



ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

ALÓFANOS CAUSA DE INDISPONIBILIDAD DE ANIONES EN SUELOS DEL DEPARTAMENTO DEL CAUCA - COLOMBIA

Allophanes cause unavailability of anions in soils of the Department of Cauca-Colombia

Isabel Bravo Realpe¹, Emilse Campo², Camilo Andrés Arboleda³

RESUMEN

La importancia de alófanos en suelos del Cauca, radica en la fuerte adsorción de nutrientes reflejada en una severa indisponibilidad y le confieren características químicas particulares al suelo, que merecen un manejo especial. Se evaluó la presencia de alófanos en un Andisol de la vereda La Libertad, Corregimiento de Cuatro Esquinas, Municipio de El Tambo, Departamento del Cauca, Colombia, dedicado al cultivo de chontaduro, golpeado por una fuerte erosión.

Se caracteriza física y químicamente el suelo. La prueba cualitativa con NaF 1N revela presencia de alófanos. Para su obtención, se extrae una muestra de suelo con una solución de oxalato ácido y ditionito-citrato. La cuantificación se realiza mediante la determinación de Silicio, Aluminio y Hierro por Espectrofotometría de Absorción atómica. La relación Al/Si (2/1) confirma presencia de alófanos y se deduce su influencia negativa en el nivel de fertilidad del suelo. Además se ratifica el carácter Andisol del suelo considerando la relación $\%Al_0 + 0.5\%Fe_0$.

Grupos funcionales de la fracción arcillas, evaluados mediante espectrofotometría Infrarroja con transformada de Fourier en medio ácido y básico, permitieron identificar materiales amorfos; con vibraciones y deformaciones de grupos Si-O de silicio amorfo, caolinita y montmorillonita. La presencia de alófanos fue ratificada por bandas centradas alrededor de 3500 y 1640cm^{-1} antes del tratamiento con oxalato ácido, las correspondientes a la tensión y doblamiento de las vibraciones del OH en el alófano. Bandas de estiramiento medianas y fuertes de 3500 a 3690cm^{-1} pertenecientes a estiramientos C-H de metilos o metilenos, a su vez permiten deducir en los alófanos fuertes adsorción de sustancias orgánicas. La microscopía electrónica de transmisión permitió apreciar formación de agregados irregulares, de morfología circular o esferoidal de aproximadamente 50Å en partículas de alófanos.

ABSTRACT

The importance of the allophanes, in soils of Cauca, reside in the strong adsorption of the nutrients reflected in a severe instability and the chemical characteristics of the soil, deserve special handling. It was evaluated the presence of allophanes in an Andisol of the lane "La Libertad", corregimiento "Cuatro Esquinas", Municipality of El Tambo, Department of Cauca, Colombia, dedicated to the cultivation of Chontaduro, struck by a strong erosion.

The soil is physically and chemically characterized. The qualitative test with NaF 1N reveals presence of allophanes. To obtain it, a soil sample is extracted with a solution of acid oxalate and dithionite-citrate. The quantification is done by the determination of Silicon, Aluminum and Iron by Atomic Absorption Spectrophotometry. The Al / Si ratio (2/1) confirms the presence of allophanes and its negative influence on the level of soil fertility is deduced. In addition, the Andisol character of the soil is confirmed considering the relationship $\%Al_0 + 0.5\%Fe_0$.

Functional groups of the fraction clays, evaluated by infrared spectrophotometry with Fourier transform in acidic and basic media, allowed to identify amorphous materials; with vibrations and deformations of Si-O groups of amorphous silicon, kaolinite and montmorillonite. The presence of allophanes was ratified by bands centered around 3500 and 1640cm^{-1} before the treatment with acid oxalate, those corresponding to the tension and bending of the OH vibrations in the alófano. Medium and strong stretching bands of 3500 to 3690cm^{-1} belonging to C-H stretches of methyl or methylene, in turn allow to deduce in the strong allophane adsorption of organic substances. Transmission electron microscopy allowed the formation of irregular aggregates with circular or spheroidal morphology of approximately 50Å in particles of allophanes.

¹ Magister en Ciencias Químicas, Universidad del Cauca, Grupo de investigación en AgroQuímica.

isabelbravorealpe@gmail.com

² Química, Universidad del Cauca.

³ Magister en Ciencias Químicas, Universidad del Cauca, Grupo de investigación en AgroQuímica.

Palabras clave:

Andisoles, alófanos, cenizas volcánicas, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía infrarroja.

Key words:

Andisols, allophanes, volcanic ash, transmission electron microscopy, infrared spectroscopy

Rec.: 28.09.2016

Acep.: 23.10.2016

INTRODUCCIÓN

A pesar de más de medio siglo de investigación intensiva, la estructura y presencia de aluminosilicatos ordenados de corto alcance en suelos volcánicos sigue siendo centro del debate. Los compuestos alofánicos normalmente descritos como esferas son más difíciles de identificar, especialmente debido a su estructura variable y patrones de ocurrencia. Alófano es un material secundario, no muy bien definido, nombre genérico que reciben los aluminosilicatos no cristalinos del suelo, resultado de la meteorización de cenizas volcánicas, son hidroaluminosilicatos, amorfos a rayos X, caracterizado por un orden de corto rango, por la presencia de enlaces Si-O-Al, su composición varía ampliamente pero está constituido principalmente por Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 en forma hidratada, muestra una serie de concentraciones de Al y Si a partir de una relación atómica Al: Si de 1: 1 a 2: 1, donde los oxígenos están compartidos por el Si^{4+} y el Al^{3+} . El Si^{4+} se encuentra en coordinación tetraédrica y el Al^{3+} en coordinación octaédrica. Además, pueden estar presentes pequeñas cantidades de Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ y Na^+ . Su fórmula empírica es $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. El alófano es una nanoestructura esférica 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 $581 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en N_2 a 77K a $700 - 1.100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en absorción de etileno glicol monoetil éter. El alófano se ha encontrado en una amplia gama de suelos, incluyendo los formados por ceniza volcánica, Andisoles, Podozoles, suelos podolizados y suelos marrones pedregosos bajos. Los alófanos pueden clasificarse en dos miembros: ricos en Al (Al: Si=2: 1) considerados fragmentos que tienen la misma disposición atómica y composición química de la estructura de la imogolita en un rango corto; y alófanos ricos en Si (Al: Si = 1: 1). Besoain (1968), Andriese, et al. (1976) Wada (1980), Fassbender (1988), Parfitt y Kimble (1989), Parfitt (1990), Shoji, et al., (1993), Zapata, (2002, 2004, 2006) Pinzón, (2010). Thill, A et al. (2017), Filimonova, Svetlana et al. (2016). Levard, et al. 2012.

Las propiedades del alófano son controladas por la estructura y la forma de sus partículas, la gran área superficial y los grupos químicos pre-

sentes en la superficie. La mayoría de los grupos reactivos son probablemente $\text{Al}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$, con bajas condiciones ácidas o alcalinas, volviéndose $\text{Al}(\text{OH}_2)^+ \text{H}_2\text{O}$ o $\text{Al}(\text{OH})(\text{OH})^-$ respectivamente. Las propiedades de cambio de este mineral dependen del pH del medio. En un medio fuertemente ácido predominan las cargas positivas del sistema y el material presenta una fuerte adsorción de aniones, con adsorción despreciable de cationes. Por el contrario, en medios con pH alto, aumenta la carga negativa y se adsorben los cationes Fassbender (1987), Flórez (2004), Besoain (1968), Zapata (2006), Pinzón, (2010). Filimonova, Svetlana (2016).

De esta manera, los suelos ricos en alófanos presentan características físicas y químicas específicas, un contenido de agua natural muy alto asociado a la baja densidad aparente (menor de 1g/cc), alta porosidad total, alta área superficial específica. Generalmente el perfil es amplio, con una estratificación muy clara y buena friabilidad de los horizontes superiores. Por sus propiedades isoeléctricas, el alófano puede adsorber cationes y aniones, lo cual, depende del pH que regula la ionización de sus grupos activos. A valores de pH superiores a 5.5 generan alta capacidad de intercambio catiónico, propiedad ventajosa para el suelo porque impide el lavado de nutrientes hacia horizontes más profundos y permite su aprovechabilidad para las plantas. En suelos ácidos como son la mayoría de los suelos del Cauca, se presenta alta retención de aniones como el fosfato, el sulfato, molibdato y el borato, generando fuerte deficiencia de estos nutrientes a los cultivos. Besoain (1968). Puede existir además adsorción específica por incorporación del anión en la capa de coordinación de un átomo de Al o Fe quedando impedido para el intercambio (Fassbender y Bormemisza, 1987), Reinert, et al. (2011). En regiones con periodos secos pronunciados, se presentan horizontes endurecidos con sequedad irreversible y en las bajas profundidades se pueden causar serios problemas de manejo agrícola, produciendo la erosión del suelo, los agentes del suelo son difíciles de dispersar para el análisis mecánico, ausencia casi total de plasticidad y pegajosidad cuando húmedos y cuando secos son porosos, flotan en el agua y difíciles de humedecer.

Los alófanos favorecen la acumulación de materia orgánica en los horizontes A debido a que es un fuerte adsorbente de sustancias orgánicas por fuerzas de Van der Waals. Parfitt, (1990). Filimonova, Svetlana (2016) obtuvieron evidencia de un mecanismo acoplado de adsorción de la materia orgánica sobre alófanos que requiere tanto los estrechos poros (vacíos formados por los nano-esférulos primarios) como los centros ácidos situados en las superficies defectuosas de las esférulas primarias. En el Andisol, se combinó la alta resistencia de la materia orgánica frente a la oxidación con acumulación preferencial de ciertos compuestos orgánicos, por ejemplo sustratos potencialmente lábiles tales como carbohidratos, y las especies de bajo peso molecular tales como aminoácidos. Esta característica se atribuyó a la peculiar estructura tortuosa microporosa de los agregados alófanos que probablemente imponen ciertos criterios para la naturaleza química y el tamaño de minerales ligados a la materia orgánica del suelo.

