

2.6. PRINCIPIOS QUE RIGEN LA METEORIZACION DE LAS CENIZAS VOLCANICAS EN REFERENCIA A LA FORMACION DE LOS ANDOSOLES

Por: Eduardo Besoain M.

Cuando se compara la composición de la arcilla de Andosoles originados a partir de cenizas de petrografía distinta, como una ceniza basáltica, riolítica o dacítica o desarrollados en condiciones ambientales muy diversas, como aquellas que prevalecen en la isla Kodiak, en Alaska, marcadamente subpolares o en la isla de Java, tropical perhúmedo, sorprende la similitud mineralógica de la arcilla de estos suelos. No existe prácticamente otro grupo que se desarrolle con tal versatilidad climatológica y petrográfica. Alofán, imogolita, componentes para-alofánicos son precisamente los que imponen una serie de propiedades y comportamiento característicos y específicos. La existencia de estos minerales en la arcilla, con singular preponderancia del alofán, no señala una coincidencia arbitraria sino una edafogénesis específica, condicionada por materiales parentales particulares, y que debe obedecer a ciertos principios comunes.

Diversos autores (Fieldes y Swindale, 1954; Fieldes, 1955; Fieldes y Furkert, 1966; Kanno, 1961; Wada y Harward, 1974; Wada, 1977, 1981; Besoain, 1972; Fernández y Tejedor, 1975) han sugerido secuencias de alteración de las cenizas volcánicas bajo condiciones de humedad y drenaje adecuados, las cuales son coincidentes en sus rasgos generales. Estos antecedentes junto a la revisión de numerosos trabajos* y excelentes revisiones generales (Les Andosols: P. Quantin, 1972; Soils derived from Tephra: F.C. Ugolini and R.J. Zakosi, 1979; Soils with variable charge: B.K. Theng (Ed.) 1980) permiten coordinar tres principios fundamentales referentes a la alteración de las cenizas volcánicas, que son: 1º Universalidad de la secuencia de alteración, 2º Especificidad y continuidad de los procesos, y 3º Efecto de la dominancia de silicatos no-cristalinos y para-cristalinos entre los primeros productos de neoformación.

2.6.1. 1º Universalidad de la secuencia de alteración

En los procesos de alteración de las cenizas volcánicas, los vidrios y minerales primarios se transforman en productos secundarios, originando componentes para-alofánicos, imogolita y principalmente alofán, los cuales tienden a formarse inicialmente independientemente de la composición petrográfica de las cenizas o del ambiente climático, en tanto prevalezcan niveles de humedad adecuados (800 mm anuales pp) y el drenaje sea bueno. En esta secuencia, el alofán y sus minerales acompañantes, encabeza una serie mineralógica que progresa en el tiempo hacia minerales cristalinos, más libres de defectos, más estables.

Sin duda, los factores intensidad (edad o duración de la meteorización, clima, vegetación, drenaje) y capacidad (superficie específica, estructura cristalina, estabilidad específica) implicados pueden influir variando la velocidad de formación o permitiendo la síntesis de pequeñas cantidades de minerales cristalinos, pero no afectan la tendencia. A igualdad petrográfica y granulométrica, una ceniza se alterará más rápidamente en un régimen tropical que en uno de tundra, pero en ambos el alofán, para-alofanes o imogolita serán los constituyentes dominantes de la arcilla. Aomine y Wada

* Ver referencia sobre la distribución mundial de los Andosoles (Figura 1 y Cuadro 1, Capítulo I: Los suelos, de este volumen).

(1962), por ejemplo, han demostrado el fenómeno de "meteorización diferencial" en cenizas y pómez de varios lugares de Japón, con la consecuencia de la formación local de haloisita en tanto la porción remanente permanece en estado alofánico. Es muy frecuente que, conjuntamente con el alofán, los Andosoles contengan caolinita, clorita, diversos minerales interestratificados de clorita-vermiculita, esmectita, o haloisita de 7 y 10A (Aomine, Inoue y Mizota, 1972; Besoain y Sepúlveda, 1983; Besoain, 1969; Sieffermann y Millot, 1969; Wada, 1981). Sin embargo, la existencia de estos filosilicatos en los Andosoles es un fenómeno restringido, motivado por variaciones locales de petrografía de las cenizas, del drenaje, la vegetación, que no contradicen en ningún caso, la generalidad de la secuencia enunciada.

