

MINERALOGÍA Y RETENCIÓN DE FOSFATOS EN ANDISOLES

Mineralogy and Phosphate Retention in Andisols

María Alcalá de Jesús^{1‡}, Claudia Hidalgo Moreno² y Ma. del Carmen Gutiérrez Castorena²

RESUMEN

Los Andisoles son los suelos dominantes en la Meseta Purhépecha, Michoacán, México. Se caracterizan por tener propiedades ándicas, entre ellas, una alta capacidad de retención de fosfatos, lo cual afecta la normal nutrición de las plantas. Las propiedades ándicas se asocian a la naturaleza de la fracción arcillosa amorfa y a los complejos organominerales de aluminio (Al) y hierro (Fe). Estos materiales presentan alta superficie específica y abundantes sitios reactivos para la retención de fosfatos. En la región Purhépecha, las investigaciones mineralógicas de dichos suelos no son abundantes y el estudio de los minerales amorfos que los constituyen y su relación con la retención de fosfatos es escasa. Se empleó una combinación de técnicas analíticas y mineralógicas, análisis químico por disolución selectiva, difracción de rayos X, espectroscopía IR y microscopía electrónica de transmisión, para caracterizar los minerales amorfos y las arcillas silicatadas cristalinas de la fracción arcillosa en tres Andisoles (P.3, P.8 y P.11) y se definió si los minerales amorfos del tipo alófono y ferrihidrita fueron los responsables de la retención de fosfatos, dado que estos han sido señalados como los principales factores en el proceso de retención. En la fracción fina dominaron los materiales amorfos del tipo alófono y ferrihidrita en los tres Andisoles estudiados. En el P.3, además se presentaron óxidos de Fe cristalino y arcillas silicatadas cristalinas del tipo 1:1 halloysita. La retención de fosfatos en los suelos P.8 y P.11 se explica por la acción combinada del alófono y de la ferrihidrita, y en el P.3 la retención se atribuye principalmente a la presencia de minerales de Fe cristalinos, probablemente

del tipo de la hematita. Hasta el momento, la acción de estos minerales sobre la retención de fosfatos en Andisoles de la región Purhépecha no había sido reportada.

Palabras clave: ceniza volcánica, alófono, ferrihidrita, halloysita.

SUMMARY

Andisols are the dominant soil of the Purhepecha Plateau, Michoacan, Mexico. This type of soil is of andic characteristics, among which is a high capacity for phosphate retention, affecting normal plant nutrition. Andic characteristics are related to the nature of the amorphous clay fraction and Al-Fe humus complexes. These materials have high specific surface area and abundant active sites of phosphate retention. In the Purhepecha Plateau, mineralogic research in Andisols is not abundant and the study of amorphous minerals constituents and their relationship with phosphate retention is not frequent. A combination of analytical and mineralogic techniques (selective dissolution chemical analysis, X ray diffraction, IR spectroscopy, and electron transmission microscopy) were used to characterize the amorphous minerals and phyllosilicate clays of the Andisols clay fraction in three profiles (P.3, P.8, and P.11), and whether the amorphous minerals allophane and ferrihydrite were responsible for phosphate retention was determined since these minerals have been mentioned as the principal factors in the retention process. Amorphous minerals as allophane and ferrihydrite dominated the clay fraction of the fine earth in the three studied Andisols. The highest content of allophane was for P.3 and P.8, while ferrihydrite was P.11. In P.3 crystalline iron oxides and crystalline phyllosilicate clays of type 1:1 halloysite were present. Phosphate retention in the soils P.8 and P.11 is explained by the combined action of allophane and ferrihydrite. In P.3 retention is attributable mainly to the crystalline iron minerals, likely a hematite type.

¹ Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Edif. R de C. U. Francisco J. Mújica s/n, Col. Felicitas del Río. 58030 Morelia, Michoacán, México.

[‡] Autor responsable (tupuri12@hotmail.com)

² Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo. 56230 Montecillo, estado de México.

Until now, the action of these minerals on phosphate retention in Andisols of Purhepecha region had not been reported.

Index words: *volcanic ash, allophane, ferrihydrite, halloysite.*

INTRODUCCIÓN

Los Andisoles son un grupo de suelos derivados de ceniza volcánica, que presentan densidad aparente ≤ 0.9 g cm⁻³, retención de fosfatos (RF) $\geq 85\%$ y Al + $\frac{1}{2}$ Fe extraído con oxalato ácido $\geq 2.0\%$ si son suelos con intemperismo moderado. También existen Andisoles jóvenes con débil intemperismo que presentan valores menores que los antes citados. De estas propiedades, la RF y la presencia de Al y Fe se asocian a la fracción arcillosa constituida, principalmente, por minerales amorfos como el alófano, imogolita y ferrihidrita (Soil Survey Staff, 2006), materiales que presentan sitios activos para la RF (Barreal *et al.*, 2001). En la fracción arcillosa, también existen arcillas silicatadas cristalinicas como la caolinita, halloysita, esmectita y otros minerales como goethita, hematita y gibbsita (FAO-ISRIC-ISSS, 1994).

En estos suelos, la RF varía mucho pues depende de la cantidad y reactividad de las formas de fósforo, Al y Fe (Wada, 1980) que se presentan en los suelos: (1) Al de los constituyentes parecidos al alófano; (2) Fe de los óxidos de Fe; (3) Al y Fe del alófano e imogolita (Wada y Gunjigake, 1979; Shoji y Fujiwara, 1984); (4) Al y Fe activos de sesquióxidos solubles en H₂O₂ y ditionito-citrato (Wada, 1978); (5) Al de filosilicatos 2:1 con hidróxido de aluminio interlaminar (Wada y Gunjigake, 1979); y (6) complejos organo-minerales de Al y Fe en suelos alofánicos (Gerke, 1993).

A nivel internacional se han realizado numerosas investigaciones relacionadas con el estudio de los amorfos y su acción sobre la RF (Nezeyimana *et al.*, 1997; Barreal *et al.*, 2001). Sin embargo, en México, este tipo de estudios han sido menos frecuentes. Campos *et al.* (2001) relacionó a la RF con el pH, pero no con el tipo de minerales amorfos.

En la Meseta Purhépecha, los suelos de Ando se originan de ceniza volcánica (Aguilera, 1965). El uso potencial de estos suelos es de bosque (pino, pino-encino y encino-pino), el cual aún se conserva, sin embargo en extensas áreas se les ha cambiado este uso por el agrícola, principalmente de maíz, pastizales y huertos

de frutales y de aguacate (Alcalá *et al.*, 2001). Si bien, su potencial agrícola es alto, presentan deficiencias nutrimentales ocasionadas por la alta fijación de fósforo y toxicidad por Al que pueden inhibir la actividad microbiológica, razón por la cual se han realizado estudios en relación con la disponibilidad del fósforo con los métodos Olsen y Bray (Venegas *et al.*, 1999). Aguilera (1965) reportó la presencia de alófano en Andisoles, al cual sólo asociaron con la RF, pero no lo cuantificaron.

Los minerales amorfos en Andisoles se estudian mediante técnicas de disolución selectiva, que definen las diferentes formas de Al, Fe y Si (silicio) presentes en el suelo: el oxalato ácido extrae el Al y Fe del alófano e imogolita, y Fe de óxidos como la ferrihidrita (Blakemore *et al.*, 1987) y el pirofosfato de sodio, extrae el Al y Fe que forma complejos con el humus (Higashi y Shinagawa, 1981). Sin embargo, poco se han empleado en el país otras técnicas para estudiar los amorfos como: la espectroscopía IR y la microscopía electrónica de transmisión (MET), las cuales son complementarias a las observaciones en microscopía óptica en secciones delgadas. Los objetivos del presente trabajo fueron: (1) caracterizar la mineralogía de la fracción arcillosa ($< 2 \mu$) en tres Andisoles de la Meseta Purhépecha, Michoacán y (2) definir si los minerales amorfos del tipo alófano y ferrihidrita son los responsables de la RF, dado que estos minerales han sido señalados como los principales factores en el proceso de su retención.

