

## EXTRACCIONES SELECTIVAS Y SECUENCIALES DE Al, Fe Y Si EN UN ANDISOL DEL ORIENTE ANTIOQUEÑO, COLOMBIA<sup>a</sup>

## SELECTIVE AND SEQUENTIAL EXTRACTIONS OF Al, Fe AND Si IN AN ANDISOL OF THE EAST OF ANTIOQUIA, COLOMBIA

NICOLÁS PÉREZ ECHAVARRÍA<sup>b</sup>, DANIEL JARAMILLO JARAMILLO<sup>c</sup>, ORLANDO RUIZ  
VILLADIEGO<sup>d</sup>, LUIS PARRA SÁNCHEZ<sup>e</sup>

Recibido 11-10-2017, aceptado 18-01-2018, versión final 24-01-2018.

Artículo Investigación

**RESUMEN:** La extracción selectiva y secuencial de las fracciones de Al, Fe y Si (cloruro de potasio, pirofosfato de sodio, oxalato ácido de amonio, ditionito-citrato-bicarbonato e hidróxido de sodio) se estudió en un Andisol del Oriente antioqueño para separar horizontes alofánicos y no alofánicos. En los horizontes A y 2B/A la fracción coloidal estuvo dominada por complejos organometálicos, mientras que en los horizontes 3C/A y 4Bs predominaron los aluminosilicatos y los óxidos e hidróxidos no cristalinos. Este método también logró diferenciar dentro del horizonte A, por lo menos, dos subhorizontes no visualizados en campo. Los bajos contenidos de Ald, Fed y Sid y de Aln y Fen reportados se deben a las extracciones previas realizadas con pirofosfato de sodio y oxalato ácido de amonio, en las que se liberó la mayor proporción del Al, Fe y Si y a las bajas cantidades de coloides inorgánicos cristalinos como hematita, goethita y gibsita que presentan los Andisoles.

**PALABRAS CLAVE:** Complejos organometálicos; aluminosilicatos; pirofosfato de sodio; oxalato ácido de amonio; ditionito-citrato-bicarbonato.

**ABSTRACT:** The selective and sequential extraction of the fractions of Al, Fe and Si (potassium chloride, sodium pyrophosphate, ammonium acid oxalate, dithionite-citrate-bicarbonate and sodium hydroxide) was studied in an Andisol of the East of Antioquia to separate allophane and non-allophane horizons. In the A and 2B/A horizons, the colloidal fraction was dominated by organometallic complexes, whereas in the 3C/A and 4Bs horizons the aluminosilicates and the non-crystalline oxides and hydroxides predominated. This method also managed to differentiate within the horizon A, at least, two sub-horizons not visualized in the field. The low Ald, Fed and Sid and Aln and Fen contents reported be due to the previous extractions made in the soil with sodium pyrophosphate and ammonium acid oxalate, in which the highest proportion of Al, Fe and Si was released, and to the low amounts of crystalline inorganic colloids as hematite,

<sup>a</sup>Pérez, N.; Jaramillo, D.; Ruiz, O. & Parra, L. (2018). Extracciones selectivas y secuenciales de Al, Fe y Si en un Andisol del Oriente antioqueño. *Rev. Fac. Cienc.*, 7(1), 124–142. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.fac.cienc.v7n1.68240>

<sup>b</sup>Ingeniero agrónomo, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. [npereze@unal.edu.co](mailto:npereze@unal.edu.co)

<sup>c</sup>Profesor titular y maestro universitario, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. [djaramal@unal.edu.co](mailto:djaramal@unal.edu.co)

<sup>d</sup>Profesor asociado, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. [osruiz@unal.edu.co](mailto:osruiz@unal.edu.co)

<sup>e</sup>Profesor asociado, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. [lnparra@unal.edu.co](mailto:lnparra@unal.edu.co)

goethite and gibbsite present in the Andisols.

**KEYWORDS:** Organometallic complexes; aluminosilicates; sodium pyrophosphate; ammonium acid oxalate; dithionite-citrate-bicarbonate.

## 1. INTRODUCCIÓN

Según Buurman *et al.* (2004) y Jaramillo *et al.* (2006), los suelos cuya fracción coloidal está dominada por materiales inorgánicos no cristalinos y/o por complejos Al-humus y/o Fe-humus, se denominan Andisoles en la clasificación de suelos norteamericana o Andosoles en sistemas utilizados en Europa, Japón y otros países. Estos autores también afirman que los Andisoles derivados de ceniza volcánica, frecuentemente tienen perfiles complejos, debido a la presencia de diferentes capas de tefras superpuestas que dan origen a discontinuidades litológicas y/o a suelos enterrados. Si las capas de ceniza que se han acumulado son de poco espesor, los procesos de alteración pueden hacer muy difusos límites que originalmente eran abruptos y pueden presentarse problemas para separarlas en campo, lo que dificulta la identificación y definición de los horizontes maestros y la reconstrucción pedogenética.

La hipótesis de esta investigación es que en los Andisoles de la cuenca alta de la quebrada Santa Elena, los depósitos de ceniza volcánica corresponden a una acumulación de capas delgadas de materiales que han sido aportados de manera sucesiva, y que se han homogenizado macro morfológicamente debido a la acción de la pedogénesis. El análisis químico de las fracciones de Al, Fe y Si puede ayudar a dilucidar la variabilidad interna del suelo, y específicamente del horizonte A.

El objetivo de este trabajo fue estudiar las fracciones de Al, Fe y Si que fueron extraídas de manera secuencial de un Andisol con cloruro de potasio, pirofosfato de sodio, oxalato ácido de amonio, ditionito-citrato-bicarbonato e hidróxido de sodio con el propósito de comprobar si químicamente es posible encontrar evidencias de cambios genéticos que macro morfológicamente no se pueden detectar.

## 2. MARCO TEÓRICO

Las cenizas volcánicas son materiales no consolidados que presentan un alto contenido de vidrio y de fragmentos de matriz. Estos componentes muestran una baja resistencia a la meteorización química y se alteran rápidamente, lo que favorece la formación de cantidades importantes de coloides inorgánicos no cristalinos como alofana, imogolita y ferrihidrita. La acumulación de materia orgánica en forma de complejos Al-humus y Fe-humus también es una característica de los Andisoles que se desarrollan bajo ciertos regímenes de humedad y temperatura. Este conjunto de procesos hace parte de la andolización, proceso específico que da origen a los Andisoles (Dahlgren *et al.*, 1993; Shoji *et al.*, 1993; Soil Survey Staff, 1999; Flórez *et*

*al.*, 2004; Zapata, 2006).

En condiciones ambientales húmedas, las formas dominantes del Al activo proveniente de la meteorización de los materiales volcanoclásticos, permiten definir dos tipos de Andisoles: los no alofánicos, en donde la mayor parte del Al está asociado con humus formando complejos organometálicos y los alofánicos, en donde el Al se une con el Si para producir principalmente alofana e imogolita (Shoji *et al.*, 1993; Jaramillo *et al.*, 2006; Zapata, 2006; Takahashi & Dahlgren, 2016).

García *et al.* (2004) y Jansen *et al.* (2011), indican que existen diferentes métodos de disoluciones selectivas que son usados en el fraccionamiento y en la cuantificación del Al, Fe y Si activos de los Andisoles, en donde se utilizan extractantes como el cloruro de potasio, el pirofosfato de sodio, el oxalato ácido de amonio, el ditionito-citrato-bicarbonato y el hidróxido de sodio. Estos métodos de extracciones selectivas generalmente se han aplicado de forma individual sobre muestras frescas de suelo y aunque se ha probado que son eficientes en la estimación de las diferentes fracciones de Al, Fe y Si y que permiten obtener resultados confiables y reproducibles en la mayoría de los suelos, también existen investigaciones donde se ha observado que los extractantes no son totalmente selectivos y que en algunos casos pueden disolver componentes sólidos diferentes a los definidos para un método en particular (García *et al.*, 2004; Kleber *et al.*, 2004; Jansen *et al.*, 2011; Algoe *et al.*, 2012).

