



Perfil Siete Cañadas, Tenerife (Departamento de Edafología y Geología. 1991)



Excmo. Cabildo Insular de Tenerife
Servicio Técnico de Agricultura y Desarrollo Rural
Consejería Insular de Agricultura, Ganadería y Pesca

MONOGRAFÍAS AGROAMBIENTALES

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS PROPIEDADES ESPECÍFICAS E IMPLICACIONES AGRONÓMICAS Y AMBIENTALES

MONOGRAFÍAS AGROAMBIENTALES

1



1

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

PROPIEDADES ESPECÍFICAS
E IMPLICACIONES AGRONÓMICAS
Y AMBIENTALES

José Manuel Hernández Moreno

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

PROPIEDADES ESPECÍFICAS
E IMPLICACIONES AGRONÓMICAS
Y AMBIENTALES



Edita

Excmo. Cabildo Insular de Tenerife
Servicio Técnico de Agricultura y Desarrollo Rural
Consejería Insular de Agricultura, Ganadería y Pesca

MONOGRAFÍAS AGROAMBIENTALES N° 1

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS.
PROPIEDADES ESPECÍFICAS E IMPLICACIONES AGRONÓMICAS Y AMBIENTALES.

© Autor

José Manuel Hernández Moreno, Catedrático de Edafología y Química Agrícola

Coordinador de la Obra

Domingo Ríos Mesa

Textos

José Manuel Hernández Moreno

Maquetación e impresión

Gráficas Sabater

Depósito Legal TF 133-2021

ISBN 978-84-15012-13-9

Prohibida la reproducción total o parcial de los textos o imágenes sin la autorización expresa de los autores

*“Aunque los fuegos subterráneos
las hayan maltratado,
nos ofrecen todas las señales de haber sido
porciones de una tierra primitiva y regular”*

José de Viera y Clavijo
(Historia General de las Islas Canarias, libro I)

Prefacio

El proyecto de este libro fue tomando forma a lo largo de años de trabajos de campo y laboratorio en los que había que interpretar las propiedades particulares de algunos tipos de suelos volcánicos y elegir o poner a punto métodos *ad hoc* para su correcta caracterización. Surgió el interés de recopilar información relevante sobre estos tipos de suelos en la literatura científico-técnica de las Islas. Sobre esta base se podrían establecer recomendaciones para la caracterización y manejo de estos tipos de suelos por parte de los Organismos implicados. Este libro pretende ser una contribución a este objetivo, entre otros fines que se indicarán en el Capítulo 1.

Quiero expresar mi agradecimiento más sincero a los colegas/amigos que estimularon la idea inicial y a los que me han dado su apoyo durante la realización de este trabajo; y a la familia. Además, mi especial reconocimiento a D. José Manuel Hernández Abreu que, por su experiencia en el campo agronómico de las islas y conocedor de otras regiones volcánicas, captó de entrada el sentido y la utilidad del trabajo, animándome a proseguir.

Finalmente, mi gratitud al Excmo. Cabildo Insular de Tenerife por su apoyo en la edición de este libro y a D. Domingo Ríos Mesa, Jefe del Servicio Técnico de Agricultura y Desarrollo Rural de este Organismo por su interés y ayuda en el empuje final de la publicación.

INDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. Introducción	11
APÉNDICE 1. Suelos naturales y cultivados de referencia	14
CAPÍTULO 2. Componentes característicos de los suelos volcánicos	21
2.1 Introducción	21
2.2 Minerales secundarios y compuestos órgano-minerales	23
2.2.1 Alofana e Imogolita	23
2.2.2 Haloisita	23
2.2.3 Óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio.	23
2.2.4 Compuestos organominerales. Complejos Al(Fe)-humus	28
2.2.5 La estabilización de la materia orgánica en los suelos ándicos.	29
2.2.6 Identificación de los minerales secundarios.	30
2.3 Primera aproximación a la clasificación de los suelos ándicos	35
2.4 Esquema de la formación y evolución de los minerales secundarios	36
2.5 Valor de los materiales piroclásticos en aplicaciones agrícolas y ambientales.	40
APÉNDICE 2	43
CAPÍTULO 3. Características Químicas	51
3.1 Capacidad de intercambio iónico	51
3.1.1 Capacidad de Intercambio catiónico (CIC). Cationes de cambio	52
3.1.2 Medida de la CIC. CIC efectiva (CICe)	55
3.1.3 Interpretación de la concentración de las sales solubles en los extractos acuosos de los suelos ándicos	57
3.1.4 Acidez del Suelo, Grado de Saturación en Bases y Saturación de Aluminio.	58
3.1.5 Fijación de potasio	63
3.2 Retención específica de Cationes y Aniones. Nutrientes y Elementos Traza	65
3.2.1 Mecanismos implicados	65
3.2.2 Fósforo	68

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

3.2.3 Boro.	77
3.2.4. Metales pesados	79
APENDICE 3	88
CAPÍTULO 4. Propiedades Físicas	99
4.1 Estructura del suelo. Agregación. Porosidad.	99
4.2 El problema del análisis de la composición granulométrica.	102
4.3 Retención de Agua. Curvas de Succión	105
4.3.1 Valores característicos de retención de agua	105
4.3.2 Curvas características de agua (curvas de succión)	108
4.4 Hinchamiento y Retracción.	110
4.5 Particularidades del comportamiento hidrológico	115
4.6 Influencia de la Sodificación por Riego en la estabilidad de la estructura de suelos ándicos	117
APENDICE 4	121
CAPÍTULO 5. Propiedades ándicas: efectos del uso y manejo del suelo. Parámetros complementarios para definir las propiedades ándicas..	129
5.1 Propiedades ándicas, definición.	129
5.2 Efecto del uso y manejo del suelo en las propiedades ándicas	133
5.2.1 Consideraciones generales	133
5.2.2 Ejemplos en cultivos intensivos de las Islas Canarias..	135
i. Suelos BALTEN, Fincas Pajalillos y Las Cuevas	135
ii. Aumento de las propiedades ándicas en la puesta en cultivo de suelos vítricos o piroclastos	137
5.3 Propiedades complementarias o alternativas para la caracterización de las propiedades ándicas.	139
5.4 La clasificación de los suelos ándicos	142
APENDICE 5. Métodos Analíticos para la determinación de las Propiedades Ándicas	148
Listado de Símbolos y Acrónimos.	151
Referencias	153

INTRODUCCIÓN

El título de este libro puede hacer pensar que existe algo diferente o único en los suelos de origen volcánico respecto a suelos derivados de otros tipos de rocas. Esto es cierto solo en parte, porque las propiedades distintivas de los suelos volcánicos se atenúan con el tiempo y pueden llegar a desaparecer durante su proceso evolutivo.

Los materiales eruptivos contienen proporciones variables de vidrios volcánicos cuya transformación, alteración o meteorización va a dar lugar a la aparición de los minerales secundarios específicos de estos suelos. Tanto la composición de los vidrios como la granulometría de las rocas y su porosidad determinan la velocidad de alteración de las mismas. Los productos resultantes de alteración presentan una baja cristalinidad y se suelen describir como materiales amorfos o de ordenación de corto alcance. Destacan los silicatos de aluminio (alofana e imogolita) y oxihidróxidos de hierro como la ferrihidrita. Estos componentes presentan una gran reactividad química debido a su elevada superficie específica y determinan las propiedades características de los suelos, destacando la **elevada capacidad de retención de agua, capacidad de secuestro de contaminantes y de carbono orgánico**. Los compuestos de aluminio (Al) y de hierro (Fe) determinan un comportamiento químico específico de las superficies de las partículas, que se denominan de "**carga variable**" y que se estudiarán en los próximos capítulos.

Los suelos donde predominan los componentes amorfos se denominan Andosoles o Andisoles¹, según el sistema de clasificación. Las propiedades asociadas a estos materiales se denominan **propiedades ándicas**, y se evalúan actualmente a través de unos parámetros de diagnóstico, que reflejan las cantidades de aluminio y hierro asociados a los citados componentes amorfos y que se describirán en el capítulo 2. Estos parámetros se introdujeron en los dos grandes sistemas de clasificación de los suelos: Soil Taxonomy y la FAO. Estos suelos se encuentran en la categoría de "suelos regulados por la química del Fe/Al" (IUSS Working Group 2015), junto con otros tipos de suelos ricos en óxidos de Fe y Al, por ejemplo, Ferralsoles y Nitisoles, de origen no necesariamente volcánico. Más recientemente, la Soil Taxonomy ha incorporado subgrupos ándicos en algunos órdenes de sue-

1 Se utilizarán indistintamente ambos términos en esta obra según el contexto

los, con el fin de incluir aquellos que presentan propiedades ándicas, pero no en un grado suficiente o en el espesor requerido como para clasificarlos como Andisoles. En los sistemas de clasificación de capacidad de uso de los suelos, como el Fertility Capability System, FCC, (Sánchez, 1993), se introduce el modificador “x” que indica la presencia de materiales amorfos en los suelos, estimados directamente o bien indirectamente a través de la retención de fosfato. Las propiedades ándicas se manifiestan en multitud de propiedades específicas que repercuten en el uso y manejo de los suelos y que se estudiarán en este libro. Para simplificar, incluiremos generalmente los Andosoles dentro el término **suelo ándico**, a no ser que lo requiera el contexto.

Los suelos de las Islas Canarias se caracterizan por su gran diversidad en cuanto a su tipología y distribución geográfica, debido a la gran variabilidad de los factores que determinan la formación de los suelos: el clima, la vegetación, el material de origen, el relieve y el tiempo de evolución. Los suelos con características ándicas son, tanto en extensión como por su interés forestal y agronómico, los más importantes en gran parte de las Islas Canarias. Una síntesis del conocimiento de los suelos de las Islas Canarias, con especial énfasis en los suelos ándicos, aparece en la publicación sobre Suelos Volcánicos de Europa por Tejedor et al. (2007). En la misma publicación se encuentra un capítulo sobre los efectos de la capacidad de uso de los suelos en la degradación de los mismos (Hernández Moreno et al., 2007).

Los Andosoles están presentes en todas las islas, excepto en la isla de Fuerteventura, ocupando un 60 % de la superficie de las zonas de medianías y altas y siempre en las vertientes Norte de las islas montañosas, donde encuentran las condiciones de humedad permanente y elevada que necesitan para su formación. Se forman sobre materiales piroclásticos que, por su contenido en vidrio y elevada superficie específica, se alteran rápidamente. En estas zonas también son frecuentes los suelos arcillosos con ciertas propiedades ándicas y ricos en oxihidróxidos de Al y Fe. Los Andosoles y suelos ándicos presentan un gran interés ambiental y agronómico por ser utilizados también como suelo de cultivo para gran número de especies de interés agrícola (maíz, papa, viña, etc.) y ser soporte de especies forrajeras como tagasaste, escobón, codeso, ente otras. Otro aspecto que añade importancia a estos suelos es que constituyen *tierras de préstamo* que se transportan desde sus zonas de origen a las zonas costeras para su cultivo. Aunque las zonas costeras presentan unas condiciones climáticas más favorables para una gran variedad de cultivos, también ofrecen una serie de limitaciones en lo que respecta a los suelos: erosión (falta de suelo), pedregosidad, salinidad y sodicidad. En estos casos se recurre a la construcción de “sorribas”.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Se denominan así las parcelas de cultivo con suelos importados normalmente desde zonas de medianías, que presentan mejores condiciones de fertilidad y manejo para el cultivo. Las sorribas se encuentran generalmente por debajo de los 300 m de altitud y se utilizan para cultivos de exportación, principalmente plátano y tomate. La sorriba constituye la creación de un nuevo medio edáfico bajo un clima más cálido y árido y sometido a una elevada fertilización y riego que se traducen en cambios notables de las propiedades físico-químicas y biológicas de los suelos.

Como se verá en capítulos posteriores, las relaciones entre los componentes característicos de los suelos ándicos y sus propiedades están relativamente bien estudiadas en Canarias, sin embargo, son muy escasos los estudios agronómicos y ambientales en los que se identifiquen los tipos de suelos y procesos físicos y químicos específicos asociados, lo que impide la interpretación adecuada de sus resultados. Además, en general, los estudios básicos se encuentran en publicaciones científico-técnicas, lo que dificulta su difusión. Para complicar aún más el tema, hay que añadir que, con frecuencia, la caracterización de componentes y propiedades de los suelos ándicos requieren análisis y/o interpretación específicos.

Uno de los objetivos de este libro es precisamente contribuir a llenar este vacío con la recopilación de estudios en el terreno o simulación en laboratorio de los efectos del manejo de los suelos ándicos y las repercusiones agronómicas y ambientales. El segundo objetivo trata del estudio de los aspectos más importantes de la metodología utilizada para la caracterización de los suelos ándicos.

Esta obra pretende ser divulgativa al tiempo que un documento de consulta para usuarios del suelo y expertos en Agronomía y Medio Ambiente, así como estudiantes de distintas disciplinas. Los diferentes capítulos constan de una información teórica mínima imprescindible y ejemplos basados en experiencias de campo e investigación en las Islas Canarias. Cada capítulo contiene un Apéndice en el que se da información teórica complementaria y otros datos de interés sobre los temas tratados.

APENDICE 1

SUELOS DE REFERENCIA UTILIZADOS EN ESTE LIBRO

Se han seleccionado suelos naturales y cultivados con acceso razonable a la información de su descripción y trabajos de investigación de los que han sido objeto. Los perfiles de suelos naturales (suelos N) se han elegido de forma que estén representadas las diferentes propiedades ándicas y tipos de suelo asociados. Los suelos cultivados (suelos C) se han tomado en fincas donde se hayan llevado a cabo proyectos de investigación y/o seguimiento procurado contar con fincas sorribadas con suelos procedentes de zonas de medianías con características ándicas (evidencias morfológicas y analíticas) y en las que existiera información sobre el manejo y características de los suelos y cultivos. Se han seleccionado también dos fincas con suelos no ándicos, que constituirían suelos de referencia "normales".

Suelos naturales

Se han elegido Andosoles alofánicos, organominerales y vítricos, así como suelos arcillosos ricos en óxidos con algunas características ándicas. Los perfiles fueron descritos con motivo de trabajos de investigación, frecuentemente presentados en congresos nacionales e internacionales (Departamento de Edafología, 1984; Departamento de Edafología y Geología, 1991). Estos suelos aparecen en muchas publicaciones reseñadas en este libro. Algunos de estos perfiles también fueron estudiados dentro del proyecto europeo EU-COST 622, Suelos Volcánicos de Europa (Arnalds et al., 2007).

Isla de la Palma:

- **Suelo N1:** El perfil representativo de la zona se ha descrito en la Guía de Campo del Congreso de suelos Volcánicos (Departamento de Edafología, 1984) con el nombre de "Barlovento". Se trata de un Andosol muy alterado con un contenido muy elevado en alofana aluminica y cierto carácter hídrico (capacidad de retención de agua muy elevada). Está clasificado como Typic Hapludands.

Isla de Tenerife:

- **Suelo N2:** El perfil denominado "Las Aves" se encuentra en los Montes de Agua García. Se trata de un Andisol clasificado como Typic Hapludands. Ha sido descrito y estudiado por Fernández-Caldas et al. (1982) y Departamento de Edafología

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

(1984). Asimismo, este perfil fue seleccionado como suelo de referencia en el proyecto europeo EU-COST 622, donde aparece como EU 10.

- **Suelo N3:** El perfil denominado "Las Lajas" se encuentra en la zona de Anaga. Se trata de un perfil complejo constituido por un Andisol sobre un Ultisol. Ha sido descrito por Fernández-Caldas y Tejedor-Salguero (1975) y Departamento de Edafología (1984). También es perfil de referencia del citado proyecto EU-COST 622, donde aparece como EU-11

- **Suelo N4:** El perfil "Las Carboneras" está situado entre La Laguna y La Esperanza. Ha sido descrito Fernández-Caldas et al. (1982) y clasificado como Andic Udic Rhodustalf (suelo Fersialítico en la clasificación francesa)

- **Suelo N5:** El perfil "Chío" está situado en la carretera de Boca Tauce, ha sido descrito por Fernández-Caldas et al. (1982) y clasificado como Vitrand (Andosol Vitríco). También es perfil de referencia del proyecto EU-COST 622, donde aparece como EU-12

Los Andosoles N1, N2 y N3 se caracterizan por una estructura que va de migajosa, grumosa muy fina a granular particular (friable, que se resuelve en microagregados). El horizonte de profundidad del suelo N3 y el suelo N4, arcillosos, tienen estructura poliédrica y poliédrica muy desarrollada, respectivamente. En perfil N5 predomina material grueso (lapillis, escorias) pero se observa microagregación en la fracción fina.

Suelos cultivados:

Se han seleccionado suelos de las islas de Tenerife, Gran Canaria y El Hierro, correspondientes a fincas colaboradoras de un proyecto de investigación y seguimiento o a estudios específicos.

Isla de Tenerife:

(i) Suelos de las fincas del proyecto BALTEN (1994-2005) (Convenio Balsas de Tenerife, Cabildo Insular de Tenerife – Universidad de La Laguna)

El proyecto multidisciplinar BALTEN tuvo como objetivo el estudio del impacto del riego con aguas regeneradas de Santa Cruz de Tenerife en suelos y plantas (plátano, tomate) de fincas situadas en el Valle de San Lorenzo. Los cultivos se realizaron en sorribas con suelos procedentes de medianías y zonas altas de la zona norte y noroeste de la Isla. También se incluyeron en este estudio algunas fincas de tomatera con suelos derivados de material piroclástico sálico

(pumitas, tobas) del municipio de Arico. Hay que insistir en el hecho de que, en el establecimiento de las sorribas se pueden mezclar horizontes superficiales con profundos, incluyendo cenizas y escorias alteradas, y horizontes arcillosos ricos en óxidos, por lo que la contribución de los diferentes componentes que aportan las propiedades ándicas es extremadamente variable. No se conoce con exactitud el material de origen de los suelos de las fincas excepto en el caso de la finca "X", que se incorporó una vez iniciado el proyecto; los suelos procedían del municipio de Tacoronte a unos 700 m s.n.m.. La cantera presentaba suelos profundos con capas superpuestas presentando en superficie Alfisoles con carácter ándico. Es la única finca donde se conoce el estado inicial (incluyendo variabilidad espacial). El seguimiento del Proyecto se realizó durante más de diez años, siendo el primer informe de 1994. Se destaca, aparte de los aportes de nutrientes de las aguas de riego, los elevados insumos de enmiendas y fertilizantes. En la finca X se estableció el riego con tres calidades de aguas: Agua Regenerada, Agua Blanca y Agua "de Agricultores".

