CAPÍTULO 6

PROCESOS FUNDAMENTALES EN LA PEDOGÉNESIS

El proceso de formación dominante en cada sitio refleja el balance entre los procesos pedogenéticos de pérdida, ganancia, redistribución interna y cambios químicos y físicos. La morfología del perfil y las propiedades del suelo son el resultado de la acción, por largos periodos de tiempo, de los factores que desencadenan determinados procesos actuando en un volumen de suelo, que se comporta como un sistema abierto a la materia y a la energía que intercambia con el ambiente (Chadwick y Graham, 2000).

La Pedogénesis puede ser definida como el proceso de desarrollo de suelo. A finales del siglo, los científicos Hilgard en los Estados Unidos y el ruso Dukuchaev sugirieron por separado que la pedogenésis principalmente estaba controlada por el clima y la vegetación. (Jenny, 1941). Esta idea se basó en la observación de que suelos de áreas espacialmente separados tenían desarrollados comparables cuando su clima y vegetación eran similares. En los años 1941, Hans Jenny amplió estas ideas basadas en las observaciones de muchos estudios anteriores que examinan los procesos en la formación de suelos. Jenny (1941) postuló que los tipos de suelos que se desarrollan en un área particular en gran parte son determinados por cinco factores interrelacionados: Clima, Organismos, Material parental, Topografía, y Tiempo.

El clima juega un papel muy importante en la génesis de un suelo. A escala global, hay una correlación obvia entre tipos de suelo y los sistemas de clasificación climática. A escalas regionales y locales, el clima se hace menos importante en la formación de suelo. Así, la pedogenésis está más bajo la influencia de factores como el material parental, la topografía, la vegetación, y el tiempo. Las dos variables climáticas más importantes que influyen en la formación de suelo son la temperatura y la humedad.

La temperatura tiene una influencia directa sobre la meteorización de los minerales primarios. Las tasas de reacción generalmente aumentan con el incremento de la temperaturas. La Temperatura también influye en la actividad de microorganismos de suelo, en la humificación, la frecuencia y la magnitud de reacciones de químicas de suelo, y la tasa de crecimiento de planta. Los niveles de humedad en la mayor parte de suelos principalmente son controlados por el adición del agua vía la precipitación menos las pérdidas debido a evapotranspiración. Si las adiciones del agua por precipitación sobrepasan pérdidas de evapotranspiración, los niveles de humedad en un suelo tienden a ser altos. Si la pérdida de agua debido a evapotranspiración excede entradas de la precipitación, los niveles de humedad en un suelo tienden a ser bajos. La disponibilidad de humedad en un suelo promueve meteorización, las reacciones químicas, y el crecimiento de planta. La disponibilidad de agua, también tiene una gran influencia sobre el pH del suelo y la descomposición de la materia orgánica.

Los Organismos juegan un papel importante en un número de procesos de pedogenéticos. Entre ellos están: la acumulación de materia orgánica, la mezcla de perfil, y los ciclos biogeoquímicos de nutrientes entre la vegetación y el suelo. El ciclo de nitrógeno y el carbón en suelos está casi completamente controlado por la presencia de animales y plantas. En el proceso de descomposición de los restos orgánicos caídos al suelo, los organismos agregan el humus y sustancias nutritivas al suelo que influye en la estructura de suelo y la fertilidad. La vegetación superficial también protege las capas

superiores de un suelo de la erosión por vía desarrollo de estructura en la superficie de suelos y reduciendo la velocidad del viento y el agua a través de la superficie del terreno.

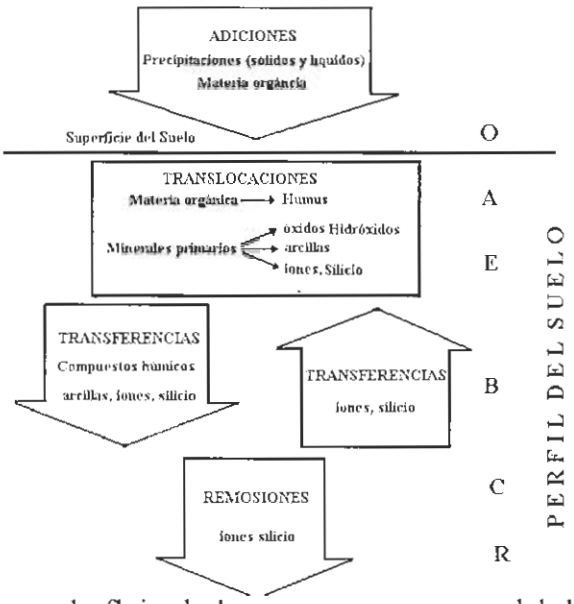


Figura 6.1. Un diagrama de flujo de los procesos mayores del desarrollo del perfil del suelo según Simonson (1959).

El material parental se refiere a los minerales del saprolito de los cuales se ha desarrollado el suelo. Estos materiales pueden ser el resultado de los residuos de la meteorización de la roca o de sedimento transportado en un área por las fuerzas erosivas de viento, el agua, o el hielo. La pedogénesis es a menudo más rápida sobre sedimentos transportados ya que la meteorización de la roca, por lo general toma un período largo de tiempo. La influencia de material parental sobre pedogénesis por lo general está relacionada con la textura de suelo, la química de suelo, y el ciclo de nutrientes.

La topografía generalmente modifica el desarrollo de suelo a una escala local o regional. La topografía tiene influencia sobre el microclima y el drenaje, afectando la pedogénesis. Los suelos que se desarrollan sobre cuestas moderadas son, a menudo, mejores drenados que suelos ubicados en el fondo de valles. Un buen drenaje aumenta el número de procesos pedogenéticos de iluviación y eluviación que son responsables del desarrollo de horizontes de suelo. En las condiciones de drenaje pobre, los suelos tienden a ser poco desarrollados. Topografías escarpadas inhiben el desarrollo de suelos debido a la erosión. La erosión puede retardar el desarrollo por la pérdida continuada de sedimentos superficiales. El microclima del suelo está, también, bajo la influencia de la topografía. En algunas parte de la tierra, una de las faldas de las montañas tienden a ser más caliente que la otra. Esta diferencia determina que los suelos de las dos áreas sean diferentes en términos de la profundidad, la textura, la actividad biológica, y el desarrollo de perfil de suelo.

El tiempo influye en las consecuencias temporales de todos los factores descritos encima. Muchos procesos se hacen de estado estable cuando un suelo alcanza la madurez. Los procesos pedogenéticos en suelos jóvenes se mantienen, por lo general, en cambios activos en la tentativa de alcanzar equilibrio.

La Pedogénesis puede ser lenta o rápida dependiendo del cambio de energía interna con relación a los factores ambientales. Cuando ocurre un cambio en estos y no causan un cambio en el suelo, se dice que el suelo está en un estado de inercia pedogenético. En contraste, cuando algunas propiedades del suelo cambian espontáneamente en respuesta a un estimulo externo o interno, el suelo esta en un estado de irreversibilidad pedogenética (Chadwick y Chorover, 2000).

Todo lo anterior se pude resumir en cuatro grandes procesos que ocurren en los suelos del mundo (Wirkeland, 1984): Laterización en zonas cálidas, Podsolización en regiones frías, procesos dominantes en climas húmedos. Suelos de zonas áridas y semiáridas son formados por procesos de Calcificación y Salinización. En las regiones pobremente drenadas, especialmente húmedas y frías se desarrollan procesos de Gleización. En aquellos sitios donde el material parental es la ceniza volcánica los suelos se forman bajo un proceso de Andolización (Shoji et al; 1993).

En este capítulo se describen algunos de los procesos más importantes en la formación del suelo. Empezando con dos aspectos universales que se presentan en la génesis de todos los suelos: la acumulación y transformación de la materia orgánica y el desarrollo de la estructura pedológica. Los demás procesos están presentados en función del flujo de agua y que en algún grado, reflejan la influencia del lavado de iones y sustancias en el perfil del suelo, como son: la acumulación de sales solubles y yeso, la acumulación de carbonato de calcio, la acumulación de sílice, la redistribución de arcilla, la complejación y redistribución de hierro y aluminio, el lavado de silicio y acumulación de óxidos de hierro, aluminio y manganeso. A continuación, el proceso donde la presencia de un exceso de agua causa ausencia de oxigeno, favoreciendo procesos hidromórficos. Finalmente se presenta el proceso donde el tamaño del material parental tiene una gran influencia.

6.1. Materia Orgánica. Acumulaciones y transformaciones

La totalidad de la materia orgánica del suelo se puede reunir fundamentales en dos grupos (Stevenson, 1982; Kononova, 1966). El primero está formado por restos orgánicos; los cuales son aquellos materiales identificables como las partes total o parcialmente alteradas de la biomasa (plantas, animales y microorganismos); representa los grupos de descomposición o los productos de la actividad vital (metabolismo y resíntesis) de la población viva. Lo característico de estos compuestos es que son identificables por la química orgánica (proteínas y aminoácidos, hidratos de carbono simples y compuestos, resinas, grasas, ligninas y otros). Las sustancias de este grupo se consideran como fuentes de nutrientes para las plantas y los organismos del suelo. Igualmente, se les atribuyen actividades estimulantes e inhibidoras de crecimiento de las plantas, como antibióticos y vitaminas. La producción de CO_2 del suelo, respiración, está asociada a su utilización como sustrato por los microorganismos del suelo.

Al segundo grupo componente de la materia orgánica del suelo y se le llama sustancias húmicas. Su formación se realiza por procesos de complicadas transformaciones de los restos vegetales y animales del primer grupo. El término es aplicado a compuestos que se forman en el suelo, por procesos no mediados por la vida (Kumada, 1987). Estos procesos son colectivamente llamados humificación y producen una mezcla de sustancias que tienen una alta resistencia al posterior ataque microbiano y son completamente diferentes, en composición química, a cualquier sustancia vegetal o

animal que les dio origen. Este componente, de color negro oscuro, de la fase sólida del suelo juega un papel significativo en la formación y estabilización de los agregados, en el control de la acidez, en el reciclaje de elementos nutritivos, en la desintoxicación de compuestos peligrosos que llegan al suelo y en la fertilidad de éste.

En términos simples, la sustancias húmicas son una mezcla de compuestos que no son sintetizados directamente en los procesos bioquímicos que suceden en el suelo, aunque ellos tienen una acción inicial importante. Mas específicamente, las sustancias húmicas son compuestos poliméricos formados a partir de los compuestos producidos por acción microbial y que difieren de estos biopolímeros por su estructura molecular y su larga persistencia en el tiempo. La definición de sustancias húmicas no implica un grupo particular de compuestos orgánicos, de relativa masa molecular o reactividad química. Es esencialmente un grupo muy disímil de compuestos orgánicos de naturaleza refractaria o recalcitrante (Stevenson, 1982).

La humificación de los restos orgánicos está caracterizada, inicialmente por una fragmentación de los restos orgánicos y por la formación del humus, el cual muestra una disminución continua de la relación C/N a medida que avanza. La meteorización de la roca está caracterizada por una fragmentación física, la formación de arcillas y la disminución de la relación SiO_2/Al_2O_3 del material residual. Así, la humificación y la meteorización pueden ser consideradas procesos análogos (Kumada, 1987).

Las sustancias orgánicas son sintetizadas y mantenidas por fuerzas vitales. Ellas son inestables cuando las plantas y animales mueren. Los minerales en las rocas fueron sintetizados en presencia de altas temperaturas y altas presiones en la litosfera. Ellos son inestables en la superficie de la tierra, donde están sometidos a bajas temperaturas, bajas presiones, a la acción del agua, del oxígeno y de los ácidos. La humificación y la meteorización son dos procesos de estabilización de ambos materiales en las condiciones terrestres. El humus y las arcillas son productos finales resultado de la estabilización de los restos orgánicos y de los minerales primarios. En ellos se reflejan las condiciones pedológicas de formación.

La formación del suelo comienza cuando los organismos vivos colonizan la roca y empiezan a formar el horizonte C, así, la meteorización precede a la humificación. En el transcurso del tiempo, con la formación del horizonte A, ambos, la meteorización y la humificación suceden simultanea y continuamente, y la actividad biológica y los restos orgánicos aceleran la meteorización.

En general, los procesos de humificación y meteorización suceden simultáneamente en el suelo, interactuando mutuamente, y se forman asociaciones entre el humus y las arcillas. La cantidad y calidad de éstas varía dependiendo de los componentes orgánicos y minerales, igualmente de las condiciones del clima del suelo. Así, es razonable pensar que la verdadera humificación sucede en el interior del suelo y esta controlada por procesos físicos, químicos y biológicos mediados por los Factores Formadores del suelo.

El proceso de humificación no es completamente entendido, pero, se está de acuerdo que sucede mediante cuatro etapas mediadas enteramente por el clima, el relieve, la biota, el material parental, que incluyen los minerales primarios y a los restos vegetales, interactuando en un tiempo determinado. Estas etapas son: 1) descomposición de los

constituyentes de la biomasa, incluyendo a la lignina, en compuestos orgánicos simples, 2) metabolismo microbial de estos compuestos simples, 3) ciclo de C, N, H y O entre la materia orgánica y la biomasa microbial, y 4) un proceso de polimerización y resíntesis de las sustancias orgánicas presentes en el suelo que dan lugar a un producto resistente al posterior ataque microbial. Los principales compuestos involucrados en las etapas 3 y 4 se cree que son polímeros fenólicos, derivados de las etapas 1 y 2, los cuales son convertidos a una clase de compuestos muy reactivos que contienen anillos de benceno oxidados (quinonas que polimerizan rápidamente).

La mezcla de compuestos orgánicos de color negro, marrón, pardo o amarillo, que se extrae del suelo con soluciones alcalinas, sales neutras o disolventes orgánicos, lleva el nombre de sustancias húmicas. Las propiedades químicas de las sustancias húmicas son a menudo investigadas después del fraccionamiento de la materia orgánica, con base en características de solubilidad. La materia orgánica que ha sido solubilizada al tratar el suelo con una solución alcalina, generalmente NaOH, es separada de una parte orgánica insoluble llamada humina y es llevada a pH 1 con un ácido fuerte. El precipitado que se forma después de esta acidificación es llamado ácido húmico, y al decantado que queda soluble se llama ácido fúlvico.

Cuadro 6.1.1. Composición química promedia de los ácidos húmico y fúlvico (Stevenson, 1982; Sposito, 1989).

Acido	C	H	N	S	O	-COOH	OH-FENOL
	($g\ kg^{-1}$)					($mol\ kg^{-1}$)	
Húmico	530-570	30-65	8-55	1-15	320-385	1.5-6.0	2.1-5.7
Fúlvico	407-506	38-70	9-33	1-36	390-500	5.2-11.2	0.3-5.7

Generalmente, se hacen repetidas extracciones alcalinas en las huminas y ácidos húmicos para aumentar la separación. Los ácidos húmicos y fúlvicos recuperados son sometidos a centrifugación y a resinas de intercambio para remover partes inorgánicas y biomoléculas que pueden haber sido extraídas. Igual procedimiento se hace a materiales como turbas y leonarditas para extraer ácidos húmicos y fúlvicos. Cuando este procedimiento de separación por solubilidad en medio alcalino se aplica a materiales compostados o todos aquellos materiales orgánicos que no han sido sometidos a procesos pedogenéticos, valga decir la acción de los factores formadores del suelo, la fracción orgánica extraída se denomina como-humus (like-humic) para distinguirla de la sustancia húmica como tal.

6.1.1. Ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas

Como regla general hay mas C y menos O en el ácido húmico que en el fúlvico. Esto lleva al ácido fúlvico a tener mayor cantidad de grupos ácidos con una mayor capacidad de complejación, y al ser soluble a todo pH, actúa significativamente en la movilidad de cationes metálicos en el suelo. El ácido húmico es de mayor peso molecular que el ácido fúlvico, lo que hace pensar que es mas polimerizado y de mayor estado de humificación. La alta capacidad de intercambio catiónico de estos ácidos se ve reflejada en la gran cantidad de grupos ácidos y fenólicos que tienen. Estos grupos funcionales se disocian en un rango de pH entre 5 y 7, valores comunes en el suelo, por lo que siempre le aportaran al suelo cargas negativas. La composición química promedio de los ácidos húmico y fúlvico de los suelos se resume en el cuadro 1.

En el grupo de ácidos húmicos están englobados los compuestos que se extraen del suelo con NaOH, KOH, NH_4OH, $NaHCO_3$, $Na_4P_2O_7$, NaF, oxalato sódico, urea u otros, solos o en mezcla de ellos. Y que al acidificar lo extraído con ácidos minerales, HCl, o H_2SO_4, se precipitan de la solución obtenida en forma de un gel oscuro. Investigadores del siglo XIX como Sprengel, Berzelius, Mulder (Kononova, 1966) separaron los distintos compuestos que conforman este gel y resultó que su composición elemental y propiedades eran muy similares. Según las ideas de la química clásica en aquel tiempo, se consideraba que estas diferencias caracterizaban la naturaleza individual de los componentes del gel. Así surgieron los nombres de ácidos húmicos, úlmico, músico, fumínico y otros. Con las posteriores investigaciones, se fue poniendo claro que los geles extraídos de los distintos suelos, turbas, restos vegetales en descomposición, a pesar de toda su diversidad, conservan principios de estructura química muy semejantes; pero esencialmente distinta a cualquier sustancia vegetal o animal que les dio origen.

Los ácidos húmicos son ácidos orgánicos polibásicos de débil disociación que tienen un punto equivalente en la titulación con una base en un rango de pH entre 8 y 9. Además de los grupos ácidos carboxílicos, fenólicos y alcohólicos, los ácidos húmicos tienen grupos metóxicos, $-OCH_3$, que van disminuyendo de 6-8% en ácidos húmicos "jóvenes" a valores de 1-2% en ácidos húmicos "maduros".

Actualmente los ácidos húmicos son considerados unos polímeros, conformados por monómeros y estos a su vez formados por unidades estructurales. Estas unidades se componen de: 1) un núcleo, 2) una cadena puente, y 3) grupos orgánicos reactivos.

Físicamente, los ácidos orgánicos son coloides esféricos, tendientes a unirse en cadenas formado agregados en forma de racimo de uva. No son compactos y tienen una estructura blanda y esponjosa con multitud de poros internos, que le dan gran capacidad de retener agua y de reaccionar de diferentes maneras: adsorción, complejación, intercambio iónico, etc.

Los ácidos fúlvicos comprenden a todas las sustancias orgánicas de la solución ácida que queda después de precipitar a los ácidos húmicos de las sustancias húmicas. Las mismas ideas que se tenían de los ácidos húmicos, se aplicaron a los fúlvicos. Se consideraba que eran una mezcla de compuestos orgánicos de naturaleza individual y que eran precursores del ácido húmico. De aquí, salieron los términos de ácidos crénico y aprocrénico. Algunos autores, en las primeras décadas del siglo XX, consideraban a estos ácidos como una mezcla de compuestos de naturaleza individual. Otros los miraban como formas precursoras de los ácidos húmicos o como producto de su descomposición. Como resultado de esta actitud, los ácidos fúlvicos siempre han recibido menor atención en su estudio que a los ácidos húmicos. Situación que hoy en día se conserva.

Actualmente a los ácidos fúlvicos se les considera como un grupo independiente de las sustancias húmicas, con propiedades distintas a las de los ácidos húmicos, que quedan después de precipitar estos. Tienen los mismos grupos funcionales de los ácidos húmicos, poseen una alta capacidad de intercambio catiónico, tienen una alta capacidad de disolver minerales y pueden formar complejos con los cationes metálicos de los minerales que disuelven. Por lo anterior se les asocia a los procesos de podzolización.

El grupo de sustancias húmicas que no se extraen con soluciones alcalinas del suelo se denominan huminas. Se considera que son ácidos húmicos que han perdido la capacidad de disolverse en álcali. Esto debido a la alteración de las propiedades químico coloidales, provocadas por desecación e interacción de los ácidos húmicos con la parte inorgánica del suelo. Si el residuo de materia orgánica que queda después de la extracción alcalina se trata con H_2SO_4, HNO_3 o HF, para romper los enlaces de las sustancias húmicas con los silicatos, se extrae más ácidos húmicos. Estos ácidos, extraídos del residuo de las huminas resultan ser semejantes a los extraídos inicialmente del suelo. Esto ha llevado a que se diga que las huminas representan en sí ácidos húmicos.

6.1.1.2. Síntesis de las sustancias húmicas en el suelo

La formación de las sustancias húmicas es uno de los aspectos menos conocidos de la Química del suelo, aunque continuamente se está investigando. La investigación de la formación de las sustancias húmicas está muy asociada al ciclo del carbón y los cambios que ocurren cuando los residuos vegetales y animales son descompuestos en el suelo por los microorganismos. Stevenson ((1982) plantea que existen varias rutas de formación de las sustancias húmicas durante la descomposición de los restos orgánicos. Estas rutas las resume en la figura 6.1.1.

La teoría clásica popularizada en uno de los primeros texto de sustancias húmicas escrito por Waksman (1932), citado por Stevenson (1982) es que las sustancias húmicas son unas ligninas modificadas (ruta 4). Actualmente se aceptan que otras rutas son posibles sin hacer hincapié en una en particular.

De acuerdo a la teoría de la lignina se considera que esta es incompletamente utilizada por microorganismos y que los residuos llegan a ser parte de las sustancias húmicas. La modificación de la lignina incluye una pérdida de grupos metoxi ($-OCH_3$) con la generación de o-hidroxifenoles y la oxidación de cadenas alifáticas con la producción de grupos ácidos (-COOH) como se presenta en la figura 6.1.2. Se asume que la sustancias húmicas representa un sistema polimerizado, los productos iniciales deberían hacer parte de la humina. Una posterior fragmentación y oxidación debería producir los ácidos Húmicos primero y después a los ácidos Fúlvicos.

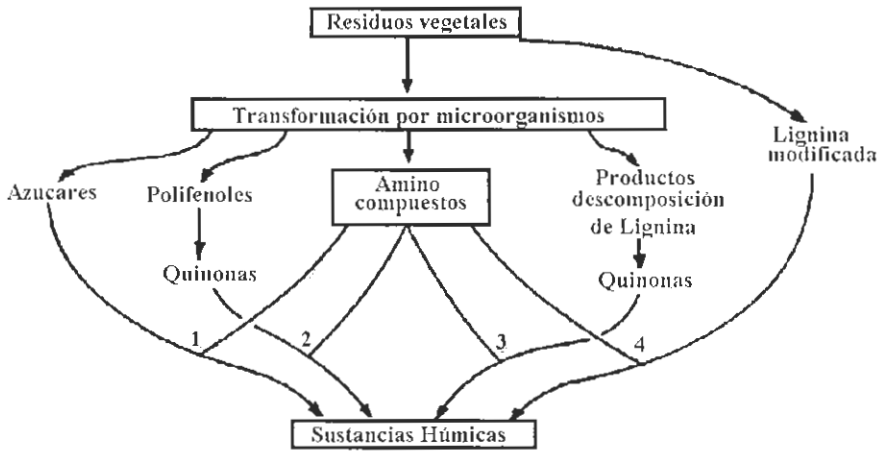


Figura 6.1.1. Mecanismos de formación de las sustancias húmicas en el suelo (Stevenson, 1982).

En la ruta 3 la lignina juega un papel importante en la formación del humus, pero en forma diferente. En este caso, los aldehídos fenólicos y los ácidos liberados durante el ataque microbial de la lignina sufren un ataque enzimático y se convierten en quinonas, las cuales polimerizan en presencia o ausencia de compuestos aminados para formar macromoléculas similares a las sustancias húmicas.

La ruta 2 es similar a la ruta 3 excepto en que los polímetros son sintetizados por los microorganismos a partir de compuestos carbonados diferentes a la lignina, por ejemplo utilizando celulosa. Los polímetros son luego oxidados enzimáticamente a quinonas y convertidos a sustancias húmicas por la ruta 3.

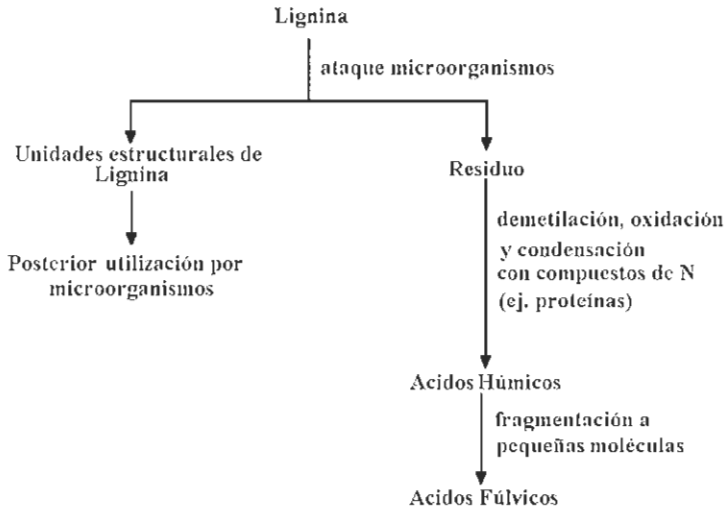


Figura 6.1.2.. Representación esquemática de la teoría de la lignina en la formación de sustancias húmicas (Stevenson, 1982).

La noción que el humus se forma a partir de azúcar se remonta a los primeros días de la Química del humus. De acuerdo a esto concepto, los azucares reductores y amino ácidos formados como subproductos del metabolismo microbial, sufren polimerización no enzimática para formar polímeros nitrógenados marrones del tipo de los que se forman durante la deshidratación de ciertos productos alimenticios.

La actual teoría de formación del humus reúne las rutas 2 y 3. El material de partida consiste de compuesto orgánicos de bajo peso molecular que sufren reacciones de condensan y polimerizan formando las sustancias húmicas, como se esquematiza en la figura 6.1.4. Es necesario enfatizar que no se ha desarrollado actualmente una teoría que logre explicar satisfactoriamente la formación de sustancias húmicas en diverso ambientes pedolólgicos. Las cuatro rutas presentadas en la Figura 6.1.1 pueden operar en todos los suelos, pero no en el mismo grado u orden de importancia. Las condiciones de humedad, temperatura, redox, fuentes de materia orgánica, etc. pueden influir en que una determinada ruta sea preferente con relación a los otras. La ruta de lignina puede operar en suelos mal drenados, mientras que la síntesis de polifenoles puede ser importante en el horizonte O formado por un capa de hojarasca en ciertos suelos forestales.

Una situación que no ha recibido suficiente atención es el hecho que en un suelo dado, no todos los componentes de las sustancias húmicas se pueden formar por el mismo mecanismo. Los ácidos húmicos, por ejemplo, se pueden formar de los polifenoles de

las plantas o microorganismos, mientras que los ácidos fúlvicos pueden tener como precursores los productos de condensación de azucares y aminas, algunas veces llamadas reacciones de Maillard. Una mayor dificultad se tiene del efecto del ambiente en la formación de determinado tipo de humus y cuando diferentes tipos de materiales llegan al suelo.

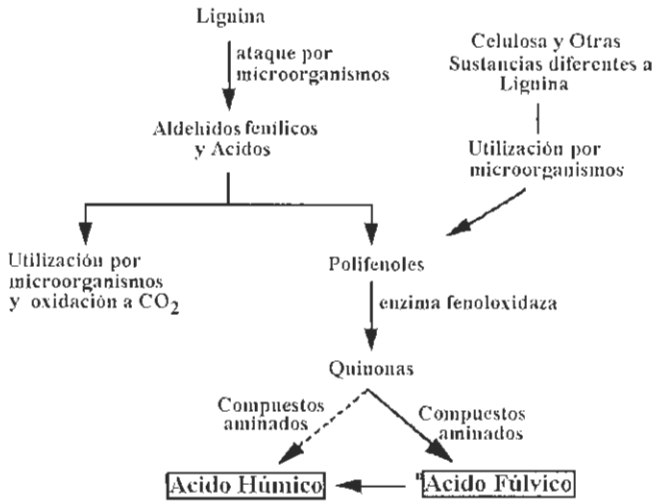


Figura 6.1.3. Representación esquemática de la teoría del polifenol en la formación de sustancias húmicas (Stevenson, 1982).

En ambientes aeróbicos, la lignina puede fraccionarse en compuestos de bajo peso molecular previo a la síntesis del humus. Se sabe que el oxigeno se requiere para la despolimerización microbial de la lignina, además, los hongos que degradan a la lignina no se encuentran en ambientes excesivamente húmedos. De acuerdo a lo anterior, se puede pensar que la lignina modificada hace la mauro contribución a la formación del humus en los suelos pobremente drenados, turberas y sedimentos lacustres.

La teoría propuesta inicialmente por Waksman (1932) es considerada obsoleta por muchos investigadores (Stevenson, 1982; Kononova, 1966; Kumada, 1987). De acuerdo a los conceptos actuales, las quinonas originadas de la lignina, en conjunto con los aquellas sustancias sintetizadas por los microorganismos son las unidades que hacen parte de las sustancias que incrementan su complejidad y llegar a formar las sustancia húmicas que deberían seguir el siguiente orden: Ácidos fúlvicos → ácidos húmicos → humina.

Stevenson (1982) considera la formación de sustancias húmicas en el suelo como un juego al azar de cartas, donde cada unidad estructural representa una carta de la baraja y una mano dada es igual a la combinación de unidades estructurales para formar una molécula de humus. La secuencia de cuatro unidades estructurales se representan como cartas de una "mano de juego" en la figura 6.1.4 y su combinación produce un núcleo estructural como el de la Figura 6.1.5.

El número de unidades estructurales que pueden existir en el suelo es muy grande y las formas como se pueden combinar son astronómicas, lo que lleva a pensar la naturaleza tan heterogénea de las sustancias húmicas en un suelo dado.

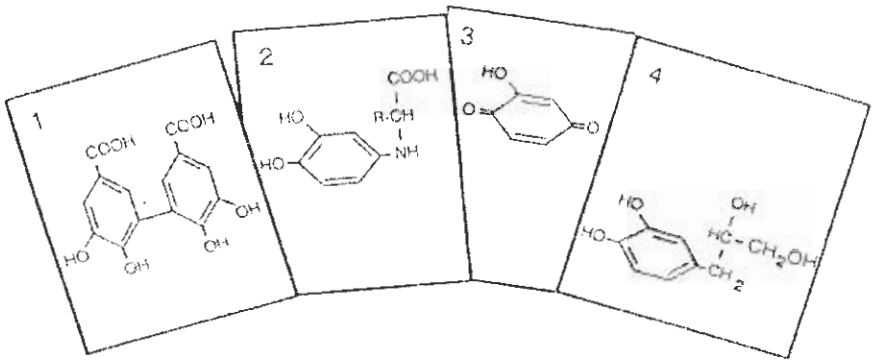


Figura 6.1.4. Unidades estructurales producto del proceso de descomposición de las cuales se pueden formar moléculas húmicas en u proceso de humificación.

En la figura 6 1.5 se observa como la "mano de unidades estructurales" se han unido para formar una parte del ácido húmicos, bajo unas condiciones pedogenéticas dadas.

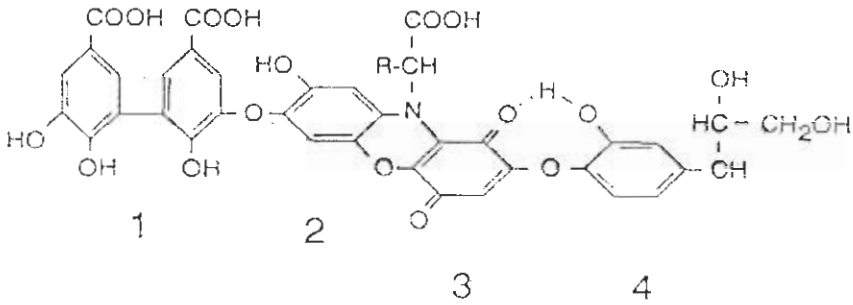


Figura 6.1.5. Unidad estructural hipotética para un ácido húmico obtenido por combinación de las cuatro unidades básicas mostradas en la Figura 6.5.1.

6.1.1.3. Efeeto de las sustancias húmicas en el suelo

La formación del suelo se debe, en gran medida, a la acción de las sustancias orgánicas sobre el material parental. Dokuchaev, considerado el fundador de la Ciencia del Suelo, define al suelo como un cuerpo natural que se forma por la interacción de una serie de factores, entre los cuales están los organismos (vegetación y la actividad de macro y microorganismos). Él consideraba al humus como una parte fundamental del suelo, con una inmensa importancia en los procesos de formación y en la fertilidad, y su presencia es el síntoma cualitativo que distingue el suelo del saprolito. La anisotropía vertical del perfil del suelo es el resultado de la alteración del material parental y la distribución de materiales. Como resultado se forman los horizontes A, B y C. La presencia del horizonte A es evidente por la coloración oscura que le imparten las sustancias húmicas.

La sola meteorización no es suficiente para la formación del suelo. Es necesaria la formación de estructura (Kay y Angers, 2000). La formación de agregados, como producto de la estructuración del suelo, es un fenómeno netamente pedogenético. La estructura del suelo es responsable de los flujos de aire y agua dentro de él, y de la retención de humedad necesaria para los procesos vitales que se dan dentro del suelo, de aquí su importancia en la fertilidad. Los coloides orgánicos juegan un papel primordial en la formación de la estructura porosa, que es el agregado, al enlazar las partículas sólidas, arcilla, limo y arena, en una sola unidad.

En asocio con la fracción arcilla, el humus tiene una extrema influencia en las propiedades químicas, físicas y biorgánicas de los suelos. Entre las funciones que se le atribuyen están: 1) mantenimiento de una buena distribución de tamaños de poros que determinan un buen balance entre retención de agua y aireación, 2) retención de nutrientes intercambiables y complejados, 3) liberación por mineralización de iones de nitrógeno, fósforo y azufre y 4) adsorción de pesticidas, impidiendo su llegada a cuerpos de agua.

6.1.1.4. Reacciones de la materia orgánica con iones metálicos en el suelo.

La presencia de los cationes metálicos en el suelo esta asociada a las reacciones de complejación con la materia orgánica. Mientras que los cationes moni y divalentes, Na, K, Ca y Mg interactúan con esta mediante reacciones de intercambio con los grupos carboxílicos ácidos (-COO-Na, 2R-COOCa). Los cationes Cu^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+3} y otros son ácidos de Lewis que tienen un alto potencial de reaccionar las moléculas orgánicas o bases de Lewis.

Un esquema de las reacciones que pueden tener la materia orgánica con los elementos trazas en el suelo se presenta en la figura 6.1.6.

Los elementos trazas (M^{+n}) presentes en la solución del suelo como quelatos o complejos solubles (M-Q) son fuentes de nutrientes para las plantas y los microorganismos del suelo. Igualmente pueden salir del suelo por lavado, única vía como pueden salir del suelo estos cationes. La mayoría de ellos precipitan como óxidos o hidróxidos una vez liberados de los minerales primarios y no son disponibles para las planta ni para los microorganismos. Igualmente, los cationes metálicos pueden ser inmovilizados por formas sólidas de la materia orgánica. Las cantidades de elementos traza en la solución del suelo son muy pequeñas comparadas con las presentes en forma precipitada en las arcillas, óxidos, hidróxidos y humus. Sin embargo, desde el punto de vista de nutrición de plantas y génesis de suelo tienen gran importantes

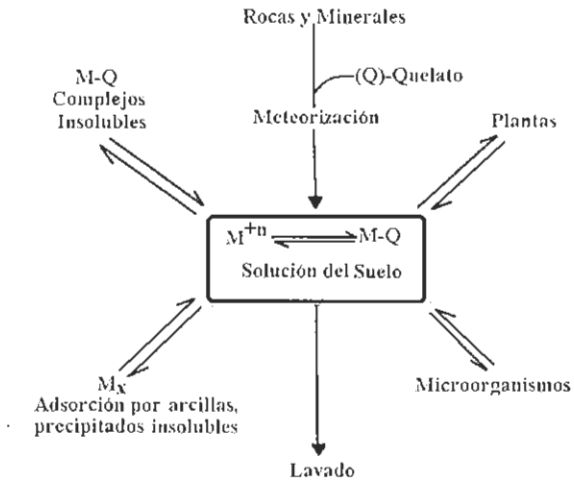


Figura 6.1.6. Diagrama esquemático de las reacciones de la materia orgánica con cationes metálicos (M^{+n}) con algunos agentes quelatanes (Q) formados en el suelo provenientes de la materia orgánica.

