

10 MAYO 1985

Exp. 3562

REACTIVIDAD OXALATO Y MATERIALES ACTIVOS EN SUELOS  
DE CARGA VARIABLE. APLICACION A LOS ANDISOLES

Tesis Doctoral

Vladimiro Cubas García

La Laguna, Mayo 1985



Este trabajo ha sido dirigido por el Dr. Don José Manuel Hernández Moreno, Profesor Titular de Edafología de la Universidad de La Laguna, ponente del mismo, y por el Dr. Don Enrique Fernández Caldas, Catedrático de Edafología de la Universidad de La Laguna, y se presenta con nuestro visto bueno.

Los Directores

El Ponente

Deseo dejar constancia de mi agradecimiento a los Dres. D. José Manuel Hernández Moreno y D. Enrique Fernández Caldas, directores de la presente Tesis, sin cuyas sugerencias y constante ayuda no hubiera podido realizarse este trabajo.

También quiero expresar mi reconocimiento al Dr. D. Antonio González Batista, iniciador de la técnica seguida en el presente trabajo, cuyas indicaciones me han sido siempre de gran utilidad. A la Dra. D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Luisa Tejedor Salguero por su colaboración en la clasificación de los suelos estudiados y en la interpretación de los difractogramas de rayos X. Al Dr. D. Antonio Rodríguez Rodríguez por su ayuda en los estudios micromorfológicos. A los Ldos. D. Joaquín Hernández Brito, D<sup>a</sup> Montserrat Espino Mesa y D<sup>a</sup> Carmen D. Arbelo Rodríguez, por su activa participación en la parte experimental. A D. Antonio Padrón, por su desinteresada colaboración en todo momento, y, en general, a todos los compañeros del Dpto. de Edafología, que siempre me apoyaron en mi trabajo.

Asimismo, quiero agradecer al Dpto. de Química Técnica las facilidades dadas para la utilización de sus instalaciones. A los Dres. F. Macías Vázquez y E. García Rodeja de la Universidad de Santiago el envío de muestras y datos de numerosos suelos. También por el envío de muestras y datos a los Dres. N. Yoshinaga, K. Wada y K. Kawai. Por último, al Dr. A. Herbillon sus valiosas sugerencias.

## INDICE

	<u>Págs.</u>
<b>I. INTRODUCCION</b>	
Planteamiento.....	1
Materiales amorfos. Actividad.....	3
Criterios de clasificación de Andisoles.....	19
Reactividad Oxalato a pH 6,3.....	25
<b>II. MATERIAL Y METODOS</b>	
Muestras de suelos.....	34
Suelos modelo.....	36
Síntesis de alofanas.....	37
Síntesis de gibsita.....	37
Síntesis de goetita.....	38
Métodos.....	39
Cinética del oxalato amónico.....	47
<b>III. RESULTADOS</b>	
Caracterización de materiales.....	49
Reactividad Oxalato.....	56
Adsorción de fosfato.....	63
<b>IV. DISCUSION</b>	
Reactividad Oxalato .....	70
Adsorción de fosfato. Relación con Ro.....	81

	<u>Págs.</u>
Reactividad Oxalato y tipología de suelos.....	93
Reactividad Oxalato y Al y Fe activos.....	100
Reactividad Oxalato y adsorción de fosfato.....	104
V. CONCLUSIONES .....	106
VI. BIBLIOGRAFIA.....	110
VII. TABLAS	
VIII. FIGURAS	

## I. INTRODUCCION

## I. INTRODUCCION

Un aporte muy reciente de la Ciencia del Suelo es la separación de dos grandes clases dentro del espectro de suelos conocidos: suelos de carga permanente y suelos de carga variable.

La Ciencia del Suelo se inició y desarrolló en Europa y Norteamérica. Como consecuencia, el conocimiento de las propiedades del suelo, génesis, evolución y utilización se basaron principalmente en los suelos de carga permanente.

Los suelos de carga permanente deben sus propiedades físicas y químicas al predominio de filosilicatos en su fracción coloidal. Las propiedades particulares de los suelos de carga variable se deben fundamentalmente al predominio de constituyentes con superficies hidroxiladas, sobre todo grupos Fe-OH y Al-OH: óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio cristalinos y amorfos, materiales alofánicos y complejos organominerales. Las características de carga de estas superficies dependen de los iones determinantes de potencial (principalmente iones  $H^+$  y  $OH^-$ ) y de la fuerza iónica de las soluciones de contacto con estas superficies (Van Olphen, 1972).

Como consecuencia de la extensión de los estudios edafológicos a las zonas intertropicales, se ha producido en los últimos años una acumulación considerable de conocimientos sobre los suelos de carga variable que requieren una metodología de estudio propia debido a sus características particulares.

Podemos considerar que los trabajos de Van Raij y Peech (1972)

inician esta nueva etapa metodológica de estudio. Las repercusiones de estos trabajos se debieron a la innovación de aplicar a los suelos unas técnicas ya aplicadas a otros materiales, principalmente óxidos e hidróxidos. Podemos citar en este sentido la determinación del punto cero de carga mediante valoración potenciométrica o retención iónica, ampliamente aplicada al estudio de óxidos e hidróxidos (Parks, 1967) o los trabajos de adsorción aniónica en estos mismos materiales (Parks y De Bruyn, 1962; Parks, 1967; Hingston et al., 1971, 1972).

Estas técnicas no son en general susceptibles de utilizarse como métodos de rutina debido a que consumen mucho tiempo y necesitan personal con cierta especialización. Por esta razón se tiende actualmente a buscar técnicas sencillas, precisas y no costosas que facilitarían la optimización de la transferencia agrotecnológica (Kimble, 1981).

Las propiedades de superficie de los suelos de carga variable pueden manifestarse más o menos intensamente dependiendo de la cantidad de superficie expuesta por sus constituyentes. En este sentido tenemos dos extremos: suelos con pequeña superficie específica, definidos por una baja capacidad de cambio, o suelos LAC (Low Activity Clay) o con "arcilla de baja actividad" (Soil Survey Staff, 1975); siendo ejemplos oxisoles y vertisoles. En el otro extremo tenemos suelos con superficie específica muy elevada donde las propiedades antes citadas se exaltan considerablemente; es el caso de los suelos que contienen cantidades importantes de materiales amorfos y cuyo ejemplo por excelencia lo constituyen los Andisoles. Estos materiales son los responsables principales de que la determinación

de las propiedades físicas y químicas de estos suelos dependa de su estado físico, principalmente las condiciones de humedad. Este hecho añade otra dificultad al estudio de estos suelos.

Dentro de este contexto, en el presente trabajo estudiamos un procedimiento para caracterizar las superficies de los materiales no cristalinos del suelo y se aplica fundamentalmente al estudio de Andisoles. Para justificar este estudio consideraremos a continuación la tendencia actual de caracterizar los materiales amorfos por su actividad más que por su cantidad y posteriormente la evolución de la clasificación de los Andisoles en función de este concepto de actividad.

#### MATERIALES AMORFOS. ACTIVIDAD.

La orientación del estudio de los materiales coloidales del suelo ha cambiado con el tiempo. A principios de siglo se pensaba que consistían en combinaciones de silicatos hidratados. En la década de los veinte se destacó la analogía entre éstos y los silicatos sintéticos amorfos mezclados con óxidos hidratados (compuestos de adsorción de composición indefinida formados por coprecipitación de óxidos coloidales de carga opuesta) (Mattson, 1927, 1928).

En la década siguiente los trabajos de Mattson y colaboradores (Mattson, 1931, 1932; Mattson y Wiklander, 1940) hicieron importantes contribuciones al conocimiento de los coloides, sobre todo la elucidación de la interacción electroquímica entre la superficie de los coloides y los iones en solución,

fenómenos electrocinéticos, electrodiálisis, cambio catiónico y aniónico y su relación con la composición química.

En especial se establecieron las leyes del comportamiento coloidal dándose la primera interpretación moderna de la naturaleza de las superficies del tipo dependiente del pH, algunas de ellas todavía vigentes.

A partir de aquí y hasta la década de los sesenta el interés de los investigadores se desplazó hacia la caracterización de filosilicatos del suelo y su comportamiento en función de su estructura cristalina debido a la aplicación de la difracción de rayos X y el consiguiente descubrimiento de las arcillas cristalinas en los suelos.

De esta forma, se fue acumulando una evidencia cada vez mayor de que la fracción coloidal del suelo era cristalina y de que su comportamiento físico y químico podía relacionarse con propiedades de sistemas coloidales de partículas cristalinas con carga permanente.

Para facilitar la identificación y estudio de las especies minerales cristalinas, fueron sistemáticamente eliminados de la fracción arcilla la materia orgánica, los minerales amorfos a los rayos X, los carbonatos libres y los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio. Los componentes no cristalinos fueron tratados como contaminantes e ignorados durante mucho tiempo.

A finales de los sesenta surgió un renovado interés por los constituyentes amorfos del suelo. Se apreció que cuando se encuentran en cantidades sustanciales, producen un marcado efecto sobre las propiedades físicas

y químicas del suelo.

Tradicionalmente se ha utilizado el término "amorfo" para definir aquellos materiales que no pueden ser detectados por rayos X.

La utilización de los rayos X como un criterio de cristalinidad, se sabe hoy que es insuficiente porque hay materiales con un tamaño de partícula extremadamente pequeño que son "amorfos" a los rayos X, pero dan fenómenos de difracción cuando son examinados con un haz de electrones.

Por esta razón el término "no cristalino" recomendado por el Comité de Nomenclatura de la AIPEA (Bailey, 1979) tampoco es preciso. En realidad hay una gradación continua entre los materiales cristalinos y amorfos.

Recientemente se ha recomendado (Wada y Harvard, 1974) una distinción entre ambos tipos de materiales más satisfactoria, llamando ordenación de largo alcance al estado cristalino y ordenación de corto alcance al estado no cristalino.

Wada (1981) distingue cuatro casos en la definición de estado cristalino: presencia únicamente de ordenación de corto alcance (estado no cristalino), ordenación de largo alcance en una o dos dimensiones (estado paracristalino) o en las tres dimensiones (estado cristalino). En esta definición la alofana es un ejemplo de estado paracristalino con defecto y la imogolita, paracristalino sin defecto.

La presencia de defectos o "enlaces rotos" superficiales puede dar lugar a grandes diferencias químicas en la superficie; este hecho puede

explicar las diferencias de reactividad entre materiales con superficies específicas similares.

Estas dificultades explican que recientemente se haya introducido el término actividad para caracterizar las propiedades debidas a la presencia de material amorfo. Para De Villiers (1971) los índices de reactividad química o actividad probablemente tienen mucho más significado que la cuantificación dudosa de los materiales amorfos. Wada (1980) sugiere que el "complejo de cambio dominado por compuestos amorfos" estaría mejor definido por el término aluminio "activo" que por los mal definidos compuestos amorfos. Para Parfitt (1978, 1979) la química de los materiales amorfos está determinada por grandes cantidades de hierro y aluminio activos, entendiendo por activos los grupos Fe-OH y Al-OH libres.

Pero la introducción del término actividad plantea a su vez nuevos problemas, y es que carece de una significación precisa. En efecto, el concepto de actividad tiene diversas connotaciones de tipo físico y químico. Recordemos los suelos LAC (Low Activity Clay) definidos por una baja capacidad de cambio (Soil Survey Staff, 1975) o el concepto de "Clay Activity": límite plástico/% arcilla (Skempton, 1953).

Estrictamente, el concepto de actividad está asociado a unas características químicas de la superficie (aspecto cualitativo) que se manifiestan en una cantidad de superficie (aspecto cuantitativo). La capacidad de cambio catiónico es un índice de actividad que puede expresarse:

$$CCC = \sigma \times S_o$$

CCC : Capacidad de Cambio Catiónico (meq/100 g).

$\sigma$  : Densidad de carga superficial (meq/m<sup>2</sup>).

S<sub>o</sub> : Superficie específica (m<sup>2</sup>/g).

De forma análoga se podría definir la actividad de una forma más general:

$$A = a \times S_o$$

En este caso a (o actividad específica) representaría las propiedades químicas de la superficie.

En los materiales amorfos oxídicos del suelo surgen dos problemas respecto a a y S<sub>o</sub>.

- 1) Generalmente en los materiales amorfos el concepto de superficie específica pierde su sentido convencional.
- 2) ¿Pueden integrarse diferentes propiedades químicas superficiales en un sólo parámetro?

A continuación hacemos unas consideraciones sobre estos dos puntos.

#### 1) Superficie específica.

Los materiales amorfos presentan superficies específicas elevadas, en el rango de 50-1000 m<sup>2</sup>/g.

Además, en estos materiales la porosidad de la estructura es considerable, siendo muy frecuentes los microporos que contienen cantidades aprecia-

bles de agua, tanto adsorbida en la superficie como incorporada a la estructura.

Con estas características, el significado de superficie específica es difícil de precisar, excepto en condiciones bien definidas (Pyman y Posner, 1978). La asignación de una superficie específica a un material amorfo debe estar relacionada con el fin para el cual la superficie específica va a utilizarse y dependerá del método utilizado en un grado mucho mayor que en el caso de los minerales cristalinos. En el estudio comparativo realizado por Aomine y Otsuka (1968) sobre la caracterización de arcillas alofánicas, el método del EGME aparece como el más adecuado. Más recientemente han aparecido nuevas aportaciones que indican el carácter microporoso de tales arcillas (Rousseaux y Warkentin, 1976; Paterson, 1977; Wada y Wada, 1977).

Paterson (1977) indica que la elevada adsorción potencial normalmente encontrada en los microporos puede conducir a una retención de glicol en exceso sobre la cantidad requerida para la formación de una monocapa, dando entonces elevados valores de superficie específica. Asimismo Pyman y Posner (1978) han mostrado que, para sistemas microporosos sintéticos, el procedimiento del EGME generalmente sobreestima la verdadera superficie específica. De acuerdo con estos autores, una estimación correcta de la superficie específica de tales sistemas microporosos daría un valor comprendido entre el de la superficie externa (basado en el tratamiento BET de la isoterma de adsorción de  $N_2$ ) y el obtenido por el mismo tratamiento

de la isoterma de adsorción de agua. En el estudio de Pyman y Posner, el valor  $S_o(T)$ , a pesar de ser empírico parece dar una estimación aproximada de este "valor correcto".

Por otra parte la superficie específica de los materiales no cristalinos no es una propiedad permanente de estos sistemas.

Los sólidos no cristalinos pueden considerarse como líquidos sobreenfriados que en estado muy hidratado coalescen con otros materiales similares (Uehara y Gillman, 1981). Estas propiedades reológicas particulares dan lugar a que se "renueven" continuamente las superficies expuestas. En general, en un sistema de partículas (cristalinas o no) de diámetro muy pequeño (por ej. 5-10 nm) la cantidad de superficie expuesta depende del estado de asociación de las partículas que a su vez depende de las características del medio (pH, fuerza iónica, presencia de materia orgánica, etc.).

## 2) Características químicas de la superficie.

La química de la superficie de los materiales amorfos, y en general de la superficie de carga variable del suelo, dependen de las características de los grupos OH superficiales que son responsables de propiedades importantes como:

- a) Cargas superficiales y acidez superficial.
- b) Adsorción de aniones por cambio de ligando.

Las tres propiedades han sido utilizadas como índices de reactividad química.

Por otra parte, la determinación de la reactividad química de un grupo  $\text{OH}^-$  superficial en una superficie hidroxilada depende de las condiciones en que se haga su medida. La determinación de las propiedades enumeradas arriba ilustra bien este hecho.

a) Cargas superficiales y acidez superficial.

Los valores de CCC y CCA teóricamente nos dan información sobre los grupos OH capaces de crear carga negativa y positiva. Pero esta carga varía con el pH y la fuerza iónica del medio, lo cual obliga a determinar CCC y CCA en función de estas variables si se quiere tener una idea del comportamiento de la superficie. Además no es siempre fácil interpretar los resultados, por ejemplo, distinguir entre retención culómbica y no culómbica (Wada y Harada, 1969), particularmente en los materiales microporosos o con una configuración especial como las asociaciones de túbulos de imogolita (Clark y McBride, 1984; Theñg et al., 1982).

Por otra parte, la distinción entre grupos superficiales definidos como OH y  $\text{OH}_2$  no parece correcta y la descripción de la superficie debería hacerse en términos de una capa compacta de átomos de oxígeno con una cantidad asociada de protones, entre uno y dos por átomo de oxígeno (Beek y van Riemsdijk, 1979).

Estas dificultades explican por qué se utilizan cada vez menos los parámetros que definen la carga variable en los suelos. Por ejemplo, el criterio de carga variable (carga variable/ $\text{CCC}_{8,2}$ ) se ha suprimido de los criterios de clasificación de Andisoles, viéndose la necesidad de introdu-

cir un parámetro alternativo para establecer la carga variable (ICOMAND, 1981).

De hecho, prosigue una investigación activa sobre el tema. Recientemente Uehara y Gillman (1981) han sugerido un procedimiento de capacidad de cambio compulsivo basado en el procedimiento de Bascomb (1964), pero tampoco está exento de problemas (consumo de tiempo y ajuste de la fuerza iónica).

Las posiciones asociadas a la acidez superficial de las superficies hidroxiladas de los materiales del suelo se deben en gran parte a la disociación y/o adsorción de protones de los grupos Al-OH, Fe-OH, Si-OH. Estas posiciones son de ácido débil. Además, habría posiciones ácidas más fuertes producidas por cargas permanentes asociadas al Al(IV), aunque no está clara la importancia de estas cargas si es que realmente existen (González Batista et al., 1982a).

La alofana se considera un ácido más débil que la montmorillonita, caolinita y haloisita sobre la base de su capacidad de cambio dependiente del pH. Birrell y Gradwell (1956), Wada y Ataka (1958), Fieldes y Schofield (1960), Tanabe, 1970; llegan a la misma conclusión tratando alofana, haloisita, caolinita y montmorillonita con  $\text{AlCl}_3$  y determinando los contenidos de Al y H cambiables, suponiendo que  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{H}^+$  son retenidos por posiciones ácidas fuertes y débiles respectivamente.

Diferentes investigadores han demostrado que el contenido de humedad influye considerablemente sobre el carácter ácido de estos minerales (Mor-

tland, 1970; Tanabe, 1970; Henmi y Wada, 1974; Harada y Wada, 1974; Henmi, 1977).

El efecto del contenido de agua se ha explicado en términos de un aumento del efecto de polarización ejercido por los cationes de cambio sobre las pocas moléculas de agua restantes.

Existen diferencias en el carácter ácido entre la alofana ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2$ ) y la imogolita ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$ ). La alofana se comporta como un ácido fuerte en ambiente medianamente seco aunque su acidez disminuye considerablemente al aumentar el contenido de agua. Aunque todavía no se ha confirmado una correspondencia entre el número de posiciones de cambio catiónico y el número de posiciones ácidas, se ha observado una "neutralización" de la acidez por cationes alcalinos y alcalinotérreos para una arcilla medianamente seca (alofana y montmorillonita).

Henmi (1977) al estudiar la dependencia del carácter ácido de las alofanas con su composición química (relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ha encontrado que el carácter ácido se debilita al disminuir la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

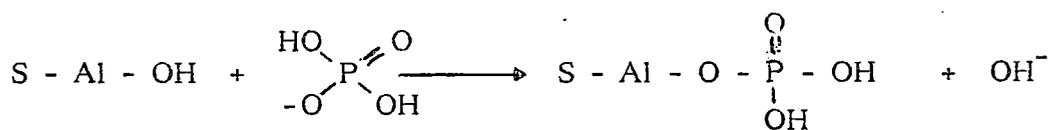
Esta variación sugiere una diferencia de estructura estrechamente asociada a la composición química que puede radicar en los contenidos diferentes de Al en coordinación 4, el cual aumenta al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Henmi y Wada, 1976). Esta variación del carácter ácido puede predecir otras propiedades superficiales tales como el cambio iónico, adsorción iónica y cargas superficiales de acuerdo con las diferentes composiciones químicas.

b) Adsorción específica de aniones.

Generalmente, la adsorción de aniones es proporcional a la cantidad de cargas positivas. Una característica de las superficies oxídicas es su capacidad de adsorber determinados aniones con independencia de la cantidad de carga positiva e incluso en superficie con carga negativa neta. La adsorción está generalmente asociada con una liberación concomitante de grupos  $\text{OH}^-$  (Koltoff, 1936; Samson, 1952; Hsu y Rennie, 1962).

Por razones evidentes, el anión más estudiado en los suelos ha sido el fosfato, y el mecanismo de adsorción en estas superficies es probablemente el más importante de todos los que intervienen en la fijación de fosfato por el suelo.

Los aniones como los oxiácidos (ej. fosfato) y el fluoruro pueden entrar en coordinación con iones metálicos de la superficie ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) desplazando grupos  $\text{OH}^-$  o  $\text{H}_2\text{O}$  coordinados previamente a estos iones. Esta reacción se conoce como cambio de ligando o "penetración aniónica" (Hingston et al., 1967, 1972).



Generalmente, la adsorción de aniones polipróticos aumenta al disminuir el pH y presenta un máximo a valores de pH que coinciden con el pK del ácido (Hingston et al., 1968). Esta tendencia se ha asociado a un

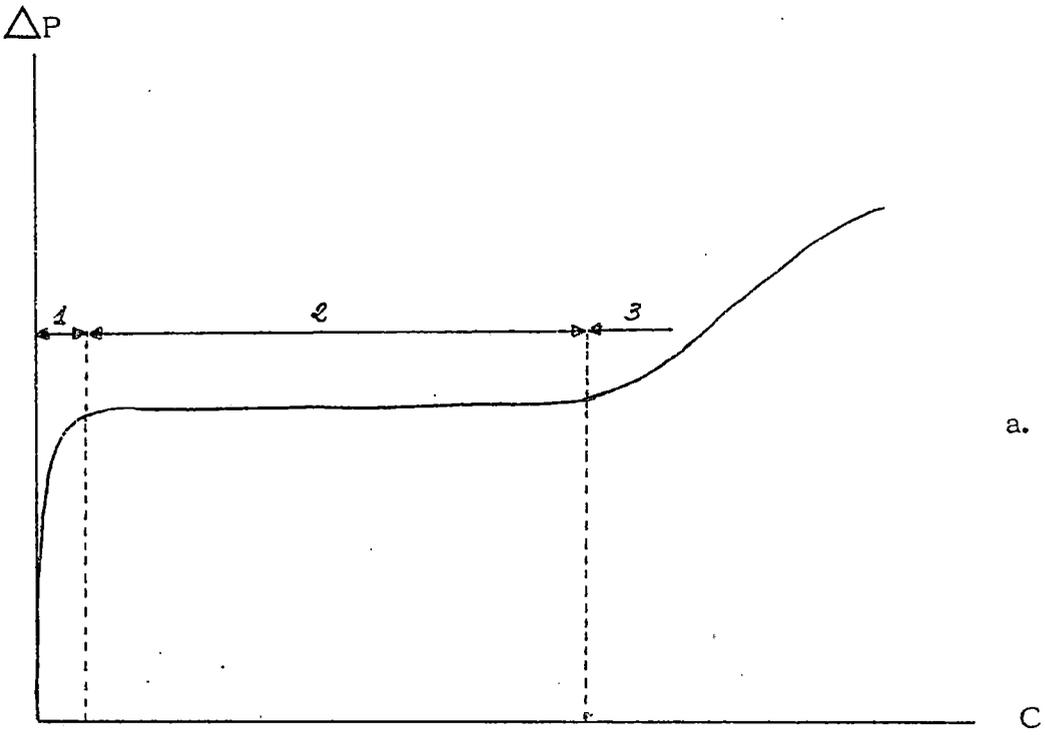
aumento de la energía libre para la adsorción de protones, lo que provee más posiciones para la adsorción (Hingston et al., 1972). También se puede considerar que a  $\text{pH} \approx \text{pK}$  es máxima la relación entre el anión (ácido disociado) disponible para el cambio y la cantidad de dador de protones (ácido sin disociar) capaz de neutralizar los grupos  $\text{OH}^-$  liberados.

En el caso de hidróxidos cristalinos de hierro y aluminio, los grupos  $\text{OH}$  ( $\text{OH}_2$ ) capaces de dar reacciones de cambio de ligando se han denominado grupos activos y han sido atribuidos a grupos  $\text{Al-OH}$  y  $\text{Fe-OH}$  en coordinación sencilla; los grupos  $\text{OH}$  en más de una coordinación (por ejemplo,  $\text{Al-OH-Al}$ ) no serían activos en este sentido (Parfitt et al., 1975, 1977a, 1977b, 1977c, 1978).

Esta diferenciación de grupos  $\text{OH}$  se realiza en un rango de concentraciones muy bajas ( $\sim 0,5$  mM) de anión. Pero a concentraciones superiores las superficies hidroxiladas empiezan a ser "atacadas"; es decir, reaccionan grupos considerados "no activos". En los compuestos cristalinos, las isothermas de adsorción generalmente diferencian bien los dos mecanismos "adsorción verdadera" y ataque a la superficie.

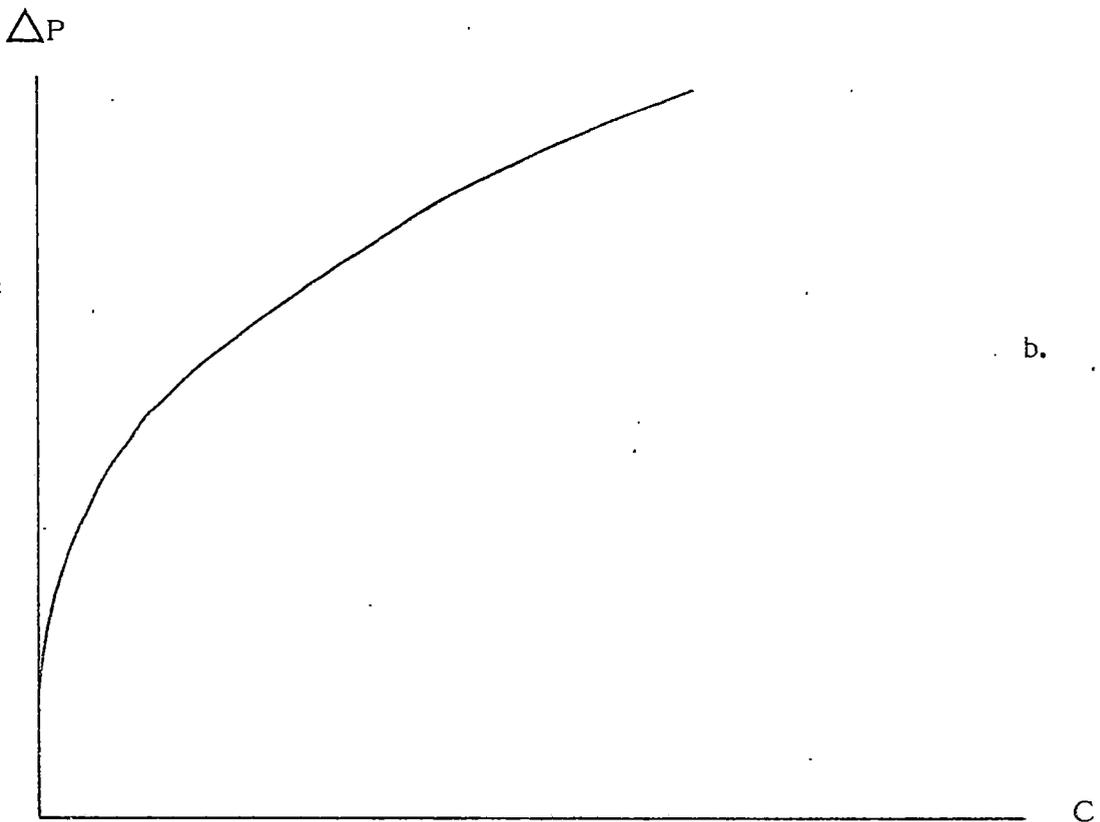
Para un óxido cristalino, podemos esquematizar una isoterma de adsorción como en la figura I a, donde puede observarse:

- 1.- Adsorción de alta afinidad (grupos "activos").
- 2.- Tramo de estabilidad de la superficie.
- 3.- La superficie es inestable y reacciona con el anión, aumentando de nuevo la adsorción.



a.

C



b.

C

FIGURA I

Los sistemas monominerales de partículas bien cristalizadas con tamaño homogéneo facilitan la identificación y cuantificación de los mecanismos.

En el otro extremo se encuentran los sistemas no cristalinos donde hay una gradación continua entre los grupos de alta afinidad y el resto (figura I b).

Por otra parte, el carácter "líquido" de muchos materiales amorfos, antes mencionado, implica que continuamente se puedan exponer nuevas superficies durante la reacción. Por ejemplo, una superficie con fosfato adsorbido puede coalescer con otra y el fosfato adsorbido al principio quedaría ocluido, quedando expuestas nuevas superficies para adsorber más fosfato de la solución ( Uehara y Gillman, 1981). Esto explica la adsorción continuada de fosfato, por una parte, al aumentar la concentración de anión y por otra, en el transcurso del tiempo.

La situación se complica aún más teniendo en cuenta la tendencia a la agregación de los suelos de carga variable.

La existencia de grandes agregados estables determina que aparezca una etapa controlante de difusión y también contribuye a explicar la influencia del tiempo en el proceso de adsorción de aniones por el suelo (Barrow y Shaw, 1976; Barrow, 1978). Un ejemplo ilustrativo en este sentido es el dado por Blakemore (1980) al estudiar un Andisol típico que cumple con creces todos los requerimientos de propiedades ándicas excepto el pH en NaF que sólo alcanza el valor de 8,9. Al tratar con

ultrasonidos, el pH en NaF sube rápidamente a 11. Atribuye este fenómeno a la existencia de agregados muy consistentes que reducen la superficie específica efectiva. Estas consideraciones ponen de manifiesto la dificultad de dar una definición general del término actividad. Las definiciones que se han hecho hacen depender normalmente el concepto de actividad de la utilización que se vaya a hacer de la misma, desde clasificación de suelos a niveles superficiales hasta la diferenciación de especies minerales semejantes. En este sentido observemos que la adsorción de fosfato se ha utilizado a niveles de concentración de  $1 \mu\text{M}$  de fosfato para determinar el aluminio reactivo en alofanas, (Parfitt y Henmi, 1980) o a niveles superiores a 10 mM para la clasificación de suelos (ICOMAND, 1983; Kawai, 1977, 1984). Asimismo, el método de liberación controlada de grupos  $\text{OH}^-$  por el ion fluoruro (Bracewell et al., 1970) se ha mostrado útil en la caracterización de material desordenado pero la disolución es sustancial y no refleja adecuadamente las propiedades superficiales.

Otro aspecto que presenta la utilización de la adsorción de aniones por cambio de ligando es que no es específica de las superficies minerales. En efecto, los complejos organominerales pueden tener aluminio y hierro "activos" (Wada, 1980) que reaccionan con el fosfato y el fluoruro pudiéndose desprender grupos  $\text{OH}^-$  en la reacción. Por lo tanto, la sustitución de "determinación de material amorfo" por "determinación de actividad" implica la extensión a otro tipo de

compuestos que tienen propiedades importantes no comunes con los primeros.

Paralelamente al estudio de los índices de actividad la investigación de los materiales "no cristalinos" ha proseguido en sus aspectos fundamentales. A esto sin duda ha contribuido la utilización de los modernos y refinados métodos espectrográficos tales como la espectroscopía Mössbauer, NMR, ESR, ESCA, así como el perfeccionamiento de las técnicas de microscopía electrónica. Entre las propiedades más estudiadas destaquemos el tamaño y morfología y asociación de las partículas, desorden estructural y sustituciones isomórficas. Los estudios recientes también han puesto de manifiesto la importancia que pueden tener en el suelo pequeñas cantidades de material no cristalino; por ejemplo, en la agregación de partículas (Uehara y Gillman, 1981; Robert et al., 1981).

No obstante, la utilización de un método de disolución selectiva sigue siendo muy atractiva debido a la sencillez y accesibilidad del procedimiento. En este sentido, la combinación de los modernos métodos instrumentales con otras técnicas ha permitido precisar el significado de algunos agentes de disolución selectiva. Así el reactivo de Tamm ha adquirido un nuevo interés. En efecto, Fey y Le Roux (1975) demostraron la especificidad de la extracción con oxalato a pH 3 para alofanas sintéticas y naturales. Esta selectividad también ha sido confirmada por Higashi e Ikeda (1974) y Parfitt y Henmi (1982). Asimismo Farmer et al. (1983) señalan que el oxalato a pH 3 (4 h) parece ser el extractante sencillo más efectivo de las formas inorgánicas translocadas de Fe, Al y Si en los Podsoles.

### CRITERIOS DE CLASIFICACION DE ANDISOLES.

Como hemos indicado anteriormente, el presente trabajo se basa fundamentalmente en el estudio de andisoles. Creemos conveniente hacer unas consideraciones para destacar cómo la clasificación de estos suelos, desde su denominación de Ando suelo, ha tenido una evolución estrechamente ligada a la caracterización de los "materiales amorfos" y las propiedades químicas y físicas asociadas.

El término Ando suelo (Ando Soil) se introdujo en 1947 durante el reconocimiento de suelos llevado a cabo en Japón por edafólogos norteamericanos que constataron la dificultad de hacer corresponder estos suelos con cualesquiera de los grandes grupos del sistema americano vigente en aquella época. Por su morfología se acercaban a los grupos de Suelos de Pradera y Pardos Forestales (actuales Hapludolls y Eutrochrepts, respectivamente) reconocidos en aquel momento en USA; sin embargo, su composición y propiedades químicas eran muy diferentes, acercándolos a los Podsoles. Finalmente se les creó un gran grupo dentro del orden de los suelos Intrazonales (Simonson, 1979).

El nombre Ando suelo aparece por primera vez en la literatura científica en 1949 (Thorp y Smith, 1949) y fue adoptado por numerosos sistemas de clasificación. En la clasificación francesa (C.P.C.S., 1967) y en la leyenda del Mapa de Suelos del Mundo de la FAO-UNESCO (1974) las dos palabras Ando suelo se convierten en el término Andosol. En la Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1975) se define el suborden de los Andepts dentro del orden Inceptisol.

En 1978 G. Smith propone crear una nueva clase para los Andisoles en la Soil Taxonomy (notar la nueva ortografía) y se crea un comité internacional para el estudio de estos suelos y "proveer el orden Andisol para al menos aquellos suelos que son actualmente Andepts" (ICOMAND, 1979).

El concepto central de Andisol es el de "un suelo desarrollado sobre cenizas volcánicas, pumitas y otros materiales piroclásticos, con un complejo de cambio dominado por compuestos amorfos a los rayos X de aluminio, silicio y humus, o una matriz dominada por vidrio, y que tiene uno o más horizontes de diagnóstico aparte del horizonte ócrico" (Smith, 1978).

En la tabla adjunta se presenta un esquema donde se puede seguir la evolución de la clasificación desde el suborden de los Andepts hasta la última propuesta de ICOMAND (1984) sin considerar los criterios de profundidad.

Es interesante destacar los dos criterios que llevan a la clasificación de Andepts. Por un lado el requisito ECDAM y por otro el de material vítrico. Estos dos criterios llevarán más tarde al concepto de material vítrico y material ándico, estableciéndose una discontinuidad dentro del orden Andisol.

En la propuesta del orden Andisol (Smith, 1978) se introduce ya el criterio de pH en NaF para el material vítrico, pero bajando el valor a 9,2 en lugar de 9,4 requerido para el ECDAM.

A partir de la propuesta de 1978, las variaciones más importantes que aparecen en las propuestas siguientes se refieren principalmente a la definición del "complejo de cambio dominado por materiales amorfos"

(ECDAM) que es sustituida por parámetros más operativos.

En la Soil Taxonomy el ECDAM viene definido por los siguientes puntos:

- 1.- CCC de la arcilla pH 8,2 es  $> 150$  meq/100 g de arcilla medida.  
Este alto valor es debido en parte a la mala dispersión.
- 2.- Si el contenido en  $H_2O$  (15 bar)  $\geq 20\%$ , el pH de una suspensión de 1 g de suelo en 50 ml de NaF 1 N  $> 9,4$  después de 2 min.
- 3.- Contenido en  $H_2O$  (15 bar)/arcilla medida  $> 1,0$ .
- 4.-  $\%C > 0,6\%$ .
- 5.- Presencia de un efecto endotérmico a baja temperatura por ATD.
- 6.- Densidad aparente de la tierra fina a 1/3 bar  $< 0,85$ .

Blakemore (1978) critica los puntos nº 1 y 2 por las dificultades de obtener valores de contenido en arcilla que reflejen una propiedad válida del suelo. Señala también la no utilización en el ECDAM de propiedades de cambio aniónico, características de los compuestos amorfos y que diferencian estos materiales de la materia orgánica. Sugiere la incorporación de dos nuevos puntos: una retención de fosfato superior al 90% y un criterio que representa la carga variable:  $\text{carga variable}/\text{CCC}_{8,2} > 0,7$ ; siendo la carga variable igual a la diferencia entre la capacidad de cambio catiónico, CCC, a pH 8,2 y la suma de bases más aluminio de cambio.

En propuestas posteriores (1980) se sugiere elevar este valor a 0,8 y ensayarlo ya que algunos Spodosoles y Oxisoles dan valores de este orden. En esta misma circular K. Wada sugiere que el complejo de cambio de los Andisoles estaría mejor definido por el aluminio "activo" que por

el ambiguo término de amorfo.

En la circular nº 5 (1983) desaparece el requisito de carga variable debido principalmente a la contribución importante de la materia orgánica a este tipo de carga, a que el límite inferior del pH no presenta un valor fijo ya que depende del pH del suelo y a que los límites superior e inferior se miden en electrolitos diferentes.

En esta circular nº 5 también desaparece un parámetro importante: el pH en NaF que es sustituido por el aluminio extraído en oxalato amónico a pH 3. Asimismo se define en esta circular las propiedades vítricas y las propiedades ándicas.

Las propiedades vítricas deben satisfacer dos condiciones; una morfológica y una química.

- 1.- Más de 60% en volumen del suelo total está constituido por cenizas, pumitas o material tipo pumítico o más del 40% en peso de la fracción arena es vidrio volcánico y tiene:
- 2.-  $Alo \geq 0,4\%$  o  $Alk \geq 0,3\%$ .

Las propiedades ándicas deben satisfacer tres condiciones; una física y dos químicas, una de ellas de gran interés en la fertilidad de los suelos:

- 1.-  $d_A$  (1/3 bar) en la tierra fina  $< 0,9$  y tiene:
- 2.-  $\Delta P > 85\%$ .
- 3.-  $Alo \geq 2\%$  o  $Alk \geq 1,5\%$ .

En las últimas circulares (6 y 7, 1984) se intenta una definición del orden en la que no haya solución de continuidad entre las propiedades ándicas y vítricas. Para ello se combinan los parámetros  $Alo$ ,  $\Delta P$ ,  $d_A$  y

clases granulométricas/mineralógicas.

No obstante los conceptos Víttrico y Andico corresponden a materiales independientes y no se encuentran relacionados con un parámetro común.

La permanencia de las propiedades vítricas es fácil de entender debido al potencial que tienen los materiales vítricos para alterarse y la influencia resultante en la fertilidad y propiedades de los suelos.

Nuestro punto de vista es que el planteamiento anterior debe ser superado buscando parámetros que reflejen propiedades comunes a estos dos estados de desarrollo del suelo.

El tratamiento del material alofánico tanto en los materiales vítricos como ándicos se realiza desde un punto de vista cuantitativo (Alo). Pero hay que tener en cuenta que el material alofánico experimenta cambios importantes durante la evolución del suelo. Se conoce desde hace tiempo cómo varían las propiedades de las alofanas en función de su composición; citemos por ejemplo las alofanas A y B de Fieldes. Sin embargo, este criterio no se ha tenido en cuenta en la clasificación de los Andisoles. La razón se encuentra probablemente en la dificultad de caracterizar de una manera relativamente sencilla la calidad del material alofánico.

En este contexto hemos intentado buscar un procedimiento que pueda reflejar los aspectos cuanti y cualitativos de los materiales alofánicos. La reactividad oxalato, que consideramos a continuación, nos ha parecido una técnica prometedora.

SUBORDEN ANDEPTS

A.

B.

Soil Taxonomy 1975

ECDAM

Material vítrico: 60%

ORDEN ANDISOL

1 y 2

3

4

Propuesta 1978

ECDAM

Material vítrico: 60%  
o pH NaF > 9,2

H<sub>2</sub>O(15 bar) > 40%  
y H<sub>2</sub>O(15 bar)/S ≤ 1,5  
o pH NaF > 9,2

24

Circulares 1 y 2 1979-1980

Al activo, Carga Variable 80%, Clase mineralógica "amórfica"

Desaparece ECDAM y criterio NaF

Circulares 4 y 5 1981-1983

PROPIEADAES ANDICAS

PROPIEADAES VITRICAS

Nuevos criterios de actividad: A<sub>lo</sub> y ΔP

Circulares 6 y 7 1884

Integración de propiedades ANDICAS y VITRICAS en propiedades ANDICAS utilizando: A<sub>lo</sub>, ΔP, d<sub>A</sub> y Clases granulométricas/ mineralógicas.

### REACTIVIDAD OXALATO A pH 6,3.

En esta técnica utilizamos una de las propiedades más características de las superficies hidroxiladas de los materiales del suelo: su capacidad de adsorber aniones por cambio de ligando. El método, que se describe más adelante, está basado en la reacción controlada de liberación de grupos  $\text{OH}^-$  por cambio de ligando con el anión oxalato a un pH al cual la capacidad amortiguadora del sistema oxalato-oxálico sea lo suficientemente baja como para que los grupos  $\text{OH}^-$  liberados sean fácilmente detectados y al mismo tiempo la disolución de la superficie sea la menor posible.

Los antecedentes de este método se encuentran en los trabajos de Bracewell et al. (1970) y Rajan et al. (1974) que utilizan estas reacciones de superficie, fácilmente detectables y controlables, empleando respectivamente la reacción con fluoruro y fosfato.

La liberación rápida de grandes cantidades de grupos  $\text{OH}^-$  al reaccionar el ión fluoruro con materiales poco ordenados se ha utilizado en ensayos de campo y laboratorio para reconocer "suelos alofánicos" (Fieldes y Perrott, 1966). El primer intento de hacer esta reacción cuantitativa se debe a Huang y Jackson (1965) que propusieron un método en el que, una vez alcanzado el equilibrio del sistema en estudio con una cantidad dada de fluoruro, se valora la cantidad de  $\text{OH}^-$  liberados. Sin embargo, estos autores no tuvieron en cuenta los efectos del pH sobre el equilibrio de la reacción ni el efecto

amortiguador del sistema.

Más tarde, Bracewell et al. (1970) desarrollaron una técnica para estudiar la velocidad de liberación de grupos  $\text{OH}^-$  controlándola por valoración continua con HCl a pH constante.

Con ello eliminan las dificultades debidas a la dependencia del pH de la velocidad de reacción y a la capacidad amortiguadora del sistema.

Una desventaja de esta técnica es que produce una disolución sustancial de material (en arcillas alofánicas es frecuente encontrar valores del orden de 1000 a 2000 mmol/100 g de  $\text{OH}^-$ ) y no refleja adecuadamente las propiedades superficiales. Por otra parte, el fluoruro forma compuestos insolubles con el aluminio y el hierro, lo cual no permite conocer la naturaleza del material disuelto.

En la técnica de Rajan et al. (1974) se correlaciona cuantitativamente el número de hidroxilos liberados con la cantidad de fosfato adsorbida para identificar los grupos reactivos al fosfato y conocer hasta qué punto estos grupos son responsables de la adsorción de fosfato a diferentes concentraciones. Como en el caso de la técnica anterior se mide la cantidad de ácido requerida para mantener el pH de la suspensión a un valor constante durante la adsorción de fosfato con un valorador automático.

A diferencia del método de Bracewell en el que sólo hay una determinación de reactividad, el método de Rajan utiliza una serie

de suspensiones donde se determina la reactividad a concentraciones crecientes de fosfato, de forma que se obtiene una isoterma de adsorción así como el número de  $\text{OH}^-$  liberados o reactividad, correspondiente a cada cantidad adsorbida.

Se obtiene entonces la variación ( $d\text{OH}/d\text{P}$ ) en función de la cantidad de fosfato adsorbida.

Otro aspecto del método es que se equilibran las muestras al pH de referencia antes de tratarlas con fosfato.

Este método se ha aplicado a hidróxidos de aluminio sintéticos, arcillas alofánicas y suelos (Rajan y Fox, 1972, 1975; Rajan et al., 1974; Rajan, 1975a, 1975b; Rajan y Perrot, 1975; Rajan y Watkinson, 1976).

Un aspecto importante es que también se pueden conocer las características de desorción de aniones específicamente adsorbidos como Si y  $\text{SO}_4$ , desplazados por el fosfato.

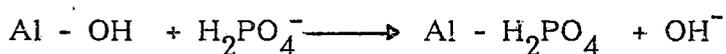
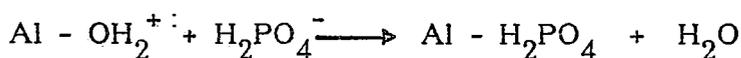
También se ha aplicado esta técnica a la adsorción de sulfato (Rajan, 1978, 1979).

El método de Rajan ha permitido llegar a un mejor conocimiento de los mecanismos de adsorción de aniones en superficies oxídicas ya que es posible relacionar la cantidad de fosfato adsorbida con los grupos  $\text{OH}^-$  (y  $\text{OH}_2$ ) desplazados y con otros aniones adsorbidos previamente, y finalmente, a concentraciones elevadas, elementos

estructurales de la superficie.

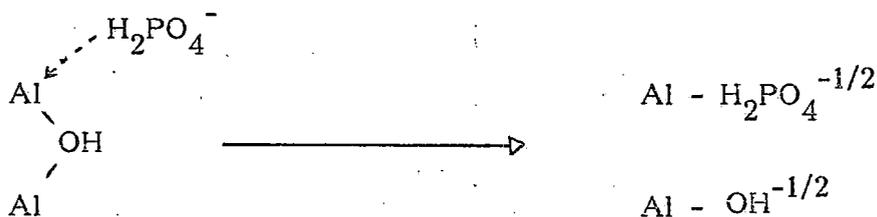
En la primera fase de la adsorción (concentraciones bajas de fosfato) tiene lugar el cambio de ligando con los grupos  $\text{OH}^-$  ó  $\text{OH}_2$  superficiales.

La proporción de grupos acuo depende del pH de la suspensión.



Aunque no parece que existan grandes diferencias entre los grupos hidroxilo y acuo, puede considerarse que a concentraciones bajas de fosfato, los grupos acuo se intercambian con preferencia dando lugar a relaciones  $d\text{OH}/d\text{P}$  muy bajas (Rajan, 1974), al aumentar la concentración de fosfato  $d\text{OH}/d\text{P}$  aumenta.

A concentraciones más elevadas tiene lugar la reacción con los grupos  $\text{OH}^-$  unidos a más de un átomo metálico, es decir, la superficie empieza a ser atacada.



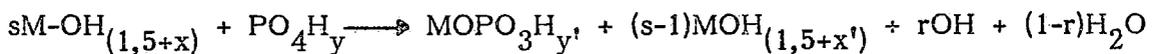
El valor  $dOH/dP$  para la reacción anterior sería cero. Pero quedan expuestos nuevos grupos OH con coordinación sencilla que pueden reaccionar, liberando nuevos grupos  $OH^-$ , por lo que  $dOH/dP$  no es cero.

Beek y van Riemsdijk (1979) proponen el siguiente esquema para explicar la relación de fosfato adsorbido con grupos  $OH^-$  ( $OH_2$ ) liberados teniendo en cuenta que el fosfato puede actuar como ligando mono y bidentado.

Partiendo de una superficie hidroxilada donde cada grupo M - O presenta una media de  $(1,5 + x)$  iones  $H^+$  que reaccionan con una molécula de fosfato que tiene  $y$  iones  $H^+$ .

Podemos distinguir dos casos:

a) Cambio de ligando monodentado.



donde,

$s$  = número de grupos M-O(H) con coordinación sencilla por molécula de fosfato;

$r$  = número de  $OH^-$  liberados por molécula de fosfato.

Los parámetros  $x$  e  $y$  dependen del equilibrio de disociación

El valor de  $r$  deducido del balance de protones es:

$$r = 1 + (s - 2) x + y - 2x$$

para  $(s - 2) \Delta x + \Delta y = 0$

$$r = 1 - 2x$$

El valor de  $r$  oscila desde cero para  $x = 1/2$  hasta 2 para  $x = -1/2$ .

En el caso de materiales naturales, la interpretación de estas relaciones se complica debido a la existencia de aniones previamente adsorbidos y a los efectos de disolución de la superficie.

El método de Rajan da gran cantidad de información sobre las características superficiales de las partículas del suelo, pero tiene una serie de desventajas.

En primer lugar, la determinación de la isoterma consume un tiempo considerable. Por otra parte, aunque se obtienen las características de "desorción" de los aniones previamente adsorbidos, la interpretación de los mecanismos no es siempre fácil; además, no se obtiene información sobre el Al y/o Fe "disueltos" a concentraciones relativamente elevadas por formarse los fosfatos insolubles correspondientes.

Con el estudio de la reactividad oxalato intentamos conocer qué información puede obtenerse con una reacción que utiliza una concentración elevada de oxalato - factor conveniente, como se verá

de la superficie y de los iones fosfato respectivamente.  $x$  representa la carga en la superficie  $s$  y por lo tanto  $x \geq 0$  para  $\text{pH} \leq \text{pH}_0$ .

Haciendo un balance de protones:

$$s(1,5+x) + y = y' + (s-1)(1,5+x') + 2 - r$$

llamando  $\Delta y = y' - y$  y  $\Delta x = x' - x$

$$r = 1/2 + \Delta y + (s-1) \Delta x - x$$

Si suponemos que no hay cambios de disociación durante la adsorción,  $\Delta x$  y  $\Delta y$  son aproximadamente cero.

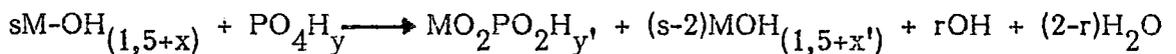
Luego,

$$r = 1/2 - x$$

El valor de  $r$  está determinado por  $x$  y oscila desde cero para  $x = 1/2$  (todos los grupos superficiales están cargados positivamente como  $\text{M} - \text{OH}_2^{+1/2}$ ) hasta la unidad para  $x = -1/2$  (todos los grupos superficiales están cargados negativamente como  $\text{M} - \text{OH}^{-1/2}$ ).

La consecuencia es que  $r$  aumenta al aumentar el pH.

b) Cambio de ligando bidentado.



más adelante - pero donde la disolución de la superficie es relativamente pequeña, a diferencia del método de Bracewell. También tiene la ventaja de poder conocer las cantidades de Al, Fe y Si liberados durante la reacción superficial.

En las primeras investigaciones sobre la reactividad oxalato (González Batista et al., 1982b) se ha encontrado que la reactividad oxalato ( $R_o$ ) está relacionada con el punto cero de carga y que, con independencia de los valores de reactividad, las cantidades de Si y Al disueltos guardaban una relación relativamente constante en una serie de arcillas alofánicas de diferente composición. Otras observaciones preliminares mostraron la sensibilidad de los valores de  $R_o$  frente al contenido de humedad de las arcillas alofánicas (recordemos en este sentido que la capacidad de cambio iónico y la acidez superficial de estos materiales también dependen de la humedad de las muestras).

Estos primeros resultados parecían indicar que la reactividad oxalato estaba relacionada con las características de superficie de materiales alofánicos y nos han llevado a realizar un estudio más profundo con modelos sintéticos y suelos.

En el presente trabajo utilizamos geles Si-Al sintéticos de diferente composición, "alofanas" sintéticas, gibsita y goetita sintéticas y un centenar de muestras de suelos de diferentes regiones del mundo, principalmente Andisoles.

Por lo indicado anteriormente hemos estudiado la reactividad oxalato con diferentes humedades de referencia (humedad de campo, secado al aire, secado en  $P_2O_5$  y calentado a  $105^{\circ}C$ ).

Para correlacionar la reactividad oxalato con otras reacciones de adsorción hemos utilizado la adsorción de fosfato por ser la más utilizada en los suelos, especialmente en Andisoles y suelos relacionados.

## EXPLICACION DE SIMBOLOS QUE APARECEN EN EL TEXTO

$R_o$  : Cantidad de grupos OH liberados en 25 minutos (mmol/100 g). Muestras secas en  $P_2O_5$ .

$R_{oH}$ ,  $R_{oS}$ ,  $R_{o105}$  : Idem de muestras húmedas, secas al aire y calentadas a  $105^\circ C$ , respectivamente.

$\Delta R_o$  :  $R_o - R_{o105}$ .

$\Delta R_{o2}$  :  $R_o - R_{oS}$ .

$Al_{6,3}$ ,  $Fe_{6,3}$ ,  $Si_{6,3}$  : Cantidad de estos elementos extraída durante la reacción con oxalato a pH 6,3 en 25 minutos. (%).

$Al_3$ ,  $Fe_3$ ,  $Si_3$  : Extracción con oxalato a pH 3 (%).

$Al_p$ ,  $Fe_p$ ,  $Si_p$  : " con pirofosfato. (%).

%  $\Delta P$  : Retención de fosfato (Blakemore, 1981).

$d_A$  : Densidad aparente (g/cc).

CCC : Capacidad de cambio catiónico.

CCA : " " aniónico.

T : CCC acetato amónico a pH 7.

S : Suma de bases de cambio.

Alc : Aluminio de cambio (KCl 1 N).

S/A : Relación molar  $SiO_2/Al_2O_3$ .

$S_o$  (EGME) : Superficie específica por 2-etoxietanol.

## II. MATERIAL Y METODOS

## II.- MATERIAL Y METODOS

### MUESTRAS DE SUELOS

Los suelos estudiados pertenecen a varias tipologías: Andisoles, Suelos ándicos intergradados con suelos de tipo ferralítico y algunos podsoles.

#### Suelos de las Islas Canarias.

Los perfiles Barlovento, Bona, Garaffa, Aguamansa, La Esperanza, Las Breñas, Chío II, Guinate, Las Lajas II, Las Hayas, Garajonay y Las Raíces están descritos en el libro de Descripción de perfiles del Congreso Internacional de Suelos Volcánicos (Tenerife, 1984).

Los perfiles Las Aves, Dos Cupresos y Las Lajas I han sido descritos por Fernández Caldas et al. (1983).

Los perfiles Chío I y Chinyero han sido descritos por Tejedor et al. (1975).

Los perfiles El Cedro y El Filo han sido descritos por L. García López (Tesis Doctoral, 1984).

#### Suelos de Chile y Ecuador.

Están descritos en el libro de descripción de perfiles del VI International Soil Workshop (Chile-Ecuador, 1984).

#### Suelos de Japón.

Los perfiles Iwate 1, Iwate 2, Tochigui 1 y Tochigui 2 han sido descri-

tos por Wada (1983).

El perfil Komagadake ha sido estudiado por Nakai y Yoshinaga (1980).

Los perfiles Kanazawa, Kitakami y Yatabe han sido estudiados por Kawai (1980 y comunicación personal).

Se han estudiado los materiales pumíticos alterados Imaichi (fracción rica en imogolita) (Yoshinaga, 1968), Kurayoshi y Kakino (Henmi et al. 1981).

#### Suelos de Hawai.

El perfil Akaka ha sido estudiado, entre otros autores, por El Swaify y Sayegh (1975) y Balasubramanian y Kanehiro (1978).

#### Suelos de Galicia.

Han sido estudiados por Macías Vázquez y colaboradores del Departamento de Edafología de la Universidad de Santiago de Compostela y García Rodeja (Tesis Doctoral, 1983).

Las propiedades físicas y químicas más sobresalientes se recogen en las tablas 1 y 2, respectivamente.

### SUELOS MODELO

Se han elegido cinco suelos representativos de diferentes tipos de Andisoles para relizar algunos estudios complementarios que puedan contribuir a precisar el significado de la Reactividad Oxalato (adsorción, de fosfato, variación de la superficie específica con las condiciones de calentamiento, reversibilidad respecto a la adsorción de agua).

Con objeto de trabajar con muestras más homogéneas se ha utilizado la fracción inferior a 0,05 mm, después de haber destruido lo agregados a mano sobre el tamiz.

Los suelos empleados son representativos de: Andisoles Vítricos (Chífo), Andicos (La Esperanza), Andicos con propiedades hídricas (Bona y Akaka) y un Intergrado (Las Lajas), todos ellos citados anteriormente.

### SINTESIS DE ALOFANAS

Las alofanas sintéticas se obtuvieron aplicando el método de Wada et al. (1979). Los geles se prepararon en series de 11 litros. En cada caso, alícuotas de una disolución recientemente preparada de tricloruro de aluminio, se añadieron a una solución de silicio 2mM, obtenida por hidrólisis de una solución etélica de silicato de tetraetilo.

Se añadió a continuación la cantidad necesaria de hidróxido sódico 0,1 N para obtener una relación OH/Al igual a tres. Este proceso de adición se realizó en un tiempo aproximado de 30 minutos con agitación continua mediante corriente de aire.

La disolución se transfirió a un matraz de 20 litros y se mantuvo en ebullición a reflujo durante 114 horas. Se acopló un capilar sumergido en la disolución a través del cual se hizo burbujear argón con el fin de favorecer la ebullición.

La temperatura osciló entre 95 y 101°C.

El gel obtenido se floculó utilizando una disolución saturada de cloruro sódico. Se centrifugó y dializó hasta obtener reacción negativa de cloruro en la disolución externa (aproximadamente una semana).

A continuación se liofilizó congelando el gel con nitrógeno líquido y se eliminó el agua en un desecador con pentóxido de fósforo a vacío.

Los geles se guardaron en un desecador con pentóxido de fósforo.

### SINTESIS DE GIBSITA

Se siguió el método de Gastuche y Herbillon (1962).

Se prepararon disoluciones de un litro conteniendo 6,5g de aluminio.

Se pasaron a recipientes de plástico donde, con agitación continua y en un periodo aproximado de 30 minutos, se añadió hidróxido sódico 4M hasta ajustar el pH de la disolución a 4,5.

Se operó de modo análogo con otra disolución cuyo pH final se ajustó a 6,5.

Las disoluciones se dejaron reposar durante una noche, se midió de nuevo el pH y se reajustó su valor.

Las muestras se dializaron hasta obtener reacción negativa de cloruro en la disolución externa.

#### SINTESIS DE GOETITA

Se siguió el método de Atkinson et al. (1978).

Se preparó una disolución de nitrato férrico 4,5M y se ajustó el pH a 12 con una solución concentrada de hidróxido potásico. Se dejó reposar la solución durante una noche y se reajustó el pH al día siguiente.

La solución se incubó durante tres días a 60°C para favorecer la cristalización.

A continuación se dializó hasta que la disolución externa dió reacción negativa de nitrato.

La muestra fue liofilizada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

## DISOLUCIONES SELECTIVAS

### Extracción con oxalato amónico a pH 3.

Se ha seguido el método propuesto por Blakemore et al. (1981).

Se mezcla una parte de solución 0,2M de oxalato amónico con 3/4 partes de solución de ácido oxálico 0,2M y se ajusta el pH a 3 por adición de uno u otro reactivo.

La extracción se realiza añadiendo 100ml de reactivo oxálico-oxalato a 1g de suelo (seco al aire, fracción 2mm) en un bote de centrífuga de 250ml. Se agita durante 4 horas en la oscuridad. Luego se centrifuga, se transfiere el líquido sobrenadante a un frasco de plástico o vidrio y se guarda en la oscuridad para el análisis de hierro, aluminio y silicio.

### Extracción con pirofosfato sódico 0,1M.

Se ha seguido el método propuesto por McKeage et al. (1971).

Se agitan 2g de muestra con 200ml de pirofosfato sódico 0,1M durante una noche. Se centrifuga a 2.000 r.p.m., se transfiere el líquido sobrenadante a un frasco de plástico o vidrio y se analiza hierro y aluminio.

### Extracción con carbonato sódico al 2%.

Se ha seguido el método de Jackson (1956) modificado por Wada y Greenland (1970) y Tokashiki y Wada (1975).

Se pesan 50mg de muestra, se añaden 50ml de carbonato sódico al 2% y se hierve durante 5 minutos. Se centrifuga y en el líquido sobrenadante se analiza aluminio y silicio.

Disolución con hidróxido sódico 0,5 N.

Se procedió de acuerdo con el método de Hasimoto y Jackson (1960).

Se pesan 50mg de muestra, se añaden 50ml de hidróxido sódico 0,5N y se hierve durante 5 minutos en un crisol de níquel.

En la solución se determinó inmediatamente aluminio y silicio.