Esta evolución es continua en el tiempo, en cuanto a que existe una gradación continua en el grado de orden/desorden, proyectándose desde componentes no-cristalinos con ordenaciones de rangos cortos, no repetitivos o rangos largos unidimensionales hacia minerales cristalinos con redes ordenadas. Siguiendo las ideas de Sherman (1962), en esta secuencia pueden definirse cuatro etapas de desarrollo: (1) iónica, (2) coloidal, (3) criptocristalina y (4) cristalina. Durante el curso de esta cristalización progresiva, se producirían, primero los diversos componentes secundarios que caracterizan la arcilla de los Andosoles y, sucesivamente, los minerales cristalinos que tipifican suelos de etapas de meteorización más avanzada, con cualidades bien definidas de estabilidad o persistencia en las condiciones de ambiente y tiempo. Un esquema de las reacciones de formación o transformación que experimentan los minerales componentes de esta secuencia puede verse en la Figura 1. En tanto, en el suelo dominen los minerales alofánicos o haya un aporte suficiente de cenizas volcánicas, la meteorización es marcadamente intrazonal; al transformarse el alofán en filosilicatos, la secuencia toma una dirección zonal ya que no depende del material parental sino de la acción del clima/tiempo; concluye la acción de los mecanismos protectores y los complejos humus-Fe, humus-Al o humus-alofán y sus cualidades buffer, que preservaba al alofán y a sus propiedades, desaparecen a medida que esta especie se transforma.

2.6.2. 2º Especificidad y continuidad de los procesos

El proceso de "andolización", esto es, el proceso por el cual se forman Andosoles, es específico y continuo.

Es específico en cuanto tiende a no reproducirse en otros materiales parentales que no sean cenizas volcánicas. La condición determinante del proceso se basa en la existencia de componentes vítreos lábiles, muy reactivos y con elevada superficie específica por unidad de volumen, condición que no se presenta en otros materiales parentales exceptuando las cenizas, pómez y algunas escorias o arenas volcánicas porosas. Un till glacial o el loess son también materiales fragmentados, con elevada superficie específica, pero carecen de vidrios; aunque en tales materiales pueden producirse alofanos, éstos se encuentran en baja proporción.

El proceso es continuo en cuanto a que una transición continua se produce término a término en esta secuencia. Los minerales de arcilla de un suelo representan, en el período actual, la fase más estable frente a las condiciones del ambiente. Para llegar a ese status mineralógico, los minerales han debido recorrer un camino, más o menos largo, desde su estado parental al presente, camino en el que existieron otros tramos de estabilidad y otras asociaciones minerales. Las etapas que constituyen esta progresión desde el tiempo cero al actual, constituye una secuencia de alteración. Durante la meteorización de las cenizas volcánicas, los productos —protoalofán, alofán, para-alofanes, imogolita, haloisita-10A y 7A— señalan *niveles de estabilidad*, o sea, predominios de una o

más especies en tiempos y ambientes de alteración dados, pero sin que la transición se detenga. La secuencia de alteración de las cenizas está relativamente bien conocida en su etapa andosólica, pero mucho menos en sus extremos de inicio y término. Podría admitirse que la masa de alofán y sus minerales acompañantes se transforman gradualmente en haloisita, lo cual implicaría la existencia de estados intermediarios. Tales intermediarios no se han detectado con certeza. Es posible que limitaciones analíticas o aún conceptuales dificulten detectar estos intermediarios. Es posible, entonces, que la masa de alofán de un depósito alcance en el tiempo un estado de desestabilización tal que rápidamente, en un período breve, se transforme en haloisita, defectuosa o de baja cristalinidad, la que en poco tiempo, pasa a haloisita bien cristalizada. Formas globulares de haloisita que se suponen representan morfologías primitivas de cristalización de alofán hacia haloisita, han sido observadas por Sudo y Takahashi (1956). Morfologías glomerulares de haloisita en suelos de cenizas volcánicas se consideran ser formas de iniciación de la cristalización del alofán (Sieffermann y Millot, 1969; Sieffermann, 1973). Haloisitas mal cristalizadas, criptocristalinas, con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alrededor de 2,0, han sido identificadas por Chukhrov *et al*, (1964, 1965) en depósitos de alofanos de Europa.