En la nomenclatura adoptada en este libro, los suelos de las fincas "B", "F" y "X" se denominaron, respectivamente, **suelos C4, C3 y C2**.

(ii) Suelos de Valle Guerra.

Los suelos de referencia se corresponden con las Fincas "Pajalillos" (suelo C1) y "las Cuevas" (suelo C10) descritos por el Departamento de Suelos y Riegos del ICIA (Instituto Canario de Investigaciones Agrarias) y CATESA (Compañía Agrícola de Tenerife, S.A.), respectivamente. Los datos generales de los suelos C10 se recogen en la Memoria Final del Proyecto INIA SC95-059. Los análisis de las propiedades ándicas de estos suelos, así como otras determinaciones químicas y físicas de estos suelos han sido determinados por Armas Espinel (2012).

Los suelos C1 son los que presentan la mayor expresión de las propiedades Ándicas de todos los suelos cultivados.

Isla de El Hierro

El material de origen de las fincas sorribadas de la isla de El Hierro está bien caracterizado. Los suelos de las dos canteras son Andisoles y han sido caracterizados por Padrón (1993) y Tejedor et al. (2007). En el momento del muestreo las sorribas se hallaban cultivadas con platanera (**suelos C5 y C8**), y piña tropical, (**suelos C6 y C7**). La finca del suelo C9 se encontraba en abandono y anteriormente estaba dedicada a diversos cultivos.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Isla de Gran Canaria:

- **Suelo C11:** Se encuentra en una finca de platanera situado en el municipio de Santa María de Guía, Finca "El Llano". Un 20 % de suelo es suelo *in situ* y resto de suelos transportados de la zona de Montaña Alta, en Santa María de Guía y zona baja de Gáldar. Presenta carácter vértico y se clasifica como *Torriarents*². Ha sido estudiado por el Laboratorio Agrario de la Granja Experimental del Cabildo de Gran Canaria.

- **Suelo C12:** Suelo de sorriba (con suelos de los alrededores) de la Finca experimental del Cabildo de Gran Canaria (Finca "La Cebolla") situada en el municipio de Arucas a unos de 100 m s.n.m.. Antes de ser finca experimental, se cultivaba tomate. El suelo ha sido descrito por Palacios *et al.* (2009).

En las Tablas A6.1, A6.2, A6.3 se dan los datos generales de los suelos, Composición en Minerales Secundarios, Propiedades Ándicas y Hierro libre. Las letras S y P detrás de N o C se refieren al horizonte superficial y profundo(s). En algunas tablas y gráficas pueden aparecer además P1 y P2, si el estudio incluye más horizontes subsuperficiales.

² El suborden de los Arents fue eliminado en la última versión de la Soil Taxonomy. Recientemente se ha propuesto un nuevo Orden de suelos que incluye los suelos alterados y aquellos transportados por acción humana (Human Altered and Human Transported soils, HAHT) en el sistema de clasificación USA (Galbraith, 2018).

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Tabla A1.1 Datos generales de los suelos de referencia

Nombre Perfil/Finca	Referencia suelo	Isla	Situación	Altitud (m)	Clasificación ST
Barlovento	N1	La Palma	Laguna de Barlovento	760	Typic Hapludands (Andosol)
Las Aves	N2	Tenerife	Aguagarcía (Tacoronte)	1.100	Typic Hapludands (Andosol)
Las Lajas	N3	Tenerife	Monte de Las Mercedes (La Laguna)	1.000	Hapludands sobre Ultisol
Carboneras	N4	Tenerife	La Esperanza (El Rosario)	825	Andic Udic Rhodoustalf (Suelo fersialítico)
Chío	N5	Tenerife	Carretera Boca Tauce-Guía de Isora, km 10-11	1675	Vitrixerands
Pajalillos	C1	Tenerife	Valle Guerra (La Laguna)	< 300	Haplic Torriarents ³
X	C2	Tenerife	Valle de San Lorenzo (Arona)	< 300	Haplic Torriarents
F	C3	Tenerife	Valle de San Lorenzo (Arona)	< 300	Haplic Torriarents
B	C4	Tenerife	Valle de San Lorenzo (Arona)	< 300	Haplic Torriarents
H1	C5	El Hierro	Valle del Golfo (Frontera)	< 300	Torriarents
H2	C6	El Hierro	Valle del Golfo (Frontera)	<300	Torriarents
H3	C7	El Hierro	Valle del Golfo (Frontera)	< 300	Torriarents
H4	C8	El Hierro	Valle del Golfo (Frontera)	< 300	Torriarents
H5	C9	El Hierro	Valle del Golfo (Frontera)	< 300	Torriarents
Las Cuevas	C10	Tenerife	Valle Guerra (La Laguna)	< 300	Torriarents
El Llano	C11	Gran Canaria	Farailaga Bajo (Santa María de Guía)	200	Torriarents
La Cebolla	C12	Gran Canaria	Autovia LPGC-Arucas, km 65	100	Torriarents

3 Ver nota al pie nº 2

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Tabla A1.2 Propiedades ándicas, hierro libre (ditionito-citrato, dc) y ratio (R_2O_3 /arcilla-R)**

Suelo de Referencia	Al ₂ O ₃ +½ Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Alp/Alo	ΔP (%)	ρ _b (g.cm ⁻³)	Fe ^{dc} (%)	R ₂ O ₃ /arcillaR**
N1s	8.8	0.3	0.4	99.5	0.80	18.8	0.55
N1p	10.1	0.3	0.4	99.6	0.50	16.8	0.59
N2s	6.0	1.7	0.1	98.1	0.62	3.0	0.24
N2p	10.0	3.5	0.1	99.5	0.55	4.6	0.28
N3s	3.4	0.3	1.0	95.0	0.63	7.9	n.d.
N3p	1.5	0.2	0.9	93.0	0.80	9.5	n.d.
N4p	1.4	0.2	0.7	58.3	1.10	5.3	n.d.
N5s	2.4	0.7	0.2	61.3	0.89	n.d.	n.d.
N5p	3.1	1.7	0.1	70.3	0.90	nd	n.d.
C1s	4.2	1.1	0.1	77.5	0.84	4.5	0.2
C1p	5.5	2.1	0.1	89.4	n.d.	13.0	Nd
C2s	2.3	0.6	0.3	59.5	1.11	4.5	0.12
C2P	2.5	0.7	0.3	80.5	1.10	3.8	n.d.
C3S	2.4	0.9	0.2	61.8	1.01	3.5	0.2
C3P	2.8	1.2	0.2	71.3	0.96	3.8	N.d.
C4S	2.1	0.5	0.4	64.3	0.97	3.8	N.d.
C4P	2.4	0.7	0.4	67.9	0.96	4.4	n.d.
C5S	5.3	2.29	n.d.	56.9	0.68	n.d.	n.d.
C5P1	7.3	3.4	n.d.	90.7	1.04	n.d.	n.d.
C5P2	7.3	3.2	n.d.	93.2	Nd	n.d.	n.d.
C5P3	7.2	3.0	n.d.	91.1	N.d.	n.d.	n.d.
C6P	5.7	2.7	n.d.	83.3	0.82	n.d.	n.d.
C7P	5.3	1.1	n.d.	88.9	0.85	n.d.	n.d.
C8S	4.1	1.34	n.d.	73.8	0.91	n.d.	n.d.
C8P	5.1	2.30	n.d.	86.1	0.84	n.d.	n.d.
C9S	5.9	1.94	n.d.	77.1	0.92	n.d.	n.d.
C9P	6.9	2.60	n.d.	87.2	0.93	n.d.	n.d.
C10S	0.7	n.d.	n.d.	17.0	1.09	n.d.	n.d.
C10P1	0.7	n.d.	n.d.	23.0	1.18	n.d.	n.d.
C10P2	0.8	n.d.	n.d.	35.0	1.18	n.d.	n.d.
C11P	0.7	0.1	0.4	(*)	1.20	3.3	n.d.
C12P	0.4	0.2	0.3	(*)	1.25	0.9	n.d.

(*) suelos carbonatados

(**) óxidos libres con ditionito, $R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$; arcilla-R = arcilla dispersa con resinas (Capítulo 4)

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Tabla A1-3 Composición en minerales secundarios (integración datos de DRX y ATD/TG)

Referencia	Fases de silicatos de Al (cristalinos y amorfos)			Oxihidroxidos de Al y Fe	CaCO ₃
	Principal	Secundaria	Indicios		
N1	A*	Amorfos, mal cristalizados		Amorfos	
N2	A	Im		Gi, He, OHi	
N3	Ht	I		Gi, OHi	
N4	Ht	I		Oxihidróxidos de Fe	
N5	Asi, vidrios				
C1	A	Ht	I	Gi, OHi	
C2	Ht	I	A	Gi, OHi	
C3	Ht, Il		A	Gi, OHi	
C4	Ht	I	Sm	OHi	
C5 a C6	Asi				
C7P	A	Ht			
C8-C9	Asi				
C10	Ht, Il				
C11	Ht, Il	Sm			+
C12	Ht, Il		Sm	He	+

A, alofana alumínica, **Asi**, alofana silícica, **A*** ("alofana" muy alumínica, ver texto), **Im** Imogolita, **Ht** Haloisita, **Il**, Ilita, **OHi**, oxihidróxidos de Al y Fe no identificados (TG, ATD), **Gi** Gibbsita, **He** hematites, **Go**, Goetita, **Sm**, Esmeclita, +, suelos carbonatados.

LAS ROCAS VOLCÁNICAS Y SU RELACIÓN CON LA FORMACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS SUELOS

2.1 Introducción

Los minerales constituyentes de las rocas, o minerales primarios, son generalmente inestables en las condiciones de la superficie terrestre y sufren procesos de hidratación, oxidación e hidrólisis que dan lugar a minerales más estables, denominados **minerales secundarios**. Entre estos, destacamos los filosilicatos o minerales de arcilla y los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio que se encuentran generalmente en la fracción coloidal del suelo y son responsables de sus propiedades físicas y químicas, como la retención de agua y la capacidad de intercambio catiónico. En medios áridos o semiáridos destaca la formación y acumulación de carbonatos de calcio y magnesio y otras sales más solubles. Todos estos minerales secundarios se pueden encontrar en los suelos de las Islas Canarias que, por su variabilidad de microclimas, relieve y litología presentan una gran diversidad de tipos de suelos. En Tejedor et al. (2007) se puede encontrar una descripción de los suelos de las Islas Canarias y ejemplos de secuencias climáticas y cronológicas.

Las **rocas volcánicas** se alteran con facilidad y los minerales secundarios resultantes, formados en las primeras etapas de alteración, son distintivos de los suelos formados sobre materiales volcánicos recientes⁴. En este capítulo solo se describirán estos minerales secundarios, de acuerdo con el objetivo de este libro. Entre los factores responsables de esta rápida alteración destacamos la presencia de vidrio volcánico y microlitos, la composición litológica y las características texturales que van a dar lugar a una elevada reactividad, por ejemplo, en el caso de los piroclastos. De hecho, en condiciones adecuadas de humedad los piroclastos pueden dar lugar a la formación de suelos

4 Para valorar el término "reciente", ver Apartado 2.4

muy rápidamente como veremos en el capítulo 5. En el Apéndice 2 se da un resumen de la nomenclatura de las rocas piroclásticas (Tabla A2.1); asimismo, se puede encontrar un breve recordatorio de la cronología de las series volcánicas en el Archipiélago (Tabla A2.3).

Vidrios Volcánicos. El enfriamiento rápido de las rocas magmáticas origina productos amorfos (no cristalinos) denominados Vidrios Volcánicos (VV). Lógicamente, los VV son predominantes en los piroclastos o tefra. Los VV constituyen una reserva de material fácilmente alterable que puede transformarse rápidamente en silicatos de Al y óxidos e hidróxidos de Fe, es decir, formar suelos. Por esta razón se incluye la cantidad de VV en la clasificación de los suelos recientes (ver Cap.5).

Composición de las cenizas volcánicas

Debido a la dificultad de clasificar las cenizas volcánicas por sus propiedades mineralógicas, Shoji et al. (1975), propusieron una clasificación basada en el contenido total de sílice: riolita, dacita, andesita, andesita basáltica y basalto (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Clasificación de las Cenizas Volcánicas (Shoji et al., 1975; adaptado de Shoji et al., 1993)

Tipo de Roca	Roca	SiO ₂ total %
Félsica (ácida)	Riolita	100-70
	Dacita	70-62
Intermedia	Andesita	62-58
	Andesita basáltica	58-53.5
Máfica (Básica)	Basalto	53.5-45

Los términos **Félsica y Máfica** se refieren, en el primer caso, a elevados contenidos de feldespatos y en el de las rocas Máficas a minerales ferromagnesianos (como olivino, piroxenos y anfíboles). Estos últimos confieren a las rocas colores oscuros o negros.

El volcanismo canario es alcalino y se observan en al archipiélago: basaltos (predominantes), traquibasaltos, traquitas y fonolitas. Los materiales sálicos (félsicos) están representados ampliamente solo en Tenerife y Gran Canaria (Carracedo, 1980). Al pasar desde las rocas félsicas a las máficas, disminuye

el contenido en SiO₂, sodio y potasio y aumenta el de hierro y magnesio. Las concentraciones de elementos menores y traza están relacionadas con los contenidos en elementos mayores de los grandes tipos litológicos. Así, en las rocas básicas predominan los minerales ferromagnesianos y los elementos traza asociados: Co, V, Cr, Zn, Ni, y Cu. Con el carácter ultrabásico se incrementan los contenidos en Cr, Ni y Co (Kabata-Pendias, 2001, Takeda et al., 2004). Estas tendencias explican los elevados contenidos de metales pesados observados en los suelos de las Islas Canarias; en la Tabla 3.9 se dan algunos valores genéricos de referencia (Gobierno de Canarias, 2009). En el capítulo 3 se describirán algunos estudios de metales pesados en suelos canarios.

2.2 Minerales secundarios y compuestos órgano-minerales

Los minerales secundarios de los suelos volcánicos recientes se caracterizan por presentar una baja cristalinidad; se habla de componentes “amorfos” o de “ordenación de corto alcance”, debido a que muestran un alto grado de desorden estructural, o se presentan en forma de nanopartículas, que no son detectables o presentan reflexiones poco definidas por difracción de rayos X (DRX). Destacamos la alofana, la imogolita, la sílice amorfa y los óxidos e hidróxidos de hierro (Fe) y Aluminio (Al). El mineral de arcilla haloisita es también característico y su presencia también es importante en suelos más antiguos junto con otros minerales de arcilla como ilita, vermiculita y arcillas expandibles del grupo de las esmectitas. Los minerales secundarios de los suelos volcánicos recientes se caracterizan por una elevada superficie específica debido a su pequeño tamaño, por lo que presentan una gran reactividad con importantes consecuencias en sus propiedades físicas y químicas, como se verá en los capítulos 3 y 4.

2.2.1 Alofana e Imogolita

La alofana es un silicato de Al hidratado que se presenta en nanopartículas constituidas por Si, Al, (OH) y (H₂O) con una relación molar SiO₂/Al₂O₃ entre 1 y 2 (Actualmente se suele a dar la composición de los silicatos de Al en forma de relación atómica Al/Si)

Alofana silícica 2SiO₂. Al₂O₃. H₂O (Al/Si = 1)

Alofana alumínica SiO₂. Al₂O₃. 2H₂O (Al/Si = 2)

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

La unidad estructural de la alofana es básicamente una esfera de diámetro comprendido entre 3.5 y 5.5 nm (Wada, 1978). En las alofanas silíceas, con valores de Al/Si cercanos a 1.0, las paredes de las unidades consisten en estructuras defectuosas de haloisita, con la capa de sílice polimerizada en el exterior de la superficie curvada (Figura 2). Estas estructuras defectuosas dan lugar a la existencia de poros en la pared de la esfera que permiten la entrada de moléculas de agua.

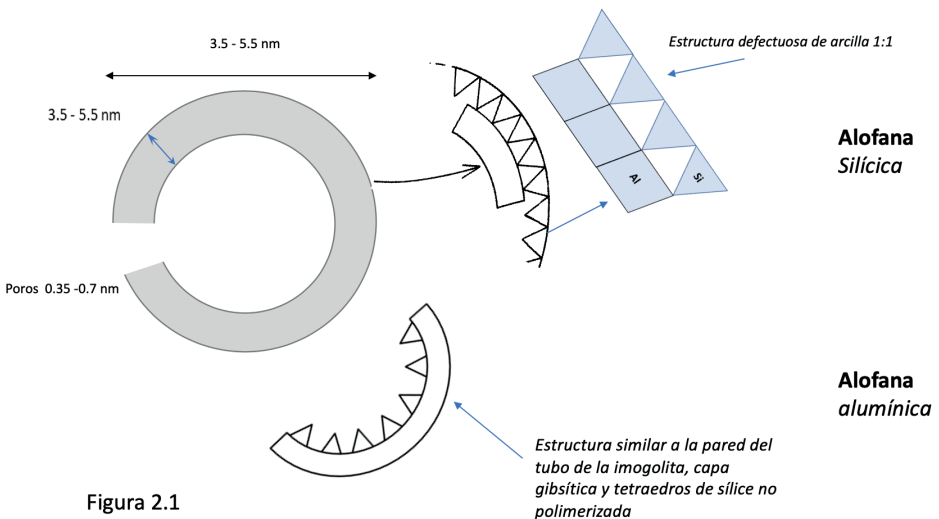


Figura 2.1

Figura 2.1 Esquemas de las estructuras de: alofana silícea y alofana aluminíca.

En la Figura 2.1 también se muestra la unidad estructural de la alofana aluminíca (Al/Si ≈ 2). En este caso la pared de la esfera consiste en una capa de gibsita (Al(OH)₃) externa y en el interior unidades de sílice poco polimerizadas (Childs et al., 1990)

Estas dos estructuras reflejan diferentes propiedades; así, la retención de fosfato es más baja en la alofana silícea debido a que los grupos -Al-OH, responsables de la adsorción (ver Capítulo 3), se encuentran en la región interna de la esfera. Por otra parte, a un mismo pH, la carga positiva es baja en la alofana silícea debido a que los grupos -Al-OH que a bajos valores de pH se convierten en -Al-OH₂⁺, no están expuestos (Parfitt et al., 1980).