ANÁLISIS DE Al, Fe y Si

Estos elementos se han determinado utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer mod. 603) con llama acetileno-óxido nitroso.

En los casos necesarios se utilizaron determinaciones colorimétricas; el aluminio se determinó con violeta de pirocatecol (Wilson y Sergeant, 1963) y el silicio mediante el azul de molibdeno (Weaver et al. 1968).

### DETERMINACION DE CCC Y CCA

Se ha utilizado el método descrito por Schofield (1949) y modificado por Fey & Le Roux (1976).

Se pesan las muestras (2g de suelo, o cantidades menores si se trata de arcillas) en tubos de centrífuga, previamente tarados, añadiéndoles 25ml de solución de KCl 1N ajustando el pH al valor que se desee.

Después de 2 horas se reajustan los pH, repitiendo una vez más esta operación y dejándolo finalmente toda una noche para alcanzar el equilibrio.

Las suspensiones se tratan cinco veces con una solución 0,1N de KCl ajustada previamente al pH de equilibrio de las muestras.

Como pH final se toma el valor alcanzado por el líquido sobrenadante antes de la última centrifugación, después de un reposo previo de 30 minutos.

Después de la última decantación se pesan los tubos con el contenido de suelo más la solución embebida.

A continuación, las suspensiones se tratan cinco veces con solución de sulfato amónico 1N, dejando dos noches para alcanzar el equilibrio.

Los lavados de esta solución se recogen en un matraz aforado de 100ml, completando el volumen con solución de sulfato amónico.

En la solución obtenida se analiza el potasio y el cloro.

El potasio se determina por espectrofotometría de emisión (Perkin Elmer, mod. 603).

Para la determinación de cloro, se utiliza el método potenciométrico que emplea como soporte una mezcla de etanol y ácido acético. Esta mez-

cla tiene por objeto reducir la solubilidad del cloruro de plata, lo que permite alcanzar un rápido equilibrio. La adición del ácido acético permite al mismo tiempo mantener una acidez constante durante la valoración, disminuye la constante dieléctrica del medio, eliminando las posibles interferencias debidas a los carbonatos.

Como electrodo indicador se utiliza un electrodo de plata-cloruro de plata; y, como referencia, un electrodo de vidrio. La solución valorante es nitrato de plata 0,01N.

Las cantidades de potasio y cloro, después de corregir el exceso contenido en la solución de KCl embebida, expresan la capacidad de cambio catiónico y aniónico.

#### SUPERFICIE ESPECIFICA

Se ha empleado el método del etilenglicol monoetil éter (EGME) (Heilman et al. 1965).

A un gramo de muestra, previamente desecada sobre  $P_2O_5$  al vacío hasta peso constante, se le añaden 3 cc de EGME, dejando media hora para que alcance el equilibrio. Seguidamente se coloca en un desecador con  $CaCl_2$  y se hace el vacío. Cada 24 horas se pesa la muestra hasta pesada aproximadamente constante.

El cálculo de la superficie se hace teniendo en cuenta que por cada  $2,86 \cdot 10^{-4}$  g. de EGME retenido, la muestra tiene un metro cuadrado de superficie.

### ADSORCION DE FOSFATO EN SUELOS

Se ha utilizado un método semejante al método cinético de Rajan et al. (1974) que consiste en medir los  $\text{OH}^-$  liberados durante la adsorción de fosfato mediante un valorador automático que añade a la suspensión la cantidad de HCl (1 N ó 0,1 N) necesaria para mantener el pH constante.

Se pesa en varios reactores (uno por cada punto de la isoterma) semejantes al usado para la reactividad oxalato una cierta cantidad de suelo (400mg). Se añaden 20ml de solución de cloruro amónico 0,01 N ajustada previamente a pH 6,3 con HCl ó  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se deja la solución en reposo durante una noche; se vuelve a ajustar el pH y se añade a cada reactor la cantidad adecuada de solución de dihidrógenofosfato de amonio previamente ajustada a pH 6,3.

La suspensión se agita con un agitador magnético y el pH se mantiene a 6,3 durante 3 horas con el valorador automático, usando HCl 1 N ó 0,1 N.

La mayor parte del ácido se consume en los primeros instantes de la reacción, lo que indica que la mayoría de los  $\text{OH}^-$  se liberan al comienzo de la reacción.

En la solución sobrenadante se analiza el sulfato y el silicio liberados, lo que nos permite conocer su evolución frente a la adsorción de fosfato.

El fosfato se determinó por el método colorimétrico del fosfomolibdato amónico con ácido ascórbico (John, 1970).

La determinación de sulfato se realizó por el método turbidimétrico (Black et al., 1965).

La temperatura se mantuvo a 25°C haciendo circular agua por el exterior del reactor.

### ADSORCION DE FOSFATO EN MODELOS SINTETICOS

Se ha utilizado el método de Parfitt y Henmi (1980).

Se equilibran suspensiones conteniendo entre 10 y 25 miligramos de muestra o cantidades variables de dihidrógenofosfato de calcio, agua y cloruro cálcico de tal forma que la disolución resultante sea 0,01 M en cloruro cálcico. El volumen final fue de 20 ml.

Las suspensiones se agitan durante 16 horas, se centrifugan y se analiza en la solución sobrenadante silicio, aluminio y fosfato.

El pH final de la solución es aproximadamente de 5,8.

## RAYOS X

Se registró el espectro de difracción de rayos X utilizando el método del polvo, con un difractómetro Philips mod. PW 1720, con la radiación  $K \alpha$  del Co y empleando un filtro de hierro.

## ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

El registro de las curvas termogravimétricas se llevó a cabo utilizando un analizador termogravimétrico Perkin Elmer mod. 7/4. El peso de las muestras analizadas osciló entre 5 y 10 ml. Las condiciones de operación experimentales fueron las siguientes: velocidad de calentamiento,  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto; intervalo de temperatura  $25\text{-}1025^{\circ}\text{C}$ ; velocidad de registro, 5 cm por minuto; atmósfera de nitrógeno.

El sistema de control de balanza operó en tanto por ciento, de modo que los registros obtenidos reflejan directamente el tanto por ciento de pérdida con respecto al peso original de la muestra.

Para el cálculo del agua de constitución,  $\text{H}_2\text{O}(+)$ , las muestras se calentaron previamente a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas y se registró posteriormente la pérdida de peso entre 150 y  $1000^{\circ}\text{C}$ .

El sistema está equipado con un registro adicional para una unidad diferenciadora, que registró en todo momento la derivada de la curva termogravimétrica.

## ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Se utilizó un analizador térmico diferencial Perkin Elmer mod. 1700 y crisoles de platino.

El peso de muestra analizada osciló entre 10 y 15 mg. La muestra

de referencia utilizada fue la  $\gamma$ -alúmina.

Para asegurar una difusión homogénea del calor hacia el termopar, la muestra en el crisol se colocó entre dos capas de alúmina.

Las condiciones experimentales de operación fueron las siguientes: velocidad de calentamiento, 10°C por minuto; velocidad del registro, 5cm por minuto; intervalo de temperatura estudiado, 30-1020°C; atmósfera de nitrógeno.

#### MICROSCOPIA ELECTRONICA

Para el estudio al microscopio electrónico de transmisión la muestra se dispersó en medio ácido con ultrasonido. Una gota de la suspensión así obtenida se colocó sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono.

La observación y microfotografía se ha realizado mediante un TEM Hitachi mod. H-300 con un voltaje de aceleración de 90-100 KV.

### CINETICA DEL OXALATO AMONICO

Se han utilizado muestras de suelo (fracciones  $< 2\text{mm}$ ,  $< 0.2\text{mm}$  y  $< 0.05\text{mm}$ ) y modelos sintéticos (alofanas de distinta relación sílice/alúmina, gibsita y goetita) y naturales (alofana e imogolita). Las condiciones de humedad de las muestras empleadas son: secado al aire, secado sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ , calentado a  $105^\circ\text{C}$  durante 24 horas y calentado a  $150^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

El sistema utilizado consiste en un reactor donde se colocan 400mg de suelo y 20ml de solución saturada de oxalato amónico en presencia de 100mg de oxalato amónico sólido.

Cuando se trabaja con arcillas o modelos sintéticos se pueden emplear cantidades sensiblemente menores, cuidando de no alterar demasiado la relación sólido/solución.

El pH se mantiene a 6,3 durante 25 minutos mediante un valorador automático (GDA), con agitación constante (agitador magnético). Se ha utilizado un microelectrodo INGOLD-2233 y un pH-metro CRISSON mod. 522. La temperatura se controla haciendo circular el agua alrededor del reactor. Los valores estudiados en este trabajo se han obtenido a  $20^\circ\text{C}$ .

La cantidad de grupos  $\text{OH}^-$  liberados durante la reacción viene dado por el número de miliequivalentes de HCl (1N ó 0.1N) consumido durante los 25 minutos. Denominamos esta cantidad, referida a 100g de muestra seca, Reactividad oxalato ( $R_o$ ).

La determinación de  $R_o$  también puede realizarse por valoración manual con resultados semejantes a los anteriores. Si se utilizan 2g de suelo y 100ml de solución de oxalato amónico y se valora con HCl 0.2N, el valor

(ml) de HCl consumido multiplicado por 10 da directamente  $R_o$ .

Con objeto de hacer el método más sencillo y rápido se ha comparado el valor de  $R_o$  (25 minutos) con el número de meq/100g consumidos en tiempos inferiores. Se ha obtenido una buena correlación cuando los tiempos de reacción considerados han sido superiores a 10 minutos ( para 10 minutos,  $r = 0,985$  con una desviación standar de 4,3).

El valorador automático (GDA), empleado en la determinación de la reactividad oxalato, ha sido diseñado en el Departamento de Edafología de la Universidad de La Laguna y utilizado por primera vez en la puesta a punto de esta técnica.

### III. RESULTADOS

### III.- RESULTADOS

#### CARACTERIZACION DE MATERIALES

##### a) Modelos sintéticos.

###### Goetita.

Se ha identificado este mineral por rayos X (fig. 1) de acuerdo con las referencias del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1974).

Por microscopía electrónica de transmisión el sistema muestra un empaquetamiento medianamente denso de cristales rómicos aciculares de aproximadamente  $0,1-0,15\mu$  de largo y  $0,01\mu$  de ancho. Por lo general, a bajos aumentos (fig. 6) se observa como estos cristales aciculares individuales, se asocian paralelamente al eje mayor originando paquetes prismáticos de  $0,025-0,1\mu$  de ancho, dependiendo del número de cristales individuales que participen en la asociación.

El tamaño medio de partícula coincide con el de una preparación similar utilizada por Parfitt et al. (1977a) para un estudio de adsorción aniónica, lo que constituye una referencia importante para este estudio.

La extracción con oxalato a pH 3 disuelve un 0,7% de hierro.

###### Gibsititas 4 y 6.

Se ha identificado la gibsitita por difracción de rayos X (fig. 1).

Por microscopía electrónica de transmisión la gibsitita-4 aparece como un conjunto de cristales pseudo hexagonales de aproximadamente  $0,05-0,1\mu$

en los diámetros mayores. Generalmente señalan una buena cristalización aunque en algunos casos los bordes cristalinos son menos netos. El espesor de los cristales señala una alta variabilidad según se deduce de la transparencia electrónica de los mismos. Menos frecuentes, aunque sí presentes, son los cristales prismáticos monoclinicos ( $0,08 \times 0,03 \mu$ ) (Bentelspacher et al., 1968).

En la gibsita-6 los cristales son similares en el tamaño y forma aunque se aprecia una mayor agregación de los mismos, unos rasgos cristalinos menos pronunciados, un menor espesor (mayor transparencia electrónica, presencia de halos) y ausencia de cristales monoclinicos de hábito prismático. En relación con estos rasgos cristalino menos pronunciados es significativa la extracción con oxalato amónico pH 3 que disuelve un 9,5% de aluminio en la gibsita-6 y un 4,7% en la gibsita-4.

#### Alofanos.

La composición química de la serie de alofanos sintéticas que hemos estudiado aparece en la tabla 3, los términos más alumínicos y silícicos presentan unas relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , S/A, de 0,15 y 1,5 respectivamente.

Las muestras liofilizadas y conservadas en atmósfera de  $\text{P}_2\text{O}_5$  tienen una afinidad considerable por el agua, por lo que han de manejarse con mucho cuidado. El agua de constitución se ha determinado por termogravimetría equilibrando las muestras previamente en la termobalanza a  $150^\circ\text{C}$  (Parfitt y Henmi, 1980). Por esta razón, las relaciones  $\text{H}_2\text{O}(+)/\text{Al}_2\text{O}_3$  son más bajas que las dadas normalmente para estos materiales ya que en

general se toma como base 105°C (Wada, 1978).

Como era de esperar, en el estudio por difracción de rayos X no se han encontrado efectos de difracción significativos exceptuando el término S/A 0,15 donde se observan efectos anchos correspondientes a la boehmita con el máximo desplazado entre 6,42 y 6,85 Å; según Hsu (1977) estas características corresponden a la especie de baja cristalinidad denominada pseudoboehmita (fig. 2).

El análisis térmico diferencial muestra un gran endotérmico entre 100-200°C y un exotérmico entre 500-1000°C. Los termogramas (figs. 3 y 4) son característicos de la alofana y podemos observar que el efecto exotérmico se desplaza a temperaturas altas al aumentar la relación S/A; esta tendencia también ha sido observada por Henmi (1980) en alofanas naturales.

Las curvas termogravimétricas (fig. 5) muestran una pérdida de peso continua sin ningún efecto a destacar.

Describimos a continuación los rasgos más importantes observados por microscopía electrónica de transmisión.

#### Alofana 0,15.

Aparece como un gel relativamente continuo de aspecto fibroso a bajos aumentos. Con aumentos altos, se observa como el gel está constituido por fibras cortas ( $0,03 \times 0,001 \mu$ ) que se disponen en todas direcciones formando un entramado poroso con huecos vesiculares de de aproximadamente  $0,002-0,01 \mu$  de diámetro.

Alofana 0,95.

Partículas esféricas, pequeñas ( $0,01-0,02 \mu$ ), agregadas en partículas mayores, a veces filamentosas que le dan al conjunto, a bajos aumentos, una apariencia de retículo muy poroso.

Alofana 1,0.

Partículas esféricas, de diámetro mayor que en el caso anterior ( $0,03-0,06 \mu$ ), agrupados en agregados esferoidales de  $0,1-0,2 \mu$  de diámetro. Estas partículas y agregados de partículas se encuentran dispuestos aparentemente sobre un gel transparente de aspecto fibroso.

Alofana 1,1.

El mismo aspecto general que la alofana 1,0, aunque en este caso existe una menor proporción de partículas y agregados esferoidales, predominando el gel basal de aspecto fibroso y disposición reticular.

Alofana 1,4.

El mismo aspecto que la alofana 1,0, aunque a diferencia de la alofana 1,1, existe un número elevado de partículas y agregados esferoidales, disminuyendo considerablemente la proporción del gel basal.

Alofana 1,5.

Agregados muy pequeños ( $0,02-0,04 \mu$ ) de partículas esféricas. El aspecto a bajos aumentos es reticular, pero a grandes aumentos se observa cómo estos agregados esferoidales se superponen a un gel transparente electrónicamente, sin estructura interna aunque con numerosos

huecos vesiculares ( $\phi = 0,02\mu$ ). Aparentemente los agregados esferoidales están constituidos por una mayor concentración de gel amorfo basal.

Alofana 1,35.

El mismo aspecto general que en los casos anteriores, aunque las partículas esféricas aparecen más concentradas de modo que los agregados esferoidales son de tamaño mucho mayor ( $0,1-0,2\mu$ ). Predominio de partículas sobre el gel amorfo basal.

De este estudio microscópico destacamos la tendencia de los geles a formar agregados esféricos, exceptuando el término más alumínico (S/A 0,15). Asimismo destacamos que los términos que se han manifestado más "reactivos" (S/A 0,95 a 1,1) presentan un aspecto más difuso a grandes aumentos que los términos más silícicos. En las fotos (fig.7) se observan algunas de las características descritas.

b) Suelos modelo.

Con objeto de facilitar la interpretación de las variaciones de reactividad con la desecación y calentamiento se ha realizado un estudio complementario en tres de los suelos modelos antes citados (fracción  $< 0,05$  mm). Se ha determinado la superficie específica,  $S_o(EGME)$ , de las muestras en diferentes condiciones iniciales de humedad: atmósfera de  $Mg(NO_3)_2$  y  $105^\circ C$ . Para comprobar el grado de reversibilidad del efecto del calentamiento sobre la superficie disponible de las muestras se ha determinado  $S_o(EGME)$  en muestras calentadas a  $105^\circ C$  y rehumectadas en atmósfera de  $Mg(NO_3)_2$ . Asimismo, se ha determinado la variación de la capacidad de retención de agua en las muestras rehumectadas después de calentar a  $105^\circ C$ , para ello hemos utilizado el análisis termogravimétrico. Los resultados aparecen en la tabla 5.

En las figs. 8, 9 y 10 se representan los termogramas (TG-DTG) de las muestras Bona, La Esperanza y Chío (fracción  $< 0,05$  mm). Las tres muestras presentan una pérdida de agua hacia los  $100^\circ C$ , máxima en Bona y mínima en Chío. Hacia los  $300^\circ C$  aparece una deshidroxilación en Bona y La Esperanza. La pérdida tan importante que se observa en Bona y la amplitud de la banda DTG puede atribuirse a gibsita mal cristalizada (posiblemente también hidróxidos de hierro) lo cual concuerda con otras observaciones (rayos X, microscopio petrográfico)

La muestra La Esperanza presenta un efecto de deshidroxilación

hacia 440°C que puede atribuirse a imogolita cuya presencia se ha confirmado por microscopía electrónica. En el caso de Bona si existe este efecto, ha podido quedar solapado con el efecto anterior, muy intenso, de hecho se ha observado imogolita por microscopía electrónica.

La muestra Chío presenta una deshidroxilación continua sin transiciones netas.

## REACTIVIDAD OXALATO

### Parámetros que influyen en la Reactividad Oxalato.

Hemos encontrado que las condiciones más importantes que hay que controlar en la Reactividad Oxalato son las siguientes:

- 1) el pH
- 2) la temperatura
- 3) la concentración de oxalato
- 4) la relación solido/solución
- 5) el tiempo de reacción

#### 1) Influencia del pH.

Los valores de  $R_o$  son muy sensibles al pH al cual se mantiene la reacción. En el presente estudio se ha mantenido a 6,3 por las siguientes razones:

a) la capacidad amortiguadora de la solución de oxalato es lo suficientemente baja como para permitir que la liberación de grupos  $\text{OH}^-$  conduzca a un aumento rápido del pH de la suspensión.

b) A valores de pH inferiores a 6,3 la reactividad puede ser muy elevada, con lo cual la disolución ya es sustancial, mientras que nuestro propósito es lograr una disolución lo más "superficial" posible.

A valores de pH superiores a 6,3, algunos suelos como los Vitrandepts, dan valores de  $R_o$  excesivamente bajos para ser determinados con precisión. En cambio, a pH 6,3 pueden compararse valores de  $R_o$  en suelos poco y muy reactivos dentro de un mismo tipo de suelos.

Respecto a la influencia del pH del suelo en los valores de  $R_o$ , hemos de distinguir dos casos. Para suelos ácidos podría pensarse en valores de  $R_o$  estimados en exceso, es decir, que exista un consumo de  $OH^-$  para llevar el suelo desde su pH actual a 6,3. En este sentido hay que tener en cuenta que la capacidad amortiguadora de la solución de oxalato aumenta rápidamente por debajo de pH 6. En los suelos estudiados se ha comprobado que los valores bajos del pH del suelo no influyen sustancialmente sobre los valores de  $R_o$ . En el caso de suelos con pH superior a 6,3 (sólo en algunos Vitrandepts hemos encontrado valores de pH superiores a este valor), el error, por exceso en estos casos, es pequeño ( $< 6$  mmol/100g) y mantiene a estos suelos dentro de su rango de reactividad.

## 2) Influencia de la temperatura.

La temperatura influye considerablemente en los valores de  $R_o$ . La relación observada entre  $R_o$  y T (ejemplo en fig.11) parece indicar que el aumento de  $R_o$  con la temperatura puede atribuirse en parte al aumento de solubilidad del oxalato amónico.

### 3) Concentración de oxalato amónico.

Con la adición de oxalato amónico sólido se controla la posible variación de concentración durante la reacción que puede ser notable en el caso de muestras muy reactivas. Al mismo tiempo se asegura, en el caso de suelos muy ácidos, el mantenimiento de la capacidad amortiguadora.

### 4) Relación sólido/solución.

Hemos encontrado que la cantidad de  $\text{OH}^-$  liberados es independiente de la relación sólido/solución dentro del intervalo que se ha investigado (fig.12).

### 5) Efecto del tiempo de reacción.

En la fig. 13 se representa la cantidad de  $\text{OH}^-$  liberados (mmol/100g) frente al tiempo de reacción para varias muestra de reactividad muy diferente.

Puede observarse que en todos los casos se produce una liberación de  $\text{OH}^-$  relativamente elevada en los primeros instantes de la reacción. Después, va decreciendo hasta alcanzar una velocidad prácticamente constante que se manifiesta por un tramo aproximadamente lineal en la curva.

El tiempo seleccionado ha sido de 25 min. porque a partir de ese instante, la liberación de  $\text{OH}^-$  permanece aproximadamente constante en la mayor parte de las muestras estudiadas.

### Influencia de las condiciones de humedad de las muestras.

Se ha determinado la reactividad en muestras de suelo y en modelos sintéticos. Las muestras de suelo se han tomado húmedas, secas al aire, desecadas sobre  $P_2O_5$  y calentadas a  $105^{\circ}C$ , y las de los modelos sintéticos desecadas sobre  $P_2O_5$  y calentadas a  $105^{\circ}C$ .

En las tablas 6 y 7 para suelos y en las tablas 8 y 9 para modelos sintéticos, se recogen los valores de la reactividad obtenidos en las condiciones antes indicadas y la cantidad de aluminio, hierro y silicio (en mmol/100g) presente en el extracto después de 25 minutos de reacción.

El efecto de la desecación conduce a un aumento de la reactividad. Puede observarse que la reactividad de muestras secas al aire es mayor que la de muestras húmedas, y la de muestras desecadas sobre  $P_2O_5$  mayor que la de secas al aire (fig. 14). Las excepciones que se encuentran a esta tendencia general corresponden a horizontes con elevado contenido en materia orgánica, algunos podsoles y algunos suelos con propiedades hídricas.

Para valores bajos, la reactividad en muestras desecadas sobre  $P_2O_5$  es semejante a la de muestras secas al aire, pero la diferencia parece aumentar para reactividades más altas.

Con objeto de establecer unas condiciones de referencia reproducibles para la humedad de las muestras, en este trabajo se estudia fundamentalmente la Reactividad Oxalato en muestras desecadas sobre  $P_2O_5$ . No

obstante, la correlación existente entre los valores de reactividad en muestras desecadas sobre  $P_2O_5$  y secas al aire permite utilizar muchas veces los valores obtenidos en estas últimas condiciones.

Para normalizar la nomenclatura,  $R_o$  se referirá siempre a los valores de reactividad de las muestras desecadas sobre  $P_2O_5$ , a menos que se indique lo contrario con un subíndice.  $R_{oH}$ ,  $R_{oS}$ ,  $R_{o105}$  indican respectivamente los valores de reactividad en la muestra húmeda, seca al aire y calentada a  $105^\circ C$ . Asimismo denominamos  $\Delta R_o$  a la diferencia entre los valores de reactividad determinados en muestra- $P_2O_5$  y muestra-105.

$$\Delta R_o = R_o - R_{o105}$$

A diferencia del efecto de desecación, el efecto del calentamiento sobre  $R_o$  es variable, es decir, se obtienen valores de  $\Delta R_o$  positivos y negativos.

En el caso de las alofanas sintéticas se observa una disminución de la reactividad al calentar, excepto en la alofana 1,5 (tabla 10).

#### Destrucción de agregados y eliminación de la fracción arena.

Las muestras de Bona, La Esperanza, Akaka y Las Lajas pasan casi en su totalidad a la fracción inferior a 0,05 mm (Bona y Akaka íntegramente). La muestra de Chío contiene cantidades considerables de arena (tabla 1 ).

Como puede observarse en la tabla 11 los valores de aluminio, hierro y silicio extraídos por oxalato a pH 3 no dependen de la fracción utilizada excepto en el caso de Chño donde el aumento al pasar de la fracción de 2 mm a la de 0,05 mm es del orden del 100%.

En cambio, los valores de Ro aumentan en todos los casos.

### Modelos sintéticos

#### a) Goetita y Gibsitas.

En la tabla 8 se recogen los valores de  $R_o$ ,  $\Delta R_o$ , cantidades de aluminio o hierro (mmol/100 g) extraídas durante la reacción con el oxalato a pH 6,3 así como el aluminio o hierro (%) correspondiente a la extracción con oxalato a pH 3.

Se observa que las gibsitas presentan  $\Delta R_o$  positivos relativamente elevados, mientras que para la goetita el  $R_o$  no presenta variación significativa con el calentamiento.

#### b) Alofanas.

En la tabla 10 se recogen los valores de  $R_o$ ,  $R_{o105}$  y  $\Delta R_o$  para las alofanas sintéticas. Los valores de  $R_o$  oscilan entre 442 para la alofana de S/A 1,1 y 162 para la S/A 0,15, el  $R_{o105}$  entre 338 para la alofana S/A 0,95 y 155 para la S/A 0,15 y los valores de  $\Delta R_o$  desde 142 para la alofana S/A 1,1 y -24 para la S/A 1,5.

En las figuras 15, 16 y 17 se representan los valores de  $R_o$ ,  $R_{o105}$  y  $\Delta R_o$  frente a la composición de las alofanas.

### ADSORCION DE FOSFATO EN SUELOS

La alta afinidad de estos suelos por el fosfato queda puesta de manifiesto en la fig. 19, donde se representan las isotermas de adsorción de fosfato como mmol/100 g de fosfato adsorbido ( $\Delta P$ ) frente a la concentración de fosfato en equilibrio,  $c$ , en mmol/l (mM).

Todas las curvas presentan varios tramos. A concentraciones bajas hay un rápido aumento del fosfato adsorbido para variaciones pequeñas de las concentraciones de equilibrio; ello se manifiesta mediante una elevada pendiente de la isoterma que se mantiene hasta concentraciones que oscilan entre 1,6 y 5 mM en la solución de equilibrio. Los valores de  $\Delta P$  a esas concentraciones son: 37 mmol/100 g en La Esperanza, 34 mmol/100 g en Bona, 60 mmol/100 g en Akaka y no se aprecia un cambio nítido en esta zona para los casos de Las Lajas y Chío.

En la tabla 12 se comparan estos valores con los obtenidos a través de la forma lineal de la ecuación de Langmuir:

$$c/x = 1/a x_m + c/x_m$$

donde:  $c$  = concentración de equilibrio (mmol/litro)

$x$  = cantidad de fosfato adsorbido (mmol/100 g)

$x_m$  = adsorción máxima (mmol/100 g)

$a$  = constante relacionada con la fuerza de enlace (litro/mmol)

En general se aprecian dos o tres zonas bien diferenciadas que podemos relacionar con las observadas directamente en la isoterma.

Teniendo en cuenta en primer lugar los límites del tramo recto inicial (para bajas concentraciones de fosfato en equilibrio), observamos que éste llega hasta una concentración de 2,6 mM para La Esperanza que correspon-

de a una adsorción de fosfato determinada en la isoterma de aproximadamente 37 mmol/100 g y un valor de  $x_m$  calculado por la ecuación anterior de 41 mmol/100 g. De la misma forma en Bona se tiene una concentración de 4 mM y un  $\Delta P$  de 34 mmol/100 g proporcionando un  $x_m$  de 32 mmol/100g. En Akaka la concentración es de 3 mM y  $\Delta P$  de 60 mmol/100 g. En Las Lajas, los valores son de 5 mM para la concentración de 18 mmol/100 g para  $\Delta P$  y de 21 mmol/100 g para  $x_m$ . Finalmente para Chío la concentración es de 1,6 mM,  $\Delta P$  6 mmol/100 g y  $x_m$  5,1 mmol/100 g.

En las figs.20-24 se representa el sulfato liberado frente al fosfato adsorbido. En la mayoría de los casos aparecen también varias fases que corresponden a los valores de adsorción de fosfato y desorción de sulfato que se recogen en la tabla 12 .

La curva correspondiente a La Esperanza presenta una primera inflexión para una desorción de sulfato de 5 mmol/100 g, correspondiente a un  $\Delta P$  de 35 mmol/100 g. Los valores correspondientes a los demás suelos son los siguientes: Bona, 4,5 y 30; Akaka, 30 y 63; Chío, 3 y 5 de desorción de sulfato y adsorción de fosfato respectivamente en mmol/100g. En el caso de Las Lajas no aparece ningún cambio de pendiente en esta zona por lo que se toma el valor de sulfato desorbido de 7 mmol/100g que corresponde al  $\Delta P$  obtenido de la isoterma.

En las figs.25-29 se representan los  $\text{OH}^-$  liberados en meq/100 g frente a  $\Delta P$ . Se pueden ajustar a dos o tres tramos rectos que terminan en unos valores de  $\Delta P$  comparables a los obtenidos por los procedimientos anteriores.

El primer cambio de pendiente se produce para valores de  $\Delta P$  que van desde 8 mmol/100 g en Chío a 68 mmol/100 g en Akaka. Los  $\text{OH}^-$

liberados van de 4 mmol/100 g en Chío a 14 mmol/100 g en La Esperanza.

Las curvas de desorción de silicio (figs.20-24) se han obtenido representando el silicio desorbido (mmol/100 g) frente a  $\Delta P$ .

En el rango de concentraciones correspondiente a la primera fase de la reacción sólo se aprecian cambios significativos en las curvas correspondientes a Bona ( $\Delta P = 25$  mmol/100 g y Si = 1,1 mmol/100 g) y Las Lajas ( $\Delta P = 10$  mmol/100 g y Si = 1,5 mmol/100 g). En los demás casos se tomó el valor del silicio desorbido correspondiente al  $\Delta P$  determinado en la isoterma.

La segunda fase de la reacción se manifiesta entre concentraciones que oscilan de 11 mM en Chío y 40 mM en Las Lajas y  $\Delta P$  entre 13 mmol/100 g para Chío y 95 mmol/100 g para Bona y Akaka.

Dentro de esta fase se producen desorciones considerables de sulfato excepto en Akaka que parece presentar un sólo mecanismo de desorción aunque más gradual.

En la curva  $\text{OH}^-/\Delta P$  se observan cambios apreciables de pendiente en La Esperanza, Bona y Las Lajas para valores de  $\Delta P$  de 86, 92 y 55 mmol/100 g respectivamente, que corresponden a liberaciones de  $\text{OH}^-$  de 48, 44 y 38 mmol/100 g.

En los casos en que no se observa cambio de pendiente se ha tomado el valor de  $\text{OH}^-$  liberados correspondiente al  $\Delta P$  obtenido anteriormente.

En las curvas  $\text{Si}/\Delta P$  se observa una inflexión entre  $\Delta P = 16$  mmol/100 g para Chío y 90 mmol/100 g para Akaka. En el caso de Las Lajas se había alcanzado el equilibrio a  $\Delta P$  más bajo y el valor de Si es el mismo que figuraba en la fase anterior.

Aunque la aplicación de la ecuación de Langmuir proporciona en esta fase de la reacción valores de concentración semejantes a los observados en la isoterma, los  $x_m$  sólo tienen valores semejantes a los  $\Delta P$  en los casos de La Esperanza y Akaka.

Como tercera fase de la reacción se ha tomado la correspondiente al intervalo de concentraciones que van desde los indicados en la fase anterior hasta una concentración de referencia de 75 mM. Ello nos permite comparar los datos de fosfato adsorbido con los  $\text{OH}^-$  liberados.

Tanto en la curva  $\text{OH}^-/\Delta P$  como en la representación de la ecuación de Langmuir, los datos obtenidos a concentraciones elevadas no parecen guardar relación con los hallados a concentraciones más bajas.

### ADSORCION DE FOSFATO EN MODELOS SINTETICOS

Las isotermas de adsorción de fosfato (figs. 30-40) se construyeron representando la cantidad de fosfato adsorbida ( $\Delta P$  expresada en mmol/100 g de muestra) frente a los valores de la concentración de equilibrio ( $C$  expresada en mM) en la disolución. Asimismo, en estas gráficas se representa la cantidad de silicio desorbida ( $Si$  expresada en mmol/100 g de muestra) frente a la cantidad de fosfato adsorbida ( $\Delta P$ ).

Los datos de adsorción se analizaron aplicando la forma lineal de la ecuación de Lagmuir (figs. 41-49).

#### Goetita

La isoterma de adsorción (fig. 32) presenta un tramo de alta afinidad hasta  $\Delta P = 18$  mmol/100 g ( $C = 0,1$  mM), tal y como se refleja en la Tabla 13.

El segundo tramo es prácticamente horizontal y se mantiene así hasta una concentración de fosfato del orden de 2 mM, a partir de la cual aumenta de nuevo la adsorción de fosfato, presentando un tramo aproximadamente lineal.

#### Gibbsite-4

La isoterma de adsorción (fig. 33) presenta una adsorción inicial de alta afinidad hasta una adsorción de fosfato próxima a 28 mmol/100 g ( $C = 0,16$  mM) pero que, a diferencia de la goetita, cambia gradualmente hacia un tramo lineal de pendiente relativamente elevada. Para una adsorción de fosfato de 60 mmol/100 g ( $C = 2,3$  mM) hay un nuevo aumento en la adsorción de fosfato, seguido por un tramo aproximadamente lineal.

### Gibbsite-6

Existe un primer tramo de alta afinidad, menos acusado que en los casos anteriores, que llega hasta  $\Delta P = 57$  mmol/100 g ( $C = 0,2$  mM), seguido de un tramo de baja pendiente que se mantiene hasta una concentración de equilibrio en torno a 2mM ( $\Delta P = 80$  mM/100 g). A partir de esta concentración aumenta de nuevo la adsorción en forma aproximadamente lineal (fig.34).

### Alofanos sintéticos

En todas las muestras estudiadas aparece un tramo de elevada afinidad que finaliza en torno a 0,02 mM, con un  $\Delta P$  que varía entre 22 y 45 mmol/100 g (tabla 13) correspondiente a la alofana 0,15 y 1,0 respectivamente.

A continuación aparece un segundo tramo que termina entre 0,4 y 0,8 mM, excepto en la alofana 0,15 que no experimenta cambios en la isoterma de adsorción de fosfatos en esta zona (fig.35). Los valores de adsorción de fosfatos oscilan entre 55 y 100 mmol/100 g correspondiente a la alofana 1,4 y 1,0 respectivamente. La alofana 1,0 además, como se refleja en la isoterma (fig.38), presenta dos cambios en este intervalo, a 0,4 mM y a 0,75 mM mostrando una especial susceptibilidad al ataque al aumentar el potencial de fosfato en esta zona de la isoterma.

Entre 1 y 2,5 mM se produce otro salto en las isotermas de las alofanas, de forma análoga a las gibsitas y la goetita.

Las inflexiones que aparecen en las curvas de desorción de silicio están asociadas generalmente a los cambios observados en las isotermas.

Destacamos la alofana 0,15 donde la desorción de silicio no presenta una curva definida.

La forma lineal de la ecuación de Lagmuir es especialmente útil para la determinación con mayor precisión de los dos primeros mecanismos.

El pH final de la disolución en equilibrio con las muestras varía en función de la concentración de fosfato presente. Para concentraciones en equilibrio inferiores a 2,5 mM el pH se mantiene por encima de 5,0 mientras que a concentraciones superiores disminuye gradualmente hasta 3,5-3,7 valor correspondiente al pH de la disolución original utilizada como fuente de fosfato (Parfitt et al. 1980).

A concentraciones muy elevadas de fosfato los valores de adsorción ya no son comparables a los de concentraciones bajas ya que tienden a reflejar una adsorción adicional debido a la disminución del pH.

#### IV. DISCUSSION

#### IV.- DISCUSION

##### REACTIVIDAD OXALATO

En un trabajo preliminar sobre arcillas alofánicas ( $2 \mu\text{m}$ ) extraídas de diferentes tipos de Andisoles se ha encontrado que los valores más elevados de reactividad se encuentran en los materiales con las relaciones Al/Si más altas, asociadas a ZPC y CCA elevados (González Batista et al., 1982b).

Al aplicar la técnica al suelo total (fracción  $< 2 \text{ mm}$ ) hemos de tener en cuenta que los valores de  $R_o$  van a depender no sólo del tipo de alofana o material activo presente, sino también de su cantidad. Teniendo en cuenta que actualmente se recomienda la extracción con oxalato amónico a pH 3 para la estimación cuantitativa de los materiales alofánicos (De Villiers, 1971; Parfitt, 1980; Russell et al., 1981) hemos comparado los valores de  $R_o$  con los correspondientes de % de aluminio extraído con oxalato a pH 3 (fig. 50). Observamos que a un mismo valor de % Alo pueden corresponder valores muy diferentes de  $R_o$ , lo cual indica que  $R_o$  no depende sólo de la cantidad de "material activo" extraído. Es decir, los valores de  $R_o$  dependen de la cantidad y calidad del "material activo".

Esta relación cantidad-calidad se puede matizar mejor al estudiar los modelos sintéticos. En la fig. 51 se representa la cantidad de Al (o Fe) extraída con oxalato a pH 3, Alo (Feo), frente a la reactividad en los hidróxidos y alofanas sintéticos. Observamos que en los hidróxidos existe una relación directa entre Alo (Feo) y  $R_o$ , mientras que en

las alofanas los valores de  $R_o$  presentan variaciones considerables para cantidades similares de  $R_o$ . En la fig. 15 se representa la variación de  $R_o$  con la composición de las alofanas sintéticas; se observa un máximo de reactividad en  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,1$ , que aproximadamente se corresponde con la composición de la imogolita. En la fig. 18 se hace la misma representación, pero en este caso correspondiente a geles sílice-alúmina sintéticos, calentados a  $500^\circ\text{C}$  (muestras gentilmente cedidas por A. Herbillon, de la Universidad de Louvain-la-Neuve, Bélgica). Observamos que, exceptuando los valores de reactividad máximos que son menores en el caso de los geles, la tendencia es la misma: se alcanza el máximo de reactividad hacia una composición  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$  y los valores de las ramas ascendente y descendente son prácticamente los mismos. La similitud entre ambas curvas es destacable si se tiene en cuenta las condiciones de preparación y tratamiento tan diferentes entre las dos series de geles sintéticos, este hecho indica que el factor composición juega un papel muy importante en los valores de  $R_o$ .

Existe una extensa bibliografía sobre los geles sílice-alúmina debido a su gran importancia como catalizadores de craqueo de hidrocarburos. Los estudios comparativos entre los geles sintéticos y las alofanas naturales han sido muy útiles para comprender las propiedades de éstas ligadas a su composición (Cloos et al., 1979; Van Reeuwijk y De Villiers, 1970; Bracewell et al., 1970; Fey y Le Roux, 1975;

González Batista et al., 1982a; Clark y McBride, 1984). Destacamos el paralelismo encontrado entre la composición (Si/Al) y el punto cero de carga (y por lo tanto el signo de la carga desarrollada a un pH determinado) tanto en alofanas naturales como en sus homólogos sintéticos.

La interpretación de las relaciones entre propiedades de los geles y su composición no es sencilla ya que la composición está ligada a la estructura y determina las características químicas de la superficie y las propiedades físicas (So, porosidad).

Diferentes autores señalan que tanto las alofanas sintéticas como las naturales presentan una reactividad máxima cuando su composición se acerca al valor  $S/A \sim 1$ , atribuyendo este hecho a una elevada microporosidad y a la existencia de poros y defectos en las paredes de las unidades elementales de la alofana (Bracewell et al., 1970; Parfitt y Henmi, 1980; Parfitt et al., 1980; Clark y McBride, 1984). Asimismo la inestabilidad térmica que puede tomarse como un índice de esta reactividad, es máxima a esta composición que se ha relacionado con la presencia de "unidades de imogolita" en las partículas de alofana (Henmi et al., 1981).

Las cantidades relativas de los elementos disueltos durante la reacción de oxalato pueden aportar información sobre "las partes" del mineral que se disuelve. Las relaciones Al/Si obtenidas en todas las muestras estudiadas oscilan entre 20 y 1 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 0,1

y 2), correspondiendo los valores más silícicos a los suelos vítricos. Más adelante estudiaremos con mayor detenimiento estas relaciones en función de las características de los suelos.

#### Influencia de la agregación del suelo en Ro.

En la tabla 11 se presentan los resultados relativos a la influencia de la reducción de los agregados a un tamaño inferior a 0,05 mm. Las muestras representativas son las de Bona, La Esperanza y Akaka que no tienen partículas elementales de tamaño arena. La extracción con oxalato a pH 3 da valores idénticos en las muestras tratadas y sin tratar. Se observa entonces que el resultado de la destrucción de los agregados conduce a un aumento importante de Ro. En la muestra Akaka este aumento representa más del 100%, en este sentido recordamos que este suelo es un Hydrandept y en principio la agregación es irreversible. Estos resultados sugieren que en presencia de agregados relativamente estables, la reactividad oxalato está controlada por un proceso de difusión a través de los mismos y revelan el carácter poco agresivo de la reacción con oxalato a pH 6,3.

En cuanto a las otras muestras estudiadas, presentan partículas elementales de tamaño arena, especialmente la muestra Chío. Por lo tanto el tratamiento enriquece la muestra en fracción activa además de poder destruir los agregados como puede observarse por la disolución con oxalato a pH 3.

Influencia de la humedad de la muestra (deseccación y calentamiento)  
en los valores de  $R_o$ :  $\Delta R_o$ .

Es bien conocida la gran sensibilidad de los materiales alofánicos a la desecación y al calentamiento, que se manifiesta en variaciones importantes de sus características físicas y químicas. Destaquemos especialmente la superficie específica, la porosidad, las características de cambio iónico y acidez superficial.

Los resultados que parecen más interesantes son los relativos al cambio de reactividad experimentado por las muestras desde  $P_2O_5$  al calentamiento a  $105^\circ C$ ,  $\Delta R_o$ . Los suelos que dan valores positivos de  $\Delta R_o$ , es decir,  $R_o$  disminuye al calentar a  $105^\circ C$ , presentan una o más de las siguientes características: están asociados a valores elevados de  $R_o$ , el material extraído con oxalato amónico a pH 3 tiene relaciones Al/Si elevadas, poseen valores altos de capacidad de cambio aniónica y ZPC.

Las concreciones de gibsita del perfil Barlovento, de baja cristalinidad, también dan valores positivos de  $\Delta R_o$ .

Los suelos que dan valores negativos de  $\Delta R_o$ , es decir, la reactividad aumenta al calentar a  $105^\circ C$ , presentan una o más de las siguientes características: están asociados a valores bajos de  $R_o$ , el material extraído con oxalato amónico a pH 3 presenta relaciones Al/Si bajas, contienen cantidades apreciables de minerales de arcilla de tipo caolinita,

los valores de capacidad de cambio aniónico son bajos. Hemos observado este comportamiento en Andisoles vítricos e Intergrados de Andisoles hacia suelos ferralíticos.

Recientemente Henmi et al. (1981) han encontrado que el efecto del tratamiento térmico en las propiedades de la alofana se manifiestan ya al calentar a 100°C. Estos autores señalan que la estabilidad térmica es mayor en las alofanas silíceas y que está relacionada con la cantidad de "estructuras de imogolita" (al aumentar el número de éstas disminuye la estabilidad térmica).

Las variaciones de  $R_o$  al secar y calentar han de buscarse en las modificaciones de las características químicas superficiales y de la superficie específica o porosidad.

#### a) Características químicas superficiales.

El aumento de los valores de  $R_o$  con el secado de las muestras parece indicar que hay un aumento de la acidez superficial. Varios autores han encontrado que las propiedades químicas superficiales de los materiales alofánicos cambian con su contenido en agua. Henmi y Wada (1974) y Henmi (1977) han mostrado que la acidez superficial de la alofana e imogolita se exalta al secar y calentar y que este efecto es mayor en las alofanas silíceas ( $Al/Si \sim 1$ ) que en las alumínicas e imogolita. Balasubramanian y Kanehiro (1978) encuentran en Hydrandeps que los valores de ZPC disminuyen al secar y calentar y atribuyen

este fenómeno a que las nuevas superficies producidas durante el tratamiento presentan mayor acidez. Harada y Wada (1974) han encontrado que la capacidad de cambio catiónica (CCC) de los suelos que contienen alofanos aumenta al secar y calentar.

Por otra parte, es sabido que en la adsorción de aniones por cambio de ligando en superficies de óxidos, los aniones de ácido débil muestran una adsorción máxima a valores de pH próximos a su pK; la adsorción se ve favorecida por la presencia de protones en la superficie del óxido o procedentes de la disociación del ácido débil (Hingston et al., 1972). Entonces, cualquier proceso que conduzca a un aumento de la acidez superficial favorecerá la reacción con el oxalato, por lo tanto, la desecación y calentamiento deberían conducir en principio a un aumento de Ro.

#### b) Superficie específica o porosidad.

La superficie específica y la porosidad de los materiales alofánicos disminuye al secar la muestra y especialmente al calentarla (Egashira y Aomine, 1974; Rousseaux y Warkentin, 1976). Los resultados obtenidos por estos autores parecen indicar que los materiales más aluminicos son los más afectados por el calentamiento, es decir, la reversibilidad del proceso también debe tenerse en cuenta.

En este sentido, Uehara y Gillman (1981) indican que el grado de reversibilidad de los materiales amorfos puede depender de la

relación Al/Si, los materiales ricos en aluminio presentan mayor irreversibilidad.

Los ensayos realizados en este sentido con las muestras Bona y Chío, tomadas como modelos de suelo alumínico y vítrico respectivamente, son ilustrativos de cómo afecta el calentamiento a la superficie específica,  $S_o$ (EGME), a la retención de agua y al grado de reversibilidad del proceso (los resultados se recogen en la tabla 5). En la muestra Bona la superficie específica se reduce un 36% al calentar y al rehumectar en atmósfera de  $Mg(NO_3)_2$  el valor resultante representa un 77% de la  $S_o$  original en  $P_2O_5$ . En Chío se produce una disminución del 24% y el valor encontrado al rehumectar representa el 83% del valor de  $S_o$  en  $P_2O_5$ , es decir, ha habido una recuperación mayor que en el caso anterior. Pero quizá son más significativos los datos de retención de agua que, en definitiva, también representan un índice de la superficie disponible. En la muestra Bona calentada y rehumectada la humedad alcanza (base 105°C) sólo el 50% de la humedad de la muestra sin tratamiento en equilibrio con  $Mg(NO_3)_2$ . En cambio, en Chío la humedad recuperada después de calentar alcanza un 73% del valor inicial de la muestra sin tratar.

Estos resultados confirman que el calentamiento afecta más a los suelos alofánicos alumínicos que a los silícicos y que en éstos el proceso presenta un mayor grado de reversibilidad.

Las alofanas sintéticas han suministrado una información importante so-

bre la variación de  $\Delta R_o$  con la composición (fig. 17). Observamos en esta gráfica que los términos más reactivos de la serie presentan los mayores valores de  $\Delta R_o$  (o mayores disminuciones de  $R_o$  al calentar), precisamente a una composición similar a la de la imogolita. A ambos lados de este máximo, los valores de  $\Delta R_o$  disminuyen rápidamente. Para la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5$ ,  $R_o = -24$ , es decir, la reactividad oxalato aumenta al calentar a  $105^\circ\text{C}$ .

De acuerdo con las consideraciones anteriores, partiendo de la hipótesis probable de que al secar y calentar la acidez superficial aumenta y por tanto también  $R_o$ , la disminución de la reactividad al calentar puede atribuirse probablemente a una reducción de la superficie expuesta. El "modelos para las propiedades físicas de la alofana" de Maeda et al.(1977) puede explicar la reducción irreversible de superficie expuesta. Partiendo de la partícula elemental de alofana de  $50\text{\AA}$ , éstas se unen débilmente para formar dominios entre  $0,01$  y  $1\ \mu\text{m}$ . Al secar, se acercan las partículas y puede haber cambios irreversibles si éstas lo hacen lo suficiente como para que se establezcan enlaces fuertes entre ellas. La mayor susceptibilidad al calentamiento encontrada en los términos de la serie con una composición próxima a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$  puede relacionarse con los resultados antes señalados de Henmi et al.(1981) que atribuyen la inestabilidad térmica a las "estructuras de imogolita".

En el término  $S/A = 1,5$  de la serie, el aumento de  $R_o$  al calentar

puede atribuirse a que la microporosidad está poco afectada o, si lo está, el cambio es reversible. El resultado obtenido con este término S/A 1,5 contribuye a explicar los valores de  $\Delta R_o$  negativos obtenidos en los Andisoles más silíceos.

El término más alumínico de la serie (S/A = 0,15) también presenta un valor bajo de  $\Delta R_o$  (7), recordemos que se trata de un material más organizado según el difractograma de rayos X, y por lo tanto menos sensible al tratamiento térmico.

La goetita da un valor negativo de  $\Delta R_o$  (prácticamente cero teniendo en cuenta el error experimental), lo cual está de acuerdo con las características de buena cristalinidad de la preparación. En cambio, las gibsitas, dan valores positivos de  $\Delta R_o$ , especialmente la gibsita-6 ( $\Delta R_o = 31$ ); este hecho confirma la presencia de una fase poco cristalina (puesta de manifiesto por la disolución en oxalato a pH 3), susceptible de ser afectada por el calentamiento.

A la vista de estos resultados podemos pensar que el efecto de la desecación y calentamiento sobre la reactividad oxalato está determinado por dos procesos que actúan en sentidos opuestos:

- 1) La superficie específica o porosidad disminuyen.
- 2) La acidez de las superficies hidroxiladas aumenta.

Durante la desecación el segundo efecto predominaría y  $R_o$  aumentaría en todas las muestras.

Al calentar, la reducción de superficie disponible puede ser

importante y poco reversible, conduciendo a una reducción de  $R_o$ .

En relación con la hipótesis anterior es interesante observar la fig. 52 donde se representa  $\Delta R_o$  frente al contenido en agua de las muestras desecadas en  $P_2O_5$  sobre base  $105^\circ C$ . El elevado contenido en agua de las muestras alumínicas está de acuerdo con los resultados obtenidos por Rousseaux y Warkentin (1976) según los cuales las alofanas alumínicas presentan un alto contenido en microporos y en consecuencia una elevada retención de agua. Las muestras alumínicas pueden sufrir una colapsación de los poros al calentarse a  $105^\circ C$ , lo que supondría una importante reducción de la superficie expuesta. Esto explicaría el gran descenso de los valores de  $R_o$  en estas muestras.

Respecto a los minerales de arcilla, también puede explicarse un aumento de  $R_o$  al calentarse ya que la superficie específica no se modifica de una forma sustancial y hay un aumento de la acidez superficial (Henmi y Wada, 1974).

En el caso de los compuestos organominerales el problema es más complejo debido a la gran variedad de situaciones que podemos encontrar. En principio, puede esperarse un aumento de la acidez al disminuir el contenido en agua (Mortland, 1970).

## ADSORCION DE FOSFATO. RELACION CON $R_0$

### a) Modelos sintéticos.

El primer cambio de pendiente de la isoterma de adsorción de fosfato de la goetita (fig. 32), aproximadamente a  $\Delta P = 18$  mmol/100g (a  $c \sim 0,1$  mM de P) se corresponde con la capacidad de adsorción máxima obtenida por Parfitt et al. (1977a) en una preparación similar. La continuidad del tramo horizontal ( $\Delta P = 0$ ) desde  $c \sim 0,1$  mM hasta  $c \sim 1,5$  mM refleja la inactividad de la superficie de la goetita en este intervalo de concentraciones. No ocurre lo mismo con las gibsititas (figs. 33 y 34) donde se observa un cambio gradual de pendiente después del primer tramo de alta afinidad y no aparece tramo horizontal. En este sentido recordemos que algunos autores indican que el mecanismo de adsorción aniónica en los hidróxidos de aluminio está menos claro que en los óxidos de hierro debido a que las superficies de aquéllos están peor definidas (Parfitt, 1978). Por otra parte, es probable que nuestras preparaciones contengan inclusiones de fases menos cristalinas altamente reactivas y en este sentido son significativos los valores de aluminio extraído con oxalato pH 3 (tabla 8). Muljadi et al. (1966) también encuentran valores elevados de adsorción de fosfato en sus preparaciones de gibsitita y apuntan la posible existencia de fases poco cristalinas ya que después de tratar la preparación con HCl

disminuye la adsorción de fosfato.

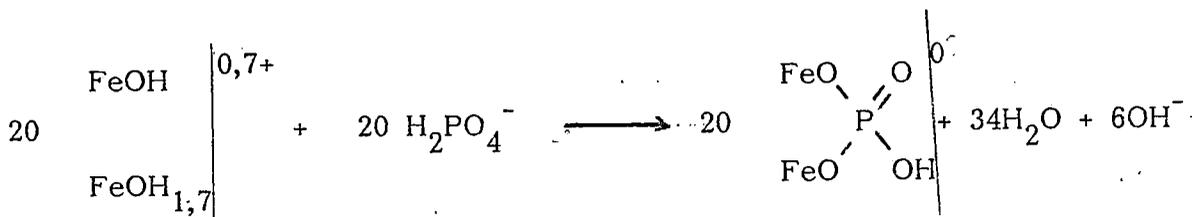
En cuanto a la equivalencia entre los valores de adsorción de fosfato y los grupos  $\text{OH}(\text{OH}_2)$  activos, la situación parece clara en el caso de la goetita. Teniendo en cuenta que para la goetita preparada por Parfitt et al. (1977a, 1977c) el número de grupos  $\text{OH}(\text{OH}_2)$  activos se estima en 40 mmol/100 g por diferentes procedimientos y que el fosfato se adsorbe formando un complejo bidentado ( $\text{OH}(\text{OH}_2)/\text{P}=2$ ) el valor de adsorción encontrado por estos autores ( $\Delta\text{P} \sim 20$  mmol/100g) concuerda con el número de grupos activos. En nuestro caso la goetita tendría 36 mmol/100 g de grupos  $\text{OH}(\text{OH}_2)$  activos ( $\Delta\text{P} \times 2$ ) que es un valor razonablemente dentro del mismo orden.

Para comparar estos valores de ligandos activos con  $R_0$  es preciso conocer hasta qué punto la reacción con oxalato pH 6,3 disuelve la muestra. En la tabla 8 observamos que esta reacción disuelve una cantidad muy pequeña de hierro (0,02%) frente a la cantidad disuelta con oxalato pH 3 (0,7%). Efectivamente, Parfitt et al. (1977a) señalan que la adsorción de oxalato por la goetita a pH 3,3 prosigue a concentraciones superiores a 3 mM de oxalato y atribuyen este fenómeno al ataque de la superficie con formación de complejos solubles de hierro. Sin embargo, los resultados obtenidos con oxalato amónico a pH 6,3 indican que no hay disolución sustancial, aún a la concentración elevada de oxalato utilizada ( $\sim 1$  M). En estas condiciones consideramos que se puede hacer una equivalencia entre el valor

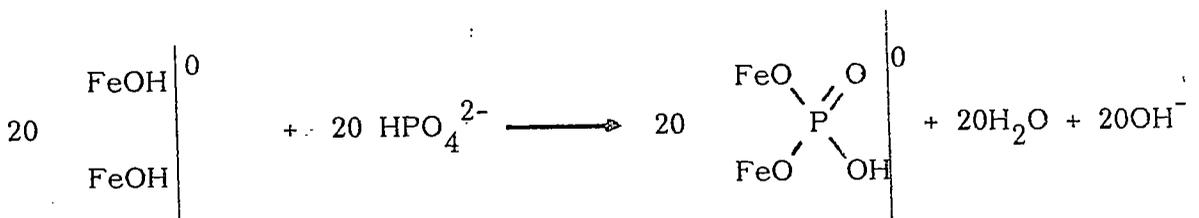
de fosfato adsorbido y el número de iones  $\text{OH}^-$  liberados por el oxalato a pH 6,3.

En la goetita similar a la de este estudio antes mencionada, el balance entre el fosfato adsorbido y el número de grupos  $\text{OH}(\text{OH}_2)$  liberados en mmol/100 g es (Parfitt, 1978):

a pH 5,1



a pH 8,1



Luego a pH 5,1  $\text{OH}/\Delta\text{P} = 6/20 = 0,3$

a pH 8,1  $\text{OH}/\Delta\text{P} = 20/20 = 1$

En nuestro caso  $\text{OH}/\Delta\text{P} = 14/18 = 0,7$ , que es un valor comprendido entre ambos pH. Esto quiere decir que el valor de  $R_o$  representa el 70% de los ligandos activos de la superficie de la goetita.

En el caso de las gibsititas la equivalencia entre  $\Delta\text{P}$  y  $R_o$  es menos clara debido a la gradación continua desde las posiciones de

alta afinidad a las de menor afinidad por el fosfato. Esto puede atribuirse en parte a la existencia de fases poco cristalinas antes citadas. Para comparar  $R_0$  con la adsorción de fosfato hemos tomado dos concentraciones de referencia: 0,2 mM y 2 mM. La primera se corresponde aproximadamente con la saturación de las posiciones de alta afinidad mientras que la segunda se corresponde con la finalización del primer tramo de estabilidad, horizontal en el caso de la goetita y con pendiente en el caso de las gibsititas; a partir de este primer "plateau" empieza una nueva etapa de adsorción que probablemente responde a un ataque a la superficie. En la fig. 59 se representan los valores de  $\Delta P$  a estas concentraciones de referencia frente a  $R_0$ , se incluyen también en la gráfica las alofanas sintéticas. Considerando todas las muestras, observamos que la correlación mejora a la concentración de referencia 2 mM.

Para interpretar mejor esta gráfica hagamos primero algunas consideraciones sobre las características de adsorción de fosfato de las alofanas sintéticas.

Las isothermas de adsorción presentan una ó más inflexiones de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores en alofanas naturales y sintéticas (Rajan, 1975; Rajan y Perrott, 1975; Kawai, 1980). Estas inflexiones coinciden en general con inflexiones en la adsorción de silicio (figs. 36-40) y pueden asociarse a diferentes mecanismos de adsorción. En la tabla 13 se recogen las cantidades de fosfato

adsorbido ( $\Delta P$ ) correspondientes a las inflexiones principales junto con sus concentraciones de equilibrio. Observamos que el primer cambio significativo de pendiente se encuentra hacia una concentración aproximada de 0,02 mM.

Recientemente se toma la adsorción de fosfato a concentración  $10^{-3}$  mM como representativa del número de grupos Al-OH reactivos (Parfitt y Henmi, 1980; Clark y McBride, 1984) en alofanas e imogolita. Los primeros autores citados utilizaron como criterio el modelo de adsorción de la gibsita y escogieron una concentración tan baja por considerar que a mayores concentraciones hay posibilidad de ataque a las superficies con formación de nuevas fases. Los resultados obtenidos por nosotros con la goetita y las gibsitas parecen indicar que existe una gradación entre los grupos  $\text{OH}(\text{OH}_2)$  de alta afinidad y el comienzo de la disolución de la superficie. Por otra parte, algunos términos de la serie de alofanas estudiadas alcanzan un tramo de estabilidad inmediatamente (por ej. alofanas 0,15), mientras que otros términos más reactivos siguen adsorbiendo fosfato con intensidad a concentraciones superiores a 0,02 mM. Es difícil por lo tanto comprender qué significado tiene la definición de Al-OH activo en función de la adsorción de fosfato a una concentración de  $1 \mu\text{M}$ . En la serie que hemos estudiado la secuencia de valores de adsorción de fosfato depende de la concentración de equilibrio que se tome como referencia. Así, a concentración 0,02 mM y dejando aparte los términos más reactivos que dan valores

de  $\Delta P$  similares, la alofana 0,15 adsorbe más que la 1,4, pero a concentración 1 mM se invierte ya definitivamente el orden de adsorción. En una serie de alofanas sintéticas de las mismas características que las de este estudio, Clark y McBride (1984) encuentran que  $\Delta P$  a concentración 1  $\mu M$  aumenta al aumentar el contenido de aluminio de los geles, pero utiliza un rango de composición de las alofanas mucho más pequeño que en nuestro caso. Los valores de  $\Delta P$  obtenidos por estos autores a concentración 0,02 mM coinciden con los de los homólogos de nuestra serie. Asimismo las arcillas alofánicas naturales estudiadas por Parfitt y Henmi (1980) dan valores de  $\Delta P$  a esta concentración entre 30 y 40 mmol/100 g para composiciones S/A del orden de 0,9.