MATERIALES Y MÉTODOS

La Meseta Purhépecha se localiza al centro oeste del estado de Michoacán, México (Figura 1). Presenta altitudes desde los 1500 m en llanos aislados con pendientes suaves, hasta los 3900 m en las sierras volcánicas con pendientes de moderadas a fuertes. La mayoría de los conos volcánicos son cineríticos de una sola fase eruptiva y basálticos, el más reciente fue el Paricutín (1943). Dominan los estrato volcanes (Tancítaro y Jorullo) edificados por emisiones de piroclásticos y derrames lávicos resultado de un vulcanismo reciente (Plioceno-Cuaternario) (INEGI, 1985). El clima dominante es templado y semifrío, con temperatura media anual que varía de 11 a 18 °C y precipitaciones de 800 mm a más de 1500 mm anuales (DIGETENAL, 1985).

Para el presente estudio se eligieron tres Andisoles con régimen de humedad údico de la Meseta Purhépecha reportados por Alcalá *et al.* (2001). Las características

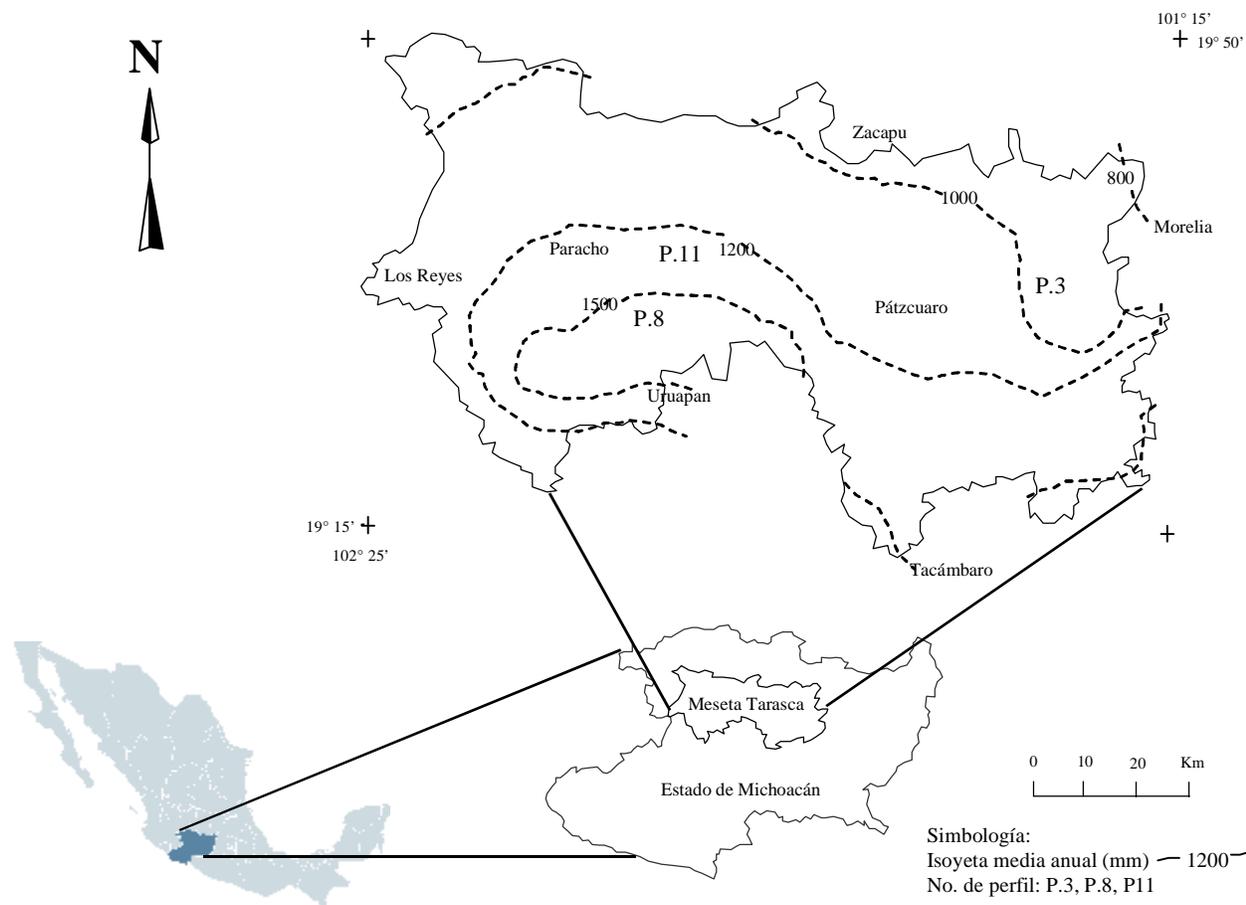


Figura 1. Localización de los suelos en la meseta Purhépecha, Michoacán, México.

ambientales de estos suelos se presentan en el Cuadro 1 y, las propiedades físicas y químicas se muestran en el Cuadro 2. Para el análisis de los minerales primarios se utilizó la fracción arena recuperada a partir de la determinación textural; las arenas se montaron en porta objetos para su identificación y conteo, y sus propiedades ópticas se observaron en microscopio óptico de luz polarizada (Bullock *et al.*, 1985). Estos suelos se seleccionaron de acuerdo con su nivel de RF, determinado con el método de Blakemore *et al.* (1987) con el objeto de cubrir un gradiente de RF desde baja a alta.

Morfológicamente, el P.3 es pardo oscuro y los demás suelos de pardo a pardo amarillento oscuro. En los primeros 25 cm (P.8 y P.11) y hasta los 93 cm del P.3 la estructura es granular y gruesa por la alta actividad biológica, y a mayor profundidad poliédrica subangular.

La consistencia es friable en la mayoría de los horizontes y firme en lo más profundo del P.3. Las raíces

son comunes en la capa arable de los suelos agrícolas y abundantes en los del huerto de durazno; son suelos porosos y de permeabilidad rápida.

El Eutric Hapludand se caracteriza por su alta saturación de bases extractables (61%), el Humic Udivitrand por la presencia de un epipedón mólico y por la baja retención de humedad (14 a 19%), y el Typic Hapludand es un suelo simple caracterizado sólo por sus propiedades ándicas poco desarrolladas y su baja RF (51 a 55%) que indica materiales de suelo débilmente intemperizados (Parfitt y Clayden, 1991; Soil Survey Staff, 2006).

Caracterización de Minerales Amorfos y Arcillas Silicatadas

Análisis químico por disolución selectiva en la fracción de tierra fina (< 2 mm). Se emplearon técnicas de disolución selectiva para extraer el aluminio, hierro y silicio (Alo, Feo y Sio) con oxalato ácido (OXA)

Cuadro 1. Características ambientales de tres suelos de la meseta Purhépecha, Michoacán, México.

