kandíticos, hecho que se confirma por el pico a  $540\text{C}$ , an ATD. Por ésto, la insinuación de un doblete a  $470$  y  $440\text{ cm}^{-1}$ , relativamente, bien formado, podría corroborar esta hipótesis. Esto coincide con lo citado por Besoain (11), quién detectó formación de metahaloisita, aunque sólomente en un horizonte profundo de este mismo suelo.

El suelo Alajuela, en su fracción coloidal, presenta las bandas de absorción propias de un mineral haloisítico (10, 11, 12, 22), con un doblete a  $3680$  y  $3620\text{ cm}^{-1}$ , además de bandas a  $1100$ ,  $900$ ,  $530$  (debida a formación de capa de  $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) y el doblete a  $470$  y  $440\text{ cm}^{-1}$  (por superposición de capas octaédricas y tetraédricas), al que se hizo mención en párrafo anterior. Por otra parte, también se presentan las dos amplias bandas, típicas de material amorfo, en este caso, de alófana "A" debido a la ausencia de la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ .

El mineral haloisítico se presenta mejor estructurado en las fracciones menores a  $0,2$  micrones y no varía con la profundidad.



Es posible distinguir, además, una banda poco acentuada pero bien formada a  $1400\text{ cm}^{-1}$  que hace suponer la existencia de hissingierita, siendo más notoria en los diagramas de las fracciones entre 2 y 0,2 micrones que en los de las fracciones menores a 0,2 micrones.

En los diagramas de P-11 y fracción menor a 0,2 micrones de muestra P-12, aparecen otras bandas a  $3560$ ,  $740$  y  $680\text{ cm}^{-1}$ , posibles de adscribir a metahaloisita pero que están ligeramente desplazadas con respecto a los valores que frecuentemente se publican (10, 12, 22). Sí, además, se considera a este suelo como maduro, derivado o influenciado por deposiciones más o menos recientes de cenizas volcánicas, resulta lógico atribuir dichas bandas a una posible existencia de gibsita. Lo referente a las cenizas queda comprobado por el hecho de que la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  (muestras P-11 y P-12A) desaparecen con la profundidad de la muestra: esta banda puede deberse a minerales primarios presentes superficialmente en mayor cantidad en este suelo, y provenientes de deposiciones aún más recientes que aquellas de donde se formó la gibsita.

#### 4.2 Superficie específica total (SET)

Los resultados de SFT se encuentran en la Figura 7. Los resultados expresados en  $\text{m}^2/\text{g}$  representan una mejor base de comparación que su expresión en volumen ( $\text{m}^2/\text{cc}$ ) por cuanto la densidad de sólidos medida corresponde a toda la fracción mineral y no sólo a las arcillas.

El primer aspecto interesante es que los valores obtenidos tienden a ser mayores a los publicados sobre alófanos, hasta el momento.

Cuadro 2. Composición mineralógica de la fracción arcilla de las estratas y horizontes estudiados

Suelo	Sím- bolo	Diámetro micrones	Alófana	M i n e r a l e s i d e n t i f i c a d o s				
				hissin- gerita	metaha- loisita	gibbsite	amorfa clases balita	
Cráter 1	CR-11	menor 2,0	xxxx	-	-	xxxxx	xxxx	xxxx
Cráter 2	CR-21	"	xxxxx	-	-	xxxxx	xxxxx	xxxxx
Alto 1	A-11	"	xxxx	-	-	xxxxx	xxxx	xxxx
Alto 2	A-12	"	xxxxx	x	-	xxxxx	xxxxx	xxxxx
Alto 3	A-13	"	xxxxxx	x	-	xxxxx	xxx	xxx
Alto 4	A-14	"	xxxxxx	xx	-	xxxxx	xxx	xxx
Irazú 1	I-11	"	xxxx	-	-	xxxxx	xxxx	xxxx
Irazú 2	I-12	"	xxxxxx	-	-	xxxxx	xxx	xxxxx
Irazú 3	I-13	"	xxxxxx	xx	-	xxxxx	xxx	xxx
Irazú 4	I-14	"	xxxxxx	xx	-	xxxxx	xxx	xxx
Cervantes 1	C-11	"	xxxxxx	xxx	-	xx	xxx	xxx
Cervantes 2A	C-12A	2,0 - 0,2	xxxxxx	xxx	-	x	xx	xx
Cervantes 2a	C-12a	menor 0,2	xxxxxx	xxx	x	xx	xxx	xxx
Birrisito 1	B-11	"	2,0 xxxxx	xx	x	xx	xx	xx
Birrisito 2	B-12	"	xxxxxx	xx	x	xx	xx	xx
Birrisito 3A	B-13A	2,0 - 0,2	xxxxxx	xxx	x	xxx	xx	xx
Birrisito 3a	B-13a	menor 0,2	xxxxxx	xx	x	xx	xx	xx
Birrisito 4	B-14	"	2,0 xxxxx	xxx	x	xxx	xx	xx
Birrisito 5A	B-15A	2,0 - 0,2	xxxxxx	xxx	x	xxxx	xx	xx
Birrisito 5a	B-15a	menor 0,2	xxxxxx	xx	x	xxx	xx	xx
Alajuela 1	P-11	"	2,0 xxx	xx	xxxxx	xx	xxx	xxx
Alajuela 2A	P-12A	2,0 - 0,2	xxx	xx	xxxxx	xx	xxx	xxx
Alajuela 2a	P-12a	menor 0,2	xxx	x	xxxxx	x	xxx	xxx
Alajuela 3	P-13	"	2,0 xxx	xx	xxxxx	-	xx	xx
Alajuela 4A	P-14A	2,0 - 0,2	xxx	xx	xxxxx	-	xx	xx
Alajuela 4a	P-14a	menor 0,2	xxx	x	xxxxx	-	xx	xx

xxxxx = dominante; xxxxx = abundante; xxx = común; xx = presente; x = escaso;  
 - = ausente

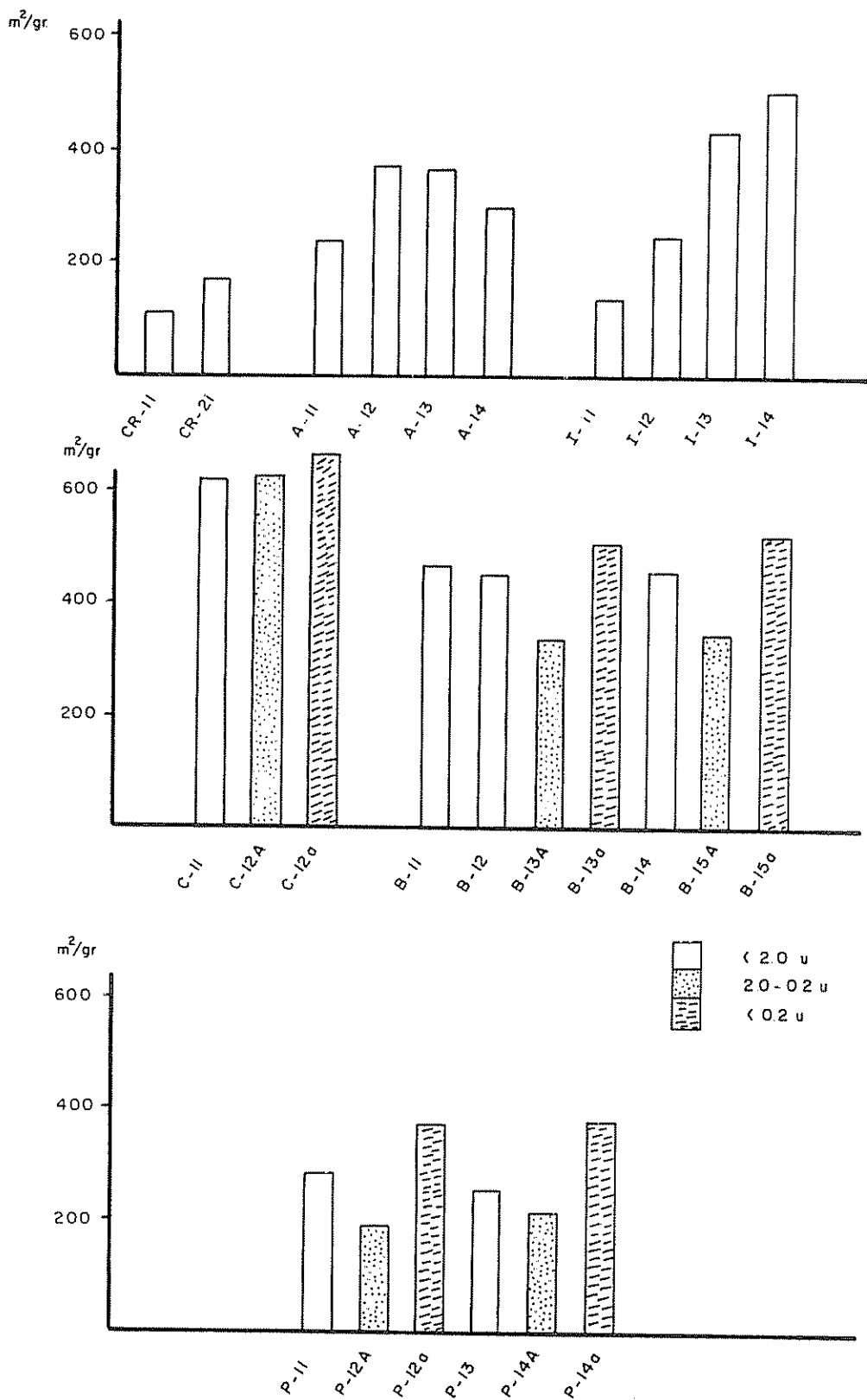


Fig 7- Superficie específica total (SET) en fracciones de arcilla de los diferentes horizontes estudiados.

Esto puede deberse al pre-tratamiento a que fueron sometidas las muestras, tendientes a obtener arcillas lo más puras posibles, eliminando los cementos químicos y orgánicos (15).

Como ya se ha discutido la génesis de las arcillas alofánicas en parte del presente estudio y más detalladamente por otros autores (4, 7, 10, 11, 21, 22, 23, 31, 64), la discusión se centralizará en comparaciones de la SET versus mineralogía siguiendo, obviamente, una secuencia lógica de menor a mayor grado de evolución de los suelos.