Los cambios en las características de desorción del silicio están generalmente asociados al primer mecanismo de adsorción ( $c \sim 0,02 \text{ mM}$ ). A partir de aquí aumenta linealmente con la adsorción de fosfato.

A partir de las características de desorción de silicio durante la adsorción de fosfato, Rajan (1975a) distingue un primer silicio adsorbido y, a concentraciones superiores de fosfato, un silicio estructural. Teniendo en cuenta el modelo reciente de alofana de Farmer et al. (1979) y Parfitt et al. (1980) estas diferencias de desorción pueden atribuirse a la posición interna y/o externa de los tetraedros de Si con respecto a la capa gibsítica distorsionada así como a su grado de condensación. En este sentido destaquemos que en la alofana 1,4,

aún siendo la más silíceas en esta serie de adsorción, en condiciones de concentración por debajo de 1 mM desorbe menos silicio que las precedentes, sin embargo, por encima de 1 mM la desorción de silicio se exalta considerablemente. Este hecho podría explicarse en parte por el mayor grado de condensación del silicio que requeriría un potencial de fosfato superior para ser desplazado. Destaquemos que a partir de esta concentración 1 mM también se exalta la adsorción de fosfato.

Los valores de  $R_o$  están correlacionados con los de  $\Delta P$  a 0,02mM exceptuando los términos extremos de la serie; la correlación mejora a partir de concentración 1 mM donde, como ya señalamos, la adsorción de fosfato es mayor en la alofana 1,4 que en la 0,15.

En conclusión podemos destacar que la adsorción de fosfato en las alofanas sintéticas disminuye gradualmente desde las posiciones de alta afinidad pasando por un tramo de relativa estabilidad hasta una concentración de equilibrio de fosfato que oscila entre 0,4 y 1 mM a partir de la cual se produce un nuevo aumento probablemente asociado a un ataque más intenso de la superficie. Teniendo en cuenta la correlación entre  $R_o$  y  $\Delta P$  a concentración 2 mM y sus valores relativos, se puede pensar que el grado de disolución de la superficie en las condiciones de la reactividad oxalato es semejante a la que se produce a una concentración de fosfato del orden de 2 mM.

### b) Suelos modelo.

Las inflexiones observadas en las isothermas así como la desviación de los datos de adsorción de la isoterma teórica considerando dos términos de Langmuir sugiere que el fosfato se adsorbe por más de dos mecanismos dentro del intervalo de concentraciones estudiado. En la tabla 12 se recogen los valores de  $\Delta P$  adsorbidos y los de sulfato, silicio e hidroxilo liberados correspondientes a cada mecanismo o etapa de adsorción sugerido por las isothermas.

#### 1ª Etapa de adsorción.

El primer mecanismo acaba entre 1,6 y 5 mM de concentración de equilibrio de fosfato. Los suelos con valores altos de  $R_0$  dan valores de adsorción elevados (Bona, La Esperanza y Akaka) muy por encima del resto. Las curvas de desorción de sulfato muestran un "plateau" que puede interpretarse como sulfato débilmente adsorbido, exceptuando Akaka donde éste se desorbe progresivamente. En este suelo precisamente no hemos podido diferenciar los dos primeros mecanismos. En la tabla 12 B se hace un balance entre el fosfato adsorbido y la suma de sulfato, hidroxilo y silicio desplazados. Rajan et al. (1974) ha estudiado en hidróxido de aluminio amorfo la validez estequiométrica de este balance incluyendo también los grupos acuo desplazados. En este caso el sistema es mucho más complejo y la interpretación es difícil porque no se conoce la equivalencia molar entre fosfato

adsorbido y especies liberadas que depende del estado en que se encuentran estas especies en la superficie, incluyendo el desplazamiento de compuestos orgánicos adsorbidos; pero los cálculos pueden ser útiles en una primera aproximación. Actualmente se admite que, a concentraciones bajas, el fosfato se adsorbe sobre las superficies hidroxiladas por intercambio con ligandos acuo e hidroxilo (por ej. Al-OH, Al-OH<sub>2</sub>) y otros iones adsorbidos específicamente como sulfato y silicato (Hingston, et al. 1971; Breeuwsma y Lyklema, 1973; Rajan et al. 1974). En la tabla 12 B observamos que los valores de  $\Delta P$  son siempre superiores a la suma de las especies liberadas (SO<sub>4</sub>, OH, Si) exceptuando Chío. En la diferencia es muy posible que estén incluidos los ligandos acuo. Es interesante observar que la inclusión de grupos acuo correspondientes a la capacidad de cambio aniónica a fuerza iónica elevada de los suelos Bona (10 meq/100 g) y La Esperanza (12 meq/100 g) reduciría considerablemente esta diferencia. La relación OH/  $\Delta P$  correspondiente a este mecanismo es en todas las muestras la más baja con relación a las siguientes etapas de adsorción (figs. 25-29), lo cual es un punto a favor del desplazamiento de ligandos acuo en la primera etapa y está de acuerdo con los resultados obtenidos con esta técnica en muestras similares (Rajan, 1975b).

### 2ª Etapa de adsorción.

Ya hemos indicado que en la muestra Akaka no se ha podido distinguir entre las dos primeras etapas tanto por la información suministrada por la isoterma como por la relación  $\text{OH}/\Delta\text{P}$  y la desorción de sulfato.

Esta etapa se corresponde con una desorción brusca del sulfato en cantidades considerablemente superiores al desorbido en la primera etapa, alcanzándose un "plateau" aparentemente definitivo. También se alcanza en el caso del silicio, exceptuando la muestra Las Lajas. Con relación a la etapa anterior la relación  $\text{OH}/\Delta\text{P}$  aumenta en todos los casos, en buen acuerdo con los resultados obtenidos en muestras similares con esta técnica (Rajan, 1975b). El balance de la tabla 12 B diferencia claramente las muestras Bona, La Esperanza y Akaka, con valores  $\Delta\text{P} > \sum \text{SO}_4, \text{OH}, \text{Si}$ , de las muestras Las Lajas y Chño donde  $\Delta\text{P}$  es inferior a esta suma. La interpretación es aún más difícil que el caso anterior y requeriría especular sobre la estequiometría del intercambio de los aniones. Lo que sí es evidente es que la desorción de hidroxilos, sulfato y sílice son procesos importantes durante la adsorción de fosfato.

En su estudio de arcillas alofánicas, Rajan (1974) señala que durante este segundo mecanismo sólo intervienen las reacciones de cambio de ligando antes descritas, siendo la diferencia con el primer mecanismo la mayor cantidad de hidroxilos liberados por fosfato

adsorbido.

Con los datos obtenidos en nuestro caso no podemos asegurar que no se produzca ya un ataque a la superficie con ruptura de enlaces R-OH-R.

### 3ª Etapa de adsorción.

Esta etapa aparece a valores de  $\Delta P$  superiores a 100 mmol/100g, excepto en la muestra Chío ( $\Delta P = 55$  mmol/100g). Este nuevo aumento de  $\Delta P$  a concentraciones de equilibrio de P elevadas después de un "plateau" relativamente estable se puede atribuir a una disrupción de la superficie con rotura de enlaces puente -O- y -OH-. Hemos visto que la rotura de estos enlaces y posterior adsorción de fosfato también conduce a una liberación de hidroxilos. La relación OH/ $\Delta P$  es máxima en Chío (2,33) y mínima en Akaka (0,97).

Es difícil hacer una comparación rigurosa entre la adsorción de fosfato y liberación correspondiente de hidroxilos con la reactividad oxalato. Aunque en ambos procesos hay reacciones de cambio de ligando y disrupción de la superficie, la diferencia principal es que el oxalato forma complejos solubles con Al y Fe, dejando probablemente nuevas posiciones para la adsorción mientras que el fosfato queda en la superficie o forma nuevas fases sólidas con Al y Fe. Teniendo en cuenta además que los adsorbentes son sistemas microporosos hay que pensar que la reacción con fosfato sea más lenta y produzca bloqueos en los poros de los materiales alofánicos.

A pesar de estas limitaciones existe una buena correspondencia entre los valores de  $R_0$  y  $\Delta P$  tanto en la segunda como en la tercera etapa de adsorción de fosfato. Únicamente la muestra Akaka no guarda esta correspondencia. Se trata de un suelo con más compuestos de hierro de ordenación de corto alcance que de aluminio (alofana). Esta composición se manifiesta en sus características de carga superficiales, por ejemplo presenta un ZPC muy bajo en comparación con su bajo contenido en sílice (González Batista et al., 1982a).

## REACTIVIDAD OXALATO Y TIPOLOGIA DE SUELOS

Teniendo en cuenta que este trabajo se ha basado fundamentalmente en el estudio de Andisoles y que hemos dispuesto de un gran número de muestras, es posible hacer un estudio de los parámetros deducidos de la reactividad oxalato en varios tipos de Andisoles e Intergrados con diferentes grados de evolución. Para ello hemos tomado tres grupos de Andisoles y utilizamos los siguientes parámetros diagnóstico: %Al oxalato pH 3 (Alo), retención de fosfato (Blakemore) y %Al pirofosfato (Alp), densidad aparente y retención de agua. Estos valores se hallan recogidos en las tablas 1, 2 y 14.

### Grupo 1. Andisoles ándicos.

Todos los suelos de este grupo se encuentran en situaciones climáticas con régimen hídrico údico y bajo diferentes tipos de vegetación; en el caso de las Islas Canarias, bajo asociación Pinar-Fayal Brezal (La Esperanza) y/o Laurisilva (Aguamansa . y Bona). Son Andisoles típicos, cualquiera de los sistemas de clasificación, Soil Taxonomy y diferentes propuestas de ICOMAND, los incluyen holgadamente en los Andisoles (tabla II).

### Grupo 2. Andisoles vítricos.

Se incluyen en este grupo Andisoles vítricos con un alto contenido en vidrio volcánico (superior al 30% en todos los casos), distintos

grados de alteración y situaciones climáticas diferentes; los regímenes hídricos son respectivamente: xérico (Chío); údico (Las Breñas, Ecuador-1, Ecuador-6); arídico-xérico (Guinate).

### Grupo 3. Andisoles Intergrados.

Se incluyen en este grupo Andisoles que presentan un avanzado grado de alteración y evolución hacia suelos con mucho menor contenido en materiales amorfos.

Para diferenciarlos de los dos grupos anteriores los llamamos Intergrados. Todos los perfiles de este grupo excepto Garajonay pueden ser clasificados como Andisoles excepto Garajonay porque no alcanza el %  $\Delta P$  requerido.

Los suelos estudiados están situados en climas con régimen hídrico údico y bajo vegetación de Laurisilva y Fayal Brezal excepto el perfil Las Raíces, con régimen ústico bajo Pinar. Se encuentran en zonas geológicamente muy antiguas, presentan un grado de evolución avanzados y están yuxtapuestos a formaciones de tipo ferralítico. Poseen una o más de las siguientes características: abundancia de arcillas caoliníticas, valores de  $A_{10}$  en el límite údico, valor de  $A_{1p}$  del mismo orden o incluso mayores que los de  $A_{10}$  y una retención de fósforo que en ocasiones no alcanza los límites requeridos.

### Discusión.

En los Andisoles ándicos (grupo 1) el contenido en materiales alofánicos es elevado y consecuentemente tanto los valores de  $A_{lo}$ , %  $\Delta P$  y  $R_o$  son altos (tablas 2 y 14). Sin excepción, los valores de  $\Delta R_o$  son positivos, hecho que ha sido explicado anteriormente y que se ha relacionado con los materiales alofánicos ricos en aluminio. Hay que destacar asimismo que los valores más elevados de  $\Delta R_o$  se obtienen en aquellos horizontes donde las diferencias entre el contenido en agua a 15 bar en húmedo y en seco son máximas.

En los Andisoles vítricos (grupo 2) los valores de  $R_o$  son relativamente bajos y, si exceptuamos los horizontes  $A_1$  y  $C_1$  del perfil Las Breñas, oscilan entre 5 y 21 mmol/100 g. Asimismo los valores de  $R_o$  son siempre negativos, hecho asociado a materiales alofánicos con proporciones elevadas de sílice.

Observamos en la tabla 11 que en la muestra Chío  $\Delta R_o$  presenta un valor de 3 en la fracción inferior a 0,05 mm, mientras que en el suelo total (2 mm)  $\Delta R_o = -3$ . En este sentido recordemos que en los suelos vítricos pueden coexistir fracciones de composición muy diferente; por ejemplo, Campbell et al. (1977) encuentran en un Vitrandept que la fracción inferior a 2  $\mu m$  presenta una relación  $SiO_2/Al_2O_3 = 1,3$  mientras que en la fracción entre 0,2 mm y 2  $\mu m$  esta relación tiene un valor 3,5. Este hecho plantea un problema de gran interés que requeriría un estudio más profundo.

En efecto, como las alofanas alumínicas ( $\Delta R_o$  positivo) presentan una mayor reactividad que las silíceas ( $\Delta R_o$  negativo) es de esperar que el signo de  $\Delta R_o$  dependa más estrechamente de la cantidad de alofana alumínica, es decir, pequeñas cantidades de alofana alumínica pueden determinar el signo de  $\Delta R_o$ . Esta situación podría explicar el cambio de signo de  $\Delta R_o$  en algunos Vitrandepts al pasar de los horizontes más alterados a los menos alterados, como es el caso del perfil Las Breñas como veremos a continuación.

Los horizontes  $A_1$  y  $C_1$  del perfil Las Breñas, por sus características físicas y químicas se aproximan más a los Andisoles ándicos que a los vítricos: los valores de retención de humedad a 15 bar, tanto en seco como en húmedo, superan los valores límite establecidos por la Soil Taxonomy y la última propuesta de ICOMAND (1984); igualmente los valores de retención de P y Alo son también típicos de Andisoles ándicos. Los valores positivos de  $\Delta R_o$  concuerdan con estas características ándicas. En cuanto a las propiedades vítricas, aparte del contenido elevado en vidrios, destaquemos que la retención de humedad a 15 bar es superior en seco que en húmedo.

Observamos que en estos horizontes  $A_1$  y  $C_1$  los valores de reactividad,  $R_o$ , son relativamente bajos en comparación con Alo, lo cual puede explicarse por el carácter del material alofánico que, aunque es más alumínico que en los horizontes subyacentes, todavía es relativamente silíceo; por ejemplo la relación  $Al/Si = 1,48$  en la alofana determinada por oxalato amónico pH 3 (Parfitt y Henmi, 1982).

No es de extrañar entonces que no haya concordancia entre las clasificaciones de este suelo por los diferentes sistemas utilizados (tabla II). Observamos también en esta tabla una falta de concordancia en el caso del perfil Ecuador-6; no obstante, tanto los criterios diagnóstico como los parámetros  $R_o$  lo aproximan más a un suelo vítrico que en el caso anterior.

Los Andisoles intergrados (grupo 3) se caracterizan por tener un contenido bajo o nulo de alofana y un  $R_o$  relativamente elevado en comparación con estos valores. Teniendo en cuenta las cantidades de Al y Fe extraídas con pirofosfato (tabla 14) se puede pensar que el Al y Fe activos asociados al humus contribuyen de forma importante al  $R_o$ . En este sentido conviene recordar que los complejos de Al y Fe pueden tener una gran reactividad como han mostrado Wada y Gunjigake (1979) utilizando la adsorción de fosfato por estos complejos en Andisoles.

Respecto a los valores de  $\Delta R_o$  nos encontramos, de igual manera que en los suelos vítricos, que predominan los valores negativos. Este hecho puede atribuirse como indicamos anteriormente a un aumento de la acidez de los minerales de arcilla (Henmi y Wada, 1974; Henmi, 1977). En el caso del complejo organomineral también puede esperarse un efecto similar al calentar (Mortland, 1970).

De este estudio comparativo se desprende el interés que presentan los parámetros deducidos de la cinética de la reacción de oxalato

amónico a pH 6,3,  $R_o$  y  $\Delta R_o$ , en el estudio de Andisoles y suelos ándicos. Dentro del Orden Andisol los valores más bajos de  $R_o$  se obtienen en los suelos vítricos y los suelos ándicos con características hídricas alcanzan los valores más elevados. En la fig. 53a se indica la distribución de valores en los suelos estudiados.

Asimismo, en la figura 53b se indica la distribución de  $\Delta R_o$ . Los valores más altos de este parámetro se alcanzan exclusivamente en los suelos con características hídricas. Como puede observarse en la tabla 11 al destruir los agregados los valores de  $\Delta R_o$  aumentan considerablemente. En aquellos suelos con características hídricas la gran sensibilidad al contenido de humedad se manifiesta ya al secar en  $P_2O_5$  como indican los valores de  $\Delta R_o_2(R_o - R_o_s)$  negativos (tabla 14), (destacamos las muestras Akaka, Chile-9, Chile-10(h. AB) y Chile-6).

En la fig. 54 se representan los valores de  $R_o$  frente a las variaciones que experimenta este parámetro al calentar a  $105^\circ C$ ,  $\Delta R_o$ . A la derecha se sitúan todas las muestras ándicas. Las muestras vítricas, con menor reactividad y/o valores negativos de  $\Delta R_o$  se sitúan a la izquierda, en el extremo inferior. Entre ambos tipos se encuentran los suelos Intergrados.

Las figs. 53 y 54 constituyen buenas relaciones de trabajo para el estudio de las propiedades y evolución de los Andisoles. Así, nos permiten establecer un continuo entre los Andisoles vítricos y ándicos como miembros de una familia única y hacer abstracción del carácter vítrico o ándico para estudiar la evolución del suelo, una vez definido el Orden.

TABLA II.- Clasificación de los suelos estudiados.

PERFIL	SOIL TAXONOMY	ICOMAND 1983	ICOMAND 1984
<u>GRUPO 1</u>			
Bona	Hydrandepts	Hapludands	Hapludands
Aguamansa	Dystrandepts	Hapludands	Hapludands
La Esperanza	Dystrandepts	Hapludands	Hapludands
Tochigi-1 (T-1) (Japón)	Dystrandepts	Hapludands	Hapludands
Tochigi-2 (T-2) (Japón)	Dystrandepts	Melanudands	Melanudands
<u>GRUPO 2</u>			
Chío	Vitrandepts	Vitrikerands	Vitrikerands
Las Breñas	Dystrandepts	Vitrudands	Hapludands
Guinate	{ Vitrandepts Camborthids	{ Vitritorrands Vitrikerands	Haplokerands
Ecuador-1	Vitrandepts	Vitrudands	Vitrudands
Ecuador-6	Dystrandepts	Vitrudands	Hapludands
<u>GRUPO 3</u>			
Las Raíces	Dystrandepts	Haplustands	Haplustands
Las Lajas	Haplumbrepts	Melanallands	Fulviudands
Las Hayas	Haplumbrepts	Melanallands	Melanudands
Garajonay	Haplumbrepts	No Andisol	No Andisol

### REACTIVIDAD OXALATO Y ALUMINIO Y HIERRO ACTIVOS

En la fig. 55 se relaciona  $R_o$  con la razón  $Al+Fe/Si$  de los elementos disueltos durante esta reacción. Se observa que, en general, las muestras donde los valores de  $Al$  y  $Fe$  obtenidos con pirofosfato son del mismo orden o superiores a los obtenidos con oxalato pH 3, presentan valores  $Al+Fe/Si$  elevados en relación a sus valores de  $R_o$  (puntos a la derecha de la gráfica); estas muestras se corresponden con horizontes A y horizontes Bh y Bs de podsoles, es decir, suelos donde el componente organomineral es importante (la misma tendencia se obtiene en la representación  $R_o-(Al+Fe)_{6,3}$ ). En el otro extremo, los suelos vítricos son los que dan valores más bajos (2-1) aunque éstos son altos si tenemos en cuenta que las razones  $Al/Si$  en la fracción arcilla de éstos es en general muy superior a la unidad. Al comparar esta gráfica de la fig. 55 con la de la fig. 56 observamos que las muestras organominerales dan valores más bajos de  $R_o$  en relación con sus contenidos de  $Al+Fe$  extraídos con oxalato a pH 6,3, es decir, el  $Al$  y  $Fe$  extraídos con oxalato a pH 6,3 son menos activos en cuanto a que dan los valores más bajos de  $R_o$  en relación con su cantidad, en cambio, en el segundo caso (fig. 56) el  $Al$  y  $Fe$  extraídos con oxalato amónico a pH 3 son más activos en cuanto a que dan valores elevados de  $R_o$  en relación a su cantidad. La fig. 57 puede contribuir a aclarar estos aspectos: en las muestras organominerales las diferencias entre  $Al_{6,3}$  y  $Al_o$  alcanzan los valores más bajos

en relación con el resto de las muestras, y en algunos casos dan valores muy próximos o incluso idénticos.

Estos resultados indican que el significado de  $A_{6,3}$  ( $\delta \cdot (Al+Fe)_O$ ) como índice de actividad puede tener diferentes interpretaciones.

Recordando las consideraciones que sobre el concepto actividad se hicieron en la Introducción de este trabajo, podríamos distinguir una actividad específica que estaría representada por el número de grupos OH reactivos por Al(Fe) y una actividad global que estaría representada por el número total de OH reactivos. Wada y Gunjigake(1979) clasifican el "aluminio activo" en orden decreciente de actividad en los siguientes compuestos: "allophane-like" > Al-humus > alofana, imogolita. El criterio de actividad que toman estos autores es la cantidad de fosfato adsorbida por cantidad de aluminio extraído con oxalato a pH 3 ( $P/Al$ ).

A la vista de nuestros resultados podemos intentar explicar este orden de actividad. En el caso de los compuestos Al-humus todo el Al extraído con oxalato pH 3 sería activo ( $A_{6,3}$  próximo a  $A_{6,3}$ ) mientras que en la alofana o imogolita sólo una parte del  $A_{6,3}$  participaría en la reacción con el fosfato. En cuanto al término "allophane-like", recientemente se considera que más que un componente representa la parte más soluble de la alofana e imogolita atribuible a defectos, poros y bordes (Parfitt et al., 1980).

Sin embargo, aunque en los compuestos organominerales la actividad,

medida por  $\Delta P/Al$ , es más alta que en la alofana e imogolita, de la fig. 55 se desprende que la actividad específica, es decir, el número de grupos OH reactivos por Al, es inferior.

En este sentido está relacionado el problema de la materia orgánica sobre la adsorción de fosfato por el suelo, al encontrarse en la bibliografía conclusiones contradictorias, es decir, que la materia orgánica puede aumentar o disminuir la capacidad del suelo para adsorber fosfato. En efecto, se puede pensar que los radicales orgánicos pueden bloquear los hidroxilos superficiales de los hidróxidos de Fe y Al o bien que la incorporación de compuestos húmicos al suelo favorece la formación de complejos Al-humus con grupos OH reactivos. En este sentido es ilustrativo el trabajo de Appelt et al. (1975) que preparan un complejo hidroxil-Al-humus observando que la capacidad de adsorción de fosfato aumentaba con la relación OH/Al, lo que les llevó a pensar que el fosfato se adsorbía por cambio de ligando con los grupos hidroxilos.

La gráfica de la fig. 57 plantea el problema de la inclusión de los suelos con complejo organomineral activo en el orden de los Andisoles. Estos suelos tienen la particularidad de presentar valores elevados de Al y Fe extraídos con pirofosfato, a veces superiores a los correspondientes con oxalato pH 3. De igual modo, las extracciones elevadas de pirofosfato están asociadas a valores elevados de  $Al(Fe)_{6,3}$  que, por ejemplo, en el caso de los Bh y Bs del podsol 1419 son

iguales a los valores obtenidos con oxalato pH 3.

Teniendo en cuenta las dificultades técnicas que presenta la utilización del pirofosfato (Schuppli et al., 1983) la aplicación del  $\text{Al(Fe)}_{6,3}$  para caracterizar el complejo organomineral activo presenta posibilidades dignas de estudio.

### REACTIVIDAD OXALATO Y ADSORCIÓN DE FOSFATO

En la fig. 58 se comparan las relaciones entre los valores de retención de fósforo,  $A_{10}$  y  $R_0$ . Se observa que  $\Delta P$  está más estrechamente correlacionado con  $R_0$  que con  $A_{10}$ . Tomando como límite superior el valor de 95% ( $\Delta P$ ), a partir del cual aproximadamente la curva se vuelve asintótica, la función polinómica resultante presenta un coeficiente de correlación  $r = 0,66$  para la relación  $A_{10}$ - $\Delta P$  y  $r = 0,85$  para la  $R_0$ - $\Delta P$ . Este hecho puede atribuirse a que  $R_0$  representa mejor las características superficiales de los materiales (cantidad y tipo de superficie).

El método de Blakemore se utiliza como criterio para separar los suelos con una elevada capacidad de adsorción de fosfato, pero no deja de ser un punto de la isoterma de adsorción y ya hemos visto anteriormente las grandes variaciones que se producen dentro de un rango de concentraciones suficientemente amplio (por ej. en un suelo que adsorbe poco a concentraciones bajas puede exaltarse su capacidad de adsorción a concentraciones más altas), (fig. 19b).

En consecuencia, el método de Blakemore no da información sobre la capacidad de adsorción una vez que se alcanza el 90% de adsorción (Kawai, 1984). La capacidad de adsorción de fosfato a concentraciones elevadas es un dato importante cuando se aplican fertilizantes sólidos y en los suelos con alta capacidad de fijación

de fosfato una estrategia que se ha recomendado es la aplicación masiva de fertilizantes fosfatados tanto por sus repercusiones económicas como por las mejoras que puede reportar en las propiedades físicas y químicas de estos suelos (Sánchez y Uehara, 1980).

## V. CONCLUSIONES

## V.- CONCLUSIONES

La puesta a punto y estudio de la Reactividad Oxalato en Andisoles y otros suelos de carga variable así como en modelos sintéticos cristalinos y amorfos ha llevado a las siguientes conclusiones.

De acuerdo con la hipótesis de partida de este trabajo, se ha podido llegar a establecer parámetros que permiten cuantificar la evolución cualitativa de los materiales vítricos a ándicos sin solución de continuidad a través de la Reactividad Oxalato a pH 6,3, que permite estudiar las características físico-químicas de los materiales activos sin alterarlos sustancialmente, a diferencia de otros agentes de disolución selectiva.

La Reactividad Oxalato es muy sensible a las variaciones de pH y temperatura. No se ha observado dependencia de la relación en un intervalo entre 5 y 40 mg/ml. La elección de pH 6,3 para determinar la reactividad es el resultado de una solución de compromiso teniendo en cuenta dos criterios: que el sistema oxálico-oxalato tenga una baja capacidad amortiguadora y por lo tanto sea sensible a los cambios de pH, y por otra parte, que la disolución superficial sea mínima, pero que el valor de reactividad sea suficientemente alta para que a un pH dado puedan estudiarse muestras con un amplio intervalo de reactividades.

El aumento de  $R_o$  con la temperatura se debe en parte a un aumento de la solubilidad del oxalato amónico.

El exceso de oxalato amónico en el sistema de reacción no sólo

asegura una concentración constante de oxalato sino que además, al aumentar rápidamente la capacidad amortiguadora del sistema oxálico-oxalato por debajo de pH 6, evita que los suelos ácidos den valores de  $R_o$  por exceso.

Los valores de  $R_o$  en suelos de distinta composición ponen de manifiesto que este parámetro depende de la cantidad y calidad del material activo.

Esta tendencia se ha confirmado en geles sílico-alumínicos sintéticos de composición variable y preparación y tratamiento muy diferentes; la reactividad máxima en estos modelos sintéticos se alcanza a una relación  $SiO_2/Al_2O_3$  próxima a la unidad.

El contenido de humedad de las muestras y pretratamiento térmico tiene una influencia considerable en el valor de la reactividad. La reactividad aumenta al desecar la muestra, mientras que el efecto del calentamiento ( $105^{\circ}C$ ) es variable: en las muestras alumínicas  $R_o$  disminuye, encontrándose las reducciones más importantes en los Andisoles de características hídricas. En los suelos vítricos la reactividad tiende a aumentar con el calentamiento.

Para explicar este comportamiento hemos formulado la siguiente hipótesis, basándonos en el análisis de los datos obtenidos y las observaciones realizadas por diferentes autores sobre la acción del contenido de humedad y tratamiento térmico en las propiedades físicas, químicas y estructurales de los materiales alofánicos.

En el proceso de desecación y tratamiento térmico de las muestras actúan dos fenómenos opuestos sobre los valores de reactividad:

- a) la superficie específica o porosidad disminuye,
- b) la acidez de las superficies hidroxiladas aumenta.

Durante el proceso de desecación, el segundo efecto predomina y  $R_o$  aumenta en todas las muestras. Al calentarse, la reducción de superficie disponible puede ser importante y poco reversible lo cual conduce a una reducción de  $R_o$ .

Esta hipótesis está respaldada experimentalmente por los datos de reducción de la superficie disponible y su reversibilidad y por el hecho de que en la alofana sintética S/A 1,5 se alcance ya un valor negativo de  $\Delta R_o$ . Asimismo, la influencia observada de la agregación del suelo en  $R_o$  apoya esta hipótesis.

El estudio de la Reactividad Oxalato en los modelos cristalinos, aparte de constituir una referencia importante para la interpretación del significado de los parámetros  $R_o$  y  $\Delta R_o$ , es también de gran interés en cuanto a que  $R_o$  está relacionado con el número de ligandos OH activos y  $\Delta R_o$  con la cantidad de fases no cristalinas.

La aplicación a diferentes tipos de Andisoles de los parámetros deducidos de la Reactividad Oxalato en relación con su clasificación por diferentes sistemas, ha puesto de manifiesto la utilidad que pueden tener en la clasificación de estos suelos. De igual modo, estos parámetros han permitido establecer un "continuo" dentro del orden Andisol entre

los Andisoles vítricos y ándicos.

La comparación de los parámetros deducidos de la Reactividad Oxalato (Ro, Al, Fe) con el Al y Fe extraídos por otros agentes de disolución selectiva ha permitido precisar el término "actividad".

Distinguimos por una parte la "actividad específica" como el número de grupos activos por Al ó Fe superficial, y por otra la "actividad global" representada por el número total de grupos OH activos. Estos conceptos permiten separar las muestras constituidas esencialmente por complejos organominerales de aquellas donde la cantidad de material alofánico es más importante. En las primeras, la mayor parte del Fe y Al extraídos con oxalato a pH 3 participan en las reacciones de superficie, mientras que en las segundas sólo participa una fracción considerablemente menor.

Como conclusión final, podemos considerar que la Reactividad Oxalato representa un método intermedio entre la disolución selectiva y la determinación de propiedades químicas estrictamente superficiales.

Las relaciones obtenidas entre la Reactividad Oxalato y la adsorción de fosfato y otros parámetros físicos y químicos del suelo ponen de manifiesto el interés potencial de esta técnica en el estudio de los suelos de carga variable.

## VI. BIBLIOGRAFIA

VI.- BIBLIOGRAFIA

- AOMINE, S. & H. OTSUKA. 1968. Surface of soil allphanic clays. Trans. 9th. Intern. Congress. Soil Sci. Adelaide, I: 731-737.
- APPELT, H., N. T. COLEMAN & P. F. PRATT. 1975. Interactions between organic compounds minerals, and ions in volcanic-ash-derived soils. II Effects of organic compuonds on the adsorption of phosphate. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39: 628-630.
- ATKINSON, R. J., A. M. POSNER & J. P. QUIRK. 1968. Crystal nucleation in Fe(III) solution and hidroxide gels. J. Inorg. Nucl. Chem. 30: 2371-81.
- BAILEY, S. W. 1979. Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Commitee. Clay Sci. 5: 209-220.
- BALASUBRAMANIAN, V. & Y. KANEHIRO. 1978. Surface chemistry of the Hydrandepts and its relations to nitrate adsorptions as affected by profile depth and desidratation. J. Soil Sci. 29: 47-57.
- BARROW, N. J. 1978. The description of phsphate adsorption curves. J. Soil Sci. 29: 447-462.
- BARROW, N. J. & T. C. SHAW. 1976. The slow reactions between soil and anions: Effect of time and temperature of contact on fluoride. Soil Sci. 124, 5: 265-276.
- BASCOMB, C. L. 1964. Rapid method for the determination of cation-exchange capacity of calcareous and non-calcareous sois. J. Sci. Food Agric. 15: 821-823.

- BEECK, J. & W. H. VAN RIEMSDIJK. 1979. Interaction of ortophosphate ions with soil. En Soil Chemistry. B. Physico-Chemical Models. Elsevier.
- BENTELSPACHER, H. & H. V. VAN DER MAREL. 1968. Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, Publish Co. Amsterdam.
- BIRRELL, K. S. & M. GRADWELL. 1965. Ion-exchange phenomena in some soils containing amorphous mineral constituents. J. Soil Sci. 7: 130-147.
- BLAKEMORE, L. C. 1978. Exchange Complex Dominate by amorphous material (ECDAM). Soil Bureau Dep. Sci. Res. N.Z.
- BLAKEMORE, L. C. 1980. ICOMAND. Circular n<sup>o</sup> 2, Enero 1980. N.Z. Soil Bureau.
- BLAKEMORE, L. C., P. L. SEARLE & B. K. DALY. 1981. Methods for chemical analysis of soils. N.Z. Soils Bureau Scientific Report. IDA.
- BRACEWELL, J. M., A. S. CAMPBELL & B. D. MITCHELL. 1970. An assessment of some thermal and chemical techniques in the study of the poorly ordered aluminosilicates in soil clays. Clay Min. 8: 325-335.
- BREEUWSMA, A. & J. LYKLEMA. 1973. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). J. Col. Int. Sci. 43: 437-448.
- CAMPBELL, A. S., A. W. YOUNG, L. G. LIVINGSTONE, M. A. WILSON & T. W. WALKER. 1977. Characterization of poorly ordered aluminosilicates in a Vitric Andosol from New Zealand. Soil Sci. 123, 6: 362-368.
- CLARK, C. J. & M. B. McBRIDE. 1984. Cation and anion retention by natural and synthetic allophane and Imogolite. Clays & Clay Min. 32, 4: 291-299.

- CLOOS, P., A.J. LEONARD, J.M. MOREAU, A. HERBILLON & J.J. FRIPIAT. 1969. Structural organisation in amorphous silico-alumina. *Clays & Clay Min.* 17: 279-287.
- CONGRESO INT. DE SUELOS VOLCANICOS. Guía de campo. Tenerife. 1984.
- C. P. C. S. 1967. Classification des sols. Note ENSA Grignon.
- DE VILLIERS, J.M. 1971. The problem of quantitative determination of allophane in soil. *Soil Sci. Am. Proc.* 112, 1: 2-7.
- EGASHIRA, K. & S. AOMINE. 1974. Effects of drying and heating on the surface area of allophane and imogolite. *Clay Sci.* 4: 231-242.
- EL SWAIFY, S.A. & A.H. SAYEGH. 1975. Charge characteristics of Oxisol and Inceptisol from Hawaii. *Soil Sci.* 120: 49-56.
- FAO-UNESCO. 1974. Soil map of the world, 1/5.000.000. Vol. 1, Legend. Paris.
- FARMER, V.C., A.R. FRASER & J.M. TAIT. 1979. Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 43: 1417-1420.
- FARMER, V.C., J.D. RUSSELL & B.F.L. SMITH. 1983. Extraction of inorganic forms of translocated Al, Fe and Si from a Podsol Bs horizon. *J. Soil Sci.* 34: 571-576.
- FERNANDEZ CALDAS, E., M.L. TEJEDOR SALGUERO & P. QUANTIN. 1983. Suelos de regiones volcánicas. Tenerife. Col. Viera y Clavijo. IV. Tenerife.
- FEY, M.V. & J. LE ROUX. 1976. Electric charge on sesquioxidic soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 359-364.
- FIELDES, M. & K.W. PERROTT. 1966. Nature of allophane in soils. III Rapid field and laboratory test for allophane. *N.Z. J. Soil Sci.* 9: 599-607.

- FIELDER, M. & R.K. SCHOFIELD. 1960. Mechanism of ion adsorption by inorganic soil colloid. *N.Z. J. Sci.* 3: 563-579.
- GARCIA LOPEZ, L. 1984. Contribución al estudio de los suelos Ferralíticos de las Islas Canarias. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna.
- GARCIA RODEJA, E. 1983. Componentes no cristalinos en suelos de Galicia: distribución, naturaleza y propiedades. Tesis Doctoral. Santiago de Compostela.
- GASTUCHE, M.L. & A. HERBILLON. 1962. Etude des gels d'alumine: cristallisation en milieu desionisé. *Memoires presentés a la Société Chimique.* 1404-1412.
- GILLMAN, G. 1979. A proposed method for the measurement of exchange properties highly weathered soils. *Aust. j. Soils Res.* 17: 129-139.
- GONZALEZ BATISTA, A., J.M. HERNANDEZ MORENO, E. FERNANDEZ CALDAS & A. HERBILLON. 1982a. Influence of silica content on the surface charge characteristics of allophanic clays. *Clays & Clay Min.* 30, 2: 103-110.
- GONZALEZ BATISTA, A., J. GARCIA HERNANDEZ, J.M. HERNANDEZ MORENO & E. FERNANDEZ CALDAS. 1982b. Estudio de la cinética de la reacción de oxalato amónico con arcillas alofánicas. *Anales de Edafología y Agrobiología.* T. XII. 5,6: 915-926.
- HARADA, Y. & K. WADA. 1974. Effects of previous drying on the measured cation- and anion-exchange capacities of Andosols. *Transactions of the 10th. Int. Congress of Soil Sci.* II: 248-256. Moscu.
- HASIMOTO, I. & M.L. JACKSON. 1960. Rapid dissolution of allphane and kaolinite-halloysite after desidratation. *Clays & Clay Min.* 7: 102-113.

- HEILMAN, M.D., D.L. CARTER & C.L. GONZALEZ. 1965. The ethylene glycol momoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. Soil Sci. 100:409-413.
- HENMI, T. 1977. The dependence of surface acidity on chemical composition of allophane. Clay Min. 12:356-368.
- HENMI, T. 1980. Effect of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio on the thermal reactions of allophane. Clays & Clay Min. 28, 2: 92-96.
- HENMI, T., K. TANGUE, T. MINAGAWA & N. YOSHINAGA. 1981. Effect of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio on the thermal reactions of allophane. II Infrared and X-ray powder diffraction data. Clay & Clay Min. 29, 2: 124-128.
- HENMI, T. & K. WADA. 1974. Surface acidity of imogolite and allophane. Clay Min. 10: 231-245.
- HIGASHI, T. & H. IKEDA. 1974. Dissolution of allophane by acid oxalate solution. Clay Sci. 4: 205-212.
- HINGSTON, F.J., R.J. ATKINSON, R.J. POSNER & A.M. QUIRK. 1967. Specific adsorption of anions. Nature, 215: 1459-61.
- HINGSTON, F.J., R.J. ATKINSON, R.J. POSNER & A.M. QUIRK. 1968. Specific adsorption of anions on goethite. Trans 9th. Int. Cong. Soil Sci. 1: 669-678.
- HINGSTON, F.J., A.M. POSNER & J.P. QUIRK. 1971. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxides surface. Discuss Faraday Soc. 52: 334-342.
- HINGSTON, F.J., A.M. POSNER & J.P. QUIRK. 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. J. Soil Sci. 23, 2: 117-192.

- HSU, P.H. 1977. Aluminium Hydroxides and Oxyhydroxides. En Mineral Soil Environnements. J.B.Dixon (Editor). Madison. Wis. USA.
- HSU, P.H. & D.A. RENNIE. 1962. Reactions of phosphate in aluminium system. Adsoption of phosphate by X-ray amorphous aluminium hydroxide. Can. Soil Sci. 42: 197-209.
- HUANG, P.M. & M.L. JACKSON. 1965. Mchanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29: 661-665.
- INTERNATIONAL SOIL CLASSIFCATION WORKSHOP. VI. Chile-Ecuador.1984.
- ICOMAND. 1979-1984. International Commitee on the Classification of Andisols. Circular nº 1, abril 1979; Circular nº 2, enero 1980; Circular nº 3 abril 1980; Circular nº 4, septiembre 1981; Circular nº 5, agosto 1983; Circular nº 6, abril 1984; Circular nº 7, octubre 1984. N.Z. Soil Bureau.
- JACKSON, M.L. 1956. Dispersion of soil minerals. p. 31-95 en Soil Chemical Analysis- Advanced Course. M.L. Jackson (Ed.).
- JOHN,M.K.1970.. Colorimetric determination of phosphorus in soil and plan materials with acorbic acid. Soil Sci. 109, 4: 214-220.
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARS. 1974. Powder Diffraction data for Minerals. Pensilvania.
- KAWAI, K. 1977. Estimation of amorphous materials for characterising Andosols. Soil Sci. Soc. Am. J. 41: 1171-1175.
- KAWAI, K. 1980. The relationship of phosphorus adsorption to amorphous aluminium for characterizing Andosols. Soil Sci. 129: 186-190.

- KAWAI, K. 1984. Comparison of the differentiation criteria of Andisols to those of Kuroboku soils (Japanese Andisols). Congreso Internacional de Suelos Volcánicos. Tenerife.
- KIMBLE, J.M. 1981. Analytical techniques for soils with variable charge. Proc. 4th. Soil Classification Workshop. Kigali. Rwanda.
- KOLTOFF, I.M. 1936. Adsorption in ionic lattices. *J. Phys. Chem.* 40: 1027-40.
- MAEDA, T., T.H. TAKENAKA & B.P. WARKENTIN. 1977. Physical properties of allophane soils. *Adv. Agron.* 29: 229-264.
- MCKEAGUE, J.A., J.E. BRYDON & N.H. MILES. 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 33-38
- MATTSON, S. 1927. Anionic and cationic adsorption by soil colloidal materials of varying  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Proc. First Int. Cong. Soil Sci. Washington. 2. II: 185-198.
- MATTSON, S. 1928. The electrokinetic and chemical behavior of the aluminosilicates. *Soil Sci.* 25: 289-331.
- MATTSON, S. 1931: The laws of soil colloidal behavior. V. Ion adsorption and exchange. *Soil Sci.* 31: 311-331.
- MATTSON, S. 1932. The laws of soil colloidal behavior. IX Amphoteric reactions and isoelectric weathering. *Soil Sci.* 34: 209-240.
- MATTSON, S. & L. WILANDER. 1940. The laws of soil colloidal behavior. XXI-B. The amphoteric points, the pH, and the Donnan equilibrium. Part B experimental. *Soil Sci.* 49: 135-151.

- MORTLAN, M.M. 1970. Clay organic complexes and interaction. *Adv. Agron.* 22: 73-117.
- MULJADI, D., A.M. POSNER & J.P. QUIRK. 1966a. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. I. the isotherms and the effect of pH on adsorption. *J. Soil Sci.* 17, 2: 212-229.
- MULJADI, D. A.M. POSNER & J.P. QUIRK. 1966b. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. II the location of the adsorption sites. *J. Soil Sci.* 17, 2: 230- 237.
- MULJADI, D. A.M. POSNER & J.P. QUIRK. 1966c. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. III the effect of temperature on adsorption. *J. Soil Sci.* 17, 2: 239-247.
- NAKAI, M. & N. YOSHINAGA. 1980. Fibrous goethite in some soils from Japan and Scotland. *Geoderma*, 24: 143-158.
- NALOVIC, L.C. 1977. Recherches géochimiques sur les éléments de transition dans les sols. *Travaux et Documents de l'ORSTOM. N° 66- ORSTOM.* Paris.
- PARFITT, R.L. 1978. Anion adsorption by soil materials. *Adv. Agr.* 30: 1-51.
- PARFITT, R.L. 1979. ICOMAND. Circular n° 1. N.Z. Soil Bureau.
- PARFITT, R.L. 1980. Chemical properties of variable charge soils. *En Soils with variable charge. B.K.G. Theng Ed.)..N.Z.*
- PARFITT, R.L., R.J. ATKINSON & R.S.C. SMART. 1975. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci. Am. Proc.* 39: 837-841.
- PARFITT, R.L., V.C. FARMER & J.D. RUSSELL. 1977a. Adsorption on hydrous oxides. I. Oxalate and benzoate on goethite. *J. Soil Sci.* 28: 29-39.

- PARFITT, R.L., A.R. FRASER, J.D. RUSSELL & V.C. FARMER. 1977b. Adsorption on hydrous oxides. II Oxalate, benzoate, and phosphate en gibbonite. *J. Soil Sci.* 28: 40-47.
- PARFITT, R.L. & RUSSELL. 1977c. Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite. *J. Soil Sci.* 28: 297-305.
- PARFITT, R.L., R.J. FURKERT & T. HENMI. 1980. Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra. *Clays & Clay Min.* 28, 5: 328-334.
- PARFITT, R.L. & T. HENMI. 1980. Structure of some allophanes from New Zealand. *Clays & Clay Min.* 28, 4: 285-294.
- PARFITT, R.L. & T. HENMI. 1982. Comparison of an oxalate-extraction method and infrared spectroscopic method for determining allophane in soil clays. *Soil Sci. Plant Nutr.* 28(2): 183-190.
- PARFITT, R.L. & R.S.C. SMART. 1978. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 48-50.
- PARKS, G.A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric point and zero point of charge. Symp. on "Equilibrium concepts in natural water systems".
- PARKS, G.A. & P.L. DE BRUYN. 1962. The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.* 66: 967-973.
- PATTERSON, E. 1977. Specific surface area and pore structure of allophanic soil clays. *Clay Min.* 12: 1-9.
- PYMAN, M.A. & A.M. POSNER. 1978. The surface area of amorphous mixed oxides and their relation to potentiometric titration. *J. Colloid Interface Sci.* 66: 85-94.

- RAJAN, S.S.S. 1975a. Phosphate adsorption and the displacement of structural silicon on allophane clay. *J. Soil Sci.* 26,3: 250-255.
- RAJAN, S.S.S. 1975b. Mechanism of phosphate adsorption by allophane clays. *N.Z. j. Sci.* 18: 93-101.
- RAJAN, S.S.S. 1978. Sulphate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced and changes in surface charge, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 39-44
- RAJAN S.S.S. 1979. Adsorption and desorption of sulphate and charge relationships in allophanic clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 65-69.
- RAJAN, S.S.S. & R.L. FOX. 1972. Phosphate adsorption by soils. 1.- Influence of time and ionic environment on Phosphate adsorption. *Com. Int. Soil Sci. and Plant Anal.* 3(6): 493-504.
- RAJAN, S.S.S. & R.L. FOX. 1975. Phosphate adsorption by soils. II. Reaction in Tropical acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39: 846-851.
- RAJAN, S.S.S. & K.W. PERROTT. 1975. Phosphate adsorption by synthetic amorphous aluminosilicates. *J. Soil Sci.* 26: 257-266.
- RAJAN, S.S.S., K.W. PERROTT & W.M.H. SAUNDERS. 1974. Identification of phosphate-reactive sites of hydrous alumina from proton consumption during phosphate adsorption at constant pH values. *J. Soil Sci.* 25,4:438-447
- RAJAN S.S.S. & J.M. WATKINSON. 1976. Adsorption of selenite and phosphate on an allophanic clay. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 51-54.
- ROBERT, M., J. BERRIER, G. VENAUX & M.A. VICENTE. 1981. Action of amorphous compounds on clay particle associations. *Int. Clay Conf.* H. van Olphen and F. Veniale (ed.). Elsevier.

- ROUSSEAU, J.M. & B.P. WARKENTIN. 1976. Surface properties and forces holding water in allophane soils. *Soil Sci. Am. J.* 40: 446-451.
- RUSSELL, M., R.L. PARTITT, & G.G. CLADIDGE. 1981. Estimation of the amount of allophane and other materials in the clay fraction of Egmont Loam profile and other volcanic ash soils, New Zealand. *Aust. J. Soil res.* 19: 185-195.
- SAMSON, H.R. 1952. Fluoride adsorption by clay minerals and hydrated alumina. *Clay Min. Bull.* 1: 266-271.
- SANCHEZ, P. & G. UEHARA. 1980. Management considerations for acid soils with high phosphorus fixation capacity. En *The Role of Phosphorus in Agriculture*. (Cap.17). ASA, CSSA, SSSA. Madison. Wis. USA.
- SCHOFIELD, R.K. 1949. Effect of the pH of electric charge carried by clay particles. *J. Soil Sci.* 1: 1-7.
- SCHUPPLI, P.A., G.J. ROSS & J.A. MCKEAGUE. 1983. The effective removal of suspended materials from pyrophosphate extracts of soils from Tropical and Temperate Regions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 1026-1032.
- SIMONSON, R.W. 1979. Origin of the name "Ando soil". *Geoderma*. 22: 333-5.
- SKEMPTON, A.W. 1953. The colloidal "activity" of clays. *Proc. 3rd. Int. Conf. Soil Mech. and Found. Eng.* 1: 57-61.
- SMITH, G. 1978. A preliminary proposal for reclassification of Andepts and some andic subgroups. N.Z. Soil Bureau.
- SOIL SURVEY STAFF. 1975. *Soil Taxonomy. A basic system of Soil Classification for making and interpreting soil surveys.* USDA Soil Conservation Service. Agric. Handbook nº 436.

- TANABE, K. 1970. Soil acids and bases, their catalytic properties. Kodansha, Tokio. Academic Press, New York. London.
- TEJEDOR SALGUERO, M.L & E. FERNANDEZ CALDAS. 1975. Andosoles Canarias. IX. Vitrandepts. Características morfológicas y químicas. V-VI: 383-394.
- THENG, B.K.G., M. RUSSELL, G.J. CHURCHMAN & R.L. PARFITT. 1982. Surface properties of allophane, halloysite, and imogolite. Clays & Clay Min. 30, 2: 143-149.
- THORP, J. & G. SMITH. 1949. Higher categories of soil classification. Soil Sci. 67: 117-126.
- TOKASHIKI, Y. & K. WADA. 1975. Weathering implications of the mineralogy of clay fractions of two Andosols, Kyushu. Geoderma. 14: 47-62.
- UEHARA, G. & G. GILLMAN. 1981. The mineralogy, chemistry, and Physics of Tropical Soils with variable charge clays. W. Tropical Agr. Series nº4.
- VAN OLPHEN, H. 1972. Introduction to clay colloid chemistry. Interscience Publishers. New York.
- VAN RAIJ, B. & M. PEECH. 1972. Electrochemical properties of some Oxisol and Alfisols of trpics. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36: 587-593.
- VAN REEUWIJK, L. & J.M. DE VILLIERS. 1970. A model system for allophane. Agrchemophysica. 2: 77-82.
- WADA, K. 1980a. Mineralogical characteristics of Andisols. En Soils with Variable charge. B.K.G. Theng 'Ed.).
- WADA, K. 1980b.. ICOMAND. Circular nº 2. N.Z. Soil Bureau.

- WADA, K. 1981. Amorphous Clay Minerals. Chemical composition, cristaline state, syntesis, and surface properties. Int. Clay Conf. H. van Olphen and F. Veniale, Ed. Elsevier.. Developments in Sedimentology n<sup>o</sup> 35.
- WADA, K. 1983. INTERNATIONAL Correlation of Kuroboku and related soils. Grant-in-Aid for co-operative Researcc n<sup>o</sup> 530061 (1981-82)
- WADA, K. & H. ATAKA. 1958. The ion uptake mechanism of allophane. Soil Plant Food. 4,1 p. 12.
- WADA, S.I., A. ETO & K. WADA. 1979. Syntetic allophane and imogolite. J. Soil Sci. 30: 347-355.
- WADA, K. & D.J. GREENLAND. 1970. Selective dissolution and differntial infrared spectroscopy for characterization of "amorphous" constituents in soil clays. Clay Min. 8: 241-254.
- WADA, K. & Y. HARADA. 1969. Effects of salt concentration and cation species of the measured cation exchange capacity of soils and clays. Proc. Int. Clay Conf.. 561-571.
- WADA, K. & M. E. HARVARD. 1974. Amorphous clays constituents of soils. Adv. Agron. 26: 211-260.
- WADA, K. & T. HIGASHI. 1976. The categories of alluminium- and iron-humus complexes in Ando soils determined by selective dissolution. J. Soil Sci. 27: 357-368.
- WADA, K. & S. WADA. 1976. Clay mineralogy of the B horizon of two Hydrandepts, a Torrox and Humitropept in Hawaii. Geoderma 16: 139-157.
- WADA, S. & K. WADA. 1977. Density and structure of allophane. Clay Min. 12: 1289-1298.

WEAVER, R.M. , J.K. SYERS & M.L. JACKSON. 1968. Determination of silica in citrate-bicarbonate-dithionite extracts of soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32: 497-501.

WILSON & SERGEANT, 1963. Dosage colorimétrique de Al dans les minéraux par le violet de pyrocatecol. Geological Survey and Museum. London (Analyst vol. 88).

YOSHINAGA, N. 1968. Identification of imogolite in the Filmy gel materials in the Imaichi and Shichihonzakura pumice beds. Soil Sci. & Plan Nutr. 14, 6: 234-246.

## VII. TABLAS

TABLA Nº 1

Propiedades físicas.

SUELO		Arena	Limo+Arcilla	$d_A$	%H <sub>2</sub> O			
					15bar		1/3bar	
					S	H	S	H
Barlovento Hydrandepts (La Palma)	Ap <sub>2</sub>	19,5	80,5	0,77	37,5	42,4	66,4	66,7
	Bw <sub>1</sub>	31,1	68,9	0,50	53,4	62,3	80,5	83,1
	Bw <sub>2</sub>	4,1	95,9	0,58	53,8	74,8	74,5	90,1
	Bw <sub>3</sub>	2,1	97,9	0,47	41,4	49,2	57,2	61,3
	Bw <sub>4</sub>	19,6	80,4	0,43	77,6	97,6	100,4	120,3
	Bw <sub>5</sub>	4,0	96,0	0,48	55,3	74,2	79,8	95,3
	Bw <sub>7</sub>	2,0	98,0	0,71	40,8	51,5	58,0	65,6
Bona Hydrandepts (La Palma)	A <sub>1</sub>	5,6	94,4	0,44	37,5	37,7	61,3	80,5
	Bw <sub>1</sub>	2,5	97,5	0,42	42,6	78,6	63,7	104,1
	Bw <sub>2</sub>	27,3	72,7	0,55	45,3	71,8	63,7	91,6
	Bw <sub>3</sub>	33,5	66,5	0,68	48,1	71,8	63,7	89,4
	Bw <sub>4</sub>	2,3	97,7	0,57	41,4	64,8	52,9	85,2
Garaffa Dystrandeps (La Palma)	A <sub>1</sub>	15,5	84,5	0,47	26,7	42,7	59,7	75,2
	Bw <sub>1</sub>	34,9	65,1	0,48	34,0	52,4	56,0	76,5
	Bw <sub>2</sub>	14,6	85,4	0,43	34,0	50,4	55,5	73,6
Aguamansa Dystrandeps (Tenerife)	Bw <sub>3</sub>	14,3	85,7	0,63	31,4	42,6	61,5	71,2
	A <sub>1</sub>	27,5	72,5	0,50	23,8	23,4	62,3	67,0
	Bw <sub>1</sub>	32,4	67,6	0,50	25,6	25,0	57,0	63,1
	Bw <sub>2</sub>	25,0	75,0	0,60	29,2	30,5	55,0	63,4
	Bw <sub>3</sub>	24,2	75,8	0,60	30,0	31,9	55,3	59,2
	2Bw	13,7	86,3	-	39,9	58,7	65,0	84,2



TABLA 1 (Continuación)

SUELO		Arena	Limo+Arcilla	d <sub>A</sub>	%H <sub>2</sub> O			
					15bar		1/3bar	
					S	H	S	H
Tochigui-1 Hydric Dys- trandepts (Japón)	IIB <sub>2</sub>	23,1	76,9	-	-	-	-	-
La Breña Dystrandeps (La Palma)	A <sub>1</sub>	41,3	58,7	-	18,8	17,4	43,1	45,3
	C <sub>1</sub>	51,7	48,3	-	26,4	17,1	42,6	25,1
	2C <sub>2</sub>	70,9	29,1	-	15,3	-	25,9	-
	4C <sub>1</sub>	63,5	36,5	-	18,8	13,6	31,9	22,2
Ecuador-6 Dystrandeps	A <sub>2</sub>	45,5	54,5	0,98	15,9	25,0	-	-
Chío-II Vitrandeps (Tenerife)	A <sub>1</sub>	58,1	41,9	-	8,8	8,7	30,9	33,3
	C <sub>1</sub>	75,7	24,3	-	7,4	5,7	22,2	22,8
	C <sub>3</sub>	83,7	16,3	-	6,1	4,8	15,1	13,6
	C <sub>4</sub>	94,9	5,1	-	4,3	2,5	6,5	6,3
Guinate Vitrandeps (Lanzarote)	Bw/C	25,9	74,1	-	7,4	-	25,8	-
Ecuador-1 Vitrandeps	A <sub>1</sub>	59,7	40,3	1,11	7,4	8,8	-	-
Ecuador-5 Vitrandeps	3AB	62,3	37,7	0,77	12,2	38,7	-	-
	3C <sub>2</sub>	83,8	16,2	0,60	19,4	58,9	-	-
Ecuador-9 Vitrandeps	A <sub>1</sub>	55,8	44,2	0,98	12,5	16,9	-	-
	A <sub>2</sub>	69,4	30,6	1,05	10,7	14,7	-	-
	3AB <sub>1</sub>	49,4	50,6	1,20	8,1	14,8	-	-
Ecuador-12 Vitrandeps	Bs	56,6	43,4	0,78	18,2	31,6	-	-

TABLA 1 (continuación)

SUELO		Arena	Limo+Arcilla	d <sub>A</sub>	%H <sub>2</sub> O			
					15bar		1/3bar	
					S	H	S	H
Chile-5 Vitrandepts	A <sub>1</sub>	80,3	19,7	-	22,8	-	-	-
	A <sub>2</sub>	93,3	6,7	-	6,5	-	-	-
Tochigui-2 Hydric Dys- trandepts (Japón)	A	43,1	56,9	-	-	-	-	-
Akaka (0-64) Hydrandepts (Hawai) (64-114)		-	-	-	32,4	148,6	-	-
		-	-	-	32,3	172,6	-	-
Kanazawa Para-Kuroboku (Japón)	A <sub>3</sub>	32,3	67,7	0,89	-	-	-	-
	B <sub>2</sub>	85,7	14,3	0,87	-	-	-	-
Kitakami Para-Kuroboku (Japón)	A <sub>3</sub>	46,4	53,6	0,88	-	-	-	-
	B <sub>2</sub>	44,4	55,6	0,91	-	-	-	-
Yatabe Kuroboku (Japón)	A <sub>12</sub>	61,0	39,0	0,69	27,7	-	50,6	-
	B <sub>1</sub>	90,2	9,8	0,73	62,8	-	85,5	-
Iwate-3 Andic Hap- lumbrepts (Japón)	A <sub>11</sub>	22,3	77,7	0,55	63,0	-	75,0	-
	IIIB <sub>2</sub>	9,5	90,5	0,89	62,0	-	67,0	-
Las Lajas Haplumbrepts (Tenerife)	A <sub>1</sub>	5,7	94,3	0,60	36,7	38,1	60,6	65,0
	Bw	13,8	86,2	0,8	25,3	31,9	40,4	45,3
Las Hayas Haplumbrepts (La Gomera)	A	15,1	84,9	0,50	25,5	-	44,9	-
Garajonay Haplumbrepts (La Gomera)	A	17,6	82,4	0,80	23,6	-	54,5	-

TABLA 1 (continuación)

SUELO		Arena	Limo+Arcilla	$d_A$	%H <sub>2</sub> O			
					15bar		1/3bar	
					S	H	S	H
Chile-3		33,7	66,3	0,87	25,4	31,7	-	-
Ferralítico ándico								
Chile-6	A <sub>1</sub>	75,3	24,7	0,37	20,5	36,5	-	-
S.Podsólico	A <sub>2</sub>	80,3	19,7	0,62	13,5	30,9	-	-
	C <sub>1</sub>	91,5	8,5	0,54	18,7	24,3	-	-
Galicia-1419	A	80,7	19,3	1,0	-	-	-	-
Podsol	E	80,3	19,7	1,5	-	-	-	-
	Bh	51,9	48,1	0,9	-	-	-	-
	Bs	47,5	52,5	1,1	-	-	-	-
	Bt	51,8	48,2	1,2	-	-	-	-
Galicia Gb-1	Au <sub>1</sub>	15,9	84,1	0,6	-	-	-	-
Dystrandeps	Au <sub>2</sub>	30,6	69,4	0,7	-	-	-	-
	AB	42,1	57,9	0,8	-	-	-	-
	Bw	39,6	60,3	1,2	-	-	-	-
Las Raices	A <sub>1</sub>	26,0	74,0	0,6	17,5	19,9	47,5	52,2
Dystrandeps	Bw	31,9	68,1	0,7	24,7	28,9	47,3	52,9
(Tenerife)	2B	14,5	85,9	1,2	22,5	22,5	35,1	31,3

TABLA Nº 2

Propiedades químicas.