La interacción con la materia orgánica, la cual lleva una carga negativa, aumenta la carga negativa de los alófanos y disminuye las cargas positivas. La materia orgánica es probablemente adsorbida sobre la superficie del alófanos por intercambio de ligandos y cerca del 25% del C es asociado con el alófanos. En contraste los iones orgánicos cargados positivamente son principalmente adsorbidos por adsorción física y ocupan una parte del espacio del poro, (Parfitt, R. L. y Henmit, 1982). También Parfitt, (1990) considera que para la unidad de carbono orgánico, actividades bioquímicas, incluyendo la mayoría de actividades enzimáticas, son más bajas en suelos alofánicos que en suelos no alofánicos). La actividad superficial o en la superficie del alófanos fue un concepto para explicar la alta e inicial actividad de nitrificación medida en algunos Andisoles de Nueva Zelanda.

La importancia química de los alófanos, en suelos del departamento del Cauca, radica en que su presencia en medios fuertemente ácidos, permite la adsorción de fosfatos, boratos y sulfatos, reflejada en una fuerte indisponibilidad de estos nutrientes en dichos suelos, como consecuencia se deben aplicar fuentes de los mismos, que en ocasiones causan serios perjuicios por desbalance nutricional, además

en suelos arenosos pueden percolar hacia los cuerpos de agua, causando eutrofización, tornando insostenible la producción agrícola. Hasta el momento la presencia de alófanos en estos suelos, se deduce por las propiedades químicas encontradas en ellos, la alta retención de humedad, la baja densidad aparente y la muy fuerte acidez, se pueden atribuir a la presencia de alófanos. Pero no se han hecho estudios tendientes a clarificar si son estos materiales los que están causando realmente dichos problemas, por esto se considera de gran importancia hacer el análisis cuantitativo de los alófanos en estos suelos con el objeto de contribuir a elucidar mecanismos de adsorción de Fósforo y de aportar una posible solución al problema ocasionado por estos materiales en los suelos. Sin embargo, actualmente existen numerosas investigaciones relacionadas con la utilidad de los alófanos en usos medicinales Toyota, et al. (2017), y en usos ambientales (Nishikiori, et al., 2011).

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación geográfica

La zona de estudio se localiza en la finca el Pinar, vereda La libertad corregimiento de Cuatro Esquinas, municipio de El Tambo, departamento del Cauca, Colombia, ubicado a 1340 metros sobre el nivel del mar, coordenadas 2° 26' 17.73" N, 76° 24' 17.32" W. (figura 1). El clima es medio y húmedo, con temperatura promedio 10.4°C y precipitaciones medias anuales entre 1050 a 1200 mm; Considerando el sistema Key to Soil Taxonomy (USDA), los suelos estudiados pertenecen al orden Andisoles, suborden Udands, gran grupo Hapludands y subgrupo Typic, desarrollado a partir de cenizas volcánicas, son profundos y presentan buen drenaje. El horizonte A es de color pardo muy oscuro, textura franco arenosa, estructura bloques subangulares. Son suelos de evolución pedogenética moderada, epipedón úmbrico, endopedón cámbico, régimen de humedad údico (IGAC, 2009).

La unidad experimental se seleccionó en un Andisol cultivado con palma de chontaduro (*Bactris gasipaes kunt*) considerando uniformidad en aspectos tales como relieve, vegetación, tipo de cultivo, manejo del suelo, entre otros. Este terreno está visiblemente erosionado, y cada vez la producción se

reduce considerablemente. Se conformó una parcela delimitada por una cuadrícula de 400 m², Las muestras de suelo se tomaron en el horizonte A correspondiente a una profundidad de 20 cm en dicha cuadrícula, y las unidades de muestreo separadas cada 5 m estuvieron debidamente georeferenciadas usando GPS Garmin 60CS (Van Der Kamp, et al. 2009; Pearson, et al., 2005). En la parcela se tomaron 25 submuestras de 1 Kg para formar la correspondiente muestra compuesta, El grado de inclinación se midió usando un CLINOMETRO Konus y vario de 6° a 33°. El plan de muestreo es aleatorio estratificado (Casal y Mateu, 2003; Alef y Nannipieri, 1995).

El trabajo experimental se desarrolló en el Laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca. Los análisis de espectroscopia infrarroja se efectúan en el laboratorio de Organometálica y los análisis de microscopía electrónica de transmisión se llevan a cabo en el laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad del Cauca. Los análisis de Al Si y Fe por Espectrofotometría de Absorción Atómica se realizan en el Laboratorio de Suelos de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

La muestra compuesta fue secada al aire y tamizadas por malla No.10 para determinar las propiedades físicas y químicas, siguiendo diferentes metodologías: Humedad higroscópica (%) por el método D 2216-05 (ASTM, 2008e), textura por el método de Bouyoucos (ASTM, 2008b) y densidad aparente (g.cm⁻³) por el método del cilindro (Soil Survey Staff, 2004). Se midió el pH por el método potenciométrico, relación suelo - agua 1:1 método 9045D (EPA, 2001) y el contenido de CO (método de Walkley and Black) y la determinación colorimétrica a 585 nm en espectral Genesis 20 (Schumacher, 2002). La capacidad de intercambio catiónico y bases intercambiables con NH₄OAc 1M pH 7 (Aprile and Lorandi, 2012) determinadas por espectrofotometría de absorción atómica en equipo Varian Spectraa-280. La acidez y Al intercambiable se determinó en forma volumétrica previa extracción con KCl 1N (Kay and Ritcher, 2000). El P disponible por el método de Bray II (Sims, 2000), N total por método de Kjeldajh (EPA, 2001 método 1687), y la presencia de alófanos mediante medición potenciométrica del pH del suelo en una solución de fluoruro

de sodio NaF 1N (pH = 6.8), un valor de pH superior a 9.4 indica presencia de alófanos (USDA, 2009). Las determinaciones se realizaron en tres réplicas de la muestra compuesta. Figura 1.

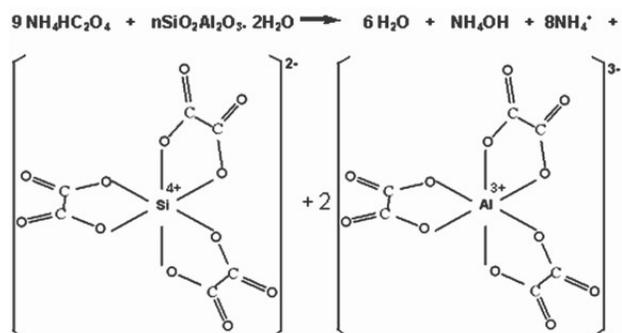
Extracción del alófono

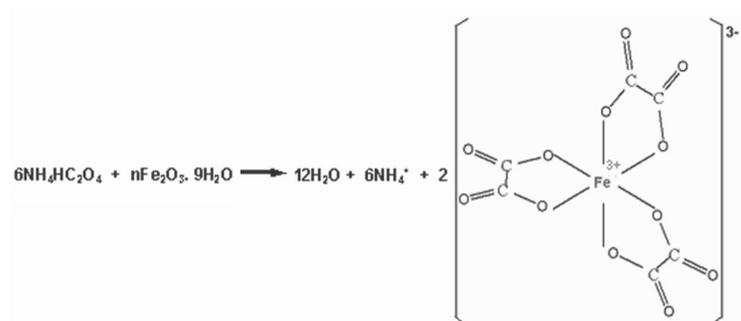
La extracción de Alófono, se hace con base en la metodología descrita por Parfitt y Henmi, (1982) Jogmans, (1994) Zapata (2002), Blakemore, et al., 1987 y Motta, (1990) que consiste en extraer con una solución de oxalato ácido de amonio (pH=3.0), Al, Fe y Si activos, al disolver alófono e imogolita de los suelos. La relación Al:Si de estos minerales es estimada con la fórmula (Alo-Ald)/Sio, en donde Alo y Sio son las formas de estos elementos extraídos con oxalato, Ald es el aluminio extraído con ditionito.

Caracterización del alófono

Con el propósito de cuantificar y caracterizar los alófanos extraídos, se realizan extracciones del suelo con **Oxalato ácido** para extraer el Al de materiales amorfos más el Al unido a la materia orgánica, así como el Si y el Fe; la extracción con **ditionito citrato** para extraer el Al y Fe unido a la materia orgánica y por diferencia entre los dos se determina el Al y Fe de Alófanos.