Perfil	Clasificación de suelos	Coordenadas [†]		Uso del suelo	Altitud	Pendiente	pp [‡]	Retención de fosfatos
		LN	LW					
3	Eutric Hapludand	19°36'24", 101°20'50"		Agrícola: maíz	2450	15	925	alta 86-93
8	Humic Udivitrant	19°38'39", 102°02'14"		Huerto: durazno + pastizal	1950	8	1500	media 69-79
11	Typic Hapludand	19°29'28", 102°04'34"		Agrícola: maíz	2250	1	1233	baja 51-55

[†]LN = latitud norte, LW = longitud oeste; [‡] pp = precipitación anual.

y el aluminio (Alp) con pirofosfato de sodio (Blakemore *et al.*, 1987), estos elementos se cuantificaron con espectroscopía de absorción atómica. Se definió la presencia de amorfos a partir de la relación % (Alo + ½ Feo) (Parfitt y Clayden, 1991). El alófono (ALO) se cuantificó mediante la ecuación propuesta por Mizota y Van Reeuwijk (1989): $Y = -5.1X + 23.4$, donde Y es el porcentaje de ALO y X es la relación Alo-Alp/Sio. La ferrihidrita (FER) se cuantificó de acuerdo con el ISRIC (1995) usando el porcentaje de Feo multiplicado por el factor 1.7. El Fe cristalino presente se evaluó de acuerdo con la diferencia obtenida del Fed-Feo

propuesta por Childs *et al.* (1991). En el caso de los compuestos organo-minerales, las relaciones empleadas fueron Alp/Ald y Fep/Fed (Shoji y Fujiwara, 1984).

Difracción de rayos X (DRX) combinada con disolución selectiva en la fracción arcillosa (< 2 µm).

Para obtener la fracción arcilla (< 2 µm) se utilizó el procedimiento del ISRIC (1995), una vez separada la fracción arena (> 50 µm) y después de 5.5 horas de reposo de la fracción limo + arcilla (< 50 µm). Se utilizó la fracción arcillosa y se eliminó la materia orgánica con H₂O₂ al 30% a 80 °C en baño María (ISRIC, 1995). La DRX se practicó sobre las muestras de arcilla después

Cuadro 2. Propiedades físicas y químicas de los suelos de la meseta Purhépecha, Michoacán, México.

Horizontes	Espesor	Textura				Dap [†]	pH		Bases intercambiables						
		A	L	R	Clase		1:2.5	MO [‡]	Ca	Mg	K	Na	Al ³⁺ §	CIC [¶]	SB [#]
	cm	- - - - % - - - -				g cm ⁻³		%	- - - - - cmol(+) kg ⁻¹ - - - - -						
Perfil 3															
Ap1	0-11	29	60	11	FL	1.4	5.8	6.7	16	2	1.3	0.10	0.5	36	53
2Ap2	11-30	11	76	13	FL	1.2	6.6	5.1	17	9	0.7	0.12	0.5	51	53
3A1	30-58	14	73	13	FL	1.2	6.3	1.8	21	10	1.3	0.12	0.5	44	76
4A2	58-93	23	65	11	FL	1.2	6.5	1.6	11	4	0.8	0.11	0.5	28	58
Perfil 8															
A1	0-3	63	34	3	FA	1.1	6.4	6.0	15	2	1.06	0.02	0.5	24	77
A2	3-22	51	46	4	FA	1.3	5.9	4.7	12	1	0.60	0.02	0.5	24	56
2C1	22-63	49	47	4	FA	1.4	6.2	4.0	8	1	0.53	0.02	0.5	21	45
3C2	63-85	61	36	3	FA	1.4	6.3	3.1	6	1	0.35	0.02	0.5	19	38
4C3	85-112	51	46	3	FA	1.3	5.8	1.0	7	3	0.85	0.10	0.5	35	29
Perfil 11															
Ap1	0-15	66	28	5	FA	1.4	5.9	2.2	8	3	0.82	0.32	0.5	39	30
Ap2	15-25	45	49	6	FA	1.3	6.2	2.0	14	1	0.56	0.02	0.5	39	41
2A/C	25-44	48	47	5	FA	1.3	6.0	1.1	9	13	0.51	0.02	0.5	31	71
3C1	44-80	44	51	5	FL	1.3	6.0	0.5	11	4	0.46	0.10	0.5	46	33
4C2	80-108	59	37	4	FA	1.4	5.9	0.4	10	3	0.35	0.02	0.5	51	26

A = arena, L = limo, R = arcilla, FL = franco limoso, FA = franco arenoso; [†] Dap = densidad aparente; [‡] MO = materia orgánica; [§] Al³⁺ = Al intercambiable; [¶] CIC = capacidad de intercambio catiónico; [#] SB = saturación de bases.

de cada uno de los siguientes tratamientos: (a) oxalato ácido (OXA) (Blakemore *et al.*, 1987), (b) ditionito citrato bicarbonato (DCB) e NaOH (Mehra y Jackson, 1960). Se prepararon agregados orientados de las muestras: (a) al natural, (2) saturados con etilén glicol y (3) después de calcinación a 400 °C. Se utilizó un tubo de rayos X con radiación $K\alpha$, el recorrido del goniómetro fue de 0 a 35 grados para la fracción < 2 μm y hasta 64 grados 2θ para los minerales primarios. Los minerales se identificaron a partir de las reflexiones reportadas en las fichas de Mineral Power Difracción File.

Espectroscopía infrarroja (IR). Se mezcló una porción de la fracción fina (< 2 μm) con ocho partes de KBr grado espectroscópico y se molió utilizando un molino de ágata. Con la mezcla se elaboraron pastillas con ayuda de una prensa que se utilizó para obtener los espectros IR. Se usó arcilla sin materia orgánica y lavada con OXA y DCB para caracterizar las arcillas silicatadas cristalinas. Las pastillas se secaron a 110 °C para eliminar la humedad.

Microscopía electrónica de transmisión. Se prepararon muestras de arcilla previa eliminación de materia orgánica, para ello, se utilizaron rejillas de cobre cubiertas con Colodión, sobre las cuales se colocó una gota de una suspensión de arcilla:agua muy diluida. La rejilla seca se cubrió con una película de carbono y se empleó un microscopio electrónico de transmisión (MET) para su identificación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Minerales Primarios

Los minerales primarios de los suelos de estudio se muestran en la Figura 2. Los minerales dominantes en los tres suelos son aluminosilicatados. El vidrio volcánico es abundante (25 a 83%) en comparación con las plagioclasas (14 a 65%) (Figura 2a). Los minerales ferromagnesianos (olivino, hiperstena, eigerina, augita y hornblenda) son poco abundantes (menores de 10%) en comparación con los aluminosilicatados (Figura 2b). El P.3 se caracterizó por la escasez de ferromagnesianos (principalmente piroxenos), los cuales son más abundantes en el P.8 y P.11. En el material de origen de estos suelos predomina la ceniza volcánica con dominancia de vidrio volcánico pardo básico. En el P.3 y P.11 las cenizas son basalto-andesíticas y en el P.8 basálticas. El carácter básico de los minerales en estos suelos explica en parte los valores de pH ligeramente ácidos.

Caracterización de Minerales Amorfos y Arcillas Silicatadas

Se muestran datos de análisis químico, principalmente los obtenidos por disolución selectiva y algunas relaciones entre éstos (Cuadro 3).