SUELO		pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	pH <sub>NaF</sub>	%C	%ΔP	T	S/T	Alc
Barlovento	Ap <sub>2</sub>	5,6	4,8	11,5	6,2	99,5	64,0	8,1	0,3
Hydrandepts	Bw <sub>1</sub>	5,6	4,8	11,6	6,7	99,3	69,6	7,4	0,3
(La Palma)	Bw <sub>2</sub>	5,4	4,8	11,5	5,5	99,5	74,2	4,9	0,6
	Bw <sub>3</sub>	5,1	4,7	11,4	2,5	98,8	45,6	5,7	0,6
	Bw <sub>4</sub>	5,1	5,0	11,5	5,0	99,4	83,3	3,2	0,3
	Bw <sub>5</sub>	5,1	5,0	11,4	3,4	99,4	62,2	3,7	0,3
	Bw <sub>7</sub>	5,2	4,9	11,3	2,0	98,9	36,2	6,2	0,2
Bona	A <sub>1</sub>	5,7	5,0	11,5	9,8	99,6	65,9	4,7	0,2
Hydrandepts	Bw <sub>1</sub>	5,8	5,0	11,4	5,8	99,8	91,9	4,1	0,1
(La Palma)	Bw <sub>2</sub>	5,8	5,1	11,4	5,7	99,8	88,4	3,4	0,2
	Bw <sub>3</sub>	5,5	5,1	11,4	4,4	99,8	75,6	3,2	0,2
	Bw <sub>4</sub>	5,6	5,0	11,2	2,4	99,6	55,7	4,5	0,2
Garaffa	A <sub>1</sub>	6,2	5,3	11,3	6,4	99,4	49,0	5,7	0,03
Dystran-	Bw <sub>1</sub>	5,7	5,5	11,3	4,1	99,7	65,9	3,4	0,01
depts									
(La Palma)	Bw <sub>2</sub>	6,0	5,7	11,3	3,3	99,7	62,5	3,6	0,06
	Bw <sub>3</sub>	6,1	5,9	11,2	2,8	99,7	52,7	3,4	0,02
Aguamansa	A <sub>1</sub>	6,7	5,6	10,5	8,6	96,6	53,1	26,1	0
Dystran-	Bw <sub>1</sub>	6,6	5,5	10,5	2,4	97,0	36,3	18,7	0
depts									
(Tenerife)	Bw <sub>2</sub>	6,5	5,5	10,4	2,6	97,5	42,7	18,7	0
	Bw <sub>3</sub>	6,2	5,6	10,4	1,5	98,0	39,6	18,8	0
	2Bw	6,4	5,8	10,6	2,8	98,5	49,2	22,8	0

T=CCC a pH 7 AcNH<sub>4</sub> 1N; S=Suma de bases; Alc=aluminio cambiabile(KCl)



TABLA 2 (continuación)

SUELO		pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	pH <sub>NaF</sub>	%C	%ΔP	T	S/T	Alc
La Breña	A <sub>1</sub>	6,8	5,4	10,7	4,9	95,4	34,0	27,6	-
Dystrandeps (La Palma)	C <sub>1</sub>	7,0	5,5	10,3	2,0	95,7	47,7	26,0	-
	2C <sub>2</sub>	7,3	5,6	9,8	0,8	87,5	42,0	51,1	-
	4C <sub>1</sub>	7,4	5,7	9,8	0,0	73,8	35,0	54,6	-
Ecuador-6 Dystrandeps	A <sub>2</sub>	5,6	4,9	11,0	5,7	83,0	34,1	15,5	0,5
Chío-II	A <sub>1</sub>	7,0	5,7	10,3	4,0	61,3	24,8	78,4	-
Vitrandeps (Tenerife)	C <sub>1</sub>	7,2	6,1	10,1	1,0	70,3	19,2	76,8	-
	C <sub>3</sub>	7,5	6,1	9,6	0,3	49,5	16,4	82,5	-
	C <sub>4</sub>	7,7	9,1	9,0	0,2	36,5	9,8	88,0	-
Guinate Vitrandeps (Lanzarote)	Bw/C	8,3	7,0	9,8	2,1	56,5	46,6	96,5	-
Ecuador-1 Vitrandeps	A <sub>1</sub>	6,3	6,0	10,1	2,3	49,0	35,9	22,6	0
Ecuador-5 Vitrandeps	3AB	6,1	5,5	11,0	2,1	97,0	36,9	10,6	0,1
	3C <sub>2</sub>	6,0	5,2	10,8	1,4	97,0	38,9	16,2	0
Ecuador-9 Vitrandeps	A <sub>1</sub>	5,9	5,3	10,6	4,3	67,0	27,8	26,6	0,2
	A <sub>2</sub>	5,9	5,3	10,6	3,7	69,0	25,6	28,5	0,1
	3AB <sub>1</sub>	6,4	5,9	9,6	2,0	36,0	20,1	50,2	0
Ecuador-12 Vitrandeps	Bs	6,6	5,8	10,6	1,6	85,0	29,9	36,8	0
Chile-5 Vitrandeps	A <sub>1</sub>	5,4	4,4	9,8	10,4	70,0	20,8	9,0	1,1
	A <sub>2</sub>	6,2	5,1	9,8	1,3	51,0	6,3	8,0	0

TABLA 2 (continuación)

SUELO		pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	pH <sub>NaF</sub>	%C	%ΔP	T	S/T	Alc
Tochigui-2 Hydric Dys- trandepts (Japón)	A	5,2	4,4	11,7	19,8	99,5	46,5	3,3	2,2
Akaka (0-64)		5,5	5,2	-	6,9	-	68,2	1,5	0,2
Hydran- depts (Hawai)	(64-114)	5,7	5,7	-	4,9	-	57,9	0,8	0,1
Kanazawa Para-Kuroboku (Japón)	A <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	5,4 5,4	4,0 4,4	10,3 10,8	5,3 2,0	80,5 88,7	32,5 13,8	24,1 16,1	1,0 0,5
Kitakami Para-Kuroboku (Japón)	A <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	5,4 5,7	4,3 4,4	9,5 9,7	2,4 1,7	81,9 84,5	18,9 84,2	28,0 31,0	1,0 0,3
Yatabe Kuroboku (Japón)	A <sub>12</sub> B <sub>1</sub>	5,5 5,9	4,9 5,5	10,9 9,9	5,2 2,0	96,6 99,1	23,5 17,5	43,5 59,6	0,05 0,01
Iwate-3 Andic Hap- lumbrepts (Japón)	A <sub>11</sub> III B <sub>2</sub>	5,0 5,5	4,1 4,1	10,7 10,1	14,4 1,3	95,6 90,2	44,4 22,4	3,6 4,0	8,4 9,7
Las Lajas Haplumbrepts (Tenerife)	A <sub>1</sub> Bw	5,2 5,7	4,3 4,5	11,0 11,0	10,1 2,3	95,0 92,9	49,9 27,8	17,3 20,9	1,5 0,7
Las Hayas Haplumbrepts (La Gomera)	A	4,9	3,9	10,4	11,9	97,7	37,7	12,5	2,6
Garajonay Haplumbrepts (La Gomera)	A	4,9	4,6	11,0	12,0	63,0	52,8	27,6	0,6
Chile-3 Ferralítico ándico	(40-50)	5,4	4,2	9,7	2,5	93,0	45,0	8,0	1,6

TABLA 2 (continuación)

SUELO		pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	pH <sub>NaF</sub>	%C	%ΔP	T	S/T	Alc
Chile-6 S. Podsolico	A <sub>1</sub>	5,3	4,5	10,3	8,3	88,0	23,0	6,0	0,8
	A <sub>2</sub>	5,0	4,7	11,3	4,4	92,0	16,4	13,0	0,4
	C <sub>1</sub>	5,5	5,1	11,1	2,0	78,0	16,8	4,0	0,1
Komagadake	A <sub>2</sub>	4,3	4,3	-	3,0	-	-	-	-
Podsol	B <sub>21</sub>	5,1	4,6	-	8,2	-	-	-	-
	B <sub>22</sub>	5,3	4,8	-	3,2	-	-	-	-
Galicia-1419 Podsol	A	4,8	3,8	8,6	4,5	-	8,9	16,3	1,0
	E	5,7	4,3	7,7	0,4	-	2,6	14,2	0,2
	Bh	4,7	4,0	10,5	4,8	-	21,2	7,4	7,9
	Bs	5,0	4,5	11,8	1,9	-	7,0	17,0	1,9
	Bt	4,9	4,5	11,6	0,9	-	3,7	28,6	1,0
Galicia Gb-1 Dystrandeps	Au <sub>1</sub>	5,3	4,6	-	13,9	-	35,9	5,5	6,2
	Au <sub>2</sub>	5,3	4,6	-	11,0	-	20,6	4,9	4,4
	AB	5,4	4,8	-	9,3	-	7,5	10,2	2,2
	Bw	5,5	4,4	-	9,3	-	29,0	4,0	1,9
Las Raices Dystrandeps (Tenerife)	A <sub>1</sub>	6,5	5,2	10,1	3,3	90,4	33,9	24,6	0,0
	Bw	6,6	5,8	10,2	1,1	92,7	34,5	26,0	0,0
	2B	6,1	5,2	8,8	0,2	61,3	25,4	47,0	0,0

TABLA N° 3

Análisis totales de las alofanas sintéticas.

S/A	%Si	%Al	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S+A	H <sub>2</sub> O(+)	TOTAL
0,15	3,2	43,0	6,8	81,3	88,1	-	-
0,70	10,4	29,3	22,3	55,4	77,7	15	92,7
0,85	12,0	26,8	27,7	50,7	76,4	-	-
0,95	15,1	30,1	32,4	56,8	89,2	-	-
1,00	16,1	28,5	34,6	53,9	88,5	-	-
1,10	16,0	28,0	34,3	52,8	87,1	14	101,1
1,35	17,2	24,8	36,8	46,8	83,6	12	95,4
1,40	17,9	24,4	38,3	46,1	84,4	16	100,4
1,50	18,5	24,0	39,6	45,3	84,9	-	-

TABLA N° 4

Disolución con oxalato a pH 3.

S/A	%Si	%Al	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S/A <sub>ox</sub>
0,70	10,0	22,2	22,7	41,8	0,9
0,85	11,2	21,6	24,1	40,7	1,0
1,10	14,7	24,3	31,4	45,8	1,2
1,40	17,9	21,8	38,3	41,2	1,6

TABLA N° 5

Ro y So en diferentes humedades de referencia y reversibilidad.

	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	105°C	Rehumectación en Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de m. calentada a 105°C
BONA				
Pérdida de peso(%) 110°C	16,0	10,2	-	8,0
Ro	185	227	157	67
So	-	624	396	481
LA ESPERANZA				
Pérdida de peso(%) 110°C	11,0	8,8	-	-
Ro	86	146	115	-
So	-	436	454	-
CHIO				
Pérdida de peso(%) 110°C	6,8	6,0	-	5,0
Ro	32	48	49	40
So	-	343	260	285

TABLA N° 6

Reactividad oxalato y extracción de Al, Fe y Si (mmol/100 g).

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si	
Barlovento Ap <sub>2</sub>	H	45	26	2,7	3,7	1,5	7,7	
	S	90	53	7,2	5,3	1,5	11,3	
	P	133	72	9,0	4,8	1,6	16,8	
	105	95	50	4,1	4,3	1,7	12,5	
	Bw <sub>1</sub>	H	71	41	2,0	2,8	1,6	15,3
		S	81	57	7,8	9,0	1,3	7,2
		P	155	89	11,2	5,9	1,5	16,9
		105	137	78	6,5	4,8	1,6	17,6
	Bw <sub>2</sub>	H	39	22	0,5	0,7	1,7	32,1
		S	76	41	2,8	2,3	1,7	19,0
		P	161	79	7,2	5,5	1,8	15,6
		105	123	65	3,4	4,5	1,8	15,2
	Bw <sub>3</sub>	H	26	13	0,2	1,0	2,0	13,2
		S	44	20	0,6	1,0	2,1	20,6
		P	86	35	1,6	3,4	2,3	10,7
		105	80	35	1,4	3,4	2,2	10,7
Bw <sub>4</sub>	H	49	20	0,2	1,2	2,4	16,2	
	S	68	29	0,5	2,0	2,3	14,7	
	P	185	70	1,8	5,3	2,5	13,5	
	105	94	48	2,0	4,3	1,9	11,6	

C.H.=Condiciones de humedad de referencia: H=muestra húmeda  
 S= " seca al aire  
 P= " " P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 105= " calentada a 105°C

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si			
Barlovento	Bw <sub>5</sub>	H	37	17	0,2	1,7	2,1	10,1		
		S	55	24	0,5	2,3	2,2	10,6		
		P	128	52	1,4	4,5	2,4	11,8		
		105	78	31	1,6	3,4	2,4	9,6		
	Bw <sub>7</sub>	H	27	13	0,2	0,8	2,0	22,7		
		S	44	18	0,5	1,4	2,3	13,2		
		P	82	31	1,2	3,4	2,5	9,5		
		105	60	31	1,6	3,2	1,9	10,2		
		Bona	A <sub>1</sub>	H	56	31	1,2	2,6	1,7	12,3
				S	57	35	1,6	3,6	1,5	10,2
P	96			52	2,3	6,2	1,7	8,7		
105	31			22	1,5	2,5	1,3	9,4		
Bw <sub>1</sub>	H		73	33	0,3	1,2	2,2	27,7		
	S		127	65	2,0	3,7	1,9	18,1		
	P		191	91	3,8	7,1	2,0	13,3		
	105		17	17	1,0	1,8	0,9	10,0		
Bw <sub>2</sub>	H	58	28	0,3	1,2	2,0	23,5			
	S	135	62	1,8	3,2	2,1	19,9			
	P	179	81	3,4	6,6	2,1	12,8			
	105	16	18	1,2	1,8	0,8	10,6			
Bw <sub>3</sub>	H	56	26	0,3	1,1	2,1	23,9			
	S	125	56	1,8	3,2	2,1	18,1			
	P	183	72	2,8	6,2	2,4	12,0			
	105	33	20	1,2	2,3	1,6	9,2			

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si	
Bona	Bw <sub>4</sub>	H	34	17	0,7	0,5	1,9	35,4
		S	96	36	2,8	2,8	2,5	10,3
		P	99	39	2,7	4,1	2,4	10,2
		105	55	25	2,2	2,3	2,0	11,8
Garaffa	A <sub>1</sub>	H	48	20	0,4	1,8	2,3	11,3
		S	54	24	0,7	2,8	2,2	8,8
		P	65	26	0,9	2,6	2,4	10,3
		105	21	13	0,7	1,4	1,5	9,8
	Bw <sub>1</sub>	H	68	24	0,5	3,5	2,7	7,0
		S	67	26	0,7	2,3	2,5	11,6
		P	88	30	1,0	3,5	2,8	8,8
		105	20	13	0,7	1,8	1,4	7,6
	Bw <sub>2</sub>	H	58	17	0,4	1,6	3,3	10,8
		S	73	22	0,7	2,5	3,2	9,1
		P	92	28	1,0	3,5	3,1	8,3
		105	28	13	0,7	2,0	2,0	6,8
	Bw <sub>3</sub>	H	49	15	0,3	1,8	3,2	8,5
S		65	19	0,5	2,7	3,3	7,2	
P		84	24	0,6	3,9	3,4	6,3	
105		25	11	0,5	2,0	2,2	5,7	
Aguamansa	A <sub>1</sub>	S	33	14	1,2	1,4	2,2	10,8
		P	39	20	1,5	2,0	1,8	10,7
		105	35	18	1,9	2,3	1,7	8,6

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si	
Aguamansa	Bw <sub>1</sub>	S	29	12	1,2	2,3	2,2	5,7
		P	51	17	1,1	4,1	2,8	4,4
		105	29	11	1,2	2,1	2,4	5,8
	Bw <sub>2</sub>	S	31	10	0,6	2,5	2,9	4,2
		P	49	15	1,0	3,5	3,1	4,5
		105	36	13	1,4	2,6	2,5	5,5
	Bw <sub>3</sub>	S	37	12	0,7	2,5	2,9	5,1
		P	60	19	0,9	3,9	3,0	5,1
		105	52	16	1,8	3,4	2,9	5,2
2Bw	S	61	17	0,7	2,8	3,4	6,3	
	P	81	28	1,1	3,9	2,8	7,4	
	105	48	16	1,2	2,8	2,8	6,1	
La Esperanza	A <sub>1</sub>	S	37	10	0,7	2,1	3,4	5,1
		P	48	17	1,1	2,0	2,6	9,0
		105	43	15	1,4	1,6	2,6	10,2
Bw/C <sub>1</sub>	S	56	17	1,4	2,1	3,0	8,7	
	P	81	22	1,7	3,7	3,4	6,4	
	105	64	18	2,4	2,3	3,1	8,8	
Bw/C <sub>2</sub>	S	63	17	2,5	1,6	3,2	12,2	
	P	84	24	2,8	3,5	3,1	7,6	
	105	65	14	3,7	2,0	3,6	8,8	
Chile-1	2BA	S	36	14	0,5	1,4	2,5	10,3
		P	51	19	1,2	4,1	2,5	4,7
		105	42	17,2	1,6	3,0	2,2	6,2

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si	
Chile-1	2Bs <sub>1</sub>	S	46	14	1,2	2,7	3,0	5,6
		P	57	19	1,4	5,2	2,8	3,9
		105	56	20	2,8	3,6	2,4	6,3
	2Bs <sub>2</sub>	S	29	9	0,6	1,8	3,0	5,3
		P	43	14	1,6	3,7	2,7	4,2
		105	33	12	1,8	3,0	2,4	4,5
	2C <sub>1</sub>	S	28	9	0,6	1,6	2,9	6,0
		P	40	12	1,4	3,7	2,9	3,7
		105	34	10	1,7	3,0	2,9	3,9
Chile-3(40-50)	S	11	3,2	0,5	2,3	2,9	1,6	
	P	13	3,9	0,8	2,5	2,7	1,9	
	105	16	5,4	1,3	2,5	2,4	2,7	
Chile-5	A <sub>1</sub>	S	43	26	3,6	3,0	1,4	9,8
		P	38	26	3,6	2,5	1,3	11,8
		105	15	13	1,2	1,4	1,1	10,1
	A <sub>2</sub>	S	10	5	0,5	1,0	1,8	5,5
		P	13	6,5	0,6	0,9	1,8	8,0
		105	8	5	0,5	1,1	1,5	5,0
Chile-6	A <sub>1</sub>	S	26	10	1,3	1,6	2,3	7,0
		P	22	17	4,6	1,1	1,0	19,6
		105	13	15	3,6	4,1	0,6	4,4

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si		
Chile-6	A <sub>2</sub>	S	49	35	8,2	5,0	1,1	8,6	
		P	38	30	7,0	3,6	1,0	10,3	
		105	33	20	2,3	2,8	1,5	7,9	
	C <sub>1</sub>	H	47	26	2,7	4,8	1,6	5,9	
		S	66	36	4,5	6,8	1,6	5,9	
		P	36	21	3,0	3,2	1,5	7,5	
		105	23	16	1,1	3,0	1,3	5,7	
	Chile-7	BA	S	62	21	1,3	2,5	1,6	3,3
			P	107	36	3,2	6,8	2,7	5,7
105			45	19	1,9	3,9	2,1	5,3	
Bs <sub>1</sub>		S	72	26	2,3	3,6	2,5	7,8	
		P	91	34	3,5	5,3	2,4	7,1	
		105	42	16	2,0	3,9	2,3	4,6	
BCs		S	72	20	1,0	4,1	3,4	5,1	
		P	106	32	2,3	7,8	3,1	4,4	
		105	43	15	2,0	4,1	2,5	4,1	
Chile-8		A <sub>1</sub>	S	37	26	3,1	2,1	1,3	13,8
			P	41	26	3,2	2,8	1,4	10,4
			105	30	19	2,3	1,2	1,4	17,7
	A <sub>2</sub>	S	37	14	0,7	1,8	2,5	8,1	
		P	38	17	1,4	2,7	2,1	6,8	
		105	21	14	1,4	2,1	1,4	7,3	
	AB	S	45	15	1,2	2,5	2,8	6,5	
		P	63	25	2,6	3,0	2,3	9,2	
		105	37	18	2,1	1,8	1,8	11,1	

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si	
Chile-8	Bs	S	71	25	2,2	5,0	2,6	5,4
		P	71	27	2,4	5,0	2,4	5,8
		105	35	14	1,7	2,5	2,2	6,3
Chile-9	E	S	110	46	2,1	4,6	2,3	10,4
		P	100	49	3,0	4,1	1,9	12,6
		105	55	32	2,0	5,0	1,6	6,8
	Bs <sub>1</sub>	H	67	24	1,0	2,5	2,7	10,0
		S	130	48	8,5	2,7	2,3	20,9
		P	86	32	0,8	4,1	2,6	8,0
	Bs <sub>2</sub>	105	42	19	1,2	3,0	2,1	6,7
		S	66	25	0,6	5,2	2,6	4,9
		P	67	22	0,6	3,4	2,9	6,6
		105	40	14	0,9	2,7	2,7	5,5
Chile-10	AB	H	78	27	0,7	4,1	2,8	6,7
		S	112	37	0,5	7,1	3,0	5,3
		P	77	28	1,5	4,5	2,6	6,5
	Bw	105	45	14	1,4	2,5	2,9	6,2
		S	79	20	0,6	3,2	3,8	6,4
		P	90	30	1,5	4,8	2,8	6,6
Ecuador-1	A <sub>1</sub>	105	50	13	1,5	2,5	3,4	5,8
		S	7	2,0	0,3	0,9	3,0	2,5
		P	6	2,5	0,6	0,6	1,9	5,1
		105	12	4	1,0	0,9	2,4	5,5

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si		
Ecuador-5	3AB	S	23	8	0,2	1,8	2,8	4,5	
		P	27	10	0,5	2,5	2,5	4,2	
		105	27	12	0,9	2,7	2,1	4,8	
	3C <sub>2</sub>	H	19	6,5	0,4	1,6	2,7	4,3	
		S	36	12	0,4	4,6	2,9	2,7	
		P	30	11	0,5	3,9	2,6	2,9	
		105	37	14	1,2	4,1	2,4	3,7	
	Ecuador-6	A <sub>2</sub>	H	19	11	0,9	1,4	1,6	8,5
			S	20	10	1,0	1,1	1,8	10
			P	20	12	0,4	1,1	1,6	11,2
105			28	13	1,5	1,8	1,9	8,0	
Ecuador-9	A <sub>1</sub>	S	12	6	0,6	0,9	1,8	7,3	
		P	12	7	1,5	6,1	1,4	1,4	
		105	17	10	1,9	2,1	1,4	5,6	
	A <sub>2</sub>	S	11	5,4	0,7	0,9	1,8	6,7	
		P	7	6	1,4	2,0	0,9	3,7	
		105	16	8	1,7	2,1	1,6	4,6	
	3AB <sub>1</sub>	H	6	2	0,6	0,3	2,3	8,6	
		S	9	3	1,0	2,0	2,2	2,0	
		P	5	2,8	1,4	2,3	1,2	1,8	
		105	9	3,7	1,6	3,4	1,7	1,5	
Ecuador-12	Bs	H	12	3	0,4	1,0	3,5	3,4	
		S	15	5	1,5	2,6	2,3	2,5	
		P	9	4,2	1,2	2,5	1,6	2,2	
		105	15	4,8	1,3	2,1	2,4	2,9	

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si		
Iwate-3	A <sub>11</sub>	H	28	30	1,8	3,0	0,9	23,2	
		P	38	37	0,5	2,8	1,0	13,4	
		105	29	31	0,4	1,0	0,9	31,4	
	IIB <sub>2</sub>	H	12	9	0,5	0,7	1,3	13,6	
		P	20	11	1,1	1,0	1,6	12,1	
		105	18	11	7,0	0,7	1,0	25,7	
	Iwate-4	VB <sub>2</sub>	H	29	9	0,4	2,1	3,1	4,4
			P	47	14	0,9	4,6	3,1	3,2
			105	32	11	1,7	1,8	2,5	7,0
Tochigui-1	IIB <sub>2</sub>	H	37	13	5,3	1,8	2,0	10,1	
		P	77	24	2,2	4,3	2,9	6,1	
		105	47	17	2,8	2,3	2,4	8,6	
Tochigui-2	A	H	67	50	1,2	2,5	1,3	20,5	
		P	89	63	1,8	5,0	1,4	12,9	
		105	51	41	2,7	2,8	1,2	15,6	
Kanazawa	A <sub>3</sub>	S	20	15	3,7	0,7	1,1	26,7	
		P	29	18	4,5	0,5	1,3	45,0	
		105	21	14	3,7	0,9	1,2	19,8	
	B <sub>2</sub>	S	35	16	0,7	2,8	2,1	5,9	
		P	52	23	1,1	4,1	2,1	5,8	
		105	43	20	1,2	3,7	2,0	5,7	
Kitakami	A <sub>3</sub>	S	19	10	1,0	0,7	1,7	15,7	
		P	35	13	2,4	1,6	2,2	9,6	
		105	23	15	3,1	1,8	1,3	10,0	

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si
Kitakami B <sub>2</sub>	S	31	14	1,0	2,1	2,1	7,1
	P	52	21	2,2	4,1	2,2	5,6
	105	42	17	2,7	2,5	2,1	7,9
Yatabe A <sub>12</sub>	S	34	19	0,8	2,7	1,7	7,3
	P	70	32	1,4	5,0	2,1	6,7
	105	36	17	1,4	2,5	1,9	7,3
B <sub>1</sub>	S	58	19	0,8	2,8	2,9	7,1
	P	98	34	1,4	7,1	2,7	5,0
	105	55	19	1,8	3,4	2,6	6,1
Las Breñas A <sub>1</sub>	H	18	7	1,5	2,3	2,1	3,7
	S	21	17	5,6	1,2	0,9	18,8
	P	34	16	2,2	2,5	1,8	7,2
C <sub>1</sub>	105	25	12	2,2	2,0	1,7	7,1
	S	23	8	1,5	2,3	2,4	4,1
	P	40	14	2,5	4,1	2,4	4,0
2C <sub>2</sub>	105	33	18	3,9	3,2	1,5	6,8
	H	10	3	1,1	1,8	2,4	2,3
	S	16	4	1,2	2,0	3,0	2,6
4C	P	21	6	1,6	2,5	2,8	3,0
	105	40	13	3,7	5,3	2,4	3,1
	H	10	3,5	1,2	2,0	2,1	2,3
	S	13	4	1,2	1,6	2,5	3,2
	P	14	4	1,1	1,8	2,7	2,8
	105	35	12	4,9	4,6	2,1	3,6

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si	
Chío-I	B	S	14	4	1,1	1,0	2,7	5,1
		P	22	9	1,6	1,1	2,1	9,6
		105	25	10	1,6	1,5	2,2	7,7
Chío-II	A <sub>1</sub>	S	12	5	1,0	0,9	2,0	6,6
		P	15	6	1,1	0,5	2,1	14,2
		105	20	8	1,4	1,0	2,1	9,4
	C <sub>1</sub>	S	10	2,5	0,8	1,0	3,0	3,3
		P	13	3,5	1,1	1,6	2,8	2,8
		105	18	6	1,9	2,8	2,2	2,8
	C <sub>3</sub>	S	5	1,5	0,4	0,9	2,6	2,1
		P	5	1,5	0,5	1,2	2,5	1,7
		105	11	3,0	0,5	1,8	3,1	1,9
	C <sub>4</sub>	S	4	1,1	0,3	1,0	2,8	1,4
		P	5	1,3	0,4	1,2	2,9	1,4
		105	8	1,6	0,5	1,2	3,8	1,7
Guinate	Bw/C	S	14	2,3	0,5	1,9	5,0	1,5
		P	18	2,7	0,7	1,2	5,2	2,8
		105	27	5	1,0	1,6	4,5	3,7
Las Lajas	A <sub>1</sub>	S	41	35	3,2	4,2	1,1	9,1
		P	46	35	5,7	5,3	1,1	7,7
		105	55	35	4,1	3,2	1,4	12,2
	Bw	S	25	17	5,0	1,9	1,1	11,5
		P	33	22	7,3	5,0	1,1	5,9
		105	45	19	3,9	1,8	1,9	12,7

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si	
Las Hayas	A	P	45	43	3,8	4,8	0,9	9,7
		105	54	44	3,9	5,3	1,1	9,0
Garajonay	A	S	19	17	0,9	1,2	1,0	14,9
		P	25	24	1,3	1,8	1,0	14,0
		105	21	22	1,4	1,9	0,9	12,3
Las Raíces	A <sub>1</sub>	S	18	8	0,8	1,0	2,0	8,8
		P	21	10	0,8	1,4	1,9	7,7
		105	24	11	1,5	2,5	1,9	5,0
	Bw	S	31	8,5	0,6	2,5	3,4	3,6
		P	36	12	0,8	2,8	2,8	4,6
		105	37	9	0,6	2,5	3,8	3,8
	2B	S	7	1,3	0,6	0,9	3,6	2,1
		P	8	1,8	0,6	0,9	3,3	2,6
		105	13	2,4	1,3	0,9	3,5	4,1
Komagadake	A <sub>2</sub>	S	0	1,5	0,5	0,5	-	-
		P	0	2,0	0,7	3,0	-	-
		105	0	1,5	0,7	0,1	-	-
	B <sub>21</sub>	S	31	21	4,9	1,0	1,1	25,9
		P	44	28	6,5	1,8	1,3	19,1
		105	30	20	5,7	1,4	1,2	18,3
	B <sub>22</sub>	S	51	40	4,5	3,0	1,1	14,8
		P	107	72	8,1	5,7	1,3	14,0
		105	65	52	6,5	2,7	1,1	21,6

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si		
Galicia	Gb-1Au <sub>1</sub>	S	64	46	4,5	3,6	1,3	14,0	
		P	61	46	3,8	3,6	1,2	13,8	
		105	51	45	3,2	3,0	1,1	16,1	
	Au <sub>2</sub>	S	72	57	5,0	1,8	1,2	34,4	
		P	76	52	4,0	3,0	1,3	18,6	
		105	64	44	3,4	2,5	1,2	18,9	
	AB	S	71	51	3,6	5,0	1,3	10,9	
		P	76	44	2,5	4,5	1,5	10,8	
		105	50	29	1,6	2,9	1,6	10,5	
	Bw	S	7	2	0,2	-	3,1	-	
		P	7	2,1	0,2	-	3,0	-	
		105	7	2,2	0,2	-	2,9	-	
	1419	A	S	9	4,4	1,8	0,2	1,5	29,0
			P	9	7	2,0	0,5	1,0	18,0
			105	8	8	2,5	0,3	0,8	35,0
E		S	4	1	0,3	1,8	3,0	0,7	
		P	4	1,5	0,3	0,6	2,2	3,0	
		105	8	1,5	0,3	0,1	4,4	18,0	
B <sub>h</sub>		H	16	17	4,5	2,1	0,7	10,2	
		S	27	20	10,4	5,4	0,9	5,6	
		P	47	21	10,2	2,0	1,5	15,6	
		105	36	19	9,5	1,8	1,3	15,8	

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si
1419 Bs	H	22	15	1,8	3,0	1,3	5,6
	S	44	25	4,4	5,0	1,5	5,9
	P	63	47	8,7	9,2	1,1	6,0
	105	58	24	2,6	4,6	2,1	5,8
Bt	S	18	10	0,7	3,4	1,6	3,1
	P	29	15	1,1	5,4	1,8	3,0
	105	27	12	0,9	2,3	2,0	5,6
Akaka (0-64)	H	42	19	3,9	1,2	1,8	19,0
	P	42	24	8,7	1,8	1,3	18,1
	105	17	15	3,8	0,9	0,9	20,8
(64-114)	H	22	13	1,2	0,7	1,5	8,3
	S	83	40	21,0	3,5	1,4	17,4
	P	60	25	6,9	1,6	1,8	19,9
	105	27	15	1,0	1,6	1,7	10,0
Gibsita	S	13	5,5	1,2	1,6	1,9	4,2
(Las Lajas)	105	6	3	0,5	1,2	1,7	2,9
Gibsita	S	32	7,5	-	0,9	4,2	8,3
(Barlovento)	105	24	5,6	-	0,8	4,3	7,0
Kurayoshi	P	93	34	0,8	7,5	2,7	4,6
	105	93	30	1,1	6,7	3,0	4,6
Kakino	P	57	18	1,1	5,0	3,0	3,8
	105	76	23	2,0	7,1	3,0	3,5

TABLA 6 (continuación)

SUELO	C.H.	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si
Imaichi	P	167	45	2,2	13,5	3,5	3,5
	105	123	32	2,0	10,5	3,8	3,0

TABLA Nº 7

Fracción 0,2mm. Muestras secas al aire.

SUELO		Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si
Las Aves	A <sub>11</sub> /A <sub>12</sub>	59	20	0,8	3,5	2,8	5,9
	B(C)	54	17	0,8	5,3	3,0	3,3
	IIB	90	30	0,2	8,9	3,0	3,4
Dos Cupresos	A	65	32	1,3	11,8	1,9	2,8
	A(B)	77	28	0,8	13,6	2,7	2,1
	B	102	35	0,7	13,0	2,8	2,7
Llano Las Cuevas	A <sub>1</sub>	25	6,3	0,8	1,0	3,5	7,1
	(B) <sub>1</sub>	27	6,8	0,6	1,7	3,6	4,3
	(B) <sub>2</sub>	23	5,1	0,5	1,7	4,1	3,3
	(B) <sub>3</sub>	37	7	0,6	2,6	4,8	2,9
El Gramillo	A <sub>1</sub>	33	9,7	1,2	2,0	3,0	5,4
	(B) <sub>1</sub>	44	8,7	1,2	2,9	4,4	3,4
	(B) <sub>2</sub>	36	8,2	1,1	3,1	3,8	3,0
Chinyero	A	26	8,8	1,4	1,3	2,5	7,8
	B	23	4,3	0,7	1,8	4,6	2,7
Chío-I	A	33	13	1,2	1,2	2,3	11,8
	B	25	5	0,9	2,3	4,2	2,6
El Cedro	A <sub>1</sub>	15	9	1,6	7,7	1,4	1,4
	(B) <sub>1</sub>	8	3,9	0,7	7,7	1,7	0,6
	(B) <sub>2</sub>	7	3,7	0,6	7,7	1,6	0,5
	(B) <sub>3</sub>	6	3,5	0,5	7,5	1,5	0,5

TABLA 7 (continuación)

SUELO		Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si
El Filo	A <sub>11</sub>	35	30	0,7	4,5	1,1	6,8
	(B)	43	19	0,5	3,0	2,3	6,3
	IIB	6	2	0,2	9,0	3,1	0,2
Las Lajas	I <sub>A</sub>	35	17	1,2	2,5	1,9	7,3
	(B)	30	13	2,1	3,0	2,0	5,0
	IIA	23	11	3,8	0,4	1,5	37
	IIB	12	6	1,3	0,4	1,6	17
	IIIB	9	4	1,8	0,2	1,5	30
Chile-1	2C <sub>1</sub>	44	11	0,8	3,5	3,7	3,3
Chile-6	C <sub>1</sub>	118	62	7,4	9,7	1,7	7,1
Chile-7	BA	102	36	2,7	6,5	2,6	5,9
	BCs	90	25	1,2	5,4	3,3	5,0
Chile-8	A <sub>1</sub>	58	39	4,5	3,7	1,3	11,7
	A <sub>2</sub>	58	24	1,4	3,4	2,3	7,5
Chile-9	E	109	45	2,1	3,8	2,3	12,4
Chile-10	AB	105	34	1,1	7,1	3,0	4,9
	Bw <sub>1</sub>	120	37	1,2	5,0	3,1	7,6
Ecuador-1	A <sub>1</sub>	11	4	1,0	1,0	2,2	5,0
Ecuador-5	3AB	32	11	0,9	2,7	2,7	4,4
	3C <sub>2</sub>	46	14	1,5	4,2	2,9	3,7
Ecuador-6	A <sub>2</sub>	36	12	1,5	1,8	2,6	7,5
Ecuador-9	A <sub>1</sub>	19	9	2,0	2,2	1,7	5,0
	A <sub>2</sub>	21	10	1,9	2,3	1,7	5,1

TABLA 7 (continuación)

SUELO	Ro	Al	Fe	Si	Ro/Al+Fe	Al+Fe/Si
Galicia Gb-1 Au <sub>1</sub>	70	46	4,6	3,6	1,4	14,0
Au <sub>2</sub>	95	57	5,0	1,8	1,5	34,4
AB	98	51	3,5	5,3	1,8	10,3
Bw	7	1,8	0,2	-	3,5	-
1417 A	3	3,7	0,5	-	0,7	-
Bt <sub>1</sub>	2	1,8	0,1	-	1,0	-
Bt <sub>2</sub>	0	1,8	0,1	-	-	-
BC	0	0,1	1,8	-	-	-
1418 A	29	24	2,1	3,6	1,1	7,2
Bw	5	5	0,7	1,8	0,9	3,2
C	2	3,7	0,2	1,8	0,5	2,1
1419 A	9	4,5	1,7	0,2	1,4	31,0
E	5	1,6	0,3	0,6	2,6	3,2
Bh	51	33	15,8	8,9	1,0	5,5
Bs	54	25	4,4	5,4	1,8	5,4
Bt	35	15	1,1	5,4	2,1	3,0
1483 Au <sub>1</sub>	85	42	2,3	5,4	1,9	8,2
Au <sub>2</sub>	48	20	1,7	3,6	2,2	6,0
2Bw	8	1,8	0,4	-	3,6	-
Barlovento Bw <sub>4</sub>	204	90	1,8	9,3	2,2	9,8
Akaka(64-114cm)	80	33	14	2,1	1,7	22,3

TABLA Nº 8

Reactividad oxalato, extracción de Al ó Fe (mmol/100 g) a pH 6,3 y a pH 3 (%) en óxidos sintéticos.

MUESTRA	C.H.	Ro	Al(Fe)	%Al(Fe)
Goetita	P	14	1,3	0,7
	105	16	1,5	-
Gibbsite-4	P	61	13,8	4,7
	105	56	-	-
Gibbsite-6	P	106	26,3	9,5
	105	75	-	-

TABLA N° 9

Reactividad oxalato y extracción de Al y Si (mmol/100 g) en alofanas.

S/A	C.H.	Ro	Al	Si	Ro/Al	Al/Si
0,15	P	162	34	16,4	4,7	2,1
	105	155	32	15,8	4,8	2,0
0,70	P	286	86	23,2	3,3	3,7
	105	242	85	20,5	2,8	4,1
0,85	P	355	119	30,3	3,0	3,0
	105	306	114	28,0	2,7	4,1
0,95	P	390	113	36,2	3,4	3,1
	105	338	135	28,0	2,5	4,8
1,00	P	400	108	31,4	3,7	3,4
	105	323	124	26,3	2,6	4,7
1,10	P	442	185	24,5	3,5	5,1
	105	300	110	21,4	2,7	5,1
1,35	P	270	90	32,0	3,0	2,8
	105	204	75	20,6	2,7	3,6
1,40	P	248	92	27,7	2,7	3,3
	105	242	108	27,0	2,2	4,0
1,50	P	200	68	21,0	2,9	3,2
	105	224	87	21,2	2,5	4,1

TABLA Nº 10

Ro y  $\Delta Ro$  de alofanas sintéticas.

S/A	Ro	Ro <sub>105</sub>	$\Delta Ro$
0,15	162	155	7
0,70	286	242	44
0,85	355	306	49
0,95	390	338	52
1,00	400	323	77
1,10	442	300	142
1,35	270	204	66
1,40	248	242	6
1,50	200	224	-24

TABLA N° 11

Influencia de la destrucción de agregados y eliminación de la fracción arena.

MUESTRA	Ro <sub>S</sub>		Ro		Ro <sub>105</sub>		%Al <sub>o</sub>		%Fe <sub>o</sub>		%Si	
	2mm	0,05mm	2mm	0,05mm	2mm	0,05mm	2mm	0,05mm	2mm	0,05mm	2mm	0,05mm
Bona Bw <sub>1</sub>	127	213	191	301	17	27	12,5	12,5	2,5	2,5	3,9	3,9
La												
Esperanza Bw/C <sub>2</sub>	63	92	84	129	65	94	6,4	6,4	0,9	0,9	3,1	3,1
Chfo-I (B)	14	29	22	35	25	33	1,8	3,9	1,4	2,0	1,5	2,7
Las Lajas A <sub>1</sub>	41	51	46	62	55	65	2,2	2,6	1,5	1,8	0,3	0,3
Akaka(64-114cm)	83	101	60	126	24	60	3,3	3,3	6,0	6,0	0,4	0,4

TABLA Nº 12

Principales etapas de la adsorción de fosfato en suelos. 1ª) Entre 1 y 5 mM.

SUELO	C(i)	C(L)	$\Delta P$	$\Delta P(S)$	SO <sub>4</sub>	$\Delta P(OH)$	OH	$\Delta P(Si)$	Si	x <sub>m</sub>
La Esperanza	2	2,6	37	35	5	38	14	-	2,4	41
Bona	2	4	34	30	4,5	40	10	25	1,1	32
Akaka	3	3	60	63	30	68	9	-	1,0	-
Las Lajas	-	5	18	-	7	24	6	10	1,5	21
Chfo	-	1,6	6	5	3	8	4	-	2,0	5

2ª) Entre 11 y 40 mM

La Esperanza	30	27	78	40	16	86	48	55	3,0	85
Bona	30	30	95	45	16	92	44	80	1,6	-
Akaka	27	27	95	-	30	-	37	90	1,6	84
Las Lajas	40	40	55	55	25	55	38	-	1,5	-
Chfo	11	12	13	15	20	-	12	16	3,8	-

Símbolos en tabla siguiente.

TABLA 12. (continuación)

3ª) Desde el final de la 2ª etapa hasta 75 mM.

SUELO	$\Delta P$	OH	$\Delta P_3 - \Delta P_2$	$\Delta OH$
La Esperanza	141	132	63	84
Bona	166	132	71	88
Akaka	182	122	87	85
Las Lajas	120	126	65	88
Chío	55	110	42	98

TABLA N° 12 B

	1ª Etapa		2ª Etapa	
	$\Delta P$	$\sum SO_4, OH, Si$	$\Delta P$	$\sum SO_4, OH, Si$
La Esperanza	37	21,4	78	67
Bona	34	15,6	95	61,6
Akaka	60	40	95	68,6
L. Lajas	18	14,5	55	64,5
Chío	6	9	13	35,8

C(i)=Conc. de equilibrio correspondiente  $\Delta P$  en la isoterma (mM)  
 C(L)= " " forma lineal eq. de Langmuir "

$\Delta P(S)$ = Adsorción de P correspondiente a inflexión desorción  $SO_4$  (mmol/100g)

$\Delta P(OH)$ = " " " " " "  $OH^4$  "

$\Delta P(Si)$ = " " " " " " Si "

$SO_4, OH, Si$  = Especies desorbidas (mmol/100g)

$\bar{x}_m$  = Adsorción máxima por Langmuir

TABLA N° 13

Etapas de la adsorción de fosfato en modelos sintéticos.

Muestra	$\Delta P_1$	$C_1$ (mM)	$\Delta P_2$	$C_2$ (mM)	$\Delta P_3$	$C_3$ (mM)	$\Delta P(2mM)$	
Alof. 0,15	30	0,02	-	-	75	2,0	75	
"	0,85	40	0,02	100	0,7	160	2,3	150
"	0,95	40	0,02	100	0,8	-	-	156
"	1,0	45	0,02	90	0,4	110	0,75	140
"	1,1	44	0,03	100	0,7	155	2,5	144
"	1,4	22	0,02	55	0,4	70	0,9	108
Goetita	18	0,1	-	-	20	1,5	25	
Gibsita-4	28	0,16	-	-	60	2,3	56	
Gibsita-6	57	0,2	-	-	80	2,0	80	

$\Delta P_1$  Adsorción de fosfato correspondiente a la 1ª etapa. (mmol/100g)

$\Delta P_2$  " " " " 2ª " "

$\Delta P_3$  " " " " 3ª " "

$\Delta P(2mM)$  Adsorción de fosfato a esa concentración de referencia

TABLA Nº 14

Ro,  $\Delta$ Ro y extracciones con oxalato a pH 3 y pirofosfato.

SUELO	Ro	$\Delta$ Ro	$\Delta$ Ro <sub>2</sub>	Oxalato pH 3 (%)				Pirofosfato (%)			
				Al	Fe	Si	Al+Fe/Si	Al	Fe	Si	
Barlovento	Ap <sub>2</sub>	133	38	43	7,2	3,2	1,7	6,1	2,6	1,9	0,3
Hydrandepts (La Palma)	Bw <sub>1</sub>	155	18	74	8,3	3,3	1,9	6,1	3,3	2,1	0,3
	Bw <sub>2</sub>	161	38	85	9,4	3,1	2,3	5,4	2,6	1,4	0,2
	Bw <sub>3</sub>	86	6	42	5,9	2,1	1,6	5,0	1,4	0,6	0,1
	Bw <sub>4</sub>	185	91	117	14,2	3,4	4,4	4,0	1,8	0,3	0,1
	Bw <sub>5</sub>	128	50	73	9,3	2,5	2,8	4,2	1,2	0,2	0,1
	Bw <sub>7</sub>	82	22	38	5,3	2,1	1,6	4,6	1,1	0,3	0,1
Bona	A <sub>1</sub>	96	65	39	8,3	2,0	2,1	4,9	3,1	0,6	0,5
Hydrandepts (La Palma)	Bw <sub>1</sub>	191	174	64	12,5	2,5	3,9	3,8	2,6	0,8	0,1
	Bw <sub>2</sub>	179	163	44	12,4	2,8	3,9	3,9	2,2	0,6	0,1
	Bw <sub>3</sub>	183	150	58	11,1	3,1	3,9	3,6	1,8	0,5	0,1
	Bw <sub>4</sub>	99	44	30	6,9	3,9	2,0	5,4	1,8	1,1	0,2

$$\Delta Ro = Ro(P_2O_5) - Ro(105) ; \Delta Ro_2 = Ro(P_2O_5) - Ro(\text{seco al aire})$$

TABLA 14 (continuación)

SUELO	Ro	$\Delta R_o$	$\Delta R_{o_2}$	Oxalato pH 3 (%)				Pirofosfato (%)			
				Al	Fe	Si	Al+Fe/Si	Al	Fe	Si	
Garafia	A <sub>1</sub>	65	44	11	7,6	1,5	2,8	3,2	1,5	0,2	0,2
Dystrandeps (La Palma)	Bw <sub>1</sub>	88	68	21	13,1	1,7	5,1	2,9	1,3	0,3	0,2
	Bw <sub>2</sub>	92	64	19	14,1	1,7	5,6	2,8	1,1	0,2	0,1
	Bw <sub>3</sub>	84	59	19	12,3	1,6	5,0	2,8	0,7	0,04	0,1
Aguamansa	A <sub>1</sub>	39	4	6	4,9	1,8	2,2	3,0	1,0	0,2	0,1
Dystrandeps (Tenerife)	Bw <sub>1</sub>	51	22	12	5,8	1,6	3,2	2,3	0,4	0,1	0,1
	Bw <sub>2</sub>	49	13	18	6,4	1,8	3,6	2,4	0,4	0,1	0,1
	Bw <sub>3</sub>	60	8	23	6,3	2,1	3,5	2,4	0,4	0,1	0,1
	2Bw	81	33	20	10,9	2,4	5,6	2,4	0,5	0,1	0,1
La Esperanza	A <sub>1</sub>	48	5	11	4,6	2,2	1,7	4,0	0,6	0,1	0,1
Dystrandeps (Tenerife)	BwC <sub>1</sub>	81	17	25	7,9	6,1	3,6	3,9	0,4	0,1	0,1
	BwC <sub>2</sub>	84	19	21	6,4	8,2	3,0	4,8	0,4	0,1	0,1

TABLA 14 (continuación)

SUELO	Ro	$\Delta Ro$	$\Delta Ro_2$	Oxalato pH 3 (%)				Pirofosfato (%)			
				Al	Fe	Si	Al+Fe/Si	Al	Fe	Si	
Chile-1 Typic Dys- trandepts	2BA	51	9	15	5,6	2,7	2,0	4,1	0,8	0,2	-
	2Bs <sub>1</sub>	57	1	11	5,5	3,1	2,1	4,1	0,4	0,1	-
	2Bs <sub>2</sub>	43	10	14	3,8	3,3	1,3	5,4	0,4	0,1	-
	2C <sub>1</sub>	40	6	12	3,4	3,2	1,3	5,1	0,5	0,1	-
Chile-7 Typic Dys- trandepts	BA	107	62	45	4,4	2,4	1,5	4,5	1,5	1,4	-
	Bs <sub>1</sub>	91	49	19	4,7	2,8	1,8	4,2	1,2	1,1	-
	BCs	106	63	34	6,5	3,6	2,7	3,7	0,6	0,1	-
Chile-8 Dystrandepts	A <sub>1</sub>	41	11	4	3,0	1,8	1,0	4,8	1,4	0,7	-
	A <sub>2</sub>	38	17	1	3,5	2,3	1,5	3,8	1,0	0,3	-
	AB	63	26	18	4,6	2,1	2,0	3,3	1,1	0,7	-
	Bs	71	36	0	6,6	2,8	2,6	3,6	0,9	0,3	-
Chile-9 Aquic Dys- trandepts	E	100	45	-10	8,5	0,9	2,9	3,2	1,4	0,6	-
	Bs <sub>1</sub>	86	44	-44	6,8	0,7	2,5	3,0	1,3	0,4	-
	Bs <sub>2</sub>	67	17	0	7,1	0,5	2,8	2,7	0,8	0,1	-

TABLA 14 (continuación)

SUELO	Ro	$\Delta R_o$	$\Delta R_{o_2}$	Oxalato pH 3 (%)				Pirofosfato (%)			
				Al	Fe	Si	Al+Fe/Si	Al	Fe	Si	
Chile-10 Dystrandeps	AB	77	32	-35	8,4	2,7	3,1	3,6	0,9	0,2	-
	Bw <sub>1</sub>	90	40	11	9,2	2,8	3,2	3,7	0,8	0,1	-
Iwate-4 Hydric Dys- trandeps (Japón)	VB <sub>2</sub>	47	15	-	4,2	1,7	0,2	29,5	0,3	0,03	0,1
Tochigui-1 Hydric Dys- trandeps (Japón)	HB <sub>2</sub>	77	30	-	3,1	0,9	1,6	2,5	0,3	0,02	0,1
La Breña Dystrandeps (La Palma)	A <sub>1</sub>	34	9	13	4,7	3,7	2,4	3,5	0,6	0,1	0,1
	C <sub>1</sub>	40	7	17	6,3	4,8	4,4	2,5	0,3	0,1	0,1
	2C <sub>2</sub>	21	-19	5	4,3	3,8	3,1	2,6	0,2	0,1	0,1
	4C <sub>1</sub>	14	-21	1	3,3	3,3	2,3	2,8	0,2	0,1	0,4
Ecuador-6 Dystrandeps	A <sub>2</sub>	20	-8	0	1,0	0,7	0,5	3,4	-	-	-
Chío-II Vitrandeps (Tenerife)	A <sub>1</sub>	15	-5	3	1,7	1,4	0,7	4,4	0,4	0,1	0,1
	C <sub>1</sub>	13	-5	3	2,1	2,0	1,7	2,4	0,1	0,05	0,1

TABLA 14 (continuación)

SUELO	Ro	$\Delta R_o$	$\Delta R_{o_2}$	Oxalato pH 3 (%)				Pirofosfato(%)			
				Al	Fe	Si	Al+Fe/Si	Al	Fe	Si	
Chfo-II	C <sub>3</sub>	5	-6	0	1,0	1,5	0,7	2,8	0,05	0,03	0,1
	C <sub>4</sub>	5	-3	1	0,6	0,9	0,4	3,7	0,04	0,03	0,1
Guinate Vitrandepts (Lanzarote)	BwC	18	-9	4	1,1	1,6	0,5	5,4	0,07	0,04	0,3
Ecuador-1 Vitrandepts	A <sub>1</sub>	6	-6	-1	0,5	0,4	0,3	3,0	-	-	-
Ecuador-5 Vitrandepts	3AB	27	0	4	2,7	1,0	1,7	2,2	-	-	-
	3C <sub>2</sub>	30	-7	-6	2,1	0,8	1,5	1,9	-	-	-
Ecuador-9 Vitrandepts	A <sub>1</sub>	12	-5	0	0,7	0,5	0,4	3,0	-	-	-
	A <sub>2</sub>	7	-9	-4	0,8	0,5	0,4	3,2	-	-	-
	3AB <sub>1</sub>	5	-4	-4	0,5	0,4	0,3	3,0	-	-	-
Ecuador-12	Bs	9	-6	-6	0,9	0,7	0,6	2,6	-	-	-
Chile-5 Vitrandepts	A <sub>1</sub>	38	23	-5	0,8	0,7	0,2	7,5	0,7	0,5	-
	A <sub>2</sub>	13	5	3	0,8	0,6	0,4	3,5	0,3	0,1	-

TABLA 14 (continuación)

SUELO	Ro	$\Delta R_o$	$\Delta R_{O_2}$	Oxalato pH 3 (%)				Pirofosfato (%)		
				Al	Fe	Si	Al+Fe/Si	Al	Fe	Si
Tochigui-2 Hydric Dys- trandepts (Japón)	A <sub>11</sub> 89	38	-	3,3	0,9	0,6	7,0	2,1	0,3	0,2
Akaka (0-64) Hydrandepts (Hawai) (64-114)	42	25	-	4,7	6,2	0,8	13,6	1,1	1,1	0,1
	60	36	-23	3,3	6,0	0,4	23,2	0,9	1,1	0,1
Kanazawa Para-Kuroboku (Japón)	A <sub>3</sub> 29	8	9	1,2	1,5	0,1	27,0	1,3	1,3	0,3
	B <sub>2</sub> 52	9	17	1,9	0,8	0,5	5,4	0,6	0,2	0,1
Kitakami Para-Kuroboku (Japón)	A <sub>3</sub> 35	12	16	1,3	1,5	0,3	9,3	0,8	0,7	0,2
	B <sub>2</sub> 52	10	21	1,9	1,5	0,6	5,6	0,4	0,3	0,1
Yatabe Kuroboku (Japón)	A <sub>12</sub> 70	34	36	4,9	1,7	2,0	3,3	0,8	0,1	0,1
	B <sub>1</sub> 98	43	40	6,5	2,5	3,3	2,7	0,2	0,02	0,1
Iwate-3 Andic Hap- lumbrepts (Japón)	A <sub>11</sub> 38	9	-	1,5	1,0	0,15	16,6	1,5	0,5	0,2
	III B <sub>2</sub> 20	2	-	1,2	1,4	0,3	8,1	0,4	0,3	0,1

TABLA 14 (continuación)

SUELO	Ro	$\Delta R_o$	$\Delta R_{o_2}$	Oxalato pH 3 (%)				Pirofosfato (%)			
				Al	Fe	Si	Al+Fe/Si	Al	Fe	Si	
Las Lajas Haplumbrepts (Tenerife)	A <sub>1</sub>	46	-9	5	2,2	1,6	0,3	12,6	2,3	1,5	0,7
	Bw	33	-12	8	1,5	1,4	0,2	14,5	2,2	1,6	0,6
Las Hayas Haplumbrepts (La Gomera)	A	45	-9	-	2,9	1,3	0,6	7,0	2,1	1,0	0,5
Garajonay Haplumbrepts (La Gomera)	A	25	4	6	2,3	0,9	0,4	8,0	1,5	0,2	0,2
Chile-3 (40-50) Ferralítico ándico		13	-3	2	1,2	0,9	0,2	10,5	-	-	-
Chile-6 S. Podsolico	A <sub>1</sub>	22	9	-4	0,8	1,2	0,2	10,0	-	-	-
	A <sub>2</sub>	38	5	-11	1,2	1,1	0,3	7,6	-	-	-
	C <sub>1</sub>	36	13	-30	0,9	0,5	0,4	3,5	-	-	-
Komagadake Podsol	A <sub>2</sub>	0	0	0	0,07	0,06	0,04	3,2	0,07	0,05	0,1
	B <sub>21</sub>	44	14	13	1,1	1,1	0,1	21,1	1,1	0,6	0,1
	B <sub>22</sub>	107	42	56	3,9	2,0	0,6	9,8	2,7	0,6	0,2

TABLA 14 (continuación)

SUELO	Ro	$\Delta R_o$	$\Delta R_{o_2}$	Oxalato pH 3 (%)				Pirofosfato (%)			
				Al	Fe	Si	Al+Fe/Si	Al	Fe	Si	
Galicia-1419 Podsol	A	9	1	0	0,2	0,2	0	-	0,3	0,2	0,1
	E	4	-4	0	0,1	0,03	0	-	0,1	0,05	0,05
	Bh	47	11	20	0,6	1,0	0	-	1,7	3,0	0,9
	Bs	63	5	19	1,2	0,7	0,2	9,5	0,7	0,5	0,2
	Bt	29	2	11	0,7	0,3	0	-	0,4	0,25	0,1
Galicia Gb-1 Dystrandeps	Au <sub>1</sub>	61	10	3	2,0	0,70	0	-	2,2	0,6	-
	Au <sub>2</sub>	76	12	4	2,5	0,9	0,2	17,0	2,5	0,7	-
	AB	76	26	5	2,8	0,7	0,3	11,6	2,7	0,6	-
	Bw	7	0	0	0,2	0,1	-	-	0,9	0,1	-
Las Raíces Dystrandeps (Tenerife)	A <sub>1</sub>	21	-3	3	2,7	1,3	1,0	4,0	0,5	0,1	0,1
	Bw	36	-1	5	3,6	1,8	1,6	3,3	0,2	0,03	0,1
	2B	9	-4	2	0,5	1,4	0,2	9,5	0,6	0,2	0,6

TABLA 14 (continuación)

SUELO	Ro	$\Delta Ro$	$\Delta Ro_2$	Oxalato pH 3 (%)				Pirofosfato (%)		
				Al	Fe	Si	Al+Fe/Si	Al	Fe	Si
Kurayoshi Pumita alterada	93	0	-	8,0	1,2	5,6	1,6	-	-	-
Kakino Pumita alterada	57	-19	-	7,3	0,2	3,5	2,1	-	-	-
Imaichi "Imogolita"	167	44	-	7,4	1,9	4,6	2,0	-	-	-

## VIII. FIGURAS

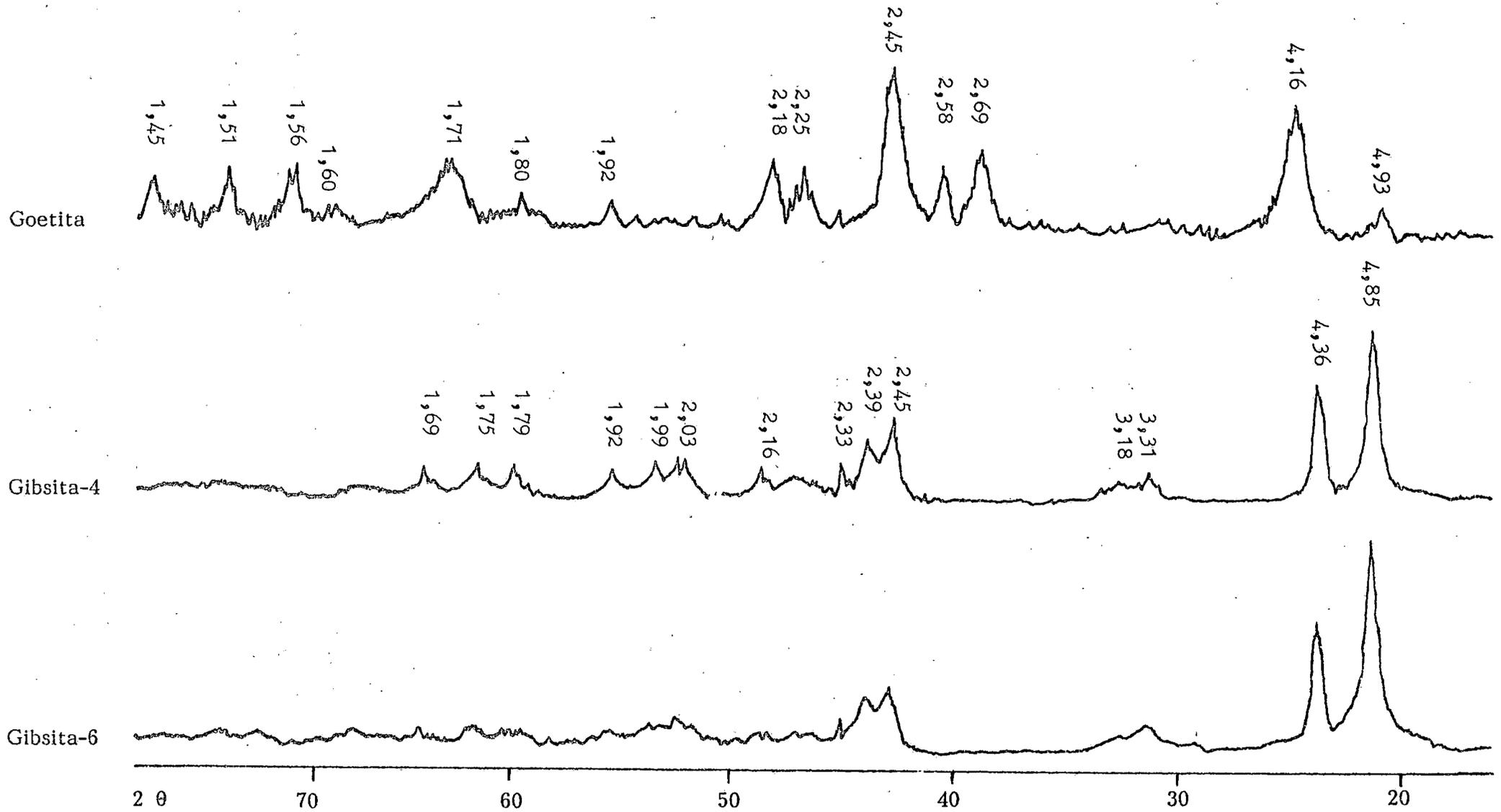


FIGURA 1.- Difracción de rayos X. Oxihidróxidos sintéticos

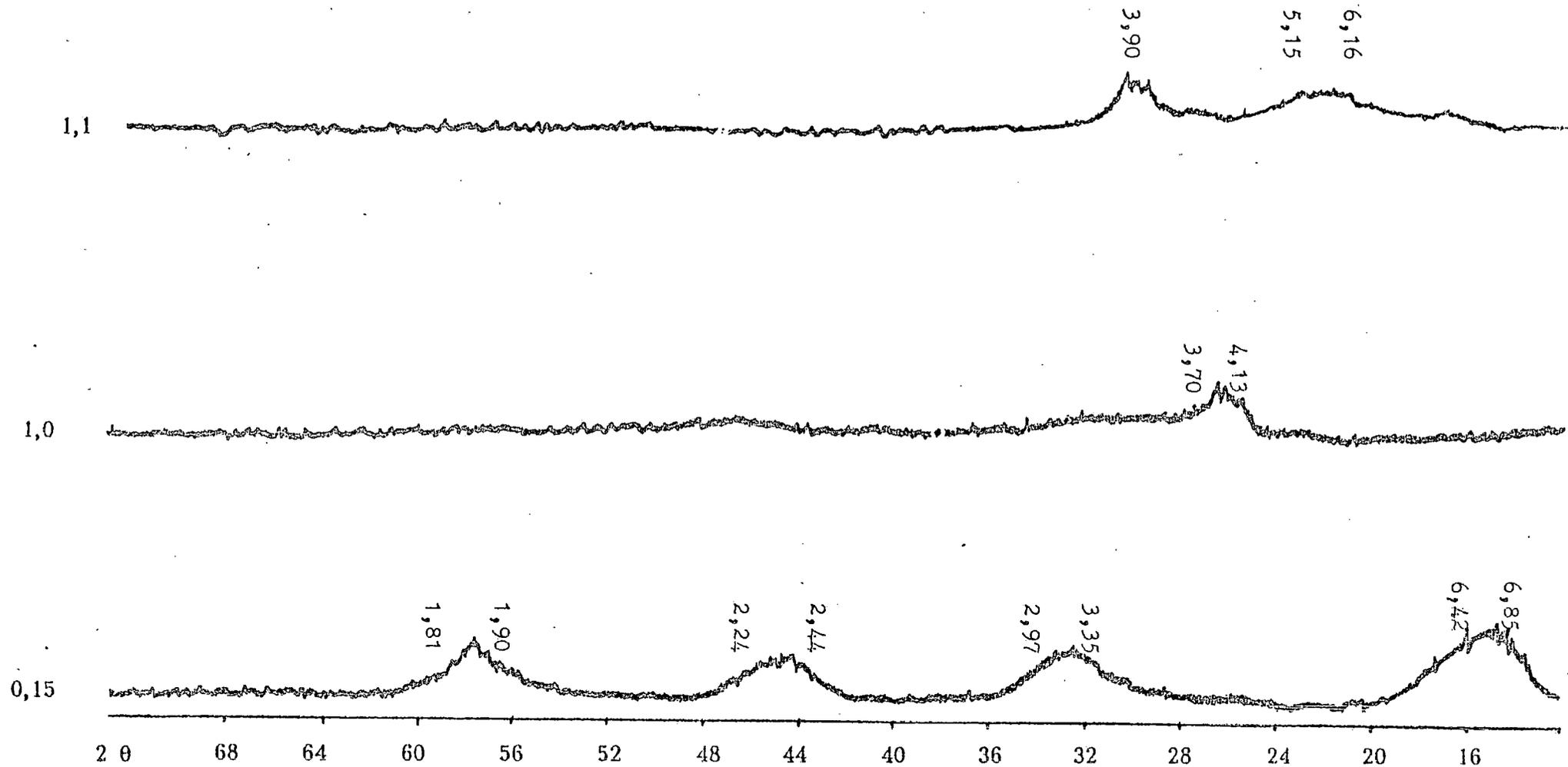


FIGURA 2 .- Difracción de rayos X. Alofanos 0,15; 1,0; 1,1.