6.1.1.5. Propiedades de los complejos

Un catión metálico en solución está rodeado de moléculas de agua formando un complejo de solvatación o ion libre y según la teoría ácido base de Lewis es un ácido.

Un ácido Lewis (A) es un átomo, molécula o ion que tiene un orbital vacante, no utilizado en un enlace covalente, por lo que puede aceptar un par de electrones (Pearson, 1963). Una base Lewis (:B) es aquella sustancia igual, molécula o ion, que puede ceder un par de electrones. De esta forma, Lewis propuso una definición mas generalizada de un ácido, en el sentido que no se le atribuye la acidez a un elemento en particular, sino a un arreglo electrónico que tiene la capacidad, en un orbital desocupado, de aceptar un par de electrones. La reacción típica ácido base de Lewis se puede representar así:

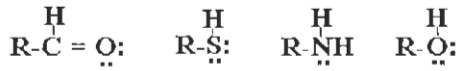
$$A + :B \leftrightarrow A:B \qquad (6.1.1)$$

Las especies A:B pueden ser llamadas complejos de coordinación, un aducto o un complejo ácido base. Las especies A son llamadas ácido de Lewis, para no confundirlas con ácido de Bronsted y Lowry . La base Lewis, :B, es idéntica a la base de Bronsted y Lowry. En la reacción siguiente:

$$Fe^{+3} + NH_3 \leftrightarrow Fe(NH_3)^{+3} \qquad (6.1.2)$$

el Fe^{+3} es un ácido de Lewis y el NH_3 es una base y forman el complejo $Fe(NH_3)^{+3}$.

Ejemplos de ligandos en la materia orgánica del suelo con pares de electrones libres para formar enlaces covalentes con los cationes están representados por las estructuras químicas: I, II , III y IV.



I II III IV

El orden de decrecimiento de afinidad de ligandos orgánicos con los cationes es el siguientes:

-O- > -NH2 > -N=N- > N > -COO⁻ > -O- > C=O
enolato amina azo anillo carboxilato eter carbonilo

De acuerdo a terminología de Pearson (1963), los ácidos y bases Lewis se pueden clasificar en una escala de fuerte a débiles. Las bases débiles, también llamadas ligandos, son moléculas grandes fácilmente polarizables y pueden ceder sus electrones para formar enlaces covalentes. Selectivamente se unen a ácidos Lewis débiles, que generalmente son iones metálicos de radio iónico grande y baja carga. Las bases fuertes tienden a ser moléculas pequeñas, no son fácilmente polarizables, forman pocos enlaces covalente y mas enlaces iónicos, se unen a ácidos Lewis fuertes, los cuales son iones metálicos de radio iónico pequeño y alta carga. En resumen, los ácidos fuertes se unen preferiblemente a las bases fuertes y los ácidos débiles se unen con las bases débiles. Una lista de ácidos y bases se presentan en el Cuadro 6.1.2. De esta lista se puede observar que el Fe^{+3}, un ácido fuerte, tiende a unirse con una base fuerte como los fosfatos, carboxilatos, sulfatos, pero no se une fácilmente con las bases débiles como los

sulfuros, las aminas aromáticas. El Fe^{+2} un ácido débil que se une fácilmente con bases débiles como los sulfuros para formar pirita.

Cuadro 6.1.2. Clasificación de los ácidos y bases de Lewis de acuerdo al concepto de Pearson (1963).

TIPO	ACIDO	BASE
FUERTES	H^+, Li^+, Na^+, K^+ Mg^{+2},Ca^{+2}, Sr^{+2} Ti^{+3},Cr^{+3}, Mn^{+2}, Fe^{+3}, Co^{+3}, Al^{+3}	NH_3, R-NH_2(amidas) H_2O, OH^-, O_2^-R-OH(alcohol), R-COO^-, CO_3^{-2}, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, F^-
LIMITE	Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Pb+2	$C_6H_6NH_2$(aminas aromáticas), C_5H_5N(piridina), NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-
DEBIL	Cu^+, Ag^+, Cd^{+2}, Hg^+, Hg^{+2}	CN^-, CO, S^{2-}, R-SH(sulfidrilo), R-S^-

Muchos de los cationes metálicos pueden aceptar mas de un ligando definiendo de esta forma el número de coordinación. En la figura 61.7 se presenta al catión de cobre, Cu^{+2} formando dos tipos de complejos con aminoácidos.

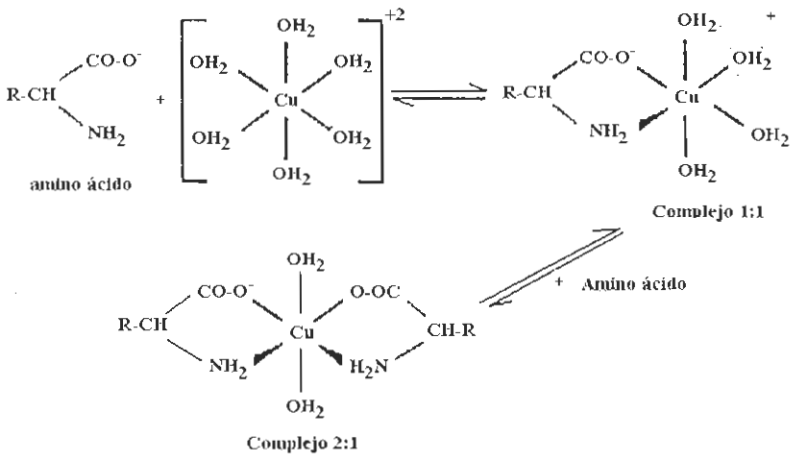


Figura 6.1.7. Formación de Complejos 1:1 y 2:1 de Cu^{+2} con aminoácidos.

La estabilidad de los complejos o quelatos está determinada por muchos factores tales como el número de ligandos que lo forman, el número de anillos que se forman, la naturaleza y concentración del catión y el pH. La secuencia de estabilidad para algunos cationes divalentes es la siguiente: $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Zn^{+2} > Fe^{+2} > Mn^{+2}$.

6.1.1.6. Significado de las reacciones de complejación en el suelo.

- La formación de quelatos en el suelo puede tener los siguientes efectos: Las sustancias orgánicas están involucradas en la meteorización directa de las minarles de las rocas y sirven de cómo agentes de transporte de sesquióxidos en procesos de podsolización.
- Los ciclos de elementos trazas en el suelo esta íntimamente influenciado por las reacciones de complejación con las sustancias orgánicas

6.1.2. El efecto de la materia orgánica en la Pedogénesis.

No es posible que se forme el suelo sin la presencia de materia orgánica y organismos (Kumada, 1987). El suelo comienza a formarse cuando los organismos colonizan y

trabajan sobre el material parental inorgánico meteorizándolo y los restos orgánicos se incorporan al material inorgánico. Como el suelo es el producto de la interacción entre materiales orgánicos e inorgánicos, por la tanto el material meteorizado y los restos orgánicos deben ser considerados ambos como el material parental del suelo. Si el solum se refiere a los horizontes A y B y el horizonte C es el material parental, luego el horizonte O debe ser igualmente considerado como tal. Si el solum se refiere a los horizontes A y B y el horizonte C es su material parental, luego el horizonte O debería ser igualmente material parental.

Inicialmente los microorganismos colonizan la roca y la meteorizan y forman un horizonte C, con el tiempo sucede una mayor acumulación de materia orgánica, de sus productos transformados. La continua acción de los factores formadores de suelos crea una secuencia de horizontes que van mostrando el desarrollo del perfil del suelo evidenciando su génesis y se va dando una secuencia de horizontes como lo muestra la figura 6.1.8.

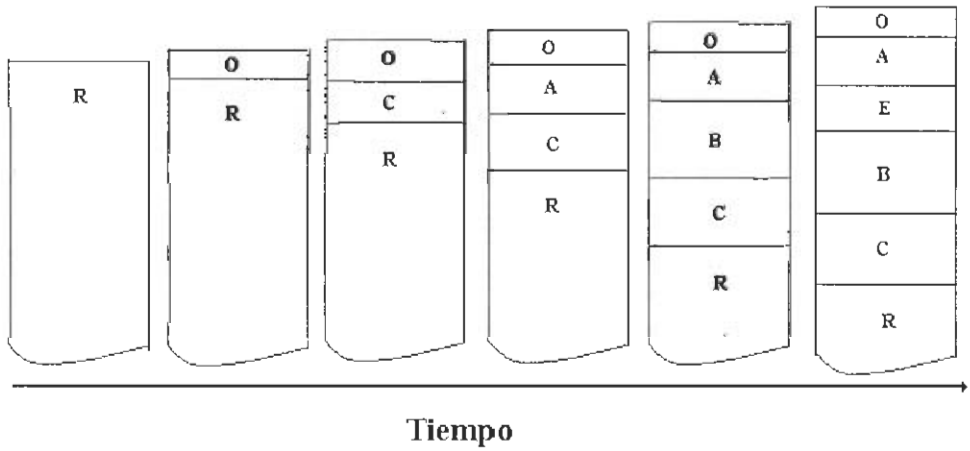


Figura 6.1.8. Esquema idealizado del desarrollo del suelo con relación a la formación de horizontes en el tiempo. Los horizontes O y C son los materiales parentales del suelo (Jenny, 1941; Kumada, 1987)

De una forma general, el papel de los organismos y de la materia orgánica en el proceso de formación del suelo se puede resumir de la manera siguiente: Las plantas, principalmente, apartan materia orgánica al suelo en forma de hojas, tallos, raíces, etc. Aunque gran parte de la materia orgánica de descompone por los organismos del suelo, una pequeña parte es humificada y permanece en él. La descomposición y humificación varia dependiendo del tipo de residuo vegetal que llega al suelo, del tipo de suelo, y en general de los demás factores formadores de suelo, principalmente del clima.

Varios organismos toman parte en la descomposición de la materia orgánica, entre ellos están las lombrices, hormigas, arañas, termitas, etc. Igualmente microorganismos como hongos, bacterias y actinomicetes (Paul, 2000). Sus actividades varían con las condiciones del suelo. Los organismos del suelo y sus metabolitos son también descompuestos y humificados. Algunos tipos de materia orgánica sintetizadas por los microorganismos y algunas sustancias de las plantas de difícil descomposición por los microorganismos son incorporados al humos

Aunque los microorganismos están en el últimos eslabón de la cadena de descomposición en el suelo, el papel de los animales no se puede ignorar. Por ejemplo,

la descomposición y la humificación se pueden retardar en el suelo, si los restos vegetales no son fragmentados y mezclados por los animales, previamente.

Kumada (1987) utiliza conjuntamente los términos descomposición y humificación, sin diferenciarlos e ignora si la humificación incluye la descomposición. Lo que si considera cierto es que los dos suceden simultáneamente, y que la descomposición es un proceso vital bajo las leyes de la Bioquímica. Kumada (1987) considera que la humifcación es un proceso no gobernado por la vida, es un proceso abiótico donde no actúan las leyes de la Bioquímica.

Los cambios que sufren los restos orgánicos del horizonte O de los suelos es unos procesos típicos de descomposición y humificación. En el sistema de clasificación de Soil Survey Staf (1992, 1996) los restos orgánicos acumulados en el horizonte O de la superficie del suelo son identificados con las letras subíndices i, e. La capa e está formada por fragmentos de hoja, tallos y restos orgánicos que han caído recientemente, los cuales conservan su composición y forma original. La capa i es de color marrón oscura a negra de material amorfo formando una capa de humus.

La tasa de transformación de la capa e hasta la capa i es diferente para cada sitio, es controlada por la humedad del aire cerca al suelo, por el clima y los demás factores formadores del suelo. Los productos de la humificación se van incorporando al material inorgánico del suelo y llegan a formar conjuntamente el horizonte A. Duchaufour (1987) y Kumada (1987) hacen una mayor subdivisión al horizonte O.

6.2.1. Desarrollo de estructura

La evidencia morfológica que demuestra que se ha formado un suelo en la superficie de la tierra es la sustitución de la estructura geológica del material parental por la estructura pedológica del suelo. Por lo que Pedogénesis y desarrollo de estructura son el mismo proceso. La estructura de las rocas esta relacionada con las condiciones de formación de sus minerales, estas condiciones son, generalmente, altas temperaturas y presiones. La estructura del suelo se forma por la acción del clima, la biota, el relieve, el material parental, actuando en forma conjunta en un tiempo dado. Es decir, la formación de la estructura es la formación del suelo mismo (Chadwick y Grahan, 2000).

La unidad de la estructura es el agregado, y Buol et al (19) lo definen como la unión de las partículas individuales del suelo en unidades mayores con planos entre ellos y unidos por fuerzas débiles. Los materiales que no tienen agregados se consideran sin estructura y pueden estar en una de dos situaciones: que sus partículas estén sueltas o que estas partículas individuales están adheridas íntimamente, cuya masa carece de planos que las separe y no formen agregados. La estructura se mueve entre estos dos extremos, de una condición de partículas sueltas hasta un estado masivo de partículas. El punto intermedio es la unión de esas partículas en unidades llamadas agregados.

Los suelos con cantidades apreciables de arcillas, partículas primarias conjuntamente con el limo y la arena, tienden bajo determinadas circunstancias favorables, a agruparse ellas mismas en unidades conocidas como partículas secundarias o agregados. Tales agregados no se caracterizan por un tamaño fijo, ni son necesariamente estables en el tiempo. Los tamaños visibles de agregados varían en el rango de milímetros a varios centímetros de diámetro.

Un prerrequisito para la agregación de las partículas primarias es que la arcilla esté floculada. Sin embargo, la floculación es necesaria, pero no suficiente para que se agregue el suelo. Bradfield, citado por Hillel (1982), dijo: agregación es floculación, mas algo. Ese mas algo es el cemento.

6.2.2. Forma, tamaño y grado de desarrollo de la estructura.

Al hablar de la estructura del suelo se está teniendo en cuenta a un grupo de características que describen el arreglo heterogéneo del volumen del suelo que está conformado por poros y por la fase sólida en un tiempo dado. Cuando se determina la estructura del suelo se hace, inicialmente, en forma visual y es complementada por análisis cuantitativos. Cuando se hace la evaluación visual se tiene en cuenta la morfología del agregado en todo el perfil del suelo. Algunos sistemas de clasificación de suelos (Soil Survey Staff, 1992; Canadian Expert Committee on soil survey (1987) califican la estructura del suelo con base a su morfología, para lo cual utilizan tres características: grado de desarrollo (sin estructura, débil, moderada y fuerte), clase o tamaño (muy fina, fina, media, gruesa y muy gruesa) y tipo o forma (grano simple, amorfa o masiva, blocosa angular, blocosa subangular, granular, laminar, prismática, y columnar). En el cuadro 6.2.1 y en las figura6.2.1 se dan ejemplos de los diferentes tipos de estructura. Durante la evaluación visual de la estructura se hacen otras mediciones como la distribución de raíces y poros, el color del suelo, la infiltración, migración de arcillas, consistencia, etc.

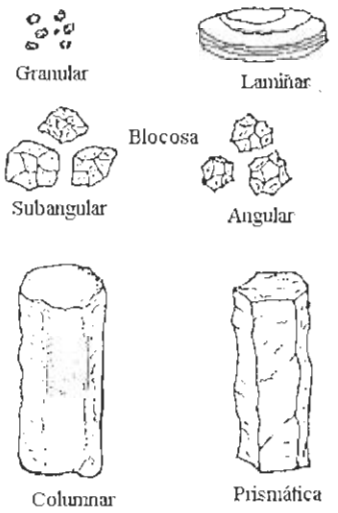


Figura 6.2.1. Tipos de estructura del suelo.

Otro sistema de clasificación de los materiales sólidos del suelo es propuesto por Rondón y Elizalde (1992):

- Subsistema plasma libre: todo material orgánico e inorgánico del suelo que es translocable, transformable y muy reactivo y cuyo tamaño es << 2 μm.
- Subsistema esqueleto libre: materiales que han pasado del materia parental al suelo y aún no han sufrido transformación y pueden existir en forma libre, ya que se caracterizan por su baja reactividad. Su tamaño es mayor que el coloidal.
- Subsistema premicroagregado: material que ya ha sufrido agregación, ha dejado de ser plasma libre o es material esqueleto en proceso de agregación. Su tamaño va de 2 a 50 μm.

Cuadro 6.2.1. Tipos de estructura del suelo, su ocurrencia dentro de los horizontes del perfil del suelo y los procesos responsables de su formación.

Tipo	Ambiente en el suelo	Proceso de formación
Granular	Horizonte A	Agregación por agentes biológicos: materia orgánica, hifas de hongos, raíces finas, excreciones
Planar	Horizonte A y otros superficiales. Petrocalcicos, Duripanes	Compresión vertical por compactación. Heredada material parental.
Prismática, Columnar	Horizonte B con textura uniforme, raíces finas, pocos fragmentos gruesos, secado lento.	Compresión horizontal por expansión y compresión
Blocosa	Horizonte B con fragmentos gruesos, diferentes tamaños de raíces	Expansión y compresión de materiales no homogéneos.

- Subsistema microagregado: especies producto de la pedogénesis, cuyo rango de tamaño va de 50 a 250 μm. Pueden ser las unidades base para la formación de agregados de mayor tamaño y son las especies agregadas más estables del sistema.
- Subsistema macroagregados: elementos formados por unión de microagregados, por especies enlazantes. Son menos estables que los microagregados y su tamaño va de 250 a 2000μm.
- Subsistema terrones: bloques formados por unión física de macroagregados. Sus tamaños son mayores a 2 mm. Son las especies agregadas de menor estabilidad.
- Subsistema concreciones: constituido por esqueleto libre y concreciones pedogenéticas mayores de 2 mm. Sistema muy estable, que se ha formado a través de reacciones básicamente irreversibles por lo que bajo condiciones pedogenéticas naturales no muy drásticas, su estructura no se modifica.

6.2.3. Estructura y aireación.

La estructura determina la distribución en el espacio de la fase sólida y de los poros, algunos de los cuales están ocupados por agua y otros, los más grandes, por aire. Esta distribución condiciona las propiedades físicas del suelo, como son la aireación, la infiltración y la cantidad de agua que puede almacenar el suelo.

Los poros de diferente tamaño son agrupados arbitrariamente en diferentes clases (Cuadro 6.4.1). Poros de > de 30 μm incluye bioporos, grietas, poros entre agregados y otros poros grandes intra agregados. Esta porosidad es incluida entre la clase de porosidad denominada porosidad estructural (Stengel 1979) o capacidad de aireación (Thomasson, 1978). Puede llegar a ser la tercera parte del volumen del suelo. Esta porosidad está muy influenciada por la textura del suelos y por el contenido de materia orgánica y es muy sensible al manejo. La fracción de volumen de poros > a 30 μm y la conectividad de estos tiene una gran influencia en el flujo de agua, solutos y aire en el suelo y en el desarrollo de raíces (Thomasson, 1978).

Poros con diámetro equivalente entre 0.1 y 30 μm son considerados como poros de reserva e incluye a una fracción del volumen del suelo que está llena de agua disponible para las plantas. Estos poros son el hábitat de microorganismos y la pequeña fauna del

suelo. Estos poros y los mas pequeños son muy influidos por la textura y el contenido de materia orgánica, pero es poco influida por el incremento de la densidad aparente del suelo (da Silva y Kay, 1997).

Poros de menos de < 0.1 μm son los menos influidos por el manejo. Se mantienen llenos de agua por un mayor periodo de tiempo y muy poca parte de esta agua es disponible para las plantas y el es muy poca la influencia que tienen en el flujo de agua y aire. Son muy inactivos biológicamente porque no son penetrados por las raíces o por microorganismos. Se mantienen en condición reductora (da Silva y Kay, 1997).

Cuadro 6.2.2. Clasificación de tamaños de poros (Soil Survey Staf, 1992; 1996).

Clase	Diámetro equivalente (μm)
Macroporos	> 75
Mesoporos	30 – 75
Microporos	5 – 30
Ultramicropos	0.1 – 5
Criptoporos	< 0.1

6.2.4. Origen de la estructura del suelo

La estructura del suelo resulta de la acción de los factores formadores del suelo. Tienen que ver en su desarrollo proceso químicos, físicos y biológicos. El predominio de uno de uno u otro proceso da origen a diferentes tipos de estructura. En la formación de la estructura juegan un papel preponderante los minerales secundarios, entre ellos, los aluminosilicatos arcillosos, los óxidos y oxihidróxidos, los carbonatos y las sustancias orgánica y húmicas que sirven de cemento para unir las partículas gruesas, mas o menos íntimamente, formando los agregados. Si no hay suficiente arcilla en unas condiciones que permitan la floculación y materiales cementantes, la estructura no se forma (Duchaufour, 1987).

Las arcillas y los compuestos húmicos, con sus cargas negativas, que se encuentran en medios alcalinos están saturadas con sodio y por lo tanto dispersas. La saturación de las cargas negativas de las arcillas con Ca^{+2} y Al^{+3}, a pHs neutro y ácido, respectivamente, hacen que las arcillas estén floculadas. En la primera situación, al estar la arcilla dispersa, no se formará estructura, el suelo será compacto y macizo al secarse. Cuando el suelo está floculado, conjuntamente con agentes cementantes, como la sustancias húmicas y los óxidos de Fe y Al formaran puentes y revestimientos alrededor de las partículas minerales mas gruesas y las une, mas o menos íntimamente, formándose los agregados o estructura del suelo (Duchaufour, 1987).

En los horizontes organo minerales, principalmente el horizonte A, la estructura refleja la acción biológica global: La micro flora favorece la formación de cementos organo minerales de los agregados. La meso y macro fauna actúa a través del transito intestinal, aglomerando los micro agregados y cementándolos, dándole a la unidad estructural tamaño y forma definidos (Duchaufour, 1987). La forma y estabilidad estructural generalmente mejora con el incremento de materia orgánica del suelo, aunque pueden haber excepciones de esta generalidad, ya la estructura depende mucho de la calidad de materia orgánica.

La actividad biológica afecta la estructuración del suelo y se refiere a una actividad variable en el tiempo de numerosos microorganismos, que incluyen miles de especies de bacterias, hongos, actinomicetes, etc. Especialmente son importantes las bacterias de la rizósfera que crecen en asociación directa con las raíces de las plantas, igualmente los hongos, con sus hifas y micelios que forman una red en el suelo. Los microorganismos unen los agregados por diferentes mecanismos tales como: adsorción y cementación con productos de excretas musilaginosas. Se destacan entre estos productos aquellos que son capaces de unir a lo agregados como los polisacaridos, hemicelulosa o urónidos u otros polimeros naturales. Tales materiales se adhieren a la superficies de las arcillas por medio de puentes de cationes, puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals y mecanismos de adsorción de aniones, ver figura Y. Los polisacáridos consisten en moléculas lineales, largas y flexibles que son capaces de unirse por diferentes sitios con las partículas sólidas. En algunos casos, las moléculas orgánicas penetran entre las partículas de arcilla formando una cápsula protectora alrededor de los agregados, formando un cemento de una sustancia orgánica mas o menos insoluble (Hillel, 1982).

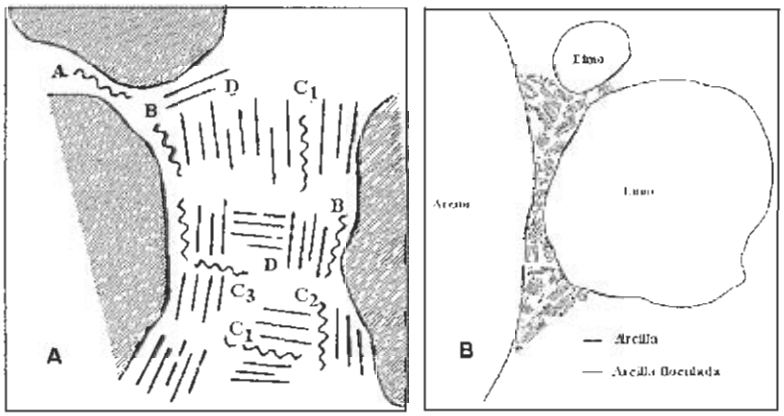


Figura 6.2.2. (A) Posible arreglo de partículas de cuarzo, arcillas y materia orgánica en los agregados del suelo. (A) cuarzo – coloide orgánico – cuarzo; (B) cuarzo – coloide orgánico – arcilla, (C) arcillas – coloide orgánico – arcilla, (C1) cara – cara, (C2) arista – cara, (C3) arista – arista, (D) arista arcilla – cara arcilla (Emerson, 1959). (B). Detalle de un agregado. Arcilla floculada y orientada uniendo partículas primarias del suelo.

Además de la estabilidad que las sustancias orgánicas le dan a los agregados actuando como cementos, los productos orgánicos del suelo le dan estabilidad a los agregados al reducir la humectabilidad e inchamiento, al crear una barrera hidrofóbica alrededor del agregado

En los horizontes minerales los cementantes de los agregados son óxidos y oxihidróxidos de Fe y Al, sílice y sales de carbonatos. Se trata de cementos formados por la insolubilidad de estas sustancias al pH del suelo. Estos materiales incrementan la unión entere partículas y tienen gran influencia en la forma y estabilidad de la estructura.

La estructura no es permanente, puede modificarse en función de las condiciones climáticas, uso del suelo, etc. En determinadas condiciones puede degradarse, aunque en determinadas condiciones puede reconstruirla, si las condiciones vuelven a ser favorables, condición conocida como resilencia (Wenke y Grant, 1994). Las

condiciones de degradación más comunes son: a) la expansibidad de las arcillas que destruye los agregados, c) las lluvias intensas, la energía cinética de la gota de lluvia separa los agregados y transporta las partículas finas causando erosión, c) pérdida de cementos orgánicos por mineralización de la materia orgánica.

Cuadro 6.2.3.Posibles mecanismos de enlace de agregación (Harris et al. 1965)

I.- Arcilla floculada – Arcilla floculada

A.- Cara – Cara: un catión sirve de puente entre las caras de paquetes de arcillas floculadas y orientadas:

$Cara^{-}$ ------M^{+n}----- $^{-}Cara$

B.- Arista – Cara: Arista concarga positiva a cara con carga negativa:

Arista-Al-OH_2^{+}---- $^{-}Cara$

II.- Arcilla floculada – Polímero – Arcilla floculada

A.- Arista – polímero orgánico – Arcilla floculada.

1.- Anión intercambiable.: arista con carga positiva a grupo –COO-

Arista-Al-OH_2^{+} ----COO^{-} ---

2.- Puente de hidrógeno entre OH-Arista y CO(carbonilo) o NH_2(amida)

Arista-OH---O=C-R(CO)-(NH_2)---HO-Arista

3.- Puente de catión entre arista negativa y –COO^{-}

Arista-O^{-} ---M^{+n} --- ^{-}OOC-R-COO^{-} --

4.- Enlace de Van der Waals entre aristas de polímeros.

B.- Cara – polímero orgánico – Cara

1.- Puente de hidrógeno entre OH-polímero – O-Silicato

Cara-Si-O---HO-R-OH---

2.- Puente de catión entre cara externa de arcilla y -COO^{-} de polímero u otros grupos polarizable.

$Cara^{-}$ ---M^{+n} --- ^{-}OOC-R-COO^{-} ---

3.- Enlace de Van der Waals entre caras de polímeros.

III. Cuarzo - (limo, coloides orgánicos e inorgánicos) - Cuarzo

A.- Enlace químico entre geles de cuarzo de aluminosilicatos hidratados y grupos activos de otros constituyentes de la agregación.
B.- Granos de cuarzo unidos en una matriz de limo y arcilla estabilizada por:

1.- partículas de arcilla orientadas,
2.- silicatos, sesquióxidos u óxidos desecados irreversiblemente desecados,
3.- sustancias húmicas irreversiblemente desecadas,
4.- microagregados sementados con humatos de hierro,
5 Coloides orgánicos y arcillas floculadas unidas por los mecanismos I y II.

Harris et al (1965) hace una extensa revisión de la compleja relación entre las reacciones químicas, biológicas y físicas involucradas en la formación y degradación de la estructura del suelo y son presentadas en el cuadro 6.2.3. Emerson (1959) propuso un modelo de agregación entre partículas unidas por diferentes tipos de enlaces y se muestra en la figura 6.2.3. El modelo de Emerson esta compuesto por partículas de cuarzo tamaño arena y limo y arcilla. La estabilidad del agregado es mantenida por la unión de polímeros orgánicos, óxidos, y otros entre las partículas.

6.3. Acumulación y redistribución de sales

El proceso de formación dominante en las regiones húmedas tiende a acidificar los suelos en largos periodos de tiempo. Sin embargo, en las regiones de climas secos, las sales no son lavadas por las lluvias desarrollándose condiciones salinas y alcalinas por esta situación. Lo anterior se da porque el potencial de evaporación y transpiración en la superficie del suelo excede a la precipitación, figura 6.3.1. Así, el movimiento neto de agua en el perfil es ascendente. Como consecuencia, las sales se acumulan cerca de la superficie en estos suelos de las regiones áridas. Sin embargo, existen casos de localización de sales y alcalinidad confinadas por procesos geológicos, tales como barreras al flujo de agua, intrusiones marinas o aguas marinas retenidas en valles internos que posteriormente son colmatados. Por lo que algunas acumulaciones de sales y alcalinidad no están necesariamente ligadas a condiciones climáticas.

6.3.1. Fuentes de sales en el suelo.

Las sales fósiles, sales depositadas por antiguos mares y posteriormente enterradas bajo sedimentos, pueden ser movidas a la superficie por las aguas subterráneas, en un proceso de evaporación o por flujos laterales. En regiones costeras el agua de lluvia puede estar carga de cloruro de sodio por efecto de los vientos marinos o la sobre explotación de acuíferos permiten intrusiones salinas. En la figura 6.3.1 se esquematizan los aportes de agua que llegan al suelo dejando sus sales cuando la evapotranspiración excede la precipitación (McBride, 1994).

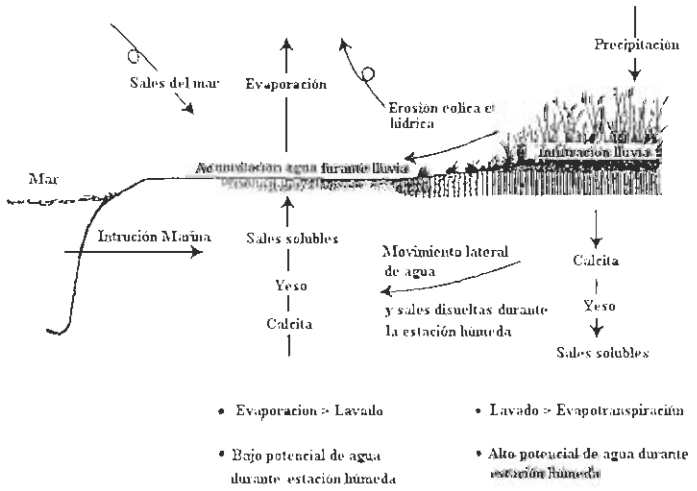


Figura 6.3.1. Representación dinámica de los procesos que actúan en la acumulación de sales en el suelo

En ausencia de las anteriores fuentes, las sales que se acumulan en el suelo son aquellas que no están sometidas a frecuentes lavados. La fuente primaria de estas sales es la meteorización química. Ejemplos de tales reacciones son:

$$MgSiO_4 + H_2O \leftrightarrow 2Mg^{+2} + Si(OH)_4 + 4OH^-$$
Olivino

$$2NaAlSi_3O_8 + 11H_2O \leftrightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4Si(OH)_4 + Na^+ + OH^-$$
Feldespato Caolinita

Las anteriores reacciones muestran que la hidrólisis de los silicatos de los minerales primarios es un proceso no reversible en la superficie del suelo que genera iones y alcalinidad en la solución. Esta alcalinidad natural se puede acumular en los suelos de regiones con climas áridos y semiáridos. Así, la disolución mineral y la liberación de iones a la solución del suelo están inseparablemente unidas a la generación de alcalinidad. Estos iones y alcalinidad permanecerán en el suelo dependiendo del balance en el perfil entre precipitación y evapotranspiración, como lo muestra la figura 6.3.2.

Las sales que ocurren en los ambientes áridos son cloruros, sulfatos y carbonatos de sodio, magnesio, calcio y potasio. De ellas, los carbonatos y sulfatos de calcio son las más insolubles. La solubilidad de las sales de sodio y potasio llega a ser cien veces mayor que el yeso y la calcita, ver cuadro 6.3.1. Se mueven rápidamente en flujos de agua saturado o insaturado. Las sales se precipitan cuando la solubilidad es excedida, usualmente cuando la solución del suelo es concentrada por evapotranspiración.

La distribución de sales en el perfil del suelo esta controlada, primero la hidrología subsuperficial y por el balance entre precipitación y evapotranspiración.

Cuadro 6.3.1. Algunas sales comunes en suelos salinos y su solubilidad en agua a 25°C

Nombre	Fórmula	Solubilidad (mol/L)
Halita	$NaCl$	6.15
Tenordita	Na_2SO_4	1.97
Mirabilita	$Na_2SO_4.10H_2O$	2.74
Nahocolita	$NaHCO_3$	1.22
Soda	$Na_2CO_3.2H_2O$	2.77
Trona	$Na_3H(CO_3)_2.4H_2O$	2.56
Bloedita	$Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$	2.31
Hexihydrita	$MgSO_4.6H_2O$	3.17
Epsomita	$MgSO_4.7H_2O$	3.03
Yeso	$CaSO_4.2H_2O$	0.005
Calcita	$CaCO_3$	0.0006 (pH8 $PCO_2 = 10^{-4}$Mpa)

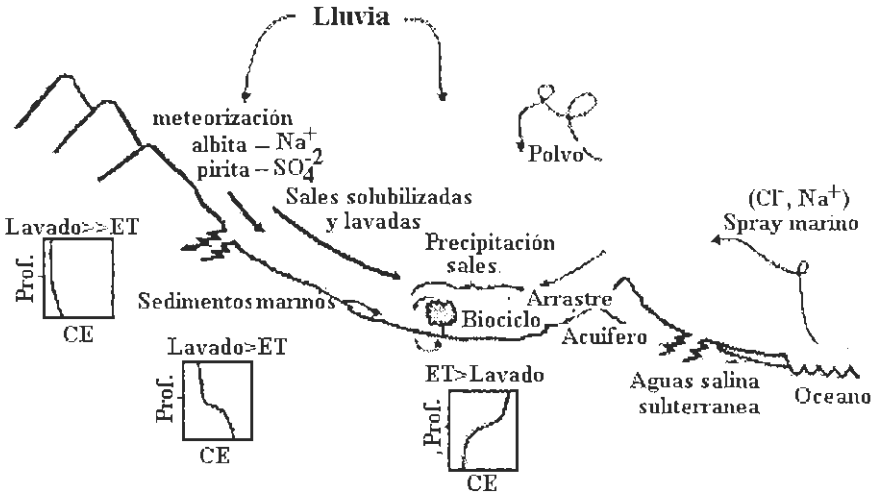


Figura 6.3.2. Fuentes y distribución de sales solubles en los suelos con relación a la hidrología, litología y posición fisiográfica. Cuando el lavado excede a la evapotranspiración (ET) la conductividad eléctrica (CE) es baja en el perfil. Cuando el lavado es ligeramente mayor que la ET, la CE se incrementa con la profundidad del perfil. Cuando la ET es mayor que el lavado, la CE es alta en la parte superior del perfil. Las sales han ascendido capilarmente.

6.3.2. Origen de los suelos afectados por sales

En el suelo pueden ocurrir cambios en la composición iónica de la solución del suelo que modifican su comportamiento químico y físico, y en algunos casos suceden cambios irreversibles como la precipitación de carbonatos y sulfatos y la dispersión de arcillas (Pla, 1968, 1979; Sposito, 1989, McBride, 1994). Otro de estos cambios es la concentración de las sales que le llegan al suelo por aportes externos de agua.

Una parte del agua que llega al suelo, como riego o por aportes laterales, es evapotranspirada, otra es almacenada en el suelo y otra parte es drenada. En el proceso de evapotranspiración solo se pierde agua, quedando las sales en el suelo, donde se pueden acumular o pueden ser drenadas si hay suficiente agua para ello, ayudadas por unas buenas condiciones físicas que faciliten el drenaje. En el esquema de la figura 6.3.3 se presentan los aportes (L_a) y salidas (L_{ET} y L_d)de agua en el perfil del Suelo.