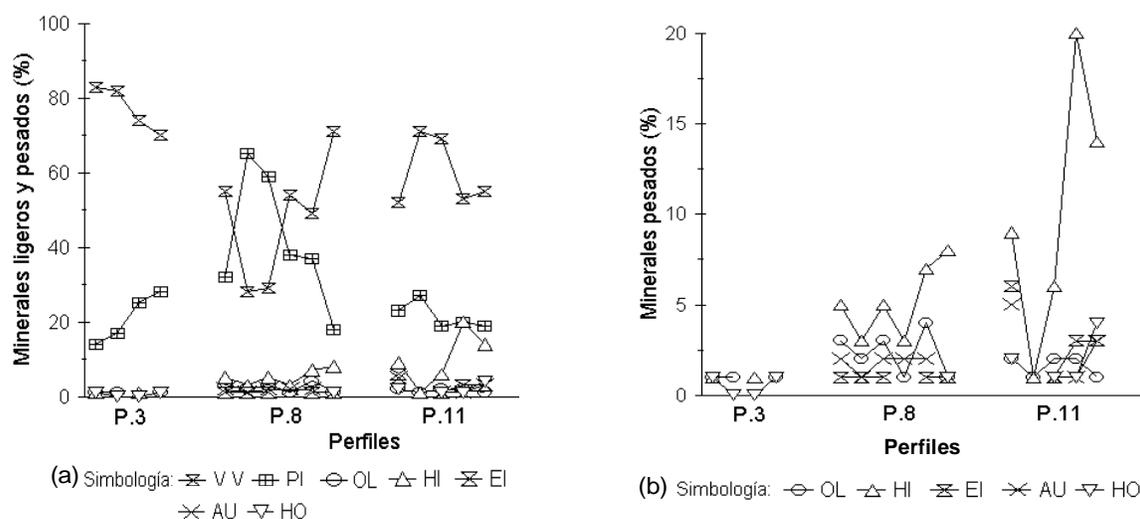


Figura 2. Mineralogía de los suelos estudiados en la Meseta Purhépecha. (a) minerales ligeros y pesados (P.3, P.8 y P.11); (b) minerales pesados en los mismos perfiles. VV = vidrio volcánico, PI = plagioclasa, OL = olivino, HI = hiperstena, EI = eigerina, AU = augita y HO = hornblenda.

Cuadro 3. Análisis químico por disolución selectiva de los suelos estudiados.

Perfil y horizonte	Profundidad	pH	RF [†]	OXA [‡]			DIT [§]			PIR [¶]		Fed-Feo	Alp/Ald	Fep/Fed	ALO [#]	FER ^{**}	
				Alo	Feo	Alo+ ½ Feo	Sio	Ald	Fed	Alp	Fep						
	cm						%					%				%	
Perfil 3	Eutric Hapludand																
Ap1	0-11	5.8	86	2.8	1.1	3.3	1.4	0.9	4.1	0.40	0.10	0.27	3.0	0.43	0.02	10	1.8
2Ap2	11-30	6.6	87	3.6	1.5	4.4	1.4	1.0	4.1	0.30	0.09	0.37	2.6	0.30	0.02	12	2.5
3A1	30-58	6.3	89	3.5	1.5	4.3	1.4	1.1	4.1	0.20	0.06	0.37	2.6	0.22	0.01	12	2.6
4A2	58-93	6.5	93	2.9	0.8	3.0	1.6	1.1	5.0	0.40	0.09	0.16	4.2	0.32	0.02	11	1.4
Perfil 8	Humic Udivitrand																
A1	0-3	6.4	69	2.7	2.4	4.0	1.5	0.6	1.6	0.21	0.02	1.5	-0.8	0.35	0.01	10	4.0
A2	3-22	5.9	71	3.4	3.5	5.0	1.7	0.7	1.7	0.25	0.03	2.1	-1.8	0.36	0.02	12	5.9
2C1	22-63	6.2	71	4.0	2.2	5.0	1.7	0.7	1.7	0.27	0.04	1.3	-0.5	0.39	0.02	13	3.7
3C2	63-85	6.3	79	3.1	2.8	5.0	1.9	1.0	2.1	0.19	0.03	1.4	-0.7	0.19	0.01	12	4.8
4C3	85-112	5.8	69	3.0	3.0	5.0	1.5	0.8	3.0	0.05	0.03	1.0	0.0	0.06	0.01	11	5.1
Perfil 11	Typic Hapludand																
Ap1	0-15	5.9	53	1.9	3.3	4.0	1.2	0.7	2.8	0.08	0.05	1.18	-0.5	0.11	0.02	8	5.7
Ap2	15-25	6.2	51	2.4	5.0	5.0	1.6	0.7	2.8	0.10	0.04	1.80	-2.2	0.14	0.01	10	8.4
2A/C	25-44	6.0	55	1.9	4.7	4.0	1.3	0.8	3.1	0.06	0.02	1.52	-1.6	0.08	0.01	8	8.0
3C1	44-80	6.0	73	2.3	4.0	4.0	1.3	0.8	3.5	0.09	0.03	1.14	-0.5	0.11	0.01	9	6.7
4C2	80-108	5.9	55	2.1	4.0	4.0	1.3	0.7	2.5	0.11	0.04	1.58	-1.5	0.16	0.02	8	6.8

[†] RF = retención de fosfatos; [‡] OXA: Al, Feo y Sio extraídos con oxalato ácido; [§] DIT: Ald, Fed extraídos con ditionito citrato; [¶] PIR: Alp, Fep extraídos con pirofosfato; [#] ALO = alófono; ^{**} FER = ferrihidrita.

Análisis químico por disolución selectiva en la fracción de tierra fina (< 2 mm). El valor mayor de 2.0 de la relación % (Alo + ½ Feo) corroboró la presencia de alófono (ALO) y ferrihidrita (FER) (Parfit y Clayden 1991). Los valores ligeramente ácidos de pH entre 5 y 7 favorecen la formación de ALO (Shoji *et al.*, 1982). Valores de SiO de 0.6 ó más corresponden a suelos de propiedades ándicas con alófono como material amorfo predominante (IUSS Working Group WRB, 2006).

El mayor porcentaje de ALO se presentó en el P.3 y P.8 (10 a 13%) y pH cercano a la neutralidad. Estos porcentajes coincidieron con suelos de propiedades ándicas bien desarrolladas (Ping *et al.*, 1988). Al alófono se le considera muy alto cuando los porcentajes son mayores de 8% (Parfit y Clayden, 1991). Por el contrario, el P.11 presentó el mayor porcentaje de FER (5 a 8) en condiciones ácidas de pH (5.9 a 6.2), valores que están dentro de los límites de pH (5 a 7) establecidos por Shoji *et al.* (1982) favorables para la formación de ALO. La mayor abundancia de ferrihidrita parece estar relacionada con el suelo menos desarrollado (Typic Hapludand) al presentar una RF de 51 a 55%. Éstos porcentajes de RF se incluyen en los Andosoles con menor grado de meteorización (IUSS Working Group

WRB, 2006). La formación de la ferrihidrita depende de la velocidad de liberación del Fe por intemperismo de los minerales ferromagnesianos (Schwertmann y Taylor, 1989) proceso que es favorable en los suelos de estudio, principalmente en los P.8 y P.11 en donde existe una mayor cantidad de estos minerales (Figura 2b).

Los valores de la relación Feo/Fed entre 0.16 y 0.20 de dos horizontes del P.3 indicaron la presencia de hematita (Gamble y Daniels, 1972). Para el resto de los horizontes del P.8 y P.11 la relación Feo/Fed varió entre 1.0 y 2.1, y quedó fuera del límite considerado para definir la existencia de este mineral. Por otra parte, valores altos entre 2.6 y 4.2 de Fed-Feo para los horizontes de P.3, corroboraron la presencia de hematita y goethita en este perfil (Childs *et al.*, 1991). La hematita se forma en horizontes superficiales del suelo a partir de la deshidratación interna de hidróxidos amorfos (ferrihidrita), debido a la exposición que tiene el suelo al cambio de humedad (Fischer y Schwertman, 1975), condiciones favorables en dos horizontes del P.3 de estudio. La relación Feo/Fed de los horizontes de P.3 menor de 0.37 cumplió con el criterio definido por Mizota y Van Reeuwijk (1989) quienes señalan que valores < 0.75 indica que los suelos son viejos.