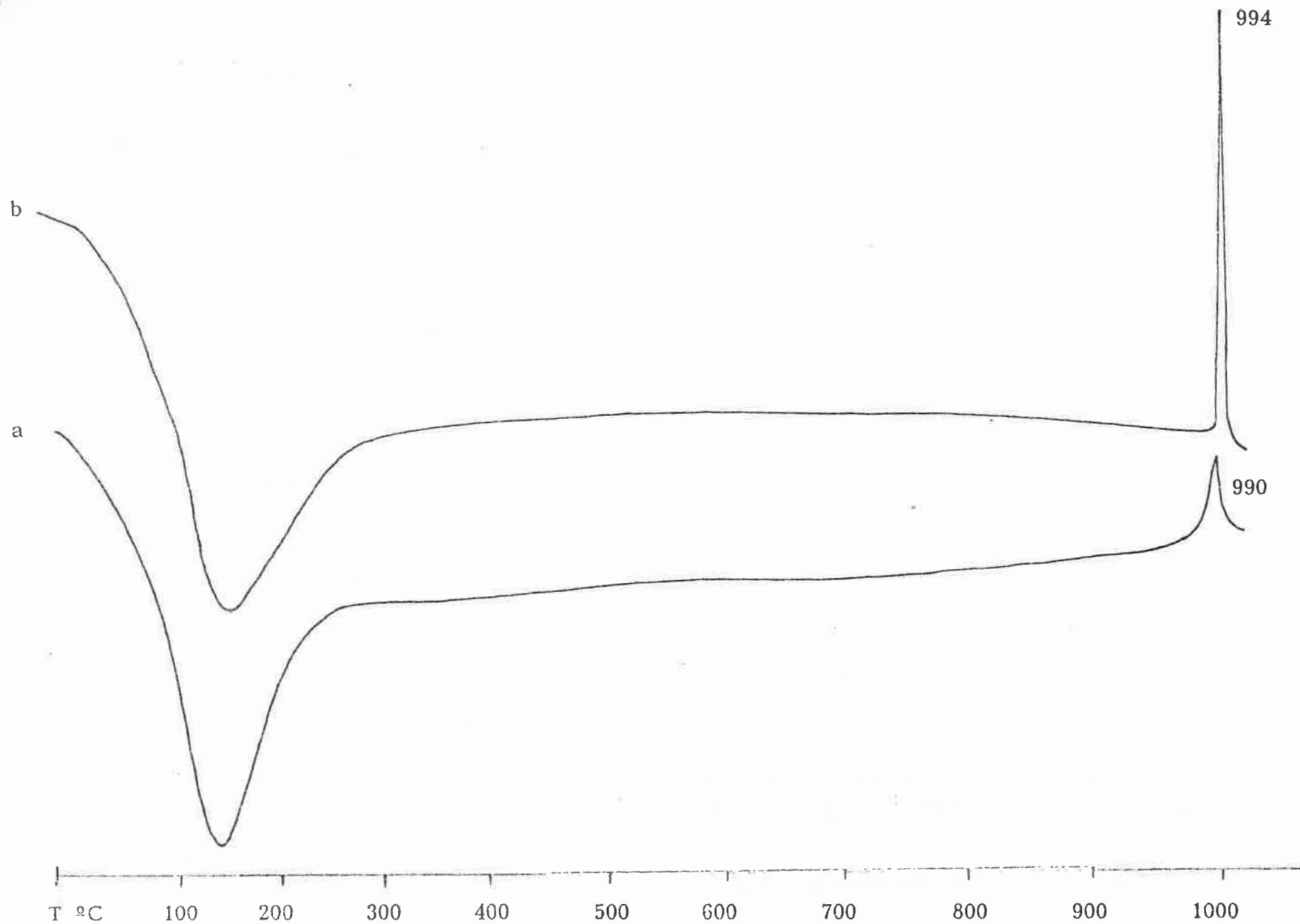


FIGURA 3 .- ATD. a = alofana 0,7; b = alofana 1,1.

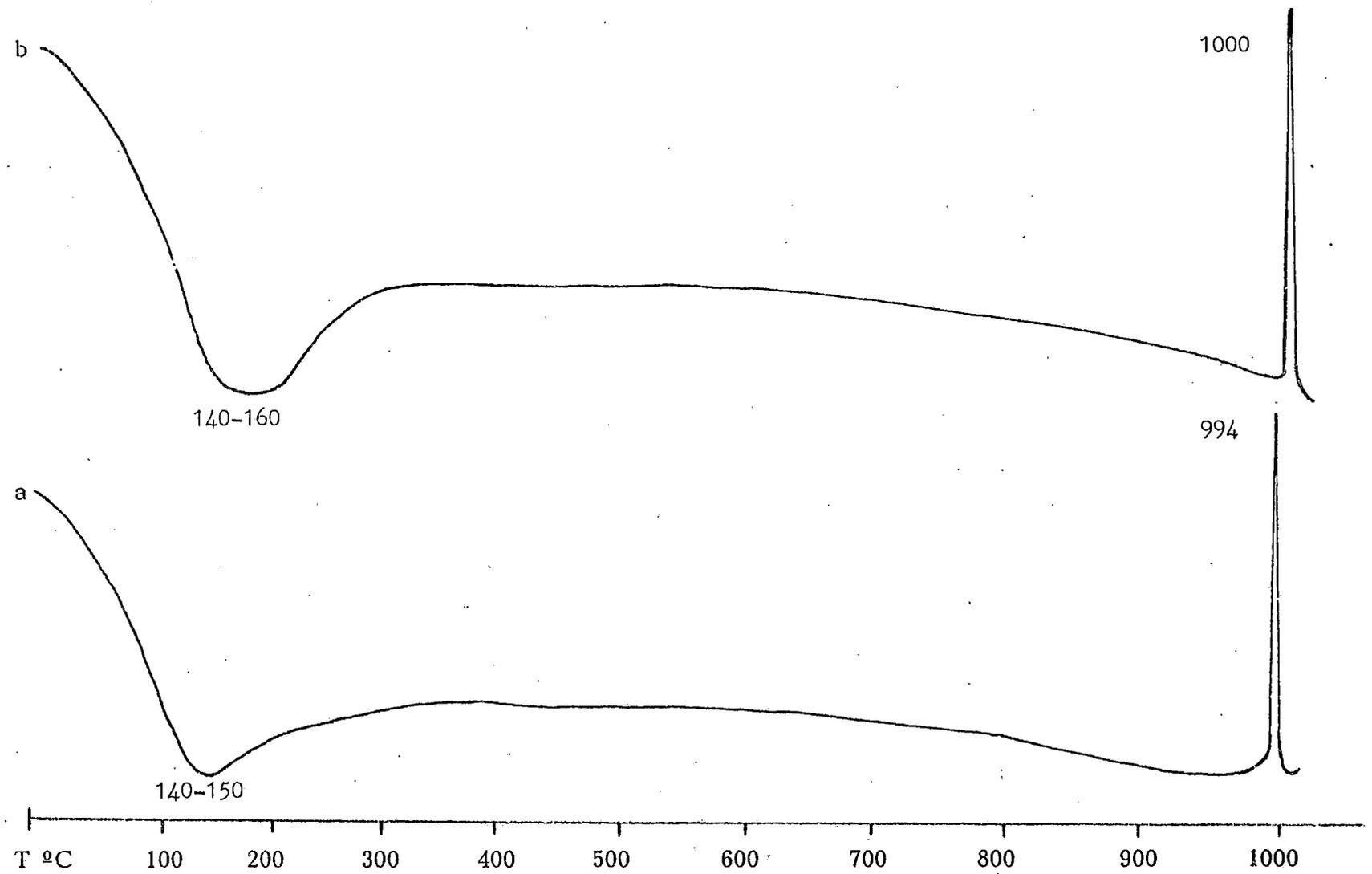


FIGURA 4 .- ATD. a = alofana 0,85; b = alofana 1,4.

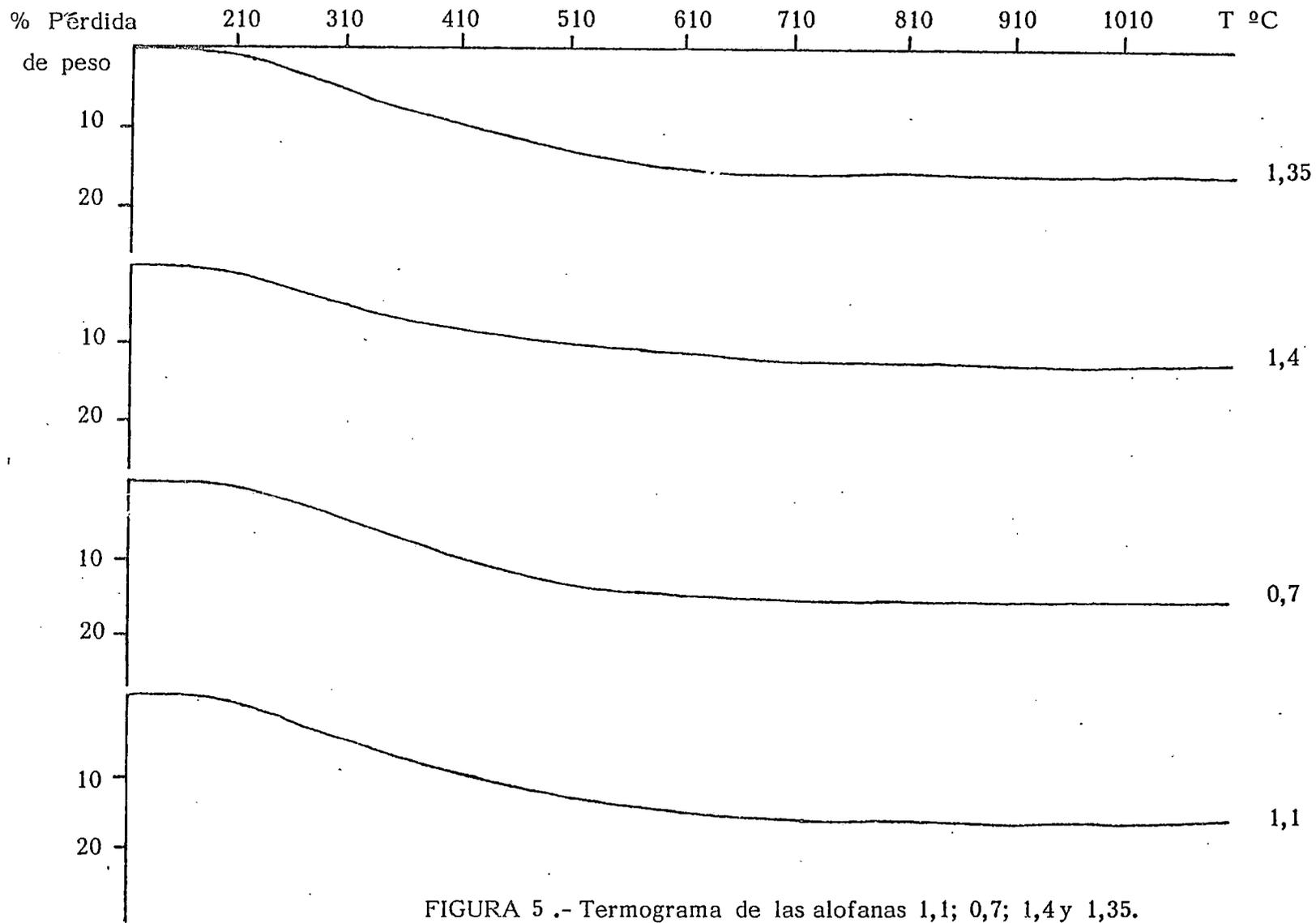
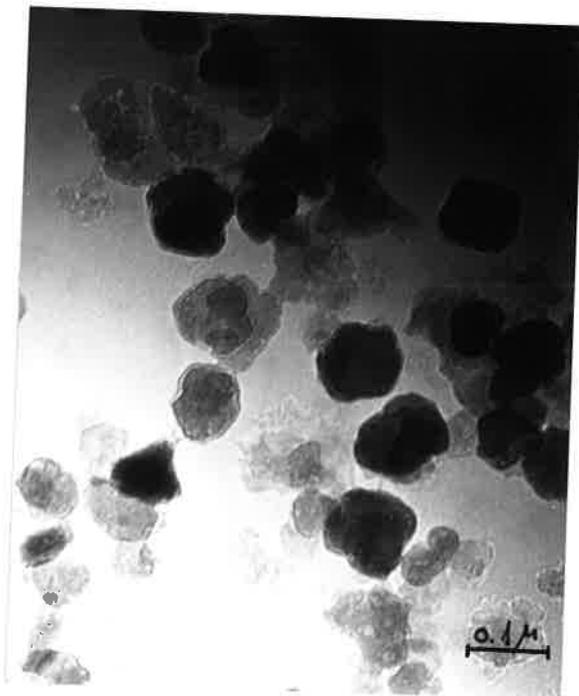


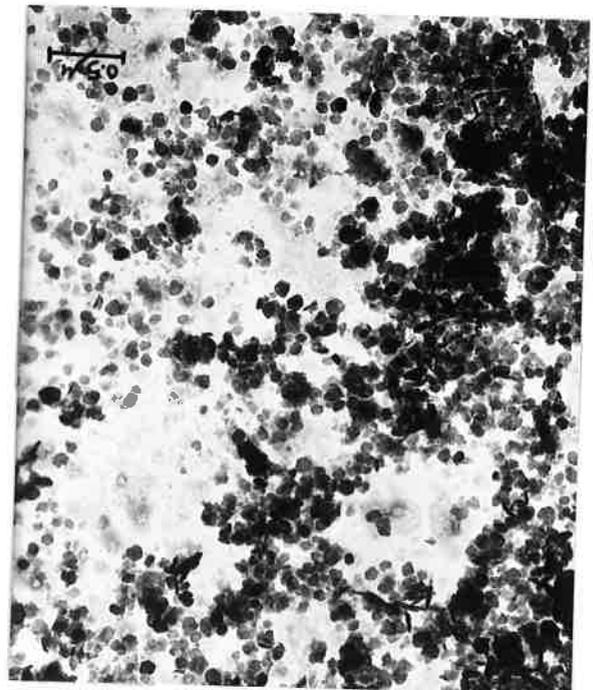
FIGURA 5.- Termograma de las alofanas 1,1; 0,7; 1,4 y 1,35.



a. GOETITA



b. GIBSITA-4

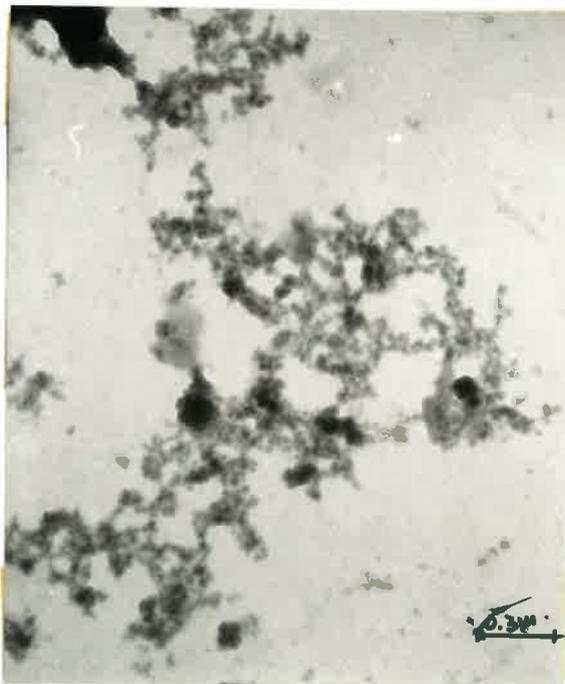


c. GIBSITA-6

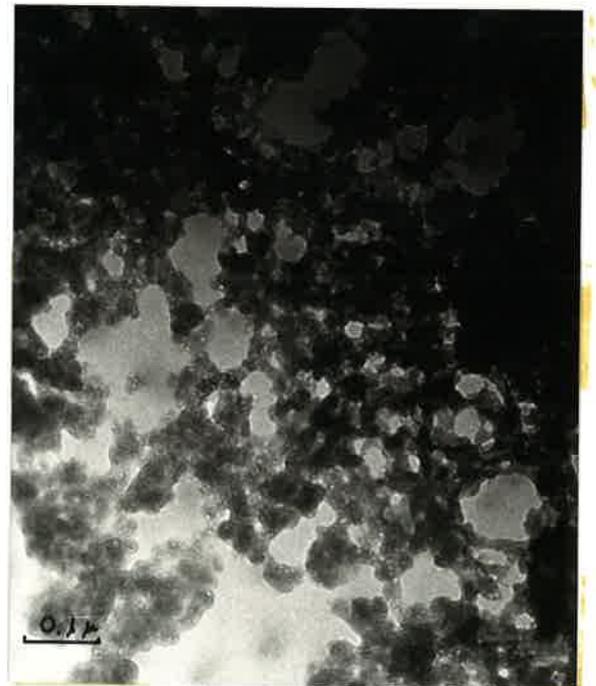
FIGURA 6.- Microscopía electrónica de transmisión.



a. ALOFANA-0,15



b. ALOFANA-1,1



c. ALOFANA-1,5

FIGURA 7.- Microscopía electrónica de transmisión.

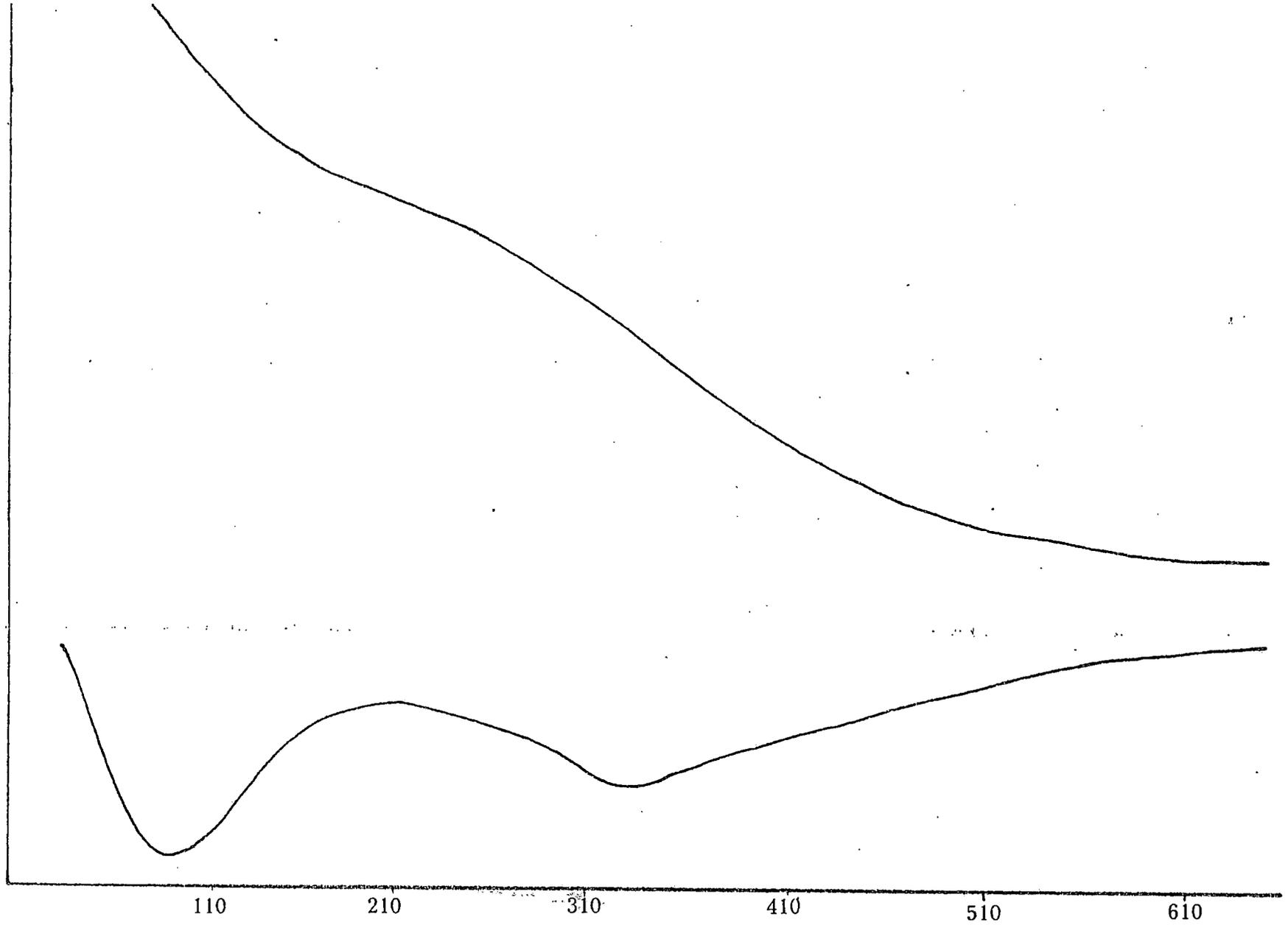


FIGURA 8 .- Termograma de la muestra Bona

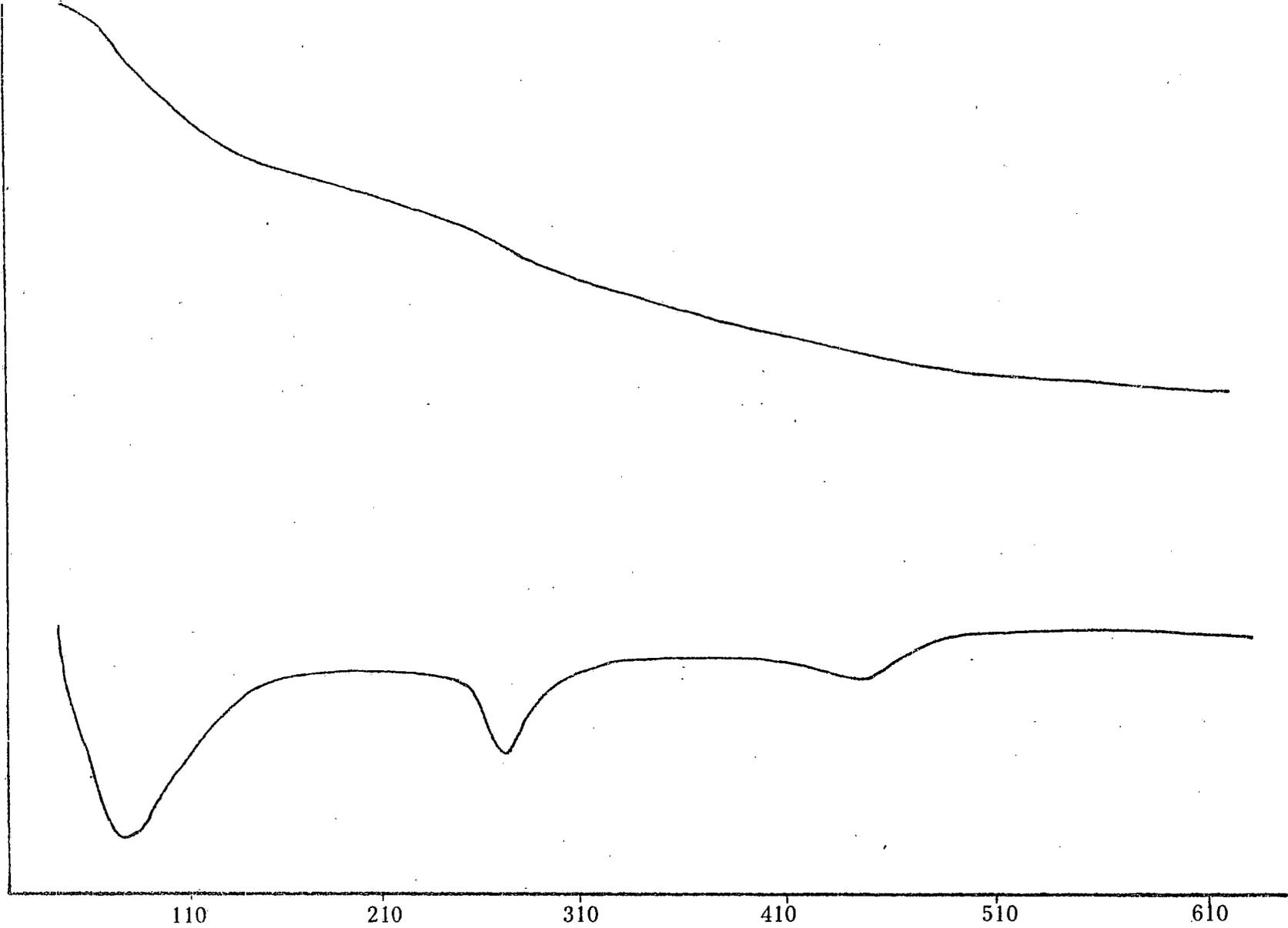


FIGURA 9.- Termograma de la muestra La Esperanza.

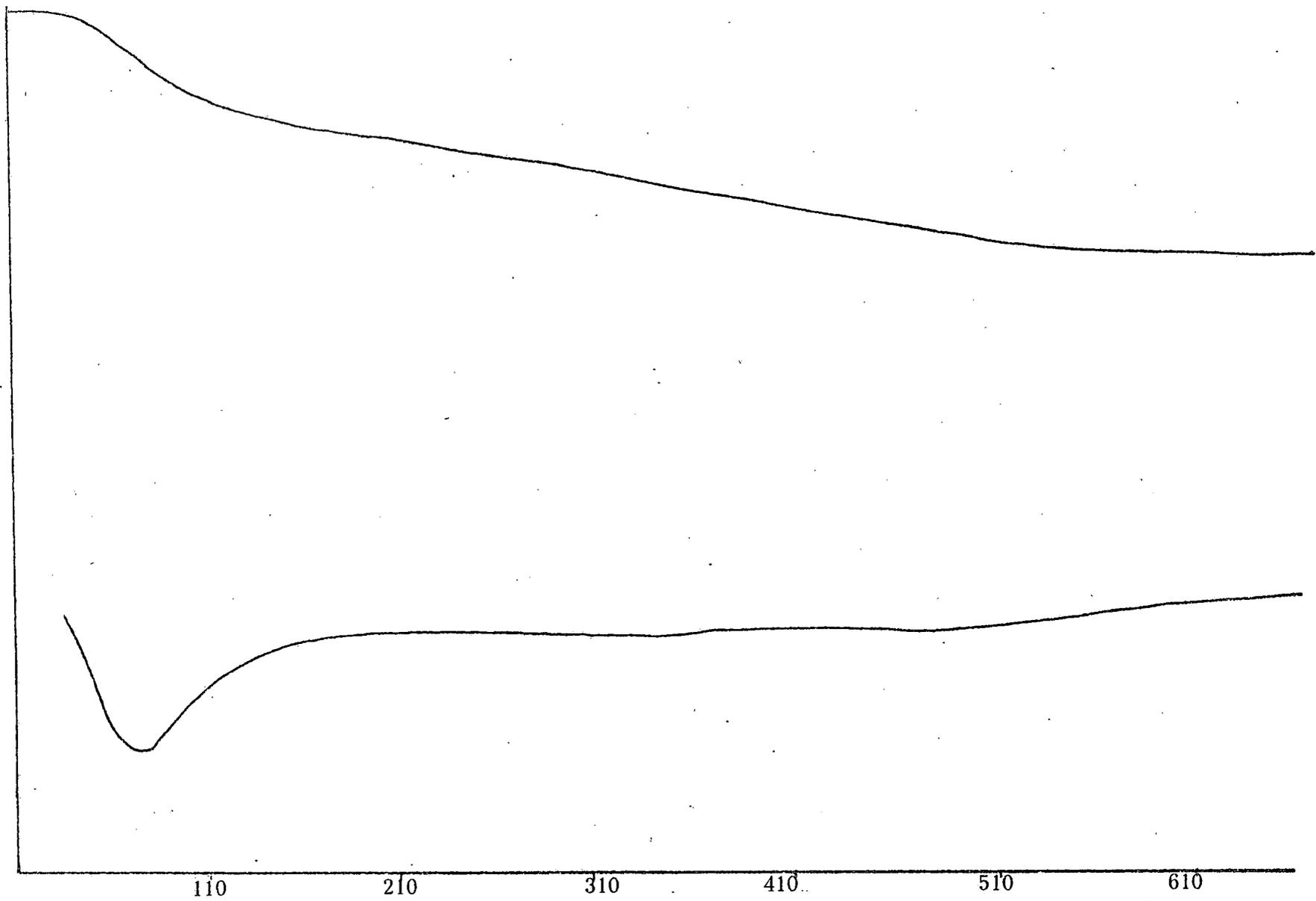


FIGURA 10.- Termiograma de la muestra Chfo.

Ro(mmol/100g)

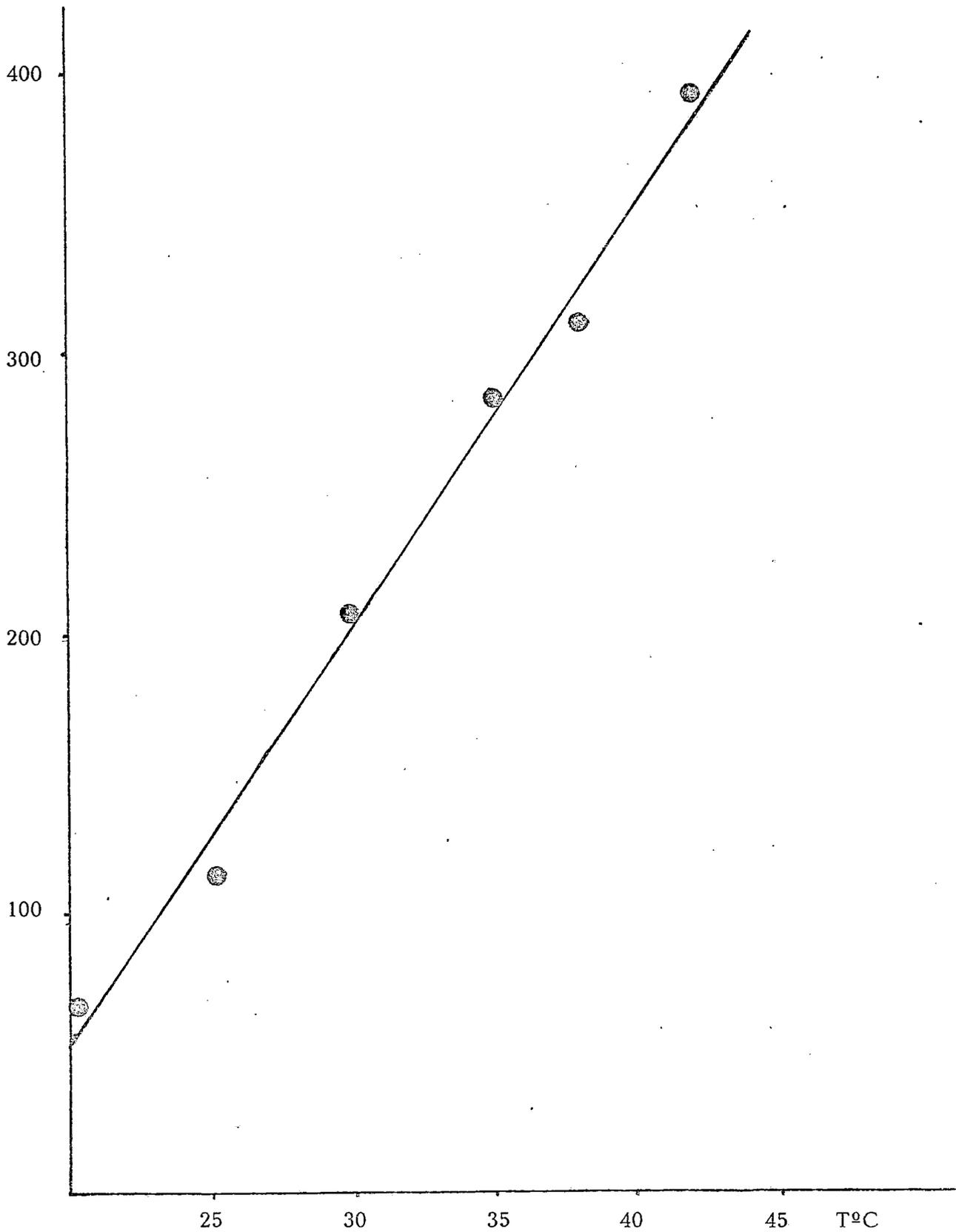


FIGURA 11.- Influencia de la temperatura sobre Ro. Dos Cupresos 0,2 mm.

mmoles de  
OH liberados.

60  
50  
40  
30  
20  
10

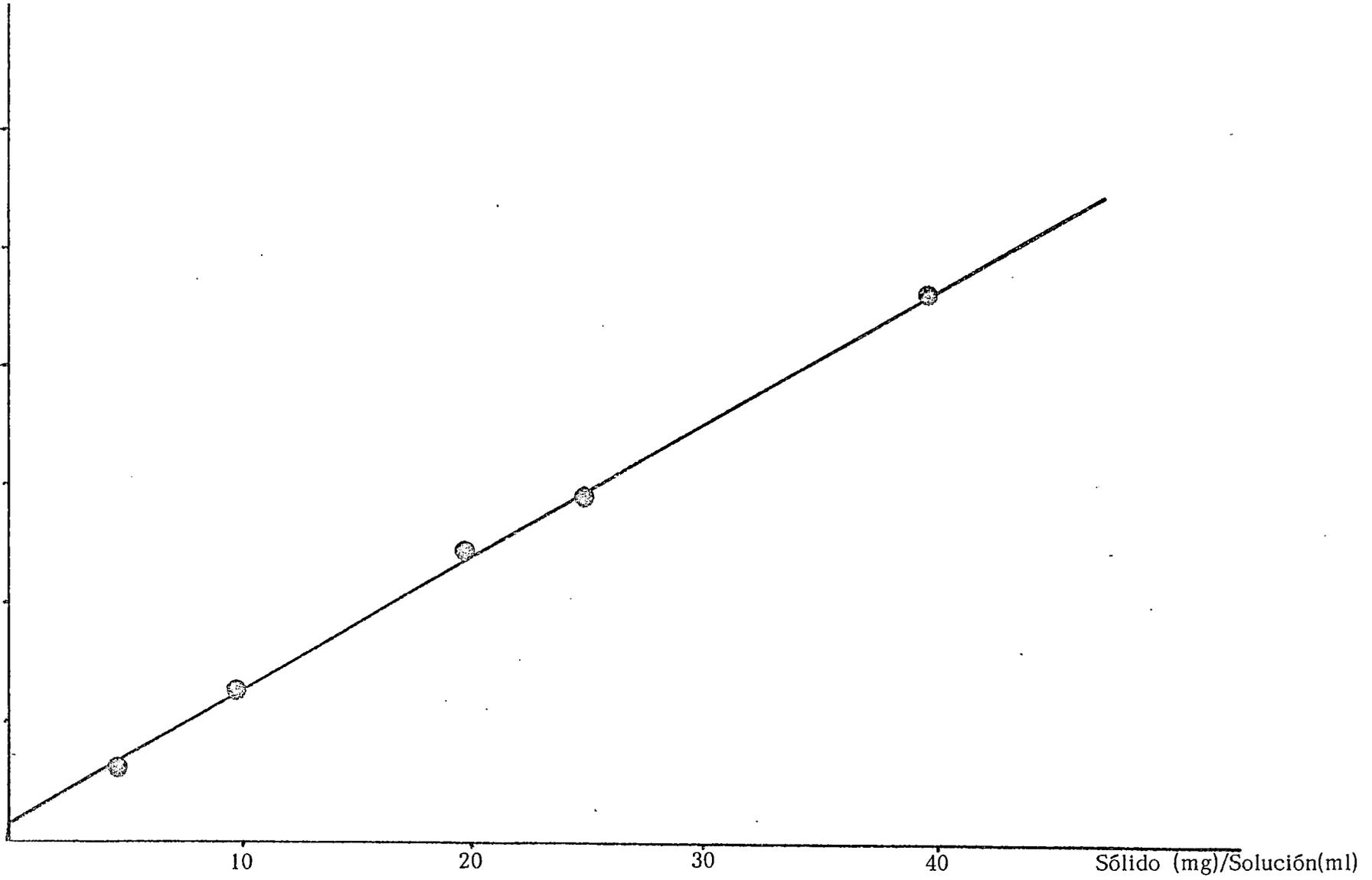


FIGURA 12.- Relación sólido/solución. Las Aves 0,2 mm.

Ro(mmol/100g)

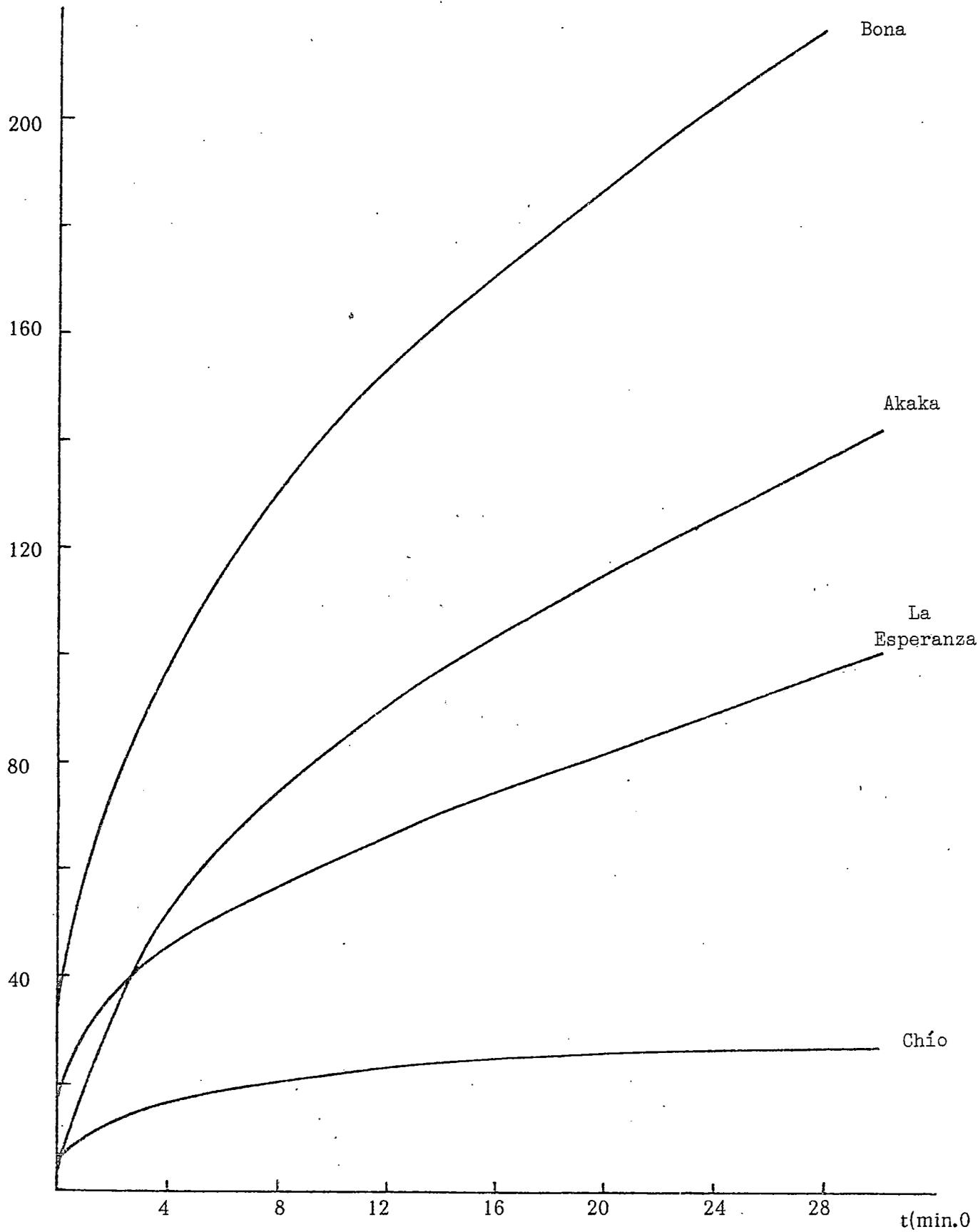


FIGURA 13.- Cinética de la Reactividad Oxalato para varias muestras de suelo de distinta reactividad.

Ro(mmmol/100g)

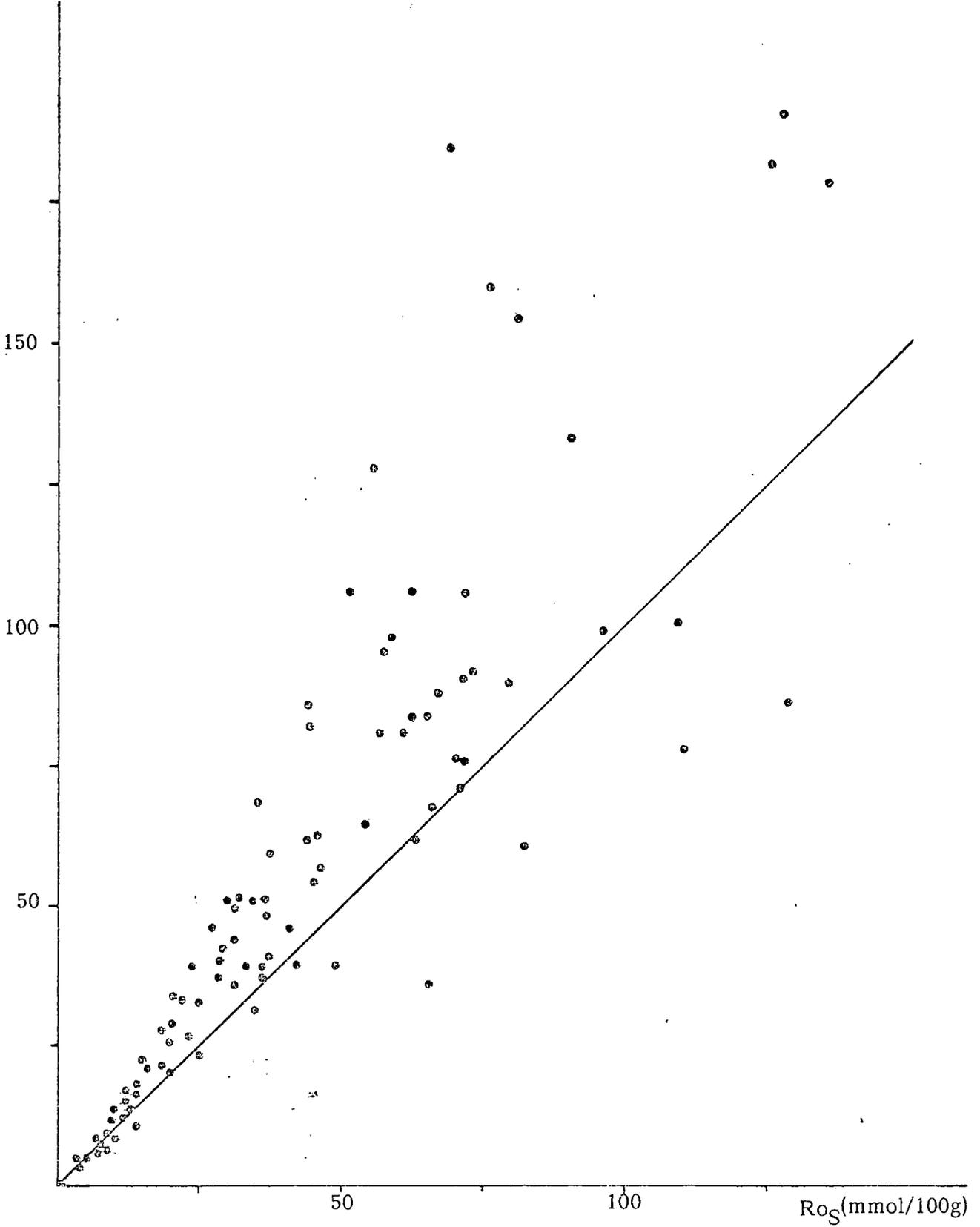


FIGURA 14.- Ro(muestras en  $P_2O_5$ ) frente a  $Ro_S$ (muestras secas al aire).

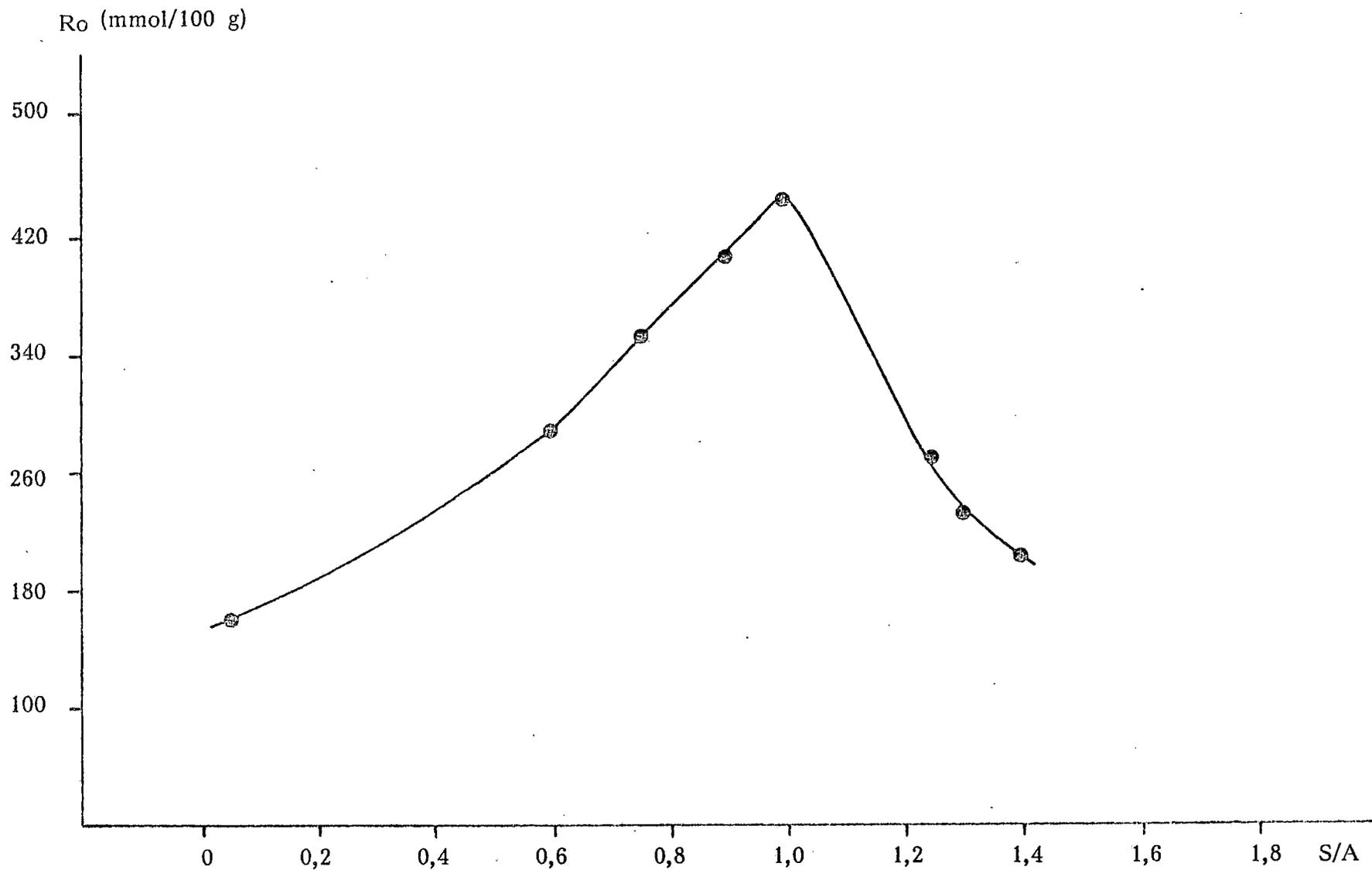


FIGURA 15.-  $R_o$  frente a composición en alofanas sintéticas.

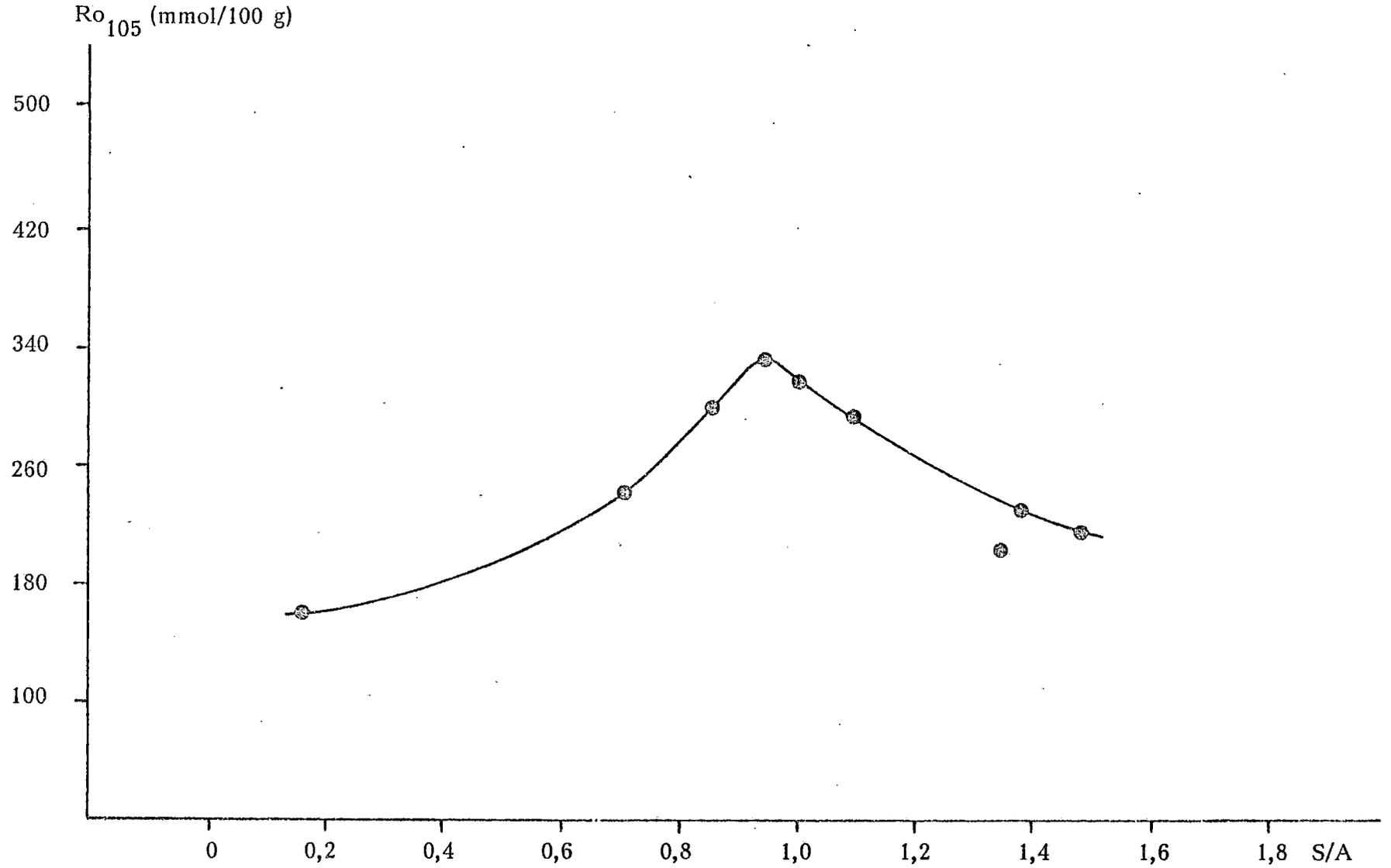


FIGURA 16.-  $Ro_{105}$  frente a composición en alofanas sintéticas.

$\Delta R_o$  (mmol/100 g)

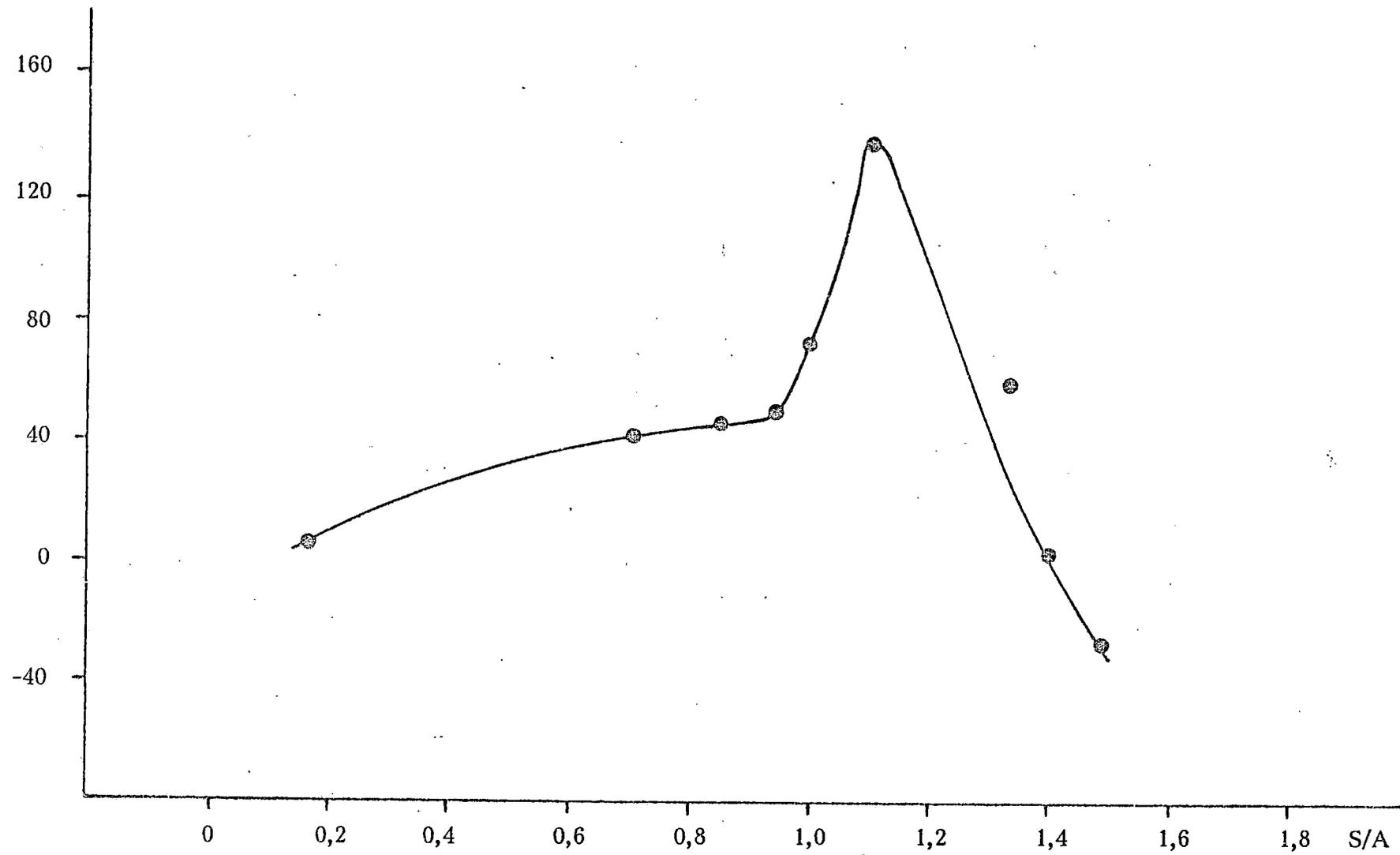


FIGURA 17.-  $\Delta R_o$  frente a composición en alofanas sintéticas.