Estrictamente, los términos de la secuencia de meteorización de las cenizas volcánicas son metaestables, pero a medida que ésta progresa, las especies se hacen más estables (proto-alofán, componentes para-alofánicos, alofán, haloisita-10A, haloisita-7A, caolinita mal cristalizada...) y los tiempos de persistencia se amplían considerablemente.

La transformación del alofán en haloisita no es una reacción de cristalización que pueda expresarse simplemente como una función del tiempo (Nagasawa, 1978) sino como un compromiso del tiempo y el ambiente de alteración.

En términos de tiempo, las primeras etapas de alteración son muy rápidas, especialmente en climas tropicales. La etapa iónica, por ejemplo, debe comenzar inmediatamente que las cenizas se contactan con los agentes de meteorización; su duración puede ser de algunos años a decenas de años, de acuerdo a la naturaleza de la ceniza parental y la eventual adición de cenizas frescas que reinicien el proceso. La etapa coloidal —protoalofán, protoimogolita, alofán, imogolita— se inicia también tempranamente, pudiendo ser simultánea a la etapa iónica. Estudios sobre cenizas volcánicas de sólo 6 – 8 años del volcán Irazú, de Costa Rica, han demostrado que la cantidad de material coloidal $< 2 \mu\text{m}$, alcanzaba a 2,5 – 2,8%, lo que daba un promedio de formación de arcilla de 0,33 g/100 g de material parental por año. Parte importante de esta "arcilla" debe haber llegado preformada con la ceniza parental misma, pero otra es producto de alteración. Osaka (1963) observó la formación de pequeñas cantidades de geles alofánicos en cenizas de 2 años de antigüedad en algunos centros volcánicos activos de Japón. Las erupciones de cenizas eruptadas por el volcán Sakurajima, Japón, en 1914 (Shinagawa, 1962) y del volcán Novorupta (Kodiak, Alaska) en 1912 (Rieger y Wunderlich, 1960; Simmonson y Rieger, 1967) formaron, en menos de 60 años Andosoles bien definidos. Los estudios de Soerianegara (1969) en la isla Putgang, Java han evidenciado la formación de un Entic Umbrandept a partir de una toba pumicítica arrojada por el volcán Krakatoa en 1883. Esta isla, tiene un clima tropical lluvioso. Similarmente, en las islas Nueva Hébridas, bajo las mismas condiciones climáticas que imperan en Putgang, Quantin (1972) ha constatado que la alteración de las cenizas volcánicas es tan rápida que al cabo de algunas pocas decenas de años se ha formado un suelo poco evolucionado, con un horizonte humífero, rico en materia orgánica y arcillas alofánicas. Según Quantin, en un millar de años se forma un Andosol bien definido.

Formado el alofán, este puede permanecer algunos miles de años en el sistema, siendo este período fuertemente influenciado por la intensidad de los factores del ambiente. En Chile, se considera que bajo las condiciones de clima mediterráneo que prevalecen, el alofán puede persistir* hasta 25.000 años (Besoain, 1969; Besoain y Sepúlveda, 1983), aunque en la Región de los Lagos se han encontrado estratos alofánicos en paleosoles de 40.000 años de edad, preservados por sedimentos morrénicos del Würm (Laugenie, 1982). Los estudios de Kirkman y Pullar (1978) en tefras riolíticas de Opotiki, isla Norte (Nueva Zelanda), con edades que se incrementaban hasta 120 - 220.000 años, demostraban que hasta 10.000 años los alofanos dominaban la arcilla, después de lo cual comenzaban a cristalizar pequeñas partículas de haloisita, mineral que a los 42.000 años se hacía dominante. En algunas tefras y paleosoles de la isla Norte y Taranaki (Nueva Zelanda) Kirkman y McHardy (1980) han comprobado que el vidrio riolítico se transforma en alofán en alrededor de 3.000 años, pero que las tefras andesíticas lo hacen sólo en 300 años. Después de 7.000 años, el alofán riolítico comienza a cristalizar en haloisita, en cambio el alofán andesítico, persiste, al menos 100.000 años, con pequeña formación de haloisita. La rápida alteración de los vidrios andesíticos se debe a su presencia como microlitos finos, a la extensa sustitución de Si por Al en la estructura y al elevado nivel de Ca, unido flojamente, y por lo tanto, fácilmente extraíble por los procesos de meteorización. Simultáneamente se produce una marcada pérdida de SiO₂, con el consecuente aumento del contenido de alúmina y, por lo tanto, un incremento en la proporción de uniones Al-OH y el contenido de Al^{VI}. Así, el anión silicato está menos condensado que en los vidrios y no proporciona un ambiente adecuado para la cristalización de haloisita. Además, Kirkman y McHardy, sugieren que la ausencia de haloisita y la persistencia del alofán se debería a la presencia de geles de óxidos de Fe, que podrían inhibir la formación de gibbsita en estas tefras. Aomine y Miyaushi (1963) y Aomine (1966) han determinado tiempos de 8 - 9.000 años para la transformación de alofán en haloisita bien cristalizada en Choyo, Kyushu (Japón).