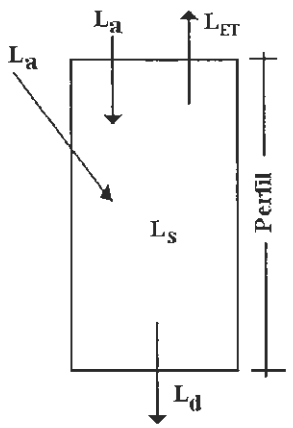


Figura 6.3.3. Entradas y salidas de agua, expresada en lamina, en el perfil de un suelo.

La = Lámina de agua aportada. L_{ET} = Lámina de agua evapotranspiración. Ls = Lámina de agua que almacena el suelo. Ld = Lámina de agua que drena.

La cantidad de agua que llega al suelo menos la que se drena es igual a la cantidad de agua que se evapotranspira mas la que almacena el suelo. La relación entre las láminas de agua es la siguiente:

$$La - Ld = Luc + Ls \qquad (6.3.1)$$

De acuerdo a la ley de conservación de masa en un sistema de estado estable, la cantidad de sales que entran al suelo con el agua, una parte se acumula en el perfil, otra parte es drenada y otra parte es extraída por el cultivo. Si se supone un estado estable en un período largo de tiempo y la cantidad de sales que extrae el cultivo es despreciable, se tiene:

$$LaCa - LdCd = LsCs \qquad (6.3.2)$$

donde C es la concentración de sales. Si se asume que no hay precipitación de sales en el suelo y dividiendo por La:

$$\frac{LsCs}{La} - \frac{LaCa}{La} = -\frac{LdCd}{La} \qquad (6.3.3)$$

$$\frac{LsCs}{La} = Ca - Cd(FL) \qquad (6.3.4)$$

$$FL = \frac{L_d\,(agua\ sale\ en\ drenaje)}{L_a\,(agua\ entra)} \qquad (6.3.4a)$$

Se observa en la ecuación (4), la dependencia que tiene la concentración de sales que se acumulan en el suelo (Cs) de la fracción de lavado (FL).

El balance de sales o de iones individuales en la zona de raíces, si no hay precipitación y asumiendo que Cs, no cambia en el tiempo es:

$$LaCa = LdCd \qquad (6.3.5)$$

$$Cd = (1/FL)Ca \qquad (6.3.5a)$$

La ecuación (5) indica las veces que se concentra el agua de riego en la zona de raíces. La fracción de lavado (FL) se encuentra en un rango entre 0.15 y 0.20 del agua que llega al suelo, mientras que en el perfil del suelo entre el 80 y 85% del agua es evapotranspirada. Así, un %FL = 12,5 significa que la solución del suelo es ocho veces más concentrada que el agua que llega al suelo. (100/12,5 = 8).

Hasta antes de los trabajos de Pla (1968, 1979), se tenía un perfecto conocimiento cualitativo sobre el efecto de la concentración y composición del agua de riego en las propiedades físicas y químicas del suelo. Pero no se habían hecho intentos cuantitativos para predecir la acumulación de sodio en el suelo, en la forma como se predice

acumulación de sales. Pla (1968) plantea que es posible predecir el RAS del suelo a partir de la fracción de lavado (FL), para lo cual, es necesario introducir en la teoría, la máxima concentración que puede ocasionar precipitación de carbonatos y sulfatos de calcio en el suelo, lo cual, favorece la acumulación de sodio en el suelo.

Pla y Dappo (1974) y Pla (1979) tomaron las siguientes variables como las que más influyen en el desarrollo de suelos afectados por sales: 1) la composición iónica del agua de riego, 2) el clima, 3) las propiedades hídricas del suelo y 4) la tolerancia de la planta a las sales. Dependiendo de cómo se relacionan estas variables se tiene determinado tipo de suelo afectado según se presenta en el Cuadros 1 y 2

Los suelos actuales o potencialmente salinos son aquellos cuyas concentraciones, composición y distribución de sales, asociados a condiciones climáticas, de drenaje y de composición y concentración de sales en las aguas que le llegan provoquen o puedan provocar una acumulación de sales en el suelo que impidan el desarrollo de plantas. Todo lo anterior se reúne en el cuadro 6.3.2.

Se consideran suelos con drenaje deficiente aquellos cuya infiltración básica es menor de 5 mmhora^{-1}, o en la cual el nivel freático se mantiene por mas de cuatro meses a menos de 1.5 m de profundidad. El clima árido es aquel con menos de dos meses con exceso de la precipitación sobre la evapotranspiración potencial. Clima semiárido cuando dicho exceso ocurre en mas de dos meses pero menos de cuatro en el año. Alta conductividad eléctrica se refiere a valores mayores de 1 dSm^{-1} para aguas y de 4 dSm^{-1} para el extracto saturado en el suelo.

Cuadro 6.3.2. Condiciones de formación de suelo salinos en un sistema agua suelo clima (Pla y Dappo, 1974; Pla, 1996)

AGUA		
Agua con baja CE $HCO_3 > SO_4 > Cl$ Ca + Mg>Na	Agua con alta CE $SO_4 > Cl > HCO_3$ Na < Ca+Mg	
SUELO		
Drenaje deficiente	Drenaje bueno	Drenaje deficiente
CLIMA		
Árido		Árido, semi árido
TIPO DE SUELO AFECTADO		
Suelo Salino Alta CE $SO_4 > Cl > HCO_3$ Na >> Ca+Mg Precipitación de: $CaCO_3$, $MgCO_3$ y $CaSO_4.H_2O$	***Suelo Salino*** Alta CE $SO_4 > Cl >> HCO_3$ Na>Ca+Mg Precipitación de: $CaCO_3$, $MgCO_3$ y a vecez$CaSO_4.H_2O$	***Suelo Salino*** Alta CE $SO_4 > Cl >> HCO_3$ ($Cl > SO_4 >> HCO_3$) **Na > Ca**+Mg (Na < Ca+Mg) Precipitación de: $CaCO_3$, $MgCO_3$ y $CaSO_4.H_2O$

Según el criterio expuesto en el cuadro 6.3.2, son suelos salinos aquellos que acumulan $NaSO_4$ en climas áridos, o NaCl en climas áridos y semiáridos, independiente si la relación de adsorción de sodio (RAS) es alto, ya que en ambos casos dicha acumulación va acompañada generalmente de la precipitación de $CaSO_4.2H_2O$. La alta concentración de sales mantiene las arcillas floculadas, manteniendo las buenas propiedades físicas del suelo aún cuando el RAS sea alto.

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DEPTO. DE INFORMACIONES
BIBLIOTECA "... GOMEZ

Suelos actuales o potencialmente salino sódicos o sódicos son aquellos cuya concentración, composición y distribución de sales, asociadas a condiciones de drenaje, clima y de composición y concentración de sales en las aguas que le llegan al suelo, provoquen o puedan provocar deterioro físico derivado de la acumulación de sodio intercambiable. Todo la anterior se reúne en el cuadro 6.3.3.

Valores entre 2 y 4 dSm^{-1} en el extracto saturado se consideran medios. Clima húmedo se refiere a una situación donde la precipitación excede a la evapotranspiración potencial en cuatro a seis meses en el año.

La presencia de HCO_3^- en el agua que llega al suelo y que su cantidad exceda a la cantidad de Ca^{+2} y Mg^{+2}, en un clima árido o con drenaje deficiente en otros climas es la cause de que se formen suelos sódicos. En estos suelos el Ca^{+2} y el Mg^{+2} desaparecen de la solución del suelo, la concentración de sales es media y las arcillas se saturan de sodio. Estas condiciones hacen que las arcillas se dispersen y el suelo pierda las propiedades físicas.

Cuadro 6.3.3. Condiciones de formación de suelos sódicos y salino sódicos en un sistema agua suelo clima (Pla y Dappo, 1974; Pla, 1996).

AGUA			
Agua con baja CE $HCO_3 > SO_4 > Cl$ Ca+Mg>Na	Agua con baja CE $HCO_3 > SO_4 > Cl$ Na>Ca+Mg HCO_3 >Ca+Mg		
SUELO			
Drenaje deficiente	Drenaje bueno	Drenaje deficiente	
CLIMA			
Clima con distribución estacional de lluvias. Déficit de agua en una estación seguida de exceso en otra. Lluvias intensas	Clima árido	Clima semi árido a húmedo	Clima árido
TIPO DE SUELO AFECTADO			
Suelo Salino Sódico Alta CE $SO_4 > Cl > HCO_3$ Na>>Ca+Mg Precipitación de: $CaCO_3$, $MgCO_3$	***Suelo Sódico*** Media a baja CE $HCO_3 > SO_4 > Cl$ Na>>>Ca+Mg Precipitac. de: $CaCO_3$, $MgCO_3$	***Suelos Sódico*** Media a baja CE $HCO_3 > SO_4 > Cl$ Na>>>Ca+Mg Precipitación de: $CaCO_3$, $MgCO_3$	***Suelo Salino Sódico*** Alta CE $SO_4 > Cl > HCO_3$ Na>>>Ca+Mg Precipitación de: $CaCO_3$, $MgCO_3$
Condiciones reductoras y materia orgánica			Lixiviación
Suelo Sódico $HCO_3 > SO_4 > Cl$ Na>>>Ca+Mg Precipitación de: $CaCO_3$, $MgCO_3$			***Suelo Sódico*** Baja CE $HCO_3 > SO_4 > Cl$ Na>>>Ca+Mg

Los suelos salinos sódicos tienen una alta saturación de sodio y buenas propiedades físicas al tener floculadas las arcillas debido a la alta concentración de sales en el suelo. Ver figura

6.3.3. Intercambio catiónico en los suelos afectados por sales.

El intercambio catiónico entre Ca^{+2}, Mg^{+2} y Na^{+} es de gran importancia en los suelos afectados por sales. Estas reacciones de intercambio pueden ser expresadas de la manera siguiente:

$$2NaX(s) + Ca^{+2} \leftrightarrow CaX_2(s) + 2Na^{+} \qquad (6.3.6a)$$

$$2NaX_{(s)} + Mg^{+2} \leftrightarrow MgX_{2(s)} + 2Na_{+} \qquad (6.3.6b)$$

$$MgX_{2(s)} + Ca^{+2} \leftrightarrow CaX2(s) + Mg{+}2 \qquad (6.3.6c)$$

donde X(s) representa una mol de coloide intercambiador que posee una mol de carga negativa. Isotermas de intercambio basadas en las reacciones (5) se muestran en las figuras 1 y 2. Se observa en ellas que el Ca^{+2} y Mg^{+2} son preferidos sobre el Na^{+} y que Ca^{+2} es preferido ligeramente sobre Mg^{+2} por el intercambiador.

Otras formas de expresar la ecuación (5a) pueden ser:

$$Na_2X(s) + Ca^{+2} \leftrightarrow CaX(s) + 2Na^{+2} \qquad (6.3.6d)$$

$$2NaX_{(s)} + Ca{+}2 \leftrightarrow CaX_{2(s)} + 2Na^{+} \qquad (6.3.6e)$$

$$2NaX_{(s)} + Ca^{+2} \leftrightarrow 2Ca_{1/2}X_{(s)} + 2Na^{+} \qquad (6.3.6f)$$

Las ecuaciones anteriores son tres formas alternativas para representar la misma reacción de intercambio catiónico. En la ecuación (5d) X denota un intercambiador con 2 moles de carga negativa, mientras que en las dos ecuaciones restantes X denota una carga negativa de una mol.

Las reacciones de intercambio catiónico (5d), (5e) y (5f) pueden ser descritas en términos de constantes condicional y de equilibrio termodinámico. La constante de equilibrio termodinámico puede ser definida por:

$$K_{ex} = \frac{(CaX)(Na^{+})^{2}}{(Na_2X)(Ca^{+2})} \qquad (6.3.7a)$$

$$K_{ex} = \frac{(CaX_2)(Na^{+})^{2}}{(NaX)^{2}(Ca^{+2})} \qquad (6.3.7b)$$

$$K_{ex} = \frac{(CaX_{0.5})^{2}(Na^{+})^{2}}{(NaX)^{2}(Ca^{+2})} \qquad (6.3.7c)$$

Aunque las expresiones de actividad difieren para las tres ecuaciones, el valor numérico de Kex para las tres ecuaciones es el mismo ya que describen la misma reacción.

Igual que con las especies acuosas, las actividades de las especies sólidas en la ecuación (5d), pueden ser factorizadas en un coeficiente de actividad y una variable de

concentración. La variable de concentración usada convencionalmente con la fase sólida es la fracción molar. Por ejemplo, para el caso de la reacción (5d), las fracciones molares para las dos especies iónicas son:

$$XCaX = \frac{nCaX_{(s)}}{nCaX_{(s)} + nNa_2X_{(s)}} \qquad (6.3.7c)$$

$$XNa_2X = \frac{nNa_2X_{(s)}}{nCaX_{(s)} + nNa_2X_{(s)}} \qquad (6.3.7d)$$

donde X es la fracción molar y n es el número de moles.

Para iones en solución, la actividad indicada por ( ), está dada por la ecuación:

$$(i) = f_i[i] \qquad (6.3.8)$$

$$\log f_i = -0.512Z^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right) \qquad (6.3.9)$$

$$I = 0.5\Sigma\left(CiZi^2\right) \qquad (6.3.10)$$

donde f_i es el coeficiente de actividad, Z es la valencia del ión i, I es la fuerza iónica de la solución con concentración C de los iones presentes, [i] es la concentración del ión i.

Para iones adsorbidos, la actividad es:

$$(i) = f_i X_i \qquad (6.3.11)$$

donde i es una especie como $CaX_{2(s)}$ y f es el coeficiente racional de actividad. El valor de f tiende a uno cuando la fracción molar se aproxima a cero. Con la ecuación (11) se puede formular Kex:

$$K_{ex} = \frac{f_2 X_2\left(Na^+\right)^2}{f_1^2 X_1^2\left(Ca^{+2}\right)} \qquad (6.3.12)$$

$$K_{ex} = \frac{f_2^c K_{12}}{f_1^2} \qquad (6.3.13)$$

donde 1 se refiere a NaX, 2 se refiere a CaX_2 y:

$$^cK_{12} = \frac{X_2\left(Na^+\right)^2}{X_1^2\left(Ca^{+2}\right)} \qquad (6.3.14)$$

$^cK_{12}$ se define como la constante condicional de intercambio para la reacción (5e). Una relación análoga puede establecerse con las ecuaciones (6a) y (5d).

El significado químico del coeficiente racional de actividad es paralelo al coeficiente de actividad para las especies acuosas. La constante condicional $^cK_{12}$ es una forma

conveniente usada para medir la composición de la fase adsorbida en función de la composición de la solución. Esto se ilustra en la Figura x. Los datos de la Figura X, con un PSI (porcentaje de sodio intercambiable) = 0%, corresponden a la reacción de intercambio:

$$MgX_{2(s)} + Ca^{+2} \leftrightarrow CaX_{2(s)} + Mg^{+2}$$

Tomando: $MgX_2(s) = X_1$ y $CaX2(s) = X_2$, se tiene que :

$$^{c}K_{12} = \frac{X_2\left(Mg^{+2}\right)}{X_1\left(Ca^{+2}\right)} \qquad (6.3.15)$$

Las Figuras 6.3.3 y 6.3.4 son isotermas de intercambio para un suelo afectado por sales. Ellas indican que Ca^{+2} y Mg^{+2} son preferidos sobre Na^{+} y que Ca^{+2} es preferido ligeramente sobre Mg^{+2} por el intercambiador.

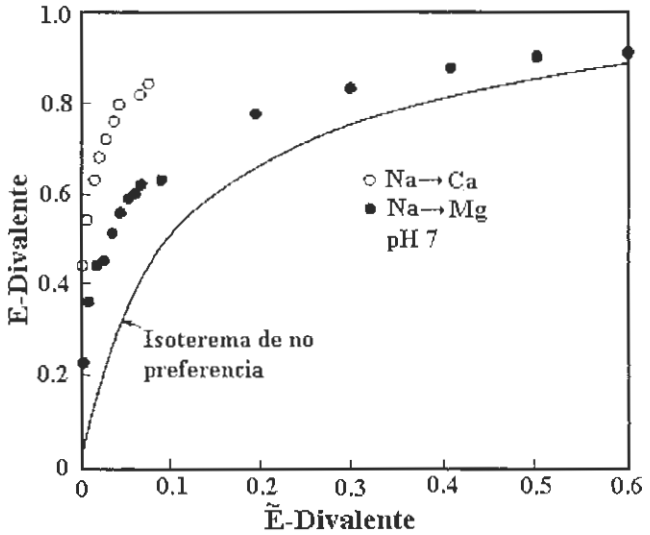


Figura 6.3.3. Isoterma de Intercambio para Na → Ca y Na → Mg

En el caso del intercambio Na^{+} por Ca^{+2}, experimentos en muchos suelos de California y otras partes del mundo muestran que $^{c}K_{12}$, definido por la ecuación (6.3.15) oscila entre 1,4 y 2,9. Un valor promedio adecuado es 2,2 , por lo cual:

$$2.2 = \frac{X_2\left(Na^{+}\right)^2}{X_1^2\left(Ca^{+2}\right)} \qquad (6.3.16)$$

La ecuación (6.3.16) expresada en función de la fracción de carga de intercambio, Ei, queda:

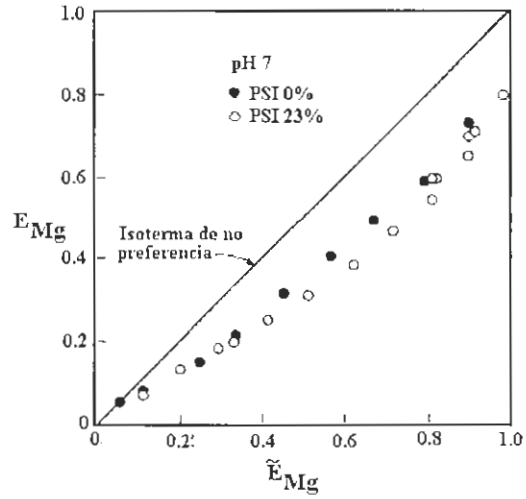


Figura 6.3.4. Isoterma de Intercambio para Ca → Mg para dos valores de PSI.

$$2.2 = \frac{\Gamma\left(Na^{+}\right)^{2}\left(1+E^{2}Na^{+}\right)}{\left(Ca^{+2}\right)4E^{2}Na} \qquad (6.3.17)$$

donde, $\Gamma = f(Na^{+})^{2}/fCa^{+2}$, f es el coeficiente de actividad del ión i. La fracción de carga de un ión adsorbido es:

$$E_{i} = \frac{(Zi)q_{i}}{Q} \qquad (6.3.18)$$

En esta ecuación, (Z_i) es el valor absoluto de la valencia del ión i, q_i es la cantidad de ion adsorbido y Q es la capacidad de intercambio catiónico (CIC). E_i se relaciona con la fracción molar X, por:

$$X_{i} = \frac{2ENaX_{(s)}}{ECaX_{2(s)} + 2ENaX_{(s)}} \qquad (6.3.19a)$$

$$X_{i} = \frac{ECaX_{2(s)}}{ECaX_{2(s)} + 2ENaX_{(s)}} \qquad (6.3.19b)$$

La ecuación (18) tiene dos variables químicas de gran interés en suelos afectados por sales, como son la RAS y el PSI. El parámetro expresado en $molm^{-3}$, es:

$$RAS = \frac{\sqrt{10^{3}}\left(Na^{+}\right)}{\sqrt{\left(Ca^{+2}\right)}} \qquad (6.3.20)$$

RAS se conoce como la relación de adsorción de sodio para el suelo. La cantidad $100ENa^{+}$, es el porcentaje de sodio intercambiable (PSI). Con estas definiciones, la ecuación (18) queda de la forma:

$$K_{ex} = 2.5\Gamma\left(\frac{RAS}{PSI}\right)^2\left(1-\frac{PSI}{100}\right)^2 \qquad (6.3.21)$$

dado que K_{ex} = 2,2, la ecuación (22) produce una única relación entre RAS y PSI. Esta relación es graficada en la figura 3, usando un valor típico de Γ = 1,3 (para I = 20 mol m^{-3}). La relación RAS-PSI es la de una línea recta con pendiente de 1,2 para RAS < 20 $mol^{1/2}$ $m^{3/2}$. La RAS definida por la ecuación (21) es equivalente a la relación utilizada para moles L^{-1} :

$$RAS = \frac{C_{Na}}{\sqrt{C_{Ca}}} \qquad (6.3.21b)$$

No es común, en un trabajo práctico, medir las concentraciones de ión libre para Na+ y Ca+2. Estos valores son calculados por procedimientos de especiación en los cuales se tienen en cuenta las constantes termodinámicas de los pares iónicos que estos cationes pueden formar. Si se toman en cuenta sólo las cantidades totales de Na+ y Ca+2 determinadas analíticamente, la RAS tomaría un valor práctico (RASp):

$$RAS_p = \frac{Na_t}{\sqrt{Ca_t}} \qquad (6.3.22)$$

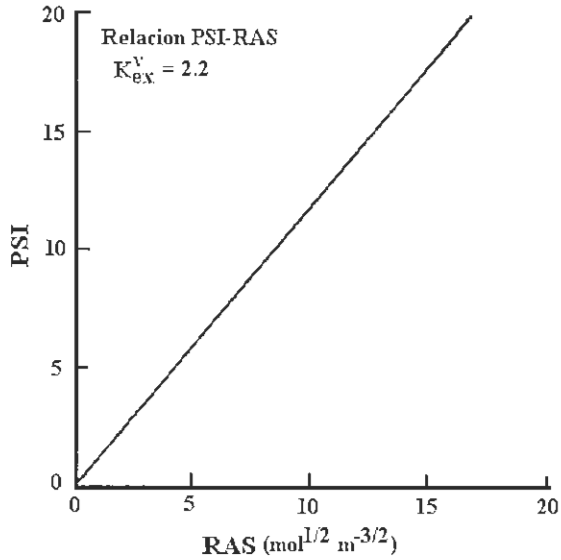


Figura 6.3.5. Gráfica de la relación RAS-PSI (ecuación 22) para K^V_{ex} y un valor de Γ igual a 1.2

La RASp calculada con las concentraciones totales es menor que la RAS calculada con las actividades de ión libre de los dos cationes, pero la diferencia no tiene efecto, con fines prácticos, para evaluar la calidad de las aguas de riego y estimar el posible valor de PSI del suelo que está en contacto con esta agua.

Para el intereambio Na^+ por Mg^{+2} el valor de Kex es ligeramente igual a 2,2, lo que, en forma práetiea puede definir a RASp como:

$$RAS_p = \frac{Na_t}{\sqrt{Ca_t + Mg_t}} \qquad (6.3.23)$$

En la ecuación (6.3.23) los cationes están expresados en moles por litro.

La estabilidad de los coloides del suelo está muy influenciada por la cantidad de Na^+ en el complejo de intercambio. Se ha visto que arcillas como la montmorillonita se dispersan cuando el PSI es mayor de 15. Estudios de permeabilidad y agregación dan evidencias del efecto del Na+ sobre estas propiedades físicas del suelo. Suelos en los cuales la permeabilidad es reducida casi a cero y de estructura masiva son designados sódicos cuando RASp en el extracto saturado es mayor de 13.

El efecto dispersivo del Na^+ intercambiable, se observará sólo si la concentración de electrolitos en la solución del suelo es más baja que la concentración crítica de coagulación (ccc) (concentración de electrolitos, en $molm^{-3}$, en la cual los coloides del suelo sufren coagulación). Así, la salinidad del suelo tiende a contrarrestar el efecto dispersivo del Na^+ intercambiable de un suelo (figura 4). Quirk y Schofield (1955) han estudiado en detalle el efecto contrapuesto de PSI y conductividad eléctrica en las propiedades físicas del suelo, principalmente sobre la permeabilidad de éste.

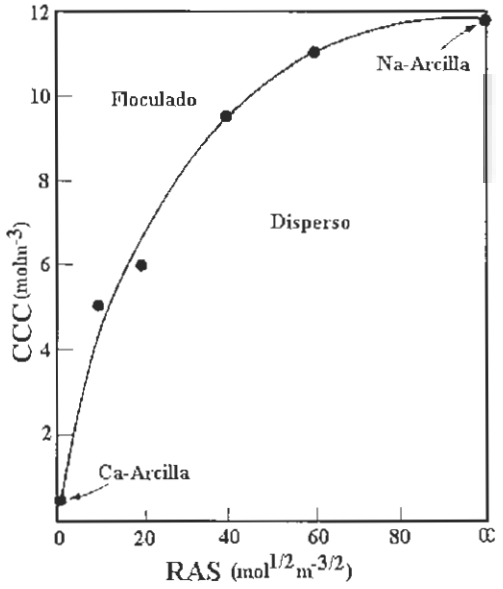


Figura 6.3.6. Diagrama Quirk-Schofield para la maontmorillonita en soluciones de NaCl y $CaCl_2$ (Oster et al, 1980).

Los suelos, cuando son regados con agua con HCO_3 y con deficiencia en el drenaje, tienen el riesgo de llegar a ser afectados por sodio. El Ca^{+2} del complejo de cambio se precipita como $CaCO_3$, aumentándo la relación de adsorción de sodio (RAS) en el coloide del suelo.

Eaton (1950), observó el efecto prolongado del uso de agua en las dos regiones más antiguamente regadas del mundo: una, en Egipto a lo largo del río Nilo, y la otra en Iraq a lo largo de los ríos Tigris y Eufrates. Encontró que en el Valle del río Nilo los suelos estaban afectados por sodio y en los otros no. El asoció esto al mayor contenido de bicarbonatos de las aguas del Nilo. Bradfield (1941) comprobó que cuando a una suspensión de arcilla saturada con calcio le burbujeaba CO2, la saturación del calcio disminuía en la arcilla cuando aumentaba la presión del gas (figura 5). Se ha demostrado que cuando el agua de riego con una apreciable cantidad de bicarbonatos, causa precipitación de $CaCO_3$ (Bower, et al (1965), Pla (1968)).

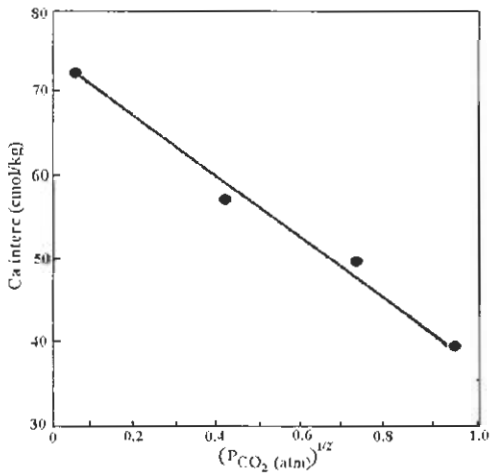


Figura 6.3.7. Efecto de HCO_3^- (presión del CO_2) sobre la saturación de calcio intercambiable de suelo (Brafield, 1941).

Termodinámicamente se puede verificar la espontaneidad de este proceso:

	log K°
$XCa + 2Na^+ \leftrightarrow XNa_2 + Ca^{+2}$	2,23
$Ca^{+2} + 2HCO_3^- \leftrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$	5,44
$XCa + 2Na^+ + 2HCO_3 \leftrightarrow XNa_2 + CaCO_3 + CO_2 + H_2O$	7,67

$$K^0 = \frac{(XNa_2)(CaCO_3)(CO_2)(H_2O)}{(XCa)(Na^+)^2(HCO_3^-)} = 4.3x10^7$$

La energía libre de un proceso es igual a:

$$G = G° + RTlnQ$$

$$G° = - RTln K°$$

donde K° es la constante de equilibrio del proceso en el estado estándar y K es la constante de equilibrio del proceso en otras condiciones.

Ejemplo: para un suelo se tiene la siguiente información: La saturación de sodio es de 30% (PSI=30) y las actividades en la solución del suelo son $(Ca^{+2}) = 2,54 \times 10^{-2}$ M, $(HCO_3) = 1x10^{-2}$M, $(Na+) = 2,0x10^{-3}$M y pH = 7,6. Los coeficientes racionales de actividad para los iones adsorbidos en el intercambiador son: 0.78 para Ca^{+2} y 0,89 para Na^+. Con la ecuación (2) la presión de CO_2 en equilibrio con la solución del suelo es : $10^{-1.8}$ atm.

El valor de K para éstas condiciones y asumiendo actividades de uno para el $CaCO_3$ y el agua es:

$$Q = \frac{(0.89x0.30)(10^{-1.8})}{(0.78x0.70)(2x10^{-3})^2(10^{-2})^2} = 1.94x10^7$$

$G° = -(1{,}987x10^{-3})(298)\ln 4{,}3x10^7$

$G° = -10{,}41$

$\Delta G = -10{,}41 + (1{,}987x10^3)(298)Ln1{,}94x10^7$

$\Delta G = -0{,}47$ Kcal/mol

El valor negativo de ΔG, es indicativo de que el proceso de sodificación del suelo es espontáneo para estas condiciones de coloide y solución del suelo. El proceso de sodificación del suelo se vería impedido (ΔG positivo) si disminuye la presión del CO2(g) o disminuye la actividad del bicarbonato, con respecto a la solución.

Una variación en el PSI no es tan significativa como las variaciones en la solución del suelo, el Na^+ estará sometido a concentrarse en el suelo, de modo que siempre el proceso de sodificación del suelo será espontáneo en presencia de bicarbonatos.

La recuperación de suelos afectado por sodio se hace reinvirtiendo el proceso, saturando el complejo de cambio con calcio, además de mejorar las condiciones hidráulicas del suelo para lavar el exceso de sodio desplazado. Para tal fin se usa una sal de calcio más soluble que el $CaCO_3$ como es el yeso ($CaSO_4.2H_2O$, Kso = $2{,}29x10^{-5}$):

	log K°
$Ca^{+2} + XNa_2 \leftrightarrow XCa + 2Na^+$	-2,23
$CaSO_4 + H_2O \leftrightarrow Ca^{+2} + SO_4^{-2}$	-4,64
$CaSO4.2H2O + XNa2 = XCa + 2Na+ + SO_4^{-2}$	-6,87

La reacción de intercambio para que pueda darse como está planteada, tiene que permitir que salgan del sistema Na^+ y SO_4^{-2} para que disminuyan sus actividades y esto se logra si hay un buen lavado. De aquí, la necesidad de mejorar las propiedades físicas de los suelos sódicos para poder lavar el exceso de sulfato de sodio y que el Ca+2 disuelto del yeso pueda reemplazar el Na^+ en el complejo de intercambio. Además, hay que pensar en el hecho de que la concentración de Ca^{+2} en la solución estará controlada por dos compuestos: yeso y calcita. Cuando el pH es menor a 7,8 el yeso y no la calcita, controlará la concentración del Ca^{+2}, facilitándose el intercambio (Sposito, 1989).

Pla (1968) en un experimento con lisímetro equilibró porciones de suelo con aguas con bicarbonato y distintos RAS, encontró que el $CaCO_3$ precipitaba a distintos valores de concentración de bicarbonato en la solución del suelo. Esto le llevó a decir que es imposible conocer un valor exacto de concentración de bicarbonato que cause precipitación de $CaCO_3$ en el suelo. El adoptó un valor práctico de 10 meq/L, como la concentración en la solución del suelo que causa precipitación de $CaCO_3$ y la reacción

se da en el sentido planteado, aumentando la saturación de sodio en los suelos, para sulfato de calcio adoptó un valor concentración de 30 meq/L.

En la precipitación de $CaCO_3$ en el suelo actúan diferentes factores. Cuando aumenta la presión de CO_2 en el suelo, se inhibe la precipitación. Otros factores que actúan sobre la actividad de Ca+2, también afectan la precipitación y por ende la formación de suelos afectados por sodio. En experimentos de laboratorio, Sposito (1981) ha observado que el ácido fúlvico quelata el Ca^{+2} e impide la precipitación del $CaCO_3$. Suárez (1977) encontró que la relación Mg/Ca en la solución del suelo, era otro factor que influía en la precipitación.

6.3.4. Meteorización química y salinidad.

El enriquecimiento de Ca^{+2} y Mg^{+2}, proveniente de la meteorización de los minerales del suelo, tiene un gran efecto sobre las propiedades físicas del suelo, como la estructura y otras propiedades relacionadas con ella como la permeabilidad. Si el agua llega al suelo con un contenido muy bajo de electrolitos, como el agua de lluvia, un bajo valor de RASp en esta agua (RASpw), sería suficiente para causar destrucción de la estructura y de la permeabilidad del suelo. Si a esto se le une el impacto de la gota de lluvia, el deterioro es más rápido, con la posibilidad de formarse sello superficial. Se ha observado que aguas con un RASpw de 3,0 pueden deteriorar la estructura, si esta agua aplicada tiene una CEw cercana a 0,5 dS/m. Si la meteorización que sucede en el suelo, causa un aumento en el contenido de sales y hace que la conductividad eléctrica del agua aumente a un valor de CEw de 1,0 dS/m., se necesitaría, en este caso, un mayor valor de RASpw para alterar la estructura. De aquí se deduce que el suelo que tenga abundancia de minerales de fácil meteorización o solubilización, sería menos sensible a la pérdida de sus propiedades físicas, con aguas de un valor alto de RASpw.

Un aumento de la salinidad de la solución del suelo tiende a aumentar la solubilidad de los minerales del el mismo. Esto se puede predecir del efecto que tiene la fuerza iónica sobre la actividad de los iones. Un ejemplo ayuda a entender este efecto. Se considera el mineral yeso, cuya constante de solubilidad es:

$$K_{so} = (Ca^{+2})(SO_4^{-2}) = 2{,}4 \times 10^{-5} \qquad (6.3.24)$$

Las actividades de los iones son:

$$(Ca^{+2}) = f_{Ca+2}[Ca^{+2}] \qquad (6.3.25a)$$

$$(SO_4^{-2}) = f_{SO4}[SO_4^{-2}] \qquad (6.3.25b)$$

Se puede definir otra constante:

$$^{c}K_{so} = [Ca+2]\,[SO_4^{-2}] \qquad (6.3.26)$$

donde $^{c}K_{SO}$ es una constante condicional de solubilidad, similar a la constante definida en la ecuación (16) que depende de la composición de los iones. Los [ ] indican concentración .

Relacionando las ecuaciones (6.3.25) y (6.23.27):

$$^{c}K_{so} = \left(Ca^{+2}\right)\left(SO_4^{-2}\right) = \frac{K_{so}}{f_{Ca^{+2}} f_{SO_4^{-2}}} \qquad (6.3.27)$$

El coeficiente de actividad de un ión en solución fue definido por la ecuación (6.3.9). De donde se tiene, tomando log:

$$Log^{c}K_{so} = LogK_{so} + 4.096\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right) \qquad (6.3.28)$$

La ecuación (6.3.28) indica como el log de la constante condicional de solubilidad se incrementa con la fuerza iónica, I. Así, en este caso aumenta la solubilidad del yeso con la salinidad. El Cuadro 6.3.4 muestra evidencia experimental de este hecho.

CUADRO 6.3.4. Efecto de la fuerza iónica, representada por una solución de NaCl, sobre la solubilidad del yeso representado por [Ca]t.

$[NaCl]_t$	[Ca]t	$[NaCl]_t$	[Ca]t
		$Molm^{-3}$	
0	15.10	100	22.15
25	17.90	200	27.05
50	19.41	300	30.70
75	2090	400	33.32

6.4. Origen de horizontes ricos en carbonatos. Carbonatación.

Los suelos de regiones áridas y semiáridas generalmente tienen en la profundidad del perfil, horizontes ricos en carbonato de calcio. Si el clima es demasiado seco o si la erosión es intensa, estos horizontes pueden presentarse en la superficie del suelo. La presencia de carbonatos en los suelos tiene varios orígenes; en este caso, se le prestará atención a los carbonatos que tienen origen pedogenético. En la descripción morfológica del suelo los horizontes que tienen carbonatos se designan con la letra k, ejemplo Bk es un horizonte B con acumulación de carbonato de calcio. Cuando se ha acumulado suficiente carbonato puede endurecerse y formar una capa que la denominan horizonte petrocálcico (Soil Survey Staff, 1992). Suelos con carbonatos pedogenético evolucionan progresivamente a través de diferentes estados clasificado por Brikeland (1984) desde un estado (I), en el cual se tienen unas finas películas de carbonato hasta el estado (VI) que formado por una capa cementada de carbonato de calcio.

El proceso de carbonatación en el suelo es el resultado de la insolubilidad de los carbonatos en contraste con la solubilidad de los bicarbonatos (Jenny, 1941). El agua del suelo existe CO_2 a una presión parcial mayor que se encentra en la atmósfera y puede disolver los carbonatos pasándolos a bicarbonatos que se lavan y se profundizan en el suelo donde se precipitan, produciendo acumulaciones de carbonatos, generalmente constituidos por calcita, en algunos casos puede existir dolomita si el contenido del magnesio así lo permite.