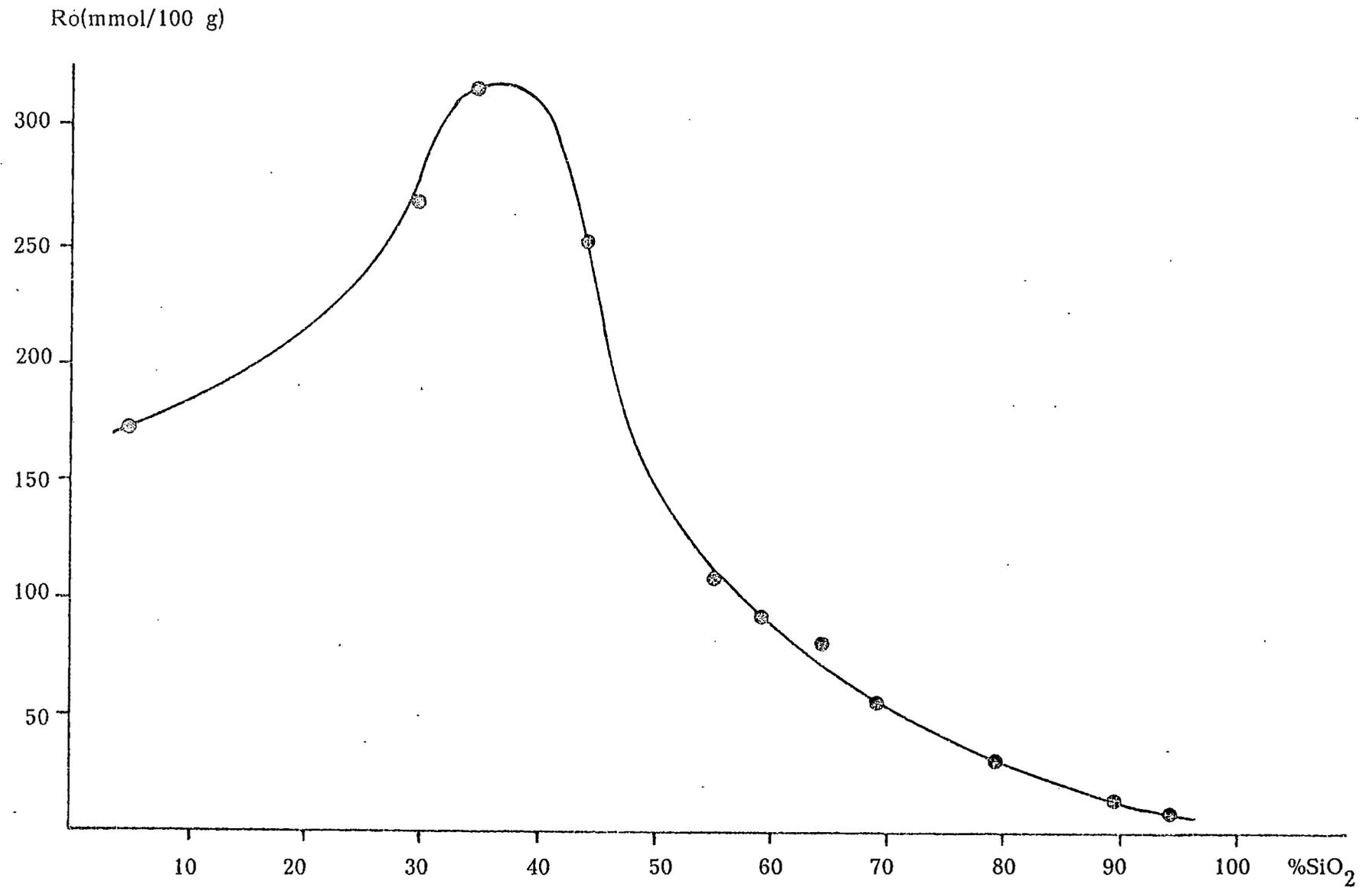


FIGURA 18.-  $R_o$  frente a composición en geles sílico-alumínicos.

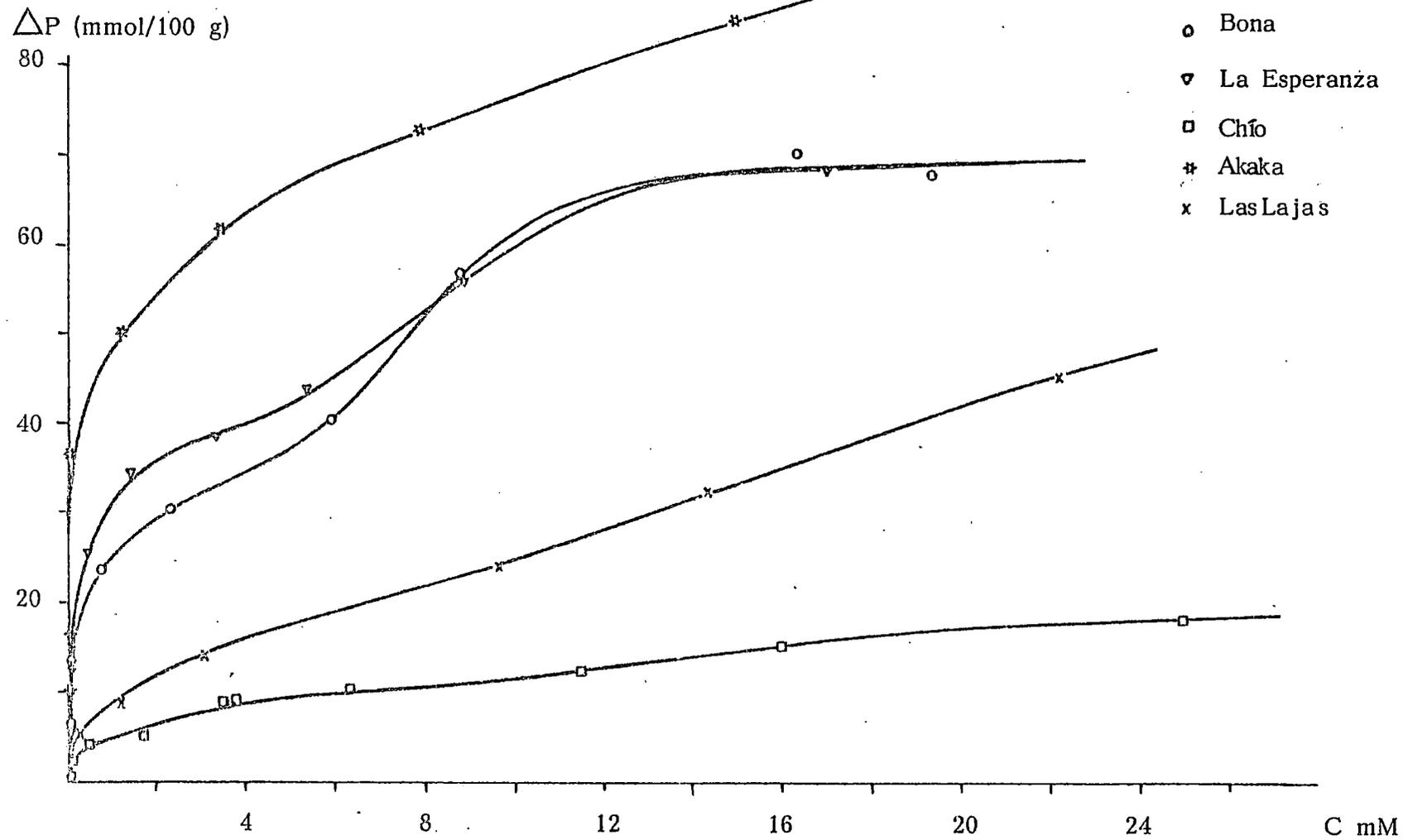


FIGURA 19.- Isotermas de adsorción de fosfato en suelos.

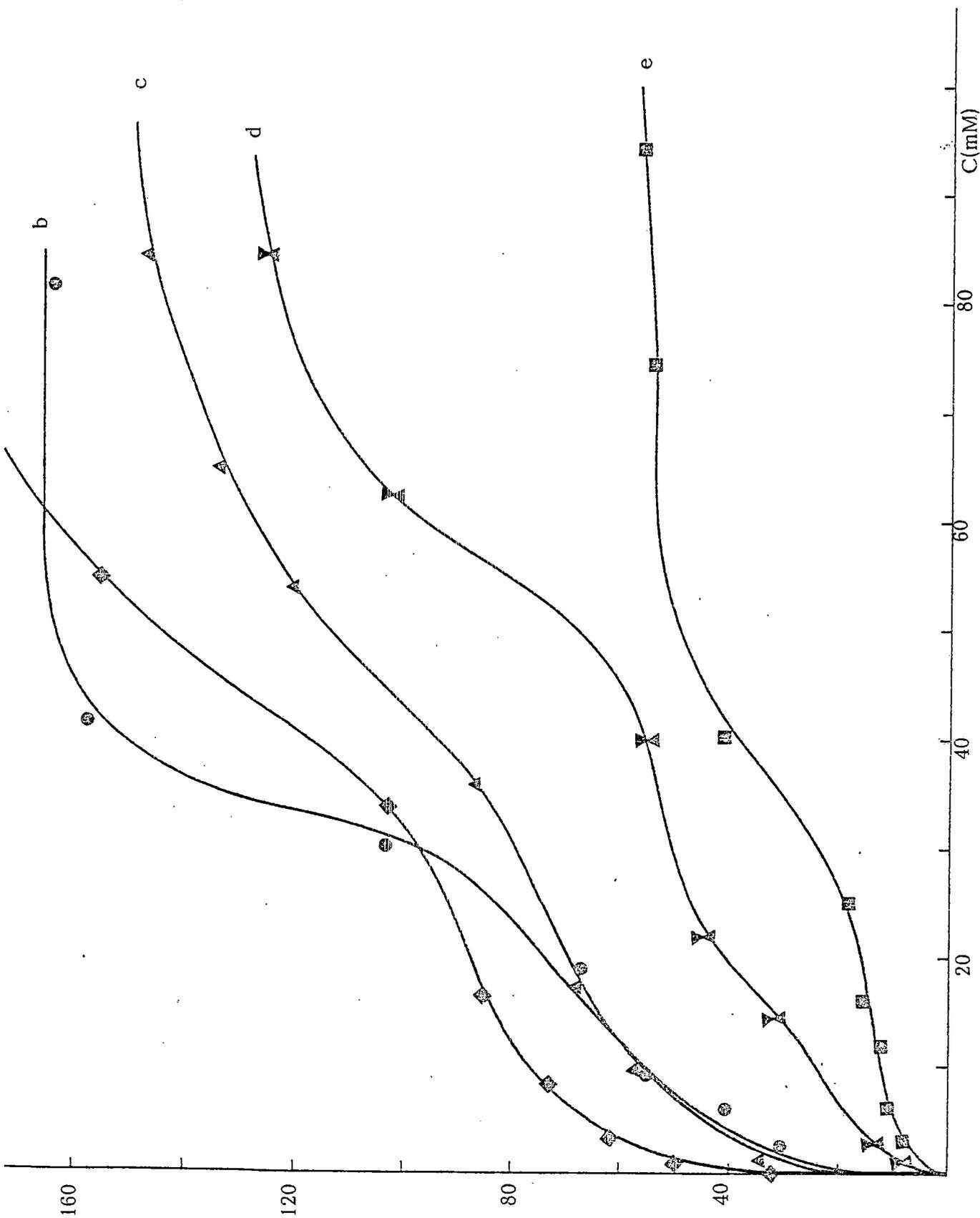
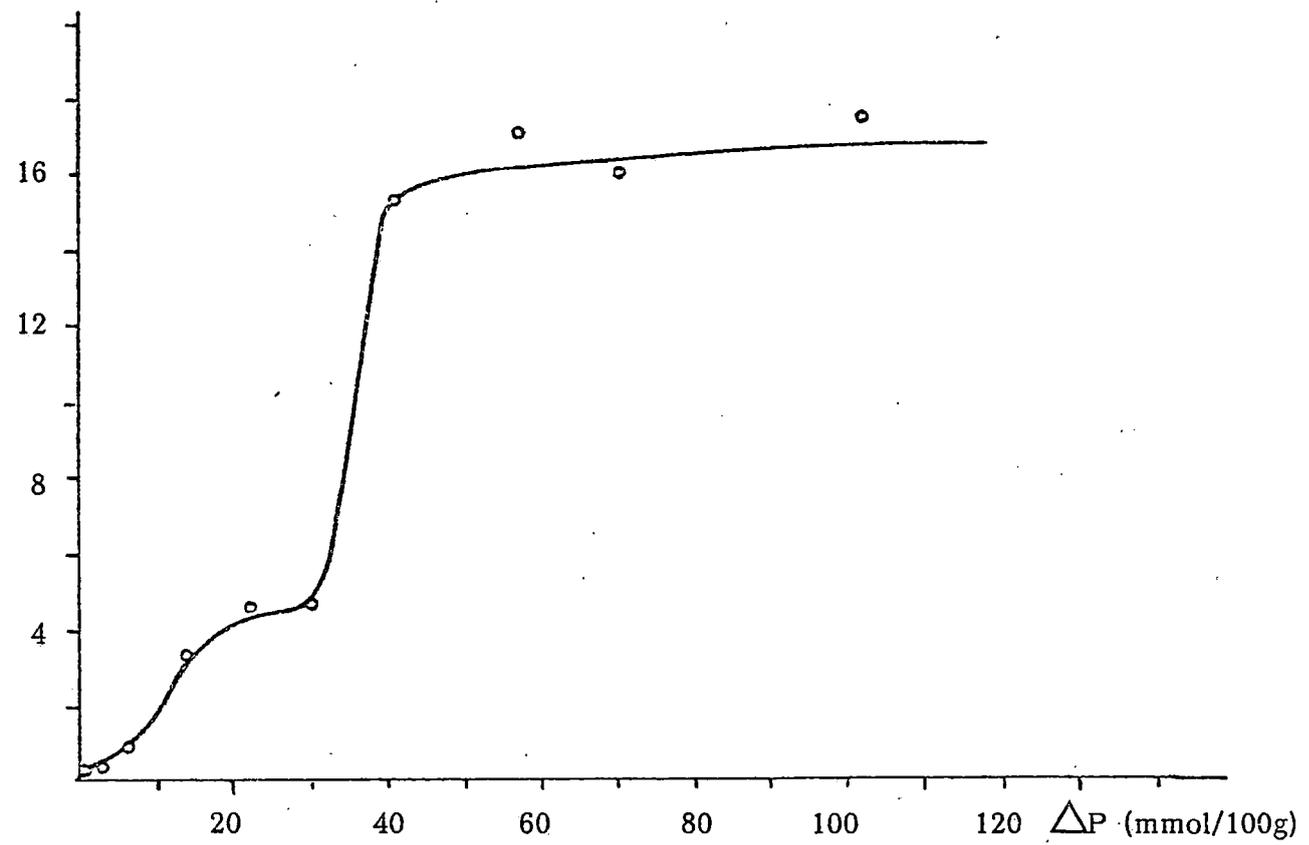


FIGURA 19b.- Isothermas deadsorción de fosfato en suelos.  
 a. Akaka; b. Bona; c. La Esperanza; d. Las Lajas; e. Chío.

SO<sub>4</sub> (mmol/100g)



Si (mmol/100g)

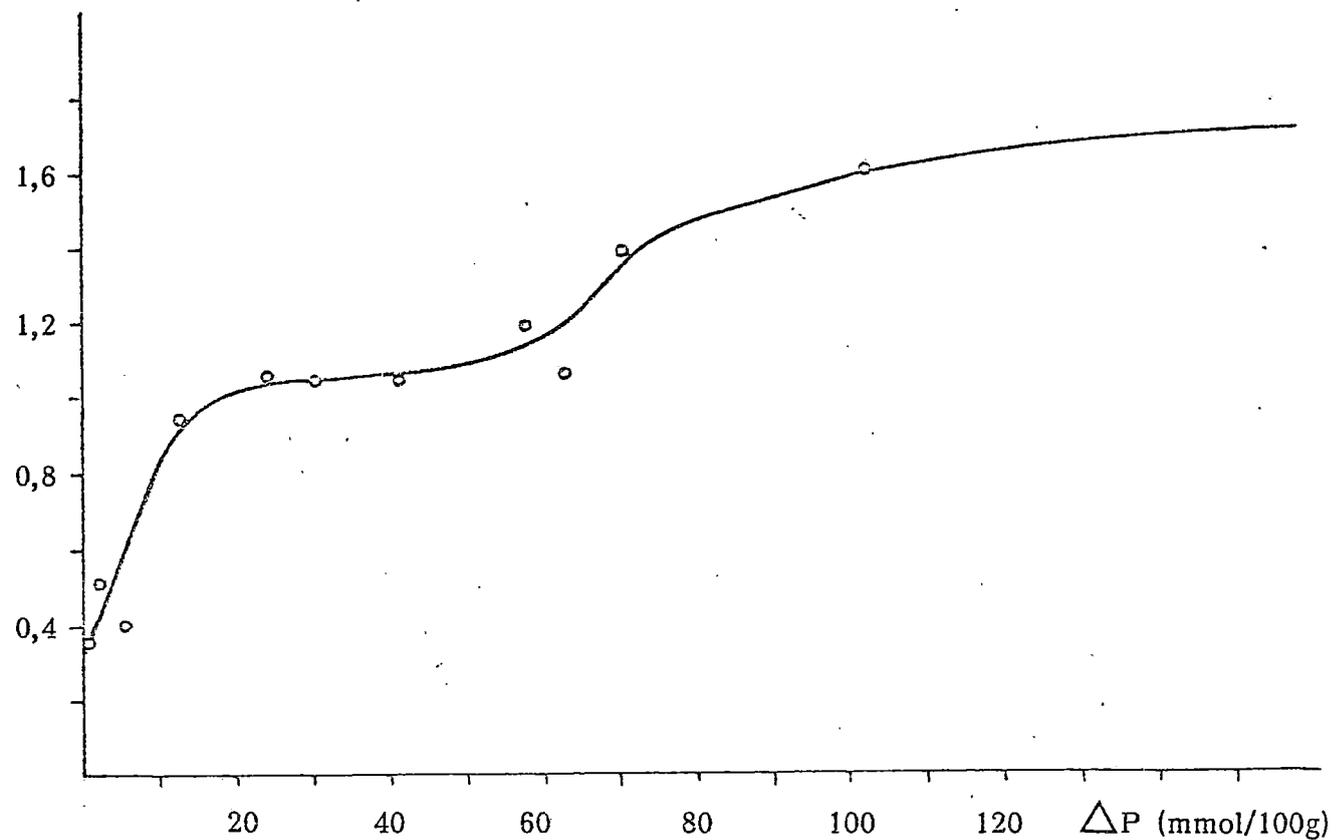
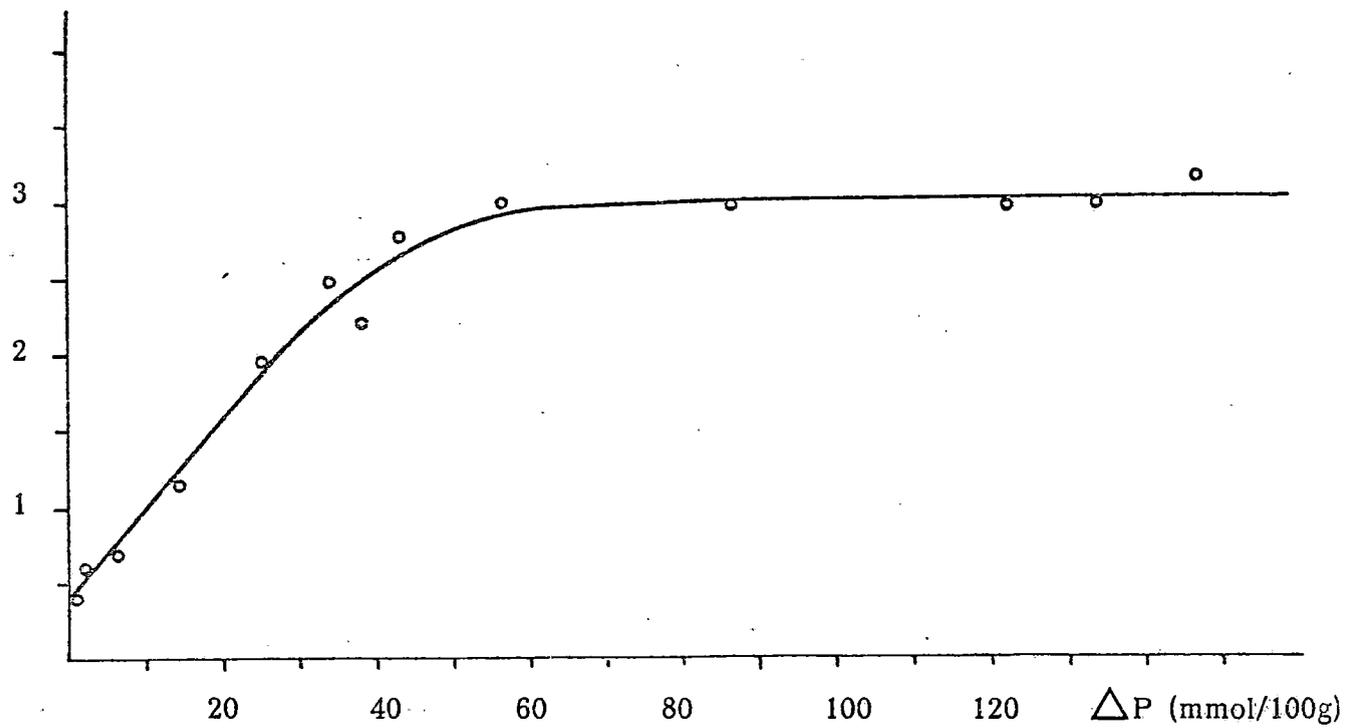


FIGURA 20 .- Sulfato y silicio desorbidos frente a ΔP. Bona.

Si (mmol/100g)



SO<sub>4</sub> (mmol/100g)

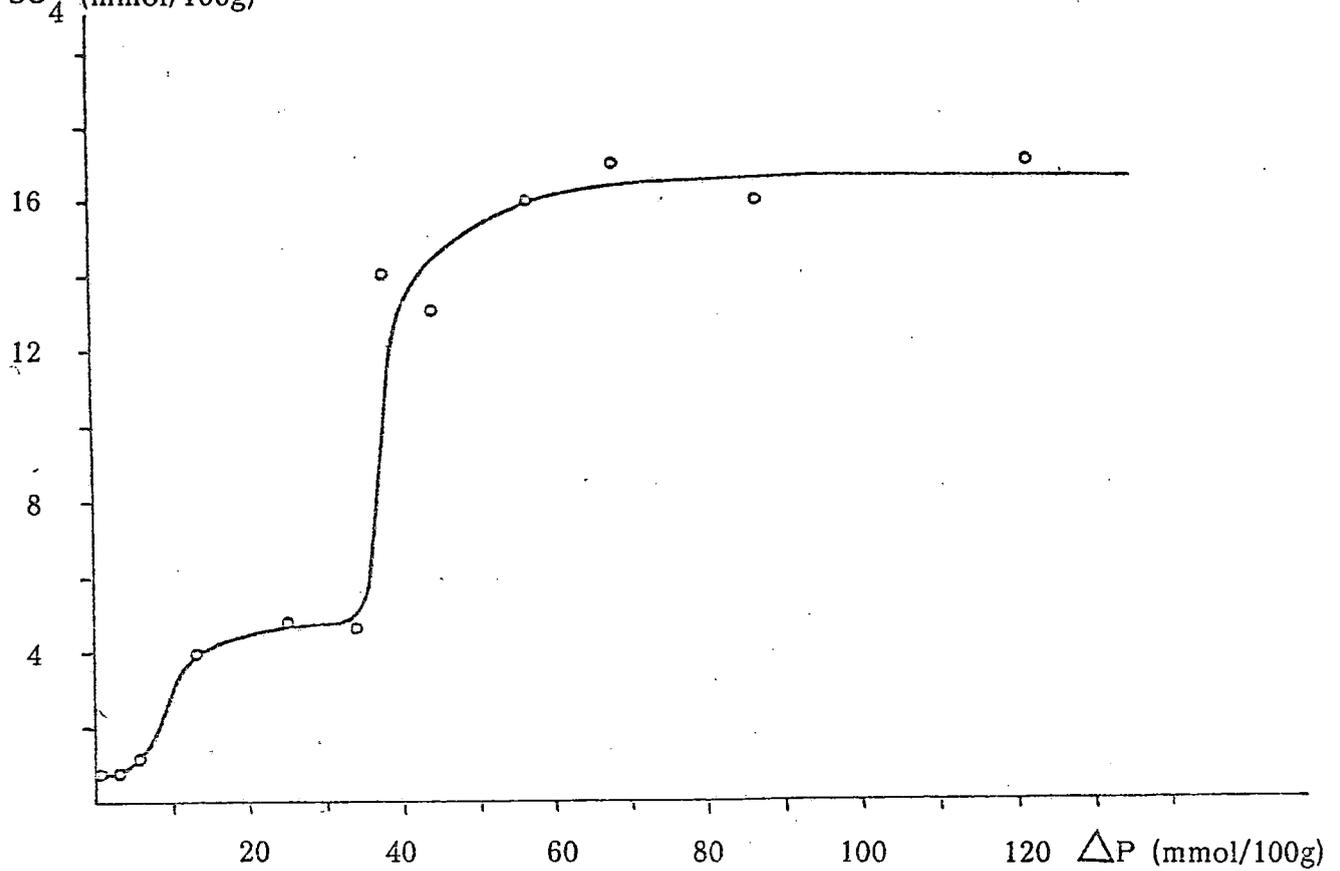
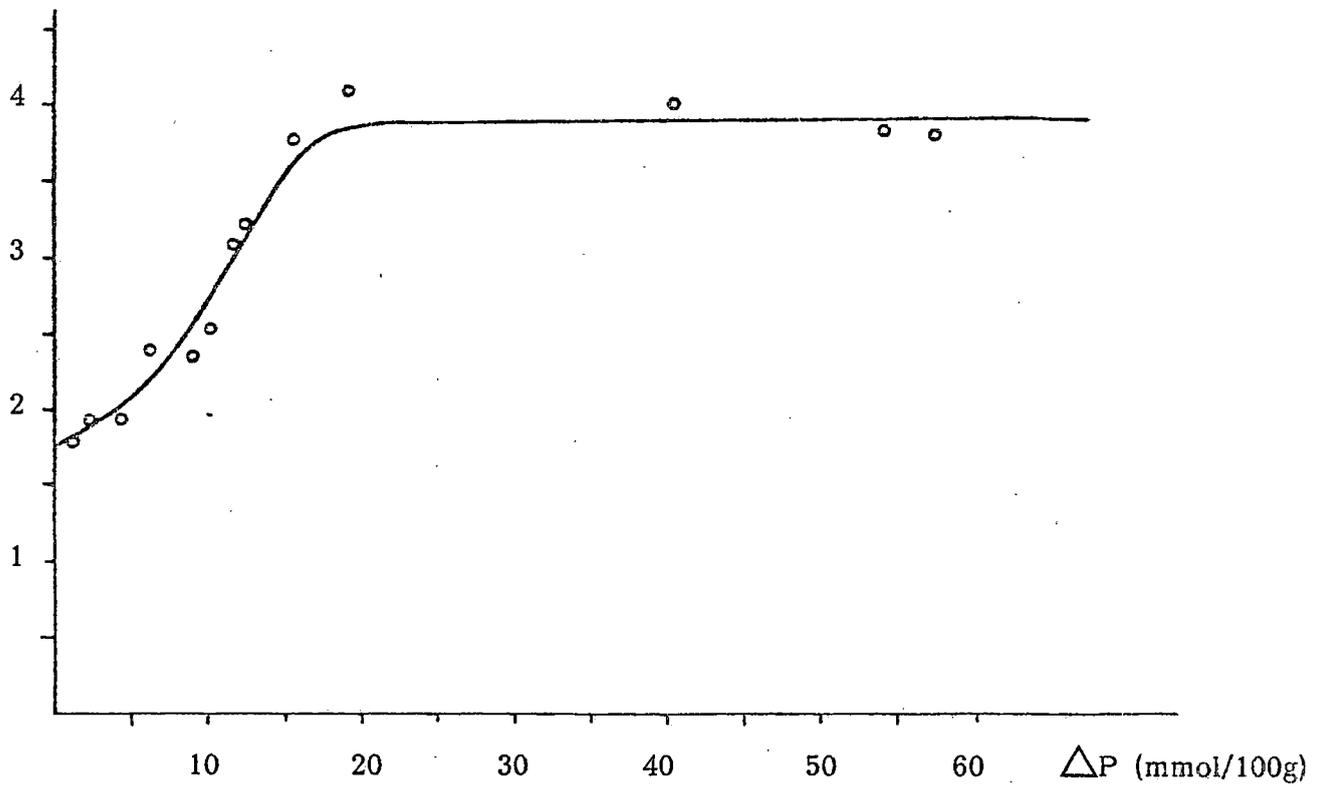


FIGURA 21 .- Sulfato y silicio desorbidos frente a  $\Delta P$ . La Esperanza.

Si (mmol/100g)



SO<sub>4</sub> (mmol/100g)

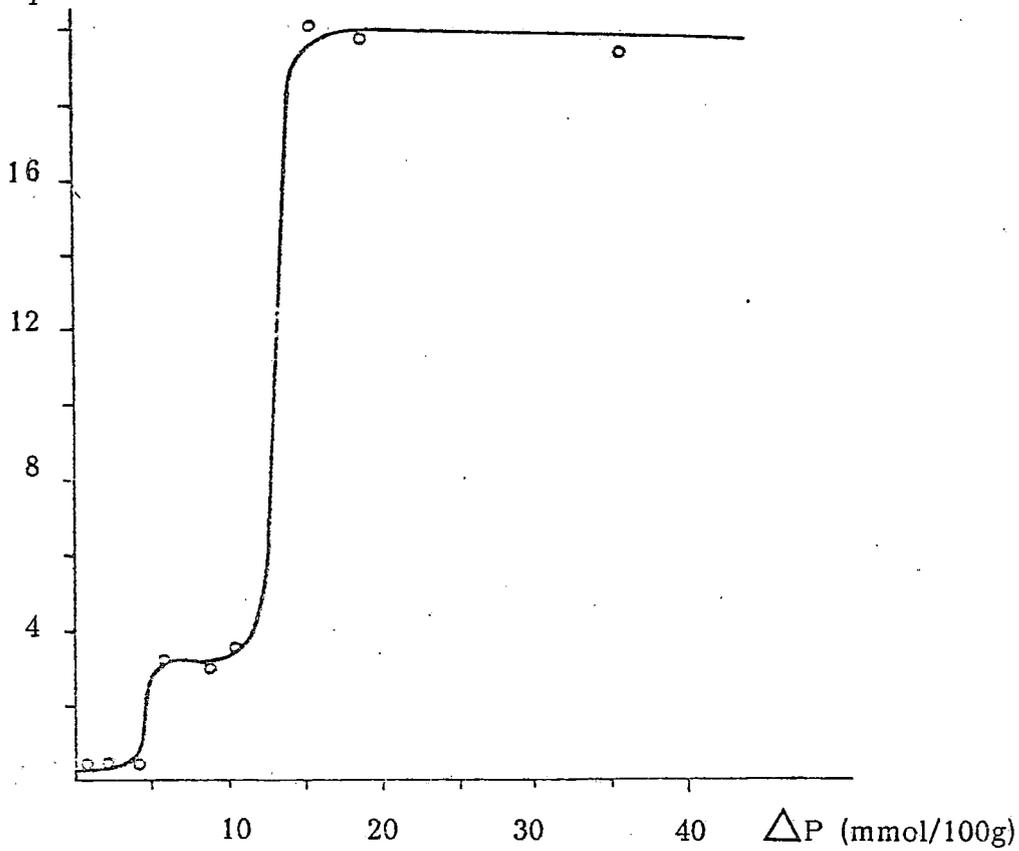
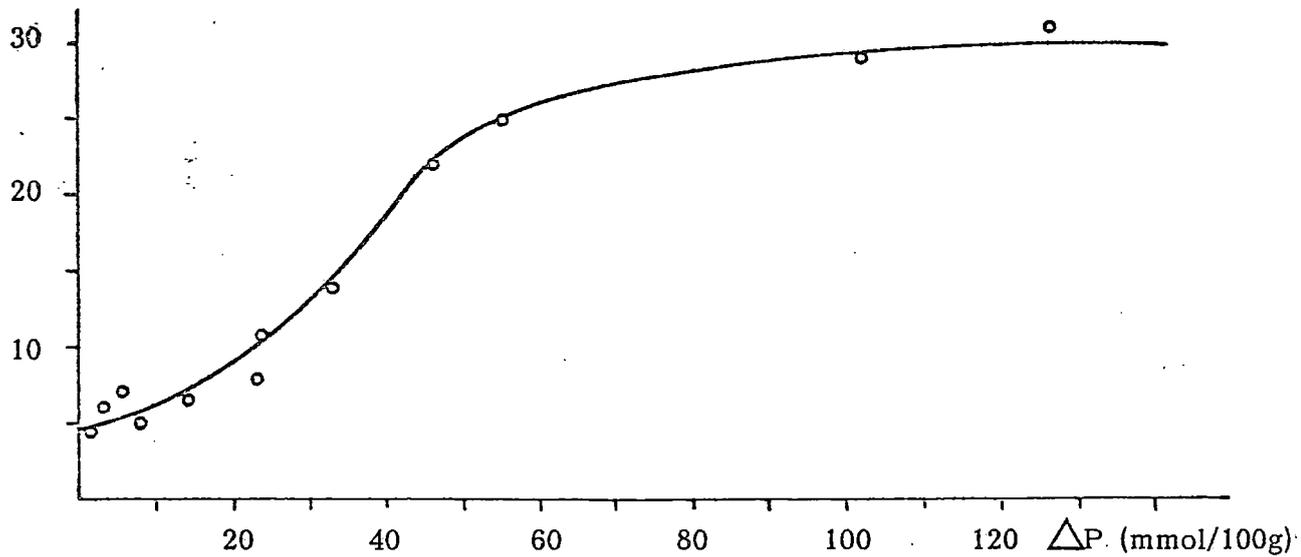


FIGURA 22.- Sulfato y silicio desorbidos frente a  $\Delta P$ . Chño.

SO<sub>4</sub> (mmol / 100 g)



Si (mmol/100g)

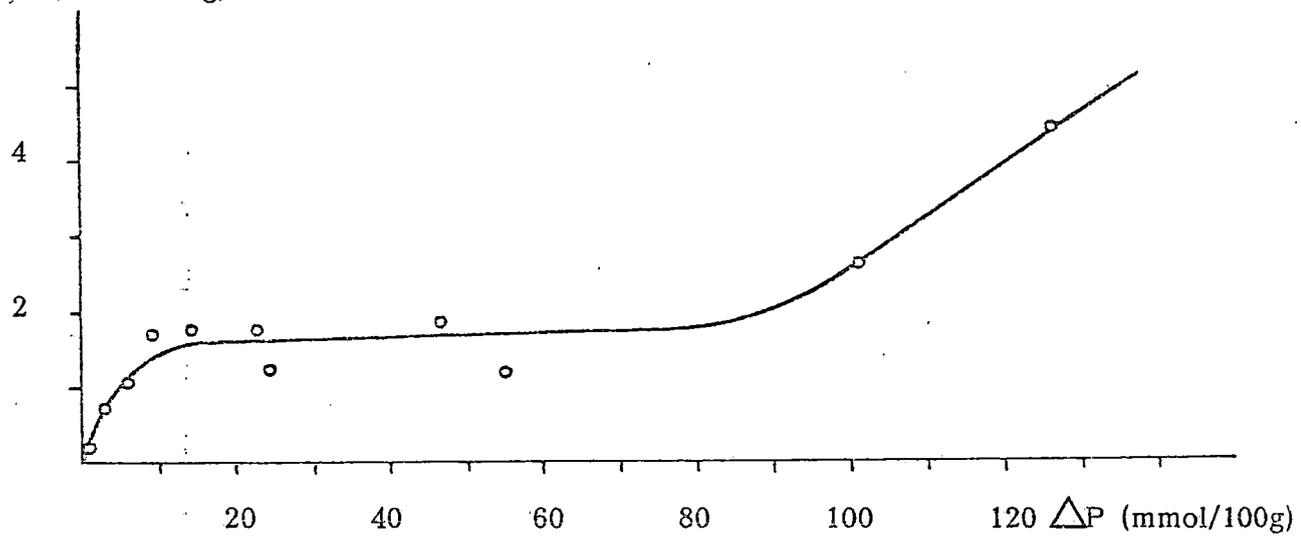


FIGURA 23 .- Sulfato y silicio desorbidos frente a ΔP. Las Lajas.

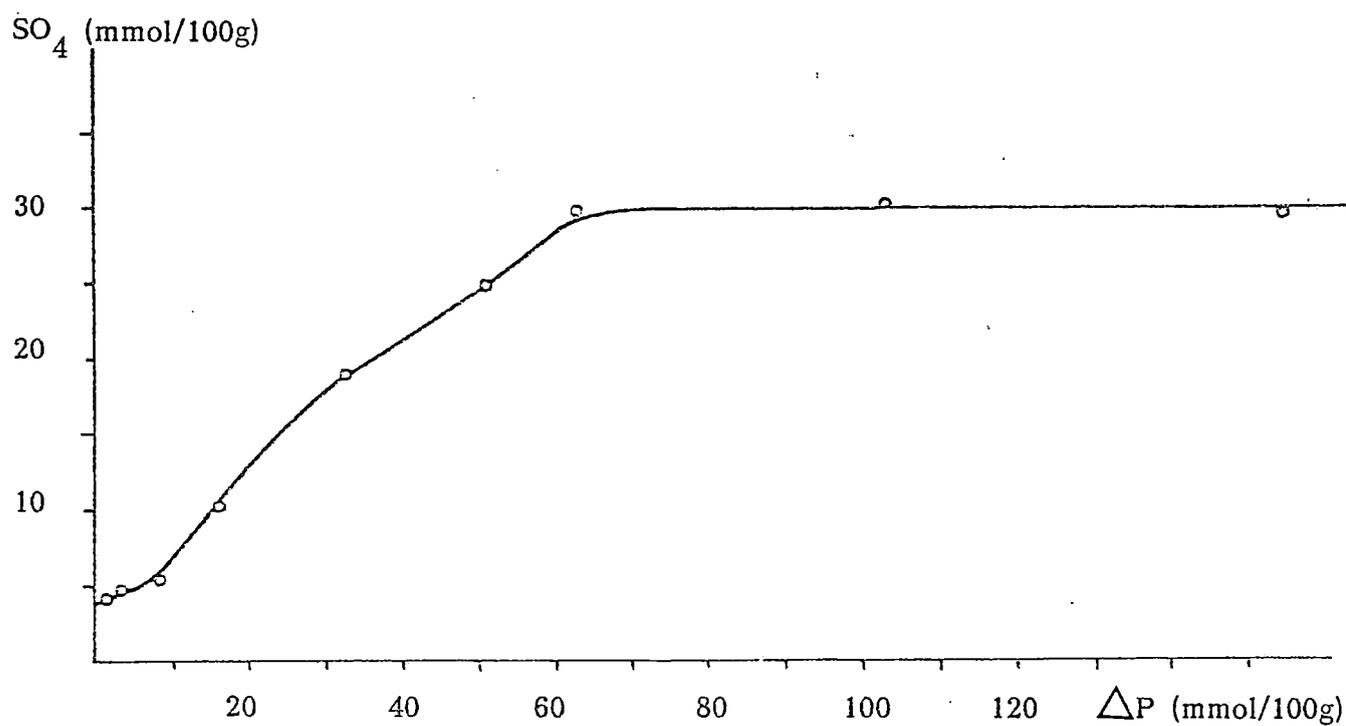
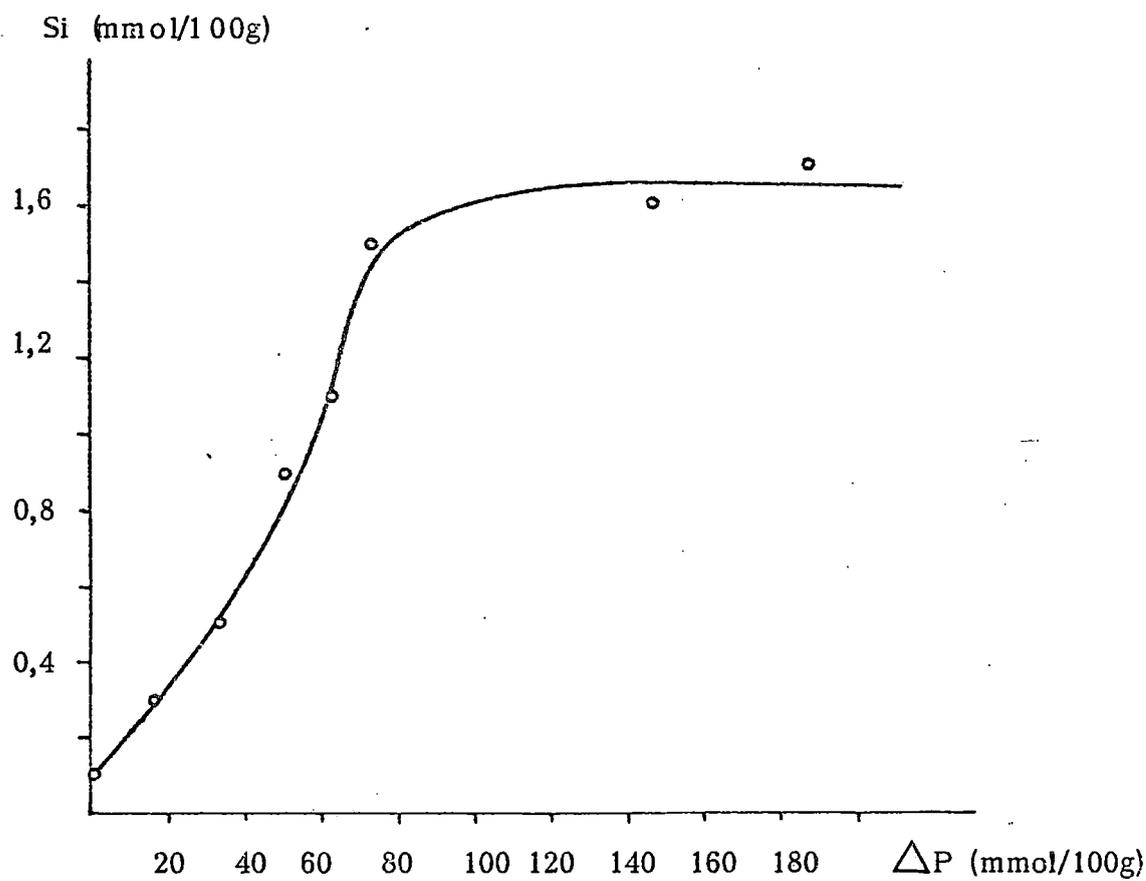


FIGURA 24. .- Sulfato y silicio desorbidos frente a  $\Delta P$ . Akaka.

OH (mmol/100g)

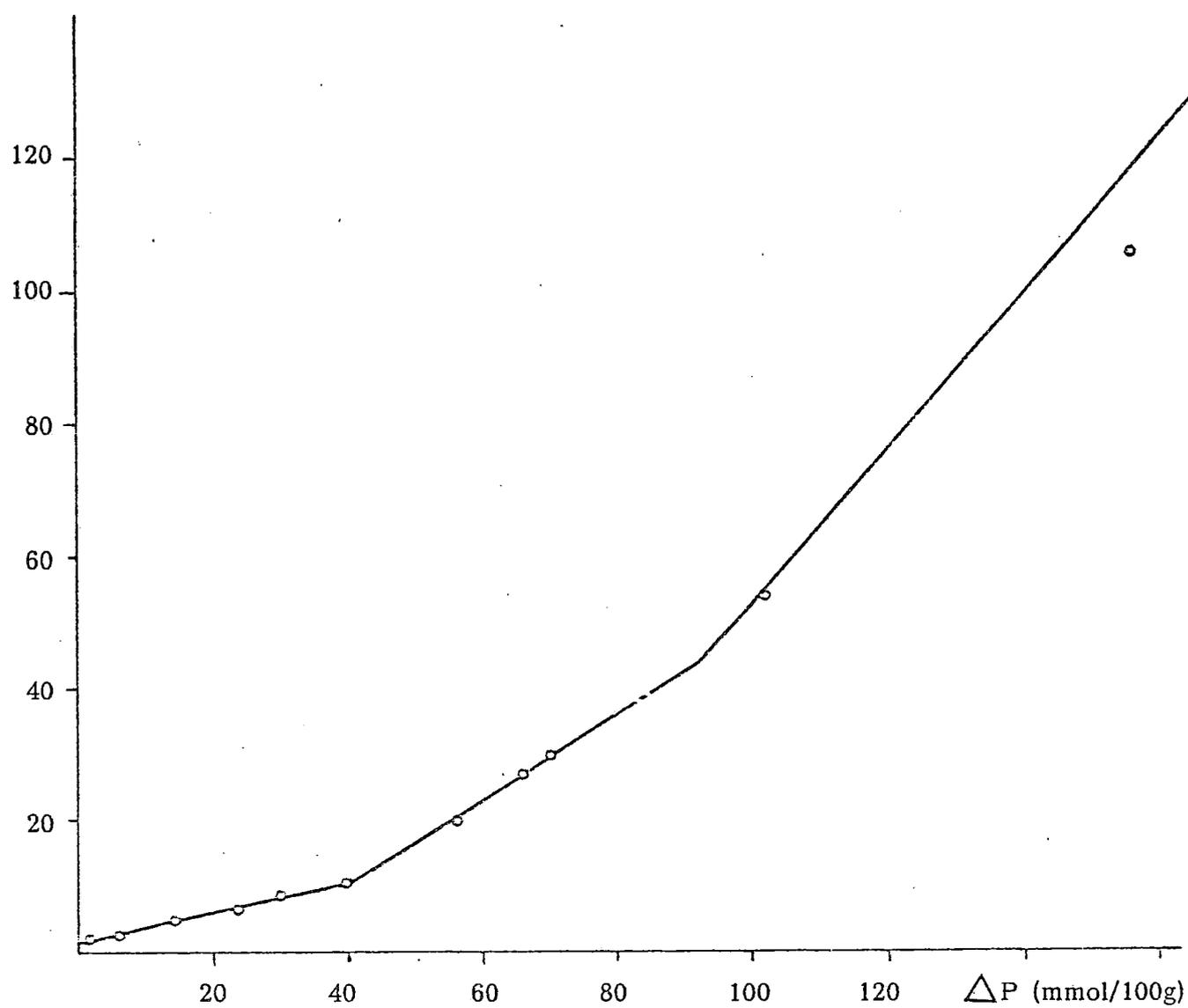


FIGURA 25.- OH liberados frente a  $\Delta P$ . Bona.

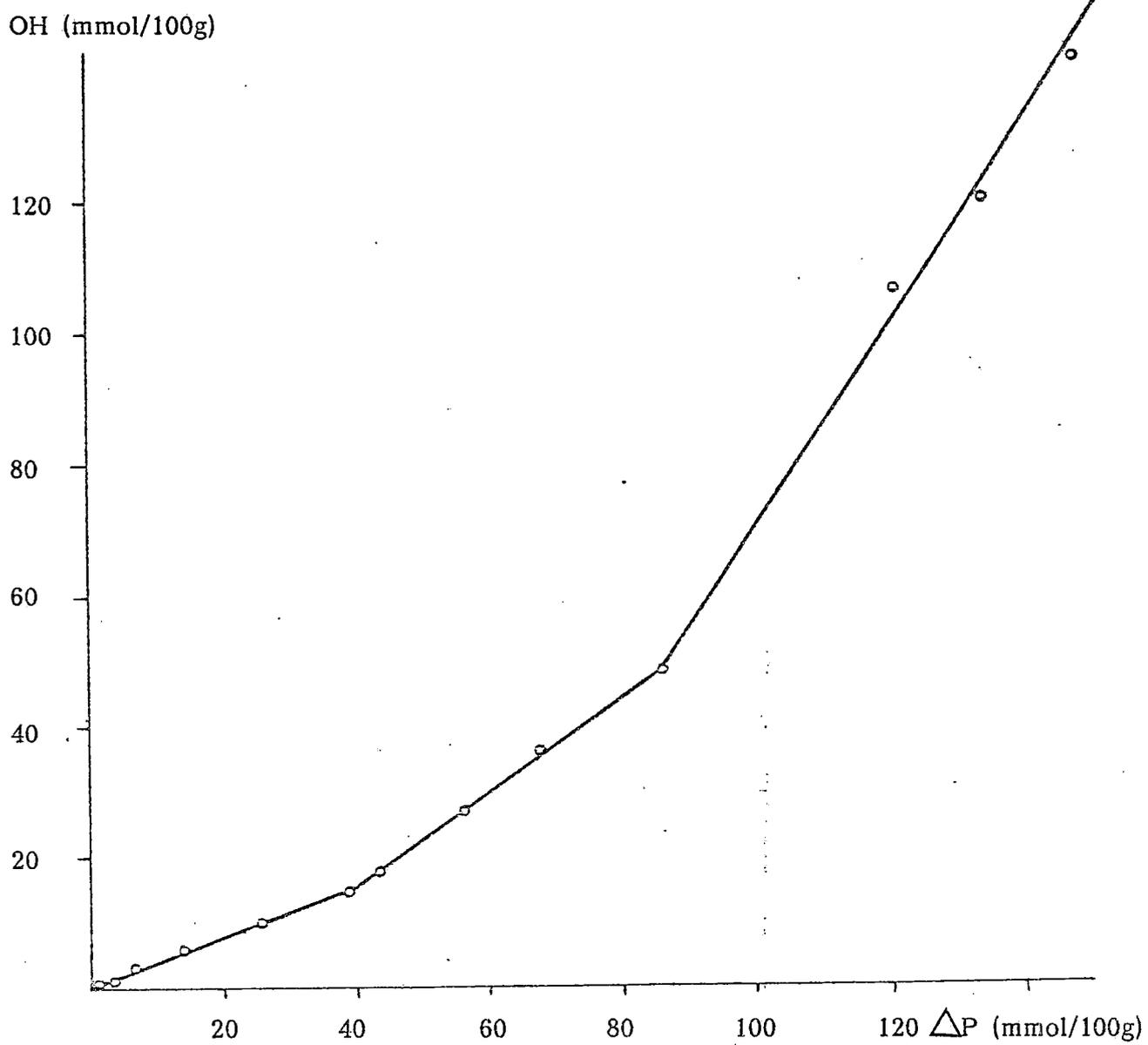


FIGURA 26 .- OH liberados frente a  $\Delta P$ . La Esperanza.

OH (mmol/100g)

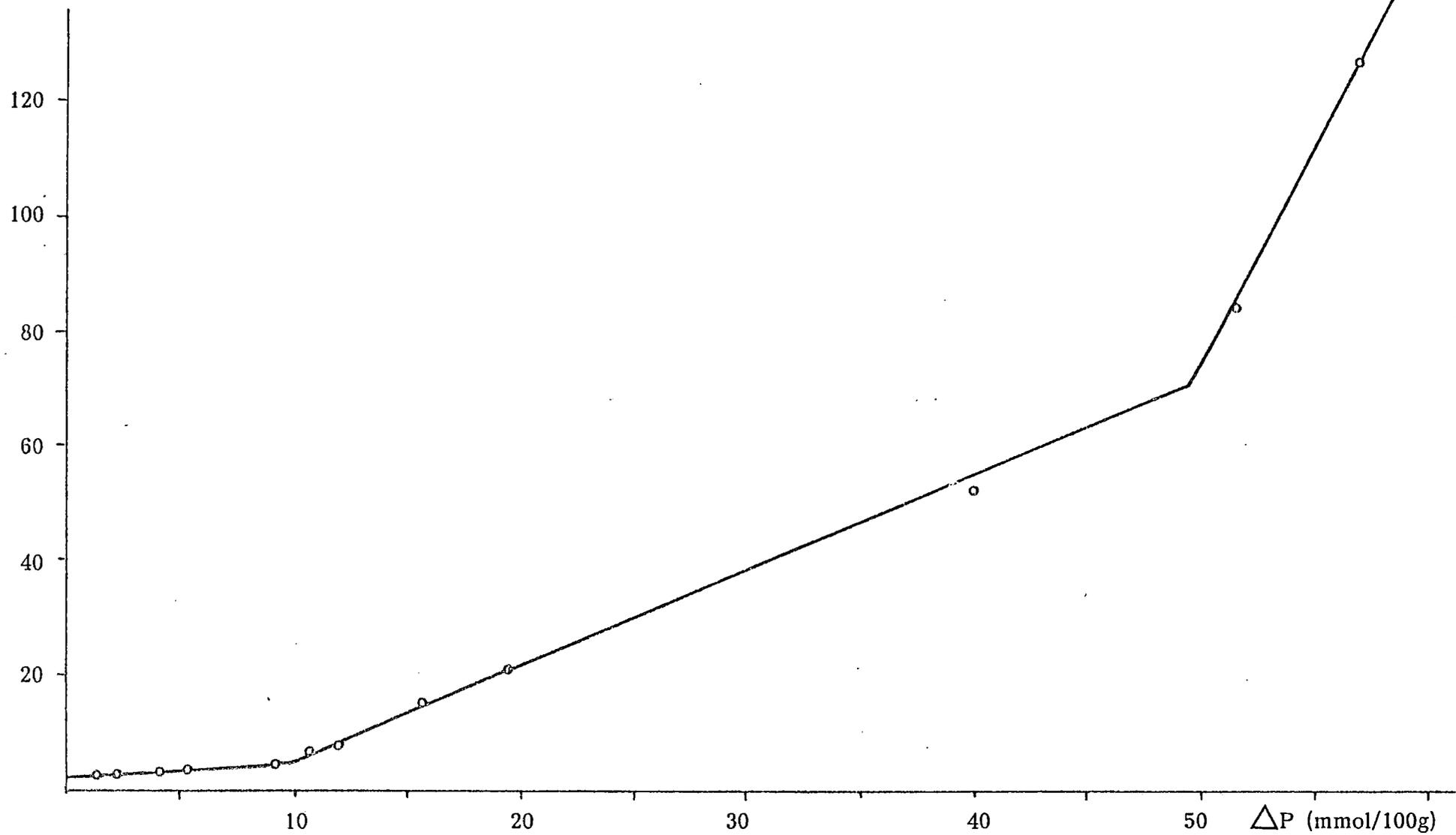


FIGURA 27.- OH liberados frente a  $\Delta P$ . Chño.

OH (mmol/100g)

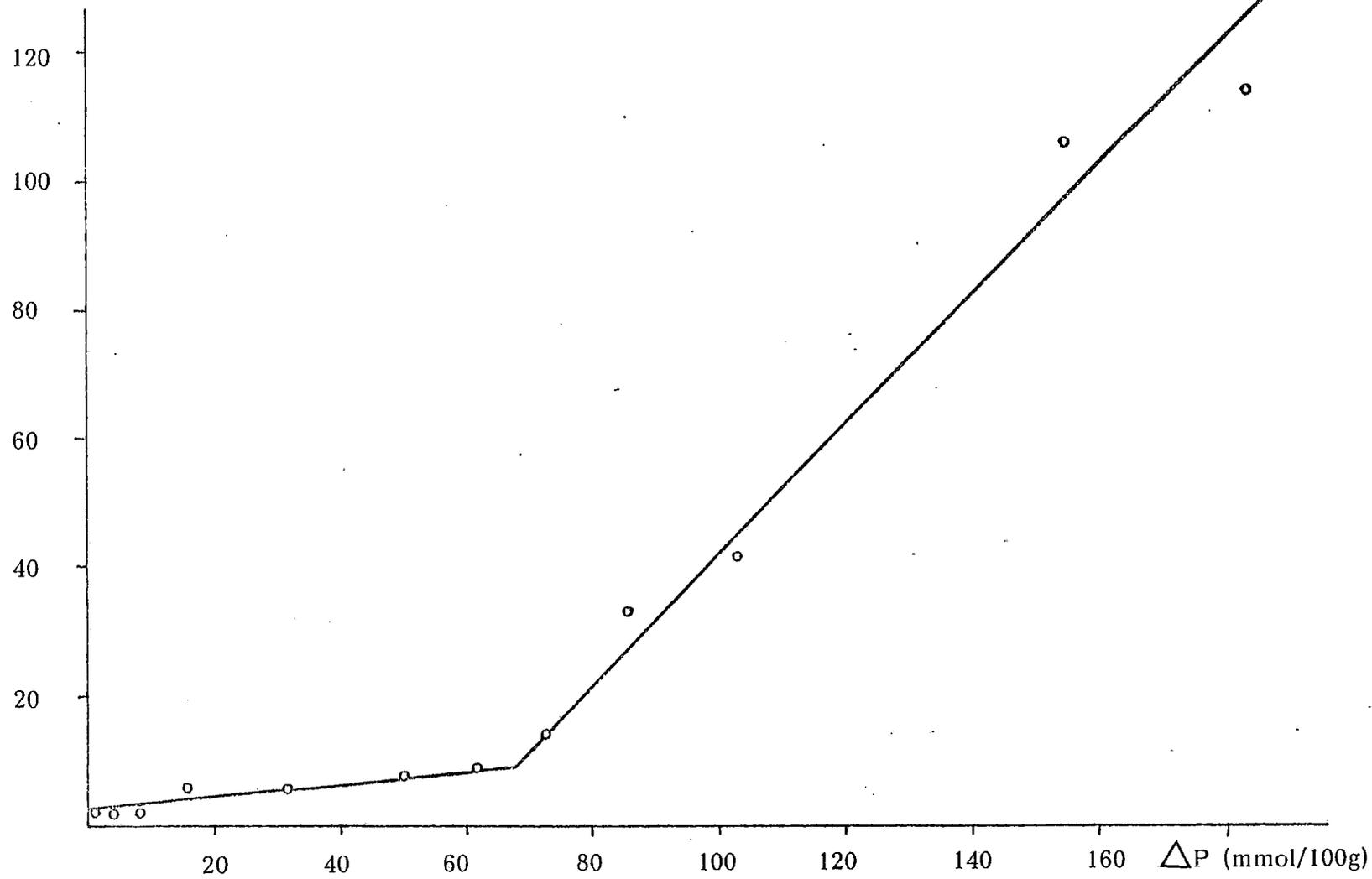


FIGURA 28 .- OH liberados frente a  $\Delta P$ . Akaka.

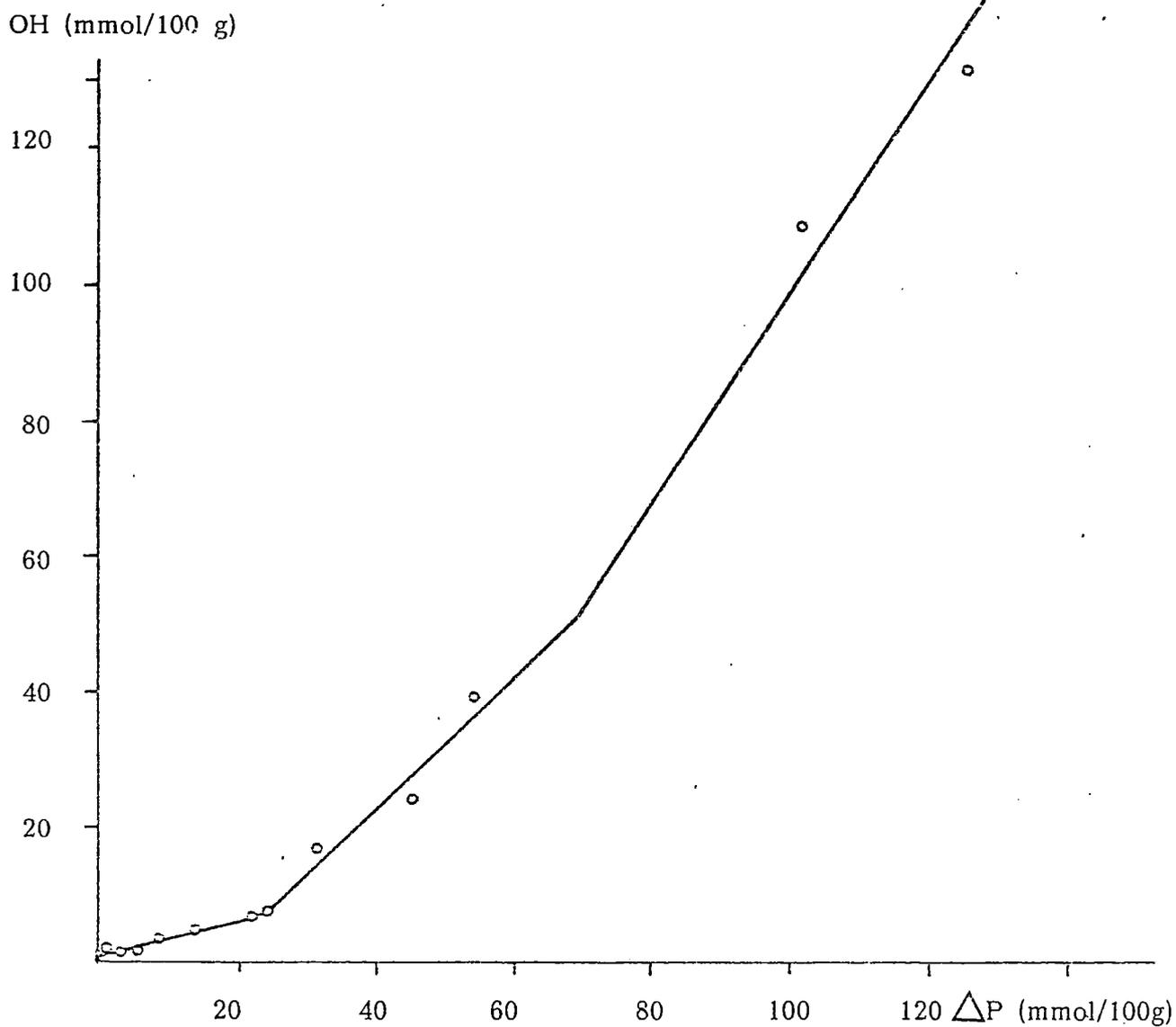


FIGURA 29 .- OH liberados frente a  $\Delta P$ . Las Lajas.