Por esta razón Dai *et al.* (2011) y Asano & Wagai (2014) proponen realizar extracciones selectivas de manera secuencial sobre la misma muestra de suelo en lugar de realizar extracciones individuales sobre muestras frescas.

Teniendo en cuenta los resultados de varias investigaciones sobre pedogénesis (Mehra & Jackson, 1960; Wada, 1989; Dahlgren *et al.*, 1993; García *et al.*, 2004; Pansu & Gautheyrou *et al.*, 2006; Zapata, 2006; Jansen *et al.*, 2011; Hu *et al.*, 2013) y las metodologías propuestas por Dai *et al.* (2011) y Asano & Wagai (2014) puede afirmarse que cuando las extracciones selectivas se realizan de manera secuencial el cloruro de potasio permite obtener el Al, Fe y Si intercambiables, con el pirofosfato de sodio se obtienen el Al, Fe y Si presentes en los complejos organometálicos, el oxalato ácido de amonio extrae el Al, Fe y Si que hacen parte de los aluminosilicatos no cristalinos (alofana, imogolita) y de los óxidos e hidróxidos no cristalinos como la ferrihidrita, el ditionito-citrato-bicarbonato se utiliza para disolver los óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos (magnetita, hematita y goethita) y el hidróxido de sodio genera la disolución de los óxidos e hidróxidos de Al cristalinos (gibbsite), de las arcillas silicatadas 1:1 con bajo grado de ordenamiento y de los ópalos y fitolitos.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Descripción y localización del área de estudio

El estudio se llevó a cabo en el Centro Agropecuario Paysandú de la Universidad Nacional de Colombia, ubicado en el corregimiento de Santa Elena, a una distancia de 18 km al Oriente de la ciudad de Medellín. Sus coordenadas geográficas son 6° 12' 37" de latitud Norte y 75° 30' 11" de longitud Oeste. Su área se estima en 139.3 ha. Ecológicamente, se encuentra en la zona de vida bosque muy húmedo montano bajo (bmh - MB), con una precipitación media anual de 2500 mm, con distribución bimodal, y una temperatura media anual de 14.7°C (De los Ríos *et al.*, 2004). El suelo estudiado se encontraba bajo cobertura natural y estaba ubicado a 2692 msnm.

#### 3.2. Muestreo del suelo para la caracterización de la fertilidad y de las propiedades ándicas

De cada uno de los horizontes del suelo se tomó una muestra disturbada de aproximadamente 1 kg que se empacó en una bolsa plástica hermética para realizar los análisis de laboratorio respectivos: caracterización de la fertilidad y de las propiedades ándicas. Además se tomó una muestra sin disturbar con un cilindro metálico de 92.57 cm<sup>3</sup> para determinar la Densidad aparente (Da) de los horizontes.

#### 3.3. Muestreo del suelo para realizar las extracciones selectivas y secuenciales de Al, Fe y Si

En el horizonte A se analizaron ocho muestras: M1 (0 - 1 cm), M2 (1 - 2 cm), M4 (3 - 4 cm), M6 (5 - 6 cm), M8 (7 - 8 cm), M10 (9 - 10 cm), M12 (11 - 12 cm) y M14 (13 - 14 cm). En el horizonte 2B/A se analizaron cuatro muestras: M15 (14 - 15 cm), M17 (16 - 17 cm), M19 (18 - 19 cm) y M21 (20 - 21 cm). En el horizonte 3C/A se analizaron dos muestras: M22 (21 - 22 cm) y M23 (22 - 23 cm). En el horizonte 4Bs solo se analizó la muestra M29 (28 - 29 cm).

En la Figura 1, se presenta un esquema que indica cómo se realizó el muestreo del suelo y cuáles fueron las profundidades estudiadas en el perfil, las coloreadas corresponden a las porciones de suelo que fueron sometidas a las extracciones selectivas y secuenciales de Al, Fe y Si.

#### 3.4. Caracterización de la fertilidad y de las propiedades ándicas del suelo

Para caracterizar la fertilidad del suelo se realizaron las siguientes determinaciones: pH en agua 1:1 volumen: volumen (método potenciométrico), contenido de materia orgánica (MO en %, método de Walkley-Black), contenidos de bases intercambiables (Ca, Mg, K y Na, cmol (+)/kg de suelo) mediante extracción con acetato de amonio 1 N a pH 7, fósforo disponible (P, mg/kg de suelo) por el método de Bray II y aluminio intercambiable (Al, cmol (+)/kg de suelo) extraído con KCl 1 N. Además, se midió la capacidad de intercambio catiónico del suelo a pH 7 (CIC7, cmol (+)/kg de suelo) por el método del acetato de amonio 1 N y

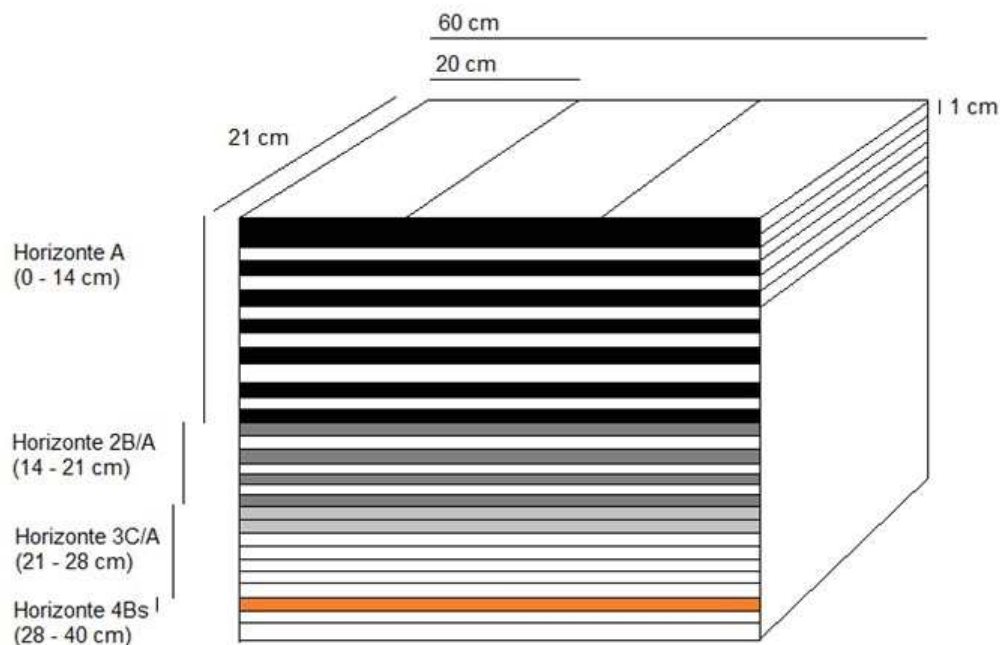


Figura 1: Esquema de muestreo del suelo y de las profundidades sometidas a las extracciones selectivas y secuenciales de Al, Fe y Si. Fuente: Elaboración propia.

se estimó la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE,  $\text{cmol (+)/kg}$  de suelo) mediante la suma de las bases más el aluminio intercambiable (Instituto Geográfico Agustín Codazzi, 2006).