La alofana está frecuentemente asociada a la imogolita. Este mineral, también silicato de aluminio hidratado, está formado por nanotubos de un diámetro exterior de 2-3 nm y varios μm de longitud (Cradwick et al., 1972; Wada, 1989), a veces se presenta en haces conectando las esférulas de alofana. La imogolita tiene propiedades químicas similares a la alofana, pero a diferencia de ésta presenta una composición fija ($\text{Al/Si} = 2$) y mayor ordenación. La pared del tubo es similar a la pared de alofana aluminica y está formada por una capa de gibsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, con una curvatura inducida por contracción de una de las superficies para acomodar tetraedros de SiO_3OH . Al igual que alofana aluminica, los grupos $-\text{Al}-\text{OH}$ se encuentran en posición externa (Cradwick et al., 1972). Como se ha indicado anteriormente, la posición externa o interna de estos grupos se refleja en diferencias de reactividad.

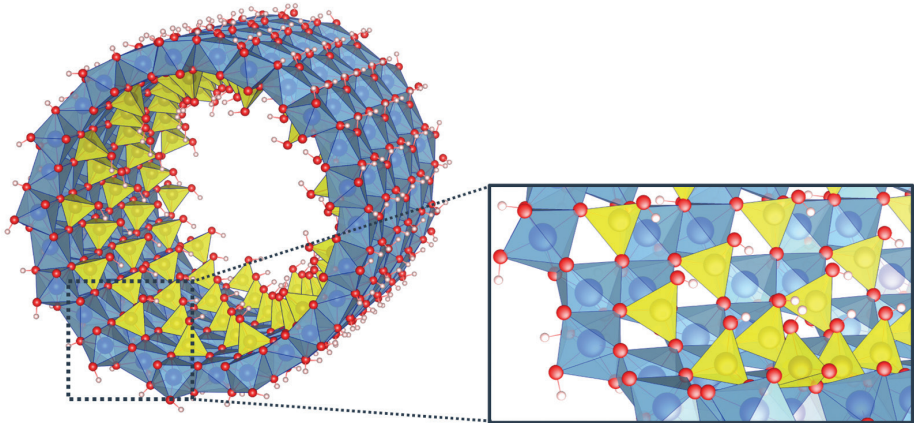


Figura 2.2 Estructura del tubo imogolita mostrando octaedros (Al,OH) y tetraedros $(\text{Si},\text{O},\text{OH})$, (cortesía del Dr J. P. Paineau, Univ. Paris Sud, Université Paris-Saclay)

Estudios más recientes apoyan la presencia de Fe asociado a la alofana e imogolita, bien sustituyendo al Al en posición octaédrica o adsorbido en la superficie como pequeños complejos polinucleares de oxi-hidróxidos de Fe (Baker et al., 2014).

La superficie específica (S_o) de la alofana e imogolita puede llegar a alcanzar valores muy elevados ($100\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$) que dependen mucho del método de determinación. En sistemas microporosos como son los materiales alofáni-

cos, la determinación de la superficie específica por etilenglicol monoetil éter (EGME) sobreestima los valores reales. Estos estarían comprendidos entre la llamada superficie externa (adsorción de N_2) y la obtenida por adsorción de agua (Pyman y Posner, 1978). En la Tabla 2.2 se muestran los valores de superficie específica de la fracción arcilla de una serie de suelos con predominio de materiales alofánicos de la Isla de Tenerife, excepto uno en el que predomina la haloisita. Estos suelos, algunos de los cuales son suelos de referencia de este libro, forman una secuencia cronológica desde el perfil Chío (más reciente) al perfil Las Lajas, más antiguo.

Tabla 2.2. Punto de carga cero (PCC), superficie específica (S_o , m^2/g) por los métodos de etilenglicol (EGME) y titulación, relación atómica Al/Si del extracto oxalato y composición de la fracción arcilla de algunos suelos forestales de la isla de Tenerife (detrás del nombre de cada perfil, aparece, en su caso, el número de referencia en este libro). Adaptado de González Batista et al., (1982).

Perfil	PCC	S_o EGME	S_o titulación	Al/Si	Componentes Dominantes	Componentes menores
CHÍO (N5)	4.50	383	251	0.56	Alofana, ferrihidrita	Haloisita
AGUAMANSA I	4.25	549	228	1.22	Alofana, ferrihidrita	
AGUAMANSA II	4.75	522	137	1.63	Alofana, ferrihidrita	
2 CUPRESOS	5.50	420	194	1.86	Alofana, imogolita, ferrihidrita	Gibsita, goetita
LAS AVES (N2)	6.30	342	125	2.57	Alofana, imogolita, ferrihidrita	Gibsita, goetita
LAS LAJAS (N3)	< 3	247	68	(*)	Haloisita, órgano- minerales, ferrihidrita	Gibsita, goetita

(*) no procede el cálculo porque el aluminio activo se encuentra en forma organomineral (ver párrafo 2.2.5)

En el Apéndice 2 se describe brevemente el origen de las cargas eléctricas en la superficie de los minerales del suelo. La alofana e imogolita son minerales con predominio de carga variable, y pueden presentar simultáneamente cargas positivas y negativas dependiendo del pH. Se ha sugerido la presencia de cargas (negativas) originadas por sustituciones de Si por Al (Wada, 1978). El punto de carga cero (PCC) de la alofana e imogolita se encuentra entre 4.0 y 6.0 y depende de la composición Al/Si. En la Tabla 2.2 se aportan los valores del PCC para la secuencia de suelos arriba mencionada; se observa como aumenta el PCC paralelamente al aumento de la ratio Al/Si determinado; esta

tendencia ilustra el proceso de desilicificación que se ha producido al pasar del suelo reciente a los más antiguos. En la Tabla A2.4 se dan valores de referencia del PCC de minerales relevantes en el contexto de este libro. En la Tabla A2.5 aparecen los valores de superficie específica y de capacidad de intercambio catiónico de diferentes minerales. En el Capítulo 3 se estudiarán estos aspectos.

2.2.2 Haloisita

La haloisita es un mineral de arcilla o filosilicato 1:1 que muestra una composición y estructura similares a la de las de la caolinita, aunque sus propiedades físicas y químicas pueden ser muy diferentes. La haloisita puede admitir hasta dos moléculas de agua entre paquetes estructurales (agua interlaminar), por lo que presenta reflexión basal a 1 nm. Esta agua interlaminar puede perderse fácilmente, por ejemplo, por calentamiento moderado sobre 35°C (Joussein et al., 2005) y la reflexión basal se desplazaría a 0.7 nm; esta forma deshidratada se denomina metahaloista y su identificación por difracción de rayos X (DRX) puede confundirse con la caolinita desordenada. El tamaño de partícula se encuentra entre 20 y 200 nm con morfología tubular o glomerular. La superficie específica oscila entre 10 y 45 m²/g, aunque en Canarias se han encontrado frecuentemente valores alrededor de 60 m²/g, así como en suelos de otras regiones del mundo. Los valores de la capacidad de intercambio catiónico son generalmente superiores a los de la caolinita, pudiendo alcanzar valores elevados, del orden de 60 cmol₍₊₎/kg. Por otra parte, es frecuente que la haloisita presente una elevada selectividad por el potasio y el amonio, lo que, junto a una elevada CIC, se ha atribuido a la presencia de interestratificados con arcillas 2:1 (Joussein et al., 2000). La citada selectividad por el potasio se ha observado frecuentemente en suelos de Canarias (ver Capítulo 3). Otras propiedades químicas y físicas de suelos haloisíticos se describirán en los Capítulos 3 y 4.

2.2.3 Óxidos e hidróxidos de Fe y Al

La ferrihidrita, Fe₁₀O₁₄(OH)₂, es el oxi-hidróxido de hierro (III) más característico de las primeras etapas de alteración de las rocas volcánicas. Se puede presentar en forma de revestimientos o partículas esféricas de un diámetro equivalente de 3-7 nm, por lo que la superficie específica es elevada, 200-600 m²/g. Otros oxi-hidróxidos u óxidos de Fe comunes en los suelos volcánicos recientes son la goetita, FeOOH y hematites Fe₂O₃. La gibsita, Al(OH)₃, es fre-

cuenta en zonas húmedas, especialmente en suelos de zonas antiguas, aunque puede aparecer en suelos recientes que contienen todavía piroclastos (ver, por ejemplo, Tabla 2.2).

2.2.4 Compuestos órgano-minerales. Complejos Al(Fe)-humus

Las superficies de los materiales alofánicos y oxihidróxidos de Al y Fe se caracterizan, como ya se ha indicado, por la presencia de grupos funcionales -Al-OH y Fe-OH que pueden reaccionar con aniones orgánicos e inorgánicos (ver reacciones en Capítulo 3). En especial, son importantes los complejos de aluminio con compuestos húmicos (que son macromoléculas, polielectrolitos). Los complejos de hierro parecen menos estables que sus oxi-hidróxidos en el rango de pH de los suelos debido a la mayor estabilidad de los oxihidróxidos de Fe en comparación con sus complejos con los compuestos húmicos. En adelante se anotarán como complejos Al(Fe)-humus y pueden considerarse un componente más de los suelos ándicos, de hecho una categoría de Andosoles se basa en el predominio de los complejos Al(Fe)-humus.

Una representación esquemática de una "fracción" del complejo Al-humus se da en la Figura 2.3.

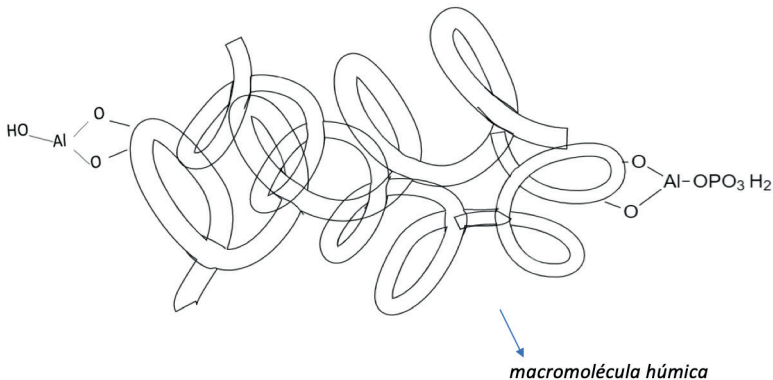


Figura 2.3 Esquema de complejo Al-humus (basada en Schnitzer y Khan, 1972)

Se puede observar la presencia de grupos -Al-OH. El comportamiento de estos es similar al de los grupos -Al-OH descritos en los componentes minerales de carga variable (Apéndice 2). Estos grupos, que anotaremos como -R-Al-OH presentan una gran reactividad química, en función del pH pueden cambiar la

carga eléctrica, $-Al-O^-$, pueden reaccionar con aniones como el fosfato (que aparece en la Figura 2.3) y metales, controlando de esta forma su solubilidad y toxicidad (Capítulo 3).

2.2.5. La estabilización de MATERIA ORGÁNICA en los suelos ándicos

Una característica de los Andosoles derivados de cenizas volcánicas es su capacidad para secuestrar carbono orgánico⁵ (Shoji et al., 1993, Batjes, 1996, Torn et al., 1997, Feller et al., 2001). Una estimación del carbono orgánico acumulado en los primeros 100 cm de los Andosoles es de 25.4 kg m^{-2} (Batjes, 1996). Torn et al. (1997) encontraron en suelos de Hawai que la abundancia de minerales no cristalinos podía explicar gran parte de la variación de C orgánico en los diferentes horizontes de los suelos, excluyendo los horizontes O y aquellos con predominio de restos vegetales de ciclo rápido.

La acumulación de C orgánico en los suelos ándicos puede deberse a diferentes procesos que protegen los compuestos orgánicos del ataque microbiano:

(i) Uno de los mecanismos considerados más importantes es la estabilización directa de la materia orgánica del suelo en forma de complejos Al(Fe)-humus. También se ha sugerido la protección indirecta mediante el pH del suelo y niveles tóxicos de Al.

(ii) Existe unanimidad en reconocer la protección física como un factor estabilizador que se relaciona con la elevada microporosidad de los Andosoles mediante mecanismos como la penetración y oclusión de los compuestos orgánicos en los microporos o la restricción del acceso de las enzimas a los sustratos orgánicos. En definitiva, la combinación del tamaño de poro y la tortuosidad de la red poral son aspectos clave que controlan la disponibilidad del C orgánico a los microorganismos del suelo (ver revisión en Chevalier et al., 2010).

La estabilización de la materia orgánica queda reflejada en el Sistema de Capacidad de Uso FCC (Sanchez et al., 2003); así el modificador X de materiales

⁵ El término Andosol proviene del japonés, significa suelo oscuro/negro y hace referencia a la capacidad de acumulación de carbono orgánico por los suelos volcánicos

amorfos incluye, entre otros criterios, la baja mineralización de nitrógeno debido a la protección de la materia orgánica que, por otra parte, hace disminuir las emisiones de CO_2 y N_2O a la atmósfera.

Asimismo, la combinación del tamaño de poro y tortuosidad de la estructura de los materiales alofánicos en los Andosoles, juega un papel importante en el control de la accesibilidad de los plaguicidas a los microorganismos y al agua del suelo (Woignier et al., 2012).

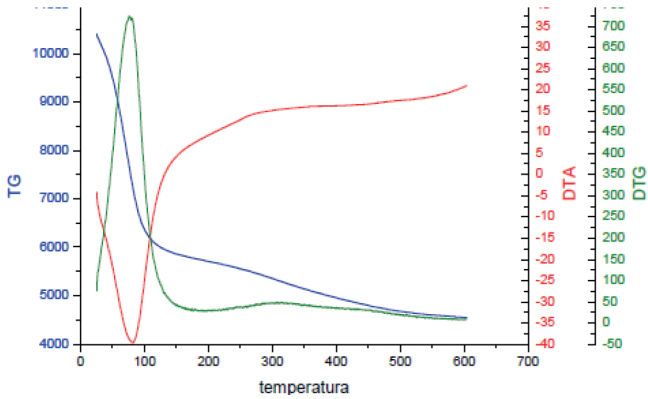
2.2.6 Identificación de los minerales secundarios

Métodos Instrumentales

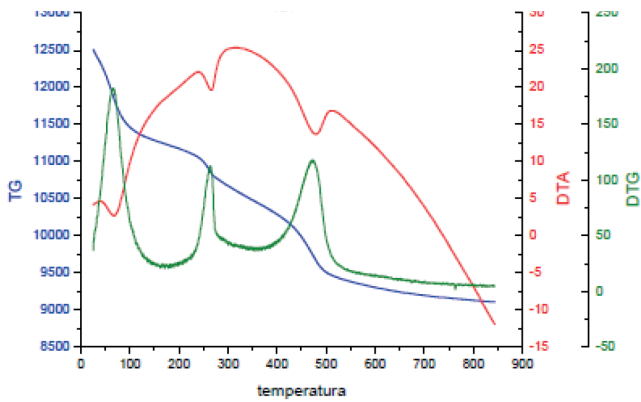
Debido a la mala cristalinidad y/o pequeño tamaño de partícula de los minerales secundarios descritos, su identificación y cuantificación por difracción de rayos X, DRX, no es generalmente viable. La caolinita mal cristalizada puede confundirse con la haloisita, por lo que hay que recurrir a la intercalación de compuestos orgánicos para diferenciarla. Entre los métodos instrumentales más adecuados destaca el análisis térmico diferencial (ATD), y termogravimétrico (ATG). Las tendencias que se van a describir se corresponden con análisis de suelos canarios. En primer lugar, el efecto de pérdida de humedad hacia los 100°C es importante debido a la elevada superficie específica, se trata de agua adsorbida y retenida en algunos microporos (agua higroscópica). En el caso de los materiales alofánicos con un rango muy amplio de porosidad el efecto es pronunciado y la pérdida de agua puede seguir hasta los 200°C . En el caso de presencia de arcillas 2:1 como la esmectita, fácilmente identificables por DRX, el agua higroscópica también puede ser importante debido a la elevada superficie específica. La haloisita, a diferencia de la caolinita, también presenta el efecto del agua higroscópica, debido a su elevada superficie específica. Los oxi-hidróxidos de Fe y Al pierden los grupos OH estructurales entre 250 y 300°C ; en especímenes bien cristalizados los efectos o picos de deshidroxilación son agudos frente a los más anchos y asimétricos en los mal cristalizados, esta tendencia puede extrapolarse al pico de deshidroxilación de las arcillas 1:1, caolinita y haloisita. La caolinita se deshidroxila hacia los 500°C mientras que la haloisita lo hace un poco antes, 480 - 490°C . Finalmente, los carbonatos secundarios en los suelos de Canarias se suelen descomponer antes de los 800°C debido a que generalmente contienen calcitas magnésicas, más inestables. Con las pérdidas de peso calculadas mediante las curvas TG

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

se pueden determinar las cantidades de los diferentes minerales, con ayuda de los patrones adecuados. En la Figura 2.4 se representan los termogramas de un suelo alofánico y un suelo con haloisita e hidróxidos de Fe.



(a)



(b)

Figura 2.4 Termogramas de un suelo alofánico (a) y un suelo con haloisita e hidróxidos de Fe (b). Ver texto para la identificación de los minerales.

(TG: pérdida de peso, DTG: primera derivada de TG, DTA: análisis térmico diferencial)

Disoluciones selectivas

Lo expuesto anteriormente pone en evidencia la dificultad de identificar y cuantificar los minerales secundarios de los suelos volcánicos recientes por los métodos instrumentales usuales. Las técnicas de disolución selectiva se han aplicado en los suelos ándicos para diferenciar los minerales amorfos de los cristalinos. La dificultad reside en que no existe una transición neta entre el estado amorfo y el cristalino y en que un mismo reactivo puede afectar a más de un componente. El problema se acentúa en los llamados complejos organominerales que engloban compuestos de gran variabilidad en su composición y reactividad.

Desde la aplicación del reactivo de Tamm (oxalato ácido) en los años veinte del pasado siglo, se ha acumulado gran cantidad de información sobre las técnicas de disolución selectiva aplicadas a los minerales del suelo. Para los minerales que nos conciernen describiremos los siguientes extractantes: oxalato amónico, pirofosfato sódico y ditionito sódico. En la Tabla 2.3 se compara la eficacia de estos extractantes en la disolución de algunos minerales.