$\Delta P$  (mmol/100 g)

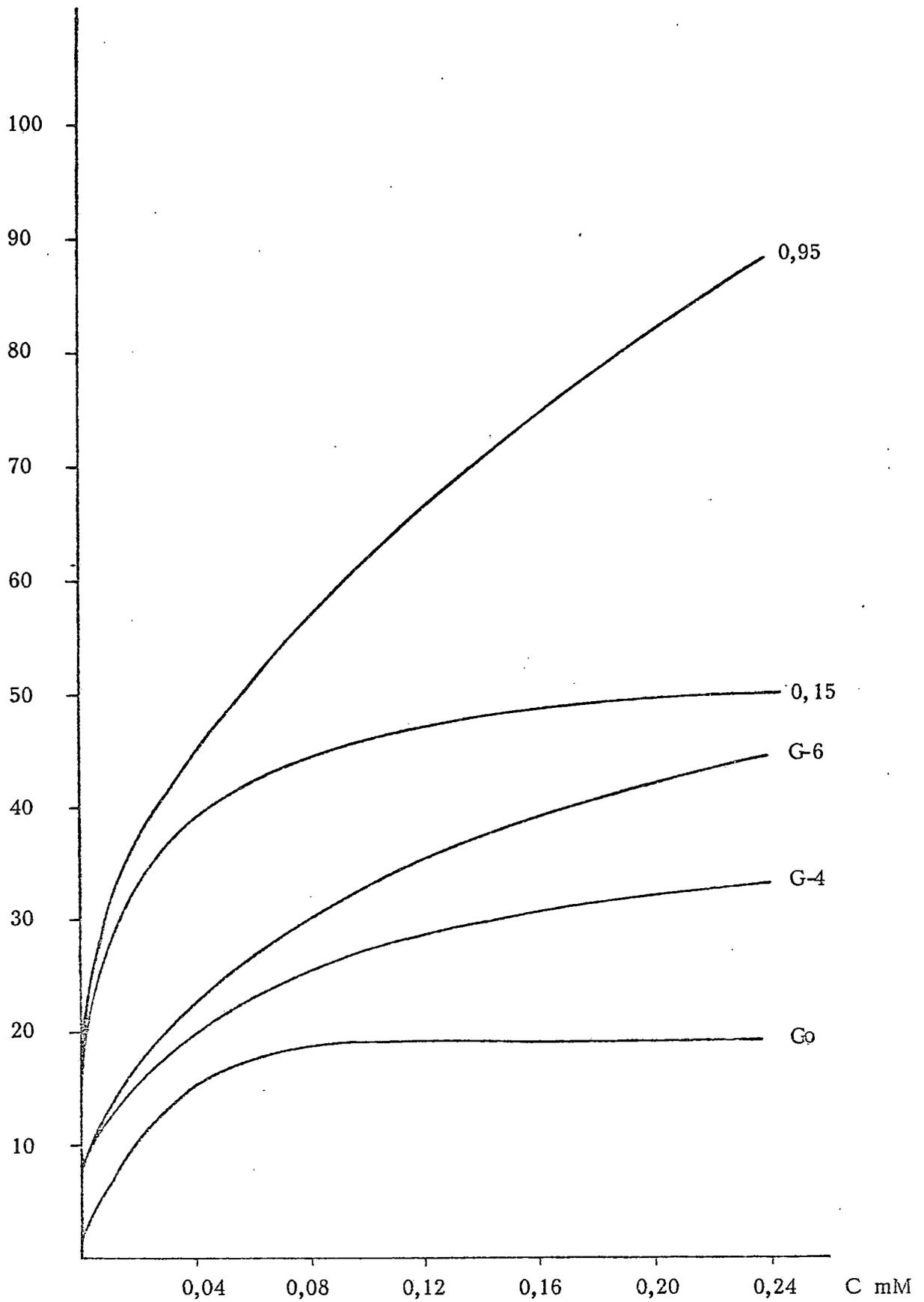


FIGURA 30.- Isothermas de adsorción de fosfato en modelos sintéticos.

$\Delta P(\text{mmol}/100 \text{ g})$

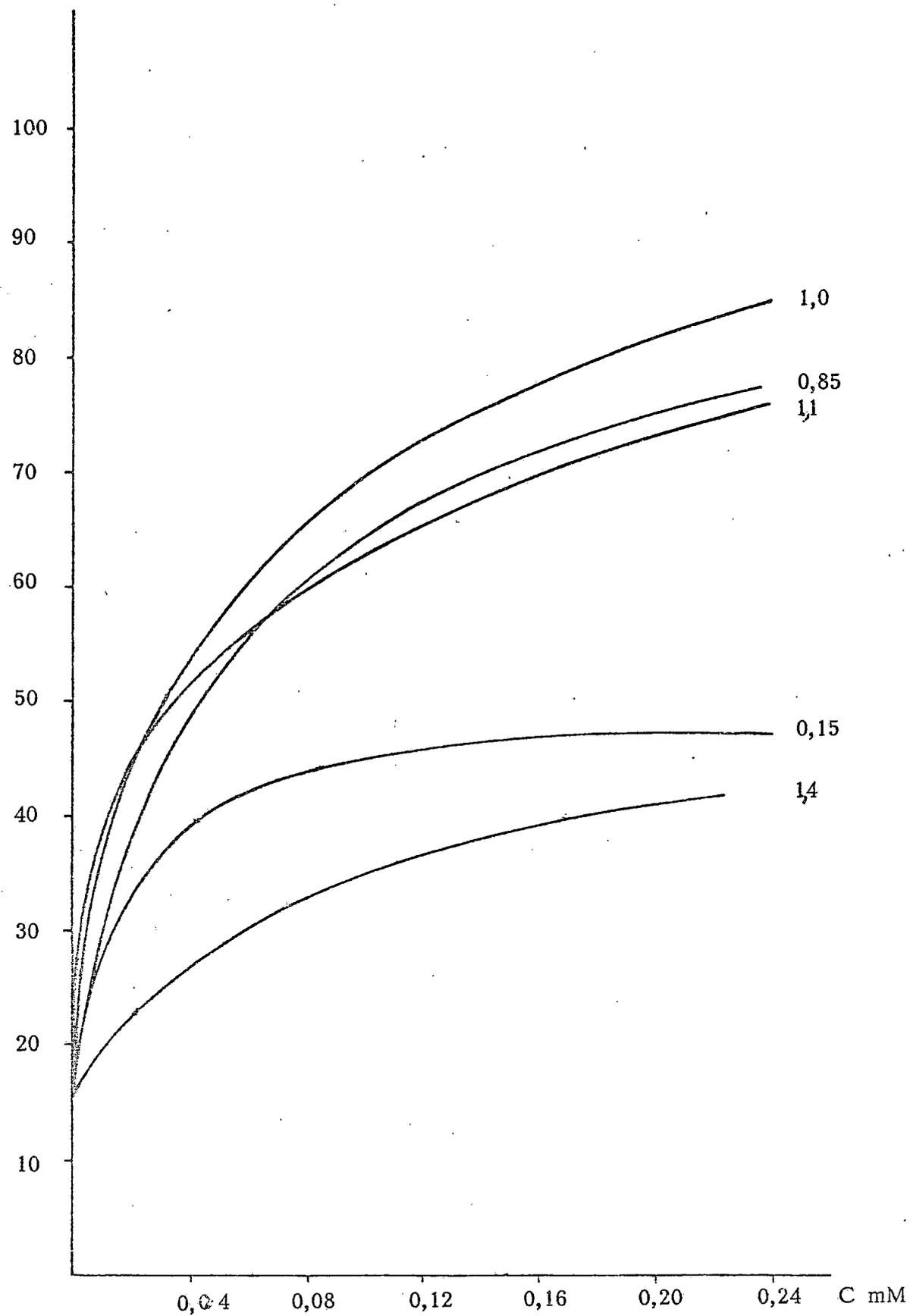


FIGURA 31 .- Isothermas de adsorción de fosfato en alofanas sintéticas.

$\Delta P$  (mmol/100g)

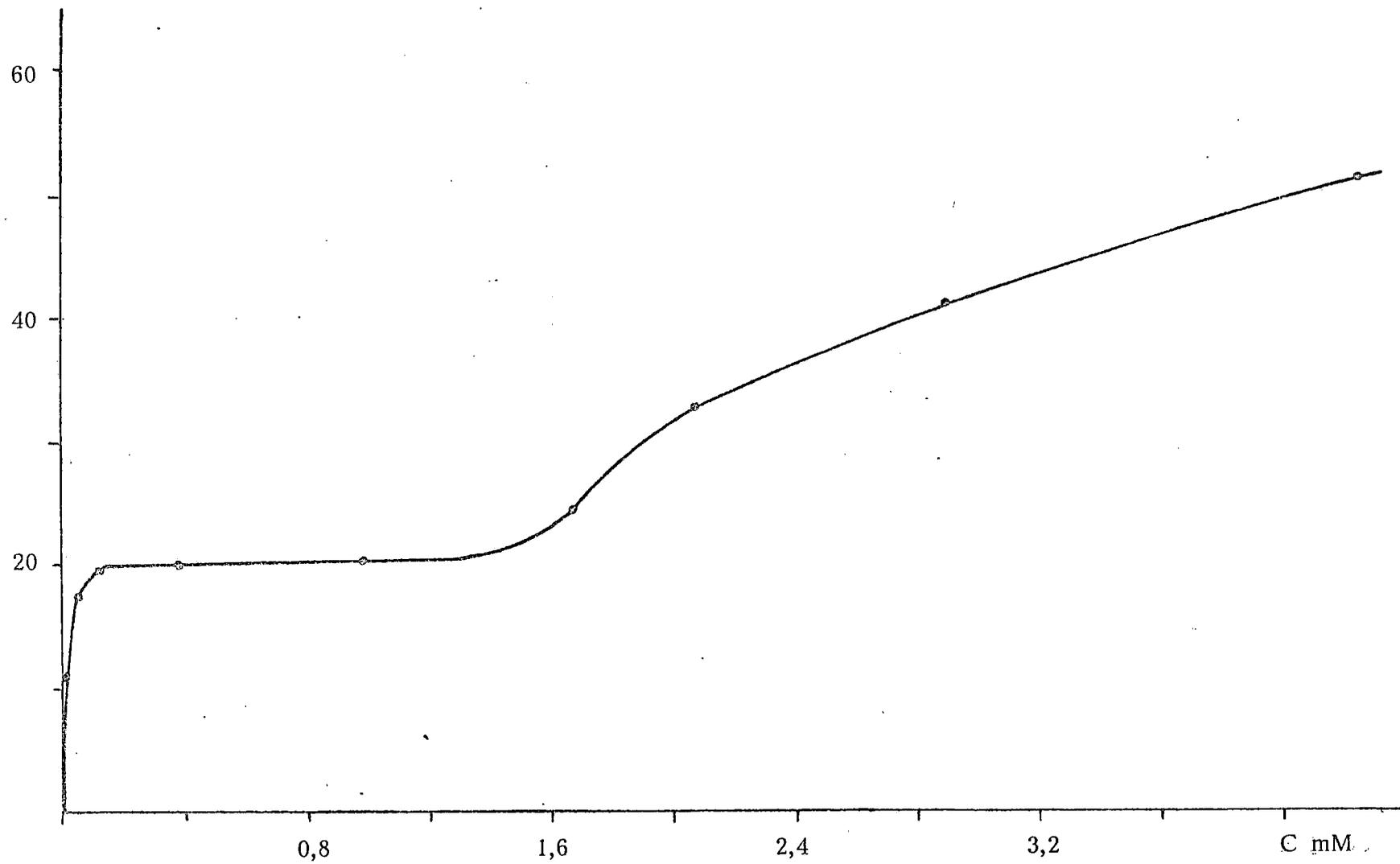


FIGURA 32.- Isotherma de adsorción de fosfato de la goetita.

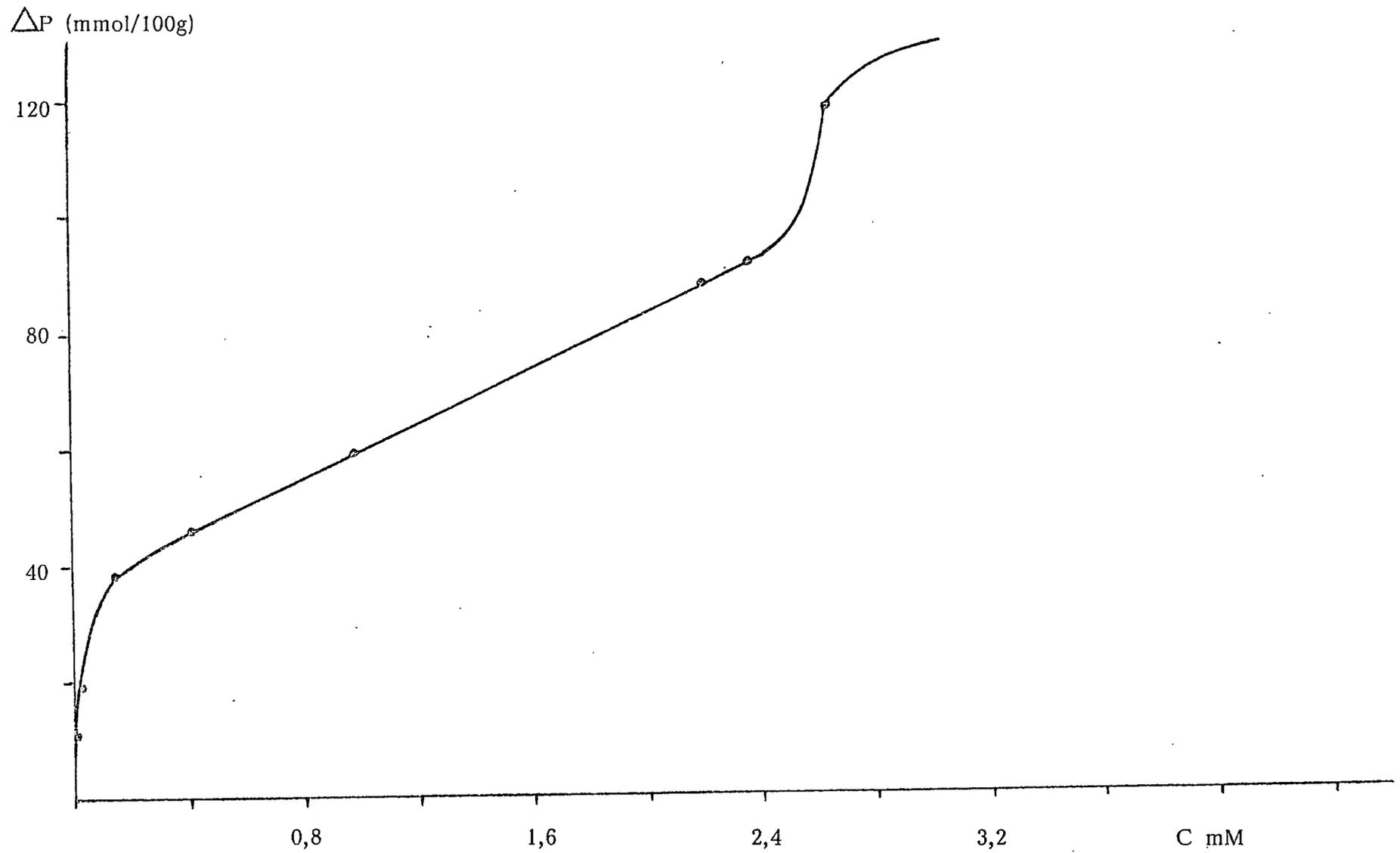


FIGURA 33 .- Isotherma de adsorción de fosfato de la gibsita-4.

$\Delta P$  (mmol/100g)

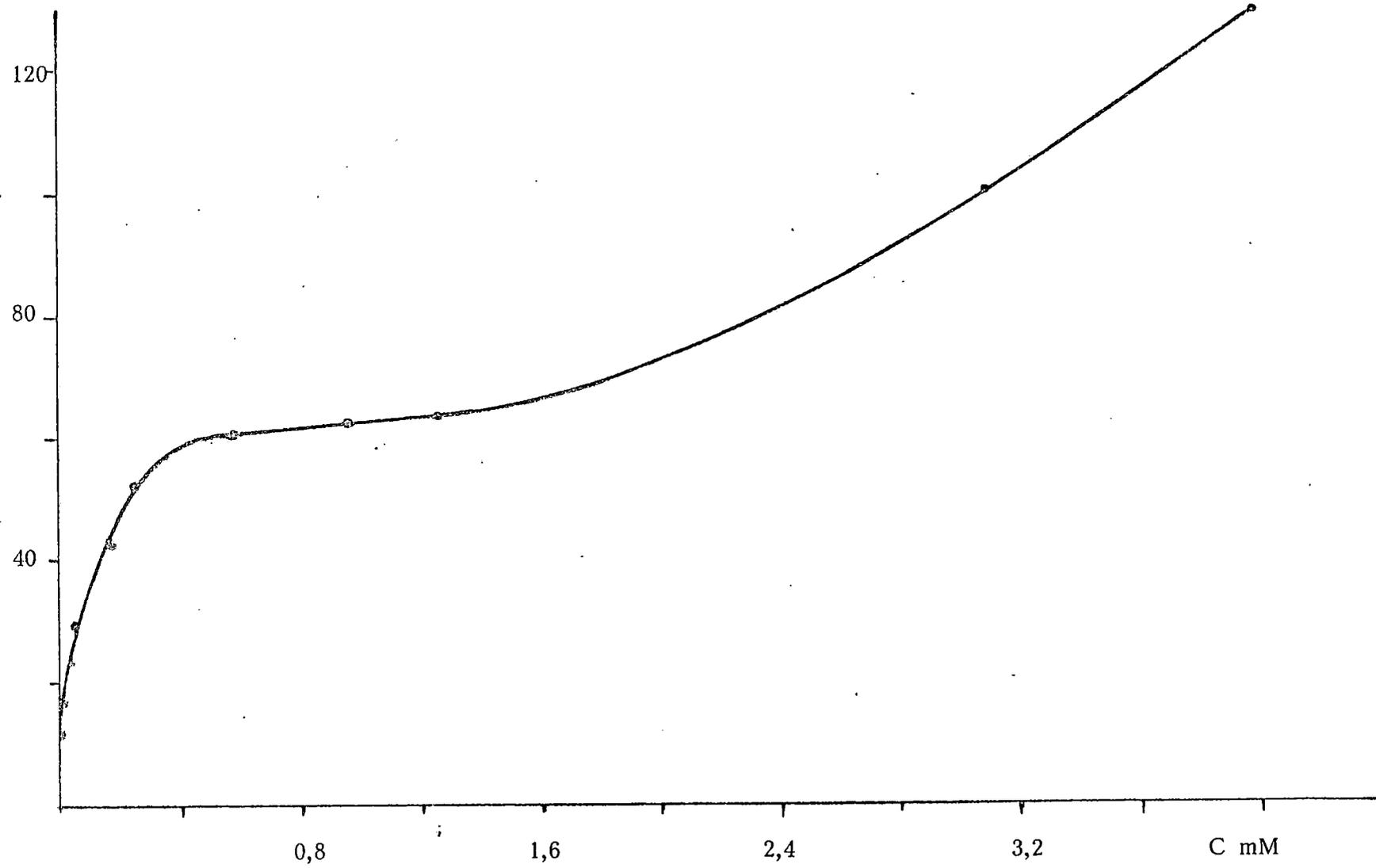


FIGURA 34 .- Isotherma de adsorción de fosfato de la gibsita-6.

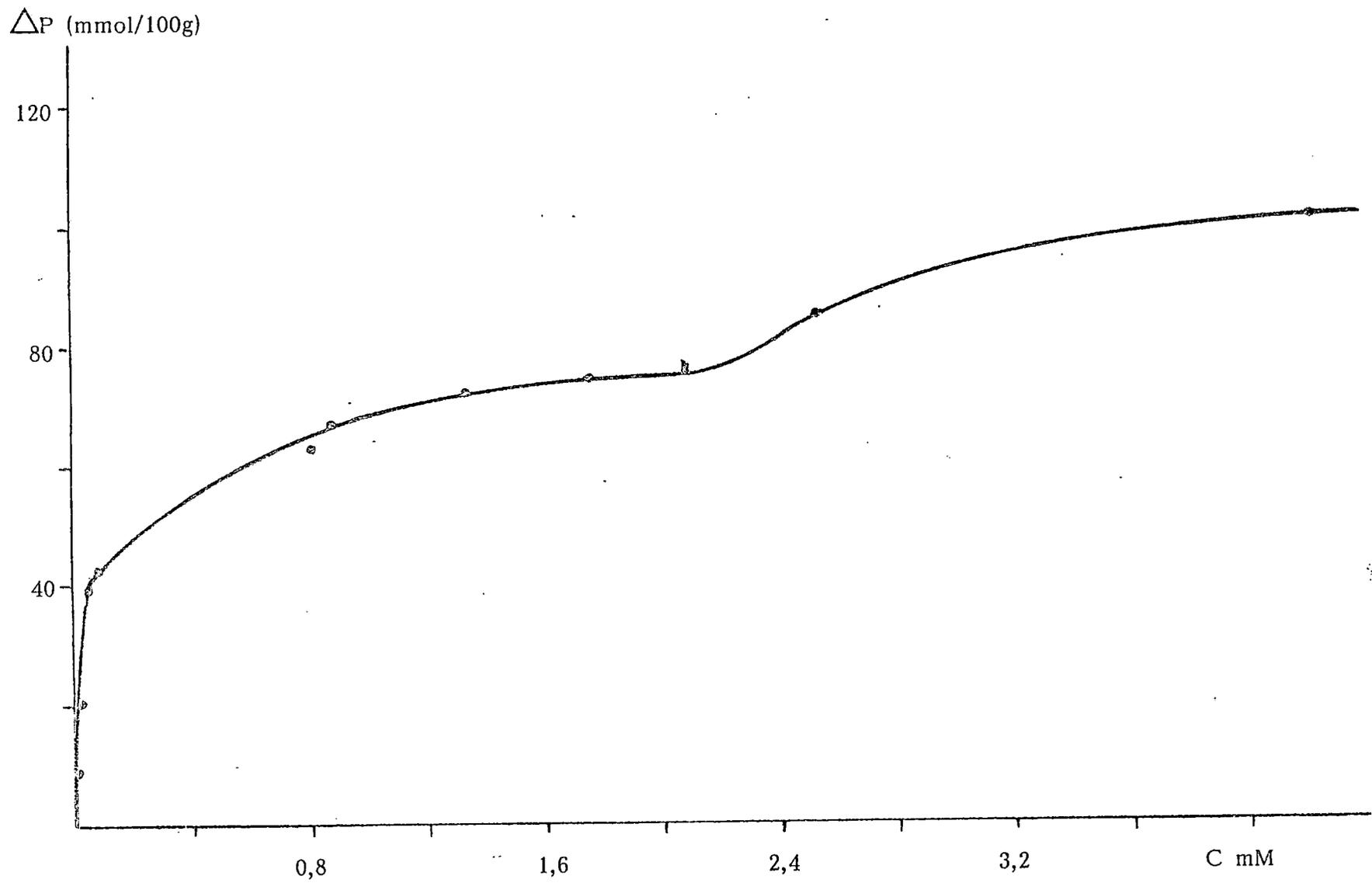


FIGURA 35.- Isotherma de adsorción de fosfato de la alofana-0,15.

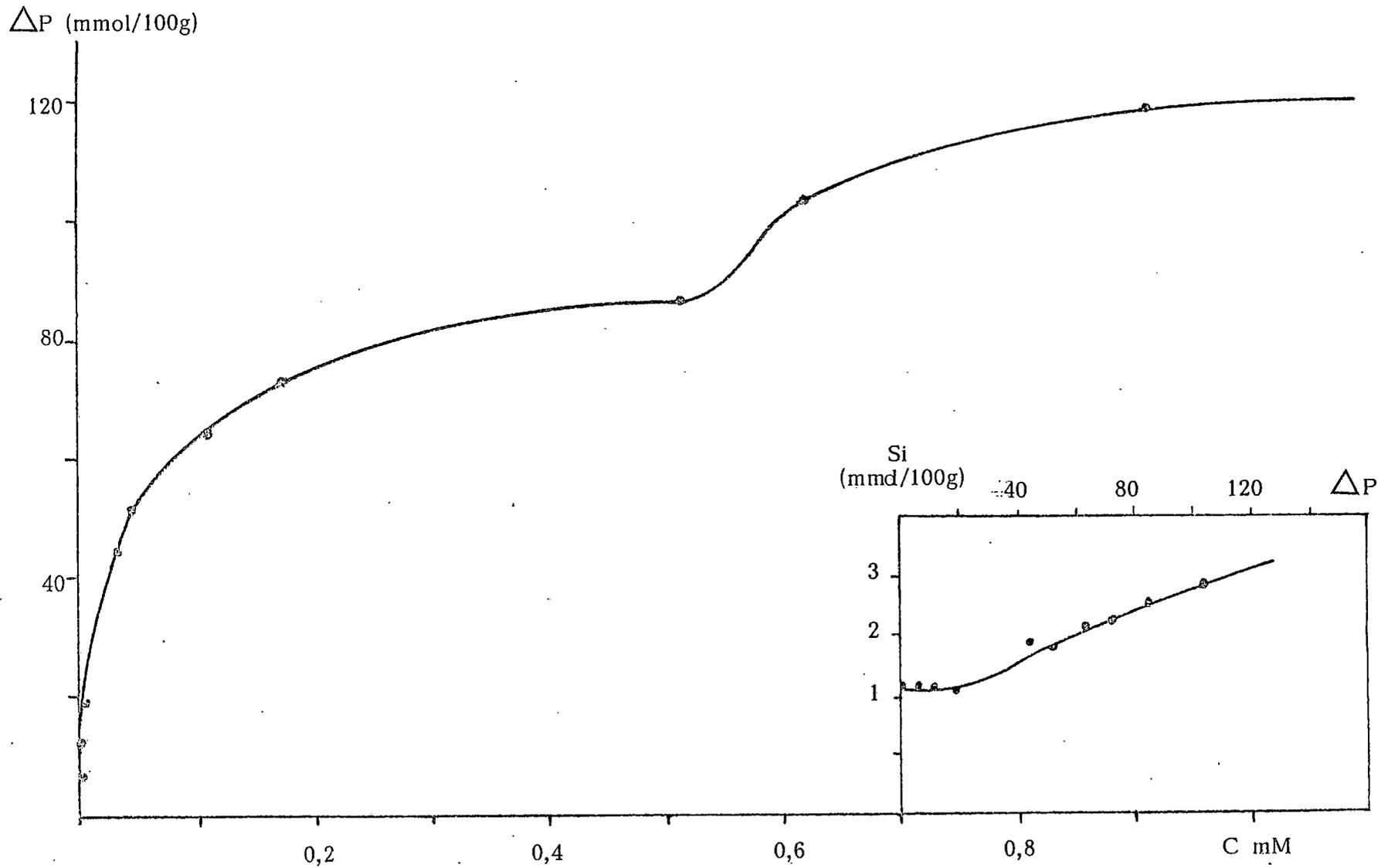


FIGURA 36.- Isothermas de adsorción de fosfato y desorción de Si de la alofana-0,85.

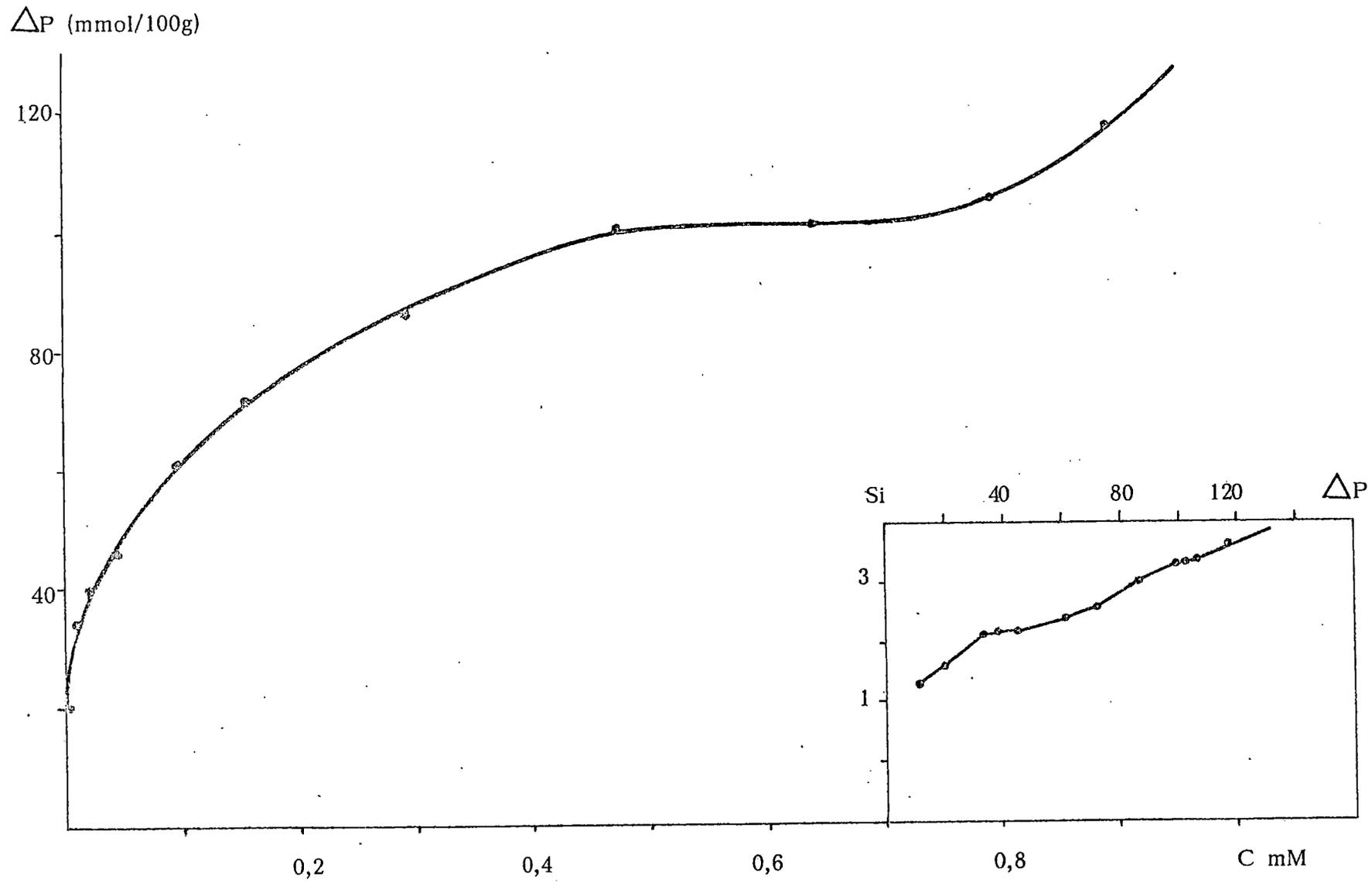


FIGURA 37.- Isotermas de adsorción de fosfato y desorción de Si de la alofana-0,95.

$\Delta P$  (mmol/100g)

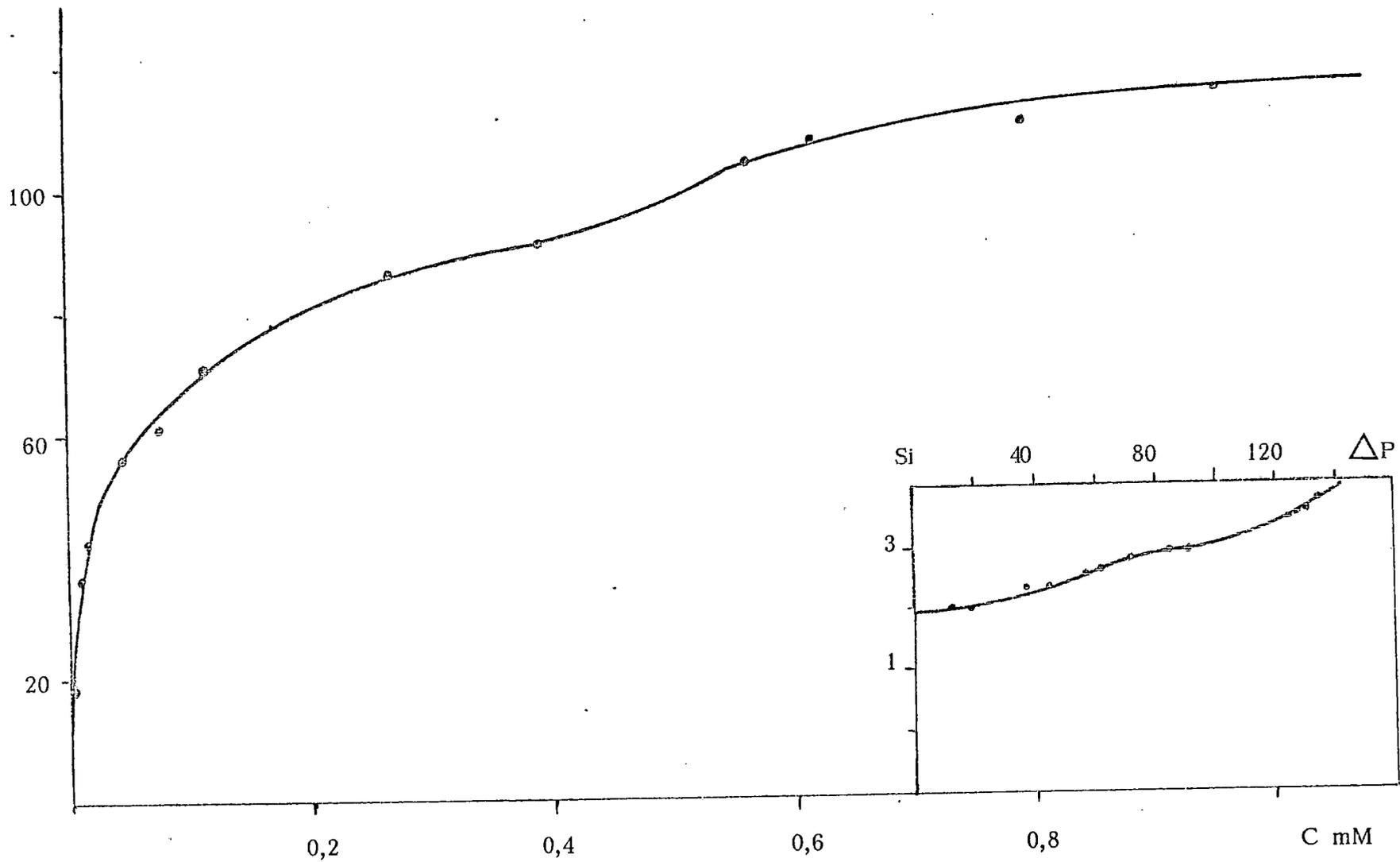


FIGURA 38 .- Isotermas de adsorción de fosfato y desorción de Si de la alofana-1,0.

$\Delta P$  (mmol/100g)

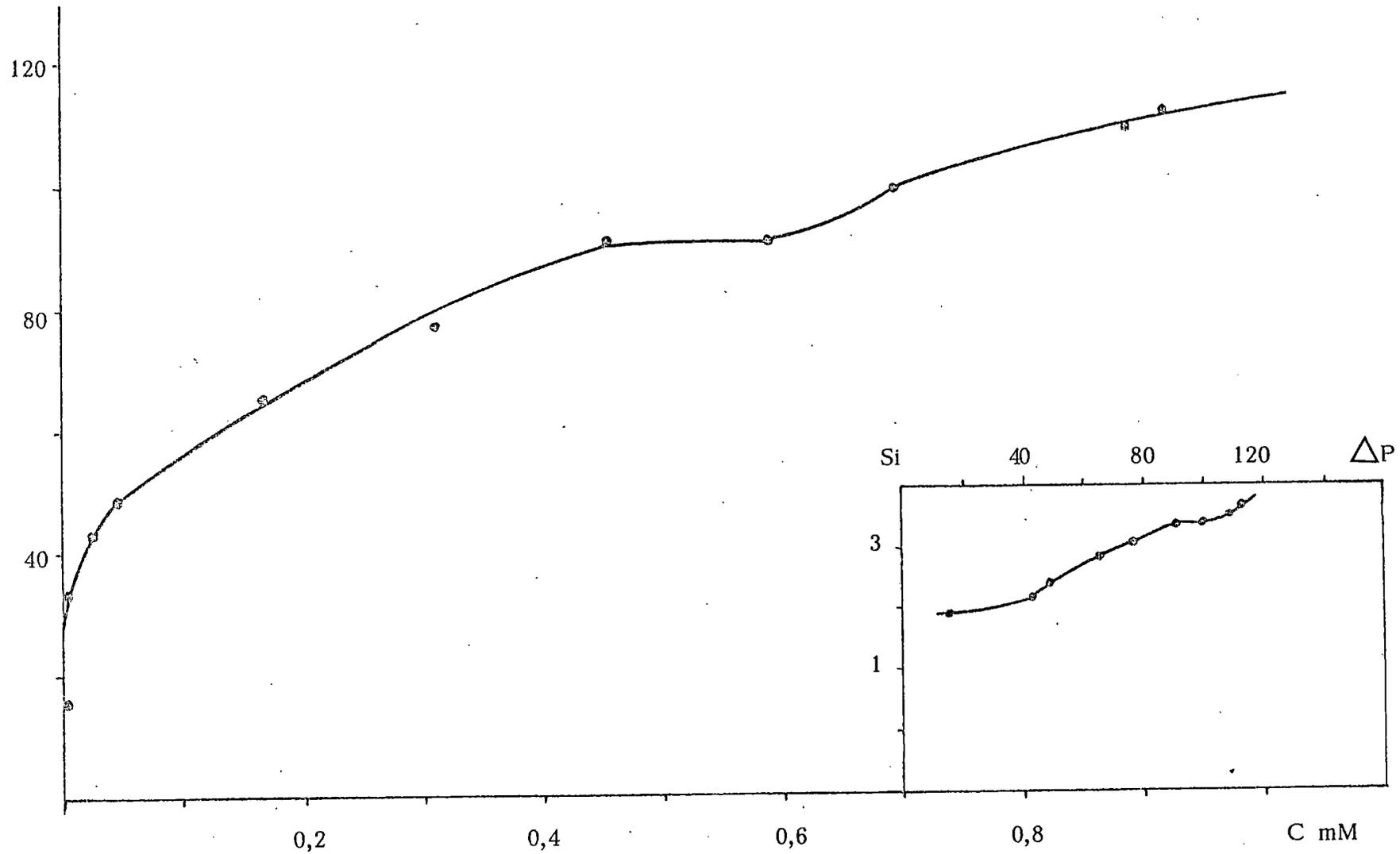


FIGURA 39 .- Isotermas de adsorción de fosfato y desorción de Si de la alofana-1,1.

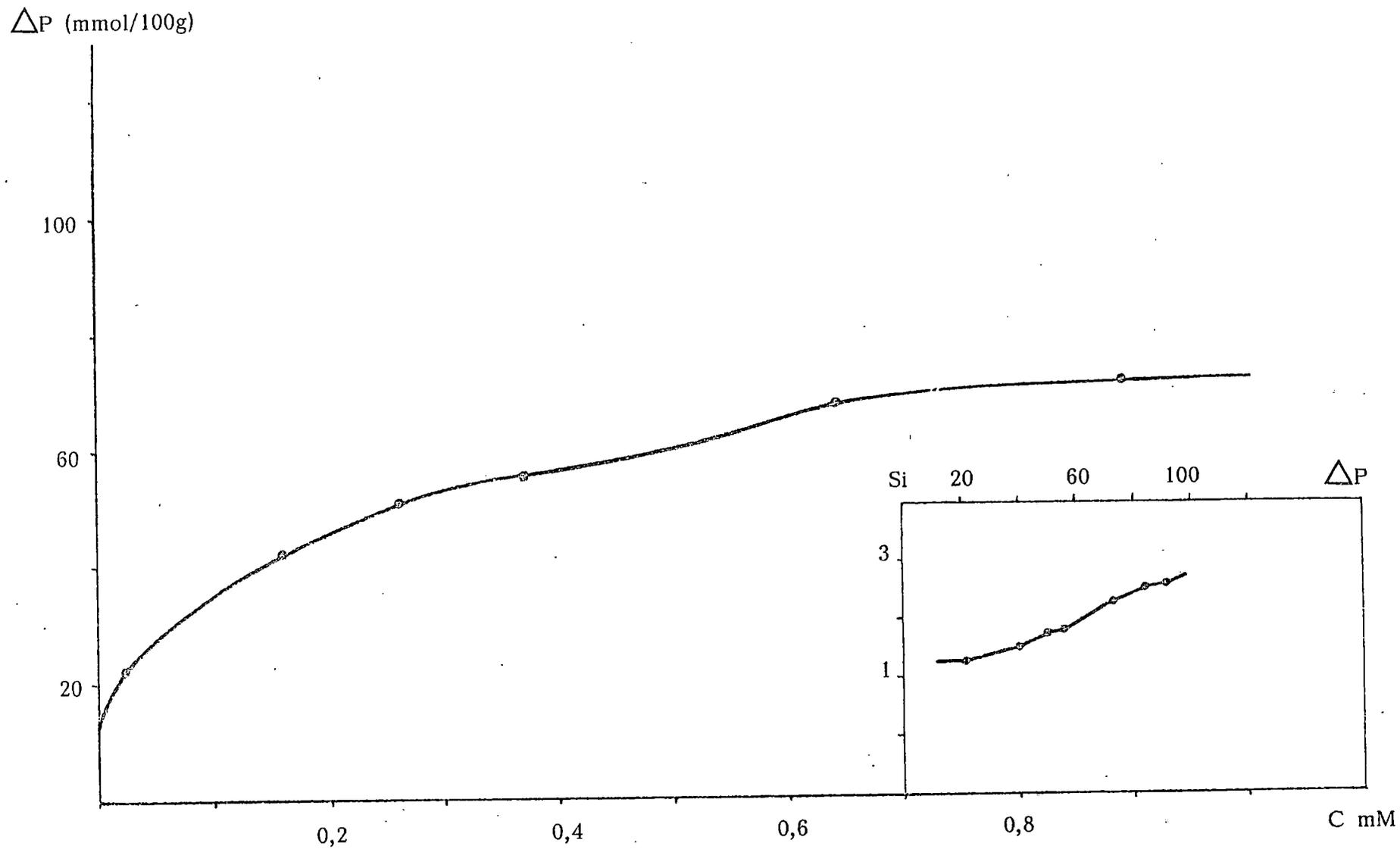


FIGURA 40 .- Isothermas de adsorción de fosfato y desorción de Si de la alofana-1,4.

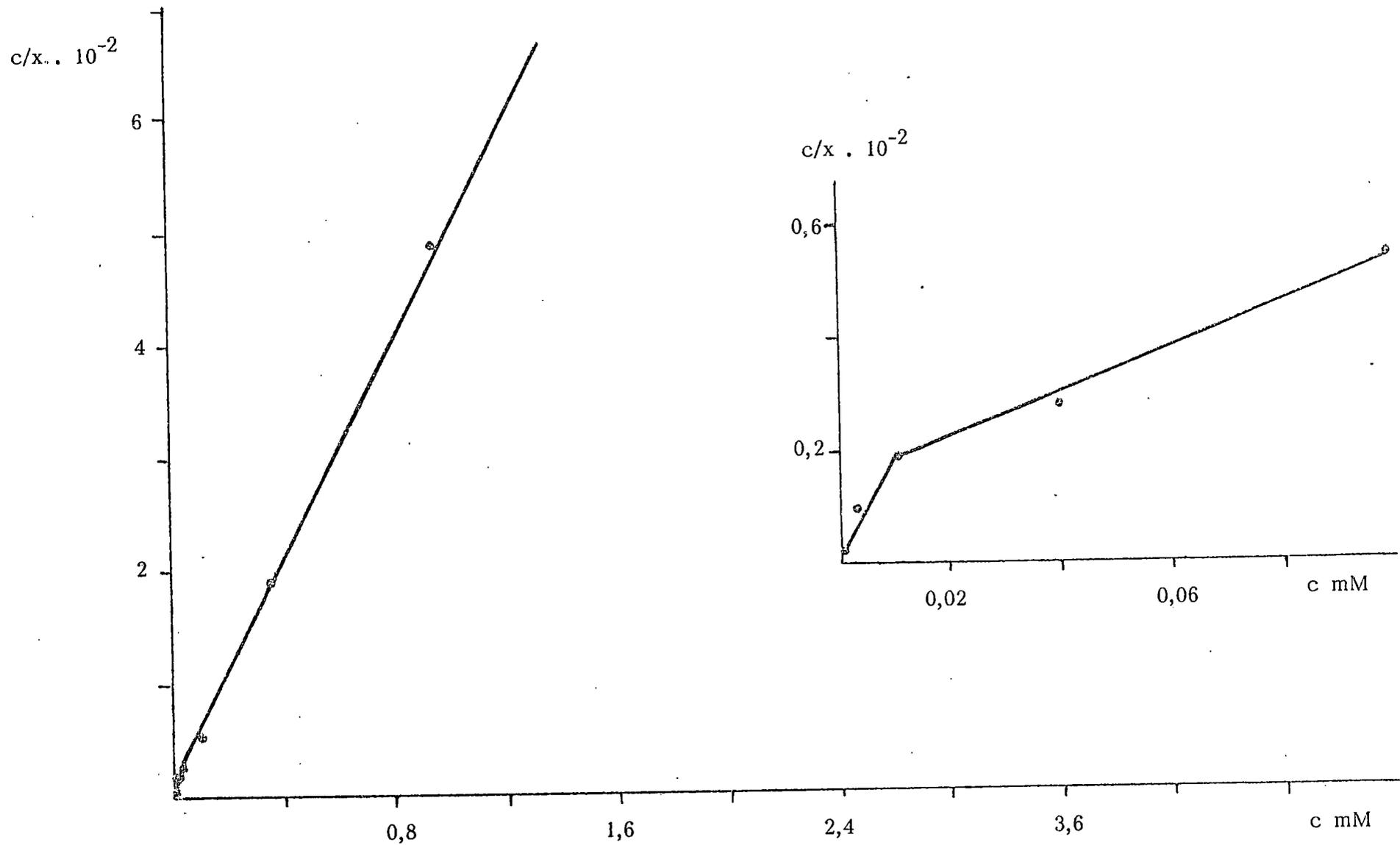


FIGURA 41 .- Forma lineal de la ecuación de Langmuir. Goetita

$c/x \cdot 10^{-2}$

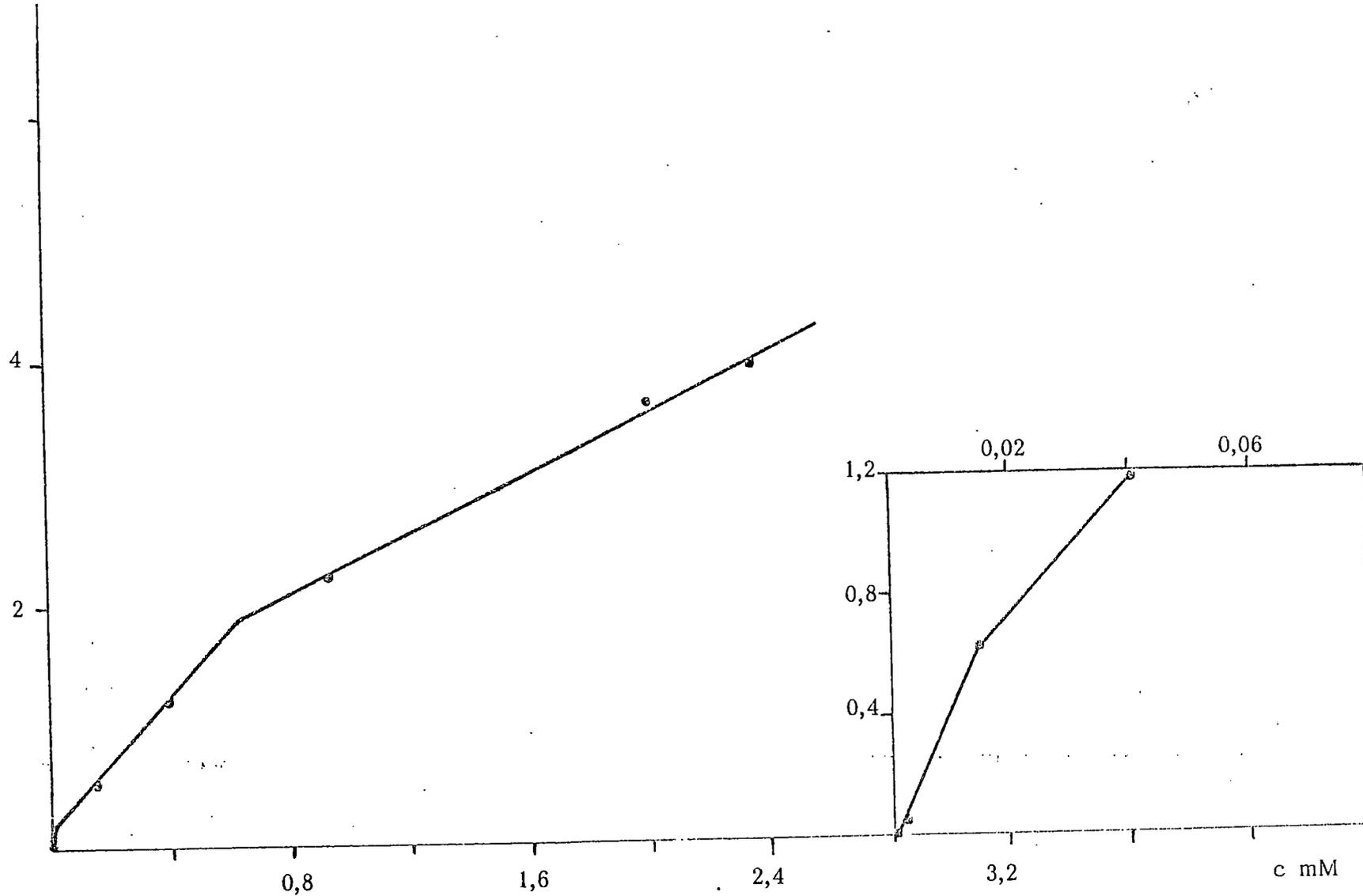


FIGURA 42 .- Forma lineal de la ecuación de Langmuir. Gibsita-4

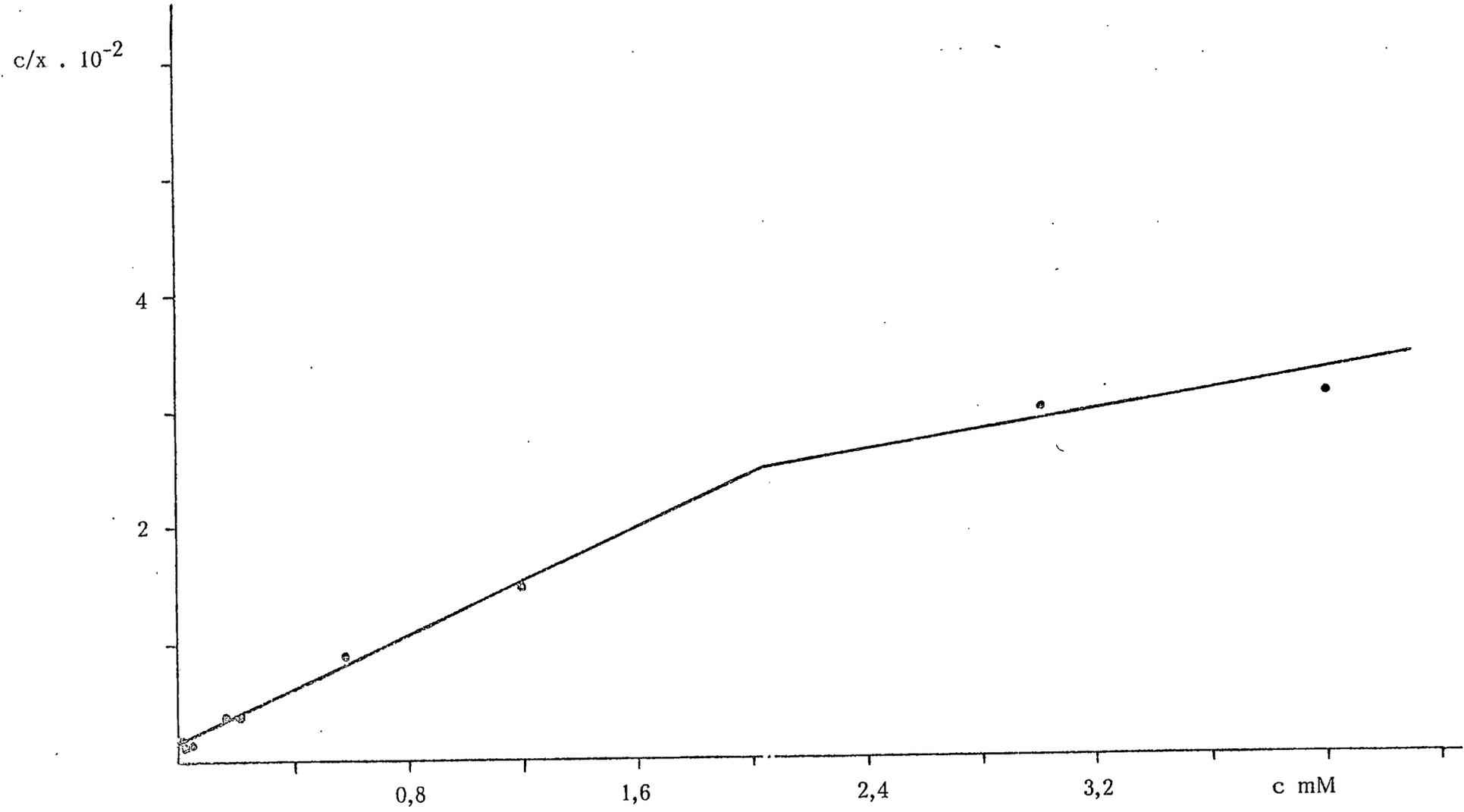


FIGURA 43 .- Forma lineal de la ecuación de Langmuir. Gibsita-6.

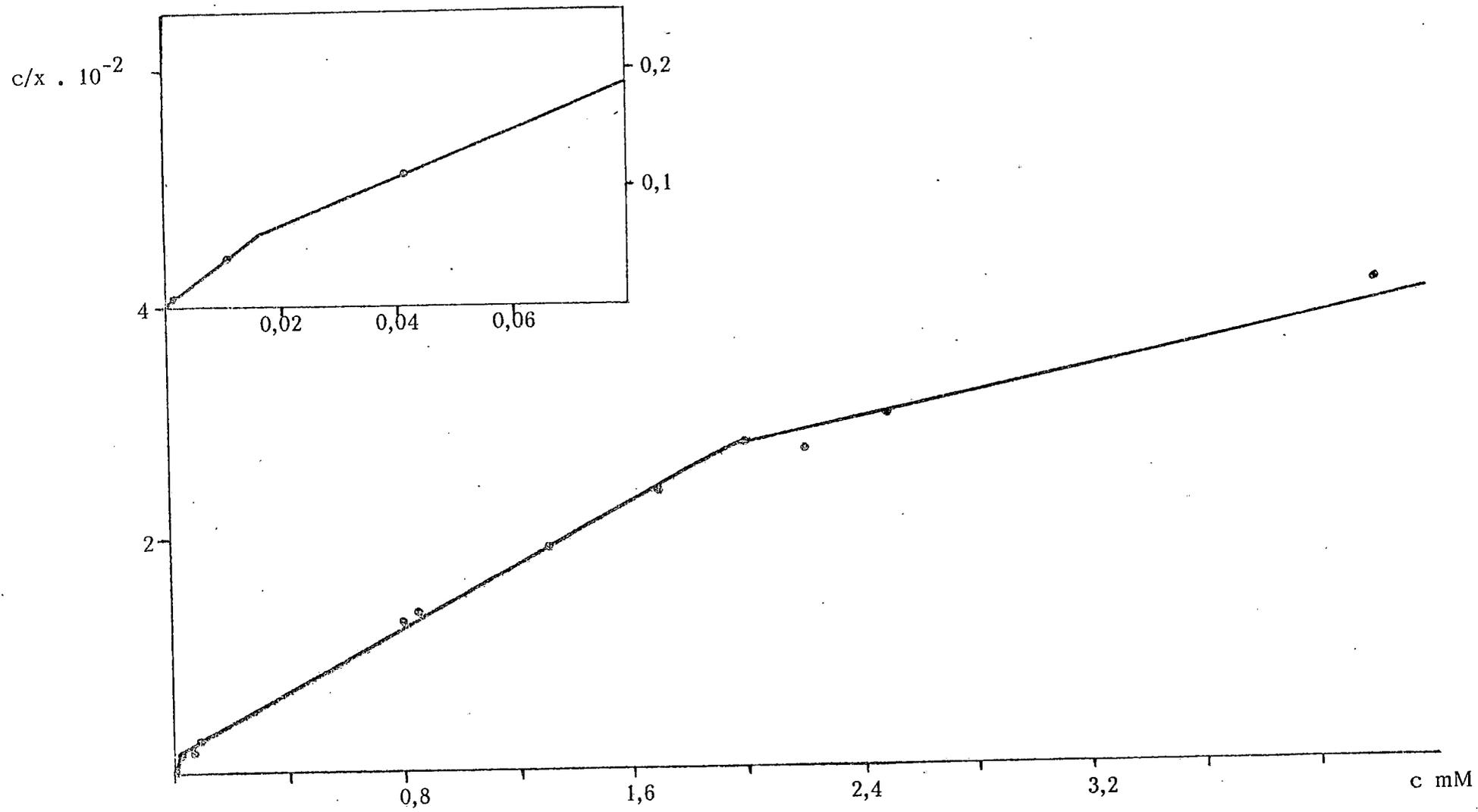


FIGURA 44 .- Forma lineal de la ecuación de Langmuir. Atofana 0,15

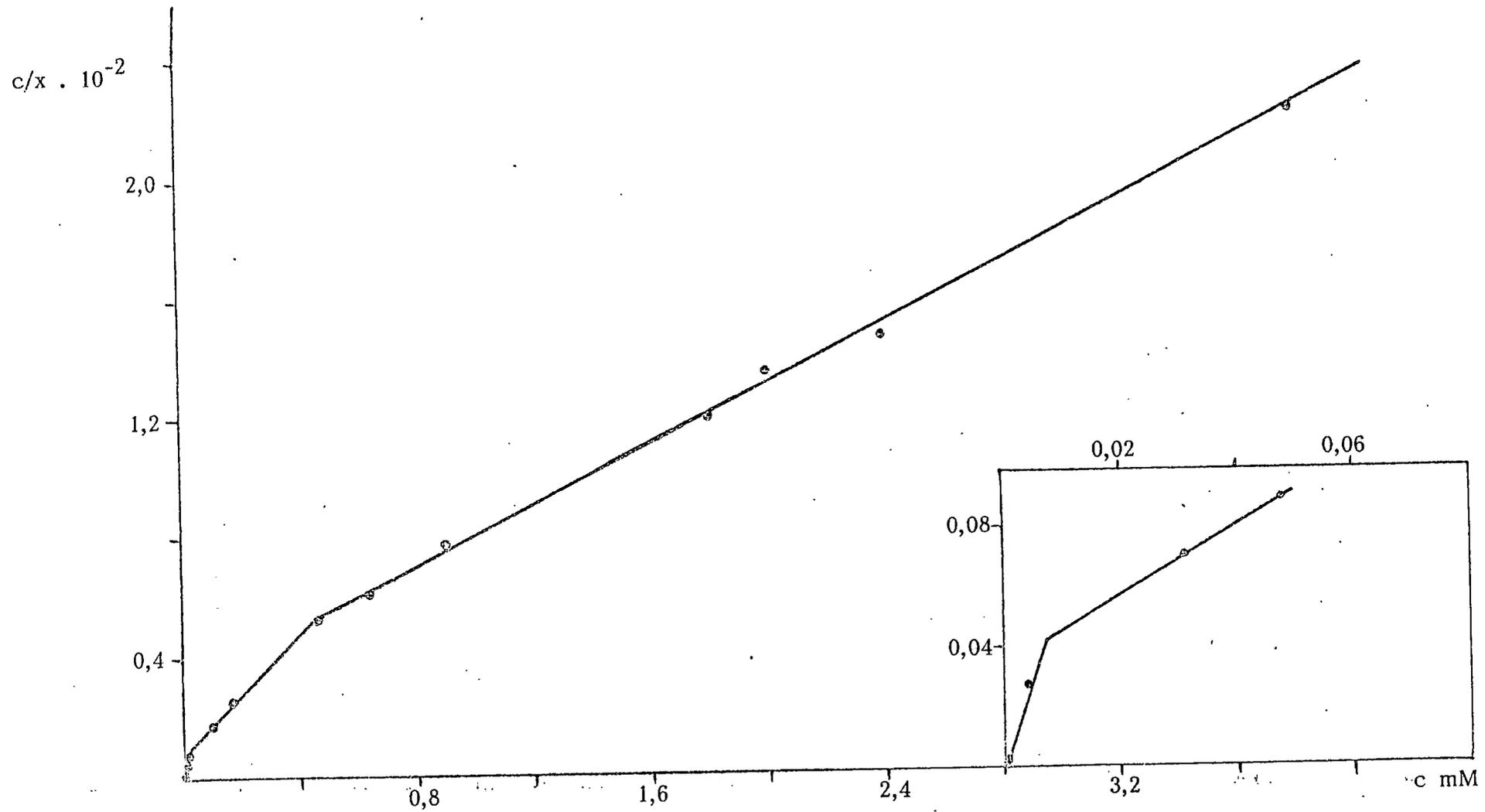


FIGURA 45 .- Forma lineal de la ecuación de Langmuir. Atofana 0,85.