Transformado el alofán en minerales cristalinos, particularmente haloisita, ésta puede persistir, de acuerdo al ambiente de meteorización, decenas a miles de siglos. Los suelos Rojo Arcillosos, por ejemplo, el suelo Collipulli, de edad presunta Riss/Würm (Laugenie *et al*, 1975) o Mindell/Riss (Lauer y Besoain, 1983, no publicado) tiene arcillas constituidas por una mezcla de haloisita-7A laminar en profundidad, con mucha semejanza a los "fire-clay", y haloisita-7A tubular en la superficie. El suelo Fresia, probablemente Riss/Würm, tiene arcillas constituidas por haloisita-7A tubular y algo de haloisita laminar en profundidad y alofán en la superficie. Paleosoles derivados de piroclastitas de edad Riss/Würm o Mindell/Riss de la península de Shimokita, al norte de Honshu, Japón, contienen arcillas constituidas por caolinita y haloisita y algunos óxidos de hierro (Matsui, 1967).

En cierta medida, la serie mineralógica que se origina por alteración de las cenizas volcánicas, sigue una secuencia asimilable a la llamada ley de las reacciones sucesivas de Ostwald (1897), la cual indica que, "una masa fundida al cristalizar no obtiene, por lo general, la forma de la red cristalina más estable a la temperatura de solidificación sino que, en primer lugar se origina la modificación sólida inestable y más energética, la cual pasa, sucesivamente, a formas poco estables hasta llegar a la modificación más estable. Las formas inestables son metaestables". En los suelos, las "masas fundidas" serían los primeros productos de alteración de las cenizas volcánicas, iones o geles hidratados de Al, Fe, Si. Las formas más primitivas de alofán, v. gr., protoalofán, componentes

* Como mineral dominante.

para-alofánicos, proto-imogolita, constituirían la modificación inestable, a la cual siguen el alofán e imogolita, como formas más estables hasta llegar a la haloisita-10A o 7A o caolinita, si la transformación de haloisita en caolinita es posible, o si constituyen series independientes, como las formas estables de la secuencia*

2.6.3. 3º Dominancia del alofán entre los primeros productos de alteración de las cenizas volcánicas

A igualdad de operación de los factores formadores, el grado de cohesión del material parental volcánico —toba compactada, brecha, roca efusiva, ceniza— determina que el proceso tome direcciones diferentes, lo cual es una consecuencia de que la meteorización química de los minerales parentales es, esencialmente, una reacción de superficie. Bajo condiciones adecuadas de humedad y drenaje, el depósito de ceniza incoherente se alterará más rápido que un substrato compacto, cualidad que determina no sólo una dinámica distinta sino diferencias cuali y cuantitativas en los productos de meteorización. Factores como la estructura, la densidad, la composición química y mineralógica, las sustituciones isomórficas, el pH y Eh, la temperatura y precipitación influyen en la alteración de los minerales, pero es el desarrollo del área superficial la que cuantifica la magnitud del ataque.

Un depósito de ceniza volcánica, debido a la naturaleza fragmentaria y vesicular, es un sistema abierto, permeable y poroso, capaz de absorber agua y con un grado de infiltración óptimo. Son substratos que han experimentado una intensa meteorización física, que otros materiales coherentes deben sufrir previamente a la alteración química. La permeabilidad de un depósito de ceniza permite a las soluciones introducirse profunda y rápidamente en el perfil, de modo que las partículas se descomponen por todos lados simultáneamente, lo que determina que un primer producto de meteorización se haga dominante en el depósito. Tratándose de un sistema abierto, las sustancias reaccionantes no alcanzan un equilibrio con sus productos, de modo que la alteración se hace continua y acelerada. Por el contrario, en un material compacto de composición similar, como ser una roca o una ignimbrita basáltica, la meteorización se inicia en la periferia. Los primeros productos que se forman se disponen como una película de nuevos componentes cuya naturaleza variará sucesivamente mientras más profunda sea la meteorización en la roca. Con el tiempo, los fenómenos de alteración internos se distancian de aquellos de la superficie, ya que las condiciones del interior —substrato y soluciones— son diferentes a las superficiales. Tal proceso es lento y permite que diferentes productos de alteración coexistan con el material parental constituyendo una mezcla mineralógica heterogénea. De ahí que persevere cierta resistencia al lavado de solutos y que los materiales coherentes desarrollen suelos que, durante largo tiempo, exhiban reacciones neutras.