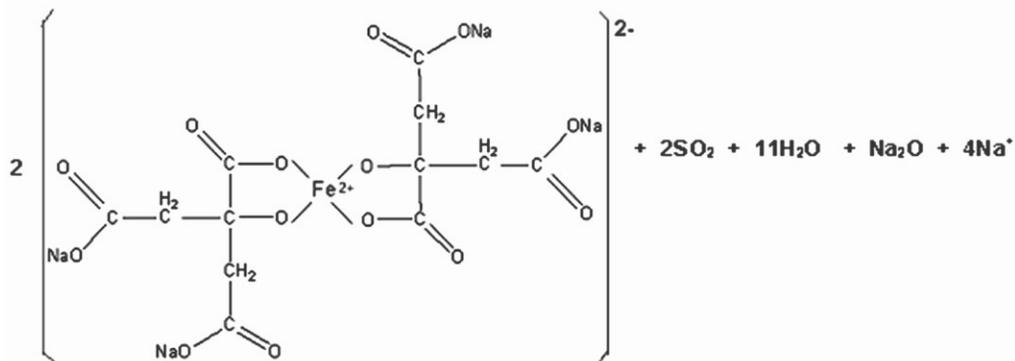
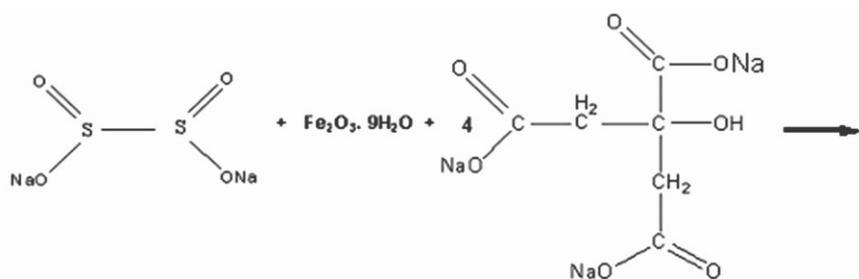
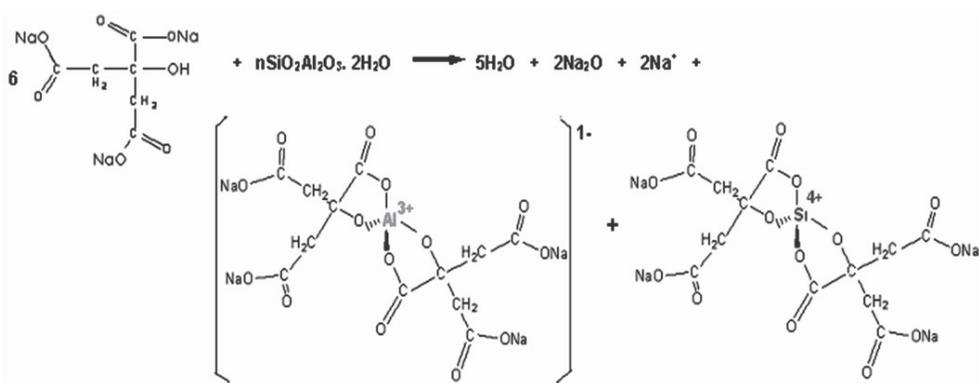
De las extracciones antes mencionadas, se infieren algunas reacciones entre Al, Fe, Si y los extractantes. Los complejos que forma el oxalato ácido de amonio con el Al, Fe y Si probablemente son los descritos en las siguientes reacciones. Una vez formados estos complejos cada uno de los elementos quedan disponibles para su posterior determinación.





En las extracciones con la solución reductante de citrato, ditionito y bicarbonato, se le adiciona a la muestra citrato, el cual quelata el hierro y el aluminio. Para facilitar la quelatación del Fe³⁺ que

es muy estable, es necesario reducirlo a Fe²⁺ empleando el ditionito, un fuerte agente reductor, para su posterior determinación. Las posibles reacciones son:



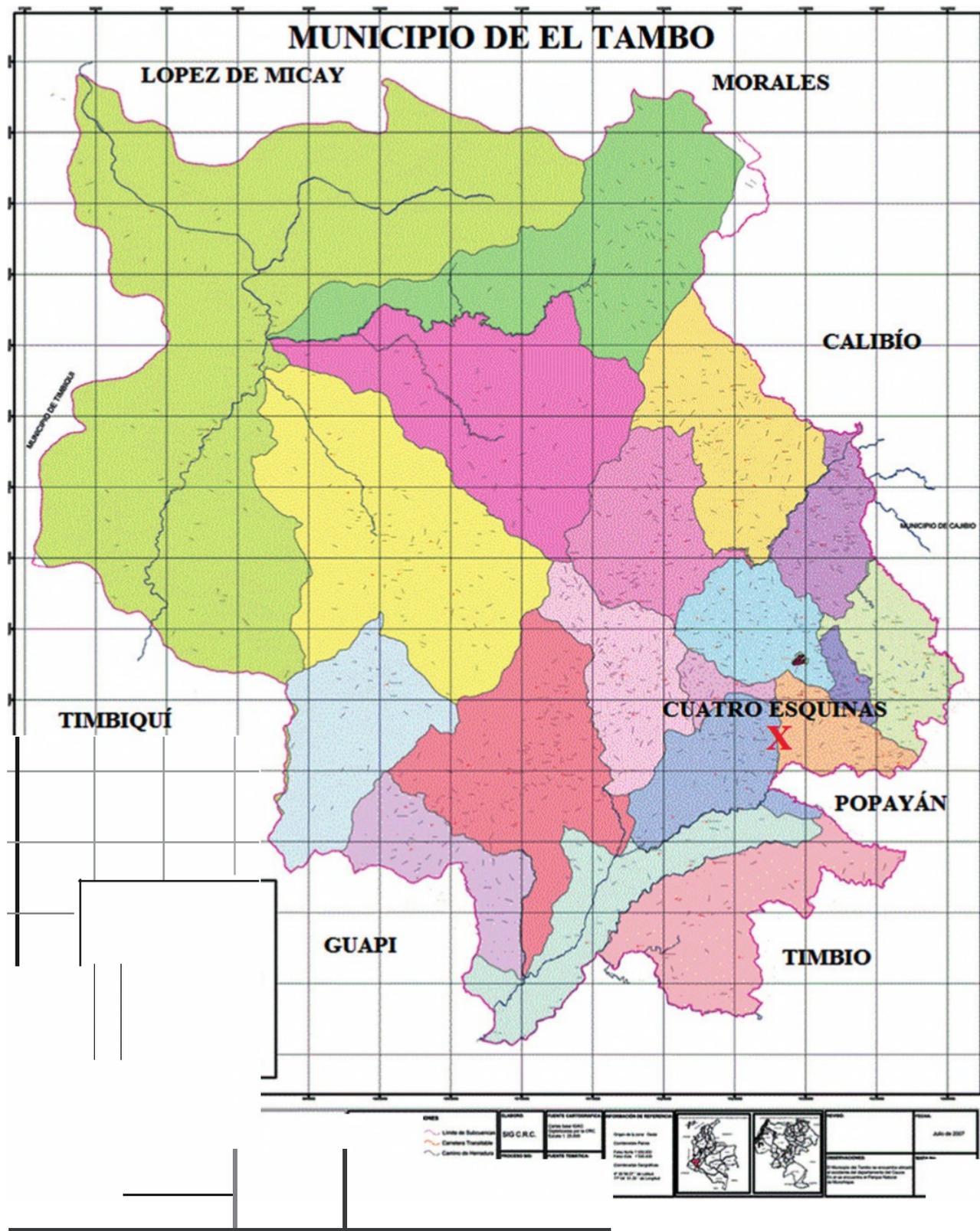


Figura 1. Localización del área de estudio en el mapa de Colombia.

Determinación de la relación Al /Si. La relación atómica Al / Si, permite indicar la presencia de alófanos y se evalúa mediante la relación $(Al_o - Al_d)/Si_o$ en donde (Si_o) es la cantidad de silicio extraída con oxalato y da una estimación del silicio en alófanos e imogolita (Si). Al_o representa el aluminio disuelto del alófanos, imogolita, y complejos de aluminio humus, extraídos con el oxalato ácido. El Al_d es el aluminio de los complejos de aluminio-humus solamente y corresponde a la cantidad de aluminio extraída con ditionito (Al_d), obteniéndose con la diferencia entre ellos dos el aluminio en el alófanos y la imogolita.

Las determinaciones de estos metales se hacen por Espectrofotometría de absorción atómica, en un PERKIN ELMER AANALYST 300, el Al a una longitud de onda de 309.3 nm, el Si a 251.6 nm

Determinación de Fe. Se evalúa en los extractos de oxalato y ditionito con el propósito de verificar que el Al determinado anteriormente corresponda a los alófanos, ya que si el contenido de Fe es superior al de Al, este último corresponderá al Al de ferrihidritas. Además con esta determinación se puede evaluar el estado del suelo en cuanto a antigüedad. La determinación se hace por Espectrofotometría de Absorción Atómica en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer AAnalyst 300 a 248.3 nm.

Caracterización de alófanos

La caracterización de los alófanos se hizo por dos métodos:

Evaluación de grupos funcionales por espectrofotometría IR con transformada de Fourier.

Con el propósito de identificar las bandas características de los alófanos e imogolitas se toman los espectros IR de acuerdo a *Parfitt y Henmi (1982)*, *Jogmans (2000)*, *Parfitt (1989)*, *Russell, et al. (1981)*, *Parfitt et al., (1983)*, *Nizeyimana et al. (1997)*. Para ello, se obtiene la fracción de arcillas ($<2\mu$), preparando una suspensión en agua desionizada de la muestra de suelo previamente triturada y tamizada por malla de 2mm. Posteriormente se dispersa con ultrasonido (a 100w de potencia) en medio ácido y básico, y se centrifuga la

suspensión a 3500 rpm para obtener un adecuado rendimiento. Además, se evaporan los extractos del suelo con oxalato y secan a 50°C. De estas fracciones se toma 1mg y 200mg de KBr y se corre el espectro entre 400 y 4000 cm^{-1} en un espectrofotómetro GEMINI FTIR ATI MAPPSON con una resolución de 4000-400 cm^{-1} .

El segundo método fue microscopia electrónica de transmisión. Con el objeto de identificar los alófanos obtenidos se observan a través de microscopía electrónica de transmisión en un aparato JEM-1200 EX Electrón Microscope.