En las muestras CR-11 y CR-21, constituidas esencialmente, por géles de sílice y alófana incipiente, la SET es bastante elevada, 112 a 170 m<sup>2</sup>/g lo que comprueba que las cenizas jóvenes tienen una alta superficie específica debida a una elevada porosidad (7, 10).

Las muestras del perfil del Alto (A-11, A-12, A-13 y A-14) muestran una tendencia a incrementar su superficie de acuerdo a la evolución mineralógica del perfil (Figura 7). Esto estaría indicando la existencia de tres deposiciones diferentes: la antigua para A-14, otra para A-13 y A-12 y la más reciente para A-11. El hecho que A-14 presente menor superficie que A-12 y A-13 puede deberse a la formación de compuestos intermedios de alta superficie específica y altamente hidroxilados como se verá en relación a la CIC y densidad de carga.

Las muestras del suelo Irazú parecen provenir de una misma deposición de cenizas, a excepción de I-11 que procedería de la erupción de 1966-67, corroborado por el contenido inicial de materia orgánica. En estas arcillas, hay un progreso notorio de la SET en profundidad, lo que coincide con el diagnóstico mineralógico. El valor de I-11

concuenda con el de CR-11 y A-11.

En todas las muestras anteriores, parece ser que la mayor parte de la superficie se debe a los geles de sílice, que Guyot (38) la ha determinado entre 300 y 400 m<sup>2</sup>/g.

Las arcillas del suelo Cervantes, de constitución alofánica (alófana "A") en su mayor parte, presentan elevados valores de SET, alrededor de 650 m<sup>2</sup>/g. Este valor es mayor a los publicados en la literatura para este tipo de arcillas. Aomine, citado por Besoain (10), determinó una superficie de 464 m<sup>2</sup>/g de alófana y Aomine y Otsuka (3) encontraron superficies entre 440 y 460 m<sup>2</sup>/g. Otros investigadores (4, 10, 38) coinciden en valores similares a los anteriores. Sin embargo, Iimura (40) indica que la superficie teórica debe ser bastante superior a 700 m<sup>2</sup>/g. Determinaciones recientes de Egashira\* en alófana dan valores variables dependiendo del método de secamiento: sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, encontró valores de 700 m<sup>2</sup>/g y por liofilización, 1100 m<sup>2</sup>/g.

La alta SET, en este caso, puede ser atribuída a la presencia de alófana, en parte y quizás a la hissingerita. En todo caso, este último mineral no ha sido aislado por lo cuál se desconocen sus parámetros básicos aún cuando se supone que no difiera mayormente de la alófana (10, 11, 62, 64).

Como se podía esperar, la fracción de arcilla fina (menor a 0,2 micrones) representa la mayor superficie específica, debida a la relación inversa entre ella y el diámetro de las partículas.

Para el suelo Birrisito, los valores de SET son similares en

---

\* Besoain, E. Servicio Agrícola y Ganadero, Santiago de Chile. 1971.

todas las muestras y, notoriamente, inferiores a los de las arcillas del suelo Cervantes. Con toda seguridad, el descenso está relacionado al alto contenido de gibsita, que, como se sabe, tiene una bajísima superficie: Guyot (38) da el valor de  $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$  y Kinter y Diamond (44) determinaron  $37 \text{ m}^2/\text{g}$  en una muestra de gibsita, caolinita y clorita. Por otra parte, las fracciones menores a  $0,2$  micrones manifiestan mayor SET por su menor diámetro y su menor contenido de gibsita.

El mineral predominante en la fracción arcilla del suelo Alajuela es la metahaloisita (haloisita?), por consiguiente, los valores de SET alcanzan niveles inferiores a los del Birrisito. El padrón de halcisita Bedford (Ward's Establishment, USA) (Cuadro 6, Apéndice II) dió alrededor de  $225 \text{ m}^2/\text{g}$ . Diamond y Kinter (26) consideraron un valor menor para esta misma haloisita, contaminada en un 10% con alófana (Main, Kerr y Hamilton, 1953). En general, los valores de haloisita son menores al encontrado por el autor y puede deberse a los diferentes métodos de determinación (19, 28, 51).

Ahora bien, el hecho de que el suelo Alajuela presente menor SET que el Birrisito a pesar que la gibsita tenga menor SET que la metahaloisita, se explica por cuánto en el primero, la metahaloisita es predominante e imprime al suelo sus características, lo que no es el caso del Birrisito donde el mineral predominante es la alófana.

Al igual que en las muestras anteriores, las fracciones menores a  $0,2$  micrones dieron mayores SET que las de  $2,0$  a  $0,2$  micrones; sin embargo, no se nota ninguna tendencia definida en profundidad.

#### 4.3 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) total

Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Figura 8. Los resultados son expresados en meq/g de arcilla.

En general, la tendencia que se observa en los valores de CIC total en las diferentes muestras a un determinado valor de pH es similar a la definida con los valores de SET y, coincide con la composición mineralógica de cada una de ellas, notándose, que las diferencias entre horizontes son más notorias en el caso de la CIC total que la SET.

La muestra CR-11 presenta un bajo valor de CIC total y una pequeña variación con respecto al pH debido a su composición muy elemental y su alto contenido en minerales primarios, en cambio, la muestra CR-21, presenta una mayor CIC total lo que indica un mayor desarrollo mineralógico. Simultáneamente, su variación con respecto al pH es igualmente mayor.

En las arcillas del perfil del Alto, los valores de CIC total acompañan la tendencia encontrada para la SET, pero, las diferencias son más notorias. La variación de la CIC total versus pH se va haciendo mayor a medida que la evolución de las arcillas se incrementa (alófana "B"=>"AB"=>"A"). Sin embargo, los valores notablemente mayores en A-12 y A-13 que los demás encontrados aunque son muestras recientes y de composición elemental, guardan la misma relación que en el caso de la SET.

Las fases de geles de sílice amorfa presentan elevados valores de CIC (38,50) por presentar una superficie específica elevada y una alta cantidad de grupos hidróxilos en ella. Parece ser que durante

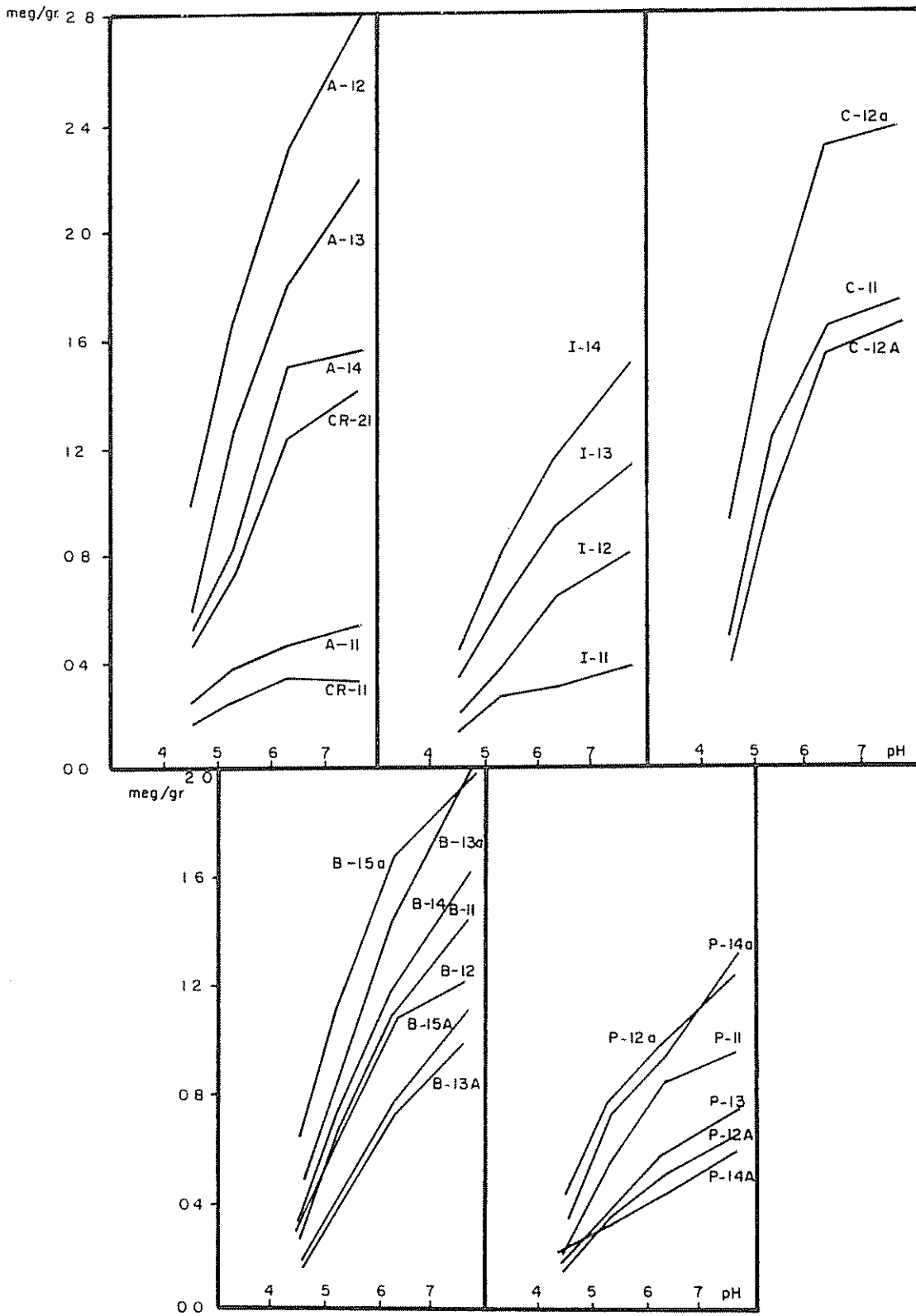


Fig 8- Curvas de CIC total en relación al pH en fracciones de arcilla de los diferentes estratos y horizontes estudiados



el proceso de formación de alófana, que es sumamente complejo y no se encuentra debidamente aclarado, se producirían compuestos altamente inestables cuya característica principal sería una elevadísima hidroxilación superficial (elevada CIC total) en los primeros momentos de este proceso y cuya existencia sería sumamente precaria y corta. Tal parece ser el caso de A-12 y A-13, cuyos valores de CIC total se encuentran comprobados por los valores de CEC absoluta obtenidos con  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (pH 10,5) y que se encuentran en el Cuadro 8 del Apéndice II. Esta determinación, ideada por Iimura (40), consiste en equilibrar la muestra de arcilla con  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y titular con HCl 1N y NaOH 1 N; se supone que se desarrolla la totalidad de las cargas negativas existentes en las arcillas.