Con todo, las cenizas volcánicas no son materiales exclusivos en la producción de componentes no-cristalinos o para-cristalinos, ya que en la mayoría de los suelos existen pequeñas cantidades de estos componentes (Mitchell *et al*, 1964). El horizonte Bir de los Podzoles, tiene un fuerte contenido de materiales no-cristalinos, que son algo diferentes del alofán de las cenizas volcánicas.

* Indudablemente la etapa de meteorización final de cualquier suelo debe ser un sistema con fuerte predominio de óxidos (Fe, Al, Si, Ti...) muy estables, con bajo contenido de sílice. Los minerales de arcilla 1:1, probablemente se destruyen o quedan reducidos a una proporción baja. En la secuencia de las cenizas volcánicas nos interesan sólo las fases arcillosas más estables.

Mientras en los Andosoles, el material no-cristalino es un compuesto de Si-Al, en los Podzoles frecuentemente es Si-Al-Fe-material húmico, con baja capacidad de retención de agua. Raman y Mortland (1969) estudiaron detalladamente el Podzol franco-arenoso Onoway (EE.UU.) y encontraron que el contenido de material amorfo en los horizontes Ap (0 - 22 cm), B2ir (22 - 24 cm), B2t (24 - 38 cm) y C (+ 38 cm) era de 59,4; 68,8; 58,2 y 53,5% respectivamente. Comprobaron que parte del Fe total de las muestras (1,43 - 2,17%) estaba unido estructuralmente a la sílice y alúmina amorfas. La relación $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ del material amorfo variaba entre 1,25 - 1,71 un hecho que, según los autores, lo diferenciaba de la mayoría de los alofanos de origen volcánico. Sin embargo, hay ejemplos de estrecha analogía del material amorfo podzólico con el alofán, como aquel citado por Brydon y Shimoda (1972) en un Podzol de Nova Scotia (Canadá) derivado de un till glacial, bajo condiciones de drenaje imperfecto. Fieldes y Furkert (1968) informan de un material semejante al alofán que se produce en los procesos de podzolización. En algunos suelos derivados de loess se ha comprobado la presencia de un gel mixto Fe-Al-Si, como aquel descrito por Kirkman (1973a, 1973b) en un suelo derivado de grauvaca, en Nueva Zelanda. Patterson (1964) encontró un alofán casi puro y gel de sílice-alúmina en una saprolita basáltica de Maui, la cual posteriormente se comprobó que se trataba de imogolita (Wada y Harward, 1974). Un alofán de composición $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ fue encontrado en una granodiorita de California, conjuntamente con cristales de plagioclasa, lo que representa, probablemente, estadios de alteración iniciales de la roca (Snetsinger, 1967). La presencia de imogolita y proto-imogolita-alofán ha sido determinada en horizontes espódicos de algunos podzoles húmicos (Farmer, Russell y Berrow,

1980). En suelos de Escocia, es usual encontrar trazas de imogolita en los horizontes Bs (Tait *et al.*, 1978). Farmer (1982) explica la presencia de imogolita y alofán con estructura de imogolita (proto-imogolita alofán) en el horizonte Bs de los podzoles por depositación de soles de silicato-hidroxialuminio (proto-imogolita), que tienen la suficiente estabilidad química y coloidal para actuar como agentes de transporte de Al y en parte, Fe.

Debe insistirse en el carácter restringido de estos hechos. Los alofanos o imogolitas producidos en podzoles, loess, latosoles, till glacial, etc., y en general, en cualquier material de suelo, si bien cualitativamente pueden ser de gran interés, cuantitativamente son poco significativos. En ninguno de los ejemplos citados hay formación masiva de alofán como en un suelo de ceniza volcánica. En otros casos no está claro si el uso del nombre de alofán es completamente correcto.