Para caracterizar las propiedades ándicas del suelo se midieron las cantidades de Al, Fe y Si extractables con oxalato ácido de amonio ( $\text{Al}_o$ ,  $\text{Fe}_o$ ,  $\text{Si}_o$ , respectivamente, %), así como las extractables con pirofosfato de sodio ( $\text{Al}_p$ ,  $\text{Fe}_p$ ,  $\text{Si}_p$ , respectivamente, %), y la capacidad de fijación de fosfatos (FF, %). También se determinó la  $D_a$  ( $\text{Mg/m}^3$ ) para cada uno de los horizontes, utilizando el método del cilindro biselado (Instituto Geográfico Agustín Codazzi, 2006).

### 3.5. Extracciones selectivas y secuenciales de Al, Fe y Si

Las extracciones selectivas de Al, Fe y Si se realizaron de manera secuencial sobre una misma muestra de suelo, siguiendo las metodologías propuestas por Dai *et al.* (2011) y Asano & Wagai (2014). Para iniciar con este procedimiento, se midió la humedad gravimétrica de cada muestra, se hizo la respectiva corrección por humedad y se pesó una cantidad de suelo húmedo equivalente a 1 g de suelo seco. Las muestras se depositaron en tubos de ensayo plásticos tipo Falcón de 50 mL y se sometieron al procedimiento de extracción secuencial con cloruro de potasio, pirofosfato de sodio, oxalato ácido de amonio, ditionito-citrato-bicarbonato e hidróxido de sodio. En todos los extractos obtenidos se midieron las concentraciones de Al, Fe y Si en % con un espectrofotómetro de absorción atómica PerkinElmer 4000 (Figura 2).

Para realizar cada una de las cinco extracciones selectivas planteadas en este método secuencial se siguieron los procedimientos propuestos por Pansu & Gautheyrou *et al.* (2006).

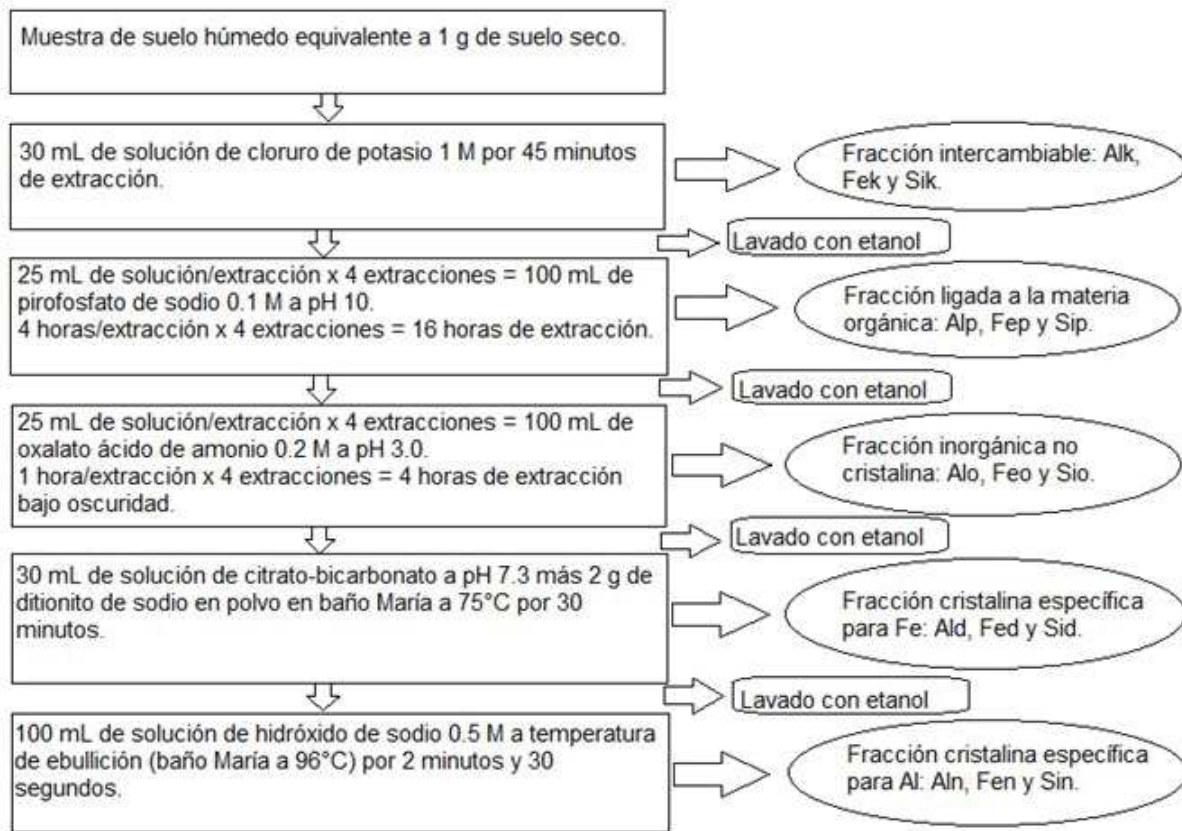


Figura 2: Esquema del procedimiento de extracciones selectivas y secuenciales de Al, Fe y Si. Adaptado de Dai *et al.* (2011) y Asano y Wagai (2014). Fuente: Elaboración propia.

### 3.6. Manejo estadístico de los resultados

Todo el manejo estadístico de los resultados se realizó con el programa R versión 3.2.2. Para cada una de las variables se calcularon los siguientes estadísticos básicos: Media, valor Mínimo y valor Máximo. También se hicieron comparaciones entre los contenidos promedios de Al, Fe y Si extraídos selectivamente en cada una de las profundidades estudiadas con el método no paramétrico de comparación de medias por rangos de Kruskal Wallis.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Caracterización de la fertilidad y de las propiedades ándicas del suelo

Los resultados de la Tabla 1 muestran que el suelo estudiado presenta las propiedades químicas típicas de los Andisoles que predominan en la cuenca alta de la quebrada Piedras Blancas y, en general, en el Oriente Antioqueño (Flórez *et al.*, 2006; Jaramillo *et al.*, 2006; Caballero & Jaramillo, 2007).

Este suelo es desde muy fuertemente ácido en superficie hasta fuertemente ácido en profundidad; con un alto contenido de materia orgánica en los horizontes superficiales y un nivel muy bajo de bases y de fósforo disponible en todo el perfil. Hay presencia de aluminio intercambiable en todos los horizontes, y éste es el catión dominante en el complejo de cambio. La CICE es muy baja comparada con la CIC7, lo que indica que la carga del suelo es predominantemente variable y representa en promedio el 95.16% de la carga del suelo a pH 7.

Tabla 1: Propiedades ándicas de los horizontes del Perfil Paysandú.

Horizonte	Profundidad cm	pH agua 1:1	M.O. %	cmol(+)/kg de suelo							mg/kg de suelo	
				Ca	Mg	K	Na	Al CICE	CIC7	P		
Oi	0-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A	10-23	4.5	22.6	0.09	0.16	0.10	0.02	1.2	1.6	15.9	3.0	
2B/A	23-30/34	4.7	19.5	0.03	0.08	0.06	0.02	2.8	3.0	37.0	2.0	
3C/A	30/34-38/41	5.0	13	0.03	0.02	0.03	0.01	1.2	1.3	37.3	1.0	
4Bs	38/41-50	5.1	8.7	0.02	0.02	0.02	0.01	0.4	0.5	21.0	1.0	
5Ab	50-65	5.1	6.5	0.02	0.02	0.02	0.01	0.3	0.4	35.6	1.0	
6Ab	65-75	5.3	6.1	0.03	0.01	0.02	0.01	0.2	0.3	31.3	1.0	
7Ab	75-93	5.3	6.3	0.03	0.02	0.01	0.01	0.3	0.4	28.3	1.0	
7Bwb	93-103	5.3	6.4	0.03	0.02	0.02	0.01	0.2	0.3	31.3	1.0	
8Ab	103-113	5.1	3.1	0.03	0.02	0.02	0.02	0.3	0.4	4.0	2.0	
9C	113 +	5.3	0.88	0.13	0.60	0.02	0.01	0.5	1.3	13.1	1.0	