Universidad Nacional de Colombia
DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA "EFE" GOMEZ

La translocación de carbonatos está gobernada por el balance de reacción entre carbonatos (insolubles) y bicarbonatos (solubles) de acuerdo con la siguiente ecuación (Stum y Morgan, 1996):

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \underset{\text{Carbonatación (Insoluble)}}{\overset{\text{Bicarbonatación (soluble)}}{\leftrightarrow}} Ca^{+2} + 2HCO_3^- \qquad (6.4.1)$$

La enorme importancia del agua en el comportamiento de los carbonatos en el suelo se deduce de la ecuación anterior. Un aumento producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, con la consiguiente disolución de los carbonatos, mientras que una disminución producirá la correspondiente precipitación e inmovilización de los carbonatos.

La importancia de la concentración de CO_2 en el comportamiento de los carbonatos en el suelo se deduce, igualmente, de la ecuación anterior. Un aumento de CO_2 producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha con la consiguiente disolución de los carbonatos, mientras que una disminución producirá la correspondiente precipitación e inmovilización de los carbonatos.

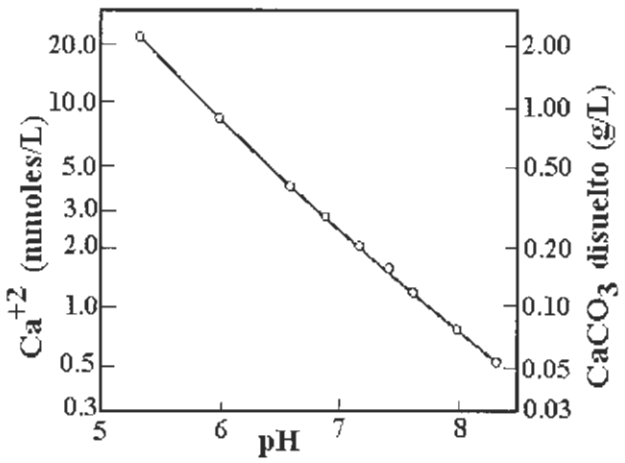


Figura 6.4.1. Efecto del pH sobre la solubilidad del carbonato (Birkeland, 1984).

La acción del CO_2 en la disolución de los carbonatos es de gran importancia ya que la presión parcial de CO_2 en el aire del suelo es del orden de diez a cien veces mayor que la de la atmósfera. Esta acumulación de CO_2 es debida a la actividad biológica por acción de las raíces y respiración de los microorganismos, y a la descomposición de la materia orgánica.

Los cambios en el pH afectarán al sistema ya que al aumentar el contenido de CO_2 en agua también aumentará proporcionalmente la acidez, disminuyendo el pH y la disolución de los carbonatos tendrá lugar, figura 6.1. Lo contrario ocurrirá si aumenta la alcalinidad.

La temperatura afecta al equilibrio ya que el $CaCO_3$ es menos soluble en agua caliente que en agua fría. La solubilidad de los carbonatos decrece cuando aumenta la

temperatura y por eso la movilidad de los carbonatos será mayor en climas fríos que en climas cálidos.

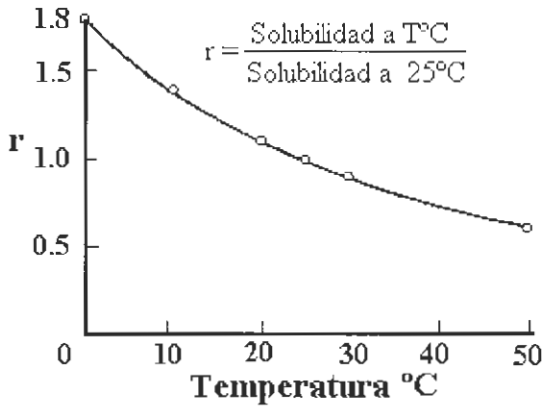


Figura 6.4.2. Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del carbonato de calcio. Cuando la temperatura disminuye de 25 a 10°C la solubilidad se incrementa en mas de 150% (Birkeland, 1984).

Otro parámetro que influencia la solubilidad de los carbonatos es la concentración de sales en la solución del suelo. El efecto que las sales disueltas tienen en la solubilidad de una sal particular es bien conocido. Así la presencia de un ión común reduce la solubilidad, mientras que la presencia de otras sales que no tienen ningún ión común con los carbonatos aumenta la solubilidad de esta sal en particular.

Después de considerar los parámetros que influyen en los procesos de carbonatación y decarbonatación, parece claro que la acumulación de carbonatos por la precipitación de soluciones en el suelo tiene lugar como consecuencia de una sobresaturación causada por una o más de las siguientes razones: a) Pérdida de agua por evaporación o transpiración. b) Pérdida de CO_2, por un estado de sobresaturación del agua, con bicarbonatos o en otras sales con un ión común, que se mueve a través del suelo. c) Un aumento del pH.y d) Un aumento de la temperatura.

6.4.1. Distribución normal de los carbonatos en el perfil

El CO_2 y el agua son más abundantes en los horizontes superiores, debido a la más alta actividad biológica, mayor contenido en materia orgánica y más proximidad al agua de lluvia, la disolución de los carbonatos debe de ocurrir en estos horizontes. Posteriormente, los carbonatos serán transportados por las aguas de infiltración y al llegar a los horizontes inferiores, con menores concentraciones de CO_2 y de agua, precipitaran y se acumularan.

La dirección de la translocación de carbonatos en los suelos puede ser vertical, descendente y ascendente, y lateral o inclinada. La translocación de carbonatos por movimiento vertical descendente es el resultado de la progresiva infiltración de agua de precipitación atmosférica que disuelve los carbonatos en los horizontes superiores de los suelos y los deposita en los horizontes más profundos donde se produce la precipitación de estas sales, generalmente a causa de una disminución del contenido en agua del CO_2 disuelto. Para que este mecanismo tenga lugar son necesarias ciertas condiciones hídricas, tales como la circulación de suficiente cantidad de agua como para llevar a los carbonatos hasta las zonas más profundas, pero no tanto que los elimine del suelo.

Además, es evidente que se necesita la presencia de carbonatos en los horizontes más superficiales o por lo menos liberación de Ca^{+2} en cantidades suficientes como resultado de la alteración de los minerales primarios, como se muestra en la reacción ( ). Este mecanismo es el más ampliamente referido en los estudios edáficos que explica la clásica distribución de carbonatos en el perfil. En donde los horizontes superficiales están totalmente decarbonatados y los horizontes profundos presentan acumulaciones de carbonatos.

El modelo de translocación vertical ascendente se explica por la existencia de una mesa de agua rica en bicarbonatos y una capilaridad ascendente causada por evaporación y succión por las raíces de las plantas. Luego el agua se evaporará, o se absorberá por la vegetación, produciéndose la precipitación de los carbonatos al concentrarse la solución del suelo.

Finalmente, a menudo se observan horizontes cálcicos en las partes más bajas de los relieves de área calizas, generalmente en zonas donde existe una rotura de la pendiente. Esto se explica por la existencia de flujos importantes de soluciones de bicarbonato que migran pendiente abajo, y dado que las soluciones se van concentrando cada vez más y que la permeabilidad de los suelos disminuye en las depresiones, se produce la correspondiente acumulación de carbonatos.

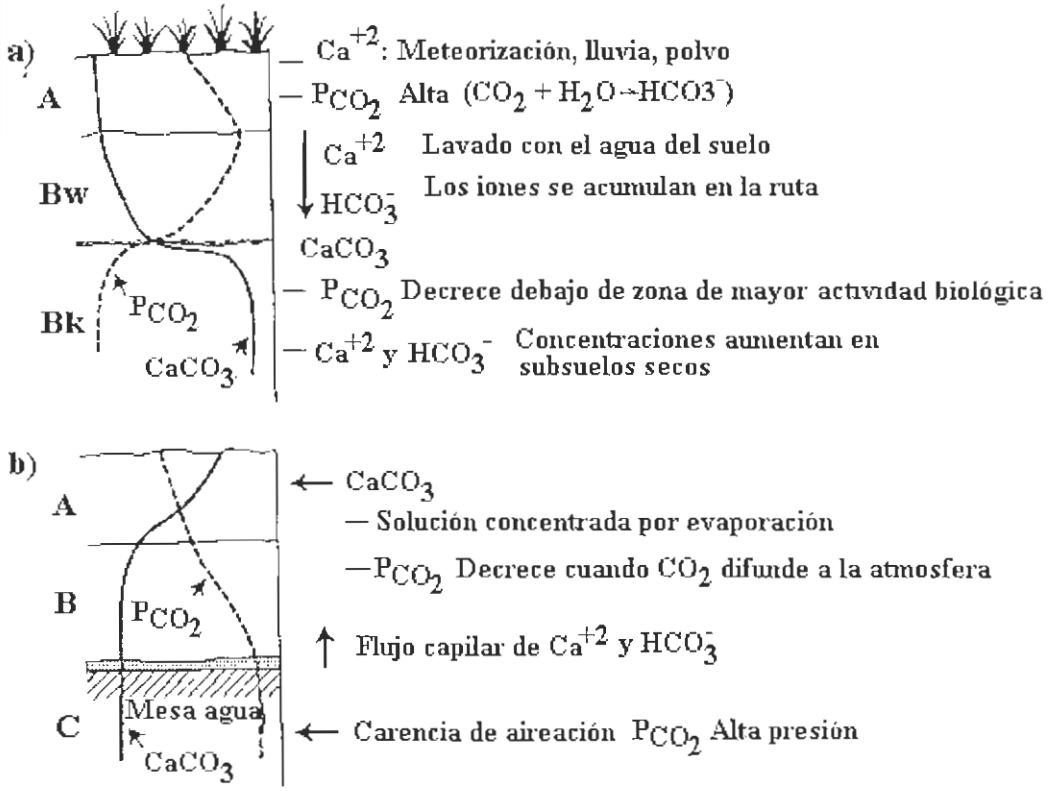


Figura 6.4.3. Diagrama idealizado de procesos de formación de un horizonte calcáreo en el suelo. (a) en un suelo bien drenado, flujo de agua descendente y (b) en un suelo mal drenado, flujo de agua ascendente.

Las soluciones de bicarbonatos circulan a través del perfil del suelo y cuando el producto de actividad iónica, ver numeral X, supera al Kps, se alcanza el estado de

saturación, principalmente por pérdidas en agua o de CO_2, tiene lugar la precipitación y la consecuente cristalización. Las condiciones de formación influyen tanto en el tipo de cristales formados como en la clase de acumulaciones resultantes. Varios parámetros influencian la forma y tamaño de los cristales de carbonato formados. De acuerdo con Folk (1974) los principales son: a) concentración de las soluciones, b) contenido en Na y Mg, c) velocidad de precipitación, e) temperatura y f) presencia de materia orgánica. Sólo algunos de ellos han sido considerados en los estudios edáficos.

La velocidad de formación parece tener una influencia decisiva en el tamaño de los cristales, de manera que cuanto más lenta es la formación más grandes son los cristales formados (Barthurst 1971). Bal (1975) observa que los cristales grandes se forman lentamente en poros tubulares en suelos con valores de pH uniformes, mientras que los cristales pequeños se forman rápidamente, en suelos con valores de pH contrastados, como resultado de la sobresaturación de las soluciones de bicarbonatos cuando llegan a los horizontes más profundos con pH alto, procedentes de los horizontes superiores donde rigen condiciones más ácidas. Otro factor importante es la presencia de partículas de arcilla, que actúan como núcleos de cristalización e inducen la formación de carbonatos de tipo micrita.

Finalmente el grado de sobresaturación afecta la velocidad de cristalización, y por tanto también a la forma y el tamaño de los cristales, que en soluciones sobresaturadas tienden a formar aciculares. Además, la presencia de ciertos iones en la solución puede aumentar la tendencia a estas formas aciculares. Sin embargo, como es natural, las condiciones de formación no sólo afectan la forma y tamaño de los cristales sino que son también responsables de la mineralogía resultante. Revisando las condiciones de formación de los carbonatos, Lippmann (1973) indica que se forma calcita cuando presión, temperatura, concentración de sales y contenido en magnesio son bajos, y se forma aragonito con altas presiones y temperaturas, soluciones concentradas y alto contenido en magnesio. También se debe tener en cuenta que pueden existir transformaciones en los carbonatos, después de cristalizar, que afectarán a la forma y tamaño de los granos; por ejemplo, por un proceso de recristalización se puede producir esparita a partir de micrita.

4.4.2. Factores que influyen en la formación de los carbonatos en el suelo

Los Factores de Formación de suelos influyen directamente en la formación de horizontes cálcicos de la manera siguiente:

4.4.2.1. El material original.

En condiciones normales, el material original tiene una influencia indudable en el contenido de carbonatos formados en el suelo o carbonatos secundarios. En la mayoría de los casos la roca madre constituye la fuente inicial de carbonatos bien porque ya estaban presentes en ella o porque, aunque originalmente no lo estaban, los carbonatos se han formado en el suelo, por alteración de los minerales primitivos ricos en calcio, plagioclasas, piroxenos y anfiboles, principalmente.

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad (6.4.2)$$

$$CaAlSi_3O_8 + 4H_2O + 5H^+ \leftrightarrow Ca^{+2} + Al^{+3} + 3Si(OH)_4 \qquad (6.4.3)$$

Sumando las dos ecuaciones se tiene la reacción de hidrólisis ácida siguiente:

$$CaAlSi_3O_8 + 9H_2O + 5CO_2 \leftrightarrow Ca^{+2} + Al^{+3} + 3Si(OH)_4 + 4HCO_3^- \qquad (6.4.4)$$

$$Ca^{+2} + 2HCO_3^- \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (6.4.5)$$

Sin embargo, no son excepcionales los suelos con horizontes cálcicos formados a partir de materiales sin carbonatos ni minerales que podrían generarlos. El origen de los carbonatos, en estos casos, se explica por aportes eólicos o hídricos.

6.4.2.2. Relieve.

En principio, los horizontes cálcicos podrían encontrarse en cualquier tipo de relieve, pero debido a sus específicas condiciones de formación, tienden a acumularse en ciertas posiciones fisiográficas. La circulación de agua subsuperficial de las regiones con calizas hace que los carbonatos migren de las zonas más altas de las colinas y se concentren en las partes más bajas de las pendientes.

6.4.2.3. Vegetación.

La vegetación juega un papel importante en la formación de estos horizontes ya que las raíces de las plantas absorben agua y concentran la solución del suelo y hay consiguiente precipitación de las sales. Además, la vegetación es capaz de formar cristales de carbonatos alrededor de sus raíces cuando reacciona el CO_2 que expelen con el Ca^{+2} de la solución y, después al morir, los carbonatos sintetizados se incorporan al suelo. La síntesis de carbonatos ha sido observada también como el resultado de la acción metabólica de ciertas bacterias. Existen numerosos autores que han destacado la acción de los organismos en la formación y transformación de los horizontes cálcicos.

6.4.2.4. Clima.

El clima constituye un factor esencial en la translocación de carbonatos en el suelo. Así en clima húmedo, el proceso representativo es el lavado de carbonatos y es inusual que se presente su acumulación, mientras que en climas árido o semiárido la precipitación es generalmente insuficiente para eliminar los carbonatos del perfil. Sin embargo, dado que están involucrados en este proceso una serie de parámetros edáficos, tales como la permeabilidad de los horizontes, en ciertas ocasiones el papel del clima puede no resultar evidente. Por otra parte, se debe tener en cuenta, la posibilidad que el horizonte cálcico que se observa en un suelo se formó en el pasado, bajo condiciones climáticas muy diferentes de las actuales. En cualquier caso los carbonatos juegan un papel muy importante en las regiones áridas hasta el extremo que el proceso de carbonatación puede ser considerado el más representativo de estas regiones. Además, de la cantidad total de precipitación, su distribución a lo largo del año afecta, decisivamente, el comportamiento de los carbonatos. Así, el clima mediterráneo en el que las lluvias se concentran en los meses más fríos, máxima disolución, mínimas pérdidas por evapotranspiración, y con veranos cálidos y secos, intensa desecación y por tanto precipitación, provee las condiciones ideales para la formación de los horizontes cálcicos.

La cantidad de carbonatos en el suelos es función de la intensidad de la pedogenésis, pero se ha observado que la profundidad a la cual se forma un horizonte Bk se ha encontrado que está en función de la precipitación. Arkley (1963) y Jenny (1941) encontraron para suelos de los Estados Unidos la siguiente función:

$$D = 1.63(P - 0.45)$$

$$D = 2.5(P - 12)$$

Donde D es la profundidad en la que se encuentra Bk en el perfil y P es la precipitación media anual. La diferencia entre las constantes de estas dos ecuaciones la relacionan con la efectividad de la lluvia para lavar sales.

La presencia de yeso y sales mas solubles en el perfil del suelos esta relaciona con climas mas secos. Precipitaciones menores de 300 mm al año pueden permitir precipitaciones de sales más solubles que el carbonato de calcio, como el yeso, $CaSO_4.2H_2O$, dando origen a un horizonte Gypsico. Si el contenido de yeso es alto y cementado se tiene un horizonte Petrogypsico (Birkeland, 1984; Soil Survey Staff, 1992). En la figura X se presenta la relación entre precipitación y el contenido de yeso y carbonato en función de la profundidad del perfil del suelo.

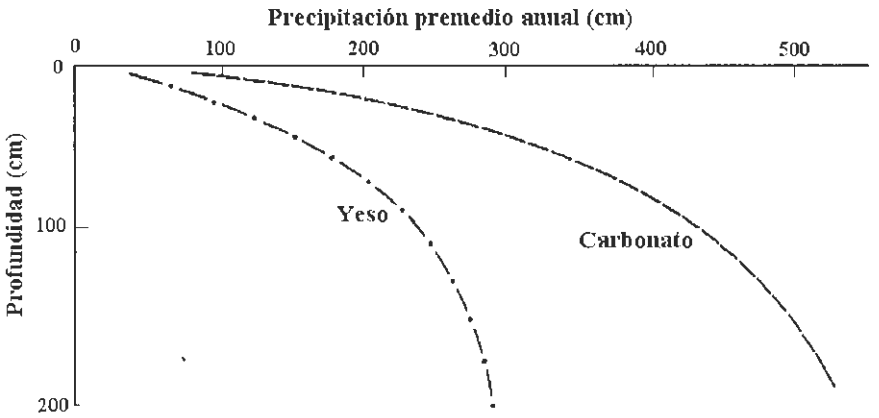


Figura 6.4.4. Diagrama esquemático que muestra la relación entre el tipo de sal precipitada en el perfil del suelo a diferentes profundidad en función de la precipitación (Dan y Yaalon, 1982).

6.4.2.5. Tiempo.

Está universalmente aceptado que el proceso de formación de carbonatos es rápido, pero su evaluación cuantitativa es muy difícil ya que intervienen numerosos factores climáticos, cantidad y distribución de precipitación, evapotranspiración, temperatura, etc., y edáficos, disponibilidad de calcio, permeabilidad, composición de la solución del suelo, están involucrados en su desarrollo. Las referencias bibliográficas señalan un rango de acumulación que varía entre 0.025 y 10mm/año.

6.4.3. Diferentes tipos de carbonatos presentes en el suelo.

Las acumulaciones de carbonatos pueden tener orígenes edáficos muy variados. Básicamente pueden dividirse en autóctonos y alóctonos.

6.4.3.1. Autóctonos.

Los carbonatos proceden del material original bien porque estuvieran presentes en él, que es el caso más común, o porque, aunque no estén físicamente presentes en la roca, se han neoformado en el suelo a consecuencia de la alteración de los minerales primarios, como puede ser el caso de plagioclasas, piroxenos y anfíboles, ver reacciones (6.4.4) y (6.4.5).

6.4.3.2. Alóctonos.

Los carbonatos no tienen relación genética alguna con el material original. Su origen se debe a una contribución externa bien han sido transportados por el agua, como consecuencia de una contaminación de una capa de agua regional o son debidos a una escorrentía local, tan importante en áreas montañosas. Finalmente, en algunos casos, especialmente en las regiones áridas, los carbonatos pueden tener un origen eólico.

Por otra parte, una carbonatación secundaria ocurre cuando se produce la precipitación de los CO_3 al variar cualquier condición que rompa el equilibrio y hace que la ecuación (6.4.1) se desplace hacia la izquierda. Esta situación se puede provocar por una disminución del contenido de CO_2 disuelto, aumento de pH, aumento de la temperatura, disminución de la humedad por evapotranspiración, o por causas físicas que impidan la circulación del agua a través del suelo. La acumulación de los $CaCO_3$ secundarios se produce a una determinada profundidad, de manera que el suelo se encuentra sin carbonatos en los horizontes superiores y con carbonatos en los horizontes inferiores, típicamente en la base del B y/o en el C.

El proceso de carbonatación es típico de las regiones áridas, semiáridas y subhúmedas, con una suficiente escasez de agua como para que los CO_3 puedan acumularse en el suelo. Como resultado de este proceso, se forman horizontes cálcicos.

Las pruebas de que este doble proceso de disolución y reprecipitación de los carbonatos, se tienen, tanto en la morfología de los perfiles, como en la propia morfología de los carbonatos. En efecto, en los suelos de las regiones con los climas mencionados es sintomático encontrar los horizontes superiores descarbonatados y a una determinada profundidad se encuentran niveles altamente calcáreos. Además, la profundidad a que se encuentran estos horizontes cálcicos, está relacionada con la intensidad de las precipitaciones atmosféricas de las zonas en donde se encuentran.

Por otra parte, la propia morfología de las acumulaciones de carbonatos es una clara manifestación de su movilidad. Por ejemplo su distribución localizada en grietas y poros del suelo, también en nódulos blandos pulverulentos y de borde difuso, es decir, que se integran paulatinamente en el suelo, y la existencia de revestimientos en los agregados, así como otras veces localizadas en la parte inferior de las gravas.

Es interesante constatar que el desarrollo de un horizonte fuertemente calcáreo produce la destrucción o el arrastre y la expulsión a otros lugares de la gran mayoría de las partículas que originariamente conformaban el horizonte antes de que llegaran los carbonatos.

También puede ocurrir que los carbonatos no guarden ninguna relación genética con el material original, en estos casos habrán tenido que llegar por la vía de algún aporte externo. Esto puede haberse realizado utilizando como vía de transporte el agua, ya sea por contaminación de un manto freático regional o debido a las escorrentías locales tan importantes en las zonas montañosas. Finalmente, en algunas ocasiones, sobre todo en las regiones áridas, los carbonatos de un determinado suelo pueden proceder de un origen eólico. En cualquier caso, independientemente de su procedencia, en la fase final de acumulación de los CO_3 interviene de una manera decisiva las condiciones hídricas del perfil.

6.5. Acumulación y redistribución de arcillas

La formación de un horizonte argílico se origina como resultado de la actuación del proceso de eluviación iluviación, el cual puede ser explicado de la siguiente manera:

Cuando se produce la llegada de las precipitaciones atmosféricas sobre la superficie del suelo, las lluvias se infiltran a través del horizonte superficial. Las arcillas de estas capas se movilizan al dispersarse y pasan a suspensión. Estas suspensiones migran, por la acción de la gravedad, a través de los macroporos, hasta los horizontes profundos, los cuales se encuentran secos. Los microporos, por su mayos poder de succión, absorben el agua desde los macroporos. Las arcillas de la suspensión, por su tamaño de partícula, no pueden pasar a través de las paredes de los macroporos y se concentran sobre ellas y al ir cediendo agua progresivamente se va formando una fina capa que recubre las paredes. Finalmente al desecarse completamente las arcillas quedan adheridas sobre las paredes y debido a su hábito laminar quedan fuertemente orientadas entre ella, formando una lamina paralela. En el siguiente ciclo lluvias el proceso se repite y como consecuencia la película aumenta de espesor. Estas películas se llaman revestimientos o cútanes por su distribución y de iluviación por su origen (clay coating, en inglés). De manera similar, cuando las suspensiones mojan a los agregados del suelo, dejan finas películas de arcilla sobre su superficie.

En la translocación de sustancias se distinguen dos procesos: uno inicial, de movilización y pérdida de materiales, que se desarrolla en los horizontes superficiales y que se denomina eluviación, y un segundo proceso que representa la deposición e inmovilización, con ganancia de sustancias en los horizontes subsuperficiales que se llama iluviación; siendo siempre el agua el medio de transporte. De lo anteriormente expuesto de desprende que en este proceso se diferencian tres etapas: Primero dispersión, luego transporte y finalmente acumulación.

Primera etapa: Dispersión, parecen estar admitido que para que se produzca una importante movilización de la arcilla, previamente se tiene que producir su dispersión. La dispersión se produce como resultado de las mutuas repulsiones que experimentan las partículas de arcilla como consecuencia de la existencia de cargas eléctricas, fundamentalmente negativas, localizadas en sus superficies y actuando el agua como medio de soporte.

La dispersión o floculación de las arcillas depende del grosor de la capa difusa de cationes que rodean a las partículas (Sposito, 1989). Cuando las arcillas están en un medio acuoso. Las cargas negativas que ellas poseen atraen a los cationes que se encuentran en la solución y se crean dos soluciones. Una solución interna con los

cationes que se adhieren por enlace químico a la superficie del coloide, llamada capa compacta o de Stern, y otra solución externa formada por los cationes de intercambio atraídos por las cargas negativas del coloide por fuerzas físicas de coulomb, llamada capa difusa. Esta capa difusa cambia de tamaño, se puede expandir o contraer según su composición o la composición de la solución del suelo que está en contacto con la capa difusa. Ver la figura 6.5.1.

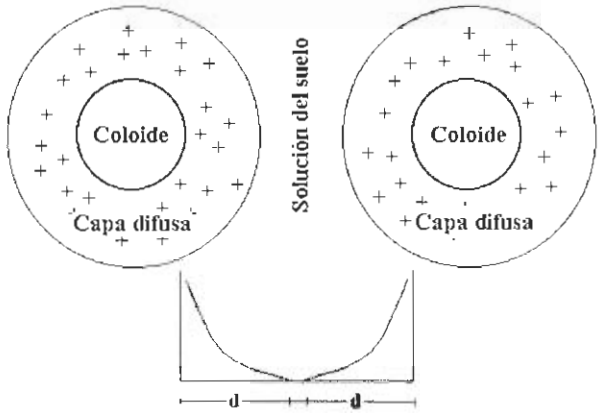


Figura 6.5.1. Capa difusa del coloide separada por la solución del suelo. La distancia d está en función de su concentración y tipo de catión y de la concentración de la solución del suelo.

Cuando dos partículas, cada una con sus capas difusas de carga positiva, se mueven una junto a otra, la reacción inicial es de repulsión y así las arcillas estarán dispersas. Si la capa difusa se contrae, las partículas de arcilla pueden llegar a estar muy juntas que permiten que se induzcan fuerzas de cohesión, de van del Waals ocurriendo floculación.

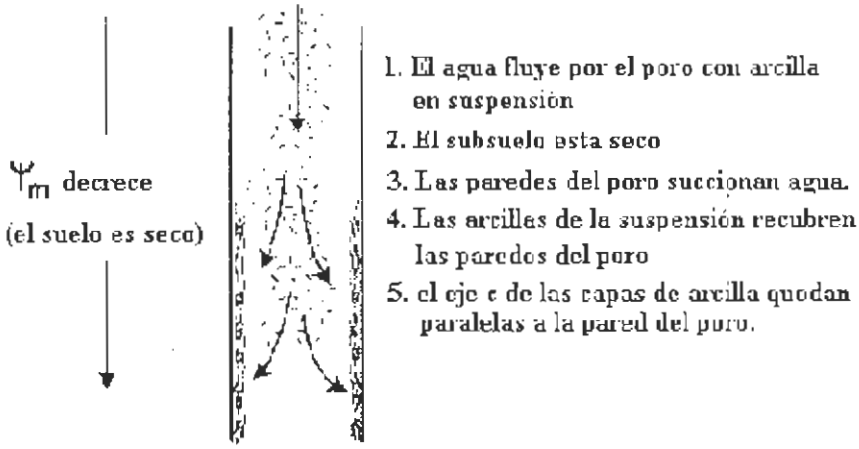


Figura 6.5.2. Ilustración de la deposición de arcilla desde la suspensión en un poro tubular para formar una película orientada de arcilla.

Los principales factores que afectan a la dispersión, y que afectarán por tanto a la movilización, son: 1) tipo de mineral de la arcilla en suspensión, 2) tamaño de las partículas, 3) pH, 4) tipos de cationes presentes en la capa difusa, 5) concentración de electrólitos en la solución del suelo, y 6) contenido en materia orgánica.

Segunda etapa: Transporte, puesto que las observaciones muestran una idéntica o muy similar mineralogía para las arcillas de los horizontes eluvial e iluvial, se debe suponer que las arcillas se transportan como partículas sólidas en suspensión, sin que sufran

transformaciones importantes durante esta etapa. Los factores que intervienen en esta fase son: cantidad de agua y porosidad del suelo.

Tercera etapa: acumulación La acumulación se puede producir bien por una detención de la infiltración de la suspensión, o bien a través de una floculación. Sus causas son debidas a mecanismos de tipo físico (paralización del frente de agua de gravedad a una determinada profundidad, debido a que se reduce a un mínimo la macroporosidad), biológico (por biodegradación de las sustancias orgánicas que complejan a la arcilla) y físicoquímico (aumento de la concentración de los electrólitos, por cambio del pH, o por niveles de enriquecimiento en compuestos de hierro y aluminio que flocularían a las arcillas).

6.5.1. Iluviación de arcillas y los Factores Formadores

De la propia génesis de este proceso se deduce que para que tenga lugar es absolutamente imprescindible que el suelo pase por unas fases húmedas lo suficientemente intensas como para que haya un exceso de agua de gravedad que se infiltre a través del suelo, ya que de no ser así, no se produciría el arrastre de la arcilla. Además usualmente es necesario que el suelo pase por períodos de sequedad, lo suficientemente largos e intensos para que se produzca la total desecación de los macroporos de los horizontes inferiores del suelo.

Es por esto por lo que en los climas continuamente húmedos este proceso no se desarrolla, o apenas, ya que las suspensiones de arcilla que se infiltran a través del suelo no son sometidas a intensas succiones por parte de los microporos, al encontrarse estos permanentemente húmedos. Por ello la arcilla no es retenida en cantidades apreciables. A no ser que se produzca su floculación por causas fisicoquímicas y es así eliminada al subsuelo. Es decir, que en estos casos el proceso normal es de eluviación de arcilla, pero no de iluviación.

Además de los requerimientos climáticos, este proceso necesita de otras condiciones para desarrollarse. Así la roca tiene que proporcionar suficiente contenido en arcilla, el suelo ha de ser lo suficientemente poroso como para permitir la libre circulación de las suspensiones, y dado que este es un proceso que se desarrolla muy lentamente, las superficies que soporten a suelos con intensa iluviación han de ser geomorfológicamente estables y suficientemente antiguas.

6.5.1.1. Tipos de iluviación.

En la iluviación de arcilla se distinguen dos tipos que corresponden a dos fases con condiciones diferentes. Iluviación primaria o normal e Iluviación secundaria o hidromórfica. La primera fase es llamada iluviación primaria (que puede ser considerada como la iluviación normal), se presenta típicamente en suelos desarrollados sobre material original sedimentario no consolidado, con buenas condiciones de drenaje, en medios débilmente humíferos, neutros o débilmente ácidos y biológicamente activos. En estas condiciones, si las características climáticas son las adecuadas, las partículas de arcilla se unen al hierro formando complejos estables que pueden migrar conjuntamente a capas más profundas. Esta fase de iluviación se caracteriza micromorfológicamente, por la existencia de ferriargilanes de colores rojizos o amarillentos, según contengan mucho o poco hierro, respectivamente. Muestran fuertes orientaciones y son

homogéneos, observándose solamente microlaminaciones debidas a variaciones en el contenido en hierro que delimitan claramente las sucesivas fases de acumulación.

La otra fase iluvial, que se puede formar directamente o como consecuencia de esta primera, se denomina secundaria o hidromórfica. Durante la fase anterior, el suelo presentaba una buena estructura, en bloques muy finos y estables pero al desarrollarse la iluviación de arcilla hasta alcanzar el máximo desarrollo, es tanta la arcilla acumulada en los poros que éstos quedan completamente rellenos; la porosidad decrece drásticamente, la estructura comienza a degradarse y van apareciendo propiedades hidromórficas. El medio se va acidificando progresivamente y disminuye la actividad biológica, con lo que los compuestos orgánicos solubles son más estables. Se provoca una cierta reducción, y por tanto, parte del hierro férrico se transforma en ferroso, que como ya es soluble se separa de la arcilla. Ahora la arcilla se compleja con la materia orgánica, formando complejos muy estables que pueden migrar, a pesar de la acidez del medio, a zonas mucho más profundas que en la fase anterior. Esta fase se caracteriza por la presencia de argilanes de color blanco o gris verdoso, que son más heterogéneos y presentan bastante limo y materia orgánica, que dificultan la orientación de las partículas de arcilla. Las condiciones para que se desarrolle la iluviación hidromórfica son: escasa porosidad (mal drenaje, impermeabilidad), estructura degradada, medio ácido, biológicamente poco activo y condiciones anaeróbicas.

6.5.2. Pedoturbación

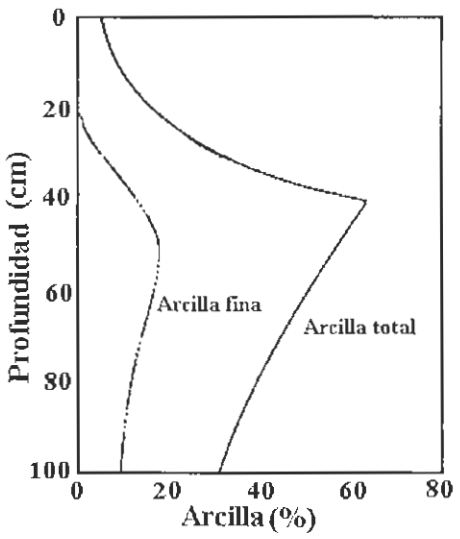
Es el proceso por el cual se produce la destrucción de las acumulaciones de arcilla iluvial. Las acumulaciones de arcilla iluvial no permanecen imperturbables en el suelo sino que son muchos las causas que las modifican. Una de ellas puede ser por causas mecánicas. En los suelos arcillosos los cambios de humedad provocan hinchamientos y contracciones que deforman intensamente a las acumulaciones iluviales. En otras ocasiones es la neoformación de compuestos edáficos, como es el caso de la precipitación de los carbonatos, la que produce la fragmentación y desorganización de los revestimientos arcillosos. La actividad biótica también una causa de perturbación. La actividad del hielo y deshielo. Finalmente la crioclástia puede afectar, en climas fríos, a la conservación de las acumulaciones iluviales.

6.5.3. Reconocimiento del proceso iluvial.

La iluviación es un proceso complejo que no es fácil de estudiar y frecuentemente presenta dificultades para su reconocimiento. Dado que es un proceso ampliamente representado en los suelos. Especialmente en los de climas con periodos muy secos y períodos muy húmedos alternantes ha sido muy estudiado y existe un amplio abanico de técnicas para su caracterización. La translocación de las partículas de arcilla de un punto a otro, produce importantes efectos en el suelo, que se pueden considerar a nivel macroscópico y microscópico. Su manifestación macromorfológica más significativa es la producción de un fuerte cambio textural en el perfil. El arrastre de las partículas de arcilla de los horizontes superficiales y su acumulación de una determinada profundidad, origina cambios visibles de coloración, textura, estructura y consistencia. Así un perfil en el que la iluviación de arcilla ha sido muy intensa muestra una secuencia típica de horizontes A, E y Bt. El horizonte eluvial E se presenta decolorado a veces de color blanco neto de textura arenosa y estructuras poco desarrolladas, con escasas grietas, de tipo particular o masiva, a veces laminar. Por el contrario, el

horizonte iluvial, presenta coloración parda o rojo de altos cromas, su textura es arcillosa y presenta un fuerte desarrollo de la estructura, con amplias y numerosas grietas, de tipo en bloques angulares gruesos o prismática. Pero desgraciadamente, muy frecuentemente el perfil de un suelo iluvial no es tan demostrativo y es muy normal que el suelo carezca de horizonte E, bien porque no haya sido la iluviación de arcilla lo suficientemente intensa como para diferenciar al horizonte E del horizonte A, o porque al ser un horizonte superficial y de estructura poco desarrollada tiene gran tendencia a erosionarse o muy, frecuentemente, debido simplemente a su mezcla con los horizontes adyacentes por la acción del arado. En todos estos casos es imprescindible observar detenidamente como esta localizada la arcilla en el horizonte B y buscar con una lupa la posible presencia de películas de arcilla en las paredes de los poros y en la superficie de los agregados.

