

Desorción de cationes en arcillas del tipo 2:1 por aplicación del método de cambio iónico continuo infinitesimal

°
POR

R. MADRID, S. NAVARRO y A. LAX

SUMMARY

The theory of continuous ion exchange is applied in order to study cation desorption in natural clays (2:1) when they are previously saturated with pairs of homovalent ions (K-Na and Mg-Ca). The fitment and working conditions allow a much better approximation to the natural process realized in soils.

The adsorption and desorption of the ions studied is established taking into account ion nature, degree of saturation and type of clay.

INTRODUCCION

El equilibrio existente entre los iones de cambio retenidos en el complejo adsorbente y los iones de la disolución del suelo no es estático sino cinético, ya que el intercambio entre los iones adsorbidos y los iones en disolución es continuo; incluso cuando en un momento determinado el equilibrio cuantitativo no se modifique. No obstante, hay muchas razones para considerar que el proceso es lento y continuo, sin alcanzar nunca un desplazamiento total de un catión ni la saturación total con otro.

Para conocer el proceso de intercambio iónico en suelos o arcillas, se han seguido generalmente dos procedimientos: el intercambio en etapas y la percolación a través de columna de suelo. El primero ha



resultado de suma utilidad para definir las características termodinámicas del equilibrio, referidas a unas condiciones estáticas (1), pero sin entrar en el aspecto dinámico del fenómeno. La percolación de suelos en columna se ha empleado generalmente en métodos analíticos para determinar capacidad o cationes de cambio (2), dando una medida total del intercambio y no los valores en cada momento del proceso.

El procedimiento de cambio iónico continuo (3) permite, de una parte, el intercambio de una mezcla de fases sólida y líquida con volumen constante, y de otra, el análisis continuo de la disolución exterior en el proceso. Con ello, se consigue poder determinar las características de intercambio en cada punto, pasando de uno a otro de forma continua, lo que permite una aproximación a las condiciones naturales del suelo. Para caracterizar este tipo de cambio de iones se introduce el término y la teoría del intercambio iónico continuo (C.I.C.) (3, 4).

El cambio iónico continuo infinitesimal es aplicable en sistema donde la capacidad de reemplazamiento iónico por unidad de tiempo es muy baja y puede ser considerado como un cambio en etapas sucesivas, teniendo lugar en un número infinito de las mismas; la cantidad de iones intercambiados en cada etapa, sería infinitesimal a causa de una muy baja actividad de reemplazamiento iónico. El equilibrio se supone que es alcanzado en cada etapa y así el proceso continuo no se interrumpe. Un auténtico estado de equilibrio de cambio no se obtiene hasta que el cambiador esté saturado con el ion reemplazante de la disolución.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES

Las arcillas utilizadas proceden de suelos o yacimientos apropiados del sureste español, que las contienen en cantidad suficiente para efectuar su separación y purificación. La arcilla 1 (ilítica), se ha extraído a partir de un suelo del Campo de Cartagena (Paleorthid xeróllico); la arcilla 2 (montmorillonítica), procede de un yacimiento de bentonitas de Cabo de Gata (Almería), y la arcilla 3 (ilítica-montmorillonítica), se ha separado a partir de un suelo de Ceutí (Murcia) (Calciorthid Arent).

Extracción y purificación

Previamente a la separación del coloide arcilloso, se destruye la materia orgánica con peróxido de hidrógeno en caliente (5). La extracción se realiza mediante dispersión con hexametáfosfato y carbonato sódico,

sedimentación de las partículas de diferente tamaño de acuerdo con la ley de Stokes y sifonación de las fracciones más finas. La purificación de la arcilla se logra mediante destrucción y eliminación de los carbonatos alcalino-terreos presentes por tratamiento con ácido clorhídrico diluido, para evitar la modificación de la C.C.C. de dicha fracción y la posible liberación de Al^{+++} ; las sales solubles se retiran mediante lavados sucesivos con agua y metanol y posterior centrifugación.

Identificación.

Las fracciones de las distintas muestras una vez extraídas y purificadas se han identificado mediante análisis por difracción de rayos X, ATD, análisis químico y determinación de su capacidad de cambio.

Para la elaboración de los diagramas se ha utilizado un difractómetro de rayos X Philips PW 1140/00. En la figura 1 se muestran los diagramas correspondientes.