En la Tabla 2 puede apreciarse que en todos los horizontes derivados de ceniza volcánica (hasta los 103 cm de profundidad) se cumplieron los requerimientos de densidad aparente (Da), de fijación de fosfatos (FF) y de Al y Fe extractables con oxalato ácido de amonio (Alo y Feo), necesarios para considerar este espesor de suelo como un material con propiedades ándicas. Los dos horizontes restantes, 8Ab y 9C, no cumplieron con el contenido de Alo + 1/2 Feo mayor o igual a 2%, ni con el % de FF mayor o igual a 85%, requeridos para ser considerados como horizontes ándicos (Soil Survey Staff, 1999; Soil Survey Staff, 2014). Los valores de la relación Alp/Alo permitieron definir los dos primeros horizontes como no alofánicos (Alp/Alo >0.5) y

los restantes como alofánicos ( $Alp/Alo < 0.5$ ) (Malagón *et al.*, 1991; Jaramillo *et al.*, 2006).

Desde el punto de vista pedogenético cabe destacar la gran cantidad de límites abruptos y muy abruptos, e irregulares, que se presentan en este suelo entre los horizontes A - 2B/A - 3C/A - 4Bs - 5Ab (Figura 3). Este tipo de límites define la presencia de discontinuidades litológicas en el perfil y evidencia la pérdida de por lo menos algunos horizontes de suelos (faltan horizontes A en algunas secuencias), si no de suelos completos, en épocas pasadas por efecto de fenómenos de erosión intensos asociados, probablemente, a climas relativamente secos que ya se han documentado Salazar *et al.* (2008).

Tabla 2: Propiedades químicas de los horizontes del Perfil Paysandú: pH, M.O., bases intercambiables, aluminio intercambiable, CICE, CIC7 y fósforo.

Horizonte	Profundidad cm	Propiedades ándicas						
		Alo	Feo	Sio	Da (Mg/m <sup>3</sup> )	FF %	Alo+1/2Feo %	Alp/Alo
A	10-23	1.74	0.63	0.29	0.65	94.91	2.05	0.94
2B/A	23-30/34	4.72	0.31	1.30	0.65	98.71	4.88	0.80
3C/A	30/34-38/41	9.15	1.00	3.88	0.66	98.89	9.65	0.20
4Bs	38/41-50	8.47	5.78	3.80	0.56	98.95	11.36	0.11
5Ab	50-65	9.40	0.85	4.37	0.52	98.96	9.82	0.10
6Ab	65-75	9.20	0.44	4.56	0.49	98.97	9.42	0.09
7Ab	75-93	10.50	0.38	5.26	0.43	99.12	10.69	0.08
7Bwb	93-103	10.20	0.45	5.25	0.45	99.07	10.42	0.08
8Ab	103-113	0.30	0.09	0.10	0.74	53.83	0.34	5.56
9C	113 +	0.15	0.11	0.04	0.79	39.96	0.21	6.45

El suelo estudiado fue clasificado como Acrudoxic Fulvudand, medial, mezclado, isotérmico según el sistema de clasificación taxonómica de suelos del USDA (Soil Survey Staff, 2014).

## 4.2. Extracciones selectivas y secuenciales de Al, Fe y Si

En la Figura 4, se puede observar el comportamiento que tuvo cada uno de los elementos medidos (Al, Fe y Si) con los cinco extractantes utilizados en este método secuencial.

### 4.2.1. Extracción con KCl

En la Tabla 3 se presentan los datos de Al, Fe y Si obtenidos en la extracción con KCl (Alk, Fek y Sik en %). Los contenidos de Alk fueron mayores que los de Fek y Sik, lo que ratifica que el Al es el catión que predomina en el complejo de cambio del suelo. Sin embargo, en todas las profundidades estudiadas, este reactivo extrajo cantidades muy bajas de los tres elementos, indicando que el Al, Fe y Si intercambiables



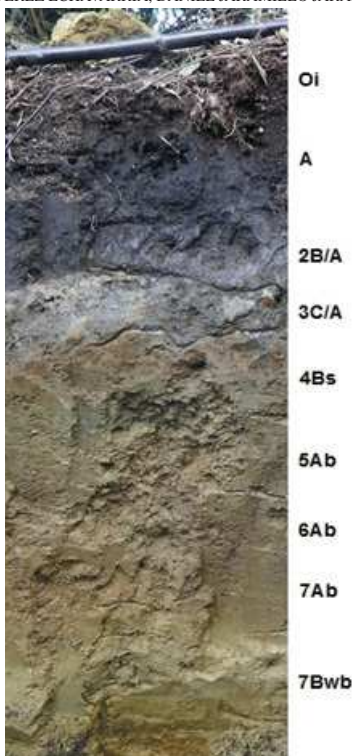


Figura 3: Perfil Paysandú. Fuente: Elaboración propia.

son insignificantes comparados con el Al, Fe y Si que hacen parte de los complejos orgánometalicos y de los coloides inorgánicos no cristalinos (Figura 4), resultado que también reportan Pansu & Gautheyrou *et al.* (2006) y Jansen *et al.* (2011).

#### 4.2.2. Extracción con pirofosfato de sodio

En la Tabla 3 también se presentan los contenidos de Al, Fe y Si obtenidos en la extracción con pirofosfato de sodio (Alp, Fep y Sip en %). Las cantidades tan altas de Alp, Fep y Sip encontradas en los horizontes A y 2B/A de este suelo, evidencian el efecto anti-alofánico que se está produciendo e indican que en esta zona del perfil la mayor proporción del Al, Fe y Si activos del suelo está ligada a la materia orgánica.

Flórez & Parra (2001), indican que el Al es uno de los elementos más dinámicos en los Andisoles y que la cantidad de este metal extraída de manera selectiva con el pirofosfato de sodio es directamente proporcional al contenido de materia orgánica del suelo. Otros investigadores como Arbestain *et al.* (2001), García *et al.* (2004), Zapata (2006), Nierop *et al.* (2007), Tonnejck *et al.* (2010) y Takahashi & Dahlgren (2016), también han encontrado que en los horizontes superficiales de los Andisoles los contenidos de Alp, Fep y Sip son mayores que en los subsuperficiales (B y C).