La formación masiva de alofán, componentes para-alofánicos e imogolita, otorga propiedades y comportamientos definidos a los Andosoles. El alofán actúa como un sistema conservador, que trata de autopropetarse en el tiempo, particularmente a través del establecimiento de asociaciones complejas y muy estables con la materia húmica y al desarrollo de mecanismos buffer muy eficientes frente a acciones destructivas o modificantes como podzolización, gleysación, etc. Pese a ello, su persistencia en el suelo no puede considerarse demasiado extensa, aunque es fuertemente dependiente de las condiciones del ambiente. Las condiciones de humedad permanente favorecen su persistencia; alternancias con períodos secos, estimulan su transformación a minerales 1:1; un ambiente cerrado, puede transformarlo en minerales 2:1.

Si se comparan materiales parentales de la misma composición petrográfica, como cenizas, tobas compactadas o lavas, se nota que en las primeras predominan componentes alofánicos y minerales cristalinos en las segundas. Si en la superficie de una roca se forman minerales amorfos, lo harán en pequeña cantidad y tenderán a transformarse rápidamente en minerales cristalinos, ya que el medio no favorece su preservación.

No todos los suelos derivados de cenizas volcánicas tienen alofán como especie dominante de la arcilla. Estudios llevados a cabo por Mizota y Aomine (1975) en 13 suelos derivados de cenizas volcánicas de Miyagi e Iwate (Japón), demuestran que el alofán e imogolita predominan en los suelos derivados de cenizas basálticas o andesíticas, mientras que minerales 2:1 y 2:2, materiales ricos en geles de alúmina y componentes para-alofánicos son abundantes en suelos derivados de cenizas cuarzo-andesíticas. Estos mismos autores, comprobaron en Andosoles de Fukuoka, Kyushu (Japón) que los horizontes superiores no contenían alofán, sino geles de alúmina, gibbsita, clorita e interstratificados de clorita-vermiculita, en tanto que los horizontes inferiores estaban compuestos de alofán y gibbsita o haloisita. La petrografía de los horizontes superiores era cuarzo-andesítica y la de los inferiores, andesítica-pumicítica alterada. Parece ser que la mineralogía de las arcillas de los Andosoles difiere según sea la naturaleza petrológica del material parental, horizontes y edad de la formación del suelo (Inoue y Yoshida, 1981). Parece indudable que el contenido de cuarzo podría correlacionarse con la abundancia de alofán en los suelos de cenizas volcánicas y que, en general, a mayor contenido de cuarzo, menor es el contenido de alofán en la arcilla (Mizota y Aomine, 1975; Wada, 1980). Sin embargo, el contenido de cuarzo es bajo en las cenizas volcánicas, excepto en un grupo restringido de cenizas como las cuarzo-andesíticas y en los términos ácidos como riolitas, dacitas, traquiandesitas, algunas fonolitas. Lo que no cabe duda es que el contenido de minerales 2:1 y 2:2 se relaciona con la naturaleza petrológica de las cenizas, y que el contenido de minerales de capa, en Andosoles japoneses, es mayor en las arcillas de suelos derivados de cenizas dacíticas que en los de cenizas andesíticas (Wada, 1981).

En resumen, los principios enunciados sobre la meteorización de las cenizas volcánicas, son generales y reflejan, a grandes rasgos, lo que ocurre durante la alteración de las cenizas. Aunque existen numerosas situaciones de excepción, tienden a cumplirse, a pesar de las variaciones climáticas y petrográficas.

2.6.4. Bibliografía

- AOMINE, S. 1966. Age of the youngest hydrated halloysite of Kyushu. *Nature* 212: 648.
- _____, A. INOUE y C. MIZOTA. 1972. Imogolite of Chilean volcanic ash soils. *Clay Science*, 4: 95-103.
- _____ y N. MIYAUSHI. 1962. Clay mineral from diatage in warm and humid climate. *Soil Sci. Pt. Nutr.*, 8: 186-190.
- _____ y K. WADA. 1962. Differential weathering of volcanic ash and pumice resulting in formation of hydrated halloysite. *Amer. Mineralogist*, 47: 1024-1048.
- BESOAIN, E. 1969. Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Inaug. Diss. Universität Bonn, Alemania. 344 p.
- _____, 1972. Mineralogía de las arcillas de algunos suelos volcánicos de Costa Rica. II Panel de Suelos Volcánicos de América Latina, Pasto, Colombia. IICA/OEA, Universidad de Nariño. Serie "Informes de Conferencias, Cursos y Reuniones". N° 82: 249-278.
- _____ y G. SEPULVEDA. 1983. Características y propiedades de algunos Dystrandeps de la Región de los Lagos, sur de Chile. II. Carga y superficie específica. *Agric. Técnica*, 43: 223-239.