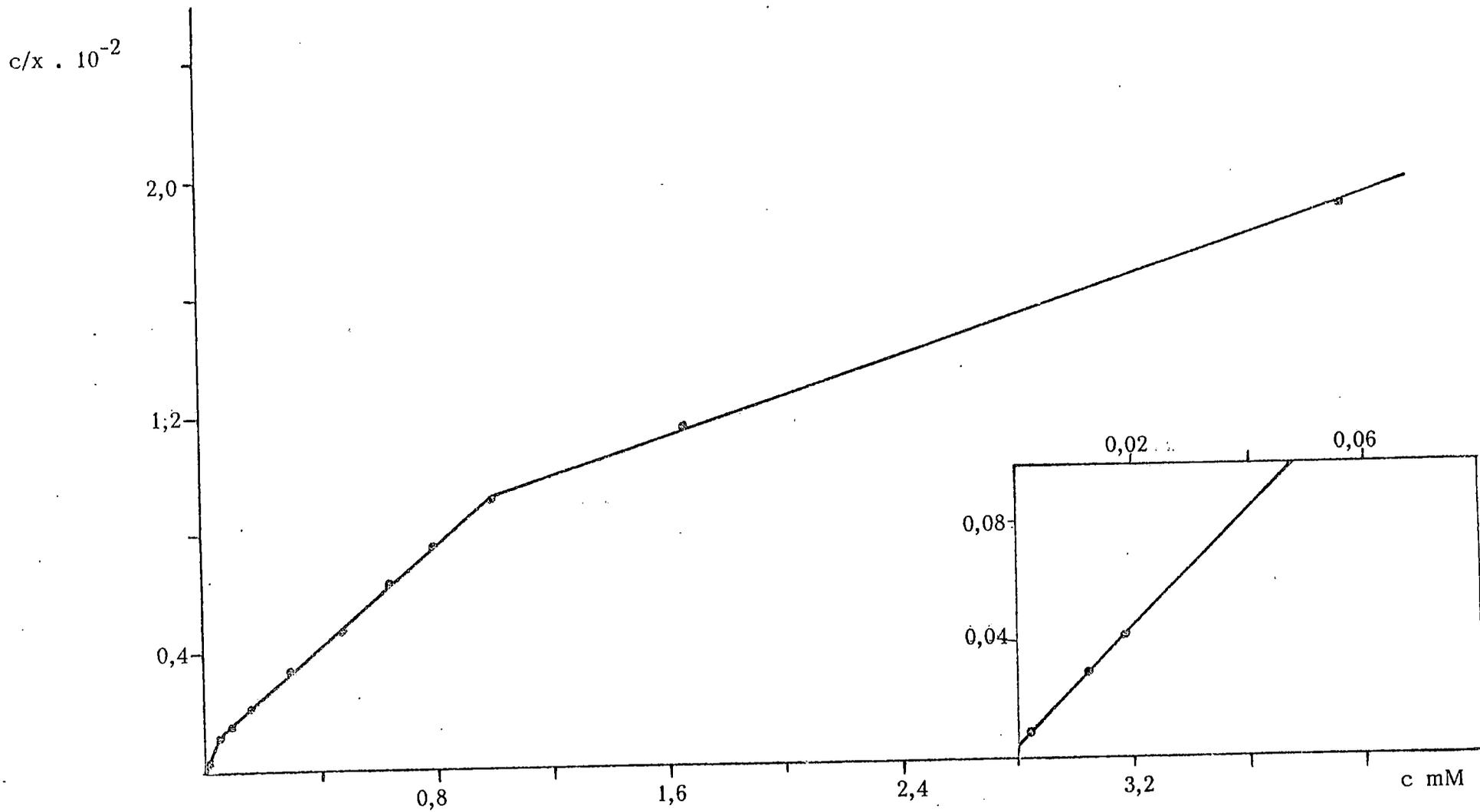


FIGURA 46 .- Forma lineal de la ecuación de Langmuir. Atofana 0,95.

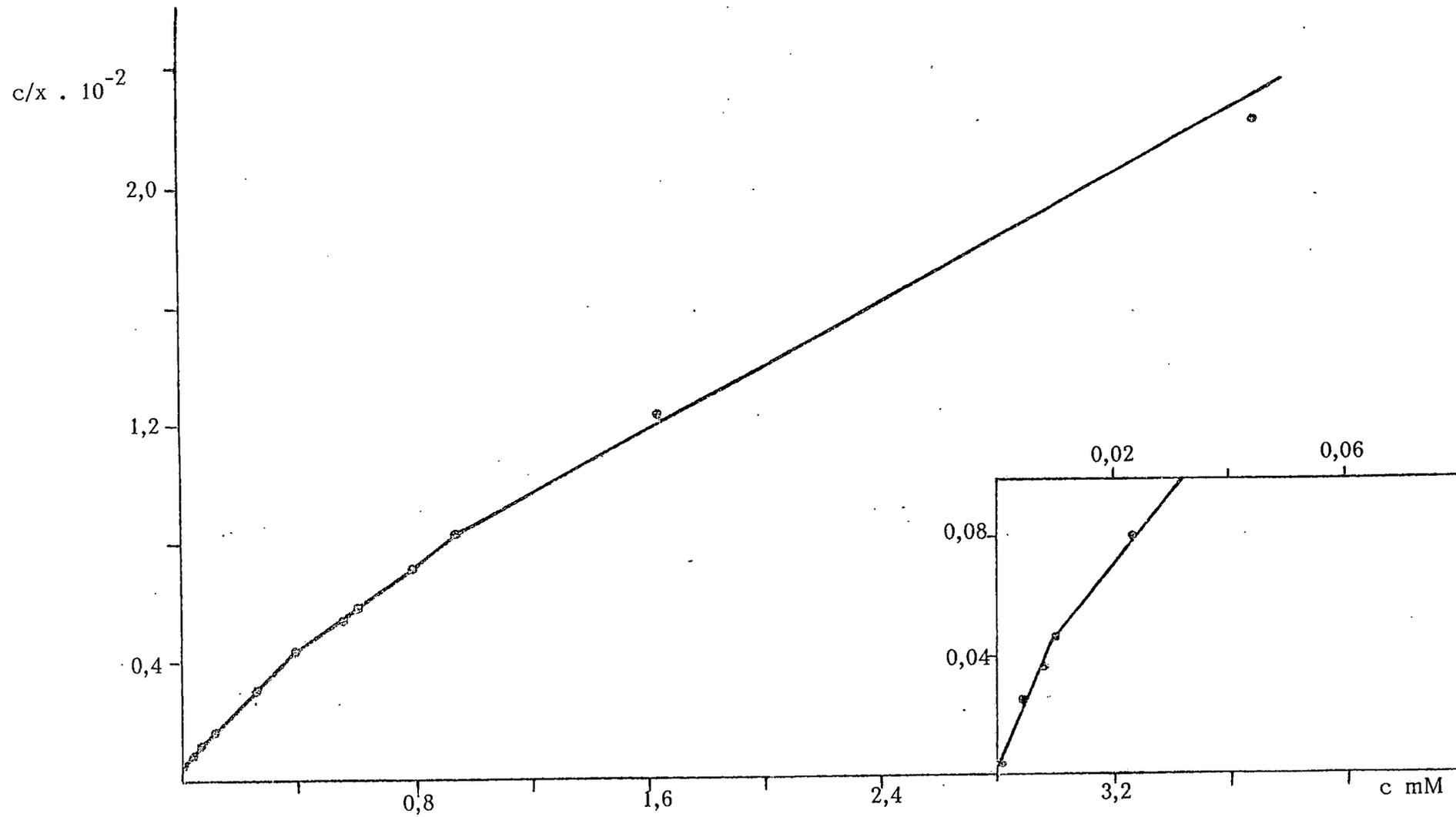


FIGURA 47 .- Forma lineal de la ecuación de Langmuir. Atofana 1,0.

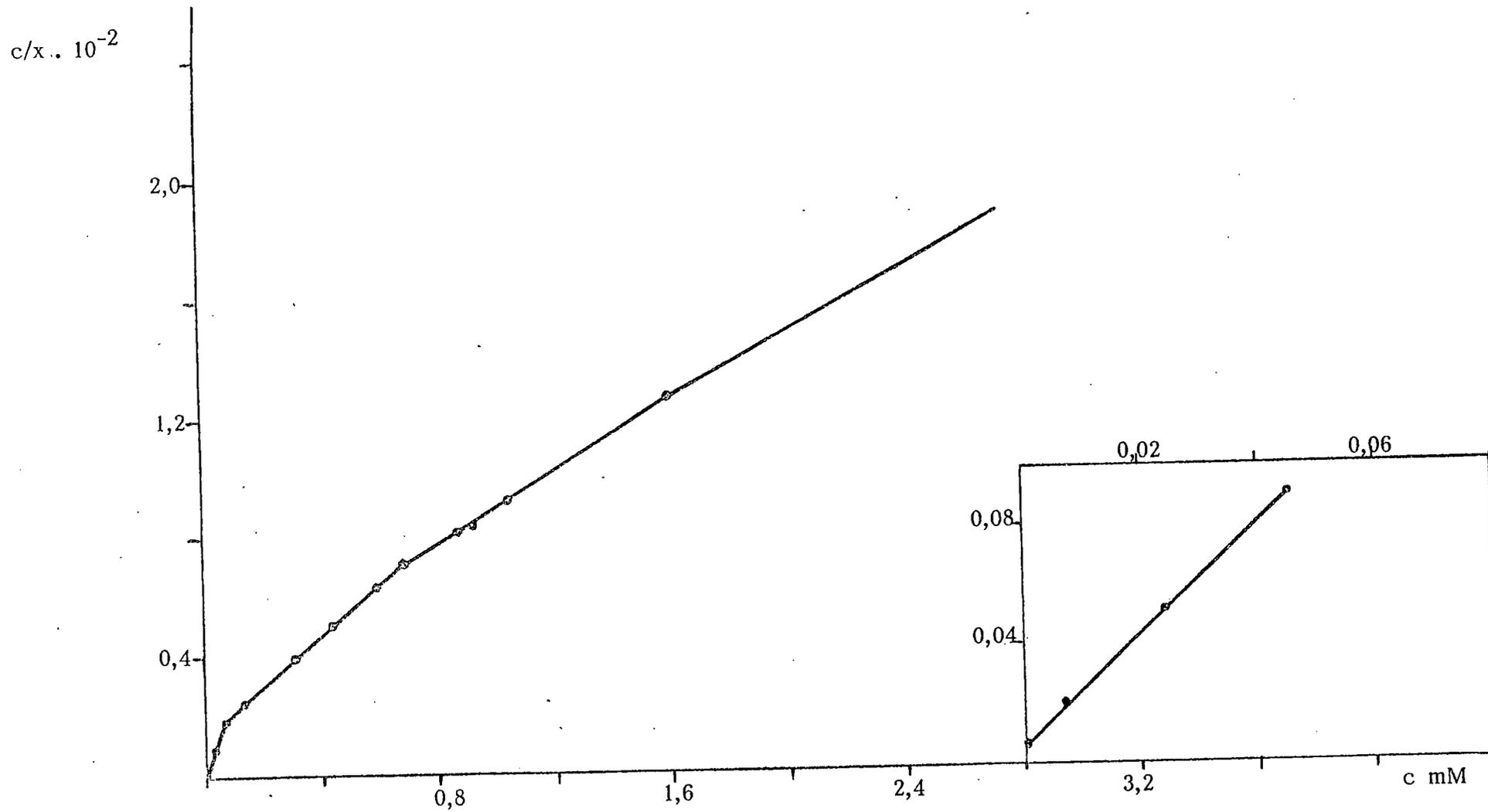


FIGURA 48 .- Forma lineal de la ecuación de Langmuir. Atofana 1,1.

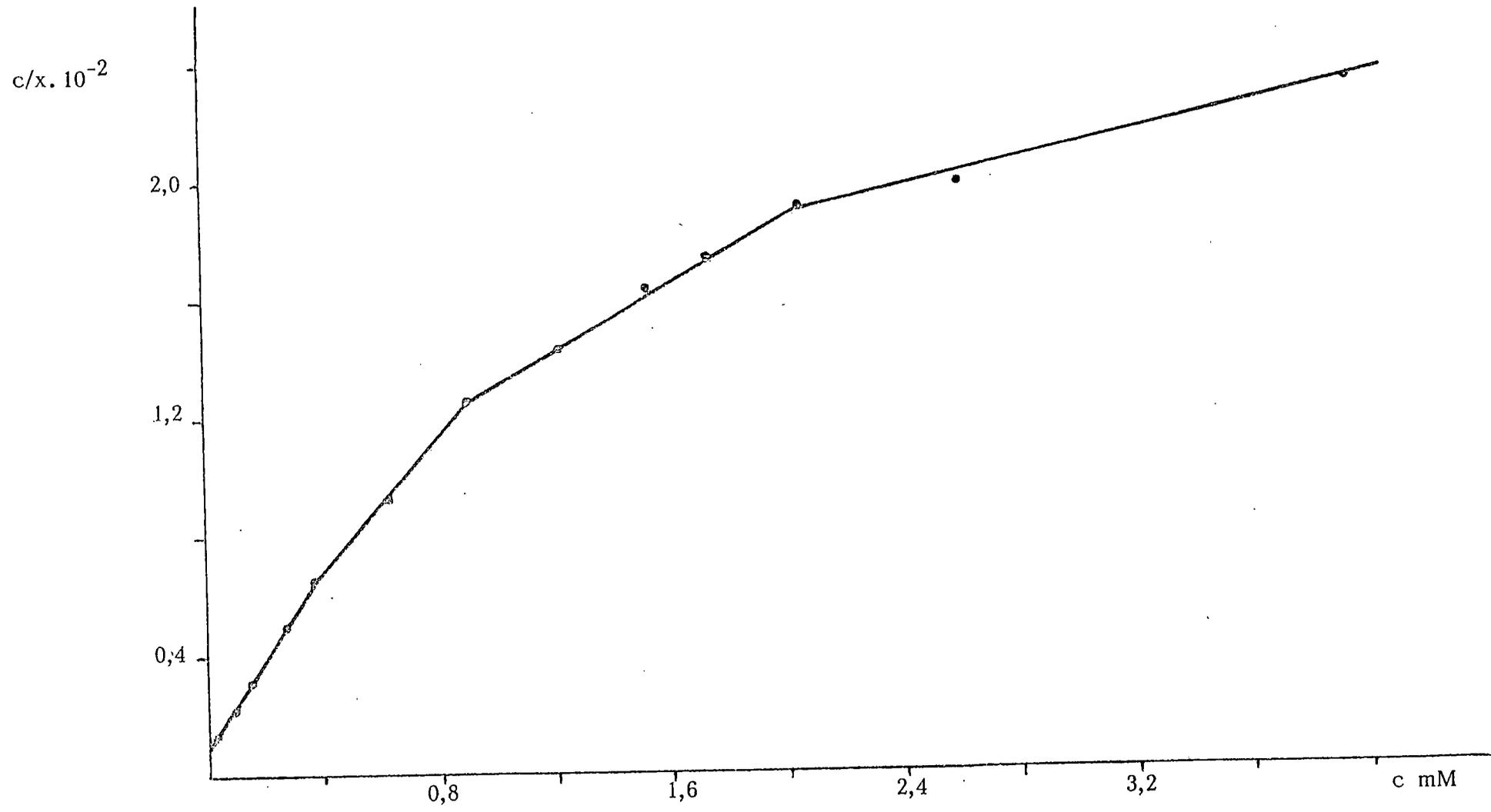


FIGURA 49.- Forma lineal de la ecuación de Langmuir. Atofana 1,4



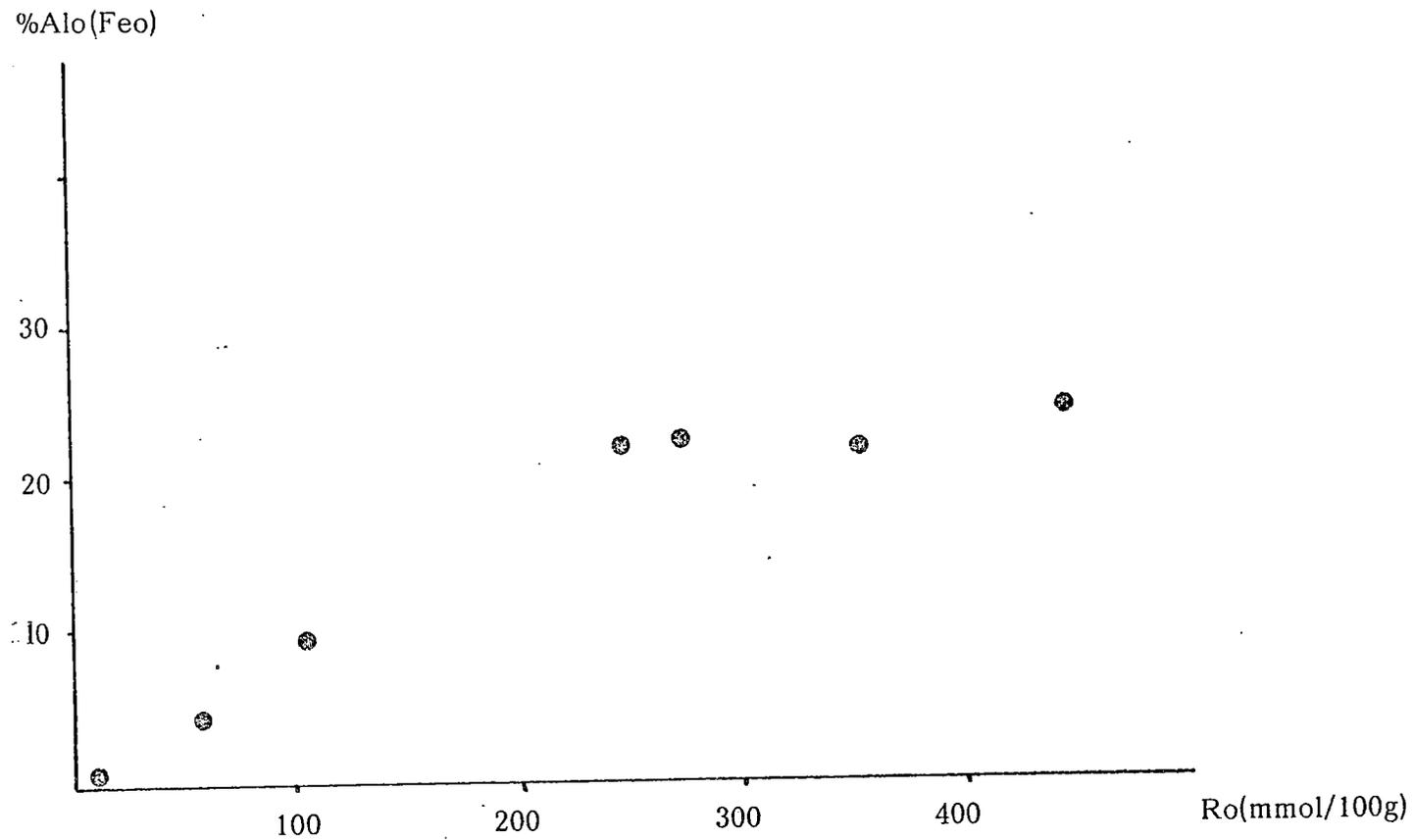
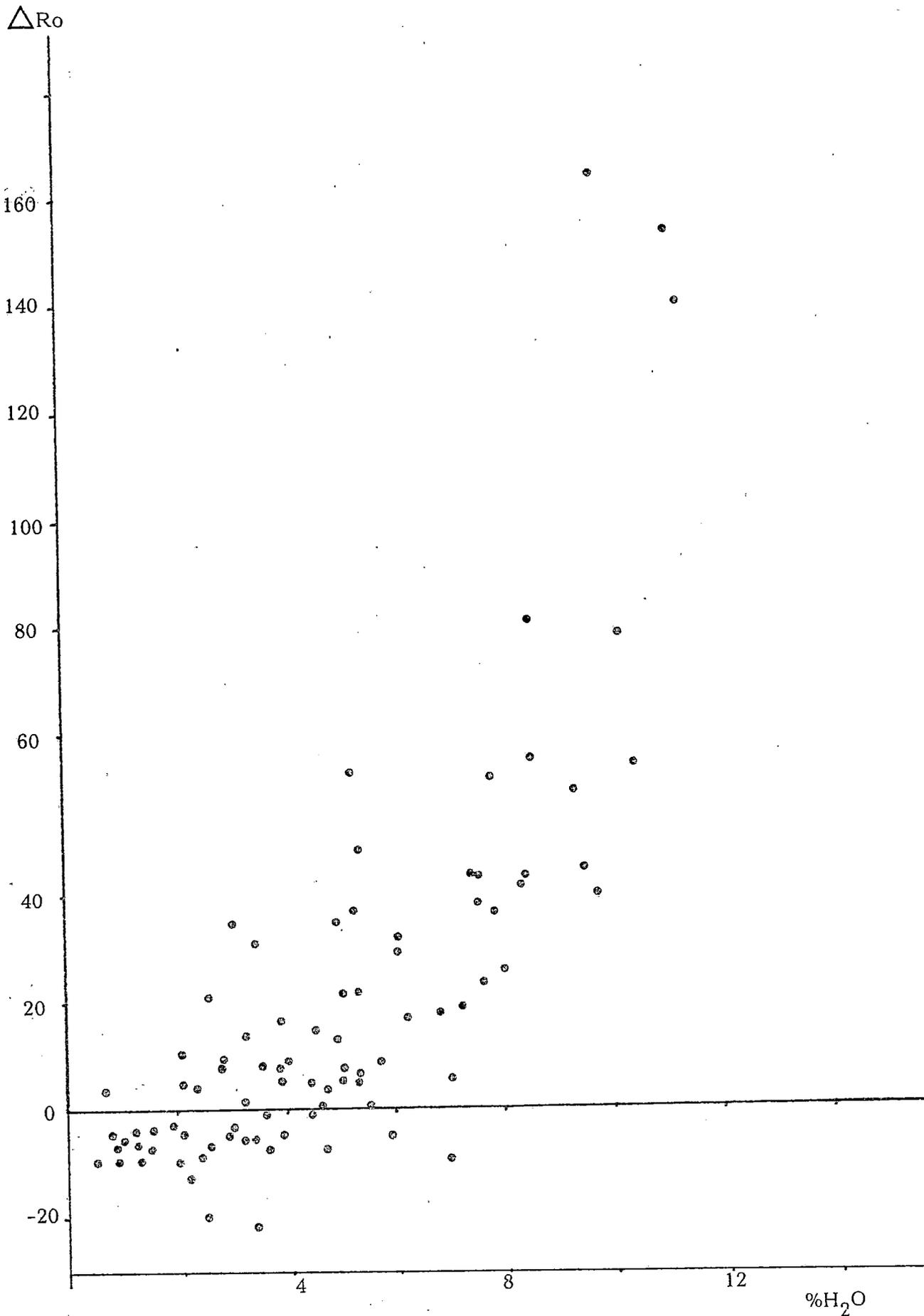


FIGURA 51 .- %Al(Feo) frente a Ro en goetita, gibsitas y alofanas sintéticas.



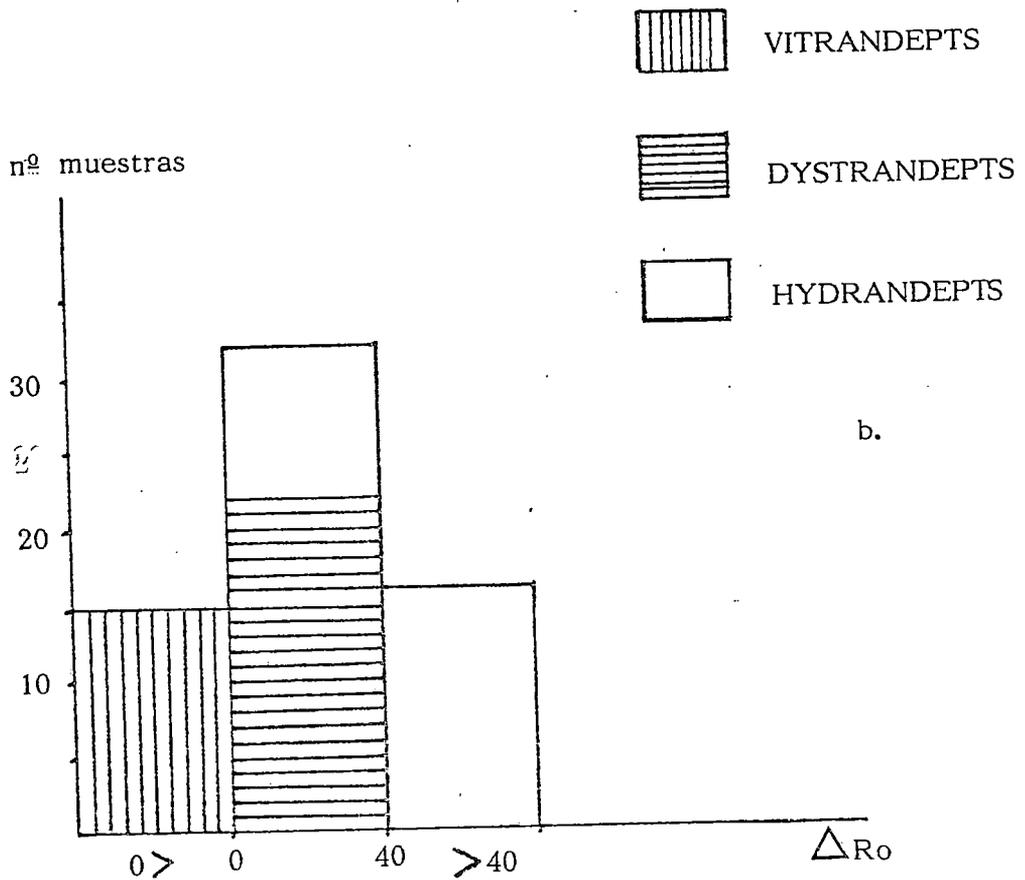
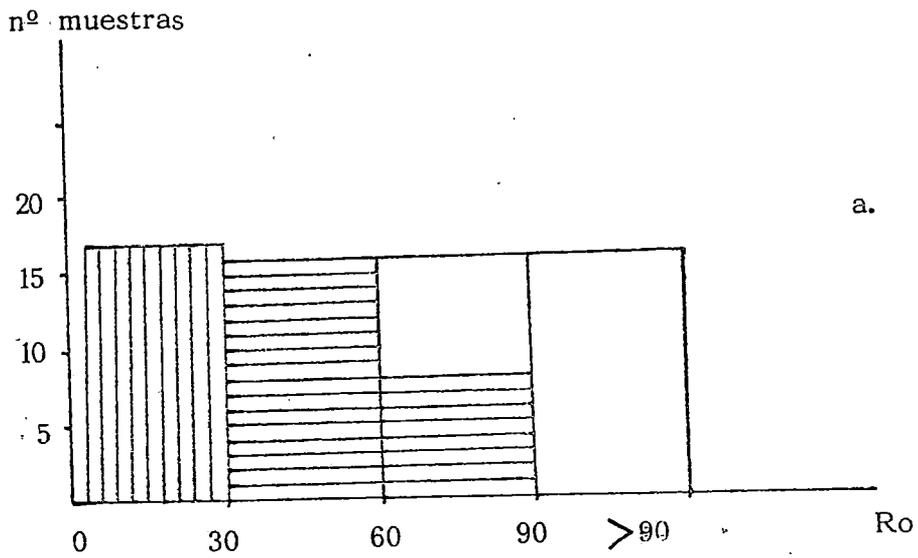


FIGURA 53.- Distribución de valores de  $R_o$  y  $\Delta R_o$  en diferentes tipos de Andisoles.

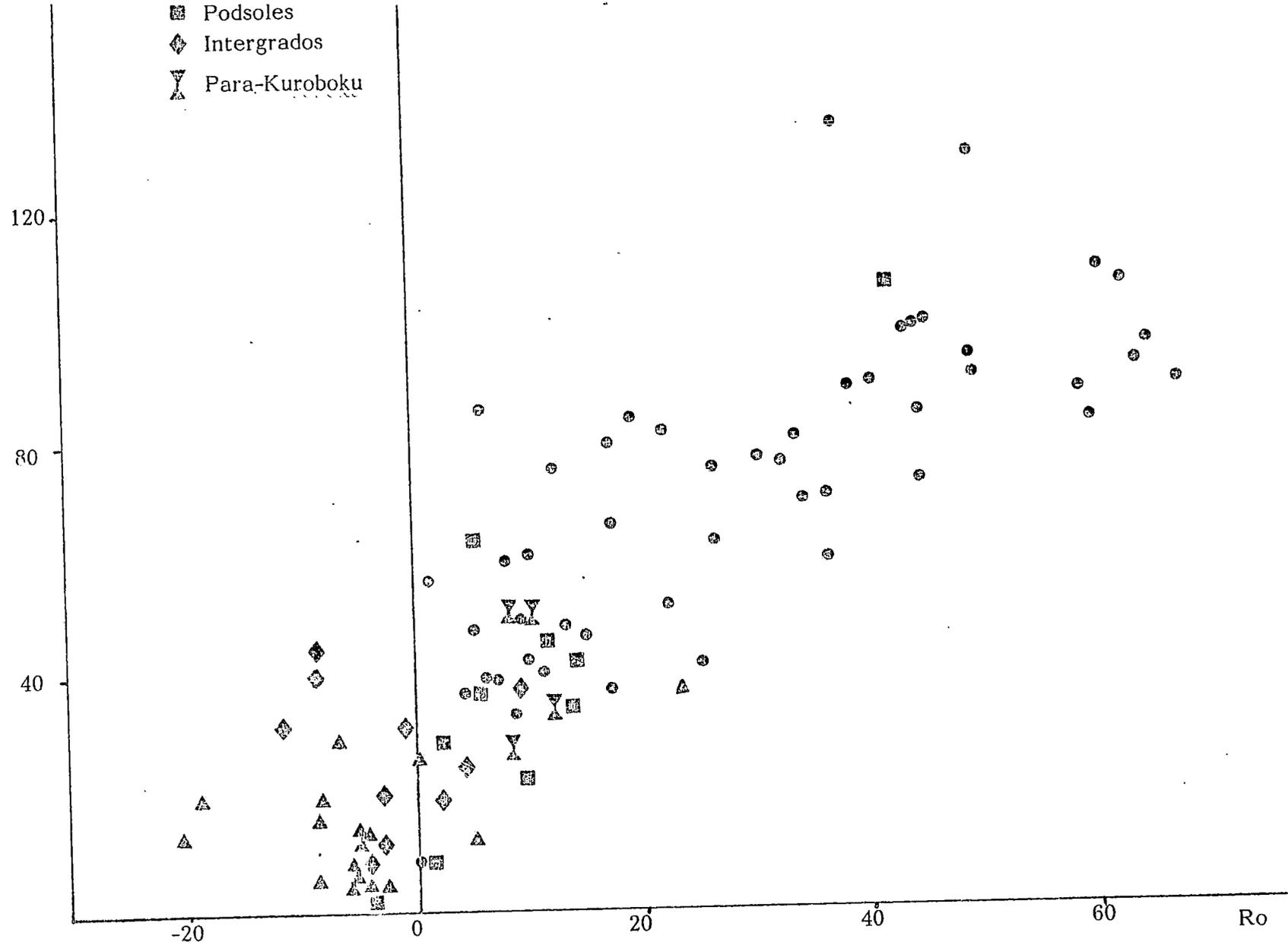


FIGURA 54 .- Ro(mmol/100g) frente a Ro.

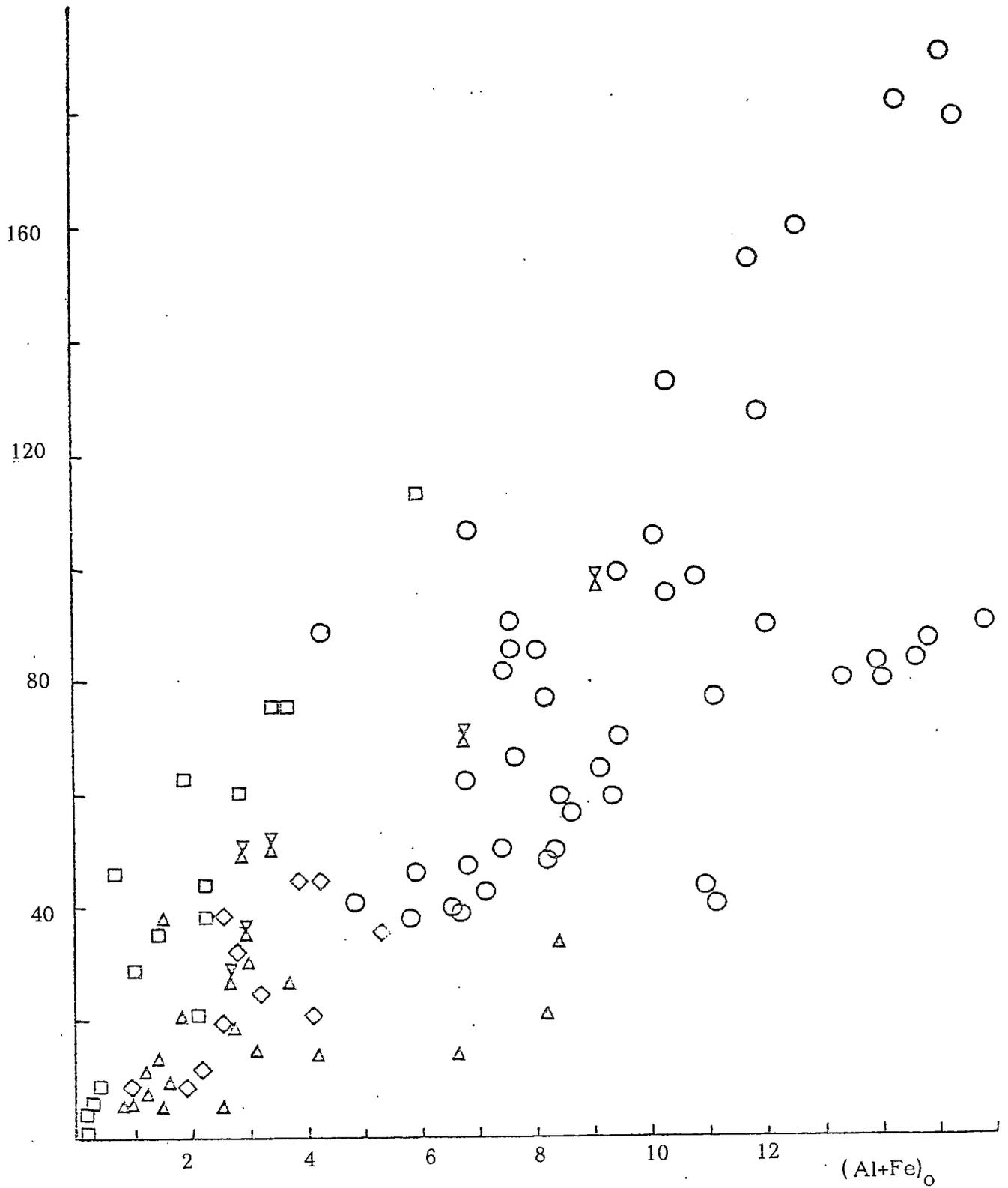


FIGURA 56.- Ro frente a  $(Al+Fe)_0$ .

Símbolos en fig. 54.

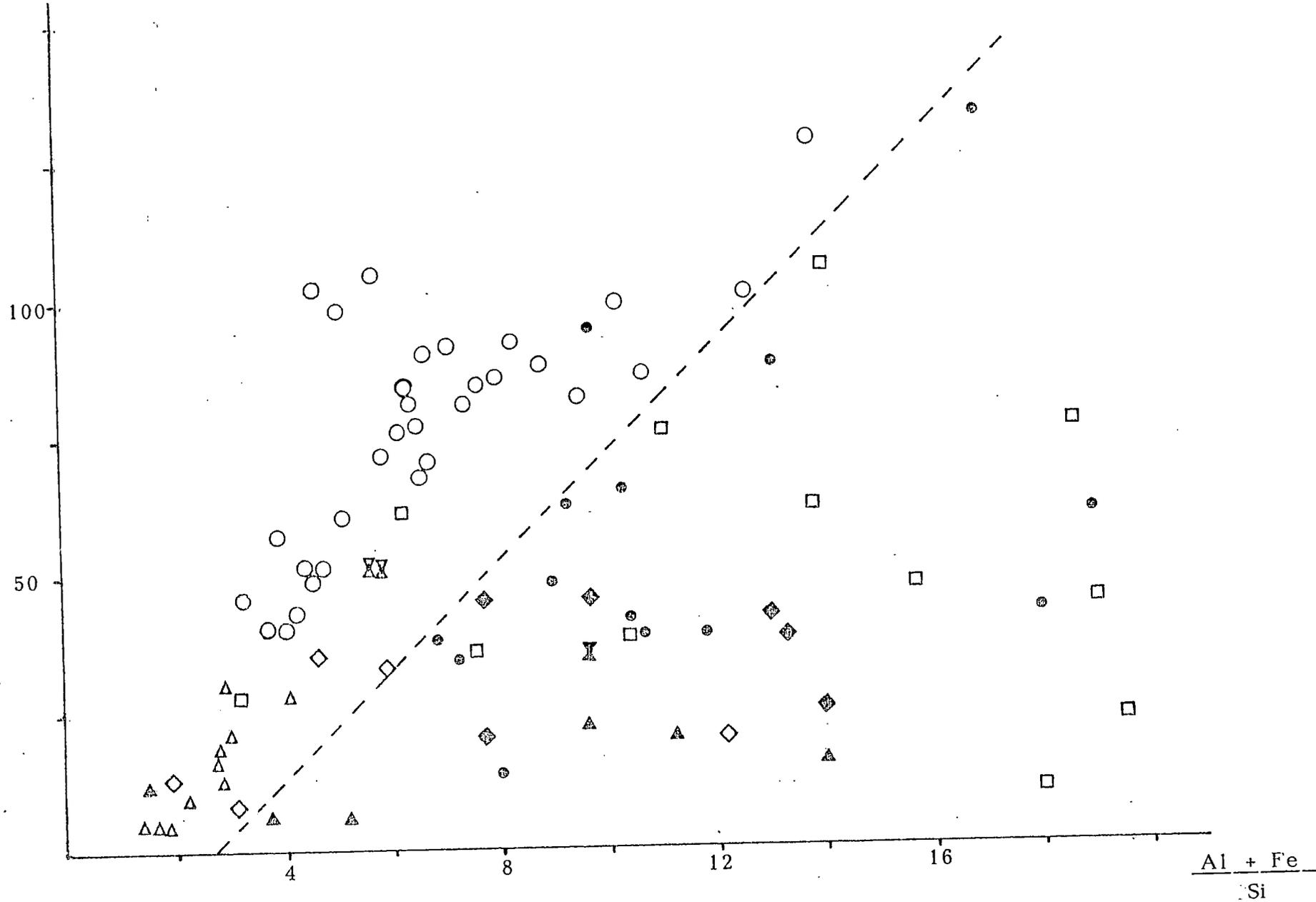


FIGURA 55.- Ro frente a Al+Fe/Si (relación molar).

Símbolos en fig. anterior.  
 Los símbolos negros representan horizontes A.

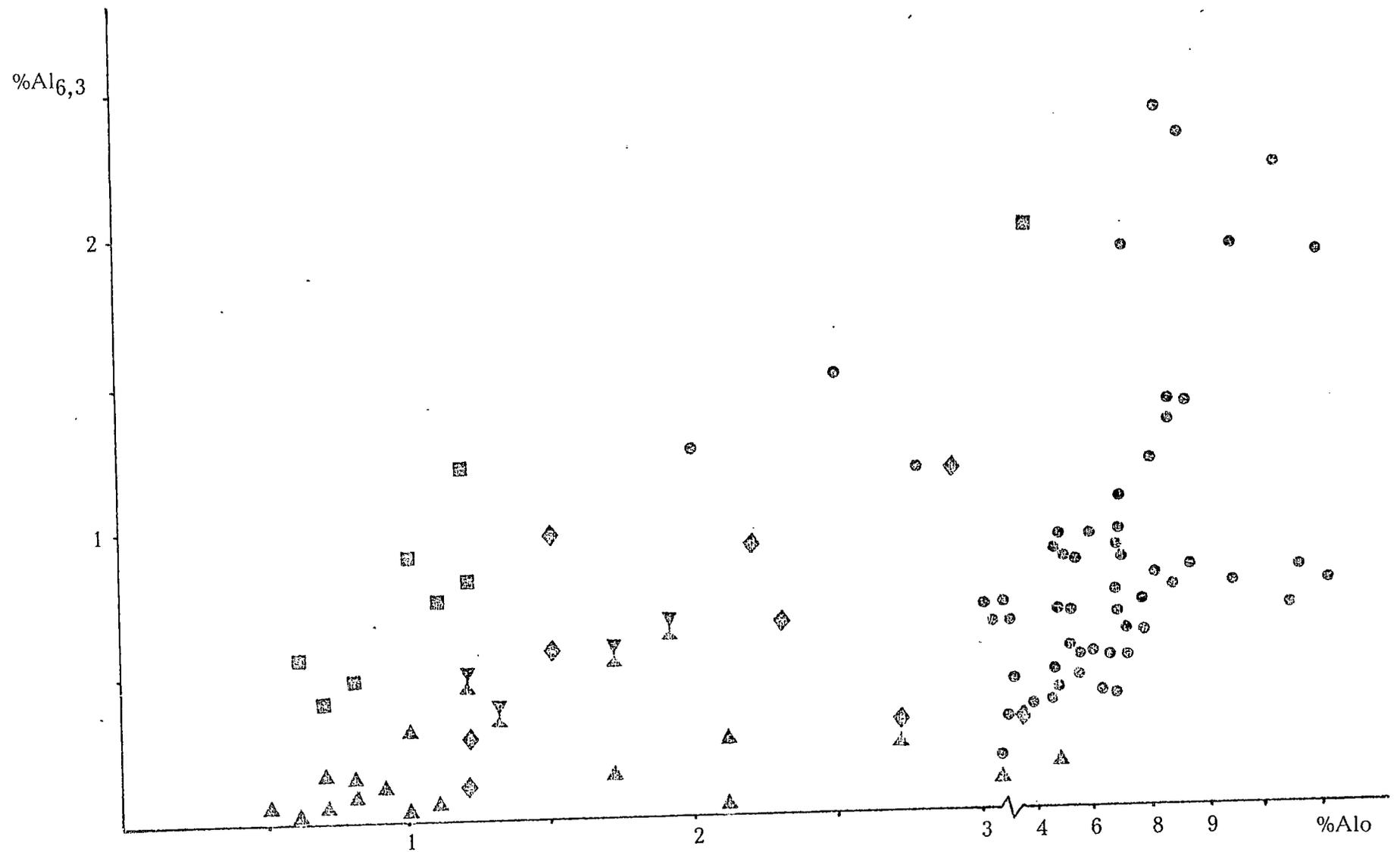
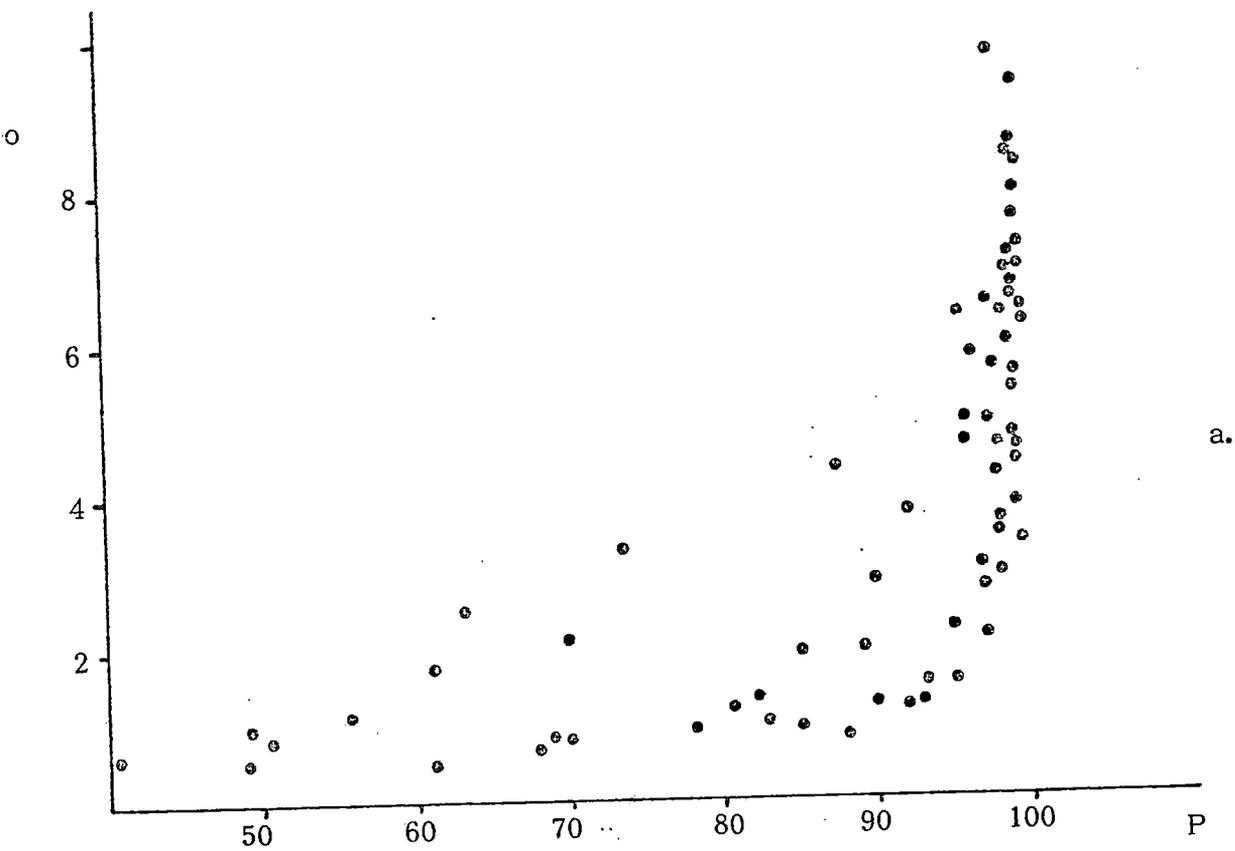


FIGURA 57.- %Al<sub>6,3</sub> frente a Al<sub>0</sub>.

Símbolos en fig. 54.



Ro(mmol/100g)

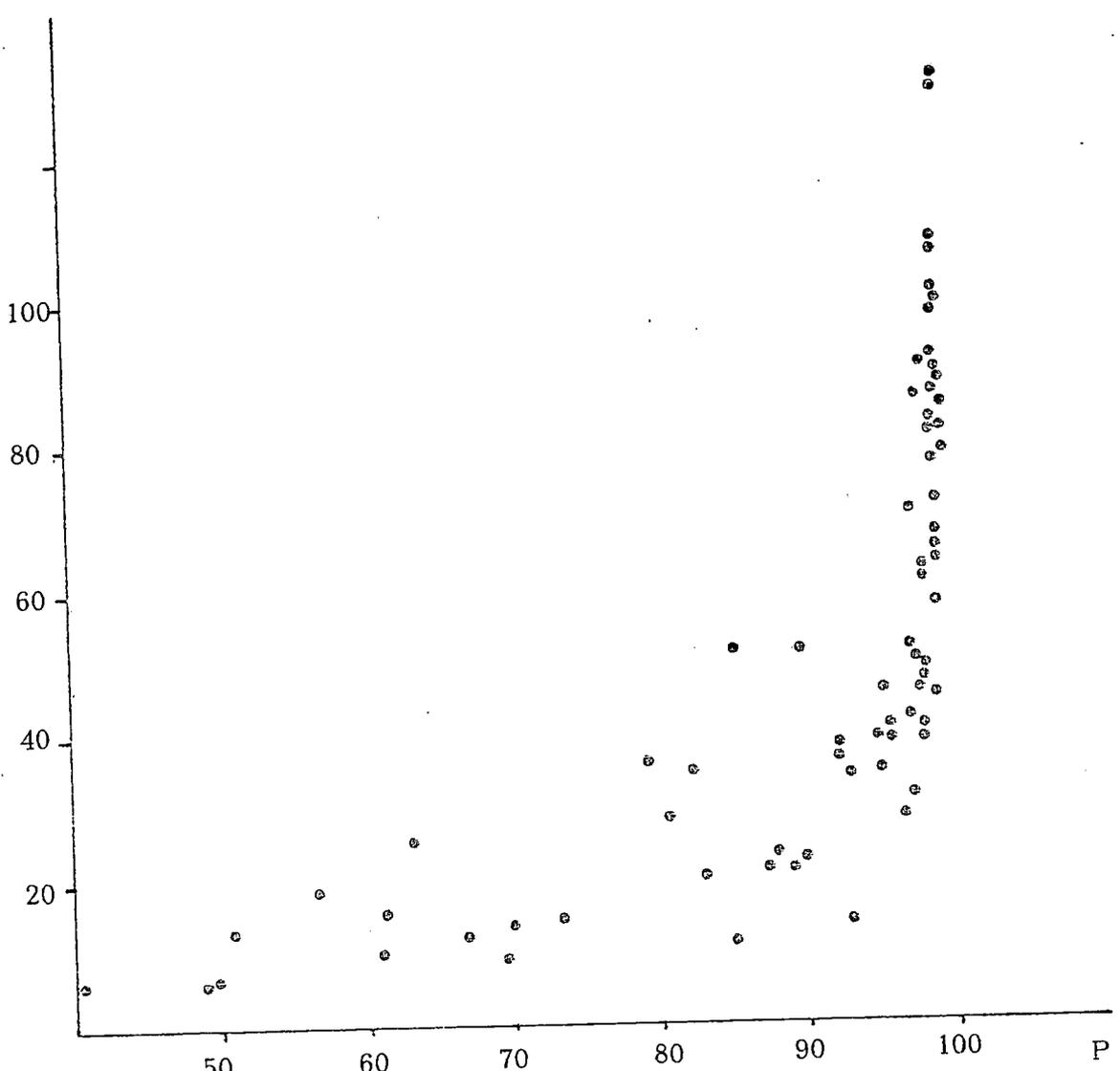
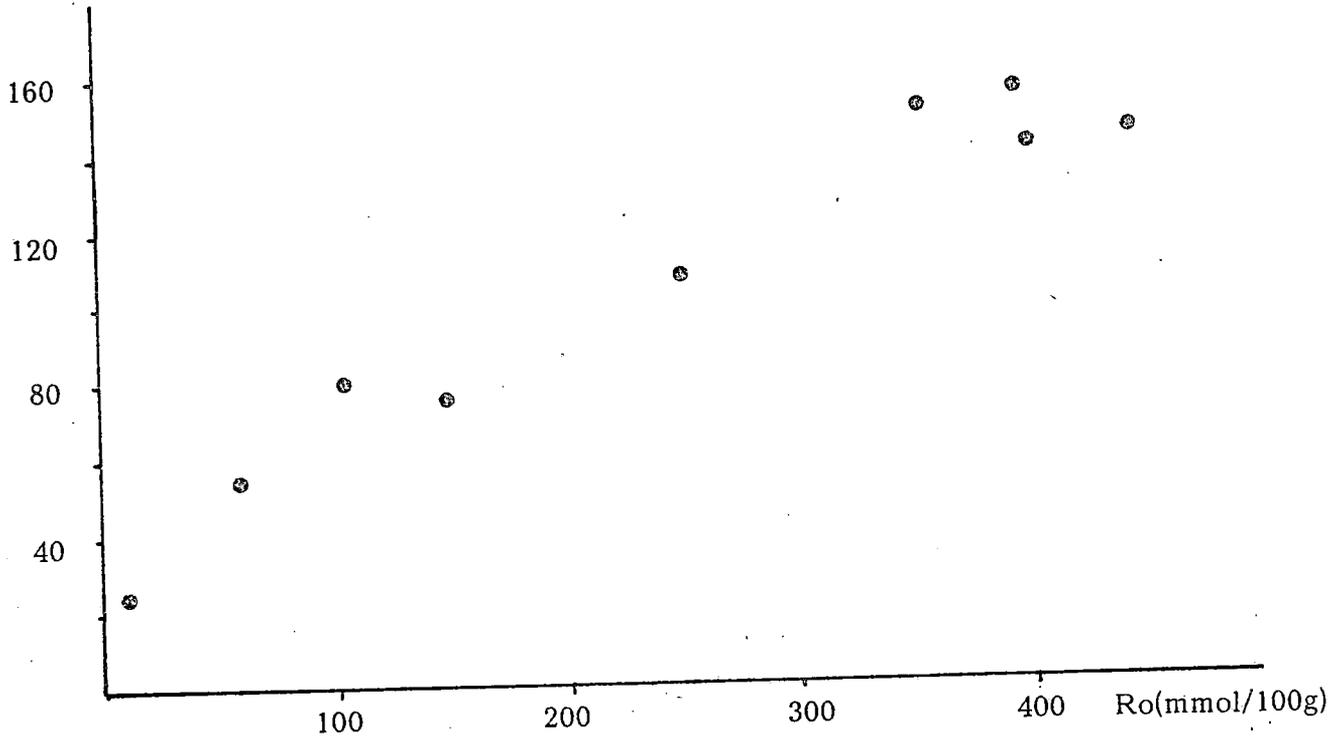


FIGURA 58.- %Alo y Ro frente a retención de fosfato (Blakemore, 1981).

$\Delta P$ (mmol/100g)

a. Concentración 2mM.



$\Delta P$   
(mmol/100g)

b. Concentración 0,2 mM.

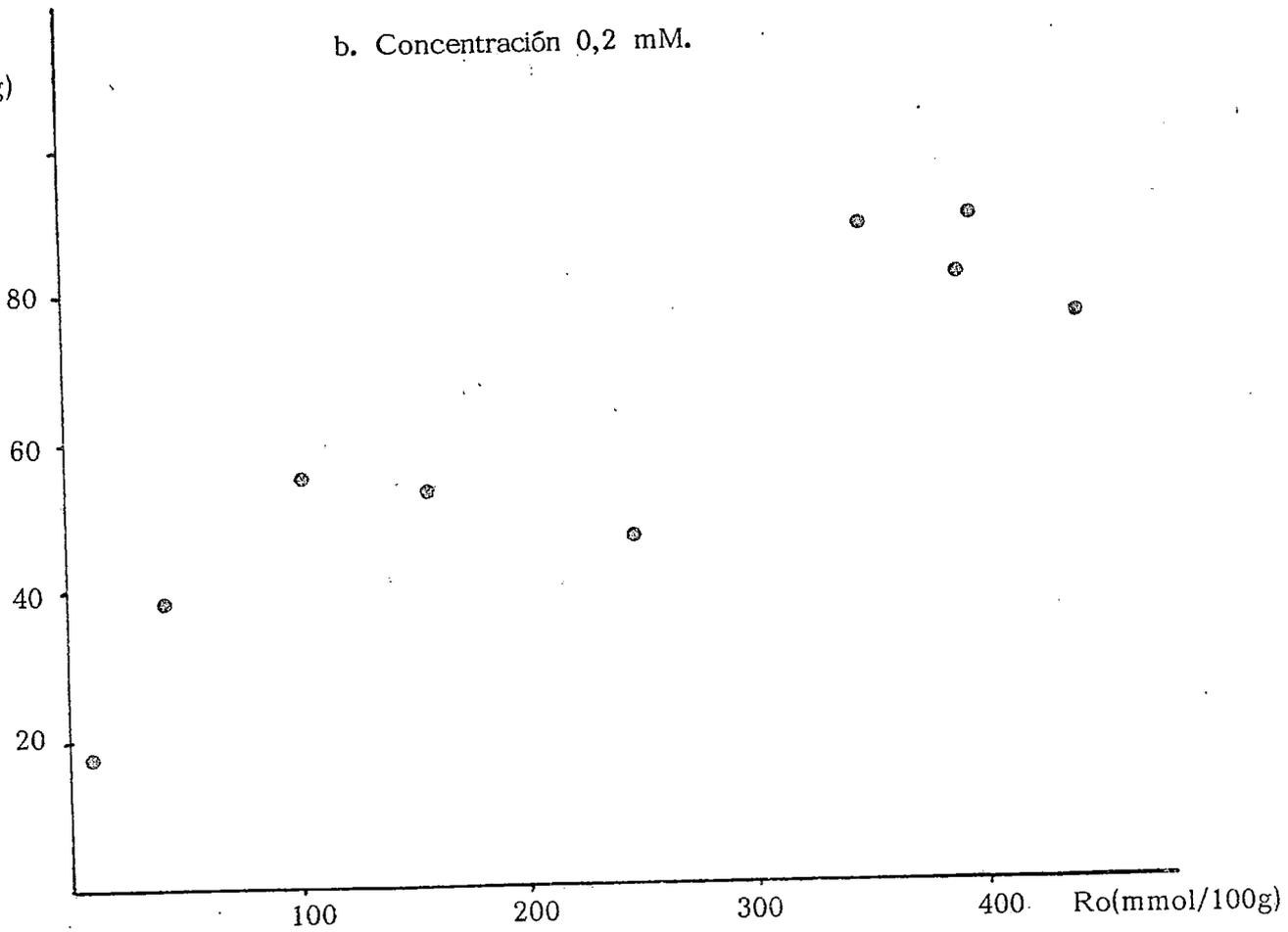


FIGURA 59.- Adsorción de fosfato frente a Ro en modelos sintéticos

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado  
por Presidentes: Dr. Federico Díaz Rodríguez, Vocales: Dr.  
Adrián Herbillón, Vocales: Dr. Felipe María Vázquez,  
Vocales: Dra. María Jesús Tejedor Soluero, Secretario:  
Dr. Antonio Rodríguez Rodríguez  
prestando la calificación de A.P.T.O. "CUM LAUDE"

La Laguna, 28 de MAYO de 1985.