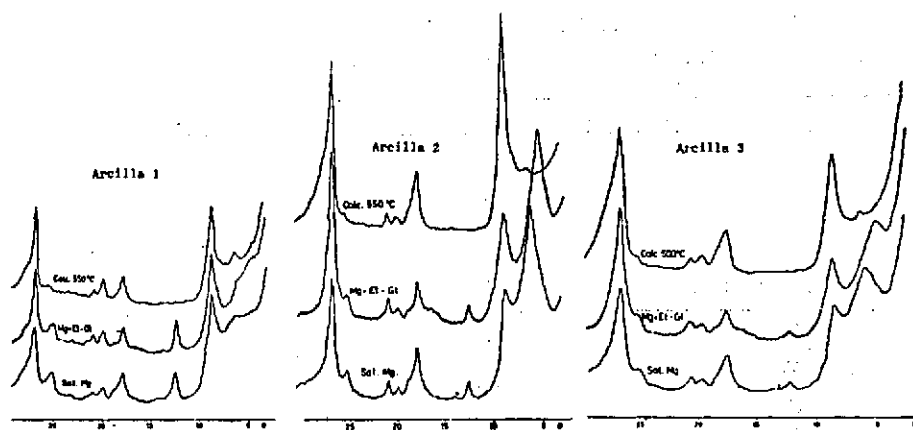


FIG. 1. Difractogramas de rayos X de las arcillas.

El análisis termogravimétrico se ha realizado con un equipo Netzsch Mod. STA 429, efectuándose simultáneamente en cada muestra y en un solo proceso las determinaciones de análisis térmico diferencial (ATD), termogravimetría derivada (DGT) y termogravimetría (TG). En la fi-

gura 2 se muestran los diagramas correspondientes al análisis termogravimétrico.

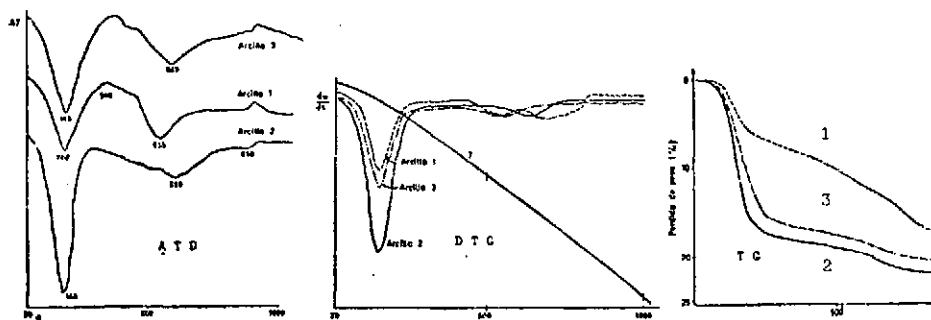


FIG. 2. Curvas de análisis térmico de las distintas arcillas.

Para el análisis químico se ha seguido el método de Sverre (6), mediante fusión alcalina. Los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , MgO y CaO , se determinan por absorciometría atómica, Na_2O y K_2O por fotometría de llama. La capacidad de cambio se ha calculado saturando el complejo de cambio con Ba^{++} y determinación del catión retenido por diferencia con un blanco. En la tabla I se exponen los valores obtenidos.

TABLA I

ANÁLISIS QUÍMICO Y CAPACIDAD DE CAMBIO DE LAS ARCILLAS

Oxidos totales	Arcilla 1	Arcilla 2	Arcilla 3
SiO_2 (%)	56,01	58,59	57,23
Al_2O_3 (%)	18,29	17,63	18,11
Fe_2O_3 (%)	6,70	1,46	2,32
MnO_2 (%)	0,04	0,06	0,05
MgO (%)	3,74	5,04	3,95
CaO (%)	0,28	0,70	0,43
Na_2O (%)	0,20	0,32	0,31
K_2O (%)	4,28	0,20	2,01
C.C. (me/100 g)	37,40	89,10	77,81

El examen en conjunto de la información analítica obtenida permite establecer que en la muestra 1 el mineral más abundante es la illita, con pequeñas cantidades de caolinita, clorita e indicios de esmectitas

y óxidos de hierro amorfos; la muestra 2 presenta como mineral más abundante la montmorillonita y muy baja proporción de ilita, caolinita y clorita; la muestra 3 contiene principalmente montmorillonita, ilita en menor proporción e indicios de clorita.