Análisis estadístico. Dado que los datos obtenidos de los suelos no se ajustan a la normalidad debido al tamaño de las muestras, se aplicaron pruebas descriptivas, no paramétricas de Mann-Whitney. Se realizó análisis estadístico comparativo entre los tratamientos con oxalato ácido y con ditionito citrato, entre extractos sin digestión y digeridos. Se utilizó como software estadístico el programa SPSS versión 20.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de los análisis físicos y químicos realizados a la muestra de suelo se presentan en las tablas 1 y 2, se utilizó como referencia de comparación los datos de Silva (2000)

El suelo presenta alta retención de agua y conjuntamente con la baja densidad aparente, a pesar del bajo contenido de materia orgánica, indica presencia de Alófanos, que le comunican además alta capacidad de fijación de fosfatos y boratos como se aprecia en este análisis. Así mismo le confieren la muy fuerte acidez con un nivel alto de Aluminio intercambiable, tóxico especialmente a leguminosas, causa daño directo en las raíces impidiendo la entrada y translocación de Ca y P a los cogollos, e inhibe la división celular, precipita el fósforo sobre la raíz y forma compuestos P-Al, Fe insolubles, impidiendo de esta manera el desarrollo de los cultivos. Además es tóxico para el suelo, origina pérdida de la bioestructura.

La saturación de Aluminio está en un nivel medio y muestra reducción moderada del crecimiento y desarrollo de los cultivos, es superior a la saturación de bases, indicando la pérdida progresiva de

Humedad Higroscópica Porcentaje	D. Aparente (g/mL)	Tabla 1. Propiedades físicas del suelo				Textura del suelo
		% Sat Agua	Porcentaje Arena	Porcentaje Arcilla	Porcentaje Limo	
10.42	0.83	65,61	26.98	34.48	38.54	Franco Arcilloso

pH	Corg. (%)	M.O (%)	Tabla 2. Propiedades químicas de los suelos.				Acidez Intercambiable (meq/100g suelo)			
			N (%)	C/N	C.I.C meq/100g	P (ppm)	Ac. Inter.	Al Inter.	H+	
4.98	1,58	2,72	0,19	8,32	14,86	1,81	4,96	4,47	0,55	
Bases de Cambio (meq /100g suelo)										
Ca	Mg	Na	K	Ca/Mg	Ca+Mg/K	CICE	Sat. Al %			
1,90	1,14	0,14	0,54	1,67	5,63	8,68	51,24			
Saturación de Bases (%)						Microelementos (ppm)				
42.86						Cu	Fe	Mn	Zn	Boro
Ca	Mg	Na	K							
21,91	13,14	1,59	6,23			0,70	4,21	8,04	4,17	< 1,

éstas, debido a extracciones continuas sin reposición. También los bajos niveles de Calcio y Magnesio contribuyen a esa acidez, puesto que sus saturaciones son bajas y revelan que estas bases se han perdido por continuas extracciones sin reposición, no se presume pérdidas por lavado de ellas, ya que la CIC real es superior a cuatro.

La relación de Ca/Mg es baja, demostrando predominio en la deficiencia de Calcio. El nivel de Potasio es medio, lo mismo que su saturación, propio de este tipo de suelos. El nivel de sodio así como su saturación son bajos, normales para este tipo de suelos. La relación (Ca+Mg)/K es baja debido a la deficiencia de las dos primeras bases. La saturación de bases es media, siendo 1.2 veces inferior que la de aluminio, indicando desplazamiento de sus posiciones de intercambio por este último, con pérdida progresiva de bases.

La CIC es normal, propio de un suelo con presencia de alófanos, que al valor de pH de este suelo es posible que predomine la especie $Al(OH)^+$ generando mayor capacidad de intercambio aniónico.

El nivel de materia orgánica es bajo, y el de N es medio, llevando a una baja relación C/N, implicando una fuerte mineralización y pérdida de materia orgánica, conduciendo de esta manera a la posible erosión continuada como se aprecia en este suelo.

La presencia de alófanos en este suelo tiene influencia negativa y se manifiesta en una fuerte acidez, alto nivel de aluminio intercambiable, marcada deficiencia de fósforo y de boro, pérdida de bases de cambio por falta de retención catiónica y predominio de retención aniónica. De otra parte hay deficiencia de Cobre, de Hierro y de Manganeso, pero nivel normal de Zinc.

Evaluación de alófanos. La evaluación cualitativa de alófanos (pH en NaF 1N = 10,2) revela la presencia de alófanos. La evaluación cuantitativa se muestra en la tabla 3

Tabla 3. Evaluación cuantitativa de alófanos.

Muestra	Extracción con Oxalato ácido 0.2M			Extracción con ditionito citrato		Al de Alófono	Proporción Molar	% Alófono
	%Al _o	%Si _o	%Fe _o	%Al _d	%Fe _d	Al _o - Al _d	$\frac{Al_o - Al_d}{Si_o}$	$\frac{(Al_o - Al_d) \times 100}{(Al_o - Al_d)_{patrón}}$
Suelo	13.94	5.86	2.99	2.04	1.49	11.89	2.03	44.38
Patrón de imogolita	27.2	14.1	4.00	0.40	0.20	26.8	1.90	100
Blanco	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Los contenidos de Al, Si y Fe encontrados en este suelo (tabla 3), son superiores a los reportados, en suelos de Colombia y México, por otros autores como Campos *et al.*, 2001, Jaramillo *et al.*, 2000, y Montoya y Obando, 2000, con respecto a otros suelos como los de Nueva Zelanda y Japón estos valores están cerca de la mitad y un poco menos de ella.

Los datos de la disolución selectiva (tabla 3) muestran valor alto de Al_d en el suelo, pero es inferior al valor de Al_o, indicando que hay más aluminio activo componente de especies no cristalinas como alófono e imogolita, respecto a los complejos Al-humus (Nizeyimana *et al.*, 1997). Del mismo modo se presentan valores altos de Si_o que infieren la presencia de alófanos, ya que, si los valores de Si_o son bajos (0.16-0.50%) evidencian que en los suelos predomina el contenido de carbono orgánico, el cual produce efecto “anti-alofánico”, inhibiendo así la formación de alófono e imogolita, y en este caso el Al liberado por la alteración de las cenizas volcánicas se asocia, no con el Si, si no con componentes húmicos formando complejos Al, Fe-húmicos, de tal manera que el Si sobrante originaría, preferentemente, sílice opalina, (Wada *et al.*, 1987). En este suelo, el contenido de carbono orgánico es bajo y no impide la formación de los alófanos. Autores como Parfitt y Saigusa (1985) reportan alófanos en horizontes B con valores de pH alrededor de 4.3. Por otra parte Childs *et al.* (1983) muestran que los alófanos generalmente persisten donde el pH presente en suelos es mayor de 4.8.

El porcentaje de Fe_o es inferior al de Al_o, por tanto la ferrihidrita presente en estos suelos probablemente es pequeña, así que no presenta inconvenientes ni sobreestimaciones de Si que puedan alterar los resultados de alófanos presentes.

De acuerdo a Parfitt y Kimble (1989), Parfitt *et al.*, (1985), Farmer *et al.* (1980, 1985 y 1987), se puede presumir que el alófono aquí encontrado corresponde a **alófono-como imogolita**, ya que presenta una proporción Al/Si = 2, y la imogolita-como alófono se forma en suelos de cenizas volcánicas que han sufrido un desgaste ácido de vidrio volcánico el cual libera ácido silícico, cationes de hidroxialuminio, y iones férricos en la solución. Lo que concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo.

De otra parte la relación de actividades Fe_o/Fe_d se ha utilizado como un índice del grado de cristalinidad o “edad” de los óxidos. En los Andisoles jóvenes esta relación es más alta (>0.75) que en los más antiguos, Mizota y Reeuwijk (1989). Por esta razón, con base en los datos reportados en la tabla 4, se puede decir que el suelo es joven, esto explica de cierta forma la existencia de alófanos, presentes probablemente en suelos jóvenes, ya que en suelos meteorizados, se presentan otro tipo de materiales como gibsitas y haloisitas, debido a la transformación que han sufrido los alófanos con el paso del tiempo y la avanzada mineralización, Florez, 2004.

Algunos autores como Shoji *et al.*, (1993), Nizeyimana *et al.*, (1997), Parfitt y Saigusa

(1985) y Shoji (1988), señalan que en ambientes donde la relación Al_p/Al_o y/o Al_d/Al_o es superior a 0.5 se obstaculiza la síntesis de alófono, pero en cambio se favorece la formación de Al-humus y aquel que se forma, presenta en su constitución alto contenido de aluminio; en cambio, cuando la relación es inferior, se favorece la formación de alófono y alófono rico en silicio. La relación Al_d/Al_o (tabla 4), muestra una vez más la presencia de este material.

Tabla 4. Relación Fe_o/Fe_d , Al_d/Al_o y $\%Al_o + \frac{1}{2} \%Fe_o$ en la muestra de suelo

Fe_o/Fe_d	Al_d/Al_o	$\%Al_o + \frac{1}{2} \%Fe_o$
2.01	0.15	15.44

Dado que en la relación $\%Al_o + 0.5\%Fe_o \gg 2$, (tabla 4), se puede considerar como suelo Andisol (Jaramillo, 2000; Flórez, 2004). La presencia confirmada de alófanos en este suelo con acidez tan fuerte genera problemas, porque predominan las cargas positivas del sistema y el material presenta una fuerte adsorción de aniones, con adsorción despreciable de cationes, como se esquematiza en la figura 2.

Según Wada (1987), Fasbender (1987), Filimonova, (2016), la interacción de aniones con el alófono involucra tres reacciones diferentes; adsorción no específica, adsorción específica y des-

composición de los materiales adsorbentes causada por los iones adsorbidos. La primera de las reacciones mencionadas es adsorción electrostática, debido a las cargas positivas en la superficie del mineral. La adsorción específica se refiere a la incorporación del anión en la capa de coordinación de un átomo de Al o Fe; evidentemente estos aniones no serán cambiables, los fosfatos se unen a través de un par de electrones. Como resultado de estas reacciones, los suelos con alófono inmovilizan grandes cantidades de aniones, causando serias deficiencias de estos nutrientes.