La existencia de estos cutanes pueden demostrar por si misma el desarrollo del proceso iluvial, siempre que tengan el suficiente espesor para poner de manifiesto rasgos morfológicos propios, como sería una diferente coloración al resto de la matriz edáfica o presentar su superficie satinada con los granos de arena recubiertos por la película de arcilla. En ocasiones es posible observar la presencia de laminaciones internas o la existencia de un borde nítido que los diferencie claramente del resto del material edáfico circundante. También su localización sobre la superficie de los agregados o recubriendo las paredes de los macroporos son rasgos de gran valor diagnóstico para poder diferenciarlos de sus grandes enemigos en el campo como son los cutanes de presión.



DEPTO. DE BIBLIOTECA
BIBLIOTECA "TFE" GOMEZ

Figura 6.5.3. Distribución en profundidad de la arcilla total y de la arcilla fina en un suelo con proceso de iluviación (Berkeland, 1984).

El análisis granulométrico detallado de la fracción arcilla se basa en el hecho de que cuanto más pequeño sea el tamaño de la arcilla, más facilidad presentará para movilizarse, ver figura 6.5.3. Por ello, la razón arcilla fina a arcilla total puede ser utilizada como criterio diagnóstico, ya que es de esperar que esta razón alcance valores más altos en los horizontes Bt que en los horizontes eluviales. De cualquier forma, este método no es determinante por sí mismo dado que, como ya se ha indicado anteriormente, en las condiciones edáficas los minerales de neoformación tienden a cristalizar bajo tamaños de granos muy pequeños.

La micromorfología representa la mejor técnica para el reconocimiento y estudio del proceso de iluviación de arcilla. En general, no siempre resulta fácil juzgar si un determinado dominio de arcilla orientada es iluvial o no, pero quizás sea el microscopio la herramienta principal en la identificación de la transformación de arcilla. Las características por las cuales se reconoce el origen iluvial de la arcilla en lámina delgada son: continuidad óptica, fuerte orientación preferida, intenso color de interferencia, existencia de laminaciones, contraste textural con la matriz adyacente, límite abrupto con el material circundante (tanto en nicoles paralelos como cruzados), color natural propio, y localizados recubriendo las paredes de los macroporos o las superficies de los agregados. Dependiendo de como se manifiesten estos rasgos y como contraste la acumulación de arcilla iluvial del resto del horizonte su reconocimiento puede resultar desde obvio a muy problemático.

6.5.4. La arcilla iluvial y la arcilla de otros orígenes.

En ocasiones las acumulaciones de arcilla iluvial se confunden con otras masas arcillosas de muy distintos orígenes. En general, cuando la arcilla iluvial presenta sus microrrasgos bien desarrollados es fácilmente reconocible. El problema más común de confusión de la arcilla iluvial son los revestimientos de arcilla orientada por presión, originados por los procesos de contracción e hinchamiento debidos a los cambios de humedad del suelo. En general estos revestimientos presentan menor orientación, no presentan microlaminaciones y carecen de bordes nítidos. La arcilla de alteración no representa un caso muy frecuente de confusión. Pueden confundirse en algunas ocasiones con las acumulaciones fragmentadas (papulas). Este problema parece limitarse a unos pocos de suelos en los que existe suficiente cantidad de grandes partículas de mica, fundamentalmente es la biotita la que por transformación da unidades seudomorfas de arcilla orientada. La arcilla orientada puede ser heredada directamente como fragmentos de rocas. Preferentemente, se trata de materiales sedimentarios arcillosos, fuertemente orientados o procedentes de otros suelos previamente existentes. Los principales tipos de materiales originales en los que puede presentarse este fenómeno son arcillas, arcillitas, lutitas, margas, pizarras y esquistos, y también pueden estar presentes en suelos desarrollados sobre depósitos aluviales y coluviales.

En un principio se pensó que los revestimientos de arcilla eran debidos a la neoformación. Hoy día solo puede ser causa de problemas en algunos suelos en los que se forman recristalizaciones, especialmente de goetita, rodeando poros y agregados, mostrando una aparente orientación y birrefringencia similares a las de la arcilla iluvial e incluso pueden presentar laminaciones. No obstante, se pueden diferenciar, a pesar de la similitud, porque la arcilla iluvial se dispone paralela a las paredes de los poros, mientras que en las neoformaciones la arcilla de tal origen, lo hace de una manera perpendicular.

6.5.5. El efecto de los factores formadores.

El clima tiene una influencia decisiva en el proceso de iluviación. Así de la propia génesis de este proceso se deduce que para que tenga lugar es absolutamente imprescindible que el suelo pase por unas fases húmedas los suficientemente intensas como para que haya un exceso de agua de gravedad que se infiltre a través del suelo, ya que de no ser así no se produciría el arrastre de la arcilla. Además usualmente es

necesario que el suelo pase por períodos de sequedad lo suficientemente largos e intensos como para que se produzca la total desecación de los macroporos de los horizontes inferiores del suelo.

En cuanto a las características favorables de los otros factores formadores, se destacan: Roca madre: Permeable y con arcillas o con minerales inestables que por alteración originen arcillas en suficientes cantidades. Relieve: Llano o suavemente inclinado. Tiempo: Como es un proceso intermitente y recurrente en el tiempo, necesita tiempos largos para manifestarse con suficiente intensidad. Típicamente en superficies muy estables.

En resumen, en el perfil puede detectarse la iluviación por la presencia de un sequm E-Bt o por la existencia de clay-skins. A las películas de arcilla, clay-skins, se les reconoce un importante papel diagnóstico. No obstante en algunas ocasiones, sobre todo en los suelos arcillosos, pueden confundirse con los cutanes formados por orientaciones de las partículas de arcilla por efecto de la presión, por lo que resulta muy recomendable su estudio en el microscopio y la proporción arcilla gruesa/arcilla fina (Berkeland, 1984).

El correcto reconocimiento del proceso iluvial es un hecho muy importante y su erróneo diagnóstico es la causa más frecuente de interpretaciones equivocadas en los estudios de suelos.

6.6. Complejación y redistribución de Fe y Al. Podzolización

La materia orgánica disuelta en muchos suelos, particularmente los Spodosoles, juega un papel importante en los procesos pedogenéticos al complejar los cationes metálicos, principalmente al Fe^{+3} y al Al^{+3} en los horizontes superficiales, translocándolos luego y depositándolos en el subsuelo. Este proceso hace más efectivo la meteorización, en la cual la quelatación ayuda a remover los productos de alteración. Este proceso influye en la morfología del perfil al crear una secuencia de un horizonte álbico sobre un horizonte spódico. Duchaufour (1987) ubica a la podsolización como un proceso ligado a la humifcación en la clasificación que hace de los procesos fundamentales de la pedogénesis.

En lo referente a la fracción mineral, la intensa acidez produce la inestabilidad de los minerales primarios. Los minerales muy resistentes se acumulan, como el cuarzo, pero en general, los minerales sufren una extrema alteración liberando abundantes elementos que son lixiviados por las aguas de drenaje, mientras que el medio se va enriqueciendo en elementos insolubles, como el Fe y el Al, que van siendo queluviados por los compuestos orgánicos hacia horizontes más profundos. En definitiva en superficie se forma un horizonte eluvial con intensas pérdidas de sustancias.

En cuanto a la inmovilización de los complejos organometálicos existen una serie de teorías que tratan de justificarla, pero la más aceptada es que la inmovilización ocurre por una adquisición progresiva de cationes metálicos por parte del complejo organo mineral al ir descendiendo por el suelo. Cuando la razón ión metálico a ácido orgánico es baja el complejo es soluble y puede migrar, pero cuando se rebasa cierto valor crítico se produce su inmovilización, acumulándose y originando el horizonte Bh y Bs de los podsoles, quedando en definitiva un perfil muy diferenciado con una consecuencia de horizontes: O/A/E/Bh/Bs.

En algunas ocasiones, el proceso de podzolización da un perfil menos evolucionado, con formación de un horizonte Bh sin Bs y en otras ocasiones, ocurre al revés, que se forma el Bs pero no el Bh.

Las pruebas de que se ha desarrollado el proceso de podzolización en un suelo (figura 6.6.1) se ven reflejadas en la espectacular morfología del perfil, aunque a veces los horizontes no son tan patentes y entonces se hace absolutamente necesario analizar la distribución de la materia orgánica, del Fe y del Al en función de la profundidad y recurrir a la micromorfología, para buscar las recubiertas de cutanes de materia orgánica de los granos de arena del horizonte Bh.

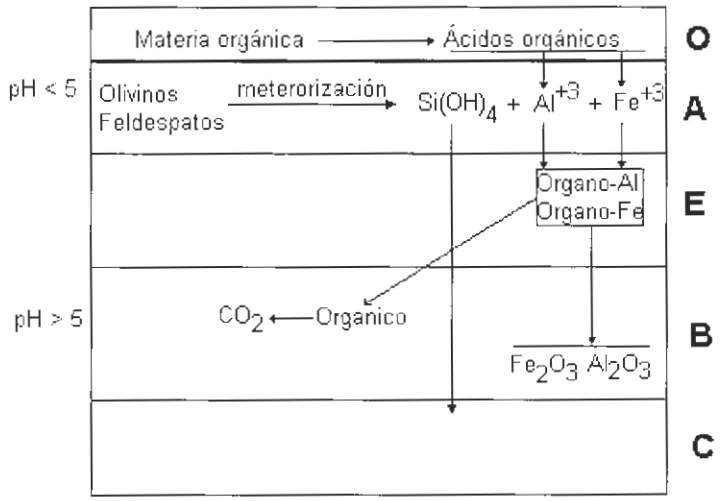


Figura 6.6.1. Representación esquemática del Proceso de Potzolización.

6.6.1. Fuentes quelatantes.

Los grupos ácidos de la materia orgánica soluble actúan como portador de los cationes metálicos. Algunos ácidos simples se derivan directamente de la materia orgánica fresca, de la canópia de la vegetación o de la hojarasca superficial. Generalmente, la fuente mas importante de ácidos orgánicos disueltos en los suelos son los productos de la descomposición microbial de la materia orgánica ocurrida en los horizontes O y A. Ellos son heterogéneos, de relativo bajo peso molecular y por su composición es similar a los ácidos fúlvicos (Stevenson, 1982). Como la constante de acidez de estos ácidos es mayor que la de la hidrólisis de CO_2, el pH es menor de 5, los bicarbonatos no actúan en la meteorización de los minerales primarios (Ugolini y Spaltenstein, 1992). Los cationes Fe^{+3} y Al^{+3} son removidos preferentemente por complejación por sus altas constantes de estabilidad que tiene los complejos formados con la materia orgánica soluble (Schnitzer, 1969).

6.6.2. Translocación y acumulación.

Los quelatos formados en los horizontes superiores se mueven en solución con el agua percolante. Los quelatos solubles precipitan cuando la relación cation:carbono del complejo halla superado el valor crítico en el cual todos los sitios de enlace polar esten llenos. Para el Fe^{+3}:fúlvico ocurre cuando la relación es 6:1 (Schnitzer, 1969). Cuando esta relación es baja, los quelatos pueden ser retenidos por cargas positivas de coloides

cargados de hidróxidos de hierro y aluminio o por polímeros organo-metálicos ya precipitados. Tales reacciones causan precipitaciones de los quelatos solubles. Los quelatos, igualmente, pueden ser desecación o por aumento de la salinidad y alto pH. En el cuadro 6.6.1 se presenta un resumen de las variables que actúan en el proceso de Podsolización.

Cuadro 6.6.1. Variables químicas y su papel en la complejación y distribución de Fe y al en los suelos (Marette, 1988).

Variable	Acción	Interacción con el horizonte.			
		O	E y/o A	B	C
COD*	Agente complejante	Mayor fuente	Menor fuente	Mayor sumidero	No actúa
pH	COD controla bajo pH	Muy ácido	Menos ácido	Aumenta ligeramente	Aumenta ligeramente
HCO_3-	Lo controla el pH	Bajo	Insignificante	Insignificante	Insignificante
Fe	Complejado con COD y movilizado	Menor fuente	Mayor fuente	Sumidero	Insignificante
Al	Complejado y movilizado con COD	Menor fuente	Mayor fuente	Sumidero	Insignificante
Bases	Lavadas con COD y HCO_3-	Mayor fuente	Fuente	Sumidero	Pérdida por lavado

*COD: Carbono orgánico disuelto.

La mejor evidencia que soportan las hipótesis de los procesos que actúan en la potsolización es el análisis del agua que percola en los horizontes del perfil del suelo. Ugolini et al (1978) ha demostrado la presencia de Fe y Al en el agua recogida en varios lisímetros transportados por ácidos fúlvicos. La presencia de silicio no afecto este movimiento y su concentración fue uniforme en las diferentes profundidades muestreadas.

Como ejemplo del movimiento de cationes metálicos en el perfil se presenta el análisis de aguas provenientes de diferentes fuentes. En el cuadro 6.6.2 se dan las concentraciones de iones que salen de los distintos sitios donde de ubicaron los lisímetros, piezómetros y se colectaron las aguas superficiales, de suelos desarrollados sobre una cuarzodiorita del Oriente Antioqueño.

Los valores de pH están dentro del rango que es definido por la presión del CO_2 atmosférico, se ve que existe poca amortiguación por la presencia de muy bajas cantidades de sales disueltas, como se observa en los bajos valores de conductividad eléctrica, el pH más bajo fue de 5.54 y él mas alto de 6.15 rango que ubica a esta agua como ligeramente ácidas dominada por la reacción del bicarbonato, la presencia de ácidos orgánicos, que complejan el aluminio, no tienen la suficiente fuerza para bajar el pH.

Los valores de concentración de hierro y aluminio son altos para los pH encontrados en las aguas, esta situación únicamente se explica por la presencia de materia orgánica soluble, posiblemente ácidos de cadena corta y desprotonados, la formación de complejos organometálicos entre esta materia orgánica y los cationes metálicos

permiten el lavado en todas las profundidades donde fueron ubicados los lisímetros; el efecto quelatante de la materia orgánica es menos evidente en las aguas de escorrentía, donde posiblemente la presencia de un mayor contenido de oxigeno, los precipitaban como hidróxidos, lo que si es evidente es el movimiento de hierro y aluminio dentro de los perfiles del suelo, donde estaban ubicados los lisímetros, aguas donde se encontraron los mayores valores, lo anterior está soportado por el hecho que la concentración de aluminio en las aguas está en una condición de supersaturación con respecto a la gibsita, mineral que se ha identificado que esta presente en estos suelos, ver figura 6.6.2. Otra forma de moverse el hierro en estos ambientes es en forma ferrosa, que luego se precipita cuando el agua aflora en los acuíferos, oxidándose inmediatamente formando un recubrimiento de $Fe(OH)_3$ sobre la vegetación o en las superficies del agua de escorrentía.

Cuadro 6.6.2. Valores promedios de la concentración de varios iones en los diferentes lisímetros, piezómetros y agua de escorrentía en suelos desarrollados sobre cuarzodiorita.

	pH	CE	NO_3	Na	Ca	Mg	K	P	Fe	Si	Al
		µS/m	ppm								
LISIMETRO LA CANOA (VALLE)											
	6.15	236.9	0.42	2.5	3.8	3.2	15.8	0.89	0.52	1.91	0.97
LISIMETROS LA CANOA (CIMA PLANA)											
1	5.74	56.6	0.38	0.5	1.6	0.9	3.6	1.26	0.33	1.17	0.41
2	5.47	50.9	0.76	0.5	1.7	0.6	3.2	0.33	0.10	1.26	0.52
3	5.49	45.5	0.84	0.8	1.2	0.8	3.4	0.15	0.06	1.20	0.26
LISIMETROS QUITASOL (CIMA PLANA)											
1	5.63	29.4	0.01	0.2	1.3	0.3	3.7	0.14	0.15	1.76	0.48
2	6.10	18.3	0	0.2	0.7	0.2	1.4	0.08	0.05	0.78	0.16
3	5.99	80.3	0	0.3	0.3	0.1	1.7	0.04	0.02	0.99	0.13
PIEZOMETRO AB QUITASOL											
	5.83	7.0	0	0.1	0.3	0.1	1.3	0.09	0.06	2.61	0.05
PIEZOMETRO AC LA CANOA											
	6.00	17.3	0.05	1.2	0.3	0.3	1.2	0.72	0.30	3.09	0.57
AGUA DE ESCORRRENTÍA LA CANOA											
	5.54	32.1	0.10	0.3	1.5	0.6	2.7	0.11	0.12	2.65	0.19
AGUA DE ESCORRENTIA QUITASOL											
	6.11	17.8	0	0.5	0.2	0.3	2.2	0.06	0.07	3.22	0

La movilidad de Fe y Al en el agua de precolación es una prueba evidente del proceso de queluviación, aun cuando morfológicamente no se observe en le perfil una evidencia visual del proceso de potsolización. Esto ha permitido a Ugolini et al (1978) acuñar el término de pedogénesis activa, para referirse al proceso observado en la solución del suelo y que no muestra evidencias observables a simple vista en la morfología del perfil de suelo.

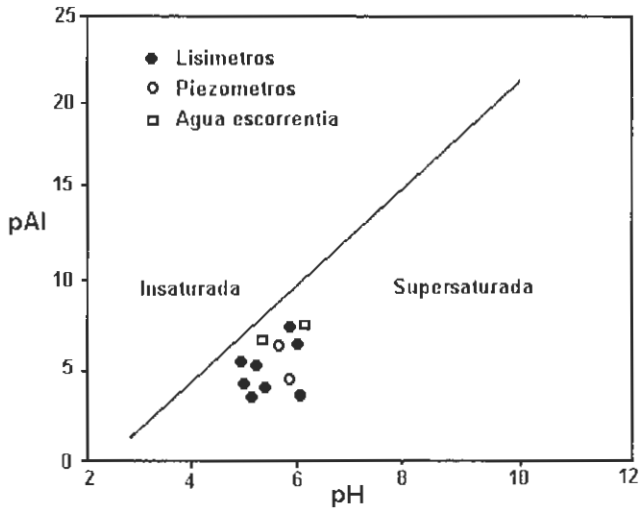


Figura 6.6.2. La línea de solubilidad de la gibsita (K_{so} = 10^{-34}) separa dos zonas de saturación, las concentraciones de Al de todas las muestras de agua de los diferentes sitios se ubican en la zona de saturación de la gibsita.

6. 7. Acidificación y pérdida de bases.

La acidificación del suelo es un proceso continuo de meteorización química que consiste en una pérdida de cationes alcalino y alcalinotérreos (K^+, Na^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}) e incremento concomitante de cationes metálicos (Al^{+3}, Fe^{+3}. Mn^{+4}) que pueden sufrir hidrólisis ácida. Simultáneamente, se debe dar una salida de silicio durante el anterior proceso. Esta hidrólisis produce en el suelo un pH que puede ser tan bajo de 4.2. Un pH mas bajo de este valor se puede lograr naturalmente cuando se drenan suelos que contienen formas reducidas de azufre o cuando se descomponen restos orgánicos y producen ácidos orgánicos de cadena corta. Igualmente, los suelos se pueden acidificar cuando ingresan a ellos, ácidos provenientes de procesos antrópicos como lluvia ácida, fertilización, producción continua de cultivos, entre otros.

Desde la Química se pude decir que la acidificación de los suelos resulta de la disminución de la capacidad neutralizante de acidez de la fase sólida, como consecuencia de una transferencia irreversible en un sistema abierto de protones entre esta fase y la fase líquida. El grado y la causa de la acidificación varia de una condición de suelo a otra.

6.7.1. Procesos naturales de acidificación del suelo.

Los minerales que constituyen las rocas dejan de ser estables cuando quedan sometidos, en la corteza terrestre, a unas condiciones distintas a aquellas en las cuales se formaron. Los iones que los conforman, al encontrarse en la superficie, cambian lentamente a estados químicos más estables.

La meteorización transforma a las rocas ígneas y metamórficas de sólidos densos y duros, a materiales livianos y porosos, llamados el saprolito, cuyas superficies y pequeñas partículas, con frecuencia, difieren notablemente de la composición química y mineralógica de los minerales originales. Los cambios que ocasiona la meteorización en las rocas sedimentarias son menos evidentes.

Los minerales de las rocas pueden ser disgregados por procesos físicos, pero los cambios más grandes los ocasionarán las nuevas condiciones químicas como la exposición al agua, al oxigeno, al bióxido de carbono y a compuestos orgánicos. Las estructuras cristalinas y las valencias de los iones de los minerales son inestables en estas condiciones.

Cuando el agua alcanza un mineral, por ejemplo, al feldespato albita ($NaAlSi_3O_8$), este empieza a disolverse y los iones y moléculas que se liberan del mineral, llegan a la solución. El proceso de disolución continua, si la solución se empobrece de iones liberados, bien porque se precipitan para formar otros minerales, reacción incongruente, o porque sean eliminados de la solución por lavado, reacción congruente (Sposito, 1989).

El feldespato albita se meteorizará directamente a sus componentes iónicos por hidrólisis

$$NaAlSi_3O_8 + 8H_2O \leftrightarrow Na^+ + Al(OH)_2^+ + 3Si(OH)_4 + 2OH^- \qquad (6.7.1)$$

El pH de esta reacción puede ser cerca a un valor de 10 y puede ser de 9 para un feldespato potásico.

En condiciones del suelo abiertas al CO_2 y otros agentes acidificantes de meteorización la reacción sería por ataque de los protones aportados por las hidrólisis del CO_2, la reacción del feldespato es:

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad (6.7.2)$$

$$NaAlSi_3O_8 + 4H_2O + 4H^+ \leftrightarrow Na^+ + Al^{+3} + 3Si(OH)_4 \qquad (6.7.3)$$

Sumando las dos ecuaciones se tiene la reacción de hidrólisis ácida siguiente:

$$NaAlSi_3O_8 + 8H_2O + 4CO_2 \leftrightarrow Na^+ + Al^{+3} + 3Si(OH)_4 + 4HCO_3^- \qquad (6.7.4)$$

La condición oxidativa en el suelo por la presencia de oxigeno hace inestable a los minerales que tienen elementos reducidos como Fe^{+2}, Mn^{+2}:

$$\begin{array}{lcl} \text{Olivinos} & O_2 & \\ \text{Piroxenos} & \rightarrow & Fe(OH)_3 + Mg^{+2} + Ca^{+2} + Si(OH)_4 \\ \text{Anfiboles} & H^+ & \end{array} \qquad (6.7.5)$$

Los productos de estas reacciones pueden sufrir diferentes procesos. Uno de ellos es la formación de minerales secundarios cuando el silicio y el aluminio reaccionan para formar arcillas del tipo 1:1 o 1:2 dependiendo de las concentraciones de silicio en el ambiente. El ión bicarbonato y los cationes básicos son lavados con posibilidades de precipitar en la profundidad del perfil del suelo. El hierro forma hidróxidos que posteriormente se transforma en minerales férricos como la goetita, hematita y otros.

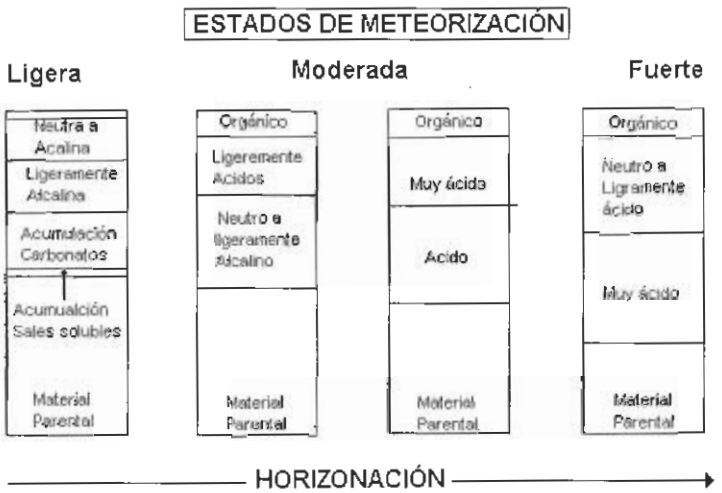


Figura 6.7.1 Condición ácido base de los suelos con relación a los estados de meteorización

Martini y Chesworth (1992) sistematizan la complejidad de los procesos de meteorización que se da en los ambientes pedológicos con base a las variables maestras pH y Eh (pe) en tendencia ácida, tendencia alcalina y tendencia redox.

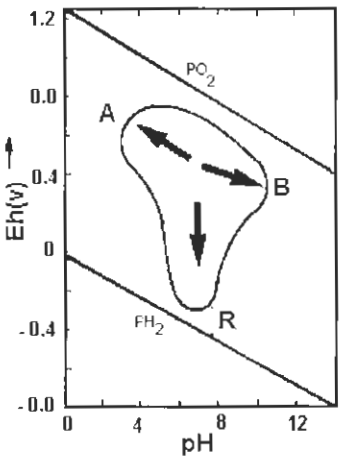


Figura 6.7.2. Tendencias de la meteorización en el suelo en función del pH y Eh. A: ácida, B: básica y R: reductora

En la figura 6.7.2 se observan tres salientes, las cuales corresponden a tres líneas de evolución de los materiales parentales en los suelos. Las tendencias de meteorización están directamente relacionadas con el comportamiento del agua. Las tendencias ácida y alcalina están en ambientes oxidados, cuando los suelos están insaturados. La tendencia ácida requiere que los iones productos de la meteorización sean lavados, en este caso que la precipitación exceda a la evapotranspiración. La tendencia alcalina se encuentra en climas secos donde el déficit de agua persiste por la alta evapotranspiración. La tendencia alcalina se encuentra en condiciones de suelos y saprolitos saturados.

6.7.1.1. Tendencia ácida.

Esta tendencia es la más común de las meteorizaciones. Se encuentra en regiones de climas húmedos, en materiales porosos que no impiden el flujo de agua y producto de reacción hacia el drenaje. La reacción de hidrólisis y el tiempo de residencia del agua definen la composición de las fases acuosa y sólida de estos sistemas (Lindsay, 1979; Sposito, 1989). Los materiales finales que se forman en la fase sólida son, predominantemente arcillas del tipos 1:1, óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, asociada a una progresiva acidificación de suelo.

Una característica de esta tendencia es el progresivo reemplazo de cationes alcalino y alcalino térreos por protones y cationes metálicos, Al^{+3}, Fe^{+3}, Mn^{+4} (Bhon; et al 1993). Lo cual lo hace ver como una titulación ácido base, donde los ácidos son aportados por la biota y otras fuentes. Las bases son los minerales de las rocas presentes en el material parental.

Es posible que se formen algunos materiales secundarios como arcillas, dependiendo del ambiente químico del suelo. En un ambiente donde no se de una salida de los productos de la meteorización del feldespato la reacción sería:

$$Na^{+} + Al^{+3} + Si(OH)_4 \leftrightarrow \text{Arcillas} + Na^{+} \qquad (6.7.6)$$

Las arcillas formadas pueden ser de los tipos 1:1, 2:1, alofano o si la lixiviación del silicio es muy intensa el Al^{+3} precipita como gibsita. La lixiviación continuará este proceso de disolución de los minerales primarios y de formación de nuevos productos; cuando los minerales meteorizables se hayan agotado, comenzarán a disolverse los minerales secundarios previamente formados:

$$\text{Arcillas} + H_2O + H^{+} \leftrightarrow \text{Sesquióxidos} + Si(OH)_4 \qquad (6.7.7)$$

Los resultados de un gran número de estudios muestran que la composición de la fracción arcilla de los suelos guarda una estrecha relación con la lixiviación. Se ha observado que a medida que la precipitación es mayor, el lavado del silicio aumenta y la secuencia de formación de arcillas en el suelo es: mineral primario → arcilla 2:1 → arcilla 1:1 → óxidos e hidróxidos (Al, Fe); en la Figura 2.3 se presenta esta relación entre la precipitación, el contenido y tipo de arcilla y la acidificación del suelo.

Cuando la lluvia que cae durante gran parte del año sobre el suelo, sobrepasa la evapotranspiración, se produce el fenómeno de la lixiviación y salen del perfil los iones más solubles como Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^{+} y K^{+}, que no causan hidrólisis ácida. En el suelo quedan los iones que le confieren acidez, por la hidrólisis de estos, los cuales básicamente son los cationes metálicos Al^{+3}, Fe^{+3} y Mn^{+4}. Esta es la causa por lo que a mayores precipitaciones menor es el pH del suelo.

El efecto de la precipitación sobre los cationes explica el hecho porque en las zonas más lluviosas se presentan los suelos más ácidos, con menos contenidos de cationes básicos, mayores contenidos de cationes metálicos que producen hidrólisis ácida y por consiguiente, un menor valor de pH.

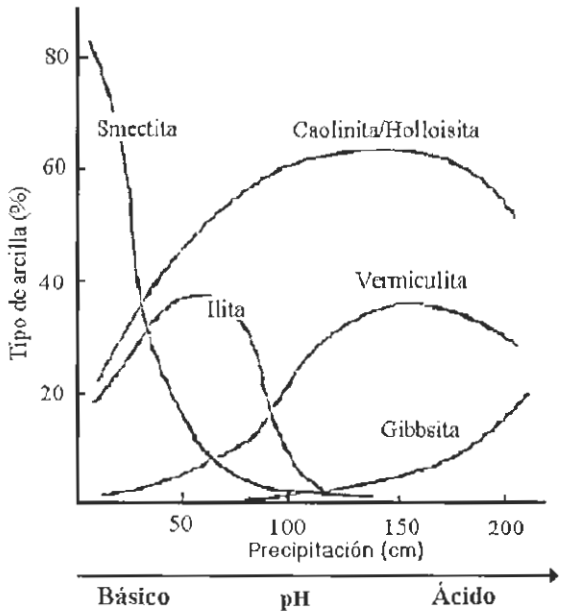


Figura 6.7.3. Efecto de la precipitación sobre el contenido, tipo de arcilla y pH en los suelos (Modificado de Barshad, 1966).

6.7.1.2. Tendencia alcalina

La ruta alcalina ocurre en regiones áridas donde se tienen un déficit neto de agua en el perfil del suelo. El movimiento del agua es hacia arriba de la zona de meteorización, aunque la distribución estacional de lluvias podría determinar, que en parte del año, exista suficiente agua para el lavado de iones. Sin embargo, el ascenso capilar y la evaporación predominarán, y se dará un movimiento de agua con sus iones hacia arriba. El resultado es que iones como Na^{+}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, HCO_3^{-}, CO_3^{2-}, SO_4^{-2} y Cl^{-} pueden alcanzar altas concentraciones. Estas soluciones pueden migrar en el perfil del suelo y precipitar formando diferentes tipos de horizontes (Birkeland, 1984; Boul, et al. 1981). La característica fundamental de estos aniones es que tienen hidrólisis alcalina confiriéndole un pH alto al suelo donde estén presentes.

6.7.1.3. Tendencia reductora

La característica fundamental de esta ruta es la presencia continua de un exceso de agua, por lo que el frente de meteorización estará en presencia de una condición anóxica, ver figura 1.5 (Sposito, 1989, Ponamperuma, 1972). En esta condición, elementos con el Fe, Mn, S y otros, se encuentren reducidos. Las formas reducidas son más móviles y pueden salir de la zona de meteorización.

En una reacción de reducción, además de que el elemento acepta electrones, se consumen protones (Ponanperuma, 19). En la reacción de reducción de la goetita se consumen tres protones por cada electrón tomado por el Fe^{+3}:

$$FeOOH_{(s)} + 3H^{+} + e \leftrightarrow Fe^{+2} + H_2O \qquad (6.7.8)$$

En este continuo consumo de protones en los procesos de reducción el pH aumenta. En los ambientes reducidos el pH se acerca a la neutralidad con el tiempo

La fluctuación de la mesa de agua es una condición común en muchos suelos, creándose alternativamente una condición anaeróbica y aeróbica. Durante los periodos húmedos los óxidos de hierro se reducen, proceso en el cual los electrones son aportados por la materia orgánica, En la época seca el Fe^{+2} se oxida produciendo un exceso de protones que acidifican el medio. Proceso que se conoce como ferrólisis (Birnkman, 1970, McBride, 1994).

6.7.2. Procesos antrópicos de acidificación del suelo.

En las regiones donde la precipitación excede a la evapotranspiración la acidez en los suelos se incrementa con el tiempo, pero existen otros procesos no naturales que incrementan la acidez de los mismos. Estos procesos son producto de la actividad del hombre, entre ellos están: la nutrición de las plantas, el drenar suelos con compuestos reducidos de azufre, la fertilización y la contaminación química (lluvias ácidas).

6.7.2.1. Acidificación por nutrición de plantas

Las raíces de las plantas toman del suelo los nutrimentos como cationes (Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^+, NH_4^+) y como aniones ($H_2PO_4^-$, SO_4^{-2}, NO_3^-, etc); esta absorción de nutrientes va acompañada de una transferencia de H^+, OH^- y HCO_3^- desde la raíz hacia la solución del suelo. Lo anterior se hace para mantener un balance de cargas eléctricas en el citoplasma.

La fertilización nitrogenada es una de las formas que más influye en el pH de la rizósfera. Así, cuando la planta toma NH_4^+ el pH del suelo baja y cuando toma el anión NO_3^-, el pH tiende a subir. Lo cual implica que la acidificación de los suelos por los cultivos, depende de la forma como las raíces toman el nitrógeno.

La acidificación también es atribuible a la respiración de los microorganismos y de las raíces; los procesos metabólicos generan CO_2 y ácidos orgánicos solubles acidificantes, los cuales se comportan como ácidos libres en el suelo. Por el efecto de la hidrólisis del CO_2 a la presión que se alcanza en el suelo, el pH puede llegar a ser menor o cercano a 5.0.

Los exudados liberados por los microorganismos y las raíces son importantes en la acidez del suelo y en el reciclaje de elementos menores. De los exudados de las raíces, asociados a la actividad de la rizósfera, los ácidos orgánicos son los más comunes en el suelo. El grupo ácido de estos compuestos puede ceder fácilmente su protón en el rango del pH de suelo. El H^+ disociado ataca a los minerales y promueve su descomposición y el grupo COO^-, base Lewis, forma complejos solubles con los cationes metálicos liberados del mineral, ácido de Lewis. La concentración total en la solución del suelo de los ácidos orgánicos está entre 0,01 y 5 mmol/L. Estos ácidos tienen una vida corta en el suelo, quizás de horas, pero son producidos continuamente durante el ciclo de vida de los microorganismos y la actividad de las raíces.

En el cuadro 2.1 se presentan los ácidos orgánicos más comunes encontrados en el suelo. El ácido fórmico, es un ácido monocarboxílico producido por bacterias y se encuentra en los exudados de raíces de maíz. El ácido acético, igualmente, es producido por bacterias, especialmente bajo condiciones anaeróbicas. Se ha encontrado en

exudados de gramíneas y herbáceas. Los ácidos fórmico y acético se encuentran en un rango de concentración de 2 a 5 mmol/L. Los ácidos oxálico y tartárico son dicarboxílicos, son exudados por raíces de cereales. Su concentración en el suelo está entre 0,05 y 1 mmol/L. El ácido cítrico es tricarboxílico y es producido por hongos y exudado por raíces de algunas plantas. Su concentración en el suelo es de menos de 0,05 mmol/L. Además de estos ácidos alifáticos, en el suelo se encuentran otros ácidos aromáticos que pueden estar formando una gran variedad de arreglos químicos. La concentración de estos ácidos aromáticos está entre 0,05 y 0.3 mmol/L (Sposito, 1989; otros).

Cuadro 6.7.1. Ácidos alifáticos más comunes encontrados en los suelos (Sposito, 1989).

Nombre del ácido	Fórmula	pH_{dis}
Fórmico	HCO_2H	3,8
Acético	CH_3CO_2H	4,8
Oxálico	HO_2CCO_2H	1,3
Tartárico	$HO_2C(CHOH)_2CO_2H$	3,0
Cítrico	$HO_2CCH_2C(OH)(CO_2H)CH_2CO_2H$	3,1

pH_{dis}: pH = pKa

6.7.2.2. Acidificación por oxidación de compuestos de azufre y nitrógeno

La oxidación de las formas reducidas de azufre y nitrógeno generan acidez al suelo. En el suelo es posible que se encuentren sulfuros como la pirita que al oxidarse produce una gran cantidad de protones. Igualmente el NH_4^+, una de las formas mas comunes de la fertilización nitrogenada, puede aportar al suelo H^+ cuando se oxida a nitrato.