De acuerdo a lo dicho en el párrafo anterior, se podría definir una secuencia creciente de CIC total de la siguiente forma: relativamente bajo en cenizas, una subida brusca inmediatamente debido a estos compuestos intermedios, luego un descenso rápido y una nueva elevación hasta la alófana "A".

Las fracciones de arcilla del suelo Irazú presentan valores de CIC total a un determinado pH, coincidentes con la secuencia determinada para SET: aumento de CIC con la profundidad. También, la variación con el pH se hace algo mayor en ese mismo sentido. Esto significa que la formación de una alófana mejor definida aumenta la CIC total y su variación con el pH.

Las fracciones coloidales del suelo Cervantes, compuestas esencialmente por alófana "A" y posiblemente hissingerita, exhiben los valores más altos de CIC total, a excepción de A-12 y A-13, y su

variación con respecto al pH manifiesta tendencia similar. Obviamente, la fracción menor a 0,2 micrones presenta una CIC superior que aquella entre 2,0 y 0,2 micrones, debido principalmente, a la mayor SET que se traduce en un mayor número de grupos activos por unidad de masa.

La CIC alofánica es esencialmente variable, dependiente de pH y es mayor que la de minerales cristalinos (15); por lo mismo, no se encontró una tendencia a estabilizarse a ninguno de los dos valores extremos de pH (4,55 y 7,70).

Tanto el origen como el comportamiento de la CIC alofánica han sido ampliamente estudiados y discutidos existiendo hasta el momento, varias teorías que, en el fondo, son modificaciones de la original de Schofield y Sampson (10) acerca del efecto de la acidez sobre los grupos Si-OH y Al-OH, ubicados en los bordes de las arcillas cristalinas. Esencialmente, la CIC alofánica estaría dada por efectos de protonación/desprotonación de los grupos silanol e hidroxialuminio y probablemente, por cambios en los estados de coordinación del aluminio. Además de acuerdo a Wada y Ataka (69), existirían dos tipos de mecanismos que afectarían los valores de CIC medidos: uno que funcionaría entre pH 4 y 7 que dependería de las atracciones coulombicas entre catión y arcilla (disociación de  $H^+$  de grupos OH) y otra no coulombica, que actúa sobre pH 7, independiente de pH pero dependiente de la concentración de la sal, y producida por la retención física de molécula de sales en los intersticios de las arcillas y la estabilidad de esta unión se debe a fuerzas de Van der Waals (10, 35). Mitchel, Farmer y Frazer (50) estiman que la mayor parte de

la CIC alofánica se debe a esas fuerzas no culómbicas y se basan en la alta capacidad de retención de agua de esas arcillas.

Jackson (41) estima que la variación de la CIC total con respecto al pH está regida por la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , alto en muestras jóvenes y bajo en suelos maduros. El análisis elemental realizado por Besoain (11) es coincidente con esta apreciación y permite corroborar esta hipótesis.

DeVilliers y Jackson (25) expresan que la CIC máxima de la alófana puede llegar a 3,35 meq/g. Iimura (40) encontró un consumo de 5 a 6 meq de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  por gramo de arcilla, siendo este valor correspondiente a la "CIC absoluta" o acidez total. Los valores más frecuentes encontrados en la literatura (2, 3, 10, 21, 48) van desde 0,2 hasta 1,5 meq/g.

Como se expresó anteriormente, los métodos convencionales son altamente erróneos y eso explica, en parte, la alta variación en los valores de CIC publicados (35, 58). Además, características intrínsecas al mineral alofánico (composición, grado orden/desorden, proporción  $\text{Al}^{\text{IV}}:\text{Al}^{\text{VI}}$  y otros) determinan la alta variabilidad de la CIC total en ellas, además de la presencia de materia orgánica muy difícil de separar de las arcillas alofánicas.

Las mismas tendencias descritas son válidas para las arcillas del suelo Birrisito, excepto en el hecho de que no se manifiesta en profundidad a pesar del aumento de gibsita en ese sentido. Los valores son menores a los de arcilla del suelo Cervantes debido a la presencia de gibsita y de minerales kandíticos. Las fracciones de arcilla fina manifiestan mayor CIC por tener un mayor SET.

Los valores de CIC de gibsita citados en la literatura (38, 54) son muy bajos, entre 0,032 y cero meq/g, lo que está corroborando la afirmación anterior.

Los coloides minerales del suelo Alajuela, formados principalmente, por minerales kandíticos y por alófana, no manifiestan tendencia definida en profundidad al igual que los análisis de SET, debido a la homogeneidad mineralógica entre horizontes. La variación con respecto al pH sigue siendo elevada, probablemente a causa de la alófana presente en ellas. Los valores son menores a los del suelo Birrisito, comprobando de esta forma, la validez de los análisis de SET.

El hecho aludido puede ser explicado, razonablemente de la misma forma que para la SET: la predominancia de metahaloisita imprime a la fracción arcilla sus características, que son de CIC total reducida. Jackson (41) dice que la CIC- dependiente de pH es alta en alófana pura y baja en alófana-haloisítica. Fassbender (30) cita bajos valores para este mineral y Fuentes (35), por medio del  $Ca^{45}$ , encontró menores valores de CIC-total en la fracción mineral del suelo Colorado (similar en constitución al Alajuela) que en la misma fracción del suelo Birrisito, lo que refleja una igual conducta que la observada en el presente trabajo.

#### 4.4 Densidad superficial de carga

La densidad de carga por unidad de superficie es la que, en el fondo, determina el comportamiento de la CIC total. No obstante ser una propiedad importante, normalmente se le menciona como en forma

secundaria o se le excluye.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Figura 9. Estos valores representan el cociente entre CIC y SET, dado en meq/m<sup>2</sup>. En general, las diferencias observadas entre muestras no manifiestan una tendencia definida, paralela a la composición mineralógica y solamente es posible comprobar que la densidad de carga es mayor en las fracciones menores a 0,2 micrones comparadas con las de 2,0 a 0,2 micrones. Las diferencias son muy aleatorias entre muestras lo que puede estar indicando una tendencia de esta característica a mantenerse constante en el transcurso de la evolución de la fracción arcillosa en suelos derivados de cenizas volcánicas.

Esta constancia en los valores observados de densidad de carga permite explicar la variación de la CIC total entre muestras solamente debido al aumento en los valores de SET. La variación de la CIC total con el pH, sí está causada por el aumento de la densidad de carga de acuerdo con el mayor grado de basicidad del medio.

En el caso de aquellas muestras que se separan de la conducta general (R-21, A-12, A-13 y A-14), puede deberse a la formación de algún compuesto intermedio transitorio altamente hidroxilado, como se explicó en lo referente a la CIC total y SET.

Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango de valores citados en la literatura por Besoain (7) y Aomine y Otsuka (3); además la densidad de carga de la haloisita, calculada en base de valores de CIC total y SET publicados (15, 20, 26, 44) cae dentro del mismo rango, por lo tanto, es lógico esperar que las arcillas del suelo Alajuela no se separen de los valores para arcillas alofánicas.