- BRYDON, J.E. y S. SHIMODA. 1972. Allophane and other amorphous constituents in a podzol of Nova Scotia. *Can. J. Soil. Sc.* 52: 465-475.
- CHUKHROV, F.V.; S.I. BERKLIN; L.P. ERMILOVA; V.A. MOLEVA y E.S. RUDNITSKAYA. 1964. Sobre el problema de los alofanos. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Sér. Geol.* N° 4: 3-19 (en ruso).
- _____ ; S.I. BERKLIN; L.P. ERMILOVA; V.A. MOLEVA y E.S. RUDNITSKAYA. 1965. Allophanes from deposits of the USSR. *International Clay Conf. Stockholm, Sweden. Vol. II:* 19-28.
- FARMER, V.C. 1982. Significance of the presence of allophane and imogolite in podzol Bs horizons for podzolisation mechanism: a review. *Soil Sci. Pl. Nutr.* 28: 571-578.
- _____ ; J.D. RUSSELL y K.L. BERROW. 1980. Imogolite and protoimogolite allophane in spodic horizons: evidence for a mobile aluminium silicate complex in podzol formation. *J. Soil Sci.*, 31: 673-684.
- FERNANDEZ CALDAS, E. y M.L. TEJEDOR. 1975. Andosoles de las Islas Canarias. Servicio Público. Caja General de Ahorros de Santa Cruz de Tenerife. 210 p.
- FIELDDES, M. 1955. Allophane and related mineral colloids. *N.Z. J. Sci. Tech.*, 37: 336-350.
- _____ y R.J. FURKERT. 1966. The nature of allophane in soils. Part 2: differences in composition. *N.Z. J. Sci.* 9: 608-622.
- _____ y L.D. SWINDALE. 1954. Chemical weathering of silicates in soil formation. *N.Z. J. Sci. Techn.*, 36: 195-210.
- FURKERT, R.J. y M. FIELDDES. 1968. Allophane in New Zealand Soils. 9th Inter. Soil Sci. Congr. Trans. (Adelaide), III: 133-141.
- KANNO, I. 1961. Genesis and classification on main genetic soil types in Japan. 1. Introduction and Humic Allophane Soils. *The Bull. Kyushu Agric. Exp. Station*, VII: 1-185.
- KIRKMAN, J.H. 1973. Amorphous inorganic materials in three soils formed from loess. Part I and II. *New Z. J. Sci.* 16: 73-100.
- _____ y N.J. MCHARDY. 1980. A comparative study of the morphology chemical composition and weathering of rhyolitic and andesitic glass. *Clay Minerals.* 15: 165-173.
- _____ y PULLAR. 1978. Halloysite in Late Pleistocene Rhyolitic tephra beds, near Opotiki, Coastal Bay of Plenty, North Island New Zealand. *Austr. J. Soil Res.* 16: 1-8.
- INOUE, K. y M. YOSHIDA. 1981. Physical, chemical and clay mineralogical properties of the Al and buried A horizons of Ando Soils from the upper Kitakami river basin, Japan. *Soil Sc. Pl. Nutr.* 27: 523-534.
- LAUER, W. y E. BESOAIN. 1983. Relaciones entre sedimentos cuaternarios y la mineralogía de las arcillas (en preparación).
- LAUGENIE, C. 1982. La region des lacs, Chili Meridional. *Recherches sur l'évolution géomorphologique d'un pémont glaciaire quaternaire andin.* Tomo I. 332 p. These de Doctorat d'État Université de Bordeaux, France.