Cuando un suelo inundado y con presencia de pirita es drenado, este mineral es oxidado rápidamente acidificando el suelo, el cual puede llegar a tener pH menores a tres (suelos con acidez del Grupo 1). La reacción de oxidación de la pirita requiere la presencia de oxígeno:

$$FeS_2 + 8/2O_2 + H_2O \leftrightarrow Fe^{+2} + SO_4^{-} + + 2H^+ \qquad (6.7.9)$$

$$FeS_2 + Fe^{+3} \leftrightarrow \text{Pirita(oxidada)} + Fe^{+2} \qquad (6.7.9a)$$

$$Fe^{+2} + 1/4O_2 + 5/2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+ \qquad (2.9b)$$

Los protones producidos en esta reacción autocatalizan la oxidación de la pirita.

El amonio (NH_4^+) en el suelo es un potencial formador de H^+ por el proceso de nitrificación:

$$NH_4^+ + O_2 \leftrightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O \qquad (6.7.10)$$

En la reacción anterior se producen 2 protones para cada molécula de amonio oxidada. Uno de ellos puede ser neutralizado por el OH^- liberado cuando la raíz toma un NO_3^-, dejando un ligero exceso de acidez en el suelo. Si las condiciones del suelo permiten un fuerte lavado de aniones, la acidificación por oxidación de amonio es muy acentuada.

El proceso inverso a la oxidación es la reducción y es un proceso consumidor de H^+; por esto, los suelos inundados durante algunas semanas, incrementan su pH, llegando a estabilizarlo en la neutralidad. En la reacción de reducción del nitrato, proceso de desnitrificación, en los suelos inundados se consumen 5 protones por cada molécula de nitrato reducida, este consumo produce un aumento del pH.

$$2NO_3^- + 12H^+ + 10e- \leftrightarrow N_2 + 6H_2O \qquad (6.7.11)$$

Las fluctuaciones de la mesa de agua son comunes en muchos suelos, esto crea unas condiciones alternantes de oxidación reducción que pueden afectar el pH del suelo. Durante los periodos húmedos los óxidos de hierro se pueden reducir con los electrones aportados por la materia orgánica en la reacción siguiente:

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \leftrightarrow Fe^{+2} + 3H_2O \qquad (6.7.12)$$

$$3CO_2 + H_2O \leftrightarrow 3H^+ + 3HCO_3^- \qquad (6.7.13)$$

La reacción total es:

$$Fe(OH)_3 + 3CO_2 + e \leftrightarrow Fe_3(HCO_3)_2 + 2H_2O \qquad (6.7.14)$$

Los compuesto reducidos del hierro son muy solubles, por lo que pueden desplazar a los cationes de cambio de los sitios negativos de las arcillas y los coloides orgánicos. Evidencia de esta situación es el aumento de la conductividad eléctrica durante el proceso de reducción en el suelo. Al final, la saturación de bases del suelos queda dominada por Fe^{+2}:

$$Fe_3(HCO_3)_2 + Ca\text{-}X \leftrightarrow Fe\text{-}X + Ca(HCO_3)_2 \qquad (6.7.15)$$

La reacción no esta balanceada y X representa a los coloides del suelo. La reacción de saturación se da espontáneamente dado que el bicarbonato de calcio puede lavarse fácilmente.

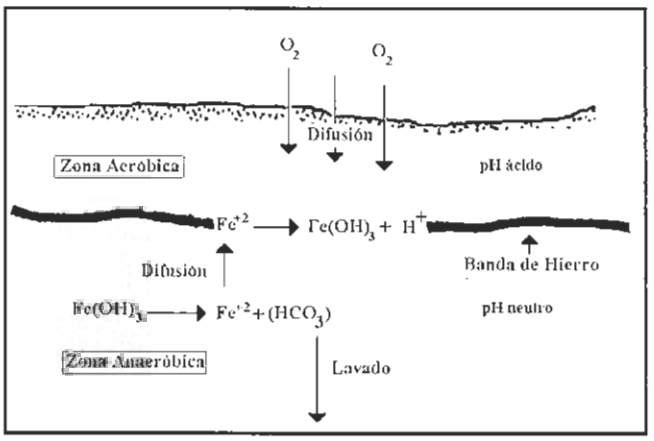


Figura 6.7.4. Representación esquemática del proceso de ferrólisis y la formación de horizonte plácico (McBride, 1994).

Cuando las condiciones reductoras cambian al bajar la mesa de agua, el suelo entra en una condición oxidativa y se acidifica el medio. Este proceso global de alternancia de reducción oxidación del hierro en el suelo se conoce como ferrólisis.

$$Fe^{+2}\text{-}X + O_2 \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+ \qquad (6.7.16)$$

6.7.2.3. Acidificación por fertilizantes

La síntesis química de fertilizantes le facilitó al hombre una gran independencia en la producción de cultivos al no depender exclusivamente de las fuentes naturales. Pero el uso masivo de los fertilizantes ha traído como consecuencia la acidificación de los suelos.

Se presentó anteriormente como el amonio es un potencial acidificante del suelo, por lo todos los fertilizantes amoniacales podrían acidificarlo, incluyendo el amoníaco (NH_3), el cual inicialmente alcaliniza el medio. Las siguientes son reacciones de fertilizantes nitrogenados mas usados:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad (6.7.17)$$

$$NH_4NO_3 + 2O_2 \leftrightarrow 2NO_3^- + 2H^+ + H_2O \qquad (6.7.18)$$

$$(NH_2)_2CO + 4O_2 \leftrightarrow 2NO_3^- + 2H^+ + CO_2 + H_2O \qquad (6.7.19)$$

$$NH_4H_2PO_4 + 2O_2 \leftrightarrow NO_3^- + H_2PO_4^- + H_2O + 2H^+ \qquad (6.7.20)$$

$$NH_4(SO_4)_2 + 4O_2 \leftrightarrow NO_3^- + SO_4^= + 4H^+ + 2H_2O \qquad (6.7.21)$$

Las reacciones anteriores muestrau que es la oxidación de una forma reducida del nitrógeno la que produce acidez en el suelo. La intensidad de la acidificación dependerá de la perdida del nitrato por lavado, en los sitios de mayor lavado el suelo mas se acidificará. Las sales de nitrato como el KNO_3,$Ca(NO_3)_2$ y el $Mg(NO_3)_2$ no acidifican el suelo porque estas sales provienen de ácidos y bases fuertes que no se hidrolizan.

Los fertilizantes fosforados pueden producir acidez en períodos largos de tiempo. Por ejemplo el superfosfato triple ($Ca(H_2PO_4)_2$) puede disociarse en agua según la reacción:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \leftrightarrow Ca^{+2} + H_2PO_4^{-} \qquad (6.7.22)$$

Cuando la disociación del $Ca(H_2PO_4)_2$ sucede cerca a pH 7.0, este fosfato no produce acidez. Sin embargo, se produce acidez si se precipita como una sal insoluble:

$$2(H_2PO_4)_2^- + 3Ca^{+2} \leftrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 4H^+ \qquad (6.7.23)$$

En un suelo ácido, la reacción podría ser similar.

$$H_2PO_4^- + Al^{3+} \leftrightarrow AlPO_4 + 2H^+ \qquad (6.7.24)$$

La reacción de precipitación de la variscita en el suelo causa acidez

6.7.3. Acidificación por descomposición de restos orgánicos

La materia orgánica tiene un efecto acidificante en el suelo. En general se sabe que los horizontes superficiales, con mayor contenido de materia orgánica son mas ácidos que los horizontes B.

La descomposición de la materia orgánica del suelo implica una oxidación del carbono de los restos orgánicos que llegan a éste por organismos que emplean la energía almacenada en los enlaces de estas sustancias. Inicialmente los restos sufren un fraccionamiento que facilita el ataque microbial y la descomposición se da mientras exista condiciones de humedad, aireación y temperatura adecuadas. Este proceso inicial de aprovechamiento como sustrato de los restos orgánicos se denomina mineralización, durante este proceso se forma una gran cantidad de sustancias no húmicas, componentes de los restos orgánicos como carbohidratos, aminoácidos, grasas, ligninas, taninos, etc. Lo característicos de este proceso inicial es que acidifica el medio durante el tiempo que sucede esta descomposición. En un proceso posterior de humificación se forman sustancias más estables con un número de grupos ácidos orgánicos que acidifican el suelo en menor intensidad.

6.7.4. Acidificación por lavado de aniones.

La acidificación de los suelos los lleva a una disminución de la alcalinidad y a una disminución de la saturación de bases causada por su pérdida en el agua de drenaje. Las altas presiones de CO_2 en la solución del suelo producen una pérdida de cationes y su posterior precipitación en horizontes inferiores en el perfil. La adición de ácidos fuertes al suelo incrementa estas pérdidas de cationes. El resultado final, en ambos casos, es un suelo saturado con cationes ácidos; H^+ y Al^{+3}, y eventualmente, la presencia de iones de aluminio en el agua de drenaje.

Los aniones móviles son aquellos que son transportados por el perfil del suelo sin ser retenidos. Son aportados por ácidos fuertes e incluye a cloruros, nitratos, en menor grado los sulfatos. En solución siempre se va a tener un balance de cargas entre aniones y cationes, por lo que una movilidad de aniones lleva implícita una movilidad de cationes, aunque estos últimos tratan de ser retenidos por las cargas negativas de los coloides, arcilla y sustancias húmicas. Cuando un catión como el Ca^{+2} es removido en la solución en compañía de un anión, este es reemplazado por otro catión, generalmente H^+ o Al^{+3}. Es así, que cuando el agua de drenaje pasa a través del perfil del suelo, la composición de cationes cambia a favor de los menos retenidos o más abundantes en la saturación de bases. Mientras que en la concentración de aniones se dan pocos cambios.

Los fosfatos, carbonatos e hidroxilos son considerados aniones inmóviles. Estos aniones se considera que no transportan cationes. Al ser bases de Lewis fuertes forman compuestos insolubles con Ca^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3}. Además, pueden ser adsorbidos por sitios ácidos de Lewis en los coloides del suelo.

Como ejemplo del efecto de acidificación por lavado de aniones se le adiciona a un suelo ácido cantidades iguales de sulfato. En un caso se adiciona como K_2SO_4 y en otro caso como H_2SO_4. Cuando se adiciona como K_2SO_4, el K^+ reemplaza de los sitios de intercambio al Al^{+3} y al H^+. Por hidrólisis el Al^{+3} genera mas acidez. Como resultado la solución del suelo y el lixividado será de pH ácido, aunque la sal adicionada es neutra.

En el caso de la adición del H_2SO_4, H^+ adicionado desplazará mas H^+ y Al^{+3}. El pH del agua de drenaje será mas ácido. Aunque en los dos casos el lixiviado es ácido, la diferencia está en que donde se adiciono K^+, la saturación de bases aumentó, lo que causa una disminución de la reserva de acidez. Cuando se adicionó H_2SO_4, decrece las bases intercambiable y se incrementa la reserva de acidez. El ejemplo se esquematiza a continuación.

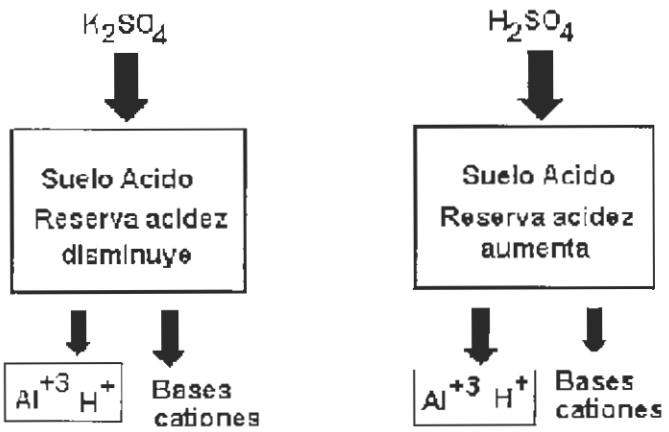


Figura 6.7.5. Efecto de la adición de cantidades iguales de sulfato a un suelo mineral ácido y su efecto en la reserva de acidez y composición del lixiviado. El grosor de la flecha esta relaciono con la intensidad del efecto (McBride, 1994)

La situación anterior no se puede generalizar para todos los suelos ácidos minerales, el aumento o disminución de la reserva de acidez y la composición del lixiviado dependerá de la capacidad amortiguadora del suelo, como se presentará en el capítulo 3. Lo que se desea mostrar es el efecto de los aniones móviles y la acción del complejo de intercambio en los procesos de acidificación del suelo. La acidificación del suelo no se da por un solo factor.

6.7.5. Acidificación por lluvia ácida.

Los agentes causantes de la acidificación de la lluvia son el dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno y el amoníaco. Los dos primeros provenientes de las emisiones de las grandes centrales térmicas que queman combustibles fósiles, de los motores de los carros, de los calentadores, las plantas industriales. El amoníaco aportado en grandes cantidades en el estiércol en zonas con elevado número de explotaciones ganaderas intensivas. Los principales responsables son los dos primeros: el dióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NOx). Dichas sustancias pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico y disolverse en el agua de lluvia, produciendo al caer la llamada "lluvia ácida".

La lluvia está naturalmente acidificada porque se hidroliza con el CO_2 de la atmósfera y en menos cantidad por el gas cloro que proviene del mar. El pH que se logra en estas condiciones no es menor que 5, aunque en algunas partes de la tierra puede ser de 5, alrededor de algunos volcanes activos, cuando estos expulsan SO_2 y H_2S. Antes de la revolución industrial, el pH del agua lluvia generalmente estaba entre 5 y 6. Cuando el pH del agua lluvia es menor de 5 se denomina lluvia ácida. La fuente de acidez proviene de varios ácidos deferentes al CO_2.

La principal fuente de acidez de la lluvia ácida es el SO_2, el cual se disuelve para formar H_2SO_4, otras fuentes menores provienen de los óxidos de nitrógeno, principalmente NO_2 y NO_3, llamados colectivamente NO_x. Estos gases son el producto de la combustión de combustibles fósiles en las industrias y el transporte.

Cuando el CO_2 y el Cl_2 se disuelven en el agua se forman ácidos

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad (6.7.25)$$

$$2Cl_2- + 2H_2O \leftrightarrow 4H^+ + 4Cl^- + O_2 \qquad (6.7.26)$$

Sin embargo el H_2CO_3 es un ácido débil y el HCl formado es muy poco en cantidad, por lo que pH no bajara de 5.

La causa más común de la formación de la lluvia ácida es la reacción siguiente:

$$SO_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} + H_2 \qquad (6.7.27)$$

$$2NO_x + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + 2NO_3^- \qquad (6.7.28)$$

Las aguas de los ríos y lagos se acidifican cuando son alcanzadas por estas lluvias ácidas, causando grandes daños ecológicos. Cuando estas aguas caen al suelo, progresivamente lo van acidificando, al ir disminuyendo su capacidad amortiguadora. Si esta lluvia sigue cayendo por mucho tiempo, el pH del suelo baja de 4.2 formándose un suelo con un alto contenido de aluminio intercambiable.

En zonas con escasez de precipitaciones, se produce la llamada "deposición seca", que se debe a la deposición directa sobre las hojas de los árboles o en el suelo. También puede ocurrir que las sustancias contaminantes se mezclan con las gotas de niebla, produciéndose la "deposición oculta", cuya acidez puede llegar a ser 10 veces superior a la de la lluvia.

6.8. Pérdida de silicio y acumulación de óxidos de Fe, Mn y Al.

El proceso de pérdida de silicio se da en los suelos que Duchafour (1987) los identifica como suelos con alteración geoquímica predominante. Estos suelos son agrupados bajo el nombre de suelos ricos en sesquióxidos. Se encuentran en regiones subtropicales y tropicales, húmedas y cálidas que permiten altas tasas de meteorización de los minerales primarios.

La alteración es independiente de la materia orgánica superficial, ataca a los minerales primarios más resistentes, se da en ambientes suficientemente drenados que permiten la salida mas o menos completa de los productos de reacción. Es un ambiente de reacciones congruentes para el silicio y los elementos de los grupos I y II de la Tabla Periódica. El silicio que no pierde por lavado reacciona con el aluminio liberado en las reacciones y forma arcillas. Por esto, en este proceso las arcillas de formación predominan sobre las arcillas heredadas o transformadas. El hierro liberado en las reacciones y parte del aluminio sufren reacciones incongruentes y se precipitan como óxidos y oxihidróxidos de muy diferentes tipos (McBride, 1994; Sposito, 1987).

En la alteración se pueden distinguir tres procesos fundamentales, que corresponde a: 1) un grado creciente de alteración de los minerales primarios, 2) una pérdida creciente de silicio y bases, y 3) un predominio, cada vez mas marcado, de la formación de arcillas y sesquióxidos. Para un material dado, estas tres fases están relacionadas, por una parte con la zona climática y, por otra, con el factor tiempo. Relación que se presenta en la figura 6.8.1. Estos procesos de meteorización se dan en ciclos largos, por lo que el factor tiempo adquiere una importancia decisiva. Así, los tres tipos de alteración: 1) Fersialitización, 2) Ferruginación, y 3) Ferralitización (o Alitización) pueden ser consideradas como tres etapas de un mismo proceso, que se diferencian en que la alteración es cada vez más intensa, la pérdida de silicio y de bases aumenta y la neoformación de arcillas tiende a ser cada vez mas exclusiva.

En la literatura de la Ciencia del Suelos se han acuñado varios términos para explicar un mismo proceso general como es relacionado con la acumulación de sesquióxidos de hierro y aluminio y la formación de arcillas 1:1. Buol et al (1981) describe los procesos Laterización, Marronización, Rubificación, Ferruginización asociados a la pérdida de silicio y acumulación de óxidos y oxihidróxidos y Duchaufuor (1987) asocia los procesos Fersilitización, ferruginización y ferralitización a los mismos procesos.

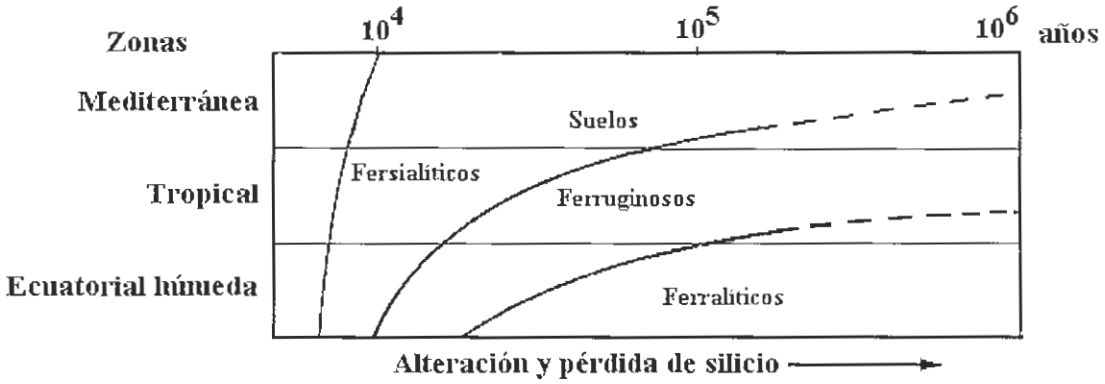


Figura 6.8.1. El factor tiempo y la pérdida de silicio en los procesos de fersilitización, ferruginización y ferralitización (Ducahufour, 1987).

6.8.1. Acumulación y redistribución de silicio.

Después del oxigeno, el silicio es el elemento más abundante en la corteza de la tierra. Hace parte de la mayoría de los minerales primarios y secundarios del suelo. Cuando el silicio es liberado por la meteorización puede ser lavado, incorporado en reacciones incongruentes en las arcillas o formar sólidos de silicio que pueden llegar cementar un horizonte. Las condiciones climáticas y la permeabilidad de suelos definirá cual de estas rutas toma el silicio.

La concentración total de silicio en agua es menos de 2 mM a 25 °C, en el equilibrio esta en la forma monomérica $Si(OH)^o_4$, ácido monosilísico. Esta concentración se logra con la especie más soluble de silicio que es la sílice amorfa:

$$SiO_2(amorfa) + 2H_2O \leftrightarrow Si(OH)^o_4 \qquad \log K = -2.7$$

La línea de solubilidad para la sílice amorfa es:

$K = 10\text{-}2.7 = [Si(OH)^{o}_{4}]$

En la figura 6.8.2 se representa como una línea recta independiente del pH. Como el ácido monosilísico es débil se disocia cuando aumenta el pH. Los iones silicato son más solubles que la forma no cargada cuando el pH es mayor de 9.

$$Si(OH)^{o}_{4} \leftrightarrow SiO(OH)_{3}^{-} + H^{+} \qquad \log K = -9.46$$

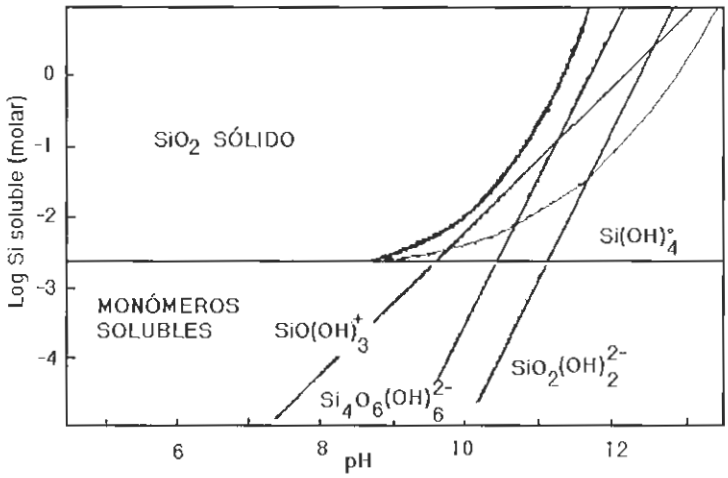


Figura 6.8.2. Solubilidad de silicio en función del pH, asumiendo que esta en equilibrio con SiO_2 amorfa.

La forma cristalina del silicio es el cuarzo y es la menos soluble:

$$SiO_2(\text{cristalino}) + 2H_2O \leftrightarrow Si(OH)^{o}_{4} \qquad \log K = -3.7$$

Lo anterior indica que en soluciones en equilibrio con silicio amorgo están sobresaturadas con respecto al cuarzo. A pesar de esta sobresaturación, le cuarzo cristaliza muy lentamente a temperatura ambiente, como se observa en la figura 6.8.3.

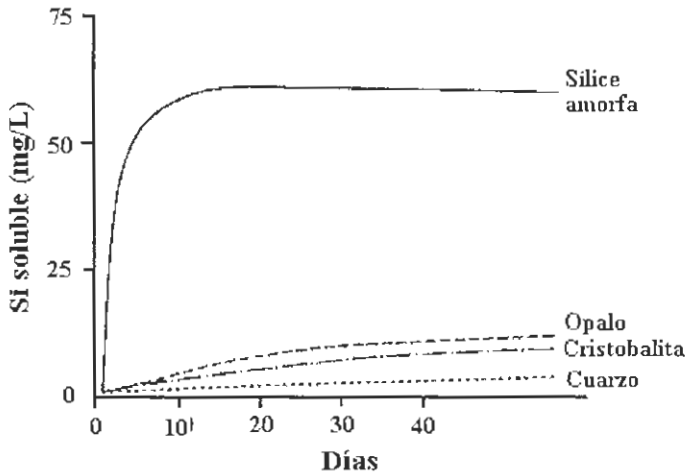


Figura 6.8.3. Disolución de silicio en agua de varias fuentes en función del tiempo (Dixon y Weed, 1989).

Si la concentración de silicio en la solución excede a 2 mM, la solución está saturada y precipita el exceso formando un polímero:

$$2Si(OH)^{o}_{4} \leftrightarrow (Si_2O(OH)_6 + H_2O$$

La sobresaturación de la solución de silicio produce una suspensión coloidal de silicio amorfo. En los suelos, se forman aluminosilicatos si la concentración de alúmina esta disponible. Por lo que, la solubilidad de estas arcillas en término de Si(OH)°4 es menor que la solubilidad del silicio amorfo.

En contraste al silicio, la solubilidad de la alúmina está definida por su condición anfótera, ya que puede reaccionar en medio ácido para formar Al*3, y en medio básico forma al(OH)-4:

$$Al^{+3} \underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} \text{Al-Hidroxicationes} \underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} Al(OH)_3 \underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} Al(OH)_4^-$$

Soluble **Insoluble** **Soluble**

Esta significa que las formas no cristalinas de alúmina son menos solubles en el rango medio de pH, entre 5 y 7, como se observa en la figura 8.6.4.

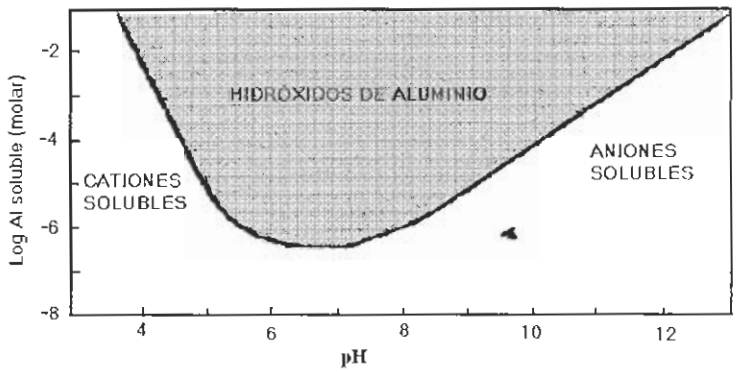


Figura 6.8.4. Solubilidad del Al en función del pH, asumiendo un equilibrio con gibsita.

La forma cristalina del $Al(OH)_3$ es la gibsita y su insolubilidad se extiende en un amplio rango de pH. Las formas frescas recién precipitadas cuando maduran se van acercando a la solubilidad de la gibsita (Sposito, 1987).

Como resumen de lo anterior, para el silicio y el aluminio se puede decir lo siguiente:

1.- En medio ácido el aluminio es más soluble que el silicio
2.- En medio neutro, el aluminio es insoluble y el silicio permanece soluble.
3.- En medio alcalino, el Al y el Si se incrementan cuando se incrementa el pH.
4.- Si el Al y el Si esta en solución conjuntamente, ellos coprecipitan como un aluminosilicato en el rango de pH de 4 a 11. Las concentraciones serán ahora gobernadas por el tipo de aluminosilicato que se formen (Kittrick, 19; Sposito, 1989).

Una acumulación de óxidos y oxihidrósidos de hierro y aluminio es lo que sucede cuando los suelos han sido sometidos al lavado de silicio y de bases durante miles de años. Los olivinos, piroxenos y anfiboles contienen altas cantidades de Fe^{+2}. Cuando

estos minerales primarios meteorizan en ambientes oxidado el Fe^{+2} pasa a Fe^{+3} y precipita como hidróxido. Dependiendo de las condiciones este hidróxido cambia a diferentes sólidos de hierro, como goetita, hematitas ferrihidritas, etc.

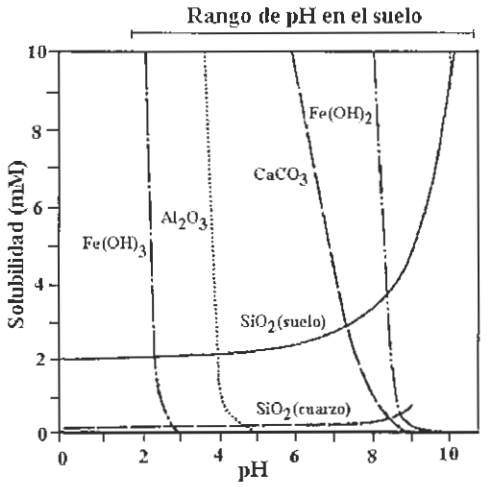


Figura 6.8.5. Solubilidad de óxido e hidróxidos de silicio, hierro y aluminio en función del pH.

Las reacciones involucradas en la formación de los distintos tipos de sólidos de hierro son las siguientes:

El Horizonte Óxico. Laterización, Marronización, Rubificación, Ferruginización

El horizonte óxico se caracteriza por la extrema meteorización química del material parental. Esta alteración en las regiones tropicales puede alcanzar varias decenas de metros. Los perfiles de los suelos con horizonte óxico son rojos, el contenido de arcilla es alto, con muy pocas evidencias de iluviación de arcillas y la horizonación es poca. Aún cuando tienen alto contenido de arcilla y la alta precipitación en e sitio donde se forman este tipo de horizonte, el drenaje es bueno, debido a la micro estructura que se ha formado en el suelo. Los horizontes óxicos se pueden formar en el sitio, o los materiales que le dan origen pueden provenir de otros sitios y son previamente meteorizados antes de haber sido transportados. A veces es difícil diferenciar estas dos modos de formación, es necesario encontrar evidencias de que el material fue transportado.

El análisis químico total es ampliamente usado para determinar el estado de meteorización química de una roca en un sitio en particular. Los valores de un óxido en particular varían según van actuado los procesos formadores de suelo. Algunos óxidos hacen parte del material parental y de los materiales formados en el suelo, por lo que permanecen en el sitio, solo cambian de tipo de material. Otros óxidos son exportados y van desapareciendo a medida que transcurre la meteorización. El SiO_2 hace parte de los materiales parentales y pasa a formar parte de las arcillas que se forman, y queda un exceso que se lava, por lo que comúnmente decrece. El Al_2O_3, el cual forma compuesto de muy baja solubilidad en los rangos de pH de la meteorización, no muestra relativo cambio, por lo que muestra un incremento por la perdida de masa que se va teniendo a medida que transcurre la meteorización. Igual situación muestra el Fe_2O_3 y el MnO_2. Uno de los constituyentes más insolubles es el TiO_2, el cual muestra un incremento relativo. Los óxidos CaO, MgO, K_2O y Na_2O son generalmente lavados al no hacer

parte de los minerales formados en el suelo. Ellos son retenidos como cationes intercambiables que van siendo desplazados por Al^{+3} a medida que evoluciona el suelo y se va acidificando. Como ejemplo del proceso de pérdida de silicio y acumulación de óxidos de hierro y aluminio se analizan los contenidos de óxidos totales de un suelo desarrollado sobre una cuarzodiorita. En el cuadro 6.8.1 se presenta los contenidos de óxidos totales de diferentes estados de meteorización.

Cuadro 6.8.1. Análisis de óxidos totales de la cuarzodiorita en varios estados de meteorización.

Nombre	Horiz	Da	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO_2	Fe_2O_3	SiO_2
		Mgm^{-3}	%							
IB amar	3AB	1.14	18.69	ND	0.02	0.02	0.03	0.02	7.92	59.79
IB roj	3B2	1.17	24.18	ND	0.02	0.01	0.01	0.02	6.75	50.25
IC (+)	3C1	1.11	22.87	ND	0.02	0.02	0.01	0.03	6.11	53.69
IC roj	3C2	1.10	25.75	ND	ND	0.02	0.01	0.15	12.51	48.80
IC tip	3C3	1.16	20.85	ND	0.01	0.01	0.01	0.95	7.01	64.06
Gruss	3R	2.39	20.79	1.54	0.36	1.33	0.53	1.9	4.62	66.86
roca	3R	3.0	15.59	1.09	0.58	1.26	3.87	0.10	3.23	53.33

Un ejemplo de pérdidas y ganancias de óxidos totales de la cuarzodiorita se presenta en el cuadro 6.8.2. El cálculo de este cuadro se hace suponiendo que el contenido de Al_2O_3 no cambia con los diferentes estado de meteorización por lo que se corrigen todos los contenidos de óxidos totales por el factor (Birkeland, 1984):

$$Al_2O_3(\text{roca fresca})/Al_2O_3(\text{material meteorizado})$$

Cuadro 6.8.2. Cantidades de óxidos acumulados (+) y lavados (-) de los distintos estados de meteorización de una cuarzodiorita suponiendo que el Al_2O_3 no se lava. (Birkeland, 1984)

	Gruss	IC típico	IC rojizo	IC(+)	IB rojizo	IB amarill
Horizont	3R	3C3	3C2	3C1	3B2	3AB
Óxido	%					
Al_2O_3	0	0	0	0	0	0
SiO_2	-3.18	-5.94	-23.56	-16.82	-19.16	-3.46
Fe_2O_3	+0.24	+1.96	+4.40	+0.92	+1.36	+3.37
MnO	+1.18	+0.60	-0.01	-0.08	-0.09	-.08
K_2O	+0.26	-1.25	-1.25	-1.25	-1.25	-1.24
Na_2O	-3.48	-3.86	-3.81	-3.81	-3.81	-3.85

La pérdida de silicio es constante desde el paso de la roca fresca a gruss hasta el horizonte genético 3AB. La mayor pérdida se da dentro del saprolito, después del horizonte 3C2 continua la pérdida de silicio pero en menor intensidad. El sodio es otro elemento que se pierde durante el proceso de meteorización. Elementos como el calcio y el magnesio se pierden inicialmente desde el paso de roca a gruss. El hierro y el manganeso son elementos que se acumulan durante todo el proceso de meteorización dando al suelo las características que le son comunes a los procesos de Laterización, Marronización, Rubificación, Ferruginización.

Algunos horizontes óxicos se endurecen por desecación, a los cuales se les da el nombre de lateritas. Otro término utilizado para denominar a esto materiales ricos en óxidos de hierro es plintita. La plintita es un material rico en sesquióxidos que se endurece

irreversiblemente al secarse. El incremento de cristalinidad de la goetita y de la hematita cementa el material.

El silicio que permanece en el suelo está asociado a los granos de cuarzo o a los aluminosilicatos que se han formado, generalmente caolinita. Los óxidos y oxihidróxidos de hierro y aluminio, solos o en combinación, hacen parte de casi la totalidad del material presente en el horizonte óxico. Los minerales más comunes de estos compuestos de hierro y aluminio son goetita, hematita y gibsita.

En el cuadro 6.8.2 se presenta la composición mineral de la fracción arcilla y del suelo total de dos horizontes de un perfile típico de un suelo desarrollado sobre un saprolito de cuarzodiorita, en la fracción arcilla predomina los minerales secundarios caolinta, gibsita y goetita. No hay presencia de minerales 2:1, lo que muestra la intensidad de la meteorización sucedida en este ambiente, necesariamente asociada a una perdida de silicio y cationes, característica de la ruta ácida descrita arriba.

La meteorización química que se da en este ambiente está dentro de la ruta ácida, definida anteriormente, el proceso químico dominante es el de hidrólisis ácida, donde los protones son aportados por la reacción de hidrólisis del CO_2, los pHs alcanzados y la presencia de goetita son característicos de condiciones oxidadas ácidas, con base a lo anterior es posible suponer la siguiente reacción de meteorización de los minerales del batolito antioqueño:

Plagioclasa + Ortoclasa + Cuarzo + Biotita + Hornblenda + Piroxenos + Clorita $\rightarrow$ Caolinita + Cuarzo + Gibsita + Goetita + Halosita + $Si(OH)_4$ + Cationes (K^+ + Na^+ + Ca^{+2} + Mg^{+2})

En el cuadro 6.8.3 se presentan algunos análisis mineralógicos y de textura de dos horizontes de perfiles del mismo suelo. Los contenidos de caolinita en la fracción arcilla de los dos horizontes son diferentes, es mayor este contenido en el horizonte superior; mientras que el horizonte inferior tiene un 38% mas de caolinita, en el caso de la gibsita este relación es inversa, hay mas de este mineral en el horizonte superior, adicionalmente, a esto, no se observan películas de arcilla para explicar la diferencia entre los dos horizontes por iluviación de arcillas, la explicación a esta diferencia esta en el incremento de gibsita, el cual es un mineral supremamente inmóvil, que se forma cuando se destruye la caolinita, dejando salir el silicio y el aluminio liberado de la lámina octaédrica de su estructura 1:1, precipita como gibsita, la diferencia entre los porcentajes de caolinita entre los dos horizontes corresponden a 0.147 moles, estas moles de caolinita cuando se disuelven producen 0.294 moles de gibsita, equivalentes a 23 % de gibsita, valor muy cercano al encontrado en el análisis mineralógico reportado en el cuadro6.8.3.

Cálculo teórico de la formación de gibsita por disolución de la caolinita.