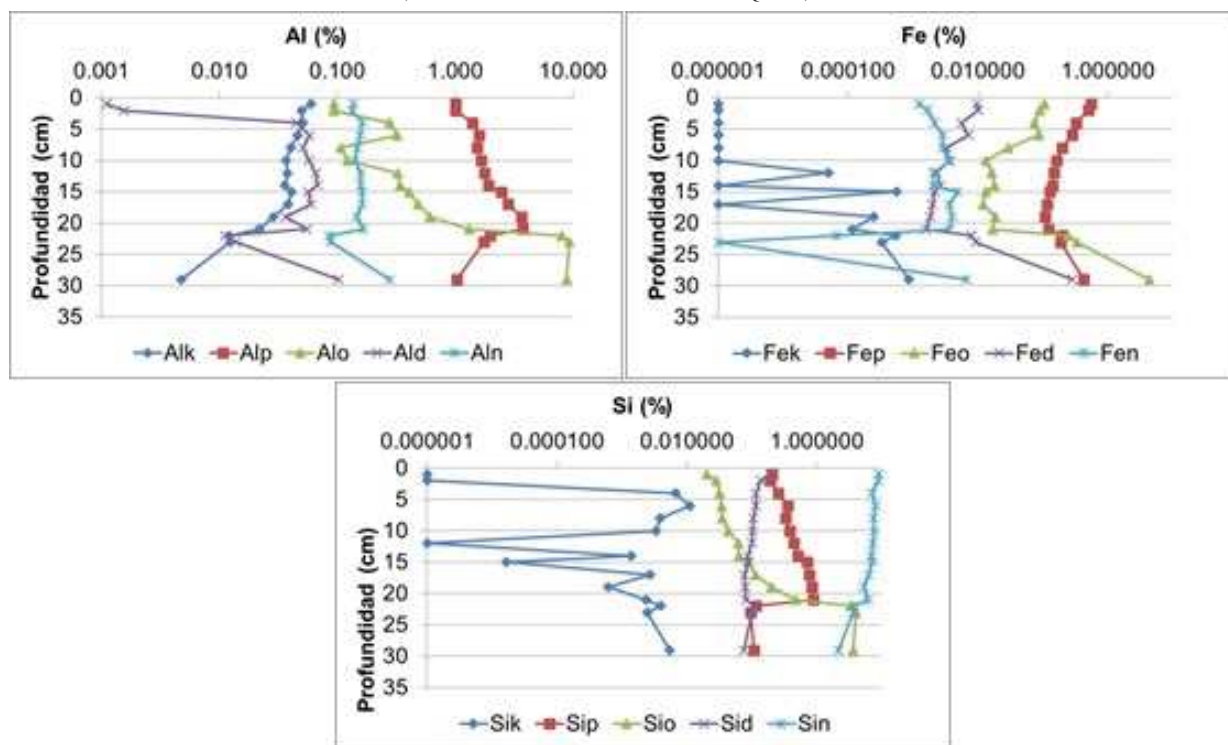


Figura 4: Cambio en profundidad de los contenidos promedios de Al, Fe y Si obtenidos en las extracciones realizadas con KCl, pirofosfato de sodio, oxalato ácido de amonio, ditionito-citrato-bicarbonato y NaOH. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 4 se puede observar que el comportamiento en profundidad del Alp y del Sip fue muy similar entre sí, y contrario al del Fep, lo que puede explicarse por la alta afinidad que existe entre los ligandos orgánicos y el Al y el Si, que favorece la formación de complejos Al-humus y Si-humus (Zapata, 2006; Takahashi & Dahlgren, 2016). Como se observa en los horizontes no alofánicos el Al y el Si compiten activamente con el Fe para asociarse con los grupos carboxilo (-COOH) e hidroxilo (-OH) presentes en las sustancias húmicas, lo que disminuye en gran medida la formación de complejos Fe-humus, pero al pasar a los horizontes alofánicos, donde se favorece la asociación del Al y el Si para formar materiales inorgánicos (alofana e imogolita), pueden quedar más sitios reactivos disponibles en la materia orgánica para ser ocupados por el Fe y esto explicaría el incremento que se presentó en los contenidos de Fep en los horizontes 3C/A y 4Bs.

#### 4.2.3. Extracción con oxalato ácido de amonio

En la Tabla 4 se presentan los contenidos de Al, Fe y Si obtenidos en la extracción con oxalato ácido de amonio (Alo, Feo y Sio en %). En los horizontes A y 2B/A los contenidos de Alo, Feo y Sio fueron muy bajos comparados con los de Alp, Fep y Sip, debido a que en la extracción previa que se realizó sobre las muestras con pirofosfato de sodio, se liberó la mayor parte del Al, Fe y Si activos presente en esta zona

Tabla 3: Contenidos de Al, Fe y Si extraídos con KCl y con pirofosfato de sodio (valores que no presenten letras comunes en la misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre medias, por profundidad, con un 95 % de confianza (el valor de la letra es descendente, se asigna la a para el valor más alto)).

Horizonte	Muestra	Alk %	Fek %	Sik %	Alp %	Fep %	Sip %
A	M1	0.0600 a	0.0000 d	0.0000 h	1.02 i	0.56 a	0.21 h
	M2	0.0502 bc	0.0000 d	0.0000 h	1.02 i	0.51 ab	0.19 h
	M4	0.0509 b	0.0000 d	0.0067 a	1.40 h	0.33 abc	0.26 g
	M6	0.0459 c	0.0000 d	0.0110 a	1.60 fgh	0.28 bc	0.36 ef
	M8	0.0402 d	0.0000 d	0.0039 bc	1.53 gh	0.20 d	0.33 fg
	M10	0.0369 fg	0.0000 d	0.0034 cde	1.66 fg	0.16 de	0.38 de
	M12	0.0381 ef	0.0001 c	0.0000 h	1.78 def	0.15 ef	0.44 cd
	M14	0.0361 g	0.0000 d	0.0014 fg	1.91 de	0.14 ef	0.51 c
2B/A	M15	0.0407 d	0.0006 ab	0.0000 h	2.48 bc	0.13 ef	0.71 b
	M17	0.0386 e	0.0000 d	0.0027 de	2.83 ab	0.12 f	0.77 b
	M19	0.0286 h	0.0003 b	0.0006 g	3.67 a	0.11 f	0.85 a
	M21	0.0218 h	0.0001 cd	0.0023 ef	3.74 a	0.12 ef	0.90 a
3C/A	M22	0.0120 i	0.0006 ab	0.0039 cd	1.97 cd	0.20 cd	0.12 i
	M23	0.0124 i	0.0003 b	0.0025 e	1.75 ef	0.19 d	0.10 j
4Bs	M29	0.0048 j	0.0009 a	0.0054 ab	1.04 i	0.42 ab	0.11 i

del suelo, la cual estaba formando parte de complejos organometálicos. Por el contrario, en los horizontes 3C/A y 4Bs, donde predominan los materiales alofánicos, los contenidos de Alo, Feo y Sio se incrementaron notablemente y superaron los valores de Alp, Fep y Sip, lo cual indica que en esta zona del suelo la mayor proporción de estos tres elementos proviene de la disolución de aluminosilicatos no cristalinos como la alofana y la imogolita, y de óxidos e hidróxidos no cristalinos (Figura 4).

Estos resultados son similares a los obtenidos por Dai *et al.* (2011) y Asano & Wagai (2014), quienes también realizaron extracciones selectivas de manera secuencial en Andisoles del Japón y encontraron que en los horizontes no alofánicos los valores de Alp, Fep y Sip superaron los valores de Alo, Feo y Sio, mientras que en los horizontes alofánicos las mayores cantidades de estos tres elementos fueron extraídas por el oxalato ácido de amonio.

En los horizontes alofánicos, el contenido promedio de Alo (8.71 %) fue más de dos veces el contenido promedio de Sio (3.64 %), lo que permite afirmar que la alofana presente en este suelo es rica en Al, estos valores fueron similares a los reportados por Dahlgren *et al.* (1993). Levard *et al.* (2012), indican que, como regla general, la alofana rica en Al es más frecuente y más estable en los Andisoles que la alofana rica en Si.

El alto contenido de Feo que se obtuvo en el horizonte 4Bs (4.38 %) se debe a la acumulación iluvial de Fe que se presenta en esta zona del suelo, posiblemente en forma de ferrihidrita, uno de los coloides ricos en este elemento que es predominante en los Andisoles (García *et al.*, 2004; Jansen *et al.*, 2011). Otros

investigadores como Pinheiro *et al.* (2004) y Ferro *et al.* (2014) encontraron en horizontes Bs valores de Feo que estuvieron entre 2.61 y 10.5% y también los explicaron por la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe no cristalinos en la matriz del suelo.

Tabla 4: Contenidos de Al, Fe y Si extraídos con oxalato ácido de amonio y con ditionito-citrato-bicarbonato (valores que no presenten letras comunes en la misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre medias, por profundidad, con un 95% de confianza (el valor de la letra es descendente, se asigna la a para el valor más alto)).