Evaluación de grupos funcionales por espectrofotometría IR.

Los espectros IR de la fracción arcilla ($<2\mu m$) de la muestra de suelo, en medios ácido y básico, después de la extracción con oxalato ácido de amonio, se presentan en las figuras 3 a 5.

Los espectros IR de las fracciones de arcilla ($<2\mu m$) del suelo, tanto en medio ácido como alcalino, tienen las siguientes características:

- ↗ Bandas cercanas a 430, 570, 690, 970 y 3500 cm^{-1} , son típicas de proto-imogolita alófono (Parffit and Henmi, 1982, Pérez et al. 2016).
- ↗ Bandas cercanas a 466, 1030 y 1100 cm^{-1} , son características de la haloisita y posiblemente de capas octaédricas de silicatos (Russell et al., 1981).

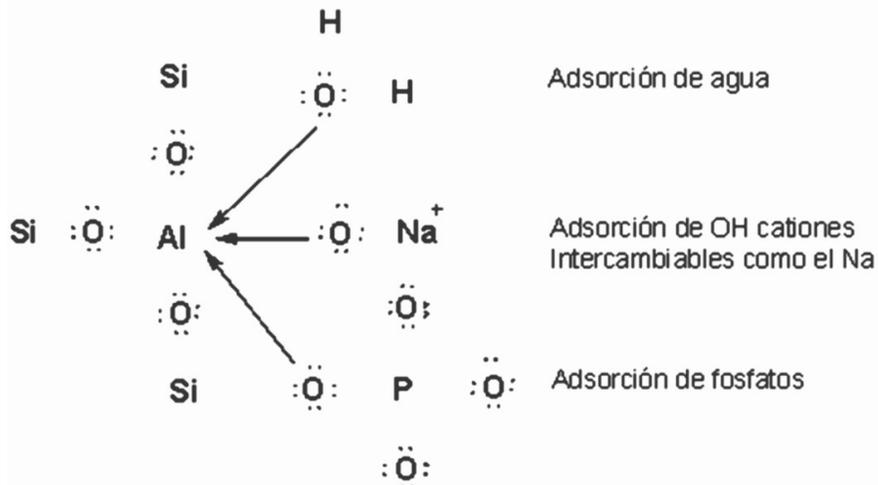


Figura 2. Representación esquemática de la adsorción por alófanos.

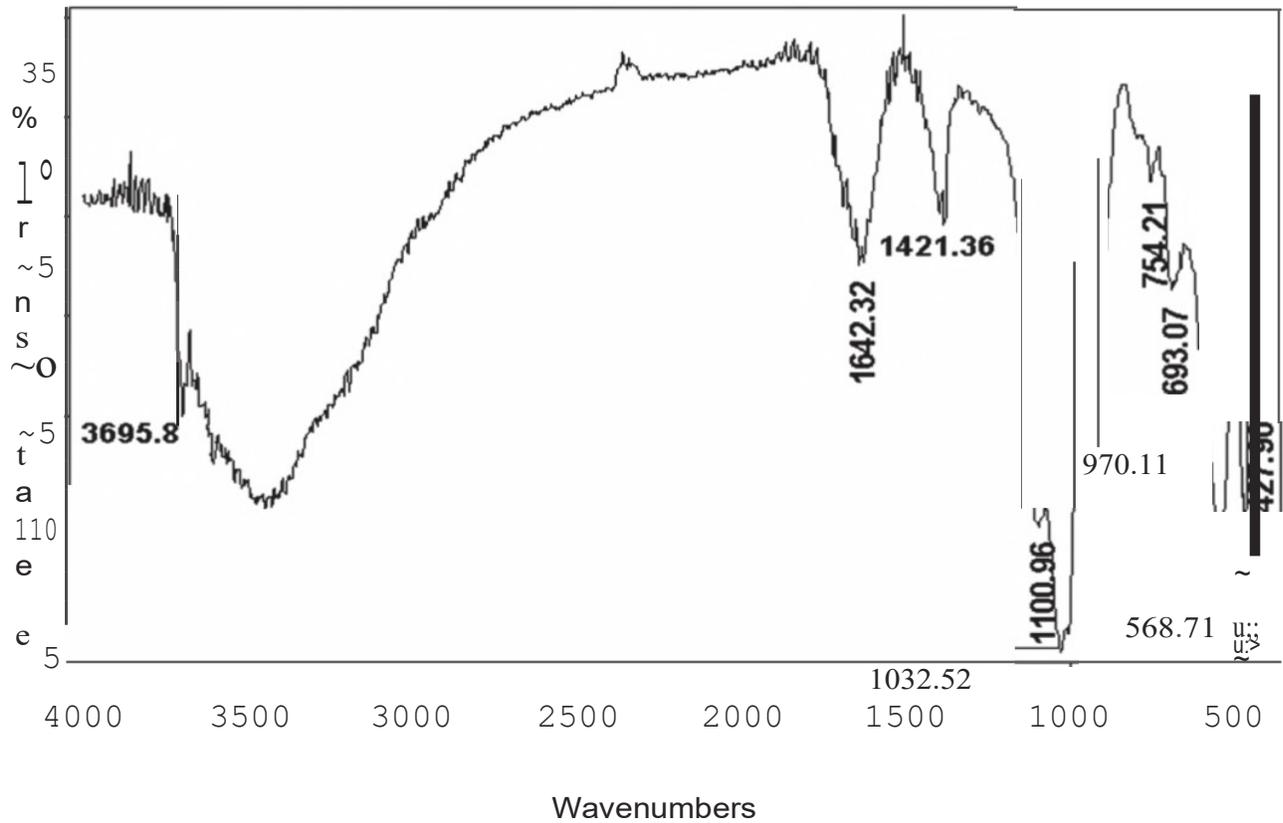


Figura 3. Espectro IR suelo dispersado con ultrasonido en medio ácido.

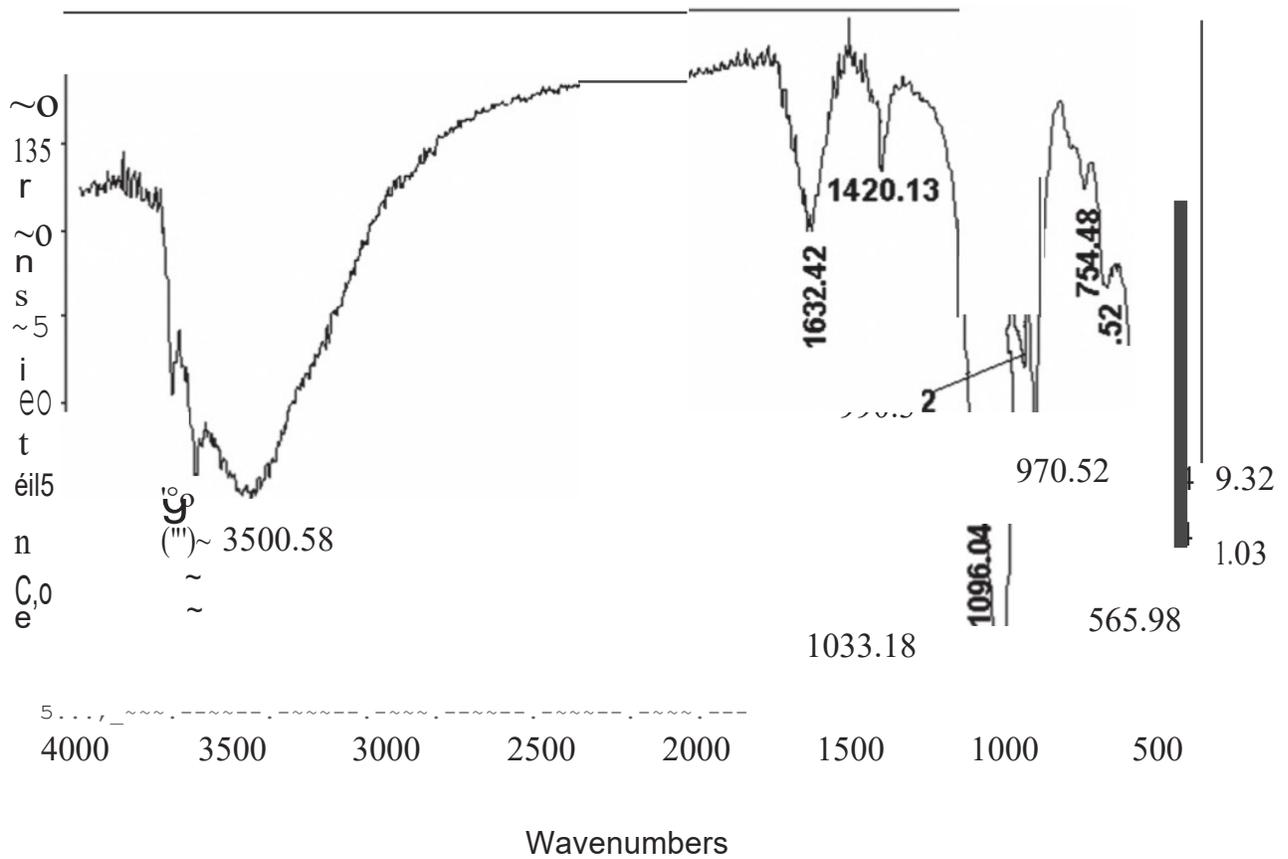


Figura 4. Espectro IR suelo dispersado con ultrasonido en medio básico.