(g/moL) (77.98 g/mol)

$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O \rightarrow 2Al(OH)^3 + 2Si(OH)_4$

Caolinita gibsita

(72 - 34)% = 38 % = 0.147mol caolinita./% 0.294 mol gibsita./% = 23,4 % de gibsita.

DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA

Cuadro 6.8.3. Contenido de minerales (*) en (%) de la fracción arcilla y del suelo completo.

Muestra	MINERALES							
	Caolinit	Gibsita	Cuarzo	Goetita	Holoisit	Integrad	FeHidr	Hematit.
horiz..	18 - 32 cm							
Arcilla	34	20	18	12	7	5	4	
Suelo	4	5	86	3	2			
Horiz	32 - 80 cm							
Arcilla	72	6	2	14	2	1		3
Suelo	19	4	64	10	2			1

(*) Análisis difracción de Rx.

6.9. Hidromorfismo (Gleyzación). Procesos de Reducción

Este proceso se refiere exclusivamente a las consecuencias que traen al suelo la reducción y oxidación del Fe y del Mn. Es un estado permanente o temporal de saturación de agua en el suelo que lleva asociado la existencia de unas condiciones reductoras. Las acciones de la hidromorfía tienen importantes efectos en el suelo, que se reflejan tanto en sus constituyentes, propiedades, formación y evolución, como en sus posibilidades de explotación agrícola e ingenieril. Esta situación reductora ha sido ampliamente reconocida y de ahí la existencia de numerosos términos que hacen alusión a este estado en todos los sistemas de descripción y clasificación de suelos. Así, en la literatura especializada son frecuentes los términos de: propiedades hidromórficas, horizontes de colores abigarrados, moteados con moteados menores de 2, decoloraciones, régimen ácuico, gleyzación, seudogleyzación, suelos reducidos, etc.

6.9.1.Condiciones necesarias para que se produzca.

La condición necesaria para que se produzca en el suelo las condiciones hidromórficas están asociadas a la reacción de reducción, las cuales son: la presencia de las sustancias que aceptan los electrones en ausencia de oxigeno, ellas son las formas oxidadas de hierro y manganeso y las sustancias que aportan los electrones, acción ejercida por la materia orgánica en un proceso de fermentación. Esta reacción redox esta necesariamente mediada por los microorganismos. Es condición necesaria que esté presente estos tres componentes, el agente reductor, el agente oxidante y el catalizador. Si falta uno de ellos las reacciones hidromórficas no se darán en el suelo. La anterior situación se presenta en el numeral X de las reacciones redox en el suelo.

Uno de los requisitos indispensables para que se desarrolle el proceso de reducción es la existencia de un exceso de agua en el suelo durante un determinado tiempo. Para que exista esta saturación en agua se requiere primero que se produzca un aporte importante y en segundo lugar que se encuentren ciertas dificultades para su rápida eliminación asociadas al mal drenaje. El aporte de agua puede proceder tanto de un nivel freático suficientemente superficial, como puede ser de origen pluvial o nival. En estos últimos casos se necesita que el aporte de agua se produzca a más velocidad de la que el suelo pueda drenar, con lo que se origina una capa de agua colgada con carácter temporal. Esto ocurre preferentemente en los suelos con un cambio textural brusco entre sus horizontes, como es el caso de los suelos con un horizonte Bt muy arcilloso que subyace a un horizonte E muy arenoso. También pude suceder cuando una tefra se ha depositado sobre un saprolito de menor tasa de infiltración, formándose un horizonte Bg en la

unión de los dos materiales. En la figura 6.9.1. se presenta la condición topográfica que influye en el desarrollo de suelo hidromórficos.

Suelos Hidromórficos

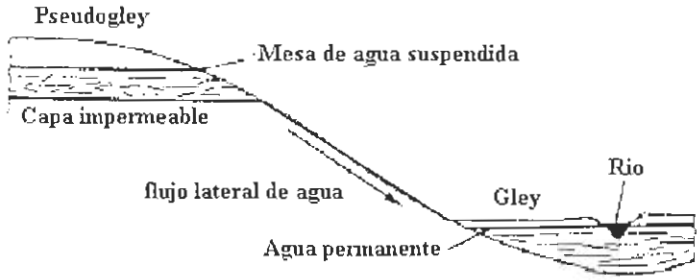


Figura 6.9.1. Posición topográfica para el desarrollo de distintos tipos de suelos hidromórficos.

La ausencia de oxígeno disuelto ocurre fácilmente en el suelo siempre que el agua permanezca estancada en él y no se renueve. Este es el caso, por ejemplo, de los suelos arcillosos, con mal drenaje interno. De esta forma los microorganismos consumirán rápidamente todo el oxígeno que estaba disuelto en el agua. A veces el suelo se encuentra sometido a frecuentes aportes de aguas superficiales de escorrentía o fluviales, que circulan a través de él y, al permanecer muy oxigenado, no se producen reducciones a pesar de la intensa humedad edáfica.

El agua al desplazarse lentamente a través del suelo se va cargando de residuos orgánicos y adquiere una fuerte condición reductora. Los suelos muy pobres en materia orgánica no presentan, en general, rasgos hidromórficos aunque se encuentren saturados en agua durante un tiempo apreciable, dado que no hay quien aporte los electrones.

La temperatura debe ser lo suficientemente alta como para no limitar la actividad biológica. Debido a que las reacciones de reducción-oxidación se desarrollan a una velocidad muy lenta, en la práctica es necesaria la acción de los microorganismos que actúan como catalizadores. Es por ello que la temperatura deberá ser superior a los 5° C durante la fase de hidromórfica, ya que este es el límite usualmente aceptado para el desarrollo de la actividad microbiana. Como la reducción del Fe y del Mn por la materia orgánica es un proceso fundamentalmente bioquímico, el pH no ha de ser un factor limitante de la actividad microbiana.

Las reacciones de reducción son las siguientes:

Sistema Mn^{+2} – óxidos de Mn.

Los microorganismos pueden utilizar la energía de las reacciones redox si estas tienen un cambio de energía libre negativa ($\Delta C < 0$). Los microbios catalizan, vía proceso enzimático, la reducción del O_2 a H_2O. En el proceso, en forma directa o indirecta, cambia el estado de oxidación del Mn (ver cuadr 5.X.)

$Mn^{+3} \leftrightarrow Mn^{+2} + 1e$ $\quad E^o_h = -1.52$ voltio

$Mn^{+2} + H_2O \leftrightarrow MnOOH + 3H^+ + 1e$. $\quad E^o_h = -1.45$ voltios

$1/2Mn^{+2} + H_2O \leftrightarrow MnO_2 + 2H^+ + 1e$ $\quad E^o_h$ 0 -1.23 voltios

Por los valores de potencial de celda (E^o_h) el óxido de Mn es el sólido oxidante más potente que se tiene en los suelos.

La oxidación química del Mn^{+2} ocurre espontáneamente en soluciones alcalinas aireadas, al precipitar el $Mn(OH)_2$ rápidamente reacciona con el O_2 para producir una variedad de óxidos de pendiendo del pH (figuras Eh-pH), de la presión de O_2 y la presencia de otros cationes:

$$Mn^{+2}\text{ (soluble)} + OH^- \leftrightarrow Mn(OH)_2 + O_2 \leftrightarrow \begin{array}{l} Mn_3O_4 \\ MnOOH \\ MnO_2 \end{array}$$

Sistema Fe^{+2} – óxidos de Fe.

El Fe^{+2} aparece después que el Mn^{+2} en los suelos que han sido sometidos a prolongado anegamiento. Esto porque los potenciales de reducción son menores que los del Mn^{+3} y Mn^{+4}. Las concentraciones de Fe^{+2} y Mn^{+2} son altas en la solución porque estas formas reducidas son más solubles en suelos inundados. La indtorucción de O2 disuelto en el agua causa una rápida precipitación como $Fe(OH)_3$ si el pH es superior de 6. Los potenciales de reducción son(ver cuadro 5.X):

$$Fe^{+2} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + 1e \qquad E^oh = -1.057 \text{ voltios}$$
$$Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3} + 1e \qquad E^oh = -0.711 \text{ voltios}$$

Los digramas de predominancia Eh – pH son utilizados para presentar las formas que termodinámicamente son posibles a diferentes condiciones de reducción y pH. Estos diagramas muestran que si las condiciones de reducción son estables el Fe+2 debería ser estable si el pH es menor de 8. En los suelos con matriz calcares este pH sería superior a 8 y el $FeCO_3$ sería el sólido que se formaría. En condiciones oxidativas precipitaría como una variedad de óxidos dependiendo del pH, la temperatura, entre otras variables.

Varios polifenoles de las sustancias húmicas pueden reducir el Fe^{+3}:

$$Fe^{+3}\text{-(complejo húmico)} \leftrightarrow Fe^{+2} + \text{complejo húmicos oxidado.}$$

Reacciones como esta mantienen concentraciones de Fe^{+2} en solución aun en presencia de O_2 en el suelo.

La fluctuación del nivel freático en los suelos causa condiciones alternantes de oxidación y reducción. Durante los periodos húmedos, se reducen los óxidos de hierro, donde la materia orgánica aporta los electrones y el CO2 en la fermentación de ella:

$$Fe(OH)_3 + 2CO_2 + e \leftrightarrow Fe(HCO_3)_2$$

Al aumentar las formas solubles del hierro como Fe^{+2} reaccionan con el complejo de cambio saturándolo de Fe^{+2}:

$$Fe(HCO_3)_2 + Ca^{+2}\text{-Coloide} \leftrightarrow Fe^{+2}\text{-Coloide} + Ca(HCO_3)_2$$

Como el bicarbonato de calcio es más soluble puede migrar y favorecer mas la reacción.. Cuando las condiciones oxidativas llagan, el Fe+2 se oxida acidificando el suelo:

$$Fe^{+2}\text{-Coloide} + O_2 \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 2H^{+}\text{-Coloide}$$

Este proceso de acidificación por alternancia de las condiciones de oxido reducción es denominado Ferrólisis. Se produce una capa endurecida (horizonte plácico) de óxidos de hierro en la interfase entre las dos zonas de oxido reducción. La magnetita, Fe3O4, un óxidos de hierro negro que contiene Fe+2 y Fe+3, es el sólido que generalmente se forma en la interfase. En el digrama de predominancia la magnetita debería aparecer a pH mayores de 6 en el rango de valores positivos y negativos de Eh.

Las condiciones de reducción en el suelo se pueden llegar hasta la formación de CH_4 y H_2, partiendo inicialmente de la reducción de NO_3^- (ver cuadro 5X). Solo se estudian con atención la óxido reducción del Mn y el Fe porque son iones que en pequeñas cantidades son capaces de colorear el suelo y dejar evidencias de sus procesos. Las formas reducidas del Mn son rosadas y cuando se oxida pasa a negro. El hierro reducido es verde y produce una variedad de colores de amarillo a rojo cuando se oxida (soil color)

6.9.2. Diagramas de predominancia Eh – pH.

El comportamiento de los materiales edáficos afectados por los procesos de oxidación reducción puede reflejarse en diagramas de predominancia como los presentados en el numeral X, basados en los valores de Eh y pH se delimitan los respectivos campos de estabilidad de las sustancias oxidadas y reducidas. En la figura 6.8.2. se observa que los ambientes aireados son oxidantes y les corresponden altos valores de Eh, mientras que los ambientes saturados en agua suelen ser medios reductores y se definen por bajos valores de Eh. Los suelos ácidos son oxidados, mientras que los suelos reducidos tienen pH ligeramente neutro. En esta condición el suelo nunca tendrá pH ácido.

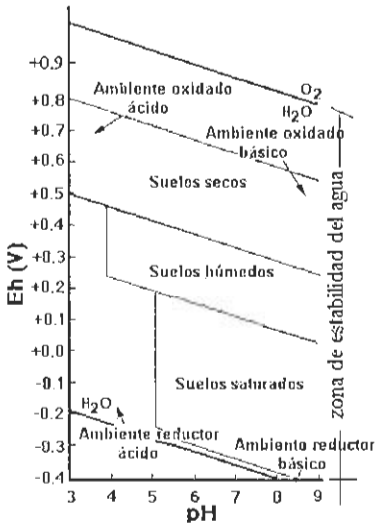


Figura 6.9.2. Diagrama de predominancia Eh y pH para suelos en distintas condiciones de contenidos de agua.

Los suelos con valores de Eh positivos podrán ser ácidos, neutros o básicos, mientras que los suelos con valores negativos de Eh tienen pH cercano a la neutralidad o alcalinos en los valores más negativos de Eh. A medida que los suelos se van saturando de agua el valor de Eh se va haciendo más negativos, van predominando condiciones reductoras en el suelo y el pH pasa de ácido a neutro y puede llegar a ser alcalino, situación que no sucede en suelos secos u oxidados.

6.9.3. Diagramas de predominancia Eh – pH para el hierro y el manganeso.

El comportamiento en el suelo de las formas del hierro y del Mn se encuentra fuertemente influenciadas por las condiciones redox, de acidez y de alcalinidad que existan en el suelo. En las figuras desde la 6.8.3, hasta la 6.8.X se muestran las regiones de estabilidad de las formas del Fe en función del Eh y pH. La región del Fe precipitado es mucho más amplia en valores de Eh y pH que la de la forma soluble. El hierro soluble está en forma reducida de Fe^{+2} y corresponde a la región de pH menor de 8 y preferentemente con Eh bajos. En condiciones normales de suelo agrícola, oxidados y pH entre 5.5 y 65 el Fe esta precipitado con $Fe(OH)_3$, las formas solubles del hierro, Fe^{+2}, podrán estar a pH ácidos y en condición subanóxica.

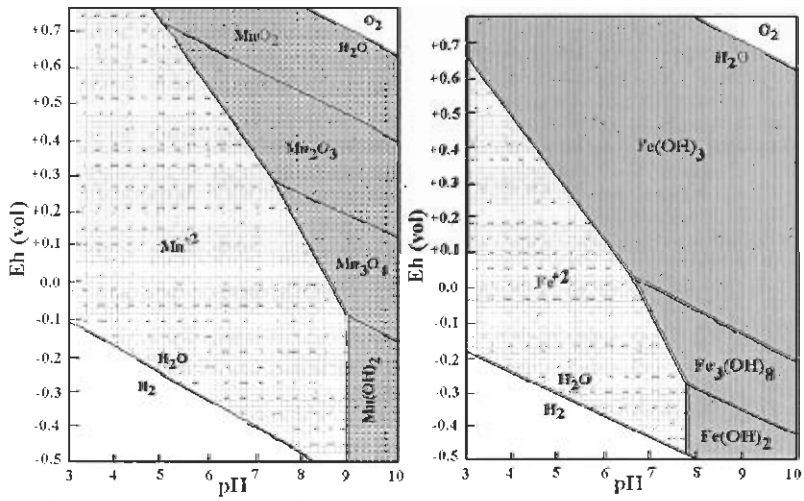


Figura 6.9.3. Diagrama de predominancia para los distintos estados de óxido reducción del manganeso y el hierro en el suelo. La región más oscura corresponde a las condiciones donde el Mn y el Fe están precipitados.

En la figura 6.8.3 se muestran las regiones de estabilidad de las formas del Mn en función del Eh y pH. La región del Mn soluble es mucho más grande que la de las formas precipitadas de este elemento, al contrario de lo que ocurre para el Fe. El manganeso soluble está, como en el caso del hierro, en su forma reducida Mn^{+2} y corresponde a la región de pH menor de 9 y cubre una amplia gama de Eh, aunque, como es lógico, preferentemente en la zona de valores bajos.

Si se superponen los campos de estabilidad del Fe y del Mn se delimitan tres regiones con comportamientos diferentes, ver figura 6.8.4:

- Región I: En esta región del diagrama los suelos son ácidos y predominan las formas reducidas del hierro y del manganeso Fe^{+2} y Mn^{+2}
- Región II: En esta región el hierro está precipitado como Fe^{+3} y el manganeso es soluble en la forma reducida como Mn^{+2}. Los suelos tienen un pH entre ácido y neutro.

- Región III: En esta región el hierro y el manganeso están precipitados en sus formas oxidadas Fe^{+3} y Mn^{+4}. El pH del suelo está entre neutro y alcalino.

Si se superponen los campos de estabilidad del Fe y del Mn a las regiones correspondientes a los suelos secos (óxicos), húmedos (subóxicos) e inundados (anóxicos), se pueden observar una serie de hechos de interés.

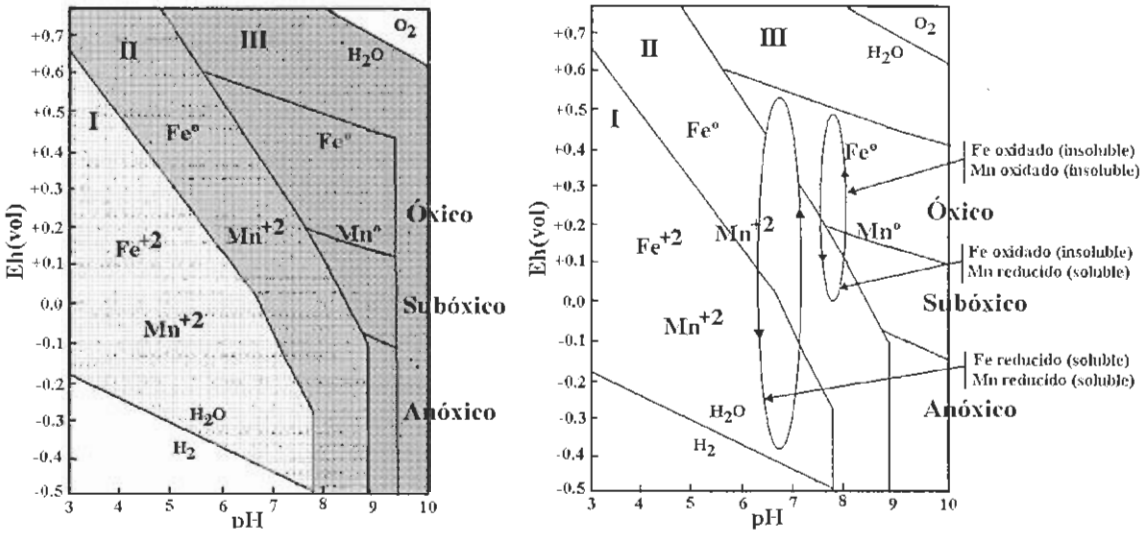


Figura.6.9.4. Campos de estabilidad y movilidad del hierro y del manganeso en función de Eh y pH en suelos con diferentes grados de humedad.

- Suelos secos o suelos óxicos: El Fe prácticamente es siempre insoluble. Sólo es soluble en suelos extremadamente ácidos y con muy altos valores de Eh. La solubilidad del manganeso está muy influenciada por el pH. Soluble en suelos ácidos e insoluble en los alcalinos.
- Suelos inundados o suelos anóxicos: El Fe fase soluble, en los suelos ácidos e insoluble en los alcalinos. El Mn prácticamente siempre en fase soluble.
- Suelos húmedos o suelos subóxicos: Es interesante destacar el hecho de que el manganeso se reduce siempre a valores más altos de Eh que el hierro, por lo que al humedecerse el suelo será el primero en movilizarse y al producirse la desecación se oxidará, y por tanto se inmovilizará, en último lugar. Es pues el más móvil, como se pone de manifiesto en esta figura 6.8.4, en la que se han representado las posibles variaciones de los valores de Eh de un suelo sometido a dos cambios de humedad diferentes.

En el primer caso, la bajada en el valor del Eh es poco acentuada y sólo llega a afectar al Mn que se reduce, se moviliza y, si no es lavado fuera del perfil, al desecarse se acumula formando nódulos y películas. En el segundo caso la disminución del Eh es lo suficientemente marcada como para afectar también al hierro. En condiciones normales, la saturación en agua equivale pues a reducción, el manganeso y el hierro se encuentran solubles como Fe^{+2} y Mn^{+2}, se redistribuyen por el perfil formando compuestos reducidos (de colores grisáceos más o menos azulados y verdosos) o son eliminados del suelo (se producen decoloraciones), quedando en definitiva los horizontes más o menos grisáceos. Por el contrario, en condiciones de aridez prevalece el ambiente oxidante, el Fe y el Mn se encuentran oxidados, y por tanto inmóviles, acumulándose en el suelo bajo la forma de compuestos de colores intensos, negros, rojos, pardos o amarillos.

6.9.4. Rasgos de la hidromorfía en el perfil del suelo.

El análisis de los rasgos que en el perfil del suelo produce la hidromorfía representa un método indirecto de valoración que es muy rápido y fácil de manejar por lo que ha sido ampliamente aceptado en todo el mundo. Al utilizar estos caracteres hay que ser cuidadoso ya que se estará relacionando el efecto con la causa y siempre será mejor comprobar la hidromorfía mediante precisas medidas in situ de la humedad y del potencial redox a lo largo del año, que deducirlas por una simple observación de sus huellas en el perfil por muy minuciosa que sea esta observación.

Los rasgos morfológicos característicos son diversos (coloraciones grises, verdosas, azuladas, áreas decoloradas, manchas rojas, ocreas y negras) pero todos ellos se deben básicamente a las reorganizaciones que sufren los compuestos de Fe y Mn con los cambios de humedad. Los rasgos que la hidromorfía deja en el suelo pueden ser observados in situ en el perfil del, pero el estudio micromorfológico representa un método de análisis muy adecuado. De cada uno de estos rasgos, así como de su distribución y relaciones mutuas, pueden extraerse interesantes consecuencias acerca de los procesos hidromorfos que los han originado. Concretamente los rasgos de la hidromorfía se pueden agrupar en: a) Rasgos de acumulación, b) Rasgos de empobrecimiento, d) Matrices de decoloración y e) Iluviación y eluviación.

6.9.5. Tipos de suelos hidromórificos.

Duchaufour (1987) define dos tipos de formación de los suelos, uno de capa de agua suspendida temporal y origen pluvial, y otro el de una capa freáctica profunda. En el primer suelo, el Fe^{+2} se reoxida formando manchas y concreciones cuando la capa de agua desaparece, mientras que en el segundo, el Fe^{+2} permanece reducido en una forma insoluble, coloreando el perfil en gris verdoso. Las condiciones hidromórficas de los suelos permiten agruparlos en los cinco subclases: 1) Pseudogley, 2) Stagnoglye, 3) Gley 4) Tuberas, y 5) Pelosol y Planosol.

6.9.5.1. Pseudogley.

En estos suelos la capa de agua suspendida sólo existe durante los meses húmedos y fríos y desaparece en el verano. La capa de agua suspendida, o fluyendo lentamente, ocupa la totalidad de los poros del suelo y crea las condiciones reductoras en el horizonte Ag. A su vez esta descansa sobre un horizonte Bg.

Las condiciones de la época húmeda, con frecuencia ligada a la acción de la vegetación, juegan un papel importante en la formación de pseudogley, como es la presencia de una capa de agua impermeable y poco profunda. El nivel impermeable puede tener varios orígenes, puede tratarse de un material geológico de poca permeabilidad, o de un Bt de un suelo. Entre las propiedades químicas se destaca la alta acidez que facilita la reducción del hierro.

El horizonte A de estos suelos es oscuro y de bastante espesor, ácido y con humus poco evolucionado. El horizonte Ag es de matriz beige y de estructura masiva, salpicado de manchas férricas y de concreciones ferro-mangánicas negras. El horizonte Bg, el piso de la capa de agua, es de textura más fina, estructura masiva y prismática en época seca, de

color ocre, con vetas verticales blanquecinas, las cuales son zonas de drenaje preferente, y el hierro arrastrado precipita en forma férrica formando estrechas bandas a lo largo de las zonas decoloradas.

6.9.5.2. Stagnogley.

Los suelos stagnogley son pseudogley de clima frió y húmedo, en los que la capa de agua es más ácida y reductora que la de los pseudogley, y es permanente durante casi todo el año. Sus perfiles son similares a los de los pseudogley, conlas sigueintets diferencias: el A es mas turboso y el Ag está completamente decolorado y deferrado, sin manchas ni concreciones, a veces esta moteado de gris verdoso y de óxidos de hierro.

6.9.5.3. Gley.

La capa freáctica es permanente y alimentada subterráneamente lo quela hace poco reductora, Eh cercano a cero. Solo sufre oscilaciones pequeñas. Los horizontes profundos, Bg, tienen todo el hierro en forma ferrosa. A pH altos el Fe^{+2} se precipita como $FeCO_3$ de color verdoso. Cuando el horizonte A tiene una materia orgánica muy activa, la fuerte producción de CO_2 moviliza parte del Fe^{+2} y precipita en la parte oxidad del B formando manchas ocres de Fe^{+3}.

6.9.5.4. Turberas. Suelos hidromórficos orgánicos.

Las turberas se forman en las capas de agua permanente, muy reductoras y sometidas a oscilaciones muy pequeñas. La presencia o no de calcio da origen a diferente tipos de turba, una eutrófica y otra ácida. En estos ambientes la descomposición de la materia orgánica es muy lenta y de muy baja humificación. Las células del material vegetal desaparecen quedando únicamente la lignina. La eliminación de la capa freáctica causa una rápida mineralización de la materia orgánica.

La turba ácida tiene pH de 4 y relación C/N mayor de 30, contenido de ceniza menor de 5%. La turba eutrófica tiene pH entre 6 y 7, relación C/N menor de 20 y un contenido de ceniza mayor de 10%.

6.9.5.5. Pelosoles y Planosoles. Suelos empobrecidos.

Son suelos muy arcillosos, entre 40 y 60 % de racilla, y distróficos, con presencia efímera de nivel freático y los procesos de oxido reducción son poco intensos. Según el tipo de arcilla presentan características vérticas.

6.9.6. Estadios hidromórficos.

Otra forma de evaluar la hidromorfía de los suelos puede ser mediante estos cinco grados de intensidad de reducción creciente.

- El estadio 0: representa un suelo sin ninguna hidromorfía. Se trata de unos horizontes con altos cromas, sin motas decoloradas, saturados en agua durante muy pocos días, aunque pueden permanecer húmedos durante algunos meses, y en los que predomina una intensa oxidación.

- El estadio 1: se define por un suelo con una matriz de altos cromas y con cortos periodos de saturación. Representa una hidromorfía incipiente. El suelo muestra altos cromas pero con desarrollo de nódulos y cutanes fundamentalmente de Mn. El régimen hídrico de este suelo se caracteriza por presentar una saturación completa de agua sólo durante breves días, aunque puede permanecer húmedo durante varios meses. En estas condiciones el interior de los agregados permanece húmedo durante un largo tiempo y se reduce y se moviliza el Mn, sobre todo, y al desecarse el suelo, la solución migra hacia los poros grandes, que estarán completamente secos, y por tanto, con ambiente oxidante y por ello el Mn se oxida y recubre las paredes de los agregados.

- El estadio 2: se define por presentar motas de bajos cromas con cortos periodos de saturación. Este estadio representa ya un suelo hidromorfo, se trataría de un pseudogley poco desarrollado. Sus rasgos se caracterizan por la presencia de motas de bajo croma, con el interior de los agregados decolorado mientras que su superficie presenta amplios ferranes, neoferranes, nódulos de Fe y algunos manganes y neomanganes. Se trata de un suelo que se encuentra totalmente saturado sólo durante algunos días, pero repitiéndose esta situación durante varias veces al año y permanece muy húmedo durante muchos meses, consiguiéndose la saturación en agua de los microporos durante largos periodos. En estas condiciones se produce ya una importante reducción del Mn y del Fe del interior de los agregados que migrarán en los periodos de aridez hacia la superficie de los agregados en donde se producirá la oxidación y su correspondiente inmovilización. Como el Mn se oxida con mayor dificultad será lavado en gran parte. La migración del Fe y Mn del interior de los agregados deja a estas zonas decoloradas.

- El estadio 3: se define también por tener motas de bajo croma, pero ahora con largos periodos de saturación de agua. Representa a un suelo con fuerte hidromorfía, aunque todavía del tipo denominado pseudogley. Sus rasgos micromorfológicos son muy distintivos, presenta una matriz con motas de croma bajo (<2), con el interior de los agregados parcialmente decolorados mientras que la superficie se encuentra totalmente decolorada, formando neoalbanes y a veces entre ambas zonas se encuentran acumulaciones de hierro dando cuasiferranes y nódulos de Fe muy abundantes en las zonas más internas de los agregados. En la figura se muestran dos microfotografías representativas de dos fases evolutivas correspondientes a este estadio, con una fase inicial en la que todavía no llega a producirse la decoloración total de la superficie de los agregados (situación muy frecuente en los suelos hidromorfos españoles) y otra en la que el neoalban se desarrolla plenamente. En cuanto a las condiciones hídricas, se trata de un suelo ya saturado durante largos periodos (varios meses) y que permanece muy húmedo, próximo a la saturación, durante prácticamente todo el año (tanto en los macro como en los microporos). En estas condiciones el ambiente es claramente reductor, las soluciones migran ahora desde los poros grandes hacia el interior de los agregados que estarán menos saturados y por tanto con ambientes parcialmente oxidantes. Este régimen hídrico se traduce en una morfología diferente. Las soluciones al desplazarse hacia el interior de los agregados reducen y movilizan todo el Fe y Mn, dejando una zona de lavado local (neoalbanes y neoesqueletanes álbicos) y al aproximarse al núcleo del agregado se deposita parte del Fe formando cuasiferranes. Por otro lado, gran

parte del Fe (y por supuesto del Mn) son lavados fuera del perfil, quedando la matriz decolorada.

- El estadio 4: representa un suelo con la máxima hidromorfía, se trata de un gley con la matriz totalmente decolorada, un croma < 1 y con una reducción total para el manganeso y el hierro debido a la prácticamente continua saturación en agua a lo largo de todo el año.

6.9.7. Paleohidromorfología.

Tanto desde un punto de vista genético como práctico, es muy importante conocer si los rasgos hidromorfológicos que presenta un suelo son el resultado de unas condiciones hidromórficas actuales o si por el contrario son el resultado de una hidromorfía antigua que no refleja las condiciones actuales de eses suelo.

Antes de sacar conclusiones acerca de la hidromorfía de un suelo por la existencia de nódulos de Mn y/o Fe se ha de prestar especial cuidad en distinguir si los nódulos están formados in situ o por el contrario son heredados. Para ello se ha de examinar el borde. La presencia de un borde difuso indica inexorablemente una formación in situ, mientras que el borde neto puede ser atribuido a ambos: in situ o heredado. Si en el borde se observan abundantes granos de cuarzo sobresaliendo se debe pensar en el desarrollo de periodos de disolución posteriores a la formación del nódulo y por tanto lógicamente o son heredados o representan a unas primitivas condiciones que no se corresponden ya con las actuales. También la existencia de bocados en la superficie del grano que interrumpen bruscamente su contextura interna indican un signo claro que su origen es alóctono. Por otra parte, los granos minerales de arenas y limos pueden servir para dilucidar el posible origen de los nódulos; así la mineralogía (incluida forma, tamaño y distribución) de los granos englobados en los nódulos ha de ser igual a la de los granos que se encuentran en la matriz circundante, da para pensar en una formación in situ. Además, si todas las gravas existentes en el suelo son de Fe y Mn, y no las hay ni de cuarzo, ni de feldespatos, ni de cuarcita, ni de otros fragmentos rocosos, lógicamente estas deben ser originadas in situ.

Si se trata de una paleohidromorfía sus rasgos han podido ser sensiblemente modificados por los procesos edáficos posteriores. A veces puede ponerse claramente de manifiesto el carácter paleo de la hidromorfía si las películas de Fe y Mn se encuentran disectadas por revestimientos amarillo/rojizos de arcilla iluvial. En otras ocasiones los nódulos se encuentran muy fragmentados y además presentan iluviación de arcilla alrededor y entre sus fracturas.

6.10. Andolización

El proceso de Andolización ha sucedido en los suelos que son definidos por el Soil Taxonimic como Andisoles. Estos suelos tienen cantidades significativas de alófano, imogolita, ferrihidrita o complejos de Al-humus. Estos materiales se forman durante la meteorización de tefras y otros materiales con contenidos importantes de vidrio volcánico. Deben cumplir al menos las siguientes características ándicas: 1) Densidad aparente menor de 0.9 Mgm^{-3}, 2) El porcentaje de Al mas la mitad del porcentaje de Fe extraídos con oxalato ácido de amonio debe ser igual o mayor de 2 y 3) Retener fosfatos en mas de un 85%. Estas características solo se dan en aquellos suelos que,

generalmente, se han derivado de ceniza volcánica y han tenido un ambiente de meteorización que favorezca la formación de arcillas sin cristalinidad y una materia orgánica que permita un proceso de complejación del hierro y del aluminio y la consecuente formación de compuestos organo minerales, como características relevantes. En la Figura 1 se esquematiza este proceso.

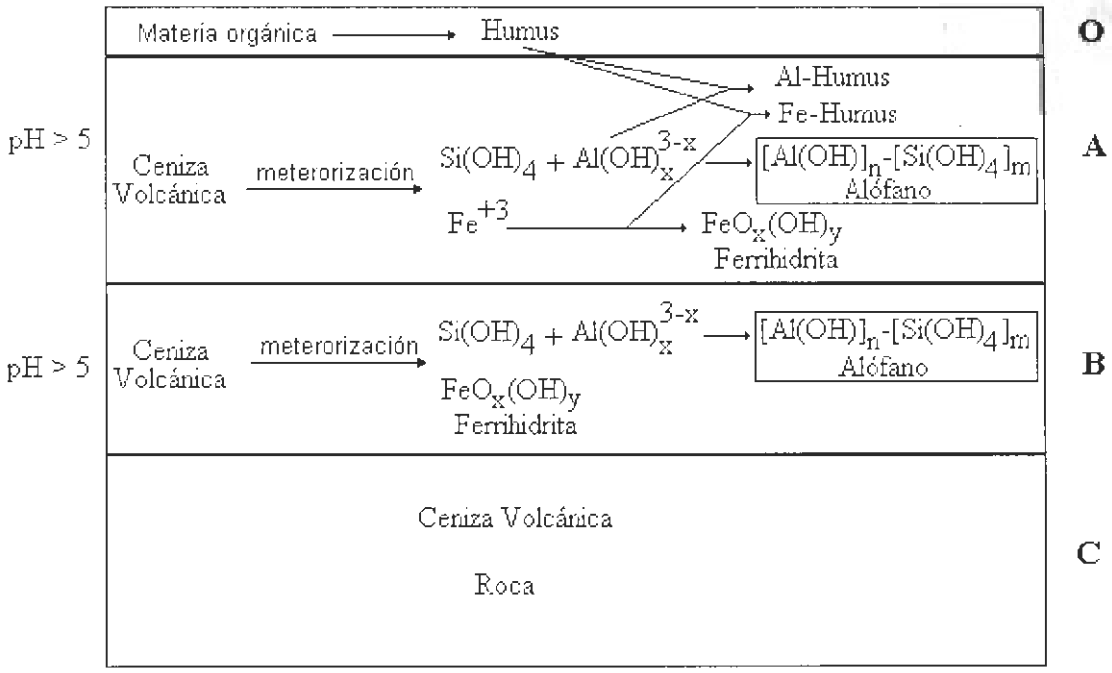


Figura 6.10.1. Proceso de Andolización en el suelo.

6.10.1. El material parental en los procesos de Andolización.

La ceniza volcánica se refiere colectivamente a la eyección volcánica o tefra, que incluye a materiales de caída de piroclastos y flujos de materiales, como ceniza volcánica, pomex y escorias (o cinders); todos los materiales están dominados por vidrio volcánico, el cual muestra una menor resistencia a la meteorización química y de aquí su importancia como material parental. El tamaño de partícula fina, la naturaleza vidriosa de las partículas, y la alta porosidad y permeabilidad de la ceniza volcánica aumenta su meteorización e interacción con el ambiente del suelo. Su rápida meteorización contribuye a la formación de un único arreglo coloidal y a propiedades físicas y químicas que definen el orden Andisol.

La composición de los minerales primarios de las tefras se caracterizada dividiéndola en dos categorías: Minerales primarios livianos (g.e.<2.8 - 3.0) y minerales primarios pesados (g.e.>2.8 - 3.0). Los minerales livianos predominan en las tefras con un rango de abundancia entre 70 y 95%. Dentro de la categoría de minerales livianos, en cuanto a abundancia, están: vidrio incoloro >> feldespato plagioclasa > minerales silicios (cuarzo y otros) ≈ mica. De los palgioclasas, la andesina (Ab_{70} An_{30} - Ab_{50} An_{50}) y labradorita (Ab_{50} An_{50} - $Ab_{30}An_{70}$) son las más comunes.