En estas condiciones, la presencia de óxidos de hierro cristalinos en los depósitos de mayor edad, se explica por el mayor tiempo de exposición al intemperismo.

Los valores obtenidos de la relación Alp/Ald fueron menores de 0.43 y para el $Fep/Fed < 0.024$. Estos valores presentan una baja proporción de complejos organominerales de Al y Fe (Shoji y Fujiwara, 1984). Los autores indican que para la formación de estos complejos se requiere de valores de pH muy ácidos (< 4.9) y altos contenidos de materia orgánica. El pH de los suelos estudiados varió de 5.8 a 6.6 y la materia orgánica es pobre (0.5 a 5.1%), factores que no favorecen la formación de dichos complejos.

Difracción de rayos X combinada con disolución selectiva en la fracción arcillosa ($< 2 \mu m$). La DRX de la fracción fina del P.3 después de los lavados con OXA presentó una reflexión principal alrededor de 0.74 nm y 0.75 nm, y otra secundaria a 0.36 nm (Figura 3a) definidas mejor después del lavado con DCB (Figura 3b) e NaOH (Figura 3c). Estas reflexiones se asociaron a la presencia de una arcilla del tipo 1:1.

Los difractogramas muestran la acción del OXA en la eliminación de los amorfos del tipo alófono como lo señalaron Mizota y Van Reeuwijk (1989). Aunque poco

definidas, las reflexiones son más visibles que antes del lavado con este reactivo. Sin embargo, el tratamiento DCB permitió obtener las reflexiones a 0.74 nm, 0.71 nm y 0.36 nm mejor definidas; esto indica que dicho reactivo fue más efectivo en la eliminación de amorfos, lo cual corrobora la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe en el P.3.

En el caso del tratamiento con NaOH, las reflexiones a 0.74 nm y 0.71 nm fueron mejor definidas en los horizontes Ap1 y 3A1 (Figura 3c). Estos resultados evidencian la eliminación de compuestos amorfos del tipo de la sílice opalina, los cuales aunque estarían presentes después de los lavados con OXA y DCB (Mizota y Van Reeuwijk, 1989) se eliminan con NaOH. Los difractogramas de los perfiles P.8 y P.11 mostraron una menor definición de la reflexión centrada alrededor de 0.70 nm, después de aplicar los tratamientos químicos OXA, DCB e NaOH (Figura 4), lo cual indicó que éstos reactivos no fueron tan eficientes en la eliminación de los materiales amorfos como en el caso del P.3.

La reflexión alrededor de 0.70 nm se asocia a la presencia de arcillas del tipo 1:1, sin embargo, éstas serían de baja cristalinidad o estarían presentes en bajas proporciones en el P.8 y P.11, respecto del P.3 en donde

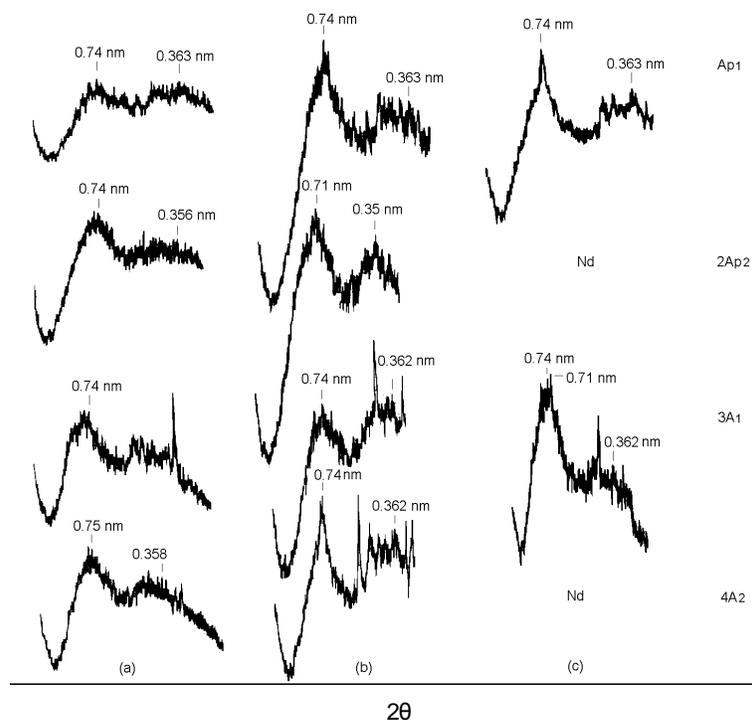


Figura 3. Difractogramas de los horizontes Ap1, Ap2, 3A1 y 4A2 del Perfil 3, después de haber eliminado amorfos con: (a) oxalato ácido, (b) ditionito citrato bicarbonato e (c) NaOH.

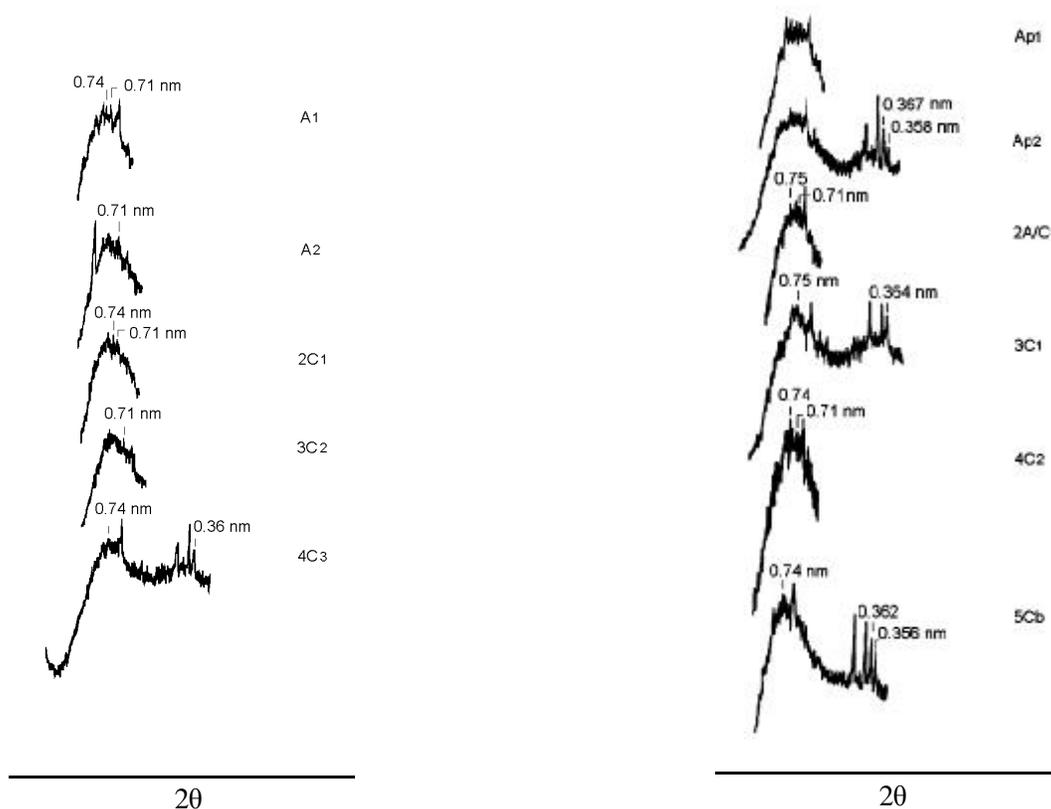


Figura 4. Difractogramas de los horizontes del Perfil 8 (a) y del Perfil 11 (b) después de haber eliminado amorfos con NaOH.

las reflexiones fueron mejor definidas (más largas y afinadas), lo cual indicaría que en este último suelo las arcillas son más cristalinas o se presentan en una mayor proporción.