Oxalato Amónico Ácido

El tratamiento con oxalato amónico a pH=3 disuelve selectivamente los silicatos de Al y Fe amorfos (alofana, imogolita, ferrihidrita) y complejos órgano-minerales de Al y Fe. Puede disolver algo de magnetita. Las cantidades de Al y Fe extraídas con oxalato, expresadas en porcentaje elemental sobre la masa de suelo, se anotan como **Alo** y **Feo**. La disolución de alofana e imogolita produce sílice, por lo que el porcentaje de Si extraído por oxalato se anota **Sio**

Para el método de extracción con oxalato amónico se utiliza usualmente una relación suelo: disolución de 1:40 a pH 3, o de 1:100, si se prevén valores elevados (Al > 2 %). Parfitt (1989) recomienda cambiar la relación a 1:200 si el Al extraíble es superior a 5 %.

Pirofosfato sódico

Este extractante disuelve selectivamente la materia orgánica del suelo y el Al y Fe asociados de los complejos Al(Fe)-humus. Los silicatos de Al y oxi-hidróxidos de Fe poco cristalinos no quedan afectados. Un inconveniente de este método es el efecto dispersante del pirofosfato, especialmente en el caso

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

del Fe (coloides oxi-hidróxidos de Fe), por lo que hay que recurrir a la ultrafiltración o a la adición de agentes floculantes, como Superfloc, para eliminar el material coloidal y obtener valores cercanos al Al y Fe disueltos. Las cantidades de Al y Fe extraídas con pirofosfato, expresadas en porcentaje elemental sobre la masa de suelo, se anotan como **Alp** y **Fep**.

Ditionito-Citrato

Con este reactivo se extrae el llamado “hierro libre”, es decir hierro en forma de óxidos y oxi-hidróxidos, que no forma parte de los silicatos. Por lo tanto, el hierro extraído representaría ferrihidrita más oxi-hidróxidos cristalinos de Fe como goetita y hematites. Esta extracción también afecta a los complejos organominerales y parcialmente a la alofana e imogolita, por lo que también se mide el Al en los extractos resultantes. El Al también puede proceder de los oxi-hidróxidos de Fe en los que puede formar parte de la estructura. Las cantidades de Al y Fe extraídas con ditionito-citrato, expresadas en porcentaje elemental sobre la masa de suelo, se anotan como **Ald** y **Fed**.

Tabla 2.3. Eficacia de los reactivos más utilizados para disolver diversos componentes del suelo (adaptado de Parfitt y Childs, 1988): Nula (< 1 %), baja (< 10 %), moderada (10-80 %) y buena (> 80 %), dispersión (suspensiones coloidales muy estables, difíciles de eliminar)

Componente	Pirofosfato pH 10, 0.1 M	Oxalato pH 3, 0.2 M	Ditionito-citrato
Al-humus	buena	buena	buena
Ferridrita	dispersión	buena	buena
Goetita	dispersión	ninguna	buena
Alofana	baja	buena	moderada
Imogolita	baja	buena	moderada
Gibsita	nula	baja	nula
Haloisita	nula	nula	nula
Magnetita	nula	baja-moderada	baja-moderada
Filosilicatos	nula	moderada	moderada

INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS DE LA DISOLUCIÓN SELECTIVA Y CALCULOS

Respecto al aluminio, la extracción con oxalato disuelve la alofana, imogolita y compuestos Al-humus, y el conjunto representa el “**aluminio activo**” y se anota **Alo**. El contenido en silicio disuelto en oxalato, **Sio**, indica si la alofana e imogolita son predominantes. El pirofosfato disuelve presumiblemente los complejos Al-humus; por lo tanto la cantidad (**Alp – Alo**) representa el Al atribuible a la alofana e imogolita. Por otra parte, la ratio **Alp/Alo** también se utiliza para valorar si en un suelo predomina alofana+imogolita (suelo alofánico), $Alp/Alo < 0.5$ o los complejos Al-humus (suelo organomineral) cuando $Alp/Alo > 0.5$. Para verificar esta valoración se utiliza además el contenido en Sio; así, un suelo organomineral debería tener contenidos muy bajos de Sio y viceversa.

Respecto o al hierro extraído con oxalato, **Feo**, no hay unanimidad en cuanto a que, además de representar los oxihidróxidos de **Fe no cristalinos, incluya complejos Fe-humus por las razones antes citadas: estabilidad y existencia de estos complejos y dispersión de las partículas de oxihidróxidos de Fe que puede confundirse con** una disolución verdadera. Actualmente se considera en general que el Fe extraído con pirofosfato, **Fep**, es un parámetro obsoleto y que Feo representa esencialmente el contenido en ferrihidrita (Childs, 1985; Mizota y Van Reeuiwijk, 1989). La proporción de Feo respecto al hierro libre cristalino extraído con ditionito, **Fo/Fed**, se ha utilizado como un índice de la cristalinidad o del estado evolutivo (edad) de los oxi-hidróxidos de Fe.

La determinación del contenido en **alofana** a partir de los datos de disolución selectiva se basa en la relación casi lineal que existe entre la cantidad de Si y la ratio Al/Si en las alofanas (Parfitt y Wilson, 1985). La ratio Al/Si puede obtenerse a partir de Alo-Alp/Sio:

$$y = -5.1 x + 23.4$$

donde

$$y = \%Si \text{ en la alofana}; x = (Alo-Alp)/Sio \text{ relación atómica}$$

a partir de la cantidad determinada de Sio, se puede calcular el porcentaje de Al

$$\% \text{ Alofana} = \%Sio \times (100/y)$$

Sobre la base de un gran número de análisis de muestras de diferentes regiones del mundo, un rango razonable se encontraría entre de las ratios Al/Si 1.0 y 2.5, considerando la falta de especificidad de la extracción. Todo exceso de Si o Al sobre estos valores tendría que asignarse a otras fases como sílice opalina o gibsita desordenada, respectivamente (revisión de Mizota y van Reeuwijk, 1989). En este sentido, en Andosoles de la zona de Barlovento (muestras N1) en la Isla de La Palma se han observado alofanas con una composición muy pobre en sílice (Al/Si>2) acompañadas de fases de hidróxido de Al mal cristalizadas (Rayos X y ATD).

2.3 Primera aproximación a la clasificación de los suelos ándicos basada en el contenido de componentes “amorfos” y organominerales

Como acaba de exponerse, las cantidades de Al y Fe extraídas con oxalato amónico, expresadas en porcentaje de las cantidades extraídas expresadas en gramos sobre la masa de suelo, %Alo y %Feo, representan principalmente materiales alofánicos y complejos Al(Fe)-humus. El valor resultante de la **suma de estos dos parámetros muestra una gran cantidad de propiedades covariantes** (físicas y químicas), como veremos en los capítulos siguientes. Por esta razón se utilizan para clasificar estos suelos mediante la introducción de “materiales ándicos” que deben contener valores de (Alo + ½ Feo) superiores al 2% (el factor ½ se debe a que el Fe tiene un peso atómico entorno al doble que el del Al y se introduce a efectos de normalización).

Aunque en el Capítulo 5 se estudiará con más detalle la clasificación de los suelos y propiedades asociadas, en este párrafo adelantamos la definición de los tres grandes tipos de Andosoles basada en las cantidades predominantes de: Alofana/Imogolita, Complejos Al-humus y Vidrio Volcánico. Hablaremos de suelos ándicos en aquellos casos donde no se alcanzan estas cantidades o lo hacen en un espesor de suelo insuficiente, por lo que presentan propiedades comunes, aunque menos pronunciadas que en los Andosoles. El conocimiento de esta nomenclatura será importante para asociar los tipos de suelos a las propiedades químicas, físicas, y a su uso y manejo, según se verá en los siguientes capítulos.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

1. Andosoles **alofánicos** o silándicos. La relación Al_p/Al_o inferior a 0.5 y el contenido de SiO_2 superior a 0.6%.
2. Andosoles **organominerales** o aluándicos. La relación Al_p/Al_o es superior a 0.5 (en las Islas Canarias típicamente cercana a 1.0) y el contenido de SiO_2 inferior a 0.6%. Pueden acumular más carbono orgánico y son más ácidos que los Andosoles silándicos.
3. Andosoles **Vítricos**. La alteración del material tefrítico es escasa pero suficiente para separarlos de los no-suelos.

2.4 Esquema de la formación de los diferentes minerales secundarios

Con objeto de situar la formación de los diferentes minerales secundarios en un contexto climático y cronológico, es decir, explicar su estabilidad y el recorrido de su evolución, en este párrafo se describen brevemente los procesos de formación de los minerales secundarios a partir de la hidratación e hidrólisis de los silicatos constituyentes de las rocas volcánicas:

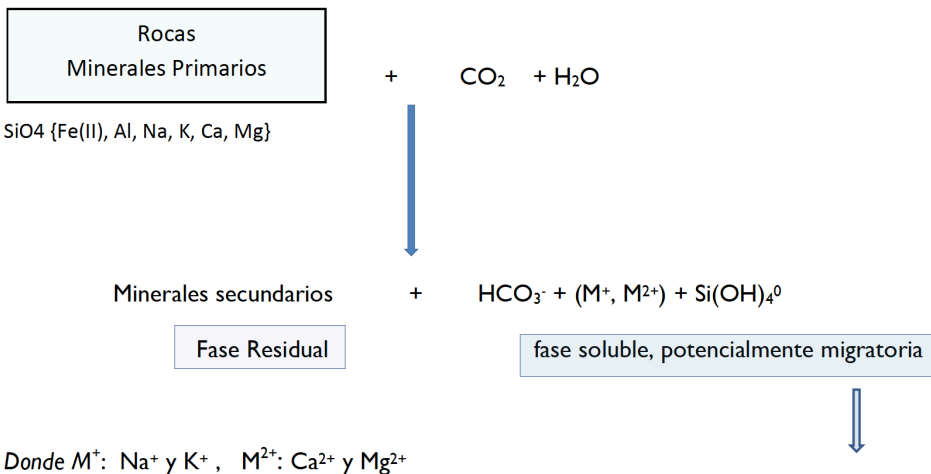


Figura 2.5. Alteración de las rocas y formación de minerales secundarios.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

El primer término de la reacción representaría un silicato o un conjunto de silicatos que contienen diferentes elementos metálicos. En los materiales piroclásticos predominarían o abundarían los vidrios. En la reacción, el silicio aparece como $|\text{SiO}_4|$ ya que este grupo silicato existe físicamente, tanto individualmente (ej. Olivino) como polimerizado. Esta unidad estructural también aparece en la molécula de ácido silícico en disolución (comúnmente, llamada sílice disuelta). La composición de la fase migratoria contribuye a explicar las características más relevantes de las aguas subterráneas de las Islas Canarias: aguas bicarbonatadas con diferentes proporciones de Na y Mg y elevadas concentraciones de SiO_2 (Custodio, 1978).

El conjunto de minerales secundarios formados constituye la Fase Residual, insoluble, que puede estar constituida por minerales de arcilla y oxi-hidróxidos de los metales mayoritarios en las rocas: Fe y Al, y en menor medida Mn. La composición de la fase residual depende principalmente de la composición de la roca original y el tiempo de residencia, determinado por la cantidad y velocidad del agua que percola a través del suelo. Estos factores están determinados por las condiciones climáticas (precipitación, temperatura), la permeabilidad y posición de los suelos en el terreno (zonas elevadas, depresiones).

En condiciones de pluviometría elevada y donde esté favorecida la eliminación de la fase soluble, tendríamos la siguiente secuencia temporal simplificada de la aparición/transformación de los minerales secundarios:

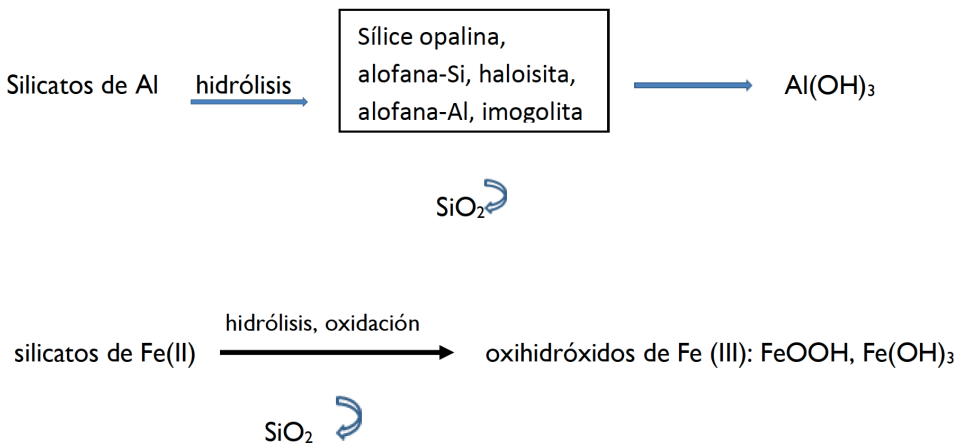


Figura 2.6. Proceso de desilicificación

Observar que, durante la alteración de los silicatos de Al, de izquierda a derecha, va disminuyendo el contenido en silicio (Si) de los minerales cuya importancia relativa depende de la velocidad de percolación de las disoluciones procedentes de la alteración. Se habla de un proceso de desilicificación. Es frecuente observar horizontes o láminas de acumulación de sílice en suelos recientes (Figura 2.7). En la última etapa de desilicificación, los minerales secundarios están muy empobrecidos en Si; este proceso ha dado lugar a los suelos donde predominan los oxi-hidróxidos de Fe y Al, Oxisoles y Ferralsoles, característicos de las zonas intertropicales. Los oxi-hidróxidos de Fe aparecen desde las primeras fases de la alteración. En Canarias, los hidróxidos de aluminio, en sus diferentes fases, son frecuentes en suelos desarrollados sobre materiales antiguos de zonas húmedas, aunque no es infrecuente encontrarlos ya en suelos sobre materiales relativamente recientes, asociados a una elevada velocidad de percolación de las disoluciones de alteración. Hay que destacar que es frecuente la coexistencia de fases con diferente riqueza en Si, por ejemplo, alofana y fases vítreas con hidróxido de Al (por ej., suelo N2). A esta secuencia de minerales se superpondría la formación de los complejos Al(Fe)-humus. El perfil de la Figura 2.7 representaría las primeras etapas de alteración de piroclastos, donde se libera gran cantidad de sílice que puede aparecer localizada en láminas en las interfases de diferentes texturas. La vegetación tiene un papel importante en acelerar los procesos de alteración mediante su influencia en la dinámica del agua y la producción de compuestos orgánicos ácidos y/o complejantes (Figura 2.8).

Existen numerosos estudios sobre el tiempo requerido para la transformación de los minerales metaestables secundarios en minerales cristalinos. Es difícil hacer una predicción general debido a la gran variedad de factores que influyen en esta evolución. Wada (1989) estima entre 6000 y 10 000 años la aparición de haloisita a partir de alofana e imogolita en la transformación de cenizas volcánicas en zonas húmedas templadas. Torn et al. (1997) observaron la transición entre Andisol y Oxisol entre 1400 y 4100 ka en Hawaii (a más de 1000 m s.n.m. y precipitación entre 2000 y 3000mm).

Cuando el tiempo de residencia de la fase soluble migratoria aumenta como consecuencia de una mayor aridez o impedimentos de drenaje aparecen arcillas 2:1 tipo esmectita que pueden formarse en menos de 1000 a y carbonatos de Ca/Mg. Entre ambas situaciones se produce una gran cantidad de combinaciones de minerales secundarios. En Tejedor et al. (2007) se describen las climosecuencias de suelos que aparecen sobre materiales antiguos y recientes en diferentes situaciones del relieve.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS



Figura 2.7 Acumulación de sílice (duripan) en la interfase entre un suelo vítrico superficial y una capa de piroclastos. (La Dehesa, El Hierro)



Figura 2.8 Alteración preferencial de material piroclástico asociado al flujo de agua alrededor de una raíz y a los exudados radiculares

2.5 Interés de los materiales piroclásticos en aplicaciones agrícolas y ambientales

Los materiales piroclásticos, por sus características texturales, porosidad y densidad, entre otras, tienen multitud de aplicaciones. Entre ellas destacan la utilización de lapilli y pumitas denominadas en Canarias picón y jable, respectivamente⁶, como arenados para reducir la evaporación y erosión en los suelos agrícolas. Por otra parte, los mismos piroclastos pueden dar lugar a la formación relativamente rápida de suelos en condiciones de regadío, como se comentará en el Cap. 5. Recientemente se han realizados proyectos que contemplan la utilización de piroclastos como medios filtrantes para el tratamiento de aguas residuales, incluyendo sustratos para la construcción de humedales artificiales. Aquí se comentan brevemente algunos trabajos relevantes sobre estos temas.

Arenados

Destacan los arenados con picón en la isla de Lanzarote y con pumitas en Tenerife. En comparación con los suelos no cubiertos, los arenados mejoran la conservación de humedad debido al efecto positivo que ejercen en la evaporación y la infiltración. Se ha llegado a registrar hasta ocho veces más agua en los suelos cubiertos por lapilli en comparación con los suelos desnudos, incluso en la estación más seca del año (Tejedor et al., 2002). Como consecuencia, los arenados contribuyen a rehabilitar suelos salinos. El efecto protector de la capa de piroclastos frente a la erosión eólica es especialmente importante en Lanzarote. Más recientemente, la llegada de nuevos recursos hídricos no convencionales (aguas desaladas y regeneradas) ha promovido la puesta en riego de los arenados en Lanzarote, lo que ha hecho aumentar considerablemente el rendimiento de las cosechas. Sin embargo, los efectos negativos de la calidad del agua requieren un manejo adecuado del riego para evitar, entre otros, los riesgos de acumulación de boro y sales (Díaz et al. 2013). Hay que destacar, por otra parte, en algunos sistemas de riego de la Isla de Lanzarote que la capa de lapilli constituye un tratamiento añadido del agua regenerada que percola a través de este medio poroso (filtración, oxidación), como se comentará en el siguiente párrafo.

⁶ No confundir con el término jable utilizado en Lanzarote para designar arenas orgánicas

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS



Figura 2.9 Riego en arenado con picón en Lanzarote (F. Díaz Peña). El riego con aguas regeneradas en sistemas tradicionalmente de secano puede permitir un incremento de la actividad agrícola en la isla, pero debe ir acompañada de los estudios necesarios que permitan adoptar medidas adecuadas para asegurar la sostenibilidad de estos sistemas.