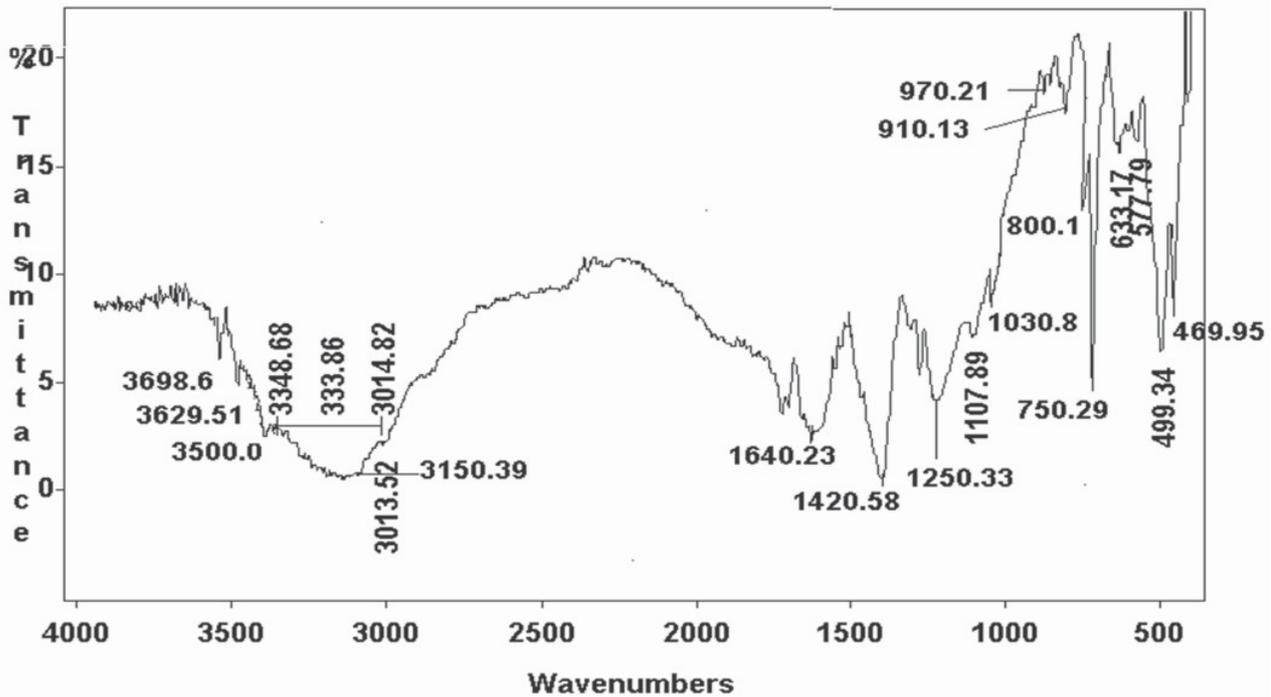


Figura 5. Espectro IR suelo extracción con oxalato ácido.

- ↗ Bandas cercanas a 1400 y 1640 cm^{-1} son características de complejos orgánicos o materiales amorfos.
- ↗ Bandas cercanas a 755, 1400 y 1630 cm^{-1} corresponden a vibraciones y deformaciones de moléculas de H_2O en minerales arcillosos, yeso y sustancias amorfas (IGAC, 1995).
- ↗ Banda a 754 cm^{-1} es característica de materiales amorfos, correspondiente a vibraciones y deformaciones de grupos Si-O de silicio amorfo, caolinita y montmorillonita.
- ↗ Bandas cercanas a 3500, 3625 y 3695 cm^{-1} pueden deberse a estiramientos C-H de metilos o metilenos u otros grupos relacionados, las cuales confirman que los alófanos son fuertes adsorbentes de sustancias orgánicas.

La presencia de alófanos en suelos es confirmada por la existencia de las bandas centradas alrededor de 3500 y 1640 cm^{-1} antes del tratamiento con oxalato ácido. Estas bandas corresponden a la tensión y doblamiento de las vibraciones del OH en

el alófono (Parfitt, 1990). La presencia de bandas de estiramiento medianas y fuertes de 3500 a 3690 cm^{-1} , pueden ser estiramientos C-H de metilos o metilenos, los cuales a su vez permiten deducir que los alófanos son una fuerte adsorbente de sustancias orgánicas.

El tratamiento con oxalato ácido efectuado a la muestra permite observar lo siguiente:

- ↗ Un cambio en la banda de Si-O que aparecía aproximadamente en la región de 990 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} , debido a la disminución en la proporción de alófono en la muestra.
- ↗ Bandas centradas alrededor de 3500 y 1640 cm^{-1} corresponden a la tensión y doblamiento de las vibraciones del OH en el alófono (Parfitt, 1990).
- ↗ Reforzamiento de las bandas de absorción asignadas a la haloisita (470, 530, 910, 1100, 3630 y 3700 cm^{-1}).
- ↗ La banda presente a 3150 cm^{-1} en este espectro indica la presencia de goetita.

↗ Las bandas cercanas a 500, 630, 800 y 1250 cm^{-1} , están relacionadas con la vibración del anión SiO_4^{4-} (IGAC, 1995).

Los espectros de todos los silicatos están dominados por bandas relacionadas con la vibración del anión SiO_4^{4-} , resultado del más fuerte enlace estructural del oxígeno con el silicio, que con otros elementos electropositivos. Estas bandas aparecen en la región de 1250-830 cm^{-1} y alrededor de 500 cm^{-1} , de las que se destacan las bandas a 500, 625, 800 y 1050 cm^{-1} (IGAC, 1995).

El espectro obtenido después del tratamiento con oxalato ácido muestran bandas a 500, 625, 800 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} , características de la molécula penta-atómica, tetraédrica tipo XY_4 , de silicatos, con nueve vibraciones básicas de las cuales solo una parte es activa en el IR (IGAC, 1995).

Análisis de Alófanos por Microscopía Electrónica de Transmisión

Las figuras 5 a 9 corresponden a microfotografías obtenidas en el microscopio electrónico de

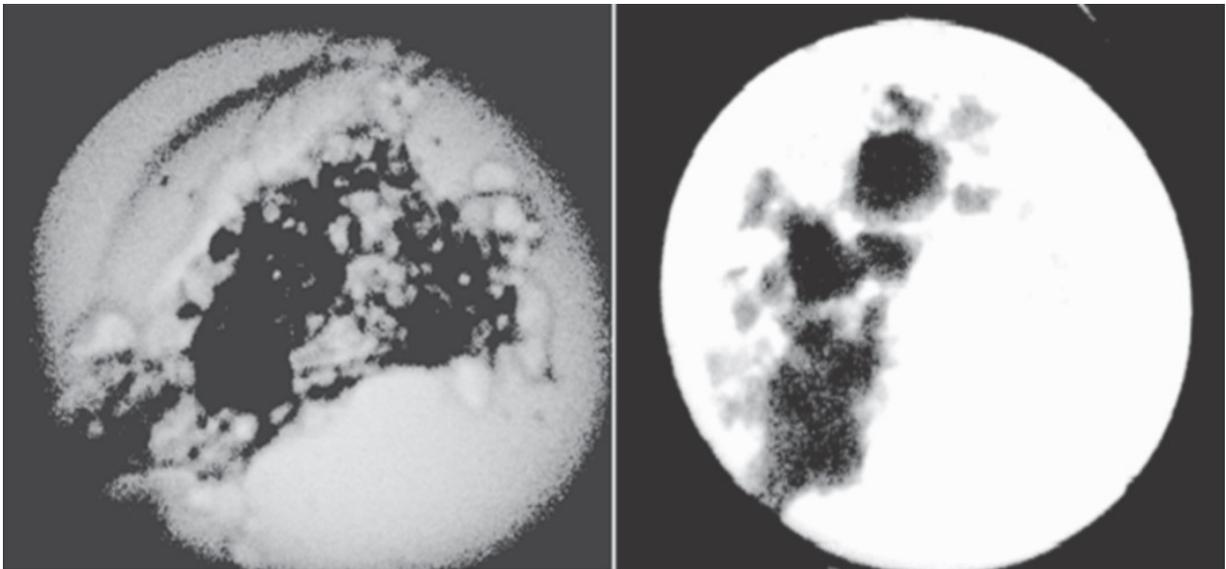


Figura 5. Microfotografía de partículas de alófanos (x 15000).

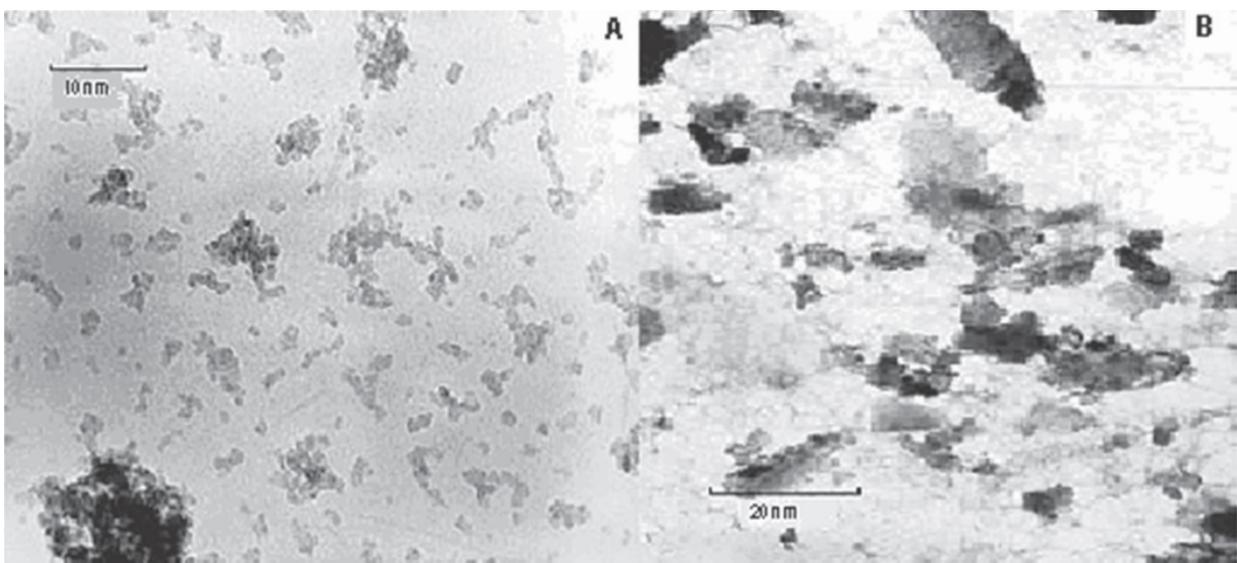


Figura 6. Microfotografía de partículas de alófanos (A x 20K y B x 30K).