- _____ ; F. COLMET-DAAGE; E. BESOAIN y M. DELAUNE. 1975. Note sur les limons volcaniques des piedmonts glaciaires chiliens meridionaux. Bull. Assoc. Géog. Franc. 426: 187-193.
- MATSUI, T. 1967. On the relic red soils of Japan. Quaternary soils: 224-244. Proc. Vol. 9. VII Congr. Inter. Assoc. for Quaternary Research. R.B. Morrison and H.E. Wright (editors).
- MITCHELL, B.D.; V.C. FARMER. y W.J. MCHARDY. 1964. Amorphous materials in soil. Advances in Agronomy N^o 16: 327-383. Academic Press.
- MIZOTA, C. y S. AOMINE. 1975. Relationships between the petrological nature and clay mineral composition of volcanic ash soils distributed in the suburbs of Fukuoka-city, Kyushu. Soil Sci. Pl. Nutr., 21: 93-105.
- NAGASAWA, K. 1978. Weathering of volcanic ash and other pyroclastics materials. Chapter 2: 105-125. En: Clays and Clay Minerals of Japan. T. Sudo y S. Shimoda (editors). Elsevier.
- OSAKA, J. 1961. On the mechanism of formation of precipitated allophane. Advances Clay Sci., 3: 342-343.
- OSTWALD, W. 1897. Ley de las reacciones sucesivas. Citado por H. Salmang en: La Cerámica, los fundamentos químicos y físicos. Reverte. 337 p.
- PATTERSON, S.H. 1964. Halloysitic underclay and amorphous inorganic matter in Hawaii. 12th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals: 153-172. Pergamon.
- QUANTIN, P. 1972. Les Andosols. Revue bibliographique des connaissances actuelles. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol. Vol. X, N^o 3: 273-301.
- RAMAN, K.V. y M.M. MORTLAND. 1969. Amorphous material in a spodosol: mineralogical and chemical properties. Geoderma, 3: 37-44.
- RIEGER, S. y E. WUNDERLICH. 1960. Soil survey and vegetation of northeastern Kodiak island area, Alaska. U.S.D.A. Soil Survey Serie, N^o 17. 46 p.
- SHERMAN, D.G. 1962. Weathering in soil science. Soil Sci. Soc. Trans. Joint Meeting of Commission IV and V: 24-32. Palmerston, New Zealand. J.G. Neale (ed.).
- SHINAGAWA, A. 1962. Further accumulation of humus on the volcanic ash soils originated from volcano Sakurajima's ashes. Bull. Fac. Agr. Kagoshima Univ. N^o 11: 155-205.
- SIEFFERMANN, G. 1973. Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun. Mémoires ORSTOM, N^o 66. 183 p. París, France.
- _____ y G. MILLOT. 1969. Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroun. Allophanes, halloysite, metahalloysite, kaolinite and gibbsite. Intern. Clay Conf. Vol. I: 417-430. Tokyo, Japan.
- SIMMONSON, R.W. y S. RIEGER. 1967. Soils on the Andepts suborder in Alaska. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31: 692-699.
- SNETSINGER, S.G. 1967. High alumina allophane as a weathering product of plagioclase. Am. Mineralogist, 52: 254-262.

- SOERIANEGARA, I. 1969. Soils of Peutjang Island, southwest Java. *Geoderma*, 2: 297-308.
- SUDO, T. y H. TAKAHASHI. 1956. Shapes of halloysite particles in japanese clays. *Clays and Clay Minerals*. IVth Nat. Conf. University Park, Pennsylv. 1955 Proceedings: 67-79. Pergamon.
- TAIT, J.M.; N. YOSHINAGA y B.D. MITCHELL. 1978. The occurrence of imogolite in some Scottish soils. *Soil Sci. Pl. Nutr.* 24: 141-151.
- THENG, B.G. (editor). 1980. Soils with variable charge. *New Zealand Soc. of Soil Science*. 448 p.
- UGOLINI, F.C. y R.J. ZASOSKI. 1979. Soils derived from tephra. Chapter 4: 83-124. En: *Volcanic Activity and Human Ecology*. P.D. Scheets y D.K. Grayson (editors). Academic Press. N.Y.
- WADA, K. 1977. Allophane and imogolite. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (editors). *Minerals in Soil Environments*. Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wis. p: 603-638.
- _____. 1980. Mineralogical characteristics of Andisols. Chapter 6. In: *Soil with variable charge*. B.G. Theng (ed.). *New Zealand Soc. of Soil Science*. p. 87-107.
- _____ y M.E. HARWARD. 1974. Amorphous constituents of soils. *Adv. in Agronomy*, 26: 211-260.