Horizonte	Muestra	Alo %	Feo %	Sio %	Ald %	Fed %	Sid %
A	M1	0.09 g	0.11 bc	0.02 i	0.001 k	0.010 bc	0.192 a
	M2	0.09 g	0.09 bc	0.03 hi	0.002 k	0.010 ab	0.137 ab
	M4	0.28 f	0.07 cd	0.03 ghi	0.045 gh	0.006 de	0.116 b
	M6	0.32 ef	0.09 cd	0.03 ghi	0.058 de	0.007 cd	0.117 b
	M8	0.11 g	0.03 de	0.04 ghi	0.051 fg	0.003 f	0.106 c
	M10	0.12 g	0.01 fg	0.04 fgh	0.057 de	0.004 ef	0.102 d
	M12	0.33 ef	0.02 f	0.06 efg	0.066 bc	0.002 gh	0.101 d
	M14	0.34 ef	0.02 fg	0.06 efg	0.068 ab	0.003 fg	0.088 e
2B/A	M15	0.41 de	0.01 g	0.09 def	0.057 de	0.002 hi	0.089 e
	M17	0.49 d	0.01 g	0.11 cde	0.060 cd	0.002 hij	0.078 f
	M19	0.61 cd	0.02 ef	0.20 bcd	0.037 hi	0.002 ij	0.080 f
	M21	1.31 bc	0.02 f	0.46 abc	0.055 ef	0.002 j	0.081 f
3C/A	M22	8.02 ab	0.25 ab	3.32 ab	0.011 jk	0.008 cd	0.106 c
	M23	9.30 a	0.34 a	3.98 a	0.014 ij	0.009 bc	0.100 d
4Bs	M29	8.84 ab	4.38 a	3.64 a	0.103 a	0.286 a	0.076 f

#### 4.2.4. Extracción con ditionito-citrato-bicarbonato

En la Tabla 4 también se presentan los contenidos de Al, Fe y Si obtenidos en la extracción con ditionito-citrato-bicarbonato (Ald, Fed y Sid en %). Los valores de Ald encontrados en todas las profundidades analizadas fueron muy bajos, debido a que la mayor proporción del Al activo en este suelo se liberó en las extracciones previas que se realizaron con pirofosfato de sodio y con oxalato ácido de amonio, lo que concuerda con los resultados reportados por Pansu & Gautheyrou *et al.* (2006) y Regelink *et al.* (2013). Asano & Wagai (2014) también reportaron que los valores de Ald que estuvieron entre 0.35 y 0.61% fueron muy bajos comparados con los de Alo que estuvieron entre 3.37 y 5.30%.

Los contenidos de Fed también fueron muy bajos comparados con los contenidos de Fep y de Feo, lo que indica que los óxidos de Fe cristalinos no son minerales dominantes en la fracción coloidal de este suelo, ya que en los horizontes no alofánicos la mayor proporción del Fe activo está formando parte de complejos organometálicos, mientras que en los horizontes alofánicos, la mayor proporción del Fe activo está haciendo parte de coloides inorgánicos no cristalinos como la ferrihidrita. García *et al.* (2004) y Jansen *et al.* (2011) también encontraron resultados similares a estos en los Andisoles que estudiaron.

Los contenidos de Sid superaron los contenidos de Ald y de Fed en los horizontes A, 2B/A y 3C/A, pero siguen siendo bajos comparados con los contenidos de Sip y de Sio, lo que indica que el Si extraído con ditionito-citrato-bicarbonato también proviene posiblemente de fuentes orgánicas e inorgánicas que se encuentran en muy baja proporción en los Andisoles y que no fueron solubilizadas en las extracciones previas que se realizaron con pirofosfato de sodio y con oxalato ácido de amonio (Figura 4).

#### 4.2.5. Extracción con hidróxido de sodio

En la Tabla 5 se presentan los contenidos de Al, Fe y Si obtenidos en la extracción con hidróxido de sodio (Aln, Fen y Sin en %). Los bajos contenidos de Aln y Fen se deben a que como las extracciones que se han hecho son secuenciales, en los pasos previos a la extracción con hidróxido de sodio, los otros extractantes han solubilizado y removido casi todo el Al y el Fe presentes en complejos orgánicos e inorgánicos no cristalinos, por lo que el hidróxido de sodio sólo pudo actuar sobre materiales cristalinos y poco solubles que son escasos en los Andisoles.

Al comparar los contenidos de Aln con los contenidos de Alp y de Alo obtenidos en esta investigación, se puede notar que, en general, los óxidos e hidróxidos de Al cristalinos (gibbsite) y las arcillas silicatadas 1:1 con bajo grado de ordenamiento representan un porcentaje muy pequeño de la fracción coloidal en este suelo, ya que en los horizontes no alofánicos (A y 2B/A), la mayor proporción del Al está haciendo parte de complejos organometálicos, mientras que en los horizontes alofánicos (3C/A y 4Bs), la mayoría del Al está formando parte de coloides inorgánicos no cristalinos, muy posiblemente porque la edad de estas capas de ceniza no es tan alta como para que en ellas predominen minerales cristalinos como la gibbsite y/o por que la constante disponibilidad de agua en el suelo inhibe la cristalización de las arcillas silicatadas. Estos resultados son similares a los encontrados por Nieuwenhuys *et al.* (2000), Dai *et al.* (2011) y Jansen *et al.* (2011).

Los contenidos de Fen obtenidos por este método de extracción secuencial provienen posiblemente de complejos organometálicos muy insolubles que no alcanzaron a ser disueltos en las extracciones previas que se realizaron con pirofosfato de sodio, con oxalato ácido de amonio y con ditionito-citrato-bicarbonato (Jan *et al.*, 2013). Sin embargo estos valores son tan pequeños y poseen tanta variación en profundidad que su análisis se dificulta y no aporta mucha información acerca de la génesis del suelo.

Por el contrario, las altas cantidades de Si extraídas con hidróxido de sodio en los horizontes no alofánicos, y su comportamiento en profundidad están confirmando la presencia y distribución de los fitolitos y/o de las láminas de sílice opalina en el suelo, pues según Pansu & Gautheyrou *et al.* (2006), Zapata (2006) y Jansen *et al.* (2011) estos componentes son la fuente principal de Si en esta etapa del proceso de extracción selectiva llevado a cabo.

Tabla 5: Contenidos de Al, Fe y Si extraídos con hidróxido de sodio (valores que no presenten letras comunes en la misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre medias, por profundidad, con un 95 % de confianza (el valor de la letra es descendente, se asigna la a para el valor más alto)).

Horizonte	Muestra	Aln	Fen	Sin
A	M1	0.137 ef	0.001 ghi	9.03 a
	M2	0.134 efg	0.002 fgh	8.94 a
	M4	0.162 bc	0.002 ef	7.07 de
	M6	0.157 cd	0.003 de	8.08 ab
	M8	0.149 de	0.003 cde	7.46 bcd
	M10	0.141 ef	0.004 bcd	7.66 bc
	M12	0.159 bc	0.002 ef	7.30 cd
	M14	0.159 cd	0.002 fg	7.01 de
2B/A	M15	0.162 bc	0.005 ab	7.21 cd
	M17	0.163 abc	0.004 bcd	6.26 f
	M19	0.146 de	0.004 bc	5.36 fg
	M21	0.167 ab	0.004 bcd	6.26 ef
3C/A	M22	0.086 g	0.000 hi	3.70 gh
	M23	0.088 fg	0.000 i	3.69 gh
4Bs	M29	0.279 a	0.007 a	2.16 h

### 4.3. Comportamiento del Al, Fe y Si obtenidos en las extracciones selectivas y secuenciales dentro del horizonte A

Dentro del horizonte A con un espesor total de 14 cm (Figura 5), se puede observar que los contenidos de Alp, de Alo y de Ald tuvieron un comportamiento muy similar en profundidad. En los tres casos, la tendencia inicial del Al fue a incrementarse en los primeros 6 cm del suelo, luego decayó a los 8 cm y se incrementó nuevamente hasta el final del horizonte, lo que podría estar indicando un cambio genético en el mismo a partir de los 8 cm de profundidad.