$(10^{-3}) \text{ meg/m}^2$

$(10^{-3}) \text{ meg/m}^2$

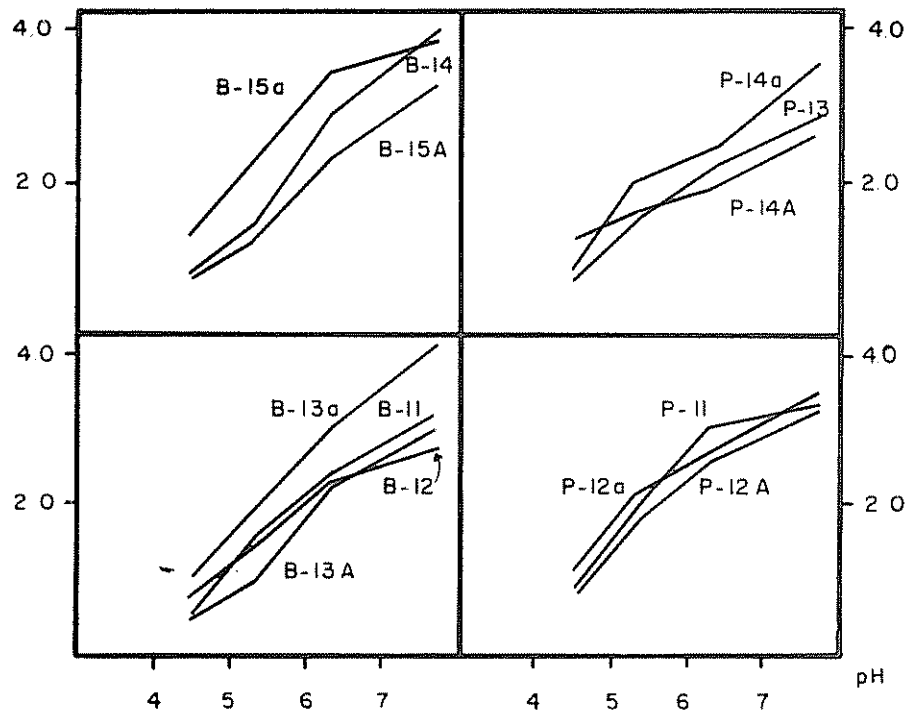
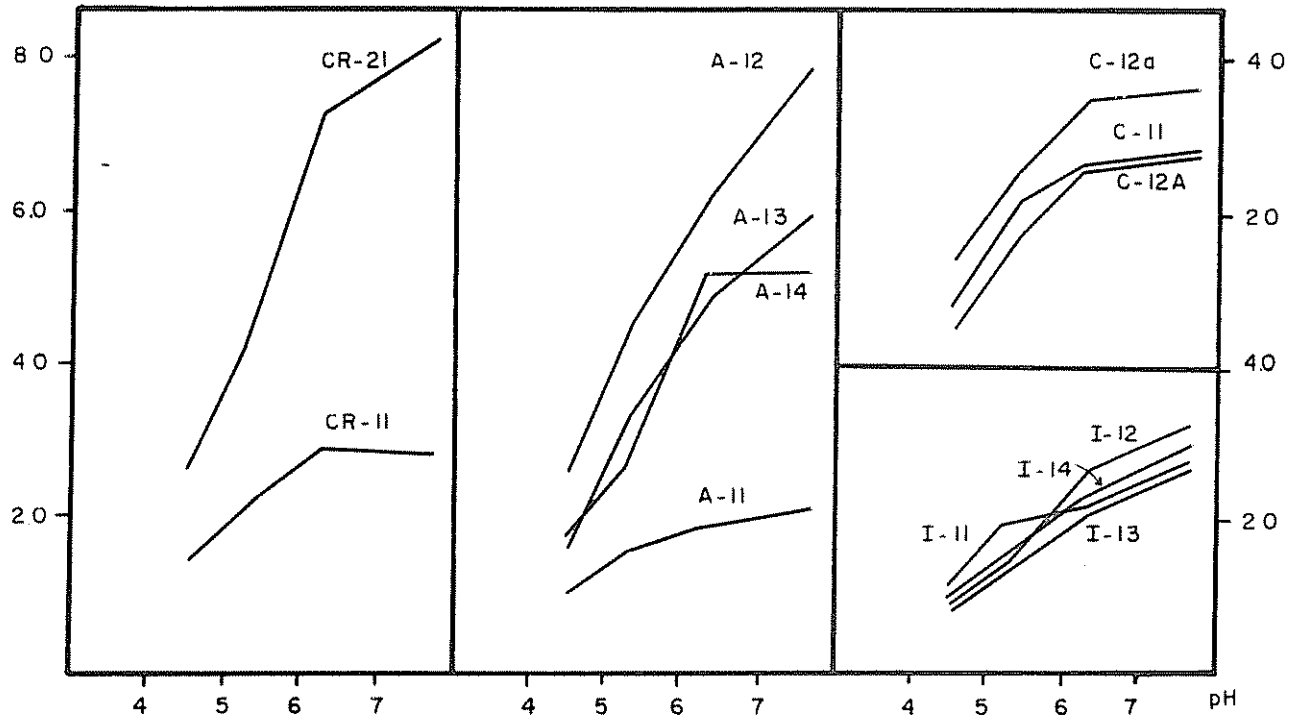


Fig 9 — Densidad de carga ( $\text{meg/m}^2$ ) en fracciones de arcilla de los horizontes estudiados

#### 4.5 Método experimental de determinación de densidad de carga

Se intentó comprobar la utilidad del método descrito por Philen, Weed y Weber (53) para determinar la densidad de carga en arcillas alofánicas. Los resultados obtenidos se encuentran en el Cuadro 3 y la fracción equivalente adsorbida en la Figura 10.

La densidad de carga medida para la fracción arcilla del suelo Cervantes (C-12a) resultó ser de  $9 \cdot 10^4$  esu/cm<sup>2</sup>, o sea  $3,25 \cdot 10^{-3}$  meq/m<sup>2</sup>. En la Figura 10, no se puede establecer muy claramente, una adsorción preferencial de Diquat<sup>+2</sup> o Paraquat<sup>+2</sup>, como en el trabajo original (53); la curva tiende a un sigmoide.

El valor experimental para esta muestra, comparado con el valor obtenido en el Cuadro 9 del Apéndice II, es bastante aproximado, lo que podría significar que el uso de Diquat<sup>+2</sup> y Paraquat<sup>+2</sup> puede ser útil en la medición de la densidad de carga de arcillas alofánicas.

Sin embargo, no fue posible determinar las concentraciones de estas dos sustancias en los extractos de las restantes muestras analizadas por las interferencias en las medidas de absorbancia causadas por el exceso de turbidez y éstos, el cuál no pudo ser eliminado fácilmente por técnicas rutinarias de laboratorio, tales como, uso de acetona y de mayor RPM en la centrifugación final. Al parecer éste es un problema importante en muestras de arcillas alofánicas.

Cuadro 3. Fracción equivalente de Diquat<sup>+2</sup> adsorbido (q/q<sub>0</sub>) y remanente (c/c<sub>0</sub>) para la fracción menor a 0,2 micrones en muestra del suelo Cervantes (C-12a)

	Concentración (N)				q/q <sub>0</sub> *	c/c <sub>0</sub> **
	Inicial Diquat <sup>+2</sup>	Final Diquat <sup>+2</sup>	Final Paraquat <sup>+2</sup>	Adsorbida Diquat <sup>+2</sup>		
0,9	0,1	0,0698	0,0263	0,8302	0,09	0,20
0,7	0,3	0,0566	0,0394	0,6434	0,30	0,33
0,5	0,5	0,0432	0,0481	0,4568	0,50	0,47
0,3	0,7	0,0326	0,0671	0,2674	0,71	0,58
0,1	0,9	0,0233	0,945	0,0767	0,92	0,73

\* Proporción (Diquat<sup>+2</sup>/Diquat<sup>+2</sup> + Paraquat<sup>+2</sup>) adsorbido

\*\* Proporción (Diquat<sup>+2</sup>/Diquat<sup>+2</sup> + Paraquat<sup>+2</sup>) remanente



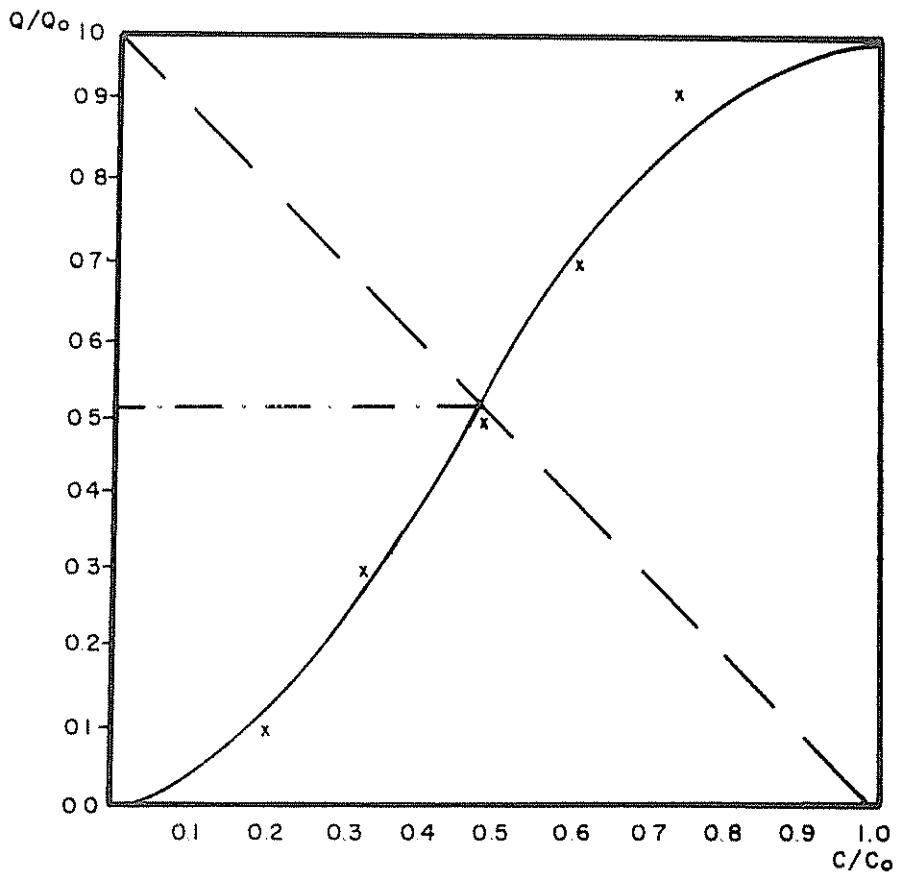


Fig. 10—Relación  $Q/Q_0$  versus  $C/C_0$  para muestra C-12a, de acuerdo al método de Philen, Weed y Weber (53). La línea cortada es la diagonal desde  $(C/C_0=1; Q/Q_0=0)$  y  $(C/C_0=0; Q/Q_0=1)$ .

## 5. DISCUSION

### 5.1 Composición mineralógica

Las arcillas de las muestras CR-11, CR-21, perfil del Alto e Irazú, muestran una composición muy similar, dada por geles de sílice amorfa conjuntamente a fases alofánicas elementales, probablemente lo que Fieldes (31) denomina alófana "B". Además, como es concebible en muestras que tienen períodos de evolución cortos, presentan fuertes contaminaciones de minerales primarios (alfa-cristobalita y feldespatos plagioclasas) hecho demostrado por difracción de rayos-X (11).

Es notoria la disminución de la sílice y minerales primarios con la profundidad, paralela a la transformación de la fase alofánica incipiente a otra más ordenada, posiblemente alófana "AB", según la nomenclatura de Fieldes (31). De acuerdo a esto, la alófana se originaría mediante dos mecanismos: a) por co-precipitación de geles amorfos y b) por formación directa a partir de vidrios volcánicos y feldespatos desordenados (10).

Otro aspecto interesante es con relación a la posible formación de hisingerita, paralelamente, a las muestras donde existe alófana mejor estructurada, o sea, en muestras de 500 años aproximadamente (11). El análisis elemental de dichas muestras da un rango entre 5 y 13% de óxidos de hierro ( $Fe_2O_3$ )(11) lo cuál, podría indicar que este mineral se formaría por co-precipitación entre geles de sílice y férrico, produciéndose un reemplazo de enlaces Si-O-Si por Si-O-Fe. En este caso, en muestras más jóvenes deberían detectarse las reacciones propias de los óxidos férricos, lo que no pudo comprobarse

ya que las muestras fueron sometidas al tratamiento de desferrización (Mahra y Jackson, 1960). El hecho de que exista esa banda en muestras más antiguas, estaría indicando que el Fe forma parte de una estructura arcillosa, lo que en este caso particular, podría ser la hissingerita.