MÉTODOS

Saturación

El método seguido para llevar a cabo la saturación de arcillas con parejas de iones homovalentes, consiste en el tratamiento con disoluciones salinas, en diversas proporciones, eliminando el exceso por lavado con agua y centrifugación a 6000 xg. La saturación por contacto y agitación con un electrolito es un procedimiento rápido, pero en el caso de los iones monovalentes presenta dificultades para eliminar las sales solubles sin perder las partículas finas, particularmente para el sodio con las montmorillonitas; por ello, es necesario emplear volúmenes mínimos de disolución. Se han utilizado disoluciones de cloruros de potasio y sodio, calcio y magnesio, de concentración global 1 N, que guardan entre sí diferentes proporciones. Para las diversas arcillas, las relaciones que se han considerado representativas y útiles para los estudios a realizar, después de ensayar un número mayor de las mismas, han sido: K^+/Na^+ (1/19, 2/3 y 9/1) y Mg^{++}/Ca^{++} (1/9, 1/2 y 3/2).

Disolución reemplazante

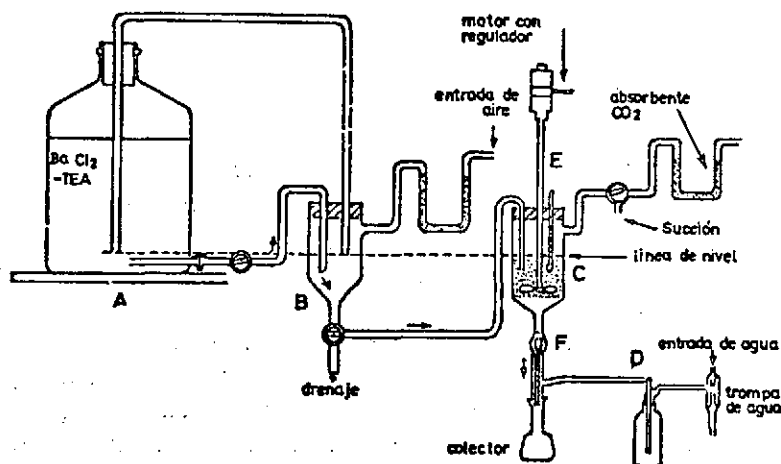
Se ha utilizado disolución de cloruro bórico 0'02 M, tamponada a pH 8'1 con trietanolamina (7, 8), la cual evita en gran medida la solubilización de carbonatos cálcicos y magnésicos y presenta además una mayor eficacia en el desplazamiento de cationes en arcillas del tipo 2:1.

Equipo de intercambio

El equipo adoptado para desarrollar el proceso de cambio iónico continuo (C.I.C.), es una modificación del empleado por Wiklander (figura 3).

Una vez situada la muestra en la cámara de reacción se mantiene en suspensión mediante agitación suave y constante, quedando sometida a un efectivo, uniforme y continuo intercambio como consecuencia del paso de la disolución reemplazante según gradiente infinitesimal. El volumen y concentración de electrolito en el interior de la cámara per-

máncese automáticamente constante mediante sistema de sifones y vasos comunicantes. La velocidad de flujo se establece experimentalmente mediante succión continua y uniforme.



- | | |
|---------------------------|------------------------------|
| A.- Recipiente de reserva | D.- Sistema de succión |
| B.- Módulo de conexión | E.- Equipo de agitación |
| C.- Cámara de reacción | F.- Complementos del reactor |

FIG. 3. Esquema aparato C.I.C.

Una vez cerrado el circuito, la disolución reemplazante es arrastrada desde el recipiente de reserva a través del módulo de conexión hasta alcanzar la cámara de reacción. Se evita el retroceso de la suspensión, presente en el reactor, disminuyendo la presión en esta cámara mediante aplicación de vacío, el cual empuja al eluido hacia el colector, apoyando la acción gravitatoria. Las alturas alcanzadas por la disolución reemplazante en el módulo de conexión y la suspensión en el reactor, permanecen automáticamente constantes e iguales, bajo idéntica presión, por estar en comunicación con la atmósfera a través de tubos de desecación en «U» que contienen cal sodada para retener el CO₂ atmosférico, evitándose la precipitación de ion cambiador.

El equipo de agitación cumple una doble finalidad; por una parte, permite mantener una suspensión uniforme en el reactor, impidiendo el cambio desde la cúspide al fondo, y por otra, por influencia del vástago unido al extremo de la varilla de agitación, se alcanza un control efectivo de la sedimentación, conservando la superficie de la placa filtrante libre de partículas.