Los minerales pesados son sólo una pequeña fracción de las cenizas volcánicas, con una composición química félsica e intermedia. La abundancia mineral relativa de los minerales pesados de las tefras es: hipersteno ≈ minerales opacos > augita ≈ hornblenda.

La ocurrencia de otros minerales ferromagnesianos depende de la fuente de magma del volcán.

La composición mineralógica varía dependiendo del tipo de roca. El contenido de minerales cristalinos es más alto en tefras andesíticas y más bajo en riolitas y basálticas. Ceniza con composición riolítica, dacítica o andesítica están dominados por vidrio incoloro con menos cantidades de plagioclasas, piroxenos y minerales ferromagnesianos. Por el contrario, tefras de composición basáltica y basáltica-andesítica están dominados por vidrios coloreados acompañadas por plagioclasas, olivino, piroxenos y minerales ferromagnesianos.

Las cenizas volcánicas, también pueden tener apreciables cantidades de minerales previamente alterados asociados a los minerales del volcán. Estos minerales son llamados minerales accesorios, accidentales o exóticos. Son formados por meteorización y la alteración hidrotermal en el cono del volcán. Ellos pueden ser: ópalo, cristobolita, caolinita, alófano, haloisita, smectitas y filosilicatos interestratificados.

Entre los diferentes minerales que contiene la ceniza volcánica, el vidrio volcánico es el más meteorizable como resultado de su naturaleza amorfa. Morfológicamente el vidrio se meteoriza a través de varias etapas. Inicialmente vidrios claros se hacen semiopacos hasta llegar a opacos. Con el incremento de la meteorización adquieren formas redondas o nodulares.

Estudios indican que la vida media de meteorización del vidrio volcánico está en un rango de 1.650 a 5.000 años. En el ambiente del suelo, la tasa de meteorización del vidrio está regulada por su composición química, superficie específica (tamaño del grano), temperatura del suelo, potencial de lavado, grosor de la capa de ceniza si está meteorizando, pH y ligandos orgánicos en la solución del suelo que se está percolando.

La meteorización es más evidente en el vidrio no coloreado. El vidrio coloreado tiene una mayor concentración de Al, Fe, Ca, Mg, lo cual conduce a la sustitución de estos cationes por silicio en la estructura del vidrio. Estudios de laboratorio indican que la liberación de cationes es 1.5 veces mayor para vidrios coloreados (composición basáltica andesita) que para vidrios incoloros (composición reolítica). Estudios de tasas de disolución de vidrios indican que para ambos tipos de vidrios, ésta se incrementa en 1.4 a 1.5 veces por cada 10°C de aumento de temperatura.

Con relación al vidrio volcánico, los otros minerales encontrados en la ceniza volcánica tienden a seguir la siguiente secuencia de meteorización:

Vidrio coloreado < vidrio incoloro = olivino < plagioclasa < augita < hipersteno < hornblenda < minerales ferromagnesianos.

6.10.2. Condiciones de meteorización.

La formación preferencial en el suelo, de minerales no cristalinos sucede, en parte, por la rápida meteorización del vidrio volcánico, el cual muestra menos resistencia a la meteorización química que otros minerales cristalinos. Debido a la rápida meteorización, se liberan sus iones a una velocidad mayor de la que se necesita para la formación de minerales cristalinos. Como resultado, la solución del suelo se sobresatura

con respecto a varios sólidos minerales pobremente ordenados. Las altas cinéticas de precipitación favorecen la formación de estas fases metaestables. Con el paso del tiempo, el vidrio volcánico es disminuido y las actividades de sus iones en la solución del suelo, productos de la meteorización, son disminuidos. Esto conlleva a la transformación de fases sólidas metaestables, pobremente ordenadas, a formas más estables de minerales cristalinos.

Un segundo factor que contribuye a la relativa ausencia de minerales cristalinos en la fracción arcilla, es que el material parental, la ceniza volcánica, contiene pocos minerales precursores (clorita, micas) que pueden meteorizar directamente a minerales 2:1 y 1:1. Esta deficiencia de filosilicatos cristalinos puede impedir una futura formación de arcillas cristalinas debido a la carencia de un modelo o plantilla, que facilite la precipitación de capas de filosilicatos en la solución del suelo. Por lo tanto, la formación de materiales no cristalinos puede estar directamente ligada a la única propiedad de ceniza volcánica como material parental.

La formación de complejos metálicos se ven favorecidos en ambientes pedogenéticos ricos en materia orgánica y con pH menores de 5.0. Cuando el contenido de materia orgánica es bajo, el pH y la meteorización son dominados por la química del CO_2 (pKa = 6.3). El menor valor de pH conseguido a la presión de CO_2 normal del suelo es de 5.1 - 5.5. Para conseguir un pH menor, se requiere de un donador de protones más fuerte que el ácido carbónico, los cuales son los grupos funcionales ácidos de la materia orgánica. Estos tienen un rango de pKa de 2.6 a 6.6. Por lo que se necesita un pH adecuado a la fuente de acidez de la materia orgánica para que pueda complejarse con el metal. Si el pH es demasiado ácido, predominará la forma protonada. Esta situación se considera como antialofánica ya que impide la formación de alófano como se presenta en la figura 6.10.2.

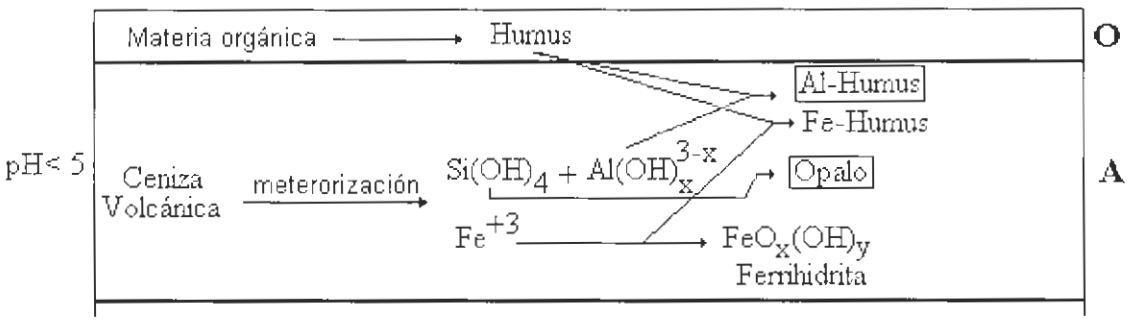


Figura 6.10.2. Efecto antialofánico.

Una vez liberado el hierro de los minerales presentes en la ceniza volcánica, como Fe+3 tiene la oportunidad de reaccionar con los aniones presentes en la solución del suelo. En las condiciones de suelos oxidados los compuestos hidroxilados del Fe, por tener una constante de formación mayor que las de cualquier complejo Fe-humus, se formaran preferentemente y la concentración de este tipo de complejo es muy baja.

La materia orgánica tiene una capacidad finita para quelatar cationes metálicos que depende del contenido de grupos funcionales. Varios estudios usando pirofosfato de sodio para extraer Al^{+3} y Fe^{+3} y materia orgánica, expresados como Alp, Fep y Cp, indican que la máxima capacidad complejadora ocurre a un valor de la relación (Alp+Fep)/Cp de 0.1 a 0.2. Cálculos teóricos basados en el contenido de grupos

funcionales de la materia orgánica indican que si el humus tiene en los complejos como cationes a $Al(OH)^{+2}$ y Fe^{+3}, esos complejos con una relación metal/C mayor a 0.12 no son posibles. Una vez que la capacidad quelatante de la materia orgánica es saturada, el Al liberado por meteorización está disponible para formar aluminosilicatos, como se esquematiza en la figura 1. Con relación a imogolita, horizontes con (Alp+Fep)/Cp entre 0.1 y 0.2 mostraron que formaba este mineral. Mientras que en otros horizontes con valores menores no contenían imogolita.

6.10.3. Los productos de la meteorización de la ceniza volcánica.

La composición mineralógica de la fracción coloidal de los suelos derivados de ceniza volcánica varía ampliamente dependiendo de: 1) propiedades químicas mineralógicas y físicas del material parental, 2) ambiente de meteorización después de que se deposita la ceniza y 3) la escena de formación del suelo. La composición química, mineralógica y textura del material parental determinan la fase de meteorización química, la cantidad y distribución de reactantes para la síntesis de minerales secundarios, y el pH a través de su influencia en el estatus de bases del suelo. Al ambiente de meteorización post-deposición está determinado por las interacciones entre la temperatura del suelo, la precipitación y lavado, efectos del drenaje, acumulación de materia orgánica, adición de depósitos de ceniza y del pH del ambiente de meteorización. La escena de formación de suelo se relaciona a la longitud del tiempo de meteorización que ha procedido en un depósito dado. Cuando la meteorización sucede en un suelo bien drenado, el perfil del suelo pasa de un alto contenido de sílice a un bajo contenido, cuando las reacciones de meteorización consumen el vidrio volcánico del material parental y el Si es lavado del perfil.

Las propiedades físicas y químicas únicas de los Andisoles y otros suelos resultan de las fases sólidas activas de Fe y Al. Estas formas activas de Fe y Al en la fracción arcilla consisten en alófano, imogolita, ferrihidrita, y de complejos húmicos de Fe y Al y de sílice opalina por otro lado. Estos dos grupos de constituyentes pueden ocurrir juntos, pero hay una relación inversa entre estos dos grupos ya que tienen condiciones opuestas en su formación. La complejación humus-metal es dominante a pH ácidos (menores de 5), mientras alófana e imogolita son dominantes a pH mayores. Complejación del Al por el humus disminuye la actividad de éste e inhibe la formación de alófano e imogolita. El exceso de Si se precipita en Andisoles jóvenes como sílice opalina. Este efecto se denominó antialofánico. Este efecto es un proceso dominante en Andisoles no alofánicos donde el pH es menor de 5.0 y con alto contenido de materia orgánica.

6.10.3.1. Sílice opalina

Este mineral es encontrado comúnmente en el horizonte A de suelos jóvenes derivados de ceniza volcánica. Su formación es favorecida por la rápida meteorización de materiales parentales ricos en vidrio, por un pronunciado período estacional seco o congelación para concentrar la solución del suelo, y por una baja actividad de Al para prevenir la formación de aluminio silicatos. Su presencia está asociada a altos contenidos de materia orgánica (horizontes A de Andisoles) o de ácidos orgánicos solubles (horizontes E de Spodosoles). Estudios de laboratorio muestran solubilidades de sílice biogénica y pedogénica rangos entre $10^{-4.75}$ M a $10^{-3.05}$ M (**0.5 a 25.0 ppm Si**).

Universidad Nacional de Colombia
DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA "EFE" GOMEZ

La Sílice opalina se disuelve muy fácil en medios insaturados de solución del suelo y sigue una cinética de reacción de orden cero. La máxima concentración de sílice opalina se consigue en suelos jóvenes menores de 500 años y pocas partículas permanecen en suelos sobre los 4.000 - 7.000 años. Por lo que la presencia de sílice opalina es indicativa de ambientes ricos en Si y con (Al^{+3}) acuosa baja por la formación de complejos de Al - humus.

Dos tipos de sílice opalina se encuentran en suelos derivados de ceniza volcánica jóvenes: sílice opalina pedogenética, llamada sílice opalina laminar y sílice opalina biogénica (ópalo de planta y diatomeas). Se distinguen sobre la base de sus propiedades morfológicas. La lámina se presenta en la fracción arcilla en los horizontes superficiales de Andisoles jóvenes. Ocurre entre tamaños de 0.5 a 5 µm y es más abundante en el rango de 0.2 a 2 µm.

La sílice opalina se encuentra en suelos de menos de 4.000 años y en horizontes ricos de materia orgánica más que horizontes B y C. Es el producto de los estados tempranos de meteorización de la ceniza volcánica y su formación es favorecida cuando la actividad del Al es disminuida por la materia orgánica por la formación Al-humus. La formación de sílice opalina es autogénica con la formación de alófano e imogolita, debido a la competencia por el silicio soluble. Se piensa que la sílice opalina se forma por precipitación del silicio de la solución del suelo sobresaturado. Por lo que la formación esté muy relacionada a las condiciones climáticas.

El ópalo de planta ocurre muy asociado a gramíneas, indicando la importancia de esta vegetación en el ciclo del Si. Esta forma es específica de especies, es utilizado en estudios de paleovegetación cuando ocurre en horizontes enterrados de Andisoles.

6.10.3.2. Alófano e Imogolita

Alófano es un nombre dado a un grupo de minerales que ocurren naturalmente; son hidroaluminoslicatos no cristalinos con una amplia variación en la composición química (Besoain, 1985; Wada, 1977). El alófono y la imogolita son formados en ambientes naturales por coprecipitación de aniones de Si monoméricos o condensados con hidroxialuminios. El alófono es una esfera irregular y hueca con un diámetro externo de 3.5 a 5.0 nm y con un grosor de paredes de 0.7 a 1.0 nm. La superficie específica está en un rango de 581 m^2g^{-1} en N_2 a 77K a 700 - 1.100 m^2g^{-1} en absorción de etileno glicol monoetil eter. No tiene una estructura química definida y muestra un rango de concentración de Al:Si de 1.1 a 2:1. Alófanos con relaciones menos a 1:1 y mayores a 2:1 es posible tenerlos en la naturaleza Shiji et al., 1993).

Estos minerales se cree que se forman en una reacción incongruente. en la solución del suelo ya que son fases inestables, la presumida rápida cinética de precipitación de estos minerales no cristalinos se piensa que es favorecido en relación a minerales cristalinos, tal como la caolinita. Es una creencia general que la formación de alófano e imogolita es favorecida en rango de pHs de 5 a 7, bajas concentraciones de materia orgánica, ceniza volcánica con alto contenido de bases, ciertos tipos de vegetación, la ausencia de minerales 2:1 o de cloritas. Estudios de solución del suelo de Andisoles y Spodosoles indican que una gran porción de alófano e imogolita formada en situ es debida a la meteorización causada por el ácido carbónico en los horizontes B de estos suelos. El ión bicarbonato no quelata al Al^{+3}, lo que permite que sufra hidrólisis y reacciones de

polimerización con un rango de pH tamponado por el ácido carbónico. El Si soluble lavado de los horizontes superiores y liberado por la meteorización carbónica forma con los hidróxidos de Al alófano e imogolita en estos endopedones.

La disponibilidad de Al parece ser un factor crítico para la síntesis de alófano e imogolita. El humus y la arcillas 2:1 compiten por el Al soluble y podrían disminuir su actividad a valores por debajo necesarios para la formación de alófano e imogolita (efecto antialofánico). La materia orgánica afecta la síntesis al disminuir la actividad del Al e impidiendo su hidrólisis y posterior polimerización. El factor limitante en la formación de alófano e imogolita en los ambientes ricos en humus es la actividad del Al más que la disponibilidad del silicio.

Interacciones entre el Al^{+3} y el humus se ha descrito como un intercambio iónico, adsorción superficial, quelatación, peptización y coagulación. Se cree que la quelatación entre grupos ácidos de la materia orgánica y los cationes metálicos es el mecanismo dominante. Los complejos Al-húmicos se forman preferentemente a pH menores de 4.9, 5.0. Por encima de pH 5.0 el OH^- compite con el humus por la formación de compuestos con el Al.

La presencia de sustancias húmicas no impide la formación de alófano e imogolita. Estos minerales están presentes en suelos que tengan una relación (Alp + Fep)/Cp mayor que 0.1. se ha inferido que valores mayores de 0.1 representa la saturación de los sitios complejantes del humus por cationes metálicos. Por lo que el exceso de Al^{+1} sería disponible para la formación de alófano e imogolita. La formación de imogolita es completamente inhibida a concentraciones de 30 - 50 mg/L de ácido fúlvico y mayores de 300 mg/L de ácidos húmicos combinando el Al hidroxilado entre capas de minerales 2:1 con imogolita a 5°C (temperatura media del suelo estudiado).

La importancia de la actividad del Si ha sido documentada como el factor más responsable en la formación preferencial de la imogolita y alófano rico en Al, alófano ricos en silicio o haloisita en suelos derivados de ceniza volcánica. Alófano-Si y haloisita tienden a formasen en ambientes donde Si en solución es alta (>250-300 μm) y Alofano-Al e imogolita se forman en suelos donde la actividad del Si en la solución del suelo es relativamente baja (<100-250 μm). alófano ocurre menos frecuentemente en suelos con regímenes de humedad Ustic, Xeric y Aridic porque hay menos lavado, el alófano que se forma es usualmente Alófano-Si. En estos ambientes secos, haloisita es típicamente encontrada como el aluminio silicato dominante en estos suelos derivados de ceniza volcánica.

Basados en el rango Al:Si, los alófanos se pueden dividir en dos miembros fenoles: Al-alófanos y Si-alófanos (2:1 y 1:1 receptivamente). Los Al-alófanos son denominados protoimogolita alófana, o alófana como imogolita, están relacionados con la imogolita por tener el mismo arreglo atómico local y composición química (Al:Si = 2:1), pero difieren morfológicamente.

El ácido oxálico acidificado a pH 3 es el reactivo usado para extraer Al y silicio al disolver alófano e imogolita de los suelos. La relación Al:Si de estos minerales es estimada con la fórmula (Alo-Alp)/Sio. Otra forma de estimar la relación es (Alo - Ald)/Sio. (Alo y Sio son las formas de estos elementos extraídos con oxalato, Alp es el aluminio extraído con pirofosfato, y Ald es aluminio extraído con ditionito). Estos

reactivos pueden atacar a otros minerales del suelo y hacer una estimación errónea de la relación. Especialmente, una sobrestimación de la relación mayor a 2:1, puede resultar en situaciones de muy bajo contenido de Si ya que se decidiría por un mínimo muy pequeño.

La imogolita se ha encontrado comúnmente asociada a alófano y es similar a este en sus propiedades químicas. Consiste en un paquete de tubos finos con diámetros interno y externo de 1 y 2 nm respectivamente. La superficie externa está compuesta de una estructura como de gibsita con grupos ortosilicatos (O_3SiOH) coordinados a través de oxígenos con tres aluminios en el interior. La mejor fórmula empírica para la imogolita natural es 1.1 $SiO_2Al_2O_3$ 2.3-2.8 $H_2O(+)$ mientras que la estructura propuesta indica una fórmula de $(OH)_3Al_2O_3SiO_2$ [$SiO_2.Al_2O_3.2H_2O(+)$]. La composición química de la fórmula estructural propuesta se ajusta al análisis químico hecho en muestras naturales. El aluminio en la estructura de la imogolita está con número de coordinación 6. El arreglo atómico en la imogolita es regular a lo largo del eje, sin embargo el diámetro del tubo puede variar. La superficie específica de la imogolita puede variar dependiendo del método utilizado. De 700 m^2g^{-1} por adsorción de vapor de agua. Entre 900-1.000 m^2g^{-1} determinado etilenglicol monoetil eter.

6.10.4. Haloisita.

La holoisita es otro mineral muy común en suelos derivados de ceniza volcánica y muestra un amplio grado de desorden (Besoain, 1985). Se ha visto una relación inversa entre el contenido de holoisita y el contenido de alófano rico en Al e imogolita. La holoisita es un mineral dominante en ambientes ricos de Si, mientras que en sitios pobres de este elemento se encuentran Al-alófano e imogolita. Además, de los anteriores se encuentran caolinita, gibsita, 2:1, y 2:1:1. (Aluminosilicatos cloritizados).

La haloisita es un constituyente común en suelos derivados de ceniza volcánica, ocurre como la fracción arcilla dominante en ambientes ricos en Si. La haloisita es un filosilicato 1:1 con una diversidad de formas. En casos raros se ha visto que tiene Fe en coordinación 6 (octaedros) hasta de 13% F_2O_3. Generalmente ocurre con formas tubulares y esferoidales en Andisoles, entre otras formas. La haloisita muestra un amplio rango de desorden estructural de capas. La haloisita embriogénica tiene una relación Al/Si de 2.5 a 3.0 en oxalato ácido.

La formación de haloisita es favorecida por una pronunciada estación seca y un ambiente rico en silicio. La haloisita puede formarse en una reacción incongruente de la disolución de los minerales primarios, alteración de feldespatos, o como un producto de alteración de alófano e imogolita vía solución y resilicatación. Parfitt et al. (1982) reportaron que alofano-Al no puede alterarse directamente a haloisita ya que el tetraedro de Si ocurre dentro de la superficie de la esfera hueca del alofano como grupos aislados de O_3SiOH con sus vértices dirigidos hacia afuera de las unidades octaedrales de Al. Esta es una forma invertida de sus orientaciones en la haloisita, necesitándose que el alofano pase a solución del suelo con el concomitante enriquecimiento de Si y polimerización de la lámina de silicio.

6.10.3.5. Aluminosilicatos laminares.

La génesis de minerales 2:1, 2:2 y 2:1:1 en suelos derivados de ceniza volcánica es controversial. Un origen pedogenético de minerales 2:1 puede ocurrir por una reacción de estado sólido relacionado a la movilidad de SiO_2, MgO y K_2O en vidrios volcánicos no coloreados. Varios autores han propuesto la siguiente secuencia:

Transformaciones que involucran feldespatos y minerales ferromagnesianos son bien documentadas. Otras potenciales fuentes de minerales 2:1 incluyen a los minerales accesorios incorporados a la ceniza volcánica durante la erupción. Como se ha indicado en la figura del diagrama de equilibrio la Smectita se podría sintetizar en horizontes superficiales de Andisoles ricos en Si. Precipitación de smectitas es posible aún a bajas actividades de Al cuando las actividades de Si son altas (Besoain, 1985; Shoji et al., 1993).

6.10.3.6. Ferrehidrita

El hierro en suelos derivados de ceniza volcánica está presente como formas no cristalinas de oxihidróxidos y como complejos de Fe-humus. La mayor utilidad de los óxidos de hierro favorece su formación cuando se compara con la utilidad de los complejos de Fe-humus. La forma oxihidróxido de Fe dominante se cree que es la ferrihidrita, un mineral amorfo con fórmula de composición $5Fe_2O_3.9H_2O$. Se ha reportado una forma fibrosa a una goetita pobremente cristalinizada.

La formación de monocristales o de oxihidróxidos de hierro pobremente cristalizado es favorecida cuando se compara a las formas cristalinas en suelos derivados de ceniza volcánica. La ferrihidrita es la fase monocristalina de hierro en estudios mineralógicos de suelos derivados de ceniza volcánica. Su formación se ha visto que ocurre preferiblemente cuando el Fe^{+2} es oxidado rápidamente o en la presencia de constituyentes que impiden la nucleación del cristal y crecimiento.

Un clima frío y húmedo parece que favorece cinéticamente la formación de ferrihidrita en vez de formas más estables como la goetita y la hematita. Estas condiciones interfieren con los procesos de deshidratación/reprecipitación (cristalinización) necesarios para la transformación de ferrihidrita a hematita o goetita. Otro factor que ha mostrado una fuerte supresión en la formación de goetita es una alta actividad de Al. ApA 5-7, menos de 1 mol por ciento ha mostrado ser suficiente para suprimir completamente la formación de goetita en precipitados de Fe a 70ºC.

La ferrihidrita es un compuesto muy reactivo por su alta superficie específica y su superficie hidroxilada, típicamente está entre 220 y 560 cm^2g^{-1}. Es termodinámicamente metaestable y con el tiempo cristaliniza a goetita bajo climas templados o fríos húmedos y a hematita en climas calientes y secos. El contenido de ferrihidrita se puede estimar con el Fe extraído con oxalato ácido (FeO) (Ferrihidrina (%) = 1.7Feo) (Feo es el hierro extraído con oxalato). La adsorción de silicatos y materia orgánica, impide que la ferrihidrita cristalice a alguna de las dos formas conocidas.

El Al extraído con pirofosfato (Alp) se aproxima al 3% en Andisoles ricos en humus. En contraste Fe-humus es muy bajo, aún en suelos ricos en humus, ya que la ferrihidrita es la forma de Fe más estable en estos suelos. Esto sugiere que la acumulación y estabilización de humus en Andisoles, en parte, es debida a la formación de los complejos Al-humus ya que lo hace altamente resistente al ataque microbiano. El

tiempo de residencia de la materia orgánica en Andisoles es mucho mayor que en Molisoles y Spodosoles en horizontes Bh. Este proceso de estabilización de la materia orgánica juega un papel importante en la formación de epipedones fúlvicos y melánicos.

Referencias.

Alexander, E.B.; Shoji, S.; West, R. 1993: Andic soil properties of Spodosols in nonvolcanic materials of southeast Alaska. - Soil Sci. Soc. Amer. J. 57 (2): 472-475.

Arkley, r. J. 1963. Calculation of carbonate and water movement in soil from climatic data. Soil Sci. 96:239-248.

Arnold, R.W. 1979. Concept of the argillic horizon and problems in its identification. En: Proceedings Second International Soil Classification Workshop. Part II: 21-33. Eds.: F.H. Beinroth and S. Panichapong. Soil Survey Division; Land Development Department, Bangkok, Thailand.

Bal, L. 1975. Carbonate in soil: A theoretical consideration on, and proposal for its fabric analysis.1. Crystic, calcic and fibrous plasma fabric. Neth. J. Agric. Sci. 23: 18-35.

Bathurst, R.G.C. 1971. Carbonate sediments and their diagenesis. Elsevier. Amsterdam. 620 pp.

Barshad, I. 1966. The effect of variation in precipitation on the nature of clay mineral formation in soils fron acid and basic igneous rock. Proc. Int. Clay Conf. (Jerus.) 1:167-173.

Besoain, E. 1985. Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica.

Bower, C.A. y L.V. Wilcos. 1965. An index of the tendency of $CaCO_3$ to precipitate from irrigation waters. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29: 93-94.

Buol, S.W, F.D. Hole y R.J Mc Cracken. 1981. Génesis y clasificación de suelos. Capítulo 6: Procesos edafológicos. Ed. Trillas. México. 111-124 pp.

Bighan, J. M., E. J. Ciolkosz y R. J. Luxmoore. 1993. Soil color. Soil Sci. Soc. of Am. Madison, 159pp.

Birkeland, P. W. 1984. Soils and Geomorpholgy. Oxford University Press. New York.

Bohn, B H. L.; B. L. McNeal y G. A. O'Connor. 1993. Química de suelos. Ed. Limusa. México. 370 p.

Bradfield, R. 1941. Clacium in the soil: l, Physicochemical relations. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 6: 8-15.

Canadian Expert Committee on soil survey, 1987. The Canadian system of soil classification. Agriculture Canada Publ. 1646. Canadian Government Publication Center, Ottawa, Canada.

Chadwick, O. A y R. C. Grahan, 2000. Pedogenic Processes. En (Ed.) M. E. Sumner. Hand Book of Soil Science. CRS Press. Boca Raton, E41-E72. pp.

Chunming, Su and J. B. Harsh. 1994. Gibbs Free Energies of Formation at 298 K for Imogolite and Gibbsite from Solubility measurements. Geochimica and Cosmochimica Acta. 58 (1994); p. 1667-1677.

Da Silva, A. y B. D. Kay, 1997. Effect of soil water content variation on the least limiting water range. Soil Sci. Soc. Am. J. 61:994-988.

Dan, J. y D. H. Yaalon, 1982. Automorphic saline soils in Israel: Catena, Suppl. 1:103-115.

Dahlgren, R.A.; Vogt, K.A. ; Ugolini, F.C. 1991: The influence of soil chemistry on fine root aluminum concentrations and root dynamics in a subalpine Spodosol, Washington State, USA. Plant & Soil 133 (1): 117-129.

Dixon, J. B. y S.B. Weed. 1989. Minerals in soils environments. Soil Sci. Soc. Am. J. Madison. 1244p.

Duchaufour, P. 1987. Manual de Edafología. Masson, S. A., Barcelona.

Eaton, F.M. 1950. Significance of carbonates in irrigation water. Soil Sci., 69: 123-133.

Emerson, E. W. 1959. The structure of soil crumbs. J. Soil Sci. 10: 235

Evans, L.J. 1980: Podzol development north of Lake Huron in relation to geology and vegetation. Can. J. Soil Sci. 60 (3): 527-539.

Evans, L.J.; Cameron, B.H. 1985: Color as a criterion for the recognition of podzolic B horizons. Can. J. Soil Sci. 65: 363-370.

Fridland, V.M.; Chizhikova, N.P.; Karayeva, Z.S. 1976: Formation of podzolic soils on old
weathering crusts. Soviet Soil Sci. 8 (3): 306-309.

Folk, R.L. 1974. The natural history of crystalline calcium carbonate: Effect of magnesium content and salinity. J Sedim Petrol. 44(1): 40-53.

Harris, R. F., G. Chesteres, y O. N. Allen. 1966. Dynamics of aggregation. Adv. Agron. 18:107-169.

Huang, P.M. and Schnitzer, M. (1986) Interactions of Soil Minerals with Natural Organic and Microbes. SSSA special pub. 17. Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, WI, 606 pp.

Hillel, D. 1980. Fundamentals of Soil Physics. Academic Press, Londres.

Jenny, H. (1941). Factors and soil formation. A system of quantitative pedology. McGraw-Hill. New York, 281 p.

Kay, B. D. y D. A. Angers. 2000. Soil structure. En M. E. Sumner (Ed). Hankobook of soils science. CRC, Boca Ratón. A229-A276.

Kittrick, J.A. 1977. Mineral equilibria and the soil system. p. 1-25. *En* J.B. Dixon and S.B. Weed (ed.) Minerals En soil environments. Soil Science Society of America, Madison, WI.

Kononova, M. M. 1966. Soils organic matter. Its nature, its role in soil formation and in soil fertility. Pergamon Press, Oxford.

Kumada, K. 1987. Chemistry of the soil organic matter. Elsevier, Tokio, Japon.

Lindsay, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons, New York.

Lippmann, F. 1973. Sedimentary Carbonate Minerals. Springer-Verlag. Berlin. 228 pp.

Manley, E.P.; Chesworth, W.; Evans, L.J. 1987: The solution chemistry of podzolic soils from the eastern Canadian shield: a thermodynamic interpretation of the mineral phases controlling soluble Al^{+3} and H_4SiO_4. J. Soil Sci. 38: 39-51.

McKeague, J .A., M. V. Cheshire, F. Andreux, and J. BerthelEn. 1986. Organo-mineral complexes in relation to pedogensis. p. 549-592. *En* P.M. Huang and M. Schnitzer (ed.) Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Soil Science Society of America. Madison, WI.

Marrette, D. J. 1988. Acid soil processes in the Okilak Valley, Artic Alaska. Ph. Dissertation, Univesity of Wachington, Seathe, WA.

McBride, M. B. 1994. Envirnmental chemistry of soils. Oxford Univrsity Press. New York.

Martini. I. P. y W. Chesworth. 1992. Soils, weathering and paleosols. Elsevier, New York.

Paul, E. A. 2000. Soil biology and biochemistry. En M. E. Sumner (Ed). Handbook ofo soil science. CRC, Press. Boca Ratón. C1-C44pp.

Parfitt, R.L. y T. Henmi. 1982. Comparison of an oxalate-extraction method and an infrared spectroscopic method for determing allophane in soils clays. Soil. Sci. Plant. Nutr., 28 : 183-190.

Parfitt, R.L. M. Rusell y G.E. Oorbell. 1983. Weathering sequence of soil from volcanic ash involving allophane and halloysite. Geoderma. 29: 41-57.

Pearson, R. G. 1963. Hard and soft acid and bases. J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533.

Pla, I. 1968. Calidad de las aguas de riego y requerimientos de drenaje. Memoria V Seminario Latinoamericano de irrigación y III jornadas venezolanas de Riego. Caracas, 85-103pp.

Pla, l, 1979.Calidad y uso del agua para riego. Suelos Ecuatoriales. Soc. Colombiana de la Ciencia del Suelo. Bogotá. Vol. X Nº 2:26-50pp.

Pla, l. y F. Dappo. 1974. Sistema racional para la evalución de calidad de agua para riego. Suplemento Técnico Nº 12. Boletín Informativo. FUDECO. Barqusimeto. 55pp.

Ponnamperuma, F. N. 1972. The chemistry of submerged soils. Adv. Agron. 24:29-96.

Ponnamperuma, F. N., T. A. Loy, y E. M. Tiaco. 1969. Redox equilibria in flooded soils. I. Iron oxide hydroxide system. Soil Sci. 103:374-382.

Quirk, J.P. y R.K. Schofield. 1955. The effect of electrolyte on soil permeability. J, Soil Sci., 6:163 -- 178.

Rondón de R. C. y G. Eelizalde. 1992. Características de microagregados en dos paisajes de sábana del estado Guárico. Proyecto de tesis doctoral en Ciencia del Suelo. Mimeografiado. Universidad Central de Venezuela. Maracay. 93 p.

Simonson, R.W. 1959. Outline of a generalized theory of soil genesis. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23:152-156.

Stevenson, J. 1982. Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions. Wiley, New York.

Shoji, S.; Ito, T. 1990: Classification of tephra-derived spodosols. Soil Sci. 150 (5): 799-815.

Singer, M.; Ugolini, F.C.; Zachara, J. 1978: In situ study of podzolization on tephra and bedrock. Soil Sci. Soc. Amer. J. 42: 105-111.

Soil Survey Staff. 1992. Soil Taxonomy. 5th Ed. SMSS Tehcnical Monograph 19, Pocahontas Press, Inc. Blacksburg, VA.

Soil Survey Staff. 1996. Soil Taxonomy, 7th Ed. USDA, NRCS, Lincoln, NE.

Stengel, P. 1979. Utilisation de l'analyse des systèmes de porosité pour la caractérisation de l'etat physique du sol in situ. Ann. Agron. 30:819-822.

Schnitzer, M. 1969. Reations between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33:75-81.

Sposito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press. New York.

Schwertmann, U. y R. M. Taylor, 1977. Iron Oxide. En (J. B. Dixon y S. B. Weed). Mineral in soil environments. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI. 145-176p.

Thomasson, A. J. 1978. Towards an adjective classification of soil structure. J. Soil Sci. 29:38-46.

Schnitzer, M.; Ghosh, K. 1982: Characteristics of water-soluble fulvic acid-copper and fulvic acid-iron complexes. - Soil Sci. 134 (6): 354-363.

Shoji, S.,Nanzyo, M. y Dahlgren, R. Vulcanic Ash Soils. Genesis, properties and utilization. Elsevier. New York, 1993; 288 p.

Tan, K.H. (1986) Degradation of soil minerals by organic acids. In Huang, P.M. and M. Schnitzer (Eds): Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes. SSSA Special Publication 17, Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, WI, pp. 1-27.

Ugolini, F.C.; Dahlgren, R.A. 1991: Weathering Environments and Occurrence of Imogolite/Allophane in Selected Andisols and Spodosols. - Soil Sci. Soc. Amer. J. 55 (4):
1166-1171.

Ugolini, F.C., Dahlgren, R., Shoji, S. and Ito, T. (1988) An example of andosolization and podzolization as revealed by soil solution studies, southern Hokkoda, northeastern Japan. Soil Sci. 145: 111-125.

Ugolini, F.C.; Dahlren, R.; Vogt, K. 1990: The genesis of Spodosols and the role of vegetation in the Cascade range of Washington, U.S.A.. - In: Kimble, J.M.; Yeck, R.D. (Ed.): Proc. Fifth Int. Soil Corr. Meeting (ISCOM V): Characterization, Classification, and Utilization of Spodosols: 370-380.

Ugolini, F. C. y H. Spaltenstein, 1992. Pedosphere. En (Ed) F. C. Butcher et al. Global biogeochemical cycles. Academic Press, San Diego. CA. 123-153pp.

US Salinity Laboratory Staff. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA HanQb. 60. US I Government Printing arrice, Washington, DC.

van Bremen, 1991. Soil acidification and alcalinazation. En B. Ulrich y M. E. Sumner (ed) Soil Acidity. Springer-Verlag. Berlin. 1-7p.

Wada, K. 1989. Allophane and imogolite. En : J.B. Dixon, y S.B. Weed (Eds.) Mineral in soil environments, Soil Science Society of America. Madison, WI, pp 1051-1087.

Wang, C.; Rees, H.W.; Daigle, J.L. 1984: Classification of Podzolic soils as affected by cultivation. Can. J. Soil Sci. 64 (2): 229-239.

Wenke J, F. y C. D. Grant, 1994. The indexing of self-munching behavior in soils. Aust. J. Soil Res. 32: 201-211.