En las arcillas del suelo Cervantes, existe, evidentemente, alófana bien constituida, posiblemente, una mezcla de alófana "A" y "AB" (Fielde, 1955), visualizada por el progreso que experimenta la reacción exotérmica final en ATD; este adelanto, también, puede estar influenciado por minerales primarios presentes en dichas fracciones (1, 10, 11). La posible presencia de hissingerita es notoria e independiente de si se trata de fracciones de arcilla gruesa o fina.

En la fracción menor a 0,2 micrones, parece que la alófana se encuentra menos polimerizada que en la fracción entre 2,0 y 0,2 micrones; además, en la fracción fina, la pequeña inflexión a  $3700\text{ cm}^{-1}$  podría indicar una formación incipiente de metahaloisita.

No fue posible comprobar la existencia de gibsita por ATD e IR, detectada por Besoain (11) mediante difracción de rayos X.

La fracción coloidal inorgánica de los horizontes del suelo Birrisito está constituida esencialmente, por alófana tipo "A", gibsita y posiblemente hissingerita. Estos dos últimos minerales, muestran un aumento con la profundidad y se centralizan en las fracciones entre 2,0 y 0,2 micrones.

Además, el contenido de minerales primarios es menor que en las arcillas de los suelos Cervantes, Irazú y perfil del Alto, habiéndose detectado una incipiente cristalización de minerales kandíticos,

lo que concuerda con las investigaciones de numerosos autores ( , 11, 13, 29, 30, 43).

Las arcillas del suelo Alajuela están compuestas por metahaloisita (haloisita?), principalmente. Es difícil saber cuál de las dos especies corresponde ya que ambas ofrecen un mismo comportamiento al ATD e IR; sin embargo, dada la abundante presencia de alófana, es más lógico admitir la existencia de metahaloisita, al igual que en el suelo Colorado (11).

El posible contenido de hissingerita es, más o menos, constante en todo el perfil pero se sitúa preferentemente en las fracciones de 2,0 a 0,2 micrones. Se supone la existencia de gibsita en los horizontes superiores, especialmente en las fracciones de arcillas entre 2 y 0,2 micrones, siendo mayor el contenido de minerales primarios en los mismos horizontes.

## 5.2 Secuencia evolutiva de la fracción arcilla

Los resultados obtenidos parecen comprobar la universalidad de la secuencia:

Cenizas  $\Rightarrow$  materiales amorfos  $\Rightarrow$  alófana  $\Rightarrow$  metahaloisita/haloisita

La formación de la caolinita en esta secuencia sería posiblemente una cuestión de tiempo, ya que su formación es muy lenta (64). En cambio, la formación de alófana es sumamente rápida, de modo que a 6 o 7 años de ocurrida la deposición, ya se encuentra abundante alófana "B" formada (7, 11). Lógicamente, esta velocidad se ve influenciada por factores ecológicos de clima y topografía, principalmente: Kanno (7) expresa que en las regiones cercanas a los volcanes,

la velocidad de formación de la alófana se ve atenuada por el continuo suplemento de materiales nuevos y Besoaín (6) se refiere a que el tipo de suelo depende más del material generador que del clima, dejando a éste sólo una función reguladora de la velocidad de descomposición de los materiales y sólomente en condiciones locales de restricción en el lavado de bases, las cenizas tenderían a formar minerales smectíticos.

### 5.3 Superficie específica total (SET)

En líneas generales y obviando algunas pequeñas diferencias, las tendencias observadas en los valores de SET siguen, estrechamente, la secuencia evolutiva de las cenizas volcánicas tanto en profundidad como en superficie lo que comprueba su utilidad como parámetro de medición de la evolución. Más aún, a través del uso de la SET, en algunos horizontes cuya caracterización mineralógica dió una composición más o menos similar, se puede identificar, más exactamente, el verdadero estado evolutivo de esas arcillas: este es el caso del suelo Irazú y perfil del Alto (Cuadro 2 y Figura 7) donde se observa un fuerte incremento en los valores de SET, que podría estar indicando una reorganización del material constitutivo en la fracción arcilla, caracterizado por una fuerte división física de las partículas con una disminución en sus diámetros, para posteriormente, formar alófana.

### 5.4 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) total

Los resultados obtenidos para la CIC total demuestran que las tendencias en ella y en SET tienen incrementos paralelos a medida

que los minerales de arcilla progresan hacia una alófana "A" (suelo Cervantes), excepción hecha con A-12 y A-13, que pueden corresponder a un estado intermedio de evolución, donde, tal como se vió en lo referente a la SET, se produciría una fuerte división de las partículas con un consiguiente aumento en los grupos hidróxilos libres, lo que dará un incremento sustancial en la CIC total. Posteriormente con la aparición de minerales cristalinos en suelos derivados de cenizas volcánicas más antiguos, estos parámetros experimentan una curva descendente, siguiendo el orden de predominancia de ellos en el suelo.

La variación con el pH es también, mayor a medida que se va definiendo la alófana "A", llegando a un máximo en el suelo Cervantes. Contrariamente a lo esperado, no disminuye en las arcillas de Birrisito y Alajuela, lo que induce a pensar que la alófana mantiene su predominancia en el primero y en el otro, aún no se alcanza el estado de metahaloisita bien constituida, lo cuál puede traducirse en esa elevada dependencia de la CIC total del pH.

#### 5.5 Densidad de carga superficial

Como se deduce de la Figura 9, la densidad de carga no señala la evolución de las arcillas, al menos las alofánicas, como es este caso, ya que presenta características similares en todas las muestras analizadas en cuanto a su valor y variación con pH, exceptuando de dicha interpretación a las muestras CR-21, A-12, A-13 y A-14, que pueden corresponder a un paso intermedio en la formación de alófana, como se ha explicado anteriormente.

Por lo tanto, la utilidad de la densidad de carga como parámetro que permita deducir el estado evolutivo de las arcillas está muy limitada a aspectos especiales a causa de la tendencia demostrada a mantenerse constante a través de todo el proceso.

#### 5.6 Método del Diquat<sup>+2</sup> - Parquat<sup>+2</sup>

Con base en los resultados obtenidos, se puede deducir que la aplicación de este método para la medición de la densidad de carga de arcillas alofánicas parecería presentar perspectivas halagadoras.

Sin embargo, no es posible llegar a una conclusión definitiva al respecto por cuánto se hace necesario efectuar estudios más detallados en relación a superar los problemas surgidos en el presente estudio. Solamente, en ese caso, se puede llegar a conclusiones definitivas.

## 6. CONCLUSIONES

1. La mineralogía de las muestras de arcillas analizadas, provenientes de diferentes suelos derivados de cenizas volcánicas de Costa Rica y sujetos a regímenes de elevada caída pluviométrica y libre drenaje, obedece a la tendencia general siguiente:  
  
Cenizas → geles amorfos discretos → alófana → metahaloisida → haloisita existiendo otros minerales cristalinos asociados a los amorfos y en suelos de evolución avanzada tal como es el caso de la gibsitita.
2. Es muy posible la existencia de una alófana férrica, la hissingerita, asociada a la alófana propiamente tal en las muestras de arcilla estudiadas. Dicho mineral, no constituiría un mineral originado de la alófana sino que provendría del reemplazo de enlaces Si-O-Si por Si-O-Fe, ya que la ocurrencia de ambos tipos de arcilla es paralela.  
  
No obstante, este aspecto es discutible y debe ser objeto de un estudio posterior más detallado.
3. Las mediciones de SET y CIC total permiten visualizar, detalladamente la secuencia evolutiva de las arcillas alofánicas, manifestando un progresivo aumento desde las fracciones arcillosas de composición elemental hasta las muestras que presentan alófana tipo "A". Posteriormente, descienden por efecto de la presencia de minerales cristalinos, gibsitita y metahaloisita.



4. Existen desviaciones a esta conducta en algunas muestras de arcilla provenientes de cenizas de reciente deposición que al parecer, son debidas a la formación de geles amorfos de elevada SET, y altamente hidroxiladas, inestables y de corta vida, durante el proceso de formación de la alófana, los que no logran ser detectados por los métodos de caracterización de arcillas. En este sentido queda de manifiesto la utilidad de la CIC total y SET como parámetros de evolución de las arcillas. De lo anterior, se deduce la complejidad involucrada en el proceso de formación de alófana y la necesidad de ahondar más los estudios referentes a ello.
5. La densidad superficial de carga no demostró utilidad como medida de la evolución arcillosa por cuánto tiende a mantenerse constante en los diferentes pasos de la secuencia, comprendiéndose por ésto que el ascenso de la CIC total se debe especialmente al aumento en los valores de SET.
6. La única utilidad encontrada de la densidad de carga fue detectar los compuestos altamente hidroxilados de las muestras CR-21, A-12 y A-13, corroborando de esta forma la hipótesis expuesta en el punto 4.
7. El método del Diquat<sup>+2</sup> - Paraquat<sup>+2</sup> podría ser de utilidad en la medida de la densidad de carga de arcillas alofánicas, siempre y cuando se logren superar los problemas experimentales encontrados.

## 7. RESUMEN

Se determinó la composición mineralógica, SET, CIC total y densidad de carga en fracciones arcilla de los diferentes estratos y horizontes de suelos que constituyen una catena, desde el cráter del volcán Irazú hasta el suelo Birrisito. Se incluyó, además, el suelo Alajuela por corresponder a suelo sujeto a régimen pluviométrico más seco.

Se demostró que la secuencia siguiente:

Cenizas→geles discretos→alófana→metahaloisita

se cumple a través del tiempo, a pesar de las diferencias entre los factores formadores de suelo que están actuando sobre cada suelo (precipitación, temperatura, topografía), lo que indica que el curso de la evolución de las cenizas depende más de las características propias de ellas que de factores ambientales.

Es muy posible la existencia de hissingerita, cuya ocurrencia sería paralela a la de la alófana; sin embargo, es un punto que debe ser objeto de mayores estudios.

Los valores encontrados en SET y CIC total a determinado valor de pH, así como su variación con el pH, son coincidentes con la evolución mineralógica de las arcillas, lo que demostró su utilidad como parámetros detectores de dicha evolución, no así la densidad de carga que tiende a mantenerse constante, lo que indica que el aumento en la CIC total es debido principalmente al aumento de la SET.