El mecanismo por el que se mantiene constante el nivel de electrolito en el módulo de conexión, consiste en la interrupción del paso del reactivo eluyente a esta cámara, como consecuencia del bloqueo que experimenta la entrada de aire hacia el recipiente de reserva por elevación del nivel del eluyente dentro del módulo. Cuando de nuevo desciende dicho nivel, automáticamente se produce el paso de aire, originando una sobrepresión, que provoca la salida del eluyente.

La recogida de muestras se realiza utilizando matraces aforados de cuello esmerilado que se unen directamente con el adaptador del reactor. El cambio de colector se efectúa sin pérdida de eluido, dado que al desaparecer la depresión se interrumpe momentaneamente la salida de eluido a través del capilar, pudiendo ser recogido de forma continua y cuantitativa.

A bajas concentraciones y grandes volúmenes de disolución el efecto de la temperatura sobre la velocidad de intercambio cationico y la posible inducción a la fijación de iones que determinan una modificación de las propiedades iónicas que intervienen en el equilibrio, resulta despreciable; no obstante a lo largo de cada experiencia ha sido controlada la temperatura, tanto en el lugar de colocación del equipo de intercambio como en el interior de la cámara de reacción.

La relación: peso de muestra seca/volumen de disolución reemplazante, utilizada ha sido 1/270.

Los Ba^{++} en exceso, contenidos en cada extracto, son separados por precipitación con sulfato amónico 1 N (9), en presencia de ácido clorhídrico 1:1, para evitar la precipitación de los carbonatos mientras se realiza el proceso. Las disoluciones obtenidas se filtran y aforan y en ellas se determina el contenido de sodio y potasio por fotometría de llama y el calcio y magnesio por espectrofotometría de absorción atómica. Paralelamente al proceso de intercambio cationico y obtención de extractos, se determina el contenido en humedad de las muestras, tomando en consideración los resultados al realizar los cálculos.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla II, se muestran los valores de saturación para los diversos cationes y arcillas, tanto en lo que se refiere a su relación en las disoluciones saturantes, como a la relación de cationes retenidos en el complejo de cambio, después de realizada cada saturación.

TABLA II

VALORES DE SATURACION DE LAS MUESTRAS DE ARCILLA EN K^+ Y Na^+ O Mg^{++} Y Ca^{++} (RESULTADOS EN % DE CADA CATION RESPECTO AL TOTAL DE LA PAREJA)

Arcilla	Saturación	K^+		Na^+		Mg^{++}		Ca^{++}	
		D	Cat. C.	D	Cat. C.	D	Cat. C.	D	Cat. C.
1	1	5	37,9	95	68,1	10	8,0	90	92,0
	2	40	74,4	60	25,6	33	20,8	67	79,2
	3	90	88,9	10	11,1	60	31,4	40	68,6
2	1	5	21,3	95	78,7	10	12,4	90	87,6
	2	40	79,0	60	21,0	33	31,0	67	69,0
	3	90	93,4	10	6,6	60	67,7	40	32,3
3	1	5	37,1	95	62,9	10	8,6	90	91,4
	2	40	66,4	60	33,6	33	21,4	67	78,6
	3	90	86,6	10	13,4	60	40,4	40	59,6

D = disolución.

Cat. C. = cationes de cambio.

El potasio se fija en el complejo de cambio, para las tres saturaciones, en proporción superior a la que presenta la disolución saturante excepto al utilizar la relación 9/1, donde la elevada desproporción de K^+ frente a Na^+ supera en la arcilla íltica y en la mezcla que la contiene la mayor afinidad que pueda existir por este catión; en este caso, la fijación se produce manteniendo prácticamente la misma relación que en la disolución, para los diversos tipos de arcillas.

La mayor afinidad de las arcillas por el potasio, se manifiesta más claramente en la muestra íltica y para menor proporción de potasio en las disoluciones saturantes. Es sabido que gran parte de la carga negativa de la illita es equilibrada por K^+ , que forman parte de la estructura del potasio mineral. En general, en las arcillas del tipo de las micas la presencia de una alta carga negativa con origen en la capa tetraédrica favorece la adsorción específica del potasio (10), probablemente debido a que ésta provoca un colapso del retículo de la arcilla en torno de los K^+ , y también porque este ion queda atrapado debido a la deformación de los vacíos en la superficie de la arcilla como consecuencia de la elevada sustitución (11).