Figura 2.10 Arenado con jable en el Sur de Tenerife (D. Díaz Rios)

El uso de piroclastos como medios filtrantes para el tratamiento de aguas residuales

Los piroclastos poseen excelentes propiedades filtrantes para reducir los sólidos en suspensión, Demanda Química de Oxígeno (DQO) y patógenos de las aguas residuales; además pueden contener compuestos reactivos como zeo-

litas y productos amorfos, efectivos en la retención de solutos como fosfatos y metales. Por todo ello son adecuados para su utilización en sistemas de flujo subsuperficial (horizontal, vertical o combinado) cuyos efluentes pueden reutilizarse para el riego localizado, destinarlos a la construcción de humedales artificiales o, simplemente, a un vertido apropiado.

El Proyecto SUSTRADEP, promovido por el Instituto Tecnológico de Canarias (ITC), tuvo como objetivo llevar a cabo un inventario de materiales locales que pudieran servir de sustratos o medios filtrantes para humedales artificiales y cuya extracción fuera viable. A priori, los materiales piroclásticos se consideraron de interés debido a las propiedades antes citadas; por otra parte, al ser utilizados como suelos agrícolas y como sustratos en horticultura, existía una información en las Islas sobre su comportamiento: alteración, liberación de solutos, propiedades mecánicas. Según directrices del ITC se realizó el estudio de picones únicamente debido a sus mejores propiedades mecánicas frente a las pumitas, de cara al mantenimiento de los humedales. Se seleccionaron 19 muestras de diferentes canteras de las islas de La Palma, El Hierro, Gran Canaria y Tenerife. Se estudiaron: composición y propiedades físicas más relevantes. En la tabla A2. 6 se muestran los datos de densidad, porosidad y superficie específica por diferentes técnicas de los picones estudiados que mostraron una gran superficie específica y microporosidad en comparación con otros medios filtrantes de tamaño de partícula similar. Además, se realizaron ensayos de reactividad y de flujo en columnas cuyos resultados aparecen en el Informe Final de este Proyecto (Hernandez Moreno, 2011).

Falcón-Cardona et al. (2015) estudiaron el comportamiento de un lapilli frente a un efluente de vaquería en columnas con flujo insaturado, obteniendo una reducción de la DQO, amonio, fosforo y sólidos en suspensión superiores al 80%. El efluente tratado presentó una calidad asumible para el riego localizado subsuperficial.

El uso del picón en cultivo sin suelo

Por sus características granulométricas y mecánicas, los picones son excelentes sustratos para el cultivo sin suelo. Aunque actualmente han sido ampliamente desplazado por otros sustratos, presentan una serie de cualidades por las que habría que reconsiderar su uso (Santos Coello y Ríos Mesa, 2013): accesibilidad y bajo precio, menor huella de carbono que otros sustratos (por fabricación y transporte), y larga duración. Lo citados autores también destacan la mejor calidad organoléptica observada en algunos cultivos frente a otros sustratos.

APENDICE 2

A2.1 Aspectos relevantes de las rocas volcánicas citadas en este capítulo.

Tabla A2.1 Clasificación de las Rocas Piroclásticas (adaptado de Schmid, 1981)

Díámetro (mm)	No Consolidadas	Consolidadas
>64	Bloque o Bomba	Aglomerado
2-64	Lapilli	Toba o Piedra de Lapilli
0.06 - 2	Ceniza gruesa	Toba gruesa
< 0.06	Ceniza fina	Toba fina

Pumita (Pómez): Fragmentos piroclásticos altamente vesiculares, densidad aparente < 1.0 g/cm³ Típicamente de composición riolítica o dacítica. Los fragmentos piroclásticos de composición basáltica son generalmente más densos y se denominan escorias

Tabla A2.2 Prefijos utilizados para nombrar las rocas que contienen vidrio volcánico (Le Maitre et al., 2002)

% vidrio	Prefijo
0-20	Portadoras de vidrio
20-50	Ricas en vidrio
50-50	Vítreas

Tabla A2-3 Cronología de las Series Volcánicas en las Islas Canarias (adaptado de Carracedo, 1980)

I. 20 Ma a 5.1 Ma:

Primer Ciclo Volcánico (Mioceno), representado en todas las islas excepto La Palma y El Hierro.

II. 5.1 Ma hasta unos pocos miles de años:

Segundo Ciclo Volcánico (Plioceno-Cuaternario). No existen en La Gomera.

III. Unos pocos miles de años hasta el presente:



Actividad Volcánica Reciente (tampoco identificada en La Gomera) y erupciones recientes con fechas históricas (La Palma, Tenerife y Lanzarote)

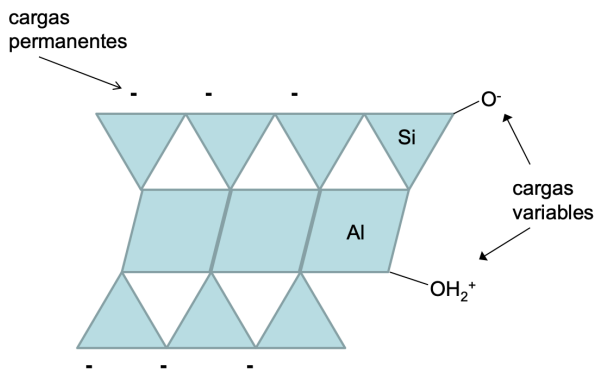
A2.2 Origen de las cargas eléctricas en las partículas o componentes del suelo

- Carga Permanente (estructural)

Se originan por sustituciones isomorficas en las redes cristalinas, por ejemplo, Si por Al en las arcillas 2:1 (ilitas, esmectitas). Son predominantemente cargas **negativas**. Aunque se ha apuntado su existencia en los materiales alofanicos y haloisita, su importancia e incidencia no se han establecido de forma general.

- Carga Variable, dependiente del pH

Está ligada a los grupos funcionales superficiales. En el caso de las partículas minerales, los más abundantes son los grupos hidroxilo expuestos en la periferia del mineral; se habla de superficies hidroxiladas. Los grupos funcionales más representativos son $-AlOH$, $-FeOH$ y $-SiOH$ que se encuentran en los oxi-hidróxidos de Al y Fe, alofana e imogolita, así como en los bordes de los filosilicatos. En el caso de los óxidos, las superficies interaccionan con las moléculas de agua formando siempre superficies hidroxiladas, como la que aparece en el esquema de la Figura A2.2. En el caso de los compuestos húmicos, los más representativos son los grupos carboxílicos  e hidroxilos fenólicos, . Los grupos R- Al-OH (siendo R una molécula orgánica o parte de un ácido fúlvico/húmico) son característicos de los complejos órgano-minerales.



Cargas permanentes y variables en un filosilicato 2:1

Figura A2.1 Tipos de carga eléctrica en la superficie un paquete estructural de un filosilicato 2:1 (ver texto para explicación)

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Todos estos grupos pueden disociarse (desprotonación) en función del pH:

$-S-OH \Rightarrow -S-O^- + H^+$ (siendo S el átomo o ion de la superficie del sólido al que está unido el hidroxilo). Por lo tanto, se crea una carga negativa en la superficie. En el caso de los hidroxilos unidos al Fe o Al, debido al carácter anfótero de estos elementos, se puede producir una protonación:

$-S-OH + H^+ \Rightarrow -S-OH_2^+$; por lo que se crea una carga positiva en la superficie.

En la Figura A2.2 se muestra la variación de carga superficial en función del pH en un óxido de hierro. En las partículas que pueden presentar cargas positivas y negativas, puede existir un valor de pH al cual la carga neta superficial es nula. Este pH se denomina punto isoeléctrico. En un sistema de partículas se habla de punto de carga cero (PCC). Los minerales de arcilla con carga permanente importante no son capaces de generar carga positiva suficiente para alcanzar un punto de carga cero. En la Tabla A2.4 se dan los valores de PCC de minerales relevantes en suelos ándicos.

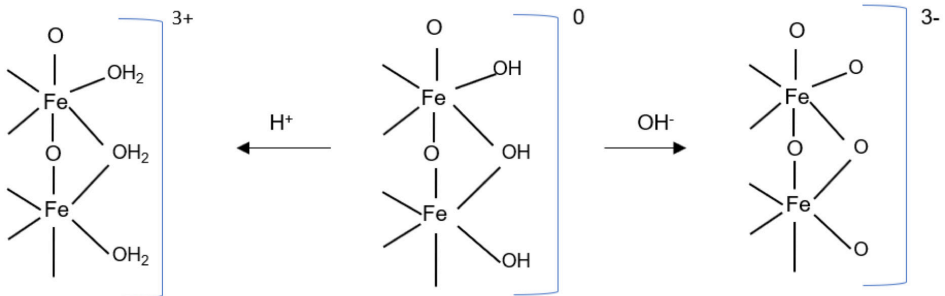


Figura A2.2 Esquema de la variación de la carga eléctrica superficial en función del pH en un óxido de hierro.

Tabla A2.4 Punto de carga cero en minerales relevantes de suelos de carga variable

Mineral	PCC	Mineral	PCC
Cuarzo y Sílice	2.0 - 3.0	Goetita	7.0 -8.0
Alofana	4.0 - 6.0	Hematites	8.0 -8.5
Caolinita	4.0 - 5.0	Gibsita	8.0 - 9.0

El predominio de uno u otro tipo de componentes en los suelos ha llevado a distinguir entre los suelos de carga variable y carga permanente. Los valores elevados del punto isoeléctrico de los oxi-hidróxidos de Fe y Al permiten la existencia de cargas positivas en suelos neutros y ácidos y van a ser responsables de la estabilidad de la estructura de los suelos.

A2-3 La distribución de aniones y cationes en una disolución en contacto con una superficie cargada negativamente: La doble capa eléctrica

La presencia de cargas eléctricas superficiales en los componentes coloidales de los suelos se traduce en una propiedad muy importante: la capacidad de intercambio iónico. Cerca de las superficies cargadas se produce una acumulación de iones de signo opuesto a la carga de la superficie (contraiones), es decir, la concentración de contraiones es mayor cerca de la superficie que en la disolución no afectada por el campo eléctrico; asimismo, la concentración de los iones del mismo signo que la superficie aumenta al aumentar la distancia a la superficie (Figura A2.3). La distribución de aniones y cationes de la disolución en función de la distancia a la superficie de las partículas se describe mediante el modelo de la doble capa difusa. Como conclusiones más importantes de la ecuación fundamental de la doble capa difusa, destacamos las siguientes (van Olphen, 1977):

1. El espesor de la capa de contraiones disminuye al aumentar la concentración del electrolito (aplicación a la estabilidad de la estructura)
2. El espesor de la capa de contraiones aumenta al disminuir la valencia del contraión (aplicación a la estabilidad de la estructura por sodificación)
3. En superficies de carga variable, la carga superficial es proporcional a la concentración de electrolito, es decir, **al aumentar la concentración salina, se generan cargas mediante mecanismos de protonación o desprotonación** (ionización) de los grupos -OH superficiales.

Los puntos 1 y 2 son esenciales para explicar la estabilidad de los coloides del suelo en función de sus condiciones fisicoquímicas y sus consecuencias (variación de la tendencia a dispersar o flocular en respuesta a la calidad de las aguas de riego, consecuencias sobre la permeabilidad, hinchamiento, etc., ver Cap. 4).

El punto nº3 puede explicar la variación de capacidad de cambio aniónico y catiónico del suelo con la concentración salina en los suelos de carga variable y la variación del pH del suelo al hacerlo la concentración salina el medio (Δ pH, ver párrafo 3.1.4 y Figura A3.1)

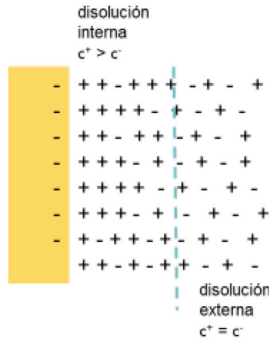


Figura A2.3. Distribución de los cationes y aniones de una disolución cerca de la superficie cargada negativamente de un sólido. C^+ y C^- es la concentración de cationes y aniones, respectivamente (meq/L). Lejos de la superficie, donde no influye el campo eléctrico de la misma, $C^+ = C^-$.

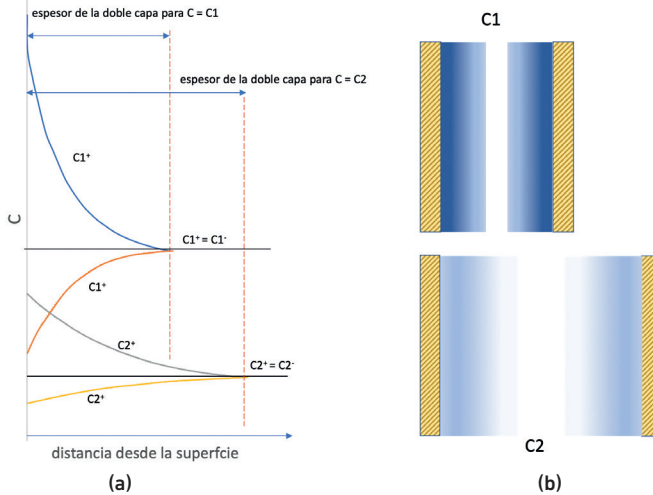


Figura A2.4. Curvas que representan la variación de cationes y aniones desde la superficie de la Figura A2.3. Espesor de la doble capa a dos concentraciones de electrolito C1 y C2. (adaptado de van Olphen, 1977). $C1^+$ y $C2^+$ representan el exceso de cationes para la cada concentración inicial de electrolito. Análogamente para el déficit de aniones. En la Figura (b) se representan las superficies de partículas cargadas negativamente y el espesor de la doble capa asociado para concentraciones C1 y C2. La disminución del espesor de la doble capa permite la aproximación de las partículas y favorece la floculación. Esta representación es útil para entender los fenómenos de dispersión-floculación de los sistemas agua-arcilla descritos en el Apéndice 4 (A4-5).

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Tabla A2.5 Superficie específica y capacidad y tipo de intercambio iónico de alofana y minerales de arcillas mencionados en este estudio

Mineral	So (m ² g ⁻¹)	CIC cmol _c kg ⁻¹)
Caolinita	7-30	2-15 (variable)
Haloisita	10-45	10-40 (variable)
Ilita	10-40	64-100
Vermiculita	600-800	100-150
Esmectita/Montmorillonita	600-800	80-150
Alofana	100-800	5-350 (variable)

Tabla A2.6 Caracterización de superficie específica, porosidad y densidad de los picones del Proyecto Sustradep

Nº	Vi mL/g	Densidad aparente	Densidad esqueletal	Densidad He	%volumen			%peso			BET m ² /g
					PorosT-Hg	Poros T-He	microp-Hg	PorosT-Hg(w)	microp-Hg(w)	BET	
1	0.11	2.25	2.99	3.16	24.80	28.80	17.86	11.02	9.22		
2	0.18	1.97	3.02	3.05	34.60	35.41	25.95	17.56	13.48	1.91	
3	0.37	1.57	3.70	3.08	57.50	49.03	34.50	36.62	18.74		
4	0.08	2.37	2.94	2.93	19.40	19.11	14.74	8.19	6.13	4.24	
5	0.30	1.63	3.24	2.86	49.60	43.01	29.76	30.43	15.83	1.35	
6	0.18	1.77	2.58	2.60	31.60	31.92	21.49	17.85	12.26	3.66	
7	0.18	1.75	2.57	2.62	32.00	33.21	30.72	18.29	18.22	2.86	
8	0.18	1.70	2.47	2.48	31.20	31.45	29.64	18.35	17.58		
9	0.24	1.76	3.05	2.73	42.50	35.53	19.13	24.15	9.08	8.80	
10	0.29	1.49	2.61	2.67	42.90	44.19	22.31	28.79	15.42		
11	0.28	1.50	2.61	2.55	42.50	41.18	37.40	28.33	24.16	2.92	
12	0.49	1.12	2.45	2.59	54.40	56.76	31.55	48.57	29.39	4.40	
13	0.20	1.70	2.60	2.48	34.60	31.45	32.18	20.35	17.21	0.49	
14	0.24	1.66	2.76	2.59	39.80	35.91	35.02	23.98	19.04	0.81	
15	0.31	1.49	2.80	2.80	46.60	46.79	19.57	31.28	13.19	3.30	
16	0.22	1.70	2.75	2.98	37.90	42.95	28.43	22.29	18.95		
17	0.21	1.78	2.82	2.71	37.00	34.32	27.75	20.79	14.46		
18	0.06	2.48	2.90	3.03	14.50	18.15	12.33	5.85	6.22		
19	0.09	2.49	3.18	3.26	21.60	23.62	17.28	8.67	7.59		

Vi : Volumen de intrusión con mercurio

PorosT Hg: Porosidad Total con mercurio

Microp-Hg: Microporosidad calculada a partir de 80µm

BET: Superficie específica por adsorción N₂

LECTURAS DE INTERÉS

- Carracedo, J.C. (2011). Geología de Canarias. Origen, Evolución, Edad y Volcanismo. Editorial Rueda. Madrid. 398 pp.
- Cradwick, P.D.G., V.C. Farmer, J.D. Russell, C.R. Masson, K. Wada, and N. Yoshinaga. (1972). Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature (London) Phys. Sci.* 240:187-189.
- Hernández-Moreno, J.M., Tejedor, M. y Jiménez, C.C. (2007). Effects of land use on soil degradation and restoration in the Canary Islands, pp:565-580, *En: Soils of Volcanic Regions of Europe*. Springer-Verlag, Berlin.
- Mizota, C. and van Reeuwijk, L.P. (1989). Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions. *Soil Monograph 2*, ISRIC, Wageningen.
- Shoji, S., Nanzyo, M. y Dahlgren, R.A. (1993). Volcanic ash soils. Elsevier. *Developments in Soil Science 21*. Amsterdam, Holland. xxiv +288 pp.
- Takeda, A., Kimura, K., Yamasaki, S., (2004). Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agricultural use. *Geoderma* 119, 291-307.
- Tejedor-Salguero, M.L., Hernández-Moreno, J.M. y Jiménez, C. (2007). Soils of volcanic systems in Spain. p.101-112, *En: O. Arnalds et al. (ed.) Soils of Volcanic Regions of Europe*. Springer-Verlag, Berlin.
- van Olphen, H. (1977). An introduction to clay colloid chemistry (2nd ed). John Wiley & Sons, New York, xviii + 318 pp.
- Wada, K. (1978) Structural formulas of allophane: *Proc. Int. Clay Conf. (Oxford)*: 537-545.