El uso de estos parámetros permitió detallar aún más la composición mineralógica determinada por ATD e IR, especialmente la de

las arcillas provenientes de cenizas recientes al detectar la posible existencia de compuestos intermedios, al parecer muy inestables, en el proceso formativo de alófana, altamente hidroxilados y de elevada SET.

Paralelamente, se trató de probar la utilidad del método del Diquat<sup>+2</sup> - Paraquat<sup>+2</sup> en la medición de la densidad de carga de arcillas alofánicas. Aparentemente, este método podría ser útil, pero deben superarse problemas metodológicos que impiden una conclusión definitiva.

7a. SUMMARY

Identification of clay minerals, determinations of specific surface (SET), total cation exchange capacity (CEC) and charge density were carried out in clay fractions from ash deposits at different strata and soil horizons. The samples were collected following a topographic sequence starting at the crater of Irazú volcano (3400 m) to Birrisito soil (1500 m), towards the wet Atlantic coast. One soil sample (Alajuela) was collected from the Pacific coast, under drier conditions.

It was shown that clay minerals in these samples may follow the sequence as function of time:

fresh ash → discret gels → allophane → metaballoisite

The sequence seems to depend more on the original parent material rather than on environmental conditions. Allophane is present in most samples.

Hissingerite seems to occur parallel to allophane, but more detailed studies are required to support its existence. The SET and total CEC at different pH's are associated with the mineralogical evolution of clays, indicating the validity of these parameters to detect clay evolution. However, charge density tends to be constant, despite the variations on CEC and SET.

Total CEC and SET were helpful in diagnosing the mineral determined by ATD and IR, especially for clay fractions from recent ash, where the existence of very unstable intermediate compounds seemed to be present.

Diquat<sup>+2</sup> and Paraquat<sup>+2</sup> were also used to measure the surface charge density of allophanic clays. Apparently, the method seemed to be useful, but it needs further improvement for routine use.

8. LITERATURA CITADA

1. AOMINE, S. Some articles of mineralogical interest in the clay of Japan. II. Soil clay minerals, including allophane and imogolite. In Clays of Japan. Tokyo, Geological Survey of Japan, 1969. pp. 167-182.
2. \_\_\_\_\_ y JACKSON, M. J. Allophane determination in Andosols by cation-exchange capacity delta value. Soil Science Society of America. Proceedings 23(3):210-214. 1959.
3. \_\_\_\_\_ y OTSUKA, H. Surface of soil allophanic clays. In International Congress of Soil Science, 9th, Adelaide, Australia, 1968. Transactions. Sidney, Australia, International Society of Soil Science, 1968. v.1, pp. 731-738.
4. \_\_\_\_\_ y YOSHINAGA, N. Clay minerals of some well drained volcanic ash soils in Japan. Soil Science 79(5):349-358. 1955.
5. BARSHAD, I. Chemistry of soils and development. In Bear, F. E. Chemistry of soils. Londres, Reinhold, 1964. pp. 1-63.
6. BESSAIN M., E. Mineralogía de las arcillas de algunos suelos volcánicos de Chile. Agricultura Técnica (Santiago) 18(2): 110-165. 1958.
7. \_\_\_\_\_. Imogolite in volcanic ash soils of Chile. Geoderma 2(2):151-169. 1969.
8. \_\_\_\_\_. Mineralogía de las arcillas de suelos derivados de cenizas volcánicas de Chile. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, 1969. Trabajos presentados. IICA, Turrialba, 1969. pp. A.1.1-17.
9. \_\_\_\_\_. Untersuchungen von Böden aus pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Dissertación Ph.D. Bonn, Universidad de Bonn. 1969. 344 p.
10. \_\_\_\_\_. Curso de Mineralogía de Suelos, Turrialba, Costa Rica, IICA, 1971. p. irr. (mimeo)
11. \_\_\_\_\_. Mineralogía de algunos andosoles de Costa Rica. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1971. p. irr. (mecanografiado)
12. \_\_\_\_\_, SERRATOSA, J. M. e HIDALGO, A. Espectros de absorción infrarroja de la fracción arcilla de suelos volcánicos de Chile. Anales de Edafología y Agrobiología 23:293-303. 1964.

13. BIRRELL, K. S. Surface acidity of subsoils derived from volcanic ash deposits. *New Zealand Journal of Science* 5(4):453-462. 1962.
14. \_\_\_\_\_ y GRADWELL, M. Ion exchange phenomena of some soils containing amorphous mineral constituents. *Journal of Soil Science* 7(1):130-147. 1956.
15. BLASCO, M. Apuntes curso suelos tropicales. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1970. p. irr. (mimeo)
16. BOWER, C. A. Adsorption of o-phenantroline by minerals and soils. *Soil Science* 95(3):192-195. 1963.
17. \_\_\_\_\_ y GOERTSEN, J. O. Surface area of soils and clays by equilibrium ethylene glycol method. *Soil Science* 87(5):289-292. 1959.
18. \_\_\_\_\_ y GSCHWEND, F. B. Ethylene glycol retention by soils as a measure of surface area and interlayer swelling. *Soil Science Society of America. Proceedings* 16(4):342-345. 1952.
19. BROOKS, C. S. Nitrogen adsorption experiments on several clay minerals. *Soil Science* 79(5):331-347. 1955.
20. CARTER, D. L., HELLMAN, M. D. y GONZALEZ, C. L. Ethylene glycol mono-ethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Science* 100(5):356-360. 1965.
21. COLMET-DAAGE, F. et al. Caractéristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques. Deuxième partie: Conditions de formation et d'évolution. *Cahiers ORSTOM. Série Pedologie* 5(4):353-392. 1967.
22. \_\_\_\_\_ et al. Caractéristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques. Troisième partie: Comparaison de l'évolution de quelques sols de régions tropicales chaudes et tempérées froides d'altitude. *Cahiers O.R.S.T.O.M. Série Pedologie* 7(4):495-580. 1969.
23. \_\_\_\_\_ et al. Caractéristiques de quelques sols dérivés de cendres volcaniques de la cote pacifique du Nicaragua. *Cahiers O.R.S.T.O.M., Série Pedologie* 8(2):113-172. 1970.
24. DE MUMBRUM, L. E. y CHESTER, G. Isolation and characterization of some soil allophane. *Soil Science Society of America. Proceedings* 28(3):355-359. 1964.
25. DE VILLIERS, J. M. y JACKSON, M. L. Cation-exchange capacity variation with pH in soil clays. *Soil Science Society of America. Proceedings* 31(5):614-619. 1967.

26. DIAMOND, S. y KINTER, E. B. Surface area of clay minerals as derived from measurements of glycerol retention. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 5th, Illinois, 1956. Clays and Clay Minerals, Washington, D. C., NAS-NRC, 1958. pp. 334-347.
27. DONDOLI, C. y TORRES, J. A. Estudio geo-agronómico de la región oriental de la meseta central. San José, Costa Rica, Ministerio de Agricultura e Industrias, 1954. 190 p.
28. DYAL, R. S. y HENDRICKS, B. B. Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index. Soil Science 69:421-432. 1950.
29. EGAWA, T. Mineralogical properties of volcanic ash soils in Japan. Meeting on the Classification and Correlation of Soils from Volcanic Ash. FAO, Report 14:89-91. Roma. 1964.
30. FASSBENDER, H. Curso de química de suelos. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1969. p. irr. (mimeo)
31. FIELDS, M. Clay mineralogy of New Zealand soils II. Allophane and related colloids. New Zealand Journal of Science and Technology. B. General Research Section 37:336-358. 1955.
32. \_\_\_\_\_ y FURKERT, R. J. Nature of allophane in soils. New Zealand Journal of Science 9(3):608-622. 1955.
33. \_\_\_\_\_ y SWINDALE, S. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part I. New Zealand Journal of Science and Technology. B. General Research Section 36:140-154. 1954.
34. FORSYTHE, W. Apuntes curso de física de suelos. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1971. p. irr. (mimeo).
35. FUENTES, R. Comportamiento de la capacidad de intercambio catiónico en algunos suelos ácidos de origen volcánico. Tesis Mag. Sc. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1971. 112 p.
36. FURKERT, R. J. y FIELDS, M. Allophane in New Zealand soils. In International Congress of Soil Sciences, 9th, Adelaide, Australia, 1968. Transactions. Sydney, Australia, International Society of Soil Science, 1968. v. 3, pp. 131-141.
37. GREENLAND, D. J. y QUIRK, J. P. Surface area of soil colloids. In Joint Meeting of Commissions IV and V, Palmerston North, New Zealand, 1962. Transactions. Lower Hutt, New Zealand, Soil Bureau, 1962. pp. 79-87.
38. GUYOT, J. Mesure des surfaces spécifiques des argiles par adsorption. Annales Agronomiques 20(4):333-359. 1969.



39. HASHIMOTO, I. y JACKSON, M. L. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 7th, Washington, D. C., 1958. Clays and Clay Minerals. New York, Pergamon Press, 1960. v. 5, pp. 102-113.
40. IIMURA, K. The chemical bonding of atoms in allophane. The 'estructural formula' of allophane. In International Clay Conference, Tokyo, 1969. Proceedings. Jerusalem, Israel Universities Press, 1969. v. 1, pp. 161-172.
41. JACKSON, M. L. Weathering of primary and secondary minerals in soils. In International Congress of Soil Science, 9th, Adelaide, Australia, 1968. Transactions. Sydney, Australia, International Society of Soil Science, 1968. v. 4, pp. 281-292.
42. JURINAK, J. J. y NOLMAN, D. H. Applications of the Brunauer, Emmet and Teller equations to ethylene dibromide adsorption by soils. Soil Science 83(6):487-496. 1957.
43. KANNO, I., ONIKURA, Y. e HIGASHI, T. Weathering and clay mineralogical characteristics of volcanic ashes and pumices in Japan. In International Congress of Soil Science, 9th, Adelaide, Australia, 1968. Transactions. Sydney, Australia, International Society of Soil Science, 1968. v. 3, pp. 111-121.
44. KINTER, E. B. y DIAMOND, S. Gravimetric determination of monolayer glycerol complexes of clay minerals. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 5th, Illinois, 1956. Clays and Clay Minerals, Washington, D. C., NAS-NRC, 1958. pp. 318-333.
45. KNOX, E. y MALDONADO, F. Suelos de cenizas volcánicas; excursión al volcán Irazú. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, 1969. Trabajos Presentados. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1969. pp. A.8.1-17.
46. LUZIO, W. Analisis mineralógico de cinco suelos derivados de cenizas volcánicas. Agricultura Técnica (Santiago) 27(3): 105-109. 1967.
47. MAKOWER, B., SHAW, T. H. y ALEXANDER, L. T. The specific surface and density of some soils and their colloids. Soil Science Society of America. Proceedings 2:101-108. 1938.
48. MARTINI, J. A. Distribución geográfica y características de los suelos derivados de cenizas volcánicas en Centro-América. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, 1969. Trabajos Presentados. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1969. pp. A.5.1-19.