La arcilla íltica presenta una mayor saturación en calcio, lo que pone de manifiesto una mayor facilidad de dicho elemento frente a magnesio, para ocupar las posiciones de cambio en esta arcilla; ello se hace más patente al intentar aumentar la proporción de magnesio; de tal manera que en el caso que estaba previsto alcanzar el 60 por 100 de saturación en dicho elemento, apenas se ha superado el 30 por 100,

mientras que el calcio ha quedado como catión dominante en todos los casos.

Los resultados correspondientes a la arcilla montmorillonítica muestran la no existencia de una mayor afinidad por el ion calcio, e incluso se observa en general una ligera tendencia a una mayor fijación de magnesio, lo que podría relacionarse con el hecho de que este elemento es un constituyente reticular de las montmorillonitas (12); y que en estas arcillas, saturadas inicialmente de H^+ , el magnesio reticular tiende a pa-

sar a posiciones de cambio, dando lugar a montmorillonita $\begin{matrix} H^+ \\ \diagdown \\ Mg^{++} \end{matrix}$ (13).

La mezcla de arcillas ílítica y montmorillonítica presenta mayor saturación en calcio que en magnesio, aunque no de forma tan acentuada como la arcilla montmorillonítica, distanciándose de este comportamiento cuando se pretende una mayor saturación en magnesio.

En la figura 4 se representan gráficamente los valores obtenidos en la desorción de los cationes correspondientes a la arcilla ílítica, para las tres saturaciones en potasio y sodio.

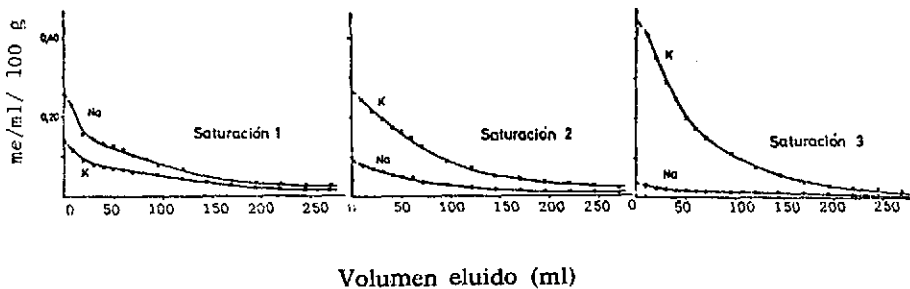


FIG. 4. Curvas desorción K^+ y Na^+ . Arcilla 1.

La saturación 1 es la única que presenta unos valores de desorción más altos de sodio que de potasio, con un descenso muy pronunciado para el sodio entre el primero y segundo punto, y moderado en los siguientes. Ello puede interpretarse como una alteración en las condiciones de equilibrio entre la situación inicial de la muestra y una vez iniciado el desplazamiento. Por el contrario, en las saturaciones 2 y 3 donde el potasio se encuentra en proporción similar y dominante, respectivamente, con relación al sodio, los valores de desorción de este



elemento son, por una parte, superiores a los correspondientes a los de sodio, y por otra, el descenso de los valores de ambos cationes a lo largo del proceso, es mucho más uniforme; lo que representa una evolución continua en las condiciones de equilibrio. Estas observaciones quedan confirmadas al considerar las razones K^+/Na^+ para las distintas saturaciones. Para la arcilla 1 son crecientes con el desarrollo del proceso, para la 2 presenta un máximo y la 3 es ampliamente descendente. La representación de los valores correspondientes a la arcilla montmorillonítica se muestran en la figura 5.

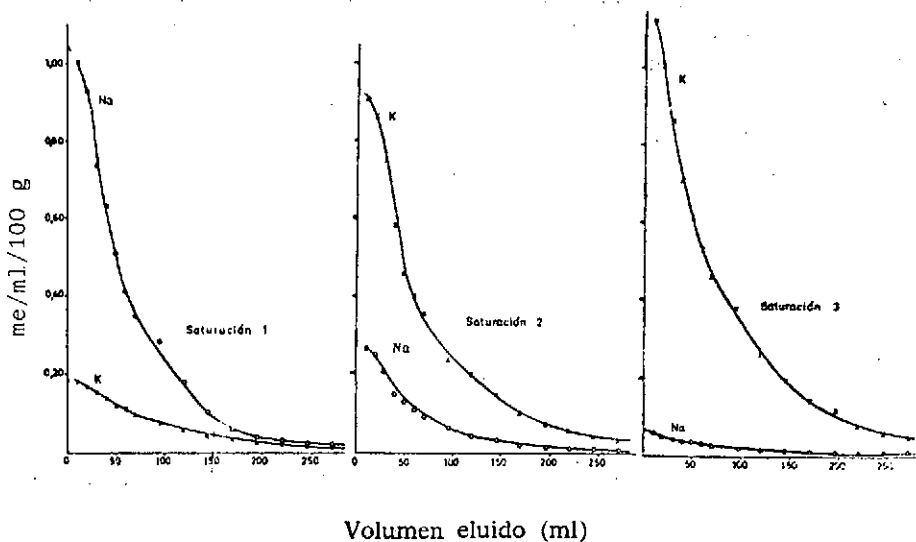


Fig. 5. Curvas desorción K^+ y Na^+ . Arcilla 2.