Los difractogramas de los horizontes del P.3 que después del tratamiento con NaOH presentaron reflexiones a 0.74 nm y 0.36 nm (Figura 3c) permanecieron en la misma posición después de la saturación con etilén glicol. Con este tratamiento no se mejoró su definición, la reflexión a 0.71 en el horizonte 2Ap2 disminuyó, pero apareció una reflexión a 0.74 nm en este horizonte y otra a 0.71 en el horizonte 3A1 mal definidas (Figura 5a). Lo anterior indica que no hubo expansión de las láminas de arcillas, confirmando la presencia de arcillas 1:1. Posteriormente a la calcinación a 400 °C, desaparecieron todas las reflexiones que se presentaron después de la saturación con etilén glicol (Figura 5b); lo que comprueba la presencia de arcillas 1:1, las cuales se desintegran a esa temperatura. El comportamiento de las arcillas del P.3 denota la presencia de halloysita parcialmente deshidratada. La halloysita se origina por la alteración de plagioclasas y de la meteorización de cenizas volcánicas que, una estación seca, favorece

su cristalización a partir de materiales amorfos (Porta *et al.*, 2003). Las condiciones de formación para la halloysita son favorables en el P.3 de estudio al presentar un alto contenido de plagioclasas y materiales amorfos (Figura 2a; Cuadro 3), y una estación seca con precipitación anual de 925 mm. Cabe mencionar que el régimen de humedad údico del P.3 se encuentra entre el límite entre de los regímenes de humedad údico y ústico (Alcalá *et al.*, 2001).

Con el objeto de corroborar la presencia de materiales amorfos y de arcillas 1:1 presentes en los horizontes de los tres perfiles estudiados, se utilizaron otros procedimientos complementarios como la espectroscopía IR y la MET. Estas técnicas solamente se aplicaron a los horizontes del P.3, debido a que en este suelo se presentó un alto porcentaje de alófono y los difractogramas se definieron mejor después de los tratamientos OXA e NaOH. Por otra parte, en el P.8 y P.11 fue poco evidente la presencia de arcillas silicatadas cristalinas, debido al exceso de material amorfo y a una baja cristalinidad en el material fino estudiado por DRX. Por lo anterior se decidió aplicar la espectroscopía y MET al P.3 donde serían más evidentes estos compuestos.

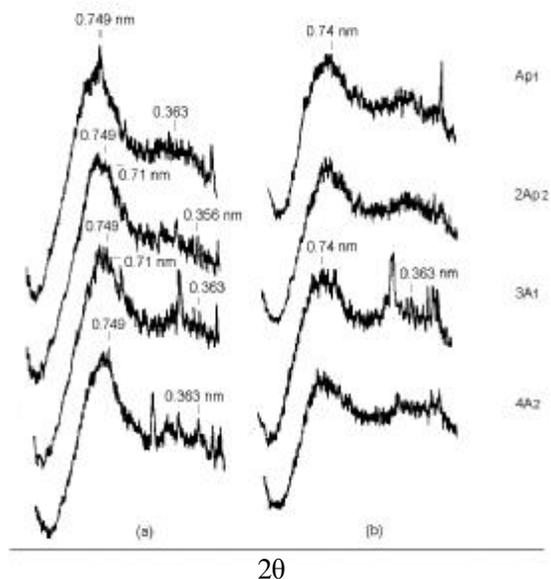


Figura 5. Difractogramas de los horizontes Ap1, 2Ap2, 3A1 y 4A2 del Perfil 3 después de: (a) saturación con etilén glicol y (b) calcinación a 400 °C.

Espectroscopía infrarroja (IR). La presencia de minerales amorfos se corroboró por IR (Figura 6). Los espectros de los horizontes Ap1, 2Ap2 y 3A1 mostraron semejanzas con los del alófono e imogolita, a juzgar por las bandas anchas relacionadas con las vibraciones de los OH entre 2800 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} , y a la de los grupos Si-O, Si-O-Al y OH-Al entre 800 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} , Van der Marel y Beultelspacher (1976) corroboraron la alta hidratación y desorden de estos compuestos.

El IR también confirmó la presencia de sílice en el horizonte 4A2, en el cual se observa la banda a 791 cm^{-1} cercana a 800 cm^{-1} correspondiente a la vibración Si-O, ésta se asoció al ópalo, el cual es frecuente en presencia de alófono rico en sílice en su primer estado de alteración. La forma de las bandas en el horizonte 4A2 del P.3, mostró la incipiente formación de arcillas silicatadas cristalinas. La banda a 3692 cm^{-1} correspondió a las vibraciones (stretching) de los OH-Al externos de la capa octaédrica de los filosilicatos, las cuales se ubicaron entre 3700 y 3500 cm^{-1} , en tanto que la de 3615 cm^{-1} , muy poco visible se asoció a los OH-Al internos de las arcillas 1:1, estas bandas aparecieron de igual tamaño, como se ha reportado para la halloysita (Van der Marel y Beultelspacher, 1976). La banda a 911 cm^{-1} se asoció a las bandas de vibración bending de los OH-Al de los filosilicatos de las arcillas 1:1, los cuales aparecen entre 910 y 920 cm^{-1} .

Microscopía electrónica de transmisión (MET). La presencia de minerales amorfos también fue puesta en evidencia por la MET aun cuando no se presentan las fotografías. Las observaciones realizadas en la fracción arcillosa ($< 2 \mu\text{m}$) corroboraron la presencia de alófono en el horizonte Ap1 y de imogolita en el horizonte 3A1. El alófono y la imogolita se caracterizan por su morfología, en el primer caso, semejante a esferas de pequeño tamaño, y en el segundo, parecida a fibras entrelazadas.

Una corroboración de la presencia de arcillas de forma esférica se realizó en muestras del horizonte 4A2 por MET. Las observaciones mostraron la presencia de arcillas esféricas semejantes a la halloysita, lo cual corrobora su presencia en estos suelos (Figura 7a, b).

Retención de Fosfatos y su Relación con los Minerales

Los porcentajes de la RF se incrementaron en forma directa con el aumento del contenido de ALO (Figura 8a).

Los horizontes de los perfiles P.3 y P.8, con porcentajes de RF altos (86 a 93%) y medios (69 a 71%) respectivamente, presentaron cantidades similares de ALO entre 10 a 13%. Sin embargo, en el P.11 la baja RF (51 a 73%) se asoció a una menor cantidad de alófono

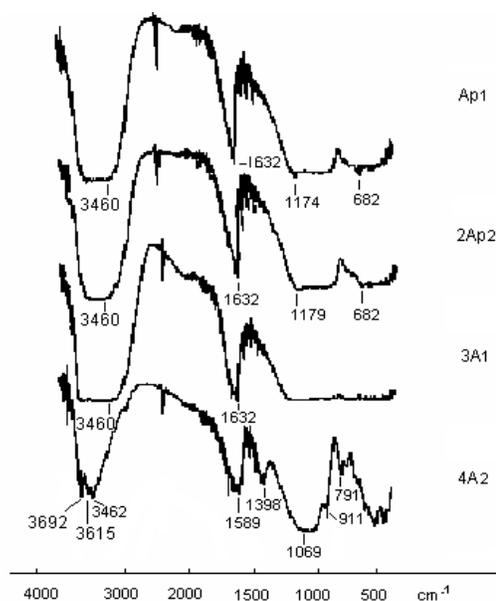


Figura 6. Espectro en infrarrojo para los horizontes Ap1, 2Ap2, 3A1 y 4A2 del Perfil 3.