PROPIEDADES QUÍMICAS: IMPLICACIONES EN EL MANEJO Y CALIDAD DE LOS SUELOS

Características distintivas y consecuencias

- ✓ El valor de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y aniónico (CIA) presenta una gran dependencia del pH y la concentración salina de la disolución del suelo.
- ✓ Los métodos convencionales de determinación de la CIC pueden sobreestimar notablemente los valores reales encontrados en campo, pudiéndose alcanzar diferencias de hasta un orden de magnitud. Como consecuencia, parámetros importantes como el grado de saturación en bases han de evaluarse con especial cuidado.
- ✓ La retención específica de aniones y cationes es muy frecuente y determina un comportamiento muy particular de la dinámica de los nutrientes y contaminantes, por lo que los ensayos o análisis de suelos requieren una interpretación particular para este tipo de suelos.

3.1 Capacidad de Intercambio Iónico

La capacidad de intercambio iónico de un suelo es una propiedad que refleja la interacción entre los iones de una disolución en contacto y las superficies de las partículas sólidas cargadas eléctricamente. Debido a que históricamente la Ciencia del Suelo se desarrolló en zonas templadas donde predominan generalmente minerales de carga permanente (ver Cap. 2), el estudio del Intercambio Iónico en los suelos se enfocó principalmente al intercambio de iones cargados positivamente (cationes). Por otra parte, la presencia de minerales de carga variable implica que pueden existir cargas positivas superficiales en las partículas sólidas capaces de retener iones cargados negativamente (aniones), dando lugar a la existencia de una capacidad de intercambio aniónico (CIA). Los valores que puede alcanzar la CIA pueden ser importantes, de

hecho, en muchos suelos de la zona intertropical no es infrecuente encontrar suelos donde predomina la carga eléctrica positiva, es decir, donde la retención de aniones, por ejemplo, nitrato, es superior a la de cationes. La CIA no suele tener valores importantes en los suelos de Canarias y aparece principalmente en horizontes subsuperficiales de Andosoles y en suelos ricos en óxidos de hierro y aluminio.

3.1.1 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). Cationes de Cambio

La importancia de la CIC, a veces denominada "capacidad total de cambio" (CTC), radica en que es una medida de la reserva de nutrientes e influye en el poder amortiguador de las variaciones del pH del suelo frente a causas antrópicas o naturales. La magnitud de la CIC está relacionada con el contenido en arcilla y materia orgánica.

La CIC mide la aptitud de un suelo para retener cationes que pueden ser intercambiados por otros que entren en el sistema, por fertilización, por ejemplo. El proceso de intercambio entre un catión N^+ y un catión M^+ puede representarse por la ecuación siguiente:



Donde **S** simboliza la superficie de las fases sólidas, los puntos representan la interacción entre las fases sólidas y el catión (principalmente por atracción electrostática) y el subíndice (aq) representa el catión en la disolución acuosa que baña las partículas sólidas, fuera del alcance del campo de atracción de las fuerzas electrostáticas (representaría un catión de las sales solubles). La doble flecha significa que se trata de un proceso reversible. De esta forma, los cationes intercambiables, o cationes de cambio, entre los que se encuentran nutrientes importantes para las plantas, son retenidos por el suelo frente al arrastre por lluvia o riego, pero pueden ser tomados por las plantas; en este sentido se dice que los cationes **cambiables son asimilables**. En la tabla 3.1 se listan los nutrientes más importantes y las formas o especies en las que son tomados, catiónicas o aniónicas. Los cationes más importantes son Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ ; también denominados bases de cambio⁷. En suelos ácidos aparecen también aluminio (Al^{3+}) y manganeso (Mn^{2+}) junto con el ion hidronio H^+

⁷ Se denominan bases de cambio porque estos cationes no tienden a hidrolizarse con las moléculas de agua, sus hidróxidos respectivos son bases fuertes

(H₃O⁺). Los micronutrientes Zinc y Cobre también pueden encontrarse en forma cambiante pero no contribuyen significativamente a la CIC, al encontrarse en cantidades muy pequeñas, por lo que sus concentraciones se expresan en mg de elemento por kg de suelo (o partes por millón).

Tabla 3.1. Especies asimilables de elementos nutrientes en el intervalo de pH encontrado en los suelos

Nutriente		Nutriente	
Formas catiónicas de	Especies usadas por la planta	Formas aniónicas de	Especies usadas por la planta
Nitrógeno	Amonio, NH ₄ ⁺	Nitrógeno	Nitrato, NO ₃ ⁻
Potasio	K ⁺	Fósforo	Fosfatos, H ₂ PO ₄ ⁻ y HPO ₄ ²⁻
Calcio	Ca ²⁺	Azufre	Sulfato, SO ₄ ²⁻
Magnesio	Mg ²⁺	Boro	Ácido bórico, borato, B(OH) ₃ y B(OH) ₄ ⁻
Cobre	Cu ²⁺	Molibdeno	Molibdato, HMoO ₄ ⁻ y MoO ₄ ²⁻
Zinc	Zn ²⁺	Cloro	Cloruro, Cl ⁻

Al ser la atracción electrostática el mecanismo responsable del intercambio catiónico, la magnitud de la CIC dependerá de la cantidad total de carga negativa que presentan las partículas sólidas del suelo, que es igual a la densidad de carga negativa por la superficie específica.

$$CIC = \sigma \text{ (meq/m}^2\text{)} \times S_o \text{ (m}^2\text{/g)} \text{ (3.2)}$$

Siendo σ la densidad de carga negativa en miliequivalentes (meq) de carga y S_o la cantidad de superficie por unidad de masa de suelo. Las unidades resultantes de CIC caso serían: meq/g. Tradicionalmente la CIC se ha expresado en meq/100g, aunque por razones de armonización de unidades se recomienda actualmente expresarla en cmol₍₊₎/kg, que es numéricamente equivalente (el signo (+) hace referencia a los cationes); también suele utilizarse la expresión cmol_c/kg (centimol-carga). Como se discute a continuación, la **ecuación (3.2) tiene un sentido particular en algunos tipos de suelos volcánicos.**

Respecto a la importancia de relativa de la densidad de carga (σ) y de la superficie específica, responsables de la CIC, es preciso distinguir el comportamiento de los dos tipos de carga presentes en los suelos:

- (i) Superficies de carga permanente, representadas fundamentalmente por los minerales de arcillas 2:1.

(ii) Superficies de carga variable, oxi-hidróxidos de Fe y Al, silicatos de Al amorfos (alofana) y arcillas 1:1 (Haloisita, Caolinita). En este caso existen grandes variaciones de la densidad de carga con el pH y la fuerza iónica (salinidad) del medio (Cap.2) a través de los grupos funcionales S-OH:

- $S-OH \Rightarrow -S-O^- + H^+$ (siendo S el átomo o ion de la superficie del sólido al que está unido el hidroxilo). Por lo tanto, se crea una carga negativa en la superficie. En el caso de los hidroxilos unidos al Fe o Al, debido al carácter anfótero de estos elementos, se puede producir una protonación: $-S-OH + H^+ \Rightarrow -S-OH_2^+$; por lo que se crea una carga positiva en la superficie.

La contribución de σ va a ser importante, como puede observarse en la Figura 3.1 donde se muestran las variaciones de CIC y CIA en un suelo alofánico y un suelo arcilloso haloisítico rico en óxidos de Fe. Para cada suelo, la superficie específica es la misma, por lo que las variaciones de CIC se deben al efecto de las variaciones de pH y salinidad sobre σ . **Este es un ejemplo de cómo un suelo con una elevada superficie específica puede tener un valor muy bajo de CIC.**

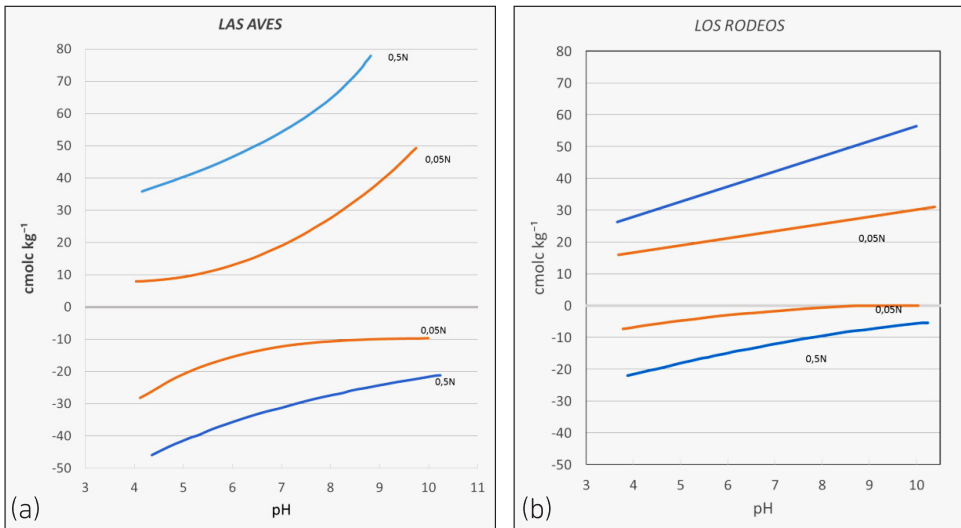


Figura 3.1 Variación de la CIC y la CIA con el pH y la salinidad en la fracción arcilla de un Andisol alofánico (a) y un suelo arcilloso (haloisita) rico en óxidos de hierro (b) de la Isla de Tenerife. Cada punto experimental se determinó a un valor de pH y concentración salina específicos (adaptado de González Batista et al., 1982). El suelo (a) es nuestro suelo de referencia N2.

Nótese en la Figura 3.1 que, para un nivel dado de salinidad, existe un valor de pH al cual la carga neta superficial es cero ($CIA = CIC$), es decir, se alcanza el punto de carga cero (PCC), introducido en el Capítulo 2. Por encima y por debajo de este PCC predominan, respectivamente, cargas negativas y positivas.

Este comportamiento de las superficies de carga variable va a tener importantes repercusiones en la evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los suelos mediante los métodos analíticos convencionales: determinación e interpretación de CIC, influencia de la relación suelo/agua en la interpretación de la concentración de sales solubles de extractos de suelos, influencia de las condiciones de medida en la determinación del pH del suelo, grado de saturación y recomendaciones de encalado de suelos ácidos. Estos aspectos se tratarán en los párrafos siguientes.

3.1.2 Medida de la CIC. Limitaciones de los Métodos Convencionales. La CIC efectiva

Debido a que siempre existen en los suelos componentes de carga variable (materia orgánica, óxidos), los métodos de determinación de la CIC de los suelos utilizan medios tamponados (que amortiguan las variaciones de pH) para tener un pH de referencia, por ejemplo los métodos oficiales en España utilizan acetato amónico 1M a pH 7 y, en el caso de suelos con carbonato cálcico, acetato sódico 1M a pH 8.2 (MAPA, 1994). El procedimiento consiste en desplazar los cationes cambiables con un catión índice, amonio o sodio (se utiliza la expresión: saturar el suelo con un catión índice). En esta primera etapa obtendríamos la composición y concentración de los cationes cambiables. En un segundo paso, se determina la cantidad de catión índice con el que se puede calcular el valor de CIC. Por ejemplo, en el caso del amonio:



La elevada concentración del amonio (1M) es necesaria para desplazar cuantitativamente los cationes cambiables. En los suelos de carga variable, como puede deducirse de la Figura 3.1, estas condiciones de pH y concentración de la sal del catión índice pueden conducir a sobreestimaciones muy importantes de la CIC con respecto a la que presentan en condiciones de campo, lo que ha conducido al concepto de **CIC real o de campo** (valor de capacidad de cambio correspondiente a las condiciones de campo) y **CIC potencial**. Se han desarrollado metodologías para determinar la CIC en condiciones de campo, por ejemplo, el método de la plata-tiourea (AFNOR); sin embargo, los protoco-

los experimentales asociados requieren tiempo y necesitan personal técnico, por lo que se ha extendido el uso de la llamada **CIC efectiva** (CICe), que es la suma de los cationes cambiabiles básicos (Na, K, Ca y Mg) más, en su caso, los cationes ácidos (Al+H).

En la tabla 3.2 se muestran las diferencias entre CIC y CICe en suelos de carga variable, las diferencias se acentúan en el suelo alofánico debido a su gran superficie específica. Las diferencias entre los valores de CIC (amonio) y CICe en los Andosoles pueden llegar a un orden de magnitud.

Tabla 3.2 Valores de CICe y CIC (amonio pH 7) en horizontes B de suelos ricos en óxidos cristalinos, (Juo et al., 1976) y de un suelo alofánico forestal de Tenerife (Arbelo et al., 1989). Las letras después del nombre del suelo indican la mineralogía predominante

Suelo	pH _{H2O}	Arcilla %	CICe	CIC amonio	% CICe/CIC amonio
Alfisol, <i>K</i>	6.0	54	5.3	7.3	73
Ultisol, <i>K</i>	4.5	34	2.5	5.2	48
Alfisol, <i>Ox</i>	5.8	68	8.9	9.6	93
Oxisol, <i>Ox</i>	5.3	56	4.9	10.9	45
Andosol, <i>A</i>	6.1	(*)	10	75	13

Ox óxidos de hierro y aluminio; *K* caolinita; *A* alofana
 (*) Valor muy dependiente del método utilizado (ver capítulo 4)

En la Figura 3.2 se comparan los valores de CICe y CIC potencial (por acetato amónico) en suelos forestales de Canarias y otros suelos de referencia. Contrariamente a lo que podría esperarse, es decir, una correlación positiva entre los valores de CIC obtenidos por dos métodos diferentes, se observa, considerando globalmente todas las muestras, una relación con tendencia negativa entre ambos parámetros. Esta tendencia puede explicarse por la enorme capacidad de los suelos alofánicos de desarrollar carga eléctrica al aumentar el pH y la salinidad del medio (Figura 3.1): los mayores valores de CIC-amonio se corresponden con valores de CICe muy bajos. En los suelos con bajo carácter ándico, ambas CIC son del mismo orden.

Un aspecto a tener en cuenta en el caso de los suelos recientes que contienen vidrio volcánico es que la suma de cationes extraídos con acetato amónico es frecuentemente superior a la CIC determinada por este método. Esto es debido a la solubilidad de los vidrios en acetato amónico.

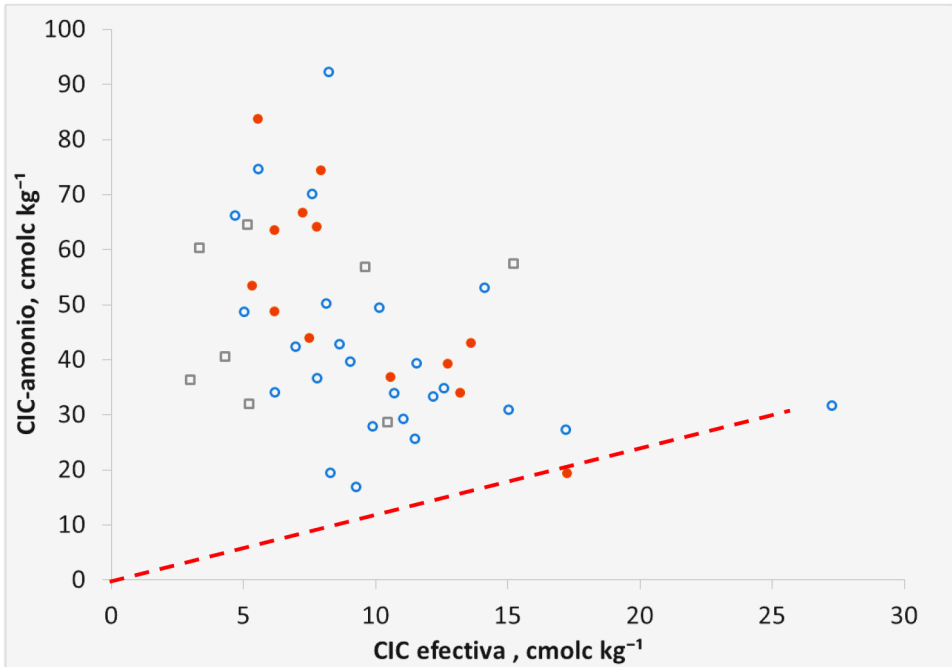


Figura 3.2 Relación entre la CIC determinada con acetato amónico y la CICE en suelos ándicos de las Islas Canarias y otras regiones volcánicas (Espino-Mesa et tal., 1993) determinada por dos métodos. ● y □ Método de Gillman ○ Método AgTU

La línea punteada representa la relación 1:1 entre ambas variables

3.1.3 Evaluación de la salinidad del extracto de la pasta saturada y de otros extractos acuosos en suelos alofánicos.

Los extractos acuosos de suelos se utilizan para determinar la concentración de sales solubles. El extracto de referencia es el extracto de la pasta saturada del suelo, cuya conductividad eléctrica se expresa como CEe. Los suelos salinos se clasifican utilizando este parámetro. La preparación de la pasta saturada es laboriosa, requiere tiempo y una cantidad importante de muestra, por lo que no es adecuada para estudios de seguimiento del cambio de concentración de solutos en el suelo como consecuencia del riego o de tratamientos. Por ello se utilizan extractos de suelo con diferentes ratios masa/agua, siendo frecuentes los extractos 1:5 y 1:10; las CE correspondientes se han anotado como CE_5 y CE_{10} , respectivamente. La relación entre CEe y la CE

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

de los extractos de suelo depende de la textura y de la presencia de sales de baja solubilidad o parcialmente solubles como el yeso. Para la ratio CE_e/CE_5 se han dado valores aproximados de 8, 11 y 14 para suelos arcillosos, francos y arenosos, respectivamente (Bennett et al., 2009). Aragüés y Millán (1986) apuntan un valor “normal” alrededor de 7-8 para suelos de zonas semiáridas. En la Tabla 3.3 se presentan los valores de CE_e , CE_5 y CE_{10} en algunos suelos alofánicos de referencia, junto con la suma de cationes en las disoluciones correspondientes. Los valores de las ratios CE_e/CE_5 oscilan entre 5.8 y 4.3, mucho más bajos que los valores de referencia antes indicados, lo que está de acuerdo con un aumento de la suma de cationes expresada en meq/100g de suelo. Este comportamiento, que podría corresponderse con la disolución de sales poco solubles, se ha atribuido a la desorción de sales que se produce al disminuir la salinidad de la disolución del suelo (Khasawneh y Adams, 1967), es decir, un catión cambiante se convierte en soluble cuando disminuye la salinidad del medio, como puede inferirse de la Figura 3.1.