En este caso y para las distintas saturaciones, es necesario resaltar como consecuencia de la mayor capacidad de cambio de esta muestra, los altos valores de desorción encontrados frente a los de la arcilla 1. Para las saturaciones 2 y 3, los valores de potasio son más altos al final de la experiencia que los correspondientes a la arcilla ilítica. Es de señalar también un rango más amplio de variabilidad de las relaciones K^+/Na^+ para la arcilla montmorillonítica, y en general valores más elevados.

En la figura 6 se representan los datos correspondientes a la arcilla ílítica-montmorillonítica:

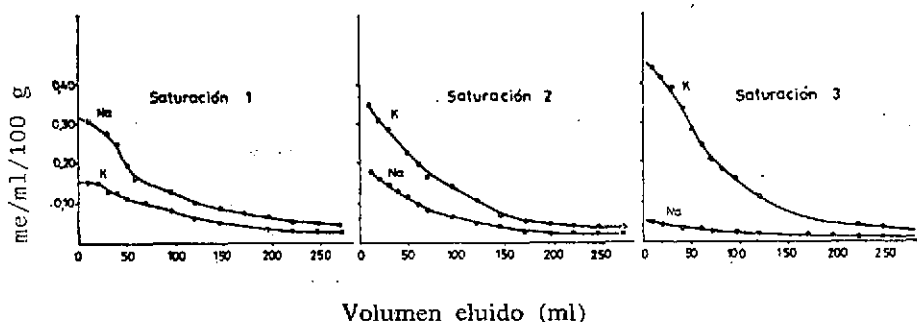


FIG. 6. Curvas desorción K^+ y Na^+ . Arcilla 3.

En esta experiencia, y tal como ocurre en los casos anteriores para cada catión, a medida que se desarrolla el proceso, los valores descienden y quedan comprendidos entre los correspondientes a las arcillas 1 y 2. Las razones K^+/Na^+ (tabla III) son crecientes en la saturación 1, decrecientes en la 3 y con un máximo en la 2, para las tres arcillas.

TABLA III

RELACIONES K^+/Na^+ . CATIONES DESPLAZADOS POR C.I.C.

Volumen eluido (m)	Arcilla 1			Arcilla 2			Arcilla 3		
	Sat. 1	Sat. 2	Sat. 3	Sat. 1	Sat. 2	Sat. 3	Sat. 1	Sat. 2	Sat. 3
10	0,518	3,008	14,255	0,161	3,432	18,489	0,506	1,841	11,606
20	0,544	3,038	13,810	0,187	3,463	17,857	0,510	1,866	10,571
30	0,558	3,094	12,400	0,208	3,615	17,358	0,516	1,948	9,655
40	0,558	3,170	11,343	0,221	3,884	17,253	0,524	1,969	8,620
50	0,566	3,184	11,074	0,238	3,903	16,898	0,586	2,006	8,428
60	0,562	3,369	10,200	0,273	3,960	16,396	0,619	2,047	7,955
70	0,592	3,680	9,782	0,280	4,030	16,042	0,634	2,102	7,441
95	0,624	3,589	9,000	0,300	4,164	15,775	0,636	2,237	7,181
120	0,637	3,517	6,555	0,330	4,323	14,033	0,638	2,095	5,451
145	0,671	3,120	5,562	0,414	4,717	11,000	0,649	2,020	4,423
170	0,690	2,695	4,200	0,579	4,933	8,846	0,653	1,951	3,280
195	0,714	2,333	4,083	0,644	5,190	7,640	0,662	1,939	3,086
220	0,718	1,857	3,818	0,794	4,777	7,352	0,671	1,888	2,833
245	0,807	1,857	3,600	0,833	4,200	6,000	0,680	1,727	2,235
270	0,826	1,315	3,222	0,950	3,923	4,941	0,703	1,650	2,133

La figura 7 muestra la representación gráfica de los valores corres-

pondientes a la desorción de los cationes magnesio y calcio de la arcilla ílítica, para las tres saturaciones consideradas.