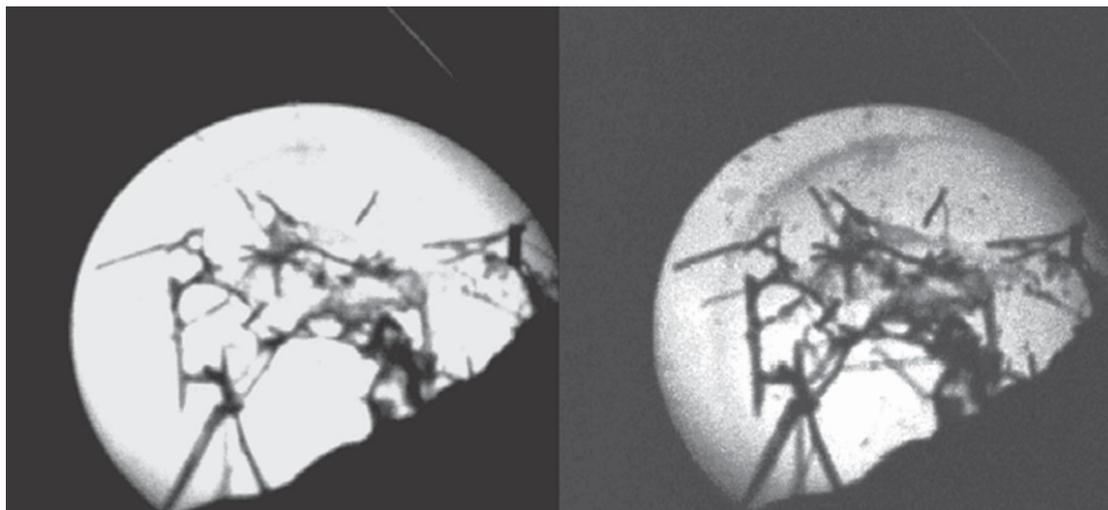


Figura 7. Microfotografía de partículas de alófanos e imogolita (x 10K).

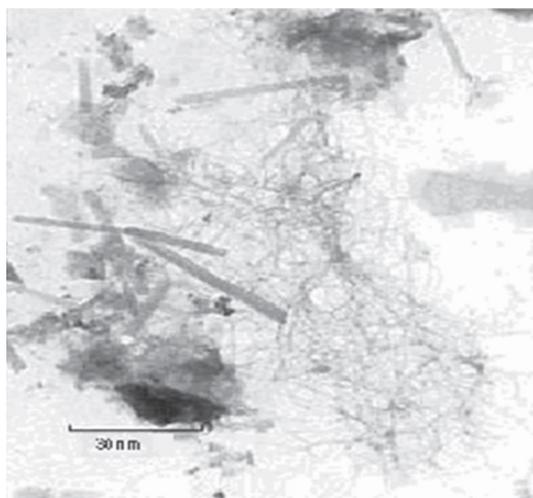


Figura 8. Microfotografía de partículas de alófanos e imogolitas (x 20K).

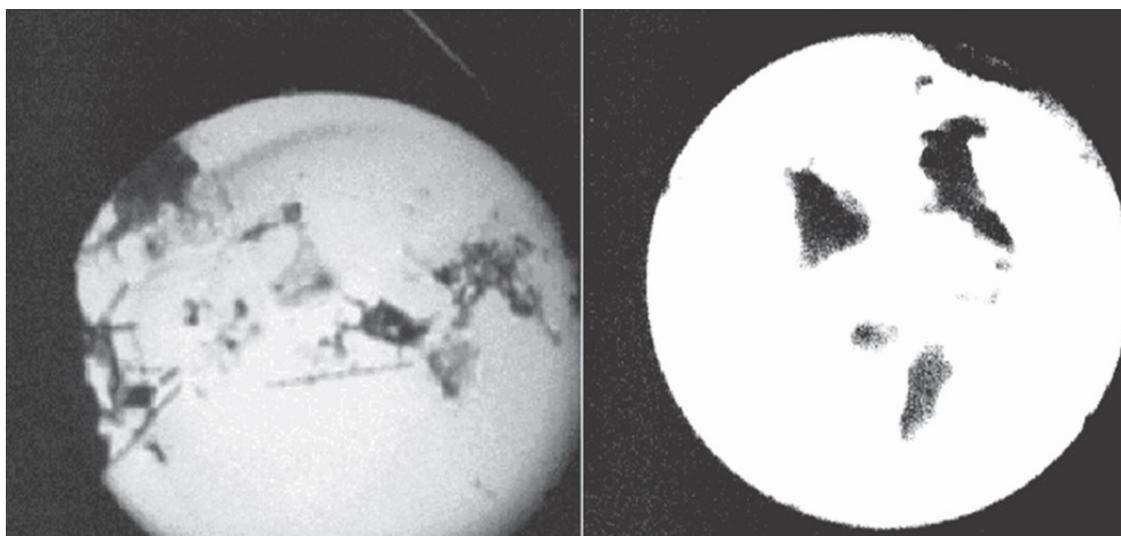


Figura 9. Microfotografía de partículas de alófanos e imogolitas (x 10K).

transmisión JEM-1200 EX JEOL. En las figuras 5 y 6 se puede apreciar que las partículas de alófanos forman agregados irregulares con la característica morfológica de pequeños huecos circulares o esféricos de aproximadamente 50 nm (Bleeker y Parfitt, 1974; Shoji y Saigusa, 1977); Pérez, et al. (2016).

La fotografía relacionada en las figuras 7 y 8 muestran partículas como manojos de fibras, con un diámetro exterior de aproximadamente 20 nm que corresponderían a imogolitas, (Shoji y Saigusa, 1977; Farmer et al., 1980; Gustafsson et al., 1998).

Las microfotografías reportadas en la figura 9 muestran la presencia de alófanos e imogolitas como partículas de forma semejante reportada a las microfotografías de Jongmans, 2000.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Evaluación de correlaciones lineales

La relación entre el contenido de alófanos - valores de pH medido en NaF 1N es positiva y la ecuación generada es: $\text{Alófanos} = 37\text{pH} - 333.02$, $R^2 = 0.97$. La ecuación anterior sugiere que por cada unidad de pH_{NaF} se incrementa el contenido de alófanos en 37g/Kg. Este incremento se atribuye al intercambio aniónico ocurrido entre el ión F^- y grupos OH^- presentes en los alófanos.

El alófanos presenta una relación lineal positiva con el silicio extraído con oxalato ácido, Si_o , expresada por la siguiente ecuación: $\text{Alófanos} = 1.12\text{Si}_o + 378.34$, con un coeficiente de correlación (r^2) que explica el 77% de la variabilidad del alófanos por el contenido de Si_o , lo cual significa que los alófanos encontrados en este suelo deberían ser ricos en Si; sin embargo, dado que la relación Al/Si es igual a 2, se infiere que el contenido de silicio es afectado por el bajo valor de pH de este suelo.

La cantidad de alófanos y el contenido de Al, extraído con oxalato ácido muestra la siguiente relación lineal negativa: $\text{Alófanos} = 559 - 0.827\text{Al}_o$, con una variabilidad del 4.2%, se considera baja e indica que probablemente el contenido de alófanos en este suelo no depende linealmente de su contenido de Al.

Análisis estadístico para los tratamientos: Oxalato y Ditionito Citrato

La comparación estadística del efecto de los dos extractantes sobre los contenidos de Al y Fe, extraídos con las dos soluciones (oxalato y ditionito), realizado mediante la prueba de Mann-Whitney y Análisis de varianza, mostraron que hay diferencias significativas ($\text{Sig} < 0.005$).

Efecto de la digestión sobre los contenidos de Al y Fe y Si: Los resultados de la prueba no paramétrica de Mann-Whitney y del ANOVA, muestran que no existe diferencia significativa ($\text{Sig} > 0.05$) entre los contenidos de Al y Fe y Si en la muestra con o sin digestión.

Contenido de Alófanos en los dos tipos de suelos. La prueba de Mann-Whitney y el ANOVA, muestran que el contenido de alófanos del suelo 1 es significativamente superior al del suelo 2 ($\text{Sig} < 0.05$).

CONCLUSIONES

- El suelo de finca el Pinar, vereda La libertad, corregimiento de Cuatro Esquinas, municipio de El Tambo, departamento del Cauca, corresponde a un suelo joven, presenta signos de erosión, acidez muy fuerte, alto contenido de Al intercambiable, con alófanos **como imogolita**, bajo contenido de M.O, relación C/N baja.
- La relación molar Al/Si, la relación Al_d/Al_o , los espectros infrarrojos y las microfotografías electrónicas de transmisión, confirma la presencia de alófanos.
- Los alófanos encontrados en el suelo influyen negativamente en su nivel de fertilidad manifestada principalmente en una fuerte deficiencia de fósforo, de boro y en su fuerte acidez, con alta retención aniónica que predomina sobre la retención catiónica, provocando la fuerte deficiencia de bases de cambio.

REFERENCIAS

ALEF, K. and NANNIPIERI, P. Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry. 1995; p 49-121.