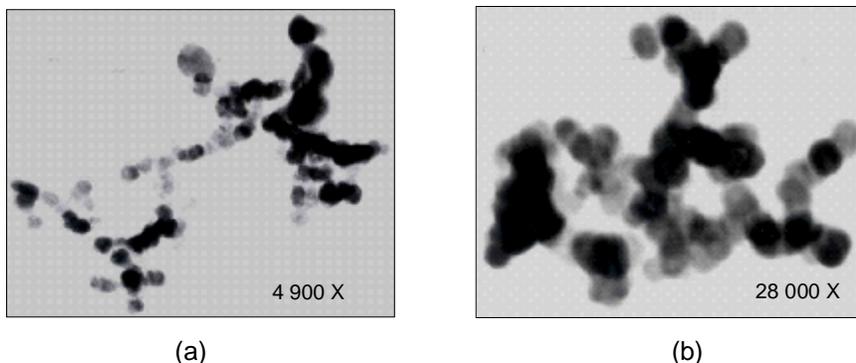


Figura 7. Fracción arcillosa (< 2 µm) del horizonte 4A2 del Perfil 3 vista en microscopio electrónico de transmisión. Panorámica de arcilla halloysita (a) y un detalle de la misma (b).

presente (8 a 10%). Si bien, la correlación entre el ALO y la RF (Figura 8b) fue muy baja ($R^2 = 0.3591$) se corroboró una tendencia de la RF a aumentar con el contenido de ALO en los Andisoles estudiados.

El ALO ha sido considerado como uno de los principales amorfos en Andisoles que contribuyen en la retención de fosfatos (Parfitt, 1989; Childs *et al.*, 1991). En los suelos de la Meseta Purhépecha, Aguilera (1965), asociaron al alófono con la retención de fosfatos. Ugolini *et al.* (1991) hacen notar que el ALO es muy reactivo aun en cantidades pequeñas.

A mayor cantidad de FER, la RF tiende a disminuir como es el caso del P.11 (Figura 8c). En el P.3 cuyo porcentaje de RF es muy alto (86 a 93%) la cantidad de FER se redujo hasta 1.4%. Un comportamiento intermedio correspondió al P.8. Una mayor correlación ($R^2 = 0.7742$) se obtuvo entre la FER y la RF (Figura 8d) con respecto a la obtenida para el ALO, lo que sugirió una débil participación de este mineral en la RF en los Andisoles estudiados. Este resultado concuerda con lo señalado por Borggaard (1983) en relación con la importancia de los óxidos de hierro en la RF.

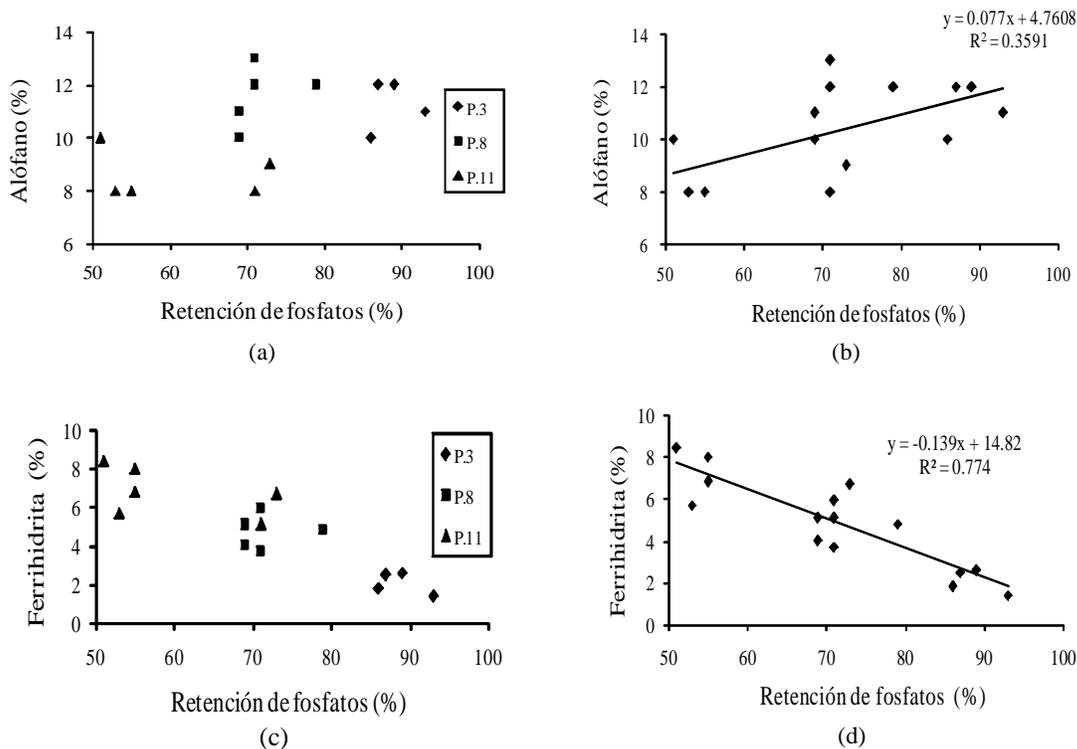


Figura 8. Variabilidad de la retención de fosfatos con el alófono (a y b), y con la ferrihidrita (c y d) en los tres suelos estudiados.

Se observa que la correlación entre Feo/Fed y RF no fue muy alta ($R^2 = 0.5894$), sin embargo, existe una tendencia marcada hacia una mayor RF a valores menores de la relación Feo/Fed (Figura 9). Lo anterior indicó que el Fe extraído con DCB se asoció a la presencia de minerales de Fe cristalino, lo cual explicaría la alta RF en el P.3. Otros autores como Borggaard (1983) y Sei *et al.* (2002) indican la influencia de óxidos de Fe tanto amorfos como cristalinos en la RF al igual que el alófono (Shoji y Fujiwara, 1984).

El valor de la relación Feo/Fed entre 0.16 y 0.20 de la mayoría de los horizontes del P.3, obtenido por disolución selectiva, corroboró la presencia de Fe cristalino en forma de hematita (Gamble y Daniels, 1972). Para el resto de los horizontes de los suelos P.8 y P.11 con valores de esta relación entre 1.0 y 2.1, indican la ausencia de este mineral en esos perfiles.

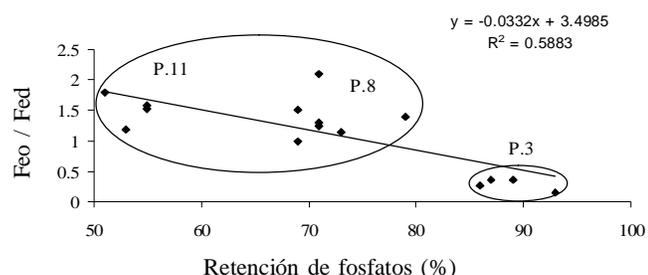


Figura 9. Variabilidad de la retención de fosfatos con la relación Feo/Fed en los tres perfiles de estudio.