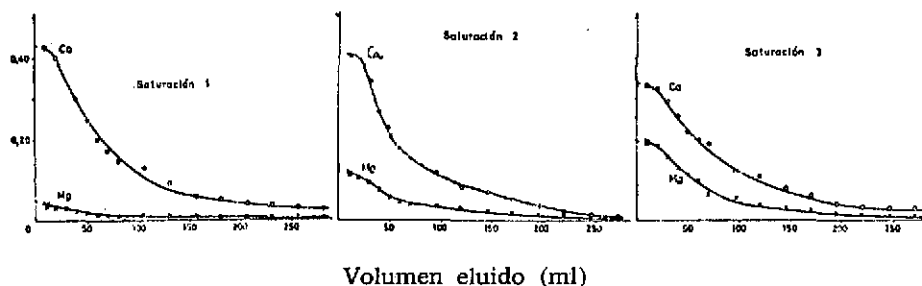


FIG. 7. Curvas desorción Mg^{++} y Ca^{++} . Arcilla 1.

En todos los casos se observa un predominio del Ca^{++} sobre el Mg^{++} a lo largo del proceso de desplazamiento, y un aumento de los valores de desorción de este último catión, al pasar de la saturación 1 a la 2, y posteriormente a la 3. Estas variaciones reflejan muy aproximadamente los valores de saturación de dicho elemento en el complejo de cambio (tabla II). Los valores de calcio no presentan variaciones especiales, debido posiblemente al mantenimiento de altos valores de saturación en el complejo de cambio. Lo anterior queda confirmado al considerar las relaciones Mg^{++}/Ca^{++} (tabla IV) para las distintas saturaciones; en la 1 y 2 dichas relaciones aumentan de manera suave con la progresiva desorción, y para la 3 el proceso es al contrario.

La desaturación de magnesio y calcio en la arcilla montmorillonítica se muestran en la figura 8.

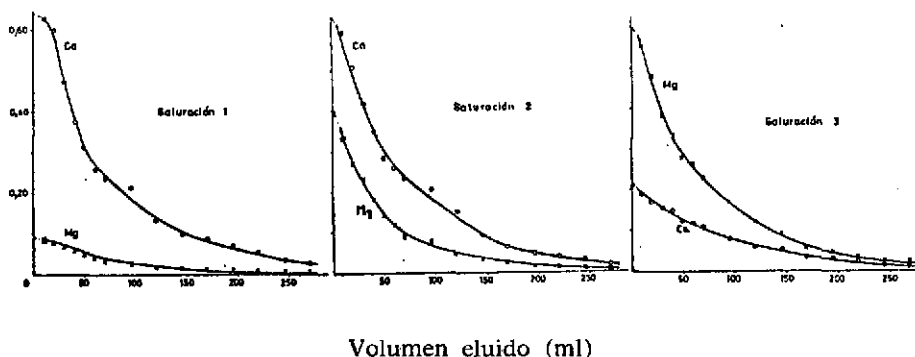


FIG. 8. Curvas desorción Mg^{++} y Ca^{++} . Arcilla 2.

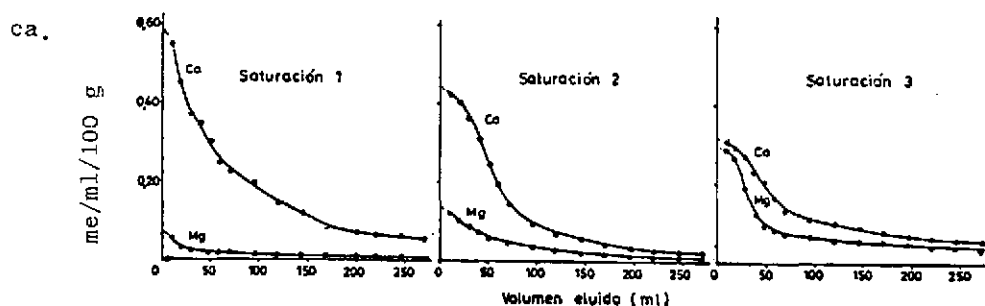
La posición relativa de los valores de Mg^{++} y Ca^{++} , se corresponde con los alcanzados en la saturación de ambos cationes en el complejo de cambio, que a su vez coincide muy aproximadamente, como hemos visto, con la relación de los cationes en las disoluciones saturantes. El salto más acentuado para el Mg^{++} se produce entre la primera y la segunda saturaciones, y para el Ca^{++} , entre la segunda y la tercera. Para la arcilla 2, las razones Mg^{++}/Ca^{++} son ligeramente creciente la saturación 1 y decrecientes las otras.