Los contenidos de Fep, de Feo y de Fed también presentaron comportamientos muy similares entre sí y decrecieron en profundidad. Sin embargo, con los tres extractantes, los mayores contenidos de Fe se presentaron entre 1 y 6 cm de profundidad, mientras que los menores valores de este se obtuvieron entre los 8 y 14 cm de profundidad. De igual manera, las variaciones en los contenidos de Sip y de Sio ayudan a diferenciar dos posibles subhorizontes dentro del horizonte A (uno entre 1 y 6 cm y el otro entre 8 y 14 cm).

El comportamiento del Al, Fe y Si se podría explicar por un cambio litológico asociado a una capa delgada de ceniza sin meteorizar o con una pedogénesis incipiente, o podría indicar la presencia de un suelo enterrado o de una discontinuidad. Estos resultados estarían mostrando que este método de extracciones secuenciales podría servir para separar horizontes enterrados y/o discontinuidades litológicas que en campo no se evidencian, lo que implicaría un cambio en la nomenclatura del perfil y una reclasificación taxonómica

del suelo desde el punto de vista genético, por ejemplo, el horizonte A que se definió en campo se podría subdividir en un horizonte A (0 - 8 cm) y en un 2Ab (8 - 14 cm). Sin embargo, para comprobar estas afirmaciones se requiere de un trabajo más exhaustivo teniendo en cuenta otras metodologías requeridas en el trabajo con paleosuelos (análisis de pedocomponentes, mineralógicos, de difracción de rayos X, entre otros).

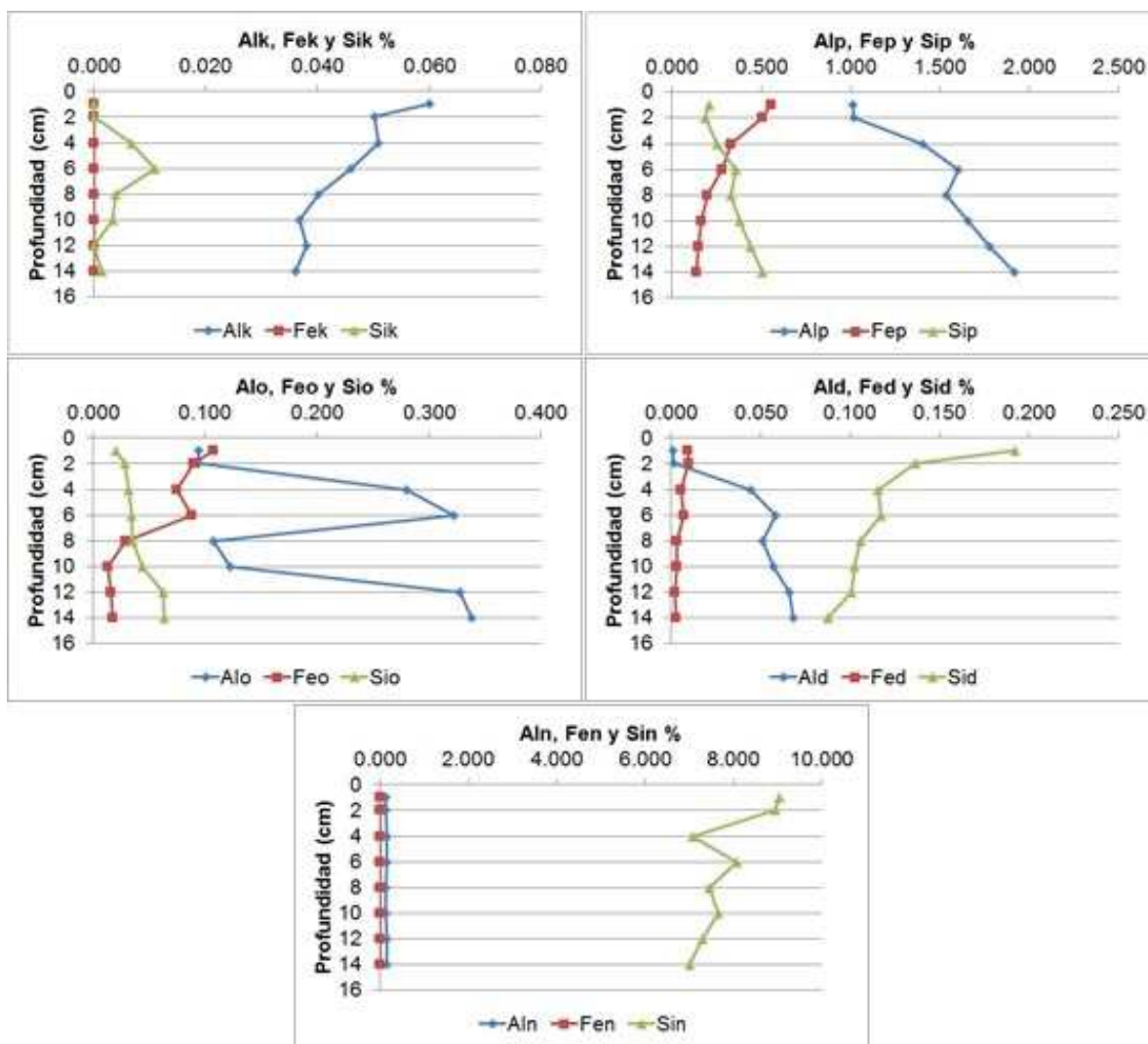


Figura 5: Cambio en profundidad, dentro del horizonte A, de los contenidos promedio de Al, Fe y Si obtenidos en las extracciones selectivas y secuenciales realizadas con KCl, pirofosfato de sodio, oxalato ácido de amonio, ditionito-citrato-bicarbonato y NaOH. Fuente: Elaboración propia.

## 5. CONCLUSIONES

Las extracciones selectivas de Alp, Fep y Sip y de Alo, Feo y Sio realizadas secuencialmente en este suelo permiten separar de forma clara los horizontes no alofánicos de los alofánicos, muestran que son estimadores confiables de las diferentes fracciones de estos tres elementos presentes en los Andisoles e indican que en los horizontes A y 2B/A la fracción coloidal está dominada por complejos organometálicos (Al-humus, Fe-humus y Si-humus), mientras que en los horizontes 3C/A y 4Bs predominan los aluminosilicatos no cristalinos y los óxidos e hidróxidos no cristalinos. Con estas mismas extracciones se logró separar dentro del horizonte A, por lo menos, dos subhorizontes, que no fueron visualizados en campo, lo cual podría ameritar una reclasificación taxonómica de este horizonte por este método químico mucho más preciso, implicando un cambio en la nomenclatura del perfil.

Los bajos contenidos de Ald, Fed y Sid y de Aln y Fen obtenidos en todos los horizontes se deben a las extracciones previas que se realizaron sobre las muestras con pirofosfato de sodio y con oxalato ácido de amonio, en las que se liberó la mayor proporción del Al, Fe y Si activos del suelo y a las cantidades tan bajas de coloides inorgánicos cristalinos que presentan los Andisoles.

Finalmente es importante resaltar que este método de extracciones selectivas y secuenciales solo se recomienda para estudios pedogenéticos, ya que desde el punto de vista agronómico y de fertilidad de suelos la información que se genera no tiene mucha aplicación y no compensa los altos costos en los que se incurre ni el trabajo de laboratorio tan exhaustivo que se requiere.