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). 2008e. Method D 2216-05. Standard test method for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass. pp. 235-241. Annual book of ASTM standards. Construction. Section 4. Soil and rock (I), Vol. 04.08, West Conshohocken, PA.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). 2008b. Method D 2487-06: Standard practice for classification of soils for engineering purposes (Unified Soil Classification System). pp. 260-271.
- ANDRIESE, J.P., VAN ROSMALEN, H.A. y MULLER, 1976. On The Variability of Amorphous Materials In Andosols And Their Relationships To Irreversible Drying And P Retention. *Geoderma*, 16: 125-138.
- APRILE F., LORANDI R. 2012. Evaluation of Cation Exchange Capacity (CEC) in Tropical Soils Using Four Different Analytical Methods. *Journal of Agricultural Science*; Vol. 4, No. 6; ISSN 1916-9752.
- BESOAIN, M.E., 1968. Imogolite in Volcanic Soil of Chile. *Geoderma*, 2:151-169.
- BESOAIN, M.E., 1972. Mineralogía de las Arcillas de los suelos derivados de ceniza volcánica. Turrialba, Costa Rica, 13:1-13.
- BLAKEMORE, L. C., SEARLE, P. L. Y DALY, B. K. 1987. Methods for chemical analysis of soils. New Zealand Soil Bureau. Scientific Report 80p. Department of Scientific and Industrial. Research New Zealand.
- BLEEKER, P., and PARFITT, R. L. 1974. Volcanic ash and its clay mineralogy at cape Hoskins, New Britain, Papua New Guinea. *Geoderma*, 11: 123-135.
- CAMPOS A., OLESCHKO, K. CRUZ, L. ETCHEVERS, J. D. e HIDALGO, C. 2001. Estimación de Alófono y su relación con otros parámetros Químicos en Andisoles de Montaña del Volcán Cofre de Peroté. *Terra*. 19:105-116.
- CASAL, J. y MATEU, E. Tipos de muestreo. En: *Epidem. Med. Prev.* 2003. vol. 1, no., p. 3-7.
- CHILDS, C. W., PARFITT, R. L., and LEE, R. 1983. Movement of aluminum as an inorganic complex in some podzolised soils, New Zealand. *Geoderma* 29: 139-155.
- EPA, 2001. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Environmental Monitoring and Support Lab., U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
- EPA, 2001. Method 1687. Total Kjeldahl Nitrogen in Water and Biosolids by Automated Colorimetry with Preliminary Distillation/Digestion. Environmental Monitoring and Support Lab., U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
- FARMER, V. C., RUSSELL, J. D. and BERROW, M. L. 1980. Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons: evidence for a mobile aluminium silicate complex in podzol formation. *Journal Soil Science*, 31: 673-684.
- FASSBENDER, H. W. *Química de Suelos con Énfasis en Suelos de América Latina*. 2 ed. San José, Costa Rica. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 1987, 420p.
- FILIMONOVA, SVETLANA, KAUFHOLD, STEPHAN, WAGNER, FRIEDRICH E., HÄUSLER, WERNER, KÖGEL-KNABNER, INGRID, 2016. The role of allophane nano-structure and Fe oxide speciation for hosting soil organic matter in an allophanic Andosol. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 180, p284-302. 19p.
- FLOREZ, M.T., 2004. Meteorización Experimental de los Fragmentos de Matriz y los Vidrios Volcánicos. Tesis Ph. D. Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira 300p.
- INSTITUTO GEOGRÁFICO AGUSTÍN CODAZZI. IGAC. *Suelos de Colombia*. Santafé de Bogotá, D.C. 1995. 632p.
- JARAMILLO, J. D. F., ZAPATA, R., y ARIAS, L. A. 2000. Los suelos derivados de los piroclastos de la secuencia el Cedral en el altiplano de San Félix, departamento de Caldas: aspectos taxonómicos. *Facultad Nacional Agrícola*, 19: 17-34.
- JONGMANS, A.G. 1994. Inheritance of 2:1 phyllosilicates in Costa Rican Andisols. *Soils. Soil Sci. Am. J.* 58:494-501.
- JONGMANS, A.G., 2000. Induration of C Horizons by Allophane and Imogolite in Costa Rican Volcanic Soils. *Soil Sci. Am. J.* 64:254-262.
- KAY D., RITCHER D. 2000. A re-examination of exchangeable acidity as extracted by potassium chloride and potassium fluoride. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Vol 31, Issue 1-2, p 115-139.
- LEVARD, C., DOELSCH, E., BASILE-DOELSCH, I., ABIDIN, Z., MICHE, H., MASION, A., ROSE, J., BORSCHNECK, D., BOTTERO, J.-Y. 2012. Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils, *Geoderma*. Vol. 183-184, p100-108. 9p.

- MIZOTA, C., and REEUWIJK, L. P. 1989. Clay mineralogy of soils formed in volcanic material in diverse climatic region. *Soil Sci. Plant Nut.* 23: 37-55.
- MONTOYA, J. C. y OBANDO, F. H. 2000. Cuantificación de alófono en algunos suelos derivados de ceniza volcánica de la zona cafetera colombiana. *Facultad Nacional Agrícola*, 19:4-7.
- MOTTA, B. et al., 1990. IGAC. Métodos Analíticos de Laboratorio de Suelos. Quinta edición. República de Colombia. 202p.
- NANZYO, M. Y DAHLGREN, R Y SHOJI, S., 1993. Chemical Characteristic of Volcanic Ash Soils. *Soil Science*, 21:145-187.
- NISHIKIORI, HIROMASA, FURUKAWA, MASARU, FUJII, TSUNEO. 2011. Degradation of trichloroethylene using highly adsorptive allophane-TiO₂ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 102 Issue 3/4, p470-474. 5p.
- NIZEYIMANA, E., BICKI T. J., Y AGBU, P. A. 1997. An assessment of colloidal constituents and clay mineralogy of soils derived from volcanic materials along a toposequence in Rwanda. *Soil Science*, 162: 361-371.
- PARFITT, R. L., 1983. Weathering in 4 sequence of soils from volcanic ash involving allophane and halloysite, New Zealand. *Geoderma*, 22: 51-57.
- PARFITT, R. L. 1989. Phosphate Reactions UIT Natural Allophane, Ferrihydrite and Goethite. *Journal of Soil Sci.* 40:359-369.
- PARFITT, R.L., 1990. Allophane in New Zealand-A review. *Aust. J. Soil. Res.* 28: 343-360.
- PARFITT, R. L., CHILDS, C.W. Y EDEN, D.N. 1988. Ferrihydrite and Allophane in Four Andepts from Hawaii and Implications for their Classification. *Geoderma*. 41:223-241.
- PARFITT, R. L. and HENMI T., 1982. Comparison of an oxalate-extraction method and infrared spectroscopic method for determining allophane in soil clays. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 28: 183-190.
- PARFITT, R.L. and KIMBLE, J.M. 1989. Conditions for Formation of Allophane in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:971-977.
- PARFITT, R. L. AND SAIGUSA, M. 1985. Allophane and humus-aluminum in spodosols and andepts formed from the same volcanic ash beds in new Zealand. *Soil Science*, 139: 149-155.
- PARFITT, R. L., RUSSELL, Y ORBELL, G.E. 1983. Weathering sequence of soils from volcanic ash involving allophane and halloysite, New Zealand. *Geoderma*, 29: 41-57.
- PEARSON, T.; WALKER, S. Y BROWN, S. Sourcebook for Land use, land-use change and forestry project. [online]. Winrock, I., Ed. 2005. Available from internet: <http://www.winrock.org/ecosystems/files/winrock-biocarbon_fund_sourcebook-compressed.pdf>.
- PÉREZ, NORA A., BUCIO, LAURO, LIMA, ENRIQUE, SOTO, ENRIQUE, CEDILLO, CARLOS. 2016. Identification of allophane and other semi-crystalline and amorphous phases on pre-Hispanic Mexican adobe earth bricks from Cholula, Mexico. *Microchemical Journal*. Vol. 126, p349-358. 10p.
- PINZON PINTO ANGELA. 2010. Edafología. Primera edición. Universidad Jorge Tadeo Lozano. Bogotá. p 294
- REINERT, LAURENCE, OHASHI, FUMIHIKO, KEHAL, MOHAMED, BANTIGNIES, JEAN-LOUIS, GOZEBAC CHRISTOPHE, DUCLAUX, LAURENT. 2011. Characterization and boron adsorption of hydrothermally synthesised allophanes *Applied Clay Science*. Vol. 54 Issue 3/4, p274-280. 7p.
- RUSSELL, M., PARFITT, R.L. Y CLARIDGE, G.G. (1981). Estimation of the amounts of allophane and other materials in the clay fraction of an egmont loam profile and other volcanic ash soils, New Zealand. *Aust. J. Soil Res*, 19: 185-195.
- SCHUMACHER, B.A. 2002. Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soils and Sediments, EPA/600/R-02/069 (NTIS PB2003-100822), U.S. EPA, Washington, DC.
- SHOJI, S., FUJIWARA, and., YAMADA, I. y SAIGUSA, M. 1982. Chemistry and clay mineralogy of Andosols, Brown forest soil, and Podzolic soils formed from recent Towada ash, northeastern Japan. *Soil Science*. 133:69-86.
- SHOJI, S., NANZYO, M. Y DAHLGREN, R. 1993. Genesis of Volcanic Ash Soils. *Soil Science*, 21:37-71.
- SHOJI, S., and SAIGUSA, M. 1977. Amorphous clay materials of Towada Andosols. *Soil Sci. Plant Nut.* 23: 437-455.
- SILVA, F. 2000. Fundamentos para la interpretación de análisis de los suelos, plantas y aguas de riego. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. tercera edición. ISBN 958-95299-1-7.