TABLA IV

RELACIONES Mg^{++}/Ca^{++} CATIONES DESPLAZADOS POR C.I.C.

Volumen eluido (m)	Arcilla 1			Arcilla 2			Arcilla 3		
	Sat. 1	Sat. 2	Sat. 3	Sat. 1	Sat. 2	Sat. 3	Sat. 1	Sat. 2	Sat. 3
10	0,086	0,255	0,552	0,126	0,562	2,876	0,073	0,313	0,600
20	0,090	0,255	0,542	0,141	0,554	2,792	0,076	0,312	0,589
40	0,095	0,261	0,490	0,149	0,515	2,343	0,078	0,281	0,528
30	0,093	0,257	0,522	0,146	0,548	2,420	0,077	0,284	0,558
50	0,097	0,268	0,472	0,154	0,509	2,326	0,080	0,280	0,526
60	0,099	0,276	0,457	0,175	0,458	2,281	0,083	0,278	0,524
70	0,103	0,283	0,440	0,176	0,400	2,163	0,083	0,276	0,580
95	0,107	0,292	0,420	0,179	0,384	2,136	0,085	0,265	0,627
120	0,112	0,330	0,381	0,190	0,374	1,892	0,089	0,243	0,750
145	0,137	0,335	0,379	0,193	0,368	1,593	0,092	0,238	0,941
170	0,140	0,350	0,373	0,196	0,363	1,441	0,093	0,226	1,264
195	0,145	0,360	0,365	0,197	0,357	1,345	0,100	0,210	1,237
220	0,149	0,380	0,360	0,200	0,315	1,121	0,115	0,208	1,200
245	0,155	0,392	0,335	0,200	0,220	1,096	0,118	0,206	0,979
270	0,158	0,401	0,333	0,200	0,187	1,080	0,123	0,205	0,795

Finalmente en la figura 9 se representan los valores de desorción de los cationes divalentes para la arcilla mezcla ilítica-montmorillonítica.

FIG. 9. Curvas desorción Mg^{++} y Ca^{++} . Arcilla 3.

El descenso en los valores de Ca^{++} es más amplio entre las saturaciones 1 y 2, y el aumento del Mg^{++} se manifiesta más claramente entre la 2 y 3. Las razones $\text{Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$ presentan valores intermedios entre los correspondientes a las arcillas 1 y 2, mostrando la saturación 3 una cierta variabilidad.

Los resultados obtenidos y la desorción desarrollada pone de manifiesto que dentro del proceso de intercambio el descenso de los valores de desorción queda influenciado en mayor o menor grado por el tipo de arcilla, pareja de iones, grado y relación de saturación y punto de desorción.

BIBLIOGRAFIA

1. LAX, A., y GÓMEZ, F., *Anal. Edaf. Agrobiol.*, XXXVIII (1979), pág. 631.
2. CARPENA, O.; LAX, A., y VAHTRAS, K., *Soil. Sci.*, 113 (1971), pág. 194.
3. WIKLANDER, L., y VAHTRAS, K., *Soil Sci.*, 84 (1957), pág. 269.
4. WIKLANDER, L., y GHOSH, S. K., *Acta Agric. Scan.*, 20 (1970), pág. 105.
5. KUNZE, G. B., *Amer. Soc. Agro.*, part. 1, «Methods of soil Analysis» (1965), pág. 573.
6. SVERRE, H., y OMANG, A., *Anal. Chim. Acta*, 46 (1969), pág. 225.
7. GESSA, C., *Agrochimica*, 6 (1973), pág. 504.
8. HAJEK, B. F.; ADAMS, F., y COPE, J. T., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36 (1973), pág. 436.
9. BERMEJO MARTÍNEZ, F., *Tratado de Química Analítica*, Santiago, 1974.
10. FOTH, H. D., y TURK, L. K., *Fundamental of soil science*, John Wiley, London, 1972.
11. RADOSLOVICH, E. W., y NORRISH, K., *Amer. Mineral*, 47 (1962), pág. 599.
12. NAKAYAMA, F. S., *Soil Sci.*, 119 (1975), pág. 405.
13. BARSADHD, I., *Soil Sci.*, 108 (1968), pág. 38.