## Referencias

- Algoe, C.; Stoops, G.; Vandenberghe, R. & Van Ranst, E. (2012). Selective dissolution of Fe-Ti oxides—Extractable iron as a criterion for Andic properties revisited. *Catena*, 92, 49-54.
- Arbestain, M. C.; Barreal, M. E. & Macías, F. (2001). Sulfate sorption in nonvolcanic Andisols and Andic soils from Galicia, NW Spain. *Geoderma*, 104(1), 75-93.
- Asano, M. & Wagai, R. (2014). Evidence of aggregate hierarchy at micro-to submicron scales in an allophanic Andisol. *Geoderma*, 216, 62-74.
- Buurman, P.; García, E.; Martínez, A. & Van Doesburg, J. D. J. 2004. Stratification of parent material in European volcanic and related soils studied by laser-diffraction grain-sizing and chemical analysis. *Catena*, 56(1), 127-144.
- Caballero, B. & Jaramillo, D. F. J. (2007). Humedad crítica y repelencia al agua en Andisoles bajo cobertura de cupressus lusitanica y quercus humboldtii en la cuenca de la quebrada Piedras Blancas (Medellín, Colombia). *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 60(2), 4001-4024.



- Dahlgren, R.; Shoji, S. & Nanzyo, M. (1993). Mineralogical characteristics of volcanic ash soils. *Developments in Soil Science*, 21, 101-143.
- Dai, Q.; Ae, N.; Suzuki, T.; Rajkumar, M.; Fukunaga, S. & Fujitake, N. (2011). Assessment of potentially reactive pools of aluminum in Andisols using a five-step sequential extraction procedure. *Soil Science and Plant Nutrition*, 57(4), 500-507.
- De los Ríos, J. C.; Gallego, A. F.; Vélez, L. D.; Agudelo, J. I.; Toro, L. J.; Lema, A. J. & Acevedo, L. I. (2004). Caracterización y evaluación de agroecosistemas a escala predial. Un estudio de caso: Centro Agropecuario Paysandú (Medellín, Colombia). *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 57(2), 2467-2489.
- Ferro, V.; Nóvoa, J. C.; Costa, M.; Klaminder, J. & Martínez, A. (2014). Metal and organic matter immobilization in temperate podzols: A high resolution study. *Geoderma*, 217, 225-234.
- Flórez, M. T & Parra, L. N. (2001). Génesis de suelos y paleosuelos ándicos a partir del estudio de pedocomponentes (parte II). *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía*, (22), 50-66.
- Flórez, M. T.; Zapata, R.; Malagon, D. & Madriñan, R. (2004). *Meteorización experimental de los fragmentos de matriz y los vidrios volcánicos*. Tesis Ph D. en Suelos y Aguas. Universidad Nacional de Colombia sede Palmira. 210 p.
- Flórez, M.T., Parra, L.N & Jaramillo, D.F. (2006). Los fitolitos como una herramienta pedogenética en un Andisol de la cuenca de Piedras Blancas, Colombia. *Suelos Ecuatoriales*, 39(1), 88-94.
- García, E.; Nóvoa, J.; Pontevedra, X.; Martínez, A.; Buurman, P. (2004). Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena*, 56(1), 155-183.
- Hu, P.; Liu, Q.; Torrent, J.; Barrón, V. & Jin, C. (2013). Characterizing and quantifying iron oxides in Chinese loess/paleosols: Implications for pedogenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 369, 271-283.
- Instituto Geográfico Agustín Codazzi, IGAC. (2006). *Métodos analíticos del laboratorio de suelos (6ª ed.)*. Bogotá, 648 p.
- Jan, J.; Borovec, J.; Kopa, J. & Hejzlar, J. (2013). What do results of common sequential fractionation and single-step extractions tell us about P binding with Fe and Al compounds in non-calcareous sediments?. *Water Research*, (47), 547-557.
- Jansen, B.; Tonnejck F. H. & Verstraten, J. M. (2011). Selective extraction methods for aluminium, iron and organic carbon from montane volcanic ash soils. *Pedosphere*, 21(5), 549-565.
- Jaramillo, D. F.; Flórez, M. T. & Parra, L. N. (2006). Caracterización de un Andisol de la cuenca de la quebrada Piedras Blancas, Oriente Antioqueño, Colombia. *Suelos Ecuatoriales*, 36(1), 61-71.

- Kleber, M.; Mikutta, C. & Jahn, R. (2004). Andosols in Germany—pedogenesis and properties. *Catena*, 56(1), 67-83.
- Levard, C.; Doelsch, E.; Basile-Doelsch, I.; Abidin, Z.; Miche, H.; Masion, A.; Rose, J.; Borschneck, D. & Bottero, J. (2012). Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite involucanic soils. *Geoderma*, 183, 100-108.
- Malagón, D.; Pulido, C. & Llinás, R. (1991), *Andisoles. Investigaciones Volumen 3 N° 1*. Santa Fé de Bogotá D.C.: Subdirección Agrológica. IGAC, 118 p.
- Mehra, O. P & Jackson, M. J. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Mineral*, 7, 317-327.
- Nierop, K. G. J.; Tonnejck, F. H.; Jansen, B. & Verstraten, J. M. (2007). Organic matter in volcanic ash soils under forest and paramo along an Ecuadorian altitudinal transect. *Soil Science Society of America Journal*, 71(4), 1119-1127.
- Nieuwenhuysse, A.; Verburg, P. & Jongmans, A. (2000). Mineralogy of a soil chronosequence on andesitic lava in humid tropical Costa Rica. *Geoderma*, 98(1), 61-82.
- Pansu, M. & Gautheyrou, J. (2006). *Handbook of soil analysis. mineralogical, organic and inorganic methods*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 993 p.
- Pinheiro, J.; Tejedor, M. & Rodriguez, A. (2004). Genesis of placic horizons in Andisols from Terceira Island Azores Portugal. *Catena*, 56(1), 85-94.
- Regelink, I.; Liping, W.; Koopmans, G. & Van Riemsdijk, W. (2013). Asymmetric flow field-flow fractionation as a new approach to analyse iron-(hydr)oxide nanoparticles in soil extracts. *Geoderma*, 202, 134-141.
- Salazar, S.; González, L. H.; Arias, L. A. (2008). Litoestratigrafía y pedoestratigrafía de los depósitos recientes en el Altiplano de Santa Rosa de Osos (ASRO). *Boletín de Ciencias de la Tierra*, (23), 21-31.
- Shoji, S.; Dahlgren, R. & Nanzyo, M. (1993). Genesis of volcanic ash soils. *Developments in Soil Science*, 21, 37-71.
- Soil Survey Staff, SSS. (1999). *Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys (2<sup>a</sup> ed.)*. Agriculture Handbook N° 436. Washington D.C.: Soil Survey Staff, 869 p.
- Soil Survey Staff, SSS. (2014). *Keys to soil taxonomy. (12th ed.)*. Washington D. C.: USDA, 360 p.
- Takahashi, T. & Dahlgren, R. (2016). Nature, properties and function of aluminum humus complexes in volcanic soils. *Geoderma*, 263, 110-121.

- Tonneijck, F. H.; Jansen, B.; Nierop, K. G. J.; Verstraten, J. M.; Sevink, J. & De Lange, L. (2010). Towards understanding of carbon stocks and stabilization in volcanic ash soils in natural Andean ecosystems of northern Ecuador. *European Journal of Soil Science*, 61(3), 392-405.
- Wada, K. (1989). Allophane and imogolite. In Dixon, J. B. and Weed, S. B. (eds.) *Minerals in Soils Environments*. Madison: Soil Science Society of America, 1051-1087 p.
- Zapata, R. D. (2006). *Química de los procesos pedogenéticos*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, 358 p.