Tabla 3.3 Conductividad eléctrica (dS/m) y suma de cationes (meq/100g) en las disoluciones de las pastas saturadas y extractos (1:5 y 1:10) en suelos alofánicos de referencia de Tenerife y La Palma (Arbelo et. al., 1989).

suelo	horizonte	Pasta saturada		Ext 1:5		Ext.1:10	
		CE	Σ cationes	CE	Σ cationes	CE	Σ cationes
Barlovento, N1	Bw1	0.44	0.20	0.11	0.63	0.13	1.32
	Bw2	0.33	0.14	0.10	0.59	0.12	1.10
Esperanza, N2	BwC	0.39	0.16	0.09	0.51	0.11	0.85
Chío, N5	Bw	0.82	0.43	0.14	0.63	0.17	1.75

3.1.4 Acidez del suelo, Grado de Saturación en Bases y Saturación de Aluminio

La presencia de Suelos Ácidos naturales en Canarias

La diversidad de factores de formación de los suelos de las Islas Canarias explica el amplio rango de acidez que presentan los suelos naturales, desde muy ácidos a muy alcalinos. Conviene recordar que el proceso de acidificación de los suelos se produce como consecuencia de una pérdida de los cationes básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) que son sustituidos en el complejo de cambio por cationes ácidos H^+ y Al^{3+} . Este proceso consta de las siguientes etapas: (1) adición al sistema de iones H^+ , procedente de la actividad biológica, vegetación y

anhídrido carbónico atmosférico, (2) intercambio de los cationes básicos por H^+ y eliminación de los primeros por las aguas de lluvia. Como resultado de este proceso, el complejo de cambio de los suelos se va enriqueciendo en H^+ (se dice que el suelo se desatura desde un estado saturado en bases) y el pH del suelo disminuye, dando lugar a la disolución de los silicatos de aluminio que constituyen los minerales de arcilla, apareciendo el ion aluminio que contribuye aún más, por su mayor poder de desplazamiento, al intercambio de los cationes básicos. Se puede deducir entonces que el proceso de acidificación está favorecido por un clima lluvioso en suelos permeables y bien drenados y que requiere tiempo. Efectivamente, en el Archipiélago Canario, los suelos naturales más ácidos se encuentran en zonas forestales sobre materiales antiguos de medianías y zonas altas, siendo generalmente Andosoles organominerales con haloisita, Ultisoles y suelos ferralíticos. El tipo de vegetación predominante también puede contribuir a la acidificación de los suelos, especialmente las plantas fijadoras de nitrógeno, como leguminosas o actinorrícicas (ver ejemplo al final del párrafo).

Además de la acidificación natural de los suelos, éstos pueden también acidificarse por acción humana, a través de las prácticas agrícolas como fertilizantes amoniacales o enmiendas de azufre. Citaremos algunos ejemplos sobre este tema al final de este párrafo.

Particularidades de la medida del pH en suelos de carga variable

La caracterización de la acidez del suelo se realiza fundamentalmente mediante la media del pH y del contenido de cationes cambiables ácidos (H^+ , Al^{3+}), que representa la llamada acidez cambiabile. Recordemos que la medida del pH en la suspensión del suelo es muy dependiente de la concentración salina y es útil disponer de las medidas de pH en agua y en un medio salino, normalmente KCl y $CaCl_2$, para una adecuada caracterización de la acidez. En suelos "normales", de carga permanente, la diferencia $pH_{KCl} - pH_{agua} = \text{delta pH}$ o ΔpH es **típicamente negativa**, es decir, los valores de pH en agua son mayores que los obtenidos en medio salino. En los suelos de carga variable puede ocurrir lo contrario si el suelo presenta carga positiva neta. En el Apéndice 3, Tabla A1.3, se describe el efecto de las sales en el valor del pH. Por lo tanto, ΔpH es **un parámetro diagnóstico** de la carga neta de la fracción coloidal del suelo; un valor positivo de ΔpH indica predominio de carga positiva, o CIA. En suelos ácidos de las Islas Canarias no es frecuente encontrar valores positivos de ΔpH . Se suelen encontrar en horizontes profundos (los compuestos húmicos

tienden a neutralizar la carga positiva) con presencia de oxihidróxidos de Fe y Al. Por otra parte, en los suelos alofánicos en general, ΔpH suele presentar valores negativos pero bajos (poca diferencia entre pH en agua y en KCl) debido a la ausencia de Aluminio cambiabile.

Hay que tener precaución con la interpretación del "Al cambiabile" al tratar el suelo con una disolución salina: la fuerza iónica tiene como efecto aumentar la solubilidad de los silicatos e hidróxidos de Al, especialmente si son amorfos o mal cristalizados (May y Nordstrom, 1991).

Grado de saturación en bases

Se define la saturación en bases como el porcentaje de la CIC (valor en campo) del suelo que está ocupada por cationes básicos (calcio, magnesio, potasio y sodio)

$$S(\%)^8 = 100 \times (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na}) / \text{CIC}.$$

De acuerdo con el proceso de desarrollo de acidez del suelo antes descrito, el grado de saturación en bases está relacionado con la acidez del suelo, aunque el tipo de dependencia depende de la textura y constituyentes del suelos. En los suelos saturados ($S = 100$) debe esperarse un pH cercano a la neutralidad. El grado de saturación en bases está relacionado con la fertilidad del suelo, por lo que es un parámetro muy utilizado en la clasificación de los suelos (por ejemplo, calificadores Eutric y Dystric)⁹.

Debido al carácter variable de la CIC, estos calificadores no pueden aplicarse directamente en los suelos alofánicos. Así, un suelo que pueda definirse como saturado utilizando la CICe puede resultar insaturado si utilizamos la CIC determinada con acetato amónico. Por ejemplo, el Andosol de la Tabla 3.2, prácticamente saturado en bases, presenta una saturación del 13% al utilizar la CIC determinada con acetato amónico y sería calificado como dístrico.

Criterios de la toxicidad por acidez, Saturación de Aluminio

Los efectos de la acidez del suelo sobre la nutrición vegetal y la actividad biológica se pueden producir como consecuencia la deficiencia y desequili-

8 No confundir con el porcentaje de saturación en agua (ver Cap.4)

9 Respectivamente, rico y pobre en nutrientes

brio de nutrientes o/y la toxicidad del aluminio. En algunos tipos de suelos, el manganeso también puede aparecer en cantidades significativas, este hecho es frecuente en suelos volcánicos, particularmente en rocas basálticas.

Uno de los índices más utilizados para predecir la toxicidad Al es la saturación de Aluminio, que representa la proporción de aluminio cambiante en la CIC del suelo. El grado de saturación del Al determina la solubilidad de este elemento y por lo tanto su concentración en la disolución del suelo, en contacto con las raíces de las plantas y los microorganismos.

$$\text{Sat Al, \%} = \frac{\text{Al}}{\text{CIC}_{\text{efectiva}}} \times 100$$

En la Tabla 3.4 se dan los valores críticos de saturación de Al basados en ensayos de suelos en gran cantidad de cultivos, especialmente de la zona Intertropical. Destacamos dos aspectos: (a) los límites de toxicidad son muy dependientes del método utilizado para determinar la CIC y (b) el valor del pH del suelo es orientativo, ya que por encima de valores de 5.0 o 5.5, el Al es poco soluble y cabe esperar un bajo contenido de Al cambiante.

Tabla 3.4 Valores de los modificadores en el sistema FCC (Fertility Capability System) para la caracterizar la acidez del suelo (Sanchez et al., 2003, ver también Apendice 5)

<p>modificador a = toxicidad por Al:</p> <ul style="list-style-type: none"> > 60% saturación de Al de la CIC (suma bases + Al) o > 67% saturación de Al de la CIC (determinada a pH 7) o > 86% saturación de la CIC (determinada a pH 8.2) o bien $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 5.0$ <p>modificador h: ácido</p> <p>10-60% saturación de Al de la CIC (suma bases+Al)</p>

Estudios sobre la acidez del suelo en Canarias

Existen pocos estudios orientados concretamente a la acidez de los suelos en las Islas Canarias, aparte de los estudios de reconocimiento. Como se indicó al principio de este párrafo, los suelos naturales más ácidos se encuentran en zonas forestales de medianías y zonas altas sobre materiales antiguos, donde predominan suelos ándicos organominerales con horizontes subsuperficiales arcillosos halosíticos. En los Andosoles alofánicos no se alcanzan los niveles

de acidez que pueden mostrar los primeros. En los suelos cultivados, el carácter ácido es frecuentemente inducido por las prácticas agrícolas. Así, Trujillo et al.(1986) evaluaron la necesidad de cal de suelos creados a partir de tobas sálicas del sureste de Tenerife y suelos de medianas del norte. En estos trabajos no se considera la clasificación de los suelos. Figueruelo (1986), en su estudio de suelos de viña de la comarca de Acentejo en Tenerife, encontró un 12% de suelos presentaba carácter extremadamente ácido ($\text{pH}_{\text{agua}} < 4$); los valores correspondientes en KCl ($\text{pH}_{\text{KCl}} < 4$) representaban un 65%. En estos trabajos no se valora la contribución de las prácticas agrícolas al desarrollo de la acidez del suelo. Espino Mesa (1986) estudió suelos ándicos naturales de Tenerife y suelos cultivados, ándicos localizados en las medianías del Norte y suelos pumíticos en el Sureste de Tenerife. En este trabajo se utilizaron los parámetros de diagnóstico de las propiedades ándicas y se estudió la especiación del Aluminio en las disoluciones del suelo. Por otra parte, Aboal et al. (2015) estudiaron en Andosoles de un bosque de Laurisilva de Tenerife la relación entre los parámetros relacionados con la acidez del suelo en las zonas del escurrido cortical de seis especies arbóreas y en la zona de infiltración penetrante. Encontraron las principales diferencias en el caso de *M. faya*, que es fijadora de nitrógeno (Figura 3.3). Atribuyeron estos resultados a un efecto combinado de la composición química y los volúmenes de agua de los flujos bajo cubierta, junto con factores inherentes a la rizosfera.

Finalmente, destacamos que se han utilizado enmiendas acidificantes cuando se cultivan plantas adaptadas a la acidez de los suelos, como la piña tropical. En este sentido es conveniente recordar que los suelos con acidez natural representan medios muy desaturados, es decir bajos niveles de cationes básicos y una concentración salina muy baja de la disolución del suelo. Los intentos de acidificar un suelo saturado, especialmente si contiene cenizas volcánicas (solubilidad en ácidos), conducen a un estado de acidez transitoria y a un aumento de las sales solubles (salinidad).

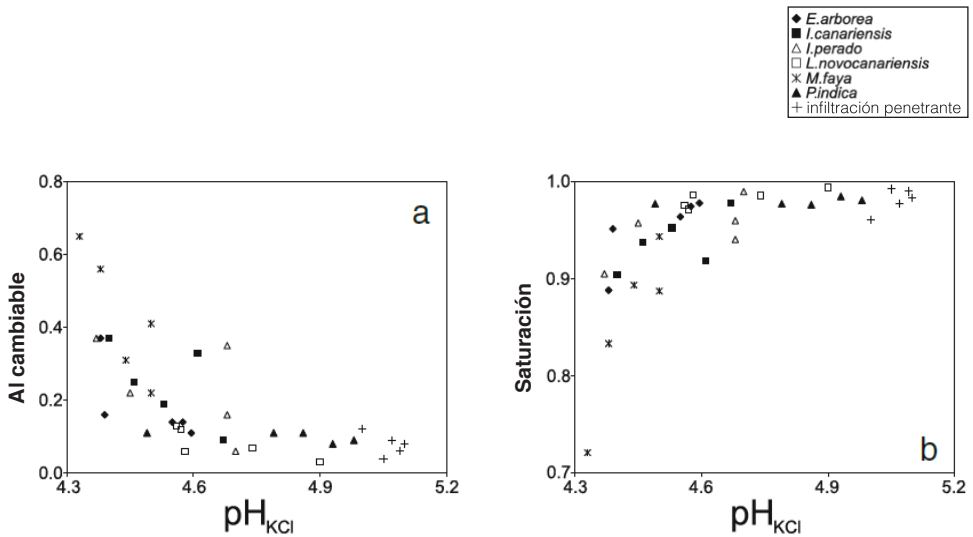


Figura 3.3 Relaciones entre el pH (KCl) del suelo y (a) aluminio cambiabile, (b) Saturación en bases, determinados en el área de infiltración del escurrido cortical bajo seis especies arbóreas y el área de infiltración penetrante en un bosque de Laurisilva (Aboal et al. 2015)

3.1.5 Retención selectiva (o fijación) de potasio y amonio.

En las Islas Canarias es frecuente encontrar suelos que, a pesar de presentar niveles elevados de potasio cambiabile extraído con acetato amónico, responden a la fertilización potásica; esto sugiere que el amonio extrae formas de potasio no asimilables por la planta y que puede existir una fijación de este catión. Efectivamente, algunos componentes de los suelos de las Islas pueden presentar mecanismos de fijación del potasio y el amonio:

(a) Compuestos alofánicos. Se ha descrito la retención selectiva del ion potasio por la captura de estos iones en poros de la alofana, es decir se trata de un fenómeno físico (Wada, 1985). Este mecanismo depende de la composición de la alofana, siendo las alofanas ricas en sílice las que presentan mayor selectividad. Debido a que los iones potasio y amonio son monovalentes y presentan un radio similar, el amonio puede desplazar de estas posiciones al potasio, pero no otros cationes (a tener en cuenta en la fertilización nitrogenada).

(b) Es bien conocida la selectividad por el potasio que presentan ciertos minerales de arcilla como illita y vermiculita; estos minerales se encuentran frecuentemente en los suelos de Canarias. La elevada afinidad de la haloisita por el potasio y el amonio está bien documentada (Joussein et al., 2005) y ha sido descrita en suelos de Canarias (Espino-Mesa y Hernández Moreno, 1994). Esta afinidad ha sido atribuida en parte a la presencia de minerales de arcilla interestratificados Haloisita/Esmectita de alta carga (Delvaux y Herbillion, 1990). El posible control de la solubilidad del potasio por sulfatos básicos de Al y K tipo alunita (análogos amorfos) se ha sugerido en suelos ándicos ácidos de Canarias (Espino-Mesa y Hernández Moreno, 1994).

(c) Algunos tipos de zeolitas¹⁰ presentes como productos de alteración natural o hidrotermal de material piroclástico sálico (jable, pumita, zahorra) presentan una elevada selectividad por el potasio y el amonio. Es muy frecuente la puesta en cultivo de suelos derivados de estos materiales en el Sur/Sureste de Isla de Tenerife.

Se han estudiado métodos alternativos para caracterizar el potasio cambiante en suelos ándicos. Uno muy utilizado es el del complejo plata-tiurea, AgTU (Pleysier y Juo, 1980).

En suelos naturales con características ándicas de Tenerife y La Palma, Arbelo et al. (1991) y Espino-Mesa et al. (1993), encontraron la siguiente relación entre el potasio extraído con acetato amónico (NH₄Ac) y AgTU:

$$K(\text{AgTU}) = 0.515 K(\text{NH}_4\text{Ac}) + 0.04 \quad (R^2 = 0.898)$$

Esta ecuación nos indica que el el AgTU extrae aproximadamente la mitad de potasio que el NH₄Ac. Este hecho puede atribuirse al gran tamaño de la molécula AgTU frente a los iones potasio y amonio, que presentan un radio similar. Es decir, la molécula de AgTU no puede penetrar en posiciones donde se encuentra el potasio pero sí puede el ion amonio.

En Canarias son frecuentes los niveles de K de cambio entre 4 y 5 cmolc/kg en suelos de cultivo (Hernández Abreu y Mascarel, 1980) que pueden considerarse *altos* a *muy altos* según criterios generales; por ejemplo, un valor de 1.26 meq/100g (cmol+/kg) ya es considerado como *muy alto* en un suelo

¹⁰ Tectosilicatos de estructura abierta en canales interconectados con capacidad para incorporar y ceder agua y cationes.

arcilloso (INIA, 2009). Debido a la existencia de los mecanismos de selectividad antes mencionados, es frecuente encontrar respuesta de los cultivos a los fertilizantes potásicos en suelos con niveles de potasio cambiabile (NH_4Ac) considerados elevados.

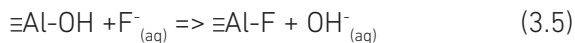
Hay que destacar que en suelos pumíticos o derivados de tobas sálicas, los contenidos en potasio cambiabile pueden ser anormalmente elevados. Así, en las fincas del proyecto BALTEN, los niveles máximos de potasio cambiabile por acetato amónico se encontraron entre 4 y 5 cmol/kg; excepto en dos fincas del sureste de Tenerife con suelos derivados de tobas sálicas conteniendo zeolitas donde se alcanzaban valores del orden de 25 cmolc/kg, tanto de potasio como de sodio. Estos valores coinciden con los encontrados por del Castillo (1994) en suelos pumíticos del Sureste de Tenerife. En este último trabajo se distingue entre "suelos pumíticos" y "suelos ricos en zeolitas" (filipita, clinoptilolita) procedentes de triturar tobas sálicas. Los primeros presentan valores medios de potasio cambiabile del orden de 6 mmolc/kg mientras que en los "suelos zeolíticos" se encuentran entre 20 y 25 cmolc/kg. Por otra parte, es conveniente destacar que, como consecuencia de la localización de las zeolitas en algunas tobas y piroclastos, no es infrecuente observar que las fracciones más gruesas que arena (>2 mm) de los suelos derivados de estos materiales presenten una CIC superior a la de la fracción fina.