49. MEHRA, D. P. y JACKSON, M. L. Iron removal from soils and clays by a ditionithe-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In National Conference on Clays and Clay Minerals, 7th, Washington, D. C. 1958. Clays and Clay Minerals. New York, Pergamon Press, 1960. v. 5, pp. 317-327.
50. MITCHELL, B. D., FARMER, V. C. y McHARDY, W. G. Amorphous inorganic materials in soils. Advances in Agronomy 16:327-387. 1952.
51. NELSON, R. A. y HENDRICKS, B. B. Specific surface of some clay minerals, soils and their colloids. Soil Science 56:285-296. 1943.
52. PEDRO, G. y LUBIN, J. C. Études sur l'évolution géochimique de gels aluminosiliciques et la formation des hydroxydes d'aluminium en conditions de libre drainage. Annales Agronomiques 19(3):293-347. 1968.
53. PHILEN, O. D. Jr., WEED, S. B. y WEBER, J. B. Estimation of surface charge density of mica and vermiculite by competitive adsorption of Diquat<sup>+2</sup> and Paraquat<sup>+2</sup>. Soil Science Society of America. Proceedings 34(3):527-531. 1970.
54. PRATT, P. F. y ALVAHYDO, R. Características da permuta de cations de alguns solos do Estado de São Paulo. Pesquisa Brasileira 1:401-406. 1966
55. QUIRK, J. P. Significance of surface areas calculated from water adsorption isotherms by use of the BET equation. Soil Science 80(6):423-430. 1955.
56. RICH, C. I. Removal of excess salt in cation-exchange capacity determination. Soil Science 93(1):87-94. 1962.
57. RUSSELL, J. D., McHARDY, W. J. y FRAZER, A. R. Imogolite: a unique aluminosilicate. Clay Minerals 8(1):87-99. 1969.
58. SAWHNEY, B. L., JACKSON, M. L. y COREY, R. B. Cation-exchange capacity determination of soils as influenced by the cation species. Soil Science 87(5):243-248. 1959.
59. SHERMAN, G. D. et al. The role of the amorphous fraction in the properties of tropical soils. Agrochimica 8(2):146-163. 1964.
60. SUDO, T. Clay mineralogical aspect of the alteration of volcanic glass in Japan. Clay Minerals Bulletin 1(9): 1953.
61. \_\_\_\_\_. Clay mineralogical aspects of the alteration of volcanic glass in Japan. Clay Minerals Bulletin 2(1):96-106. 1954.

62. SUDO, T. y NAKAMURA, T. Hissingerite from Japan. *American Mineralogist* 37:618-621. 1952.
63. TAMIMI, Y. N., KANEHIRO, J. y SHERMAN, G. D. Ammonium fixation in amorphous Hawaiian soils. *Soil Science* 95(6):426-430. 1963.
64. TAMURA, T. y JACKSON, M. L. Estructural and energy relationship in the formation of iron and aluminum oxides. *Science* 117: 381-383. 1953.
65. URRUTIA, J. Relaciones de los fosfatos monocálcico monohidratado y dicálcico dihidratado en tres suelos ácidos, en condiciones de laboratorio. Tesis Mag. Sc. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1971. 60 p.
66. VAN OLPHEN, H. An introduction to clay colloid chemistry. 3rd. ed. New York, Intersciences Publishers, 1966. 256 p.
67. VARGAS, V. O. y TORRES, J. A. Estudio preliminar de suelos de la región occidental de la meseta central. Costa Rica. Ministerio de Agricultura e Industrias. Boletín Técnica no. 2. 1958. 2 p.
68. WADA, K. Deuteration exchange of hydroxyl groups in allophane. *Soil Science and Plant Nutrition* 12(5):8-14. 1966.
69. \_\_\_\_\_ y ATAKA, H. Ion-uptake phenomena of allophane. *Soil Science and Plant Food* 4(1):12-18. 1958.
70. \_\_\_\_\_ y GREENLAND, J. D. Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of 'amorphous' constituents on soil clays. *Clay Minerals* 8(3):241-254. 1970.
71. \_\_\_\_\_ y MATSUBARA, I. Differential formation of allophane, 'imogolite' and gibbsite in the Kitakami pumice bed. In: *International Congress of Soil Science, 9th, Adelaide, Australia, 1968. Transactions. Sydney, Australia, International Society of Soil Science, 1968. v. 3, pp. 121-131.*
72. YOSHINAGA, N. y AOMINE, S. Allophane in some andosols. *Soil Science and Plant Nutrition* 8(2):5-13. 1962.
73. \_\_\_\_\_ y AOMINE, S. Imogolite in some andosols. *Soil Science and Plant Nutrition* 8(3):22-29. 1962.

APENDICE I

Cuadro 1. Contenido inicial y final de materia orgánica de las fracciones inorgánicas después de tratamiento con agua oxigenada al 30%

Muestra	Símbolo	Contenido M. O.		Tiempo tratamiento días
		inicial %*	final %	
Cráter-11	CR-11	0,44	0,00	7
Cráter-21	CR-21	0,56	0,38	7
Alto-11	A-11	1,19	0,26	7
Alto-12	A-12	4,46	0,06	9
Alto-13	A-13	3,36	0,12	7
Alto-14	A-14	9,01	1,55	14
Irazú-11	I-11	1,09	0,13	7
Irazú-12	I-12	11,09	2,06	25
Irazú-13	I-13	8,54	0,88	14
Irazú-14	I-14	4,41	0,29	9
Cervantes-11	C-11	32,57	2,81	25
Cervantes-12	C-12	21,76	2,67	25
Birrisito-11	B-11	28,07	2,40	25
Birrisito-12	B-12	22,61	2,79	25
Birrisito-13	B-13	7,71	0,16	14
Birrisito-14	B-14	5,22	0,46	9
Birrisito-15	B-15	5,38	0,39	14
Alajuela-11	P-11	15,35	1,52	25
Alajuela-12	P-12	6,75	1,97	14
Alajuela-13	P-13	2,97	1,89	7
Alajuela-14	P-14	2,56	0,56	7

\* % de M. O. se calculó en base de suelo seco a horno (110 C) durante 24 horas

Cuadro 2. Contenido de arcilla y densidad de partículas de la fracción mineral de las muestras estudiadas

Muestra	Símbolo	Arcilla menor 2,0 micrones %	Densidad de partículas* g/cc
Cráter-11	CR-11	5,02	2,72
Cráter-21	CR-21	4,62	2,84
Alto-11	A-11	6,15	2,72
Alto-12	A-12	8,25	2,66
Alto-13	A-13	6,57	2,70
Alto-14	A-14	8,07	2,62
Irazú-11	I-11	6,43	2,75
Irazú-12	I-12	8,64	2,50
Irazú-13	I-13	4,35	2,73
Irazú-14	I-14	11,06	2,71
Cervantes-11	C-11	43,26	2,33
Cervantes-12	C-12	46,39	2,32
Birrisito-11	B-11	68,98	2,31
Birrisito-12	B-12	71,17	2,31
Birrisito-13	B-13	74,23	2,37
Birrisito-14	B-14	76,88	2,33
Birrisito-15	B-15	79,93	2,34
Alajuela-11	P-11	45,76	2,20
Alajuela-12	P-12	52,53	2,41
Alajuela-13	P-13	63,76	2,41
Alajuela-14	P-14	72,32	2,41

\* La densidad de partículas fue determinada por el método del kerosen (34)

Cuadro 3. Tiempos de sedimentación\* de partículas de dos micrones a una profundidad de 20 cm y tiempo de centrifugación para separar arcillas de 2,0 a 0,2 menores a 0,2 micrones

Muestra (símbolo)	tiempo		
	20 C	21 C	22 C
CR-11	14 h 53'	14 h 33'	14 h 08'
CR-12	13 h 52'	13 h 34'	13 h 15'
A-11			14 h 08'
A-12	15 h 27'	15 h 07'	14 h 46'
A-13	15 h 02'	14 h 41'	14 h 22'
A-14	15 h 50'	15 h 29'	15 h 08'
C-11	19 h 18'	18 h 52'	18 h 26'
C-12	19 h 25'	18 h 59'	18 h 33'
B-11	19 h 35'	19 h 09'	18 h 43'
B-12	19 h 35'	19 h 09'	18 h 43'
B-13	18 h 45'	18 h 20'	17 h 55'
B-14	19 h 16'	18 h 50'	18 h 24'
B-15			18 h 10'
I-11	14 h 40'	14 h 20'	14 h 01'
I-12	17 h 03'	16 h 41'	16 h 08'
I-13	14 h 47'	14 h 27'	14 h 07'
I-14			14 h 15'
P-11	21 h 25'	20 h 56'	20 h 32'
P-12	18 h 09'	17 h 46'	17 h 21'
P-13	18 h 13'	17 h 49'	17 h 34'
P-14	18 h 12'	17 h 49'	17 h 23'

\* Calculado con base en la Ley de Stokes

Para separar las arcillas en dos subfracciones, el tiempo de centrifugación se calculó mediante la fórmula siguiente:

$$t(\text{min}) = (63.10^8 \cdot n \cdot \log R/s) / (\text{RPM} \cdot D \cdot (sp-s1)) \quad (10)$$

donde: n = viscosidad del líquido                      s1 = densidad del agua  
R = distancia entre el centro de rotación y eje de sedimentación                      s = distancia entre ejes de rotación y eje de suspensión  
D = diámetro en micrones                      RPM = revoluciones por minuto  
sp = densidad de sólidos

A 25 C y a 2,600 RPM, una partícula límite 0,2 $\mu$  de diámetro y de una densidad de 2,40 g/cc, demora 42'41" en llegar al fondo del tubo de centrifugación, esto es decantar en el tubo.