CONCLUSIONES

- La mineralogía de la fracción fina ($< 2 \mu$) en el perfil 3 (P.3) está constituido de materiales amorfos del tipo alófono, ferrihidrita y óxidos de Fe cristalinos, así como por arcillas silicatadas cristalinas del tipo 1:1 halloysita. En los P.8 y P.11 predominan los materiales amorfos respecto de los minerales cristalinos de Fe.
- La retención de fosfatos (RF) en los suelos de la Meseta Purhépecha estudiados se explica por una acción combinada de alófono, ferrihidrita y óxidos de Fe cristalino. Los dos primeros minerales que explican la RF en los P.8 y P.11 corroboran lo reportado en la literatura. En el P.3 es la acción de los óxidos de Fe cristalino, probablemente hematita, lo que explica la alta RF. Estos minerales no se reportan con frecuencia en los suelos volcánicos como los responsables de este comportamiento, presente en los Andisoles.
- La caracterización mineralógica de fracción fina ($< 2 \mu$) permitió definir los minerales que participan en la RF,

por lo que, en los estudios como en el presente es un requisito indispensable a realizar.

LITERATURA CITADA

- Aguilera H., N. 1965. Suelos de ando: génesis, morfología y su clasificación. Serie de investigación 6. Colegio de Postgraduados. Escuela Nacional de Agricultura. Chapingo, estado de México.
- Alcalá de Jesús, M., C. A. Ortiz Solorio y M. C. Gutiérrez Castorena. 2001. Clasificación de suelos de la Meseta Tarasca, Michoacán. *Terra* 19: 227-239.
- Barreal, M. E., M. Camps A., F. Macías, and A. E. Fertitta. 2001. Phosphate and sulphate retention by nonvolcanic soils with andic properties. *Soil Sci.* 166: 691-707.
- Blakemore, L. C., P. L. Searle, and B. K. Daly. 1987. Methods for chemical analysis of soils. N. Z. Soil Bur. Sci. Rep. 80. Soil Bureau. Lower Hutt, New Zealand.
- Borggaard, O. K. 1983. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. *J. Soil Sci.* 34: 333-341.
- Bullock, P., N. Fedoroff, A. Jongerijs, G. Stoops, and T. Tursina. 1985. Handbook for soil thin section description. Waine Research Publications, England.
- Campos Cascaredo, A., K. Oleschko, L. Cruz Huerta, J. D. Etchevers B. y C. Hidalgo M. 2001. Estimación de alófono y su relación con otros parámetros químicos en andisoles de montaña del volcán Cofre de Perote. *Terra* 19: 105-116.
- Childs, C. W., N. Matsue, and N. Yoshinaga. 1991. Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.* 37: 299-311.
- DIGETENAL (Dirección de Geografía y Estadística del Teritorio Nacional). 1985. Carta estatal de climas de Michoacán. México, D. F.
- FAO, ISRIC, ISSS (Food and Agriculture Organization-Information Soil Reference and Information Centre-International Society of Soil Science). 1994. World Reference Base for Soil Resources (WRB). Draft. O. C. Spaargaren (ed.). Rome, Italy.
- Fischer. W. R. and U. Schwertmann. 1975. The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide. *Clays Clay Miner.* 23: 33-37.
- Gamble, E. D. y R. B. Daniels. 1972. Iron and silica in water, acid ammonium oxalate, and dithionite extracts of some north Carolina coastal plain soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36: 939-943.
- Gerke, J. 1993. Phosphate adsorption by humic-Fe-oxide mixtures aged at pH 4 and 7 and by poorly ordered Fe-oxide. *Geoderma* 59: 279-288.
- Higashi, T. and A. Shinagawa. 1981. Comparison of sodium hydroxide-tetraborate and sodium pyrophosphate as extractants of Al-Fe-humus "complexes" in Dystrandeps, Japan. *Geoderma* 25: 285-292.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 1985. Síntesis geográfica del estado de Michoacán. Secretaría de Programación y Presupuesto. México, D. F.
- ISRIC (Centro Internacional de Referencia e Información en Suelos). 1995. Procedimientos para análisis de suelos. pp. 1-145. *In:* L. P. van Reeuwijk (ed.). Procedures for soil analysis. Trad. al español por M. C. Gutiérrez C., C. A. Tavarez E. y C. A. Ortiz S. Colegio de Postgraduados. Montecillo, México.
- IUSS Working Group WRB. 2006. World Reference base for soil resources. A framework for international classification, correlation and communication. World Soil Resources Report 103. 2nd ed. Food and Agriculture Organization. Rome, Italy.

- Mehra, O. P. and M. L. Jackson. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 5: 317-327.
- Mizota, C. and L. P. van Reeuwijk. 1989. Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions. pp. 1-185. *In: Soil Monograph 2. International Soil Reference and Information Centre. Wageningen, The Netherlands.*
- Nezeyimana, E., T. J. Bicki, and P. A. Agbu. 1997. An assessment of colloidal constituents and clay mineralogy of soils derived from volcanic materials along a toposequence in Rwanda. *Soil Sci.* 162: 361-371.
- Parfitt, R. L. 1989. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.* 40: 259-269.
- Parfitt, R. L. and B. Clayden. 1991. Andisols: the development of a new order in Soil Taxonomy. *Geoderma* 49: 181-198.
- Ping, C. L., S. Shoji, and T. Ito. 1988. Properties and classification of three volcanic ash-derived pedons from Allutian Islands and Alaska Peninsula, Alaska. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 455-462.
- Porta C., J., M. López-Acevedo R. y C. Roquero de L. 2003. *Edafología. Para la agricultura y el medio ambiente.* 3ª ed. Mundi-Prensa. México, D. F.
- Schwertmann, U. and R. M. Taylor. 1989. Iron oxides. pp. 379-438. *In: J. B. Dixon and S. B. Weed (eds.). Minerals in soil environment.* 2nd ed. SSSA Book Series 1. Soil Science Society of America. Madison, WI, USA.
- Sei, J., J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, H. Quiquampoix, and S. Stauntou. 2002. Role of iron oxides in the phosphate adsorption properties of kaolinites from the Ivory Coast. *Clays Clay Miner.* 50: 217-222.
- Shoji, S. and Y. Fujiwara. 1984. Active aluminum and iron in the humus horizons of Andosols from Northeastern Japan: Their forms, properties, and significance in clay weathering. *Soil Sci.* 137: 216-226.
- Shoji, S., Y. Fujiwara, I. Yamada, and M. Saigusa. 1982. Chemistry and clay mineralogy of Ando soils, brown forest soils, and Podzolic soils formed from recent tephra ashes, Northeastern Japan. *Soil Sci.* 133: 69-85.
- Soil Survey Staff. 2006. *Keys to Soil Taxonomy.* 10th ed. US Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Washington, DC, USA.
- Ugolini, F. C., R. Dahlgren, J. LaManna, W. Nuhn, and J. Zachara. 1991. Mineralogy and weathering processes in Recent and Holocene tephra deposits of the Pacific Northwest, USA. *Geoderma* 51: 277-299.
- Van der Marel, H. W. and H. Beultepacher. 1976. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures.* Elsevier. Amsterdam, The Netherlands.
- Venegas G., J., L. J. Cajuste, A. Trinidad S. y F. Gavi R. 1999. Correlación y calibración de extractantes del fósforo aprovechable en Andisoles de la Sierra Tarasca. *Terra* 17: 287-291.
- Wada, K. 1978. Allophane and imogolite. *Dev. Sedimentol* 26: 147-187.
- Wada, K. 1980. Mineralogical characteristics of Andisols. pp. 87-107. *In: B. K. G. Theng (ed.). Soils with variable charge.* Soil Science Bureau. Lower Hutt, New Zealand.
- Wada, K. and N. Gunjigake. 1979. Active aluminium and iron and phosphate adsorption in Andisols. *Soil Sci.* 128: 331-336.