3.2 La Retención específica de aniones y cationes en superficies hidroxiladas. Casos del Fósforo (P), Boro (B) y Metales Pesados

3.2.1 Mecanismos implicados

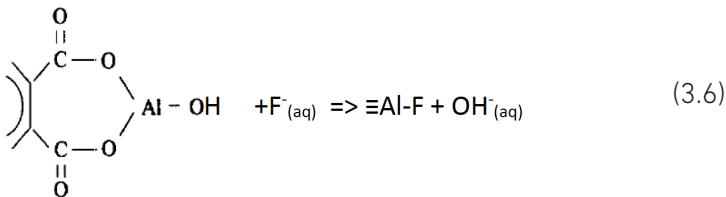
(a) Adsorción, Quimisorción

Las superficies hidroxiladas de los minerales del suelo pueden reaccionar con los aniones de la disolución del suelo intercambiando el grupo hidroxilo $-\text{OH}$ superficial con el anión¹¹ por ejemplo, con el ion fluoruro:



11 Por esta razón se denominan reacciones de intercambio de ligando

De esta forma, el ion fluoruro queda incorporado a la superficie y se libera un ion hidroxilo a la disolución; se denomina reacción de adsorción. En el caso de la reacción (3.5) también se utiliza el término quimisorción. El grado de reacción del fluoruro con la superficie es muy dependiente del pH al que transcurre la reacción y, en este caso, está favorecida a bajos valores de pH¹². La reacción (3.5) está favorecida por las elevadas energías de enlace de algunos aniones (fosfato, borato, fluoruro, sulfato, ácidos orgánicos) con el Al y Fe; incluyendo moléculas orgánicas que presenten grupos funcionales con estos aniones, como el glifosato (R- PO₃H₂, siendo R- el resto de la molécula orgánica). Las reacciones de intercambio de ligando también pueden tener lugar en complejos organominerales de Al, cuando el metal está parcialmente hidroxilado:



(b) Otros mecanismos implicados en la retención

Además de la adsorción, estrictamente superficial, pueden existir otros mecanismos de naturaleza física (p. ej., difusión) o química (p.ej., precipitación superficial) los que intervienen en el proceso de retención, por lo que también se habla de sorción. La relación de equilibrio entre el soluto sorbido o retenido (sorbato) por el sólido (sorbente) y la concentración de este en la disolución se denomina **isoterma de adsorción o de sorción**. Por ejemplo, al añadir progresivamente fosfato a un Andosol o suelo rico en óxidos de Fe y Al, inicialmente tendrán lugar la quimisorción (reacciones 3.7 a y b); al aumentar la concentración de P, este puede “penetrar” en la fase de un sólido (difusión en estado sólido) o a través de los microporos del suelo; si se alcanzan las condiciones de solubilidad se pueden formar fosfatos de Al, como la variscita o fosfatos de Fe, como la strengita (ver ejemplos de isotermas de sorción de P hasta elevadas concentraciones en la Figura A3.4). Las isotermas de sorción de P y otros aniones son frecuentemente bifásicas, caracterizadas por una re-

12 La adsorción máxima de un ácido tiene lugar a un pH igual a su pKa

acción inicial rápida seguida por una tasa de sorción mucho más lenta. Estos procesos lentos de sorción de los aniones en el suelo fueron estudiados por Barrow y Shaw (1975).

En la retención de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos interviene tanto el contenido y calidad de la Materia Orgánica del suelo como la microporosidad de los materiales alofánicos, como se apuntó en el Capítulo 2. En este sentido, Estévez et al. (2014) encontraron en diferentes tipos de suelos canarios que la capacidad de retención de ibuprofeno estaba correlacionada con las cantidades de materia orgánica y $(AlO^{+1/2} FeO)$.

(c) Aplicación de las reacciones de adsorción específica en la caracterización de la reactividad de los materiales ándicos

(i) Reacción con el fluoruro

Se basa en las reacciones (3.5) y (3.6). Debido a la gran superficie específica y porosidad de los materiales ándicos, la cantidad de iones OH^- liberados por el ion fluoruro es tan grande que, a pesar de la elevada capacidad amortiguadora ácido-base que presentan generalmente estos materiales, se pueden alcanzar valores de pH superiores a 9.0. Además, esta reacción es tan rápida que se utiliza para identificar materiales ándicos (incremento de pH a valores superiores a 9 en menos de un minuto después de tratar con fluoruro sódico, NaF). Este ensayo puede hacerse en el laboratorio o en campo (Fieldes y Perrot, 1966). En este último caso se utiliza un papel de filtro impregnado en fenolftaleína sobre el que se comprime la muestra de suelo; seguidamente se añaden unas gotas de NaF y, en caso positivo aparece una mancha color fucsia antes de un minuto (ojo con los suelos con carbonato que ya darían reacción alcalina solo con agua). Esta reacción se utiliza frecuentemente para el diagnóstico de los materiales ándicos, pero dejó de utilizarse como criterio de clasificación por una serie de inconvenientes como la reacción positiva de algunos minerales como la gibsita y los carbonatos.

(ii) La reacción con otros aniones como el fosfato y sulfato se ha utilizado como una medida de la reactividad de los materiales ándicos. En este caso, no se mide la cantidad de iones OH^- desplazados sino la cantidad del anión retenida. La retención de fosfato en condiciones estándar se utiliza como criterio de diagnóstico para clasificar las propiedades ándicas.

(iii) Reacción con oxalato (Reactividad Oxalato, Ro)

Como ya se ha indicado, el oxalato a pH 3 se utiliza para disolver selectivamente los compuestos de Al y Fe activos. La "reactividad oxalato", se basa en medir la cantidad de iones OH liberados en la reacción (para simplificar no aparecen las cargas en la superficie ni en los complejos AlOx):

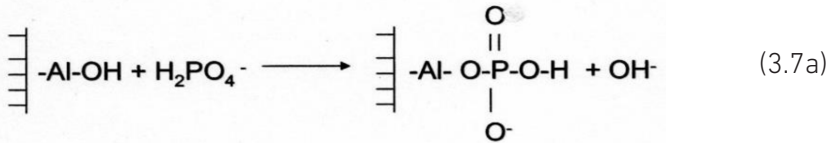


Siendo OX^{2-} el anión oxalato, $C_2O_4^{2-}$, y $\{AlOx\}_{(aq)}$ complejos solubles de Al

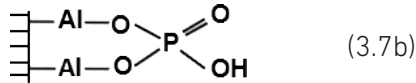
El procedimiento de medida de la Ro consiste en una titulación pH-stat de la suspensión suelo-oxalato a pH 6.3 (ver método en Apéndice 6). A estos niveles de pH, el par oxálico-oxalato se encuentra lejos de la zona de su capacidad amortiguadora, alrededor de pH3, por lo que la reacción (3.7) es bastante sensible a las variaciones de pH (Cubas García, 1985, Hernández Moreno et al., 1985; 1987; Fernandez Caldas et al., 1985). Los resultados obtenidos por estos autores indican que la reactividad Ro representa un método intermedio entre la disolución selectiva y la determinación de propiedades estrictamente superficiales, con el interés de poder asociar el número de iones OH⁻ desplazados a la cantidad de Al disuelta. En suelos canarios y de otras partes del mundo, los citados autores encontraron una buena correlación con la retención de fosfato (método de Blakemore). Un interés añadido de Ro es que es muy sensible al estado de humedad de la muestra. Como ya se ha comentado y se profundizará en el Capítulo 4, la porosidad de los suelos alofánicos es muy sensible a las variaciones de humedad, especialmente en el caso de las alofanas alumínicas y poco sensibles en las alofanas silíceas (Tabla 4.1). La reactividad Ro refleja esta variación de la porosidad de los tipos de alofana frente al estado de humedad de las muestras. Estos resultados hacen muy recomendable seguir investigando sobre el tema y llegar a una puesta a punto y simplificación del método, lo que, actualmente, se ve favorecido por la disponibilidad y funcionalidad de los valoradores automáticos.

3.2.2 Caso del Fósforo

Por ser un macronutriente, la retención de este elemento, en forma de fosfato, ha sido muy estudiada. El fosfato puede adsorberse en las superficies hidroxiladas o en los complejos orgánicos de Al mediante el mecanismo antes descrito:



Este mecanismo es el más importante en la retención de P en suelos, exceptuando los suelos con carbonato cálcico. La adsorción está favorecida a valores bajos de pH. Por otra parte, el fosfato, así como otros oxianiones, como sulfato y molibdato, pueden formar más de un enlace con la superficie hidroxilada de Al o Fe (3.7b), lo que disminuye la biodisponibilidad o asimilabilidad de este elemento (3.7b)



Si se sigue añadiendo fosfato, se puede producir la precipitación de fosfatos de Al y Fe muy insolubles. Por otra parte, debido a la elevada porosidad de compuestos alofánicos y oxi-hidróxidos de baja cristalinidad, los procesos de difusión pueden ser muy importantes en la retención de fosfato en suelos ándicos. La isoterma de sorción de fosfato puede en algunos casos dar información sobre la existencia de estos mecanismos. En la Figura A3.4 se presentan las isotermas de sorción de fosfato en algunos suelos de referencia de este libro (Cubas García, 1985) hasta concentraciones de P elevadas. Observamos que se producen diferentes etapas o fases de adsorción que pueden estar relacionadas con los mecanismos antes descritos. En la Figura A3.5 se presenta el sulfato desorbido por P en los mismos suelos.

Las reacciones (3.7) muestran una gran dependencia del pH, como ya hemos indicado; este comportamiento va a ser importante en el manejo de los nutrientes en el suelo. Otra consecuencia a destacar del efecto de la adsorción de aniones en las superficies hidroxiladas es el aumento de carga negativa superficial, es decir, el incremento de su CIC, como puede deducirse de la reacción (3.7). Este hecho se ha observado al fertilizar de forma intensiva suelos ándicos con fosfato (ver ejemplo con suelos BALTEN en Capítulo 5). El aumento de carga negativa, por otra parte, puede afectar la estabilidad estructural de los suelos ándicos (Cap. 4).

Los complejos organominerales, como se ha comentado anteriormente, son unos componentes muy reactivos de los suelos ándicos donde pueden llegar a predominar. Estos complejos reaccionan con el fosfato, especialmente los complejos de Al. En la Figura 3.4 se representa la interacción de un complejo Al-humus con un ion fosfato y con fósforo orgánico. El P orgánico puede ser importante en muchos tipos de suelos, y predominan mono éster fosfatos que son hidrolizables enzimáticamente. Negrín et al. (1995) y Negrín et al. (2002) propusieron un esquema de fraccionamiento del P basado en un estudio en suelos forestales de Canarias en el que se incluye el P orgánico soluble hidrolizado con fosfatasa ácida. La biodisponibilidad de este tipo de P "organomineral" puede ser muy superior al P adsorbido en las superficies minerales, como se comentará más adelante.

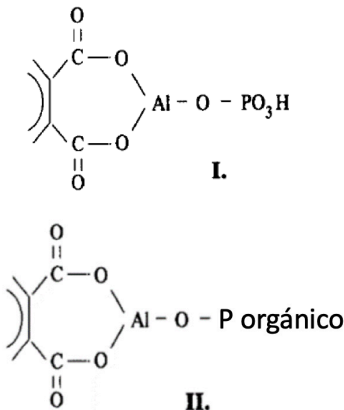


Figura 3.4 Estructuras propuestas para describir la interacción entre los complejos Al-humus con (I) ortofosfato y (II) fósforo orgánico (Gerke, 1992)

La formación de complejos de fosfato como el de la Figura 3.4 I. se sugirió en andosoles fertilizados de las Islas Canarias al estudiar en estos suelos la adsorción de fosfato con resinas aniónicas en membrana (Hernández Moreno y Negrín, 1996). Estos autores observaron que, junto al P también se adsorbía materia orgánica y aluminio y que tanto el carbono como el Al aumentaban proporcionalmente al P añadido, lo que sugería que parte del P añadido se había incorporado a los complejos humus-Al (Figura 3.5). Resultados similares fueron obtenidos por De Brouwere et al.(2003). Por otra parte, Negrín et al. (1996) encontraron complejos solubles de ácidos fúlvicos con Al y P en la disolución del suelo de Andosoles. En este mismo trabajo, hallaron que las concentraciones del fosfato en disolución eran consistentes con el control de solubilidad por parte de minerales análogos amorfos de la Variscita (fosfato de aluminio) y, en algunos casos, de la Strengita (fosfato de hierro).

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

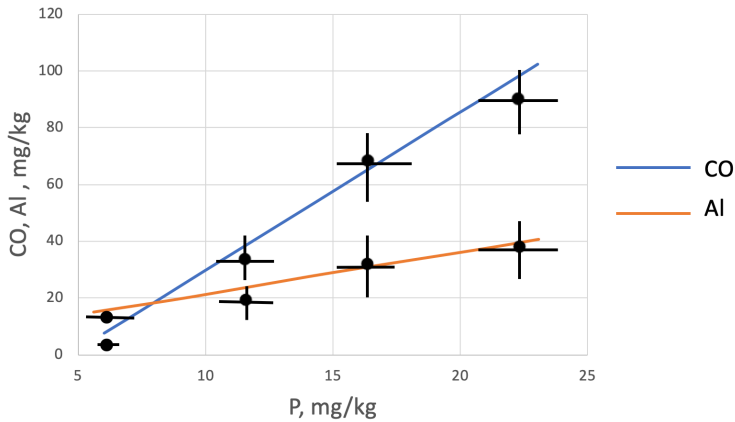


Figura 3.5. Relación de los contenidos de carbono orgánico (CO) y Al con el P adsorbidos en las membranas de intercambio aniónico en cuatro tratamientos de P (adaptada de Hernández-Moreno y Negrín, 1998).

En resumen, podemos destacar los siguientes mecanismos que controlan la dinámica del P en los suelos ándicos y, por lo tanto, su solubilidad.

i) Reparto del fosfato entre las fases minerales y la disolución del suelo: desorción/sorción de P en las superficies hidroxiladas de Al y Fe; a medida que aumenta la saturación de fosfato de las superficies aumenta su solubilidad. Los fosfatos de Al y Fe, muy insolubles, presentan una solubilidad determinada. La actividad biológica del suelo, mediante procesos de acidificación o producción de agentes quelatantes favorecen el paso a disolución del Al y Fe de los oxi-hidróxidos, y con ellos, el fosfato retenido.

A largo plazo hay que considerar además los fenómenos de difusión y oclusión que hacen disminuir la biodisponibilidad del P; este efecto se denomina **envejecimiento**. El proceso de envejecimiento es aplicable a otros aniones y cationes adsorbidos selectivamente.

(ii) Dinámica de los complejos Al(humus)-P, incluyendo la mineralización del P orgánico.

La retención de P en la clasificación de los suelos y su manejo agrícola

La alta afinidad de los componentes activos de Al y Fe por el fosfato se ha cuantificado mediante diferentes procedimientos para la clasificación del material ándico (ver Capítulos 1 y 5). A efectos de la clasificación de suelos,

el método más utilizado es el de Blakemore (Soil Survey Staff, 2014 y IUSS, 2014), que consiste en determinar el P adsorbido a partir de una disolución de 1000 mg/L de P, equivalente a una retención 500 mg de P/100 g de suelo. Sin embargo, este método no da información sobre la capacidad real de retención P en suelos con capacidad de retención de P muy elevada. Para valorar la capacidad retención de suelos muy retentivos de se ha adaptado el Método de Blakemore a una relación suelo/disolución de fosfato: 5g/50 ml, equivalente a una retención de 1000 mg P/kg. En Japón se utiliza el método de (Kawai, 1980), donde se emplea una concentración de P 215 mM (≈ 6600 mg/L). En la Tabla A3.1 se compara la capacidad de retención de P por los métodos de Blakemore y Kawai en Andosoles de Tenerife y La Palma. En aquellos Andosoles donde el carácter ándico se debe a los complejos organominerales, la elevada concentración de P utilizada en el método de Kawai provoca una desorción importante de compuestos húmicos y Al, estando ambos altamente correlacionados en las disoluciones o suspensiones de los extractos (muy oscuros), lo que sugiere una movilización significativa de estos complejos (Hernández Pérez, 1990).

Los suelos ricos en óxidos de Fe y Al (como Oxisoles, Ferralsoles) también muestran una elevada capacidad de retención de P. Estos suelos son característicos de las zonas tropicales e intertropicales. La inmovilización de P en estos suelos ha dado lugar a la práctica del "quenching" (desactivar la capacidad de retención de P) que consiste en aportar grandes cantidades de P al suelo (Younge y Plucknett, 1966).

En la práctica, a efectos del manejo de los suelos, se distingue frecuentemente qué componentes son los responsables de la fijación de P. Así, en el sistema FCC de clasificación del uso del suelo (Sanchez et al., 2003), ver párrafo 5.3, aparecen dos *modificadores* de mineralogía del suelo relacionados con la fijación de P (*en el FCC los modificadores se definen para delimitar aquellas características del suelo que afectan al crecimiento de las plantas*):

- modificador **i**: Elevada capacidad de retención de P **debida a óxidos de Al y Fe** y se necesita añadir más de 100 mg de P por kg de suelo para alcanzar un nivel de P asimilable adecuado. Los criterios de identificación utilizan valores de óxidos de Al y Fe extraídos por disolución selectiva.
- modificador **x**: "componentes amorfos volcánicos" (*traducción literal*) y elevada fijación de P por **alofana**: se necesita añadir más de 200 mg de P por

kg de suelo para alcanzar un nivel adecuado de P asimilable. Las evidencias indirectas del predominio de alofana son: ensayo de NaF y más del 90% de retención de P por el método de Blakemore. Se exceptúan los suelos muy ricos en vidrios volcánicos. El porqué de los vidrios se discutirá a continuación.

Las diferencias en la fijación de P en los suelos depende de la superficie específica de los minerales y la capacidad para ocluir P por interacción de superficies reactivas y difusión en los agregados de oxi-hidróxidos de Fe y Al y alofana (Uehara y Gillman, 1981). Además, la presencia de especies competidoras por las superficies hidroxiladas como sílice, sulfato y especies orgánicas puede reducir la fijación de P y aumentar su biodisponibilidad (ver isotermas de sulfato desorbible con fosfato en la Figura A3.5). Así se explica que en el *modificador x* antes citado se exceptúen los suelos muy ricos en vidrios volcánicos, debido a que estos inducen una elevada concentración de sílice, Si(OH)_4^0 , en la disolución del suelo. En este sentido, en el manejo de los suelos ricos en óxidos de Fe y Al de Hawaii se aplican