APPENDICE II



Cuadro 6. Superficie específica total en arcillas mediante el método de EGME\*

Muestra (símbolo)	Diámetro micrones	Superficie	
		m <sup>2</sup> /g	m <sup>2</sup> /cc
CR-11	menor 2,0	112,40	306,80
CR-21	menor 2,0	169,06	481,18
A-11	menor 2,0	235,69	641,41
A-12	menor 2,0	371,26	986,44
A-13	menor 2,0	368,57	996,87
A-14	menor 2,0	298,02	779,77
I-11	menor 2,0	136,09	373,69
I-12	menor 2,0	245,35	613,59
I-13	menor 2,0	434,05	1.186,04
I-14	menor 2,0	508,51	1.380,10
C-11	menor 2,0	613,07	1.426,43
C-12A	2,0 - 0,2	618,98	1.435,23
C-12a	menor 0,2	657,98	1.524,96
B-11	menor 2,0	460,02	1.061,31
B-12	menor 2,0	445,34	1.027,44
B-13A	2,0 - 0,2	332,91	787,66
B-13a	menor 0,2	494,35	1.169,63
B-14	menor 2,0	446,08	1.039,19
B-15A	2,0 - 0,2	343,09	801,87
B-15a	menor 0,2	514,14	1.201,65
P-11	menor 2,0	282,19	619,60
P-12A	2,0 - 0,2	194,16	467,89
P-12a	menor 0,2	364,69	873,83
P-13	menor 2,0	255,41	614,52
P-14A	2,0 - 0,2	214,30	515,78
P-14a	menor 0,2	371,68	894,56
Dickita	menor 2,0	28,72	
Haloisita Bedford	menor 2,0	255,55	
Hectorita	menor 2,0	289,17	
Caolinita	menor 2,0	63,75	
Metabentonita	menor 2,0	55,23	
Montmorillonita Chambers	menor 2,0	757,47	

\* Promedio de dos observaciones

Cuadro 7. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) total en las fracciones de arcilla de los suelos estudiados\*

Mues- tra	Diámetro micrones	CIC total a varios pH								
		4,55		5,30		6,30		7,70		
		meq/g	meq/cc	meq/g	meq/cc	meq/g	meq/cc	meq/g	meq/cc	
CR-11	menor	2,0	0,163	0,443	0,248	0,676	0,332	0,902	0,322	0,875
CR-21	"	"	0,450	1,281	0,722	2,056	1,232	3,506	1,392	3,963
A-11	"	"	0,246	0,669	0,378	1,029	0,461	1,254	0,514	1,399
A-12	"	"	0,975	2,592	1,692	4,496	2,300	6,111	2,803	7,449
A-13	"	"	0,590	1,595	1,233	3,336	1,780	4,815	2,185	5,910
A-14	"	"	0,521	1,362	0,807	2,101	1,544	4,039	1,553	4,064
I-11	"	"	0,143	0,392	0,267	0,732	0,299	0,820	0,385	1,058
I-12	"	"	0,221	0,553	0,370	0,926	0,654	1,635	0,800	2,002
I-13	"	"	0,363	0,992	0,624	1,704	0,907	2,477	1,136	3,103
I-14	"	"	0,494	1,342	0,806	2,188	1,161	3,152	1,512	4,103
C-11	"	"	0,502	1,168	1,221	2,847	1,641	3,817	1,739	4,407
C-12A	2,0 -	0,2	0,339	0,785	0,991	2,298	1,540	3,563	1,649	3,823
C-12a	menor	0,2	0,926	2,310	1,634	3,788	2,312	5,362	2,380	5,513
B-11	menor	2,0	0,270	0,623	0,710	1,636	1,099	2,535	1,452	3,349
B-12	"	"	0,324	0,746	0,663	1,531	1,091	2,448	1,212	2,796
B-13A	2,0 -	0,2	0,175	0,415	0,339	0,802	0,748	1,770	0,992	2,346
B-13a	menor	0,2	0,466	1,103	0,899	2,127	1,475	3,491	2,008	4,752
B-14	menor	2,0	0,346	0,806	0,672	1,567	1,179	2,747	1,610	3,751
B-15A	2,0 -	0,2	0,262	0,613	0,432	1,009	0,790	1,846	1,109	2,753
B-15a	menor	0,2	0,650	1,519	1,148	2,683	1,685	3,938	1,977	4,621
P-11	menor	2,0	0,252	0,554	0,541	1,188	0,841	1,846	0,949	2,035
P-12A	2,0 -	0,2	0,161	0,387	0,349	0,842	0,501	1,207	0,642	1,546
P-12a	menor	0,2	0,419	1,011	0,771	1,859	0,983	2,370	1,236	2,979
P-13	menor	2,0	0,201	0,483	0,369	0,888	0,574	1,382	0,739	1,777
P-14A	2,0 -	0,2	0,254	0,612	0,349	0,841	0,424	1,021	0,582	1,400
P-14a	menor	0,2	0,337	0,811	0,734	1,766	0,933	2,246	1,314	3,162

\*Promedio de dos observaciones

Cuadro 8. 'CIC absoluta' en algunas muestras de arcilla (menor de 2,0 micrones) procedentes del cráter del volcán Irazú, perfil del Alto y suslos Irazú, Cervantes y Birrisito\*

Muestra (símbolo)	Concentración Ba(OH) <sub>2</sub> (N)		Base suelo seco en meq/g**	
	inicial	final	aire	estufa 110C
CR-11	0,0504	0,0355	1,69	1,72
A-11	0,0504	0,0329	1,75	1,82
A-12	0,0504	0,0197	3,05	3,42
A-13	0,0504	0,0215	2,89	3,27
A-14	0,0504	0,0278	2,25	2,68
I-13	0,0435	0,0270	1,65	2,05
I-14	0,0504	0,0266	2,65	2,99
B-12	0,0435	0,0245	1,90	2,17
C-12A <sup>1</sup>	0,0435	0,0270	1,65	2,01
C-12a <sup>2</sup>	0,0435	0,0190	2,45	2,95

\* Promedio de dos observaciones

\*\* Miliequivalentes de Ba(OH)<sub>2</sub> adsorbido en un gramo de arcilla

1 2,0 - 0,2 micrones

2 menor a 0,2 micrones

Cuadro 9. Densidad de carga (meq/m<sup>2</sup>), calculada en base de CIC y SET, para las fracciones de arcilla de los suelos estudiados\*

Muestra (símbolo)	Diámetro micrones	Densidad a varios pH			
		4,55	5,30	6,30	7,70
		-----10 <sup>-3</sup> meq/m <sup>2</sup> -----			
CR-11	menor 2,0	1,447	2,203	2,941	2,853
CR-21	" "	2,662	4,273	7,286	8,235
A-11	" "	1,043	1,605	1,955	2,182
A-12	" "	2,627	4,557	6,213	7,901
A-13	" "	1,600	3,346	4,830	5,927
A-14	" "	1,747	2,706	5,179	5,212
I-11	" "	1,049	1,960	2,194	2,839
I-12	" "	0,901	1,509	2,664	3,262
I-13	" "	0,837	1,437	2,089	2,616
I-14	" "	0,973	1,586	2,284	2,973
C-11	" "	0,819	1,990	2,676	2,837
C-12A	2,0 - 0,2	0,547	1,602	2,544	2,745
C-12a	menor 0,2	1,409	2,485	3,517	3,619
B-11	menor 2,0	0,587	1,541	2,389	3,156
B-12	" "	0,726	1,488	2,383	2,721
B-13A	2,0 - 0,2	0,527	1,018	2,248	2,979
B-13a	menor 0,2	0,943	1,818	2,985	4,063
B-14	menor 2,0	0,775	1,485	2,867	4,056
B-15A	2,0 - 0,2	0,765	1,259	2,303	3,210
B-15a	menor 0,2	1,264	2,233	3,377	3,846
P-11	menor 2,0	0,895	1,918	2,980	3,364
P-12A	2,0 - 0,2	0,828	1,800	2,530	3,304
P-12a	menor 0,2	1,150	2,115	2,696	3,389
P-13	menor 2,0	0,787	1,446	2,249	2,893
P-14A	2,0 - 0,2	1,186	1,630	1,979	2,714
P-14a	menor 0,2	0,907	1,974	2,511	3,535

\* Obtenido de CIC total (meq/g)/SET(m<sup>2</sup>/g)

Cuadro 10. Absorbencia total en soluciones con variables concentraciones de Diquat<sup>+2</sup> y Paraquat<sup>+2</sup>. Cálculo de las constantes de abosrbancia molar de cada sustancia\*

Concentracion (N)		Absorbancia total	
Diquat <sup>+2</sup>	Paraquat <sup>+2</sup>	257μ	307μ
-----10 <sup>-5</sup> -----			
0,5	---	0,012	0,064
---	0,5	0,088	0,007
0,9	0,1	0,042	0,138
0,7	0,3	0,087	0,117
0,5	0,5	0,102	0,083
0,3	0,7	0,133	0,056
0,1	0,9	0,163	0,023

\* Promedio de dos observaciones

$$k_{ip} = \frac{A_i}{(P^{+2})}$$

donde  $A_i$  es la absorbancia a  $\lambda_i$  para solución 0,5 N de Paraquat<sup>+2</sup>;  $k_{ip}$  - constante de absorbancia molar del Paraquat<sup>+2</sup> a  $\lambda_i$ ;  $(P^{+2})$  = concentración del Paraquat<sup>+2</sup>.

$$k_{id} = \frac{A_i}{(D^{+2})}$$

Donde  $A_i$  es la absorbancia a  $\lambda_i$  para solución 0,5 N de Diquat<sup>+2</sup>;  $k_{id}$  = constante de absorbancia molar del Diquat<sup>+2</sup> a  $\lambda_i$ ;  $(D^{+2})$  = concentración del Diquat<sup>+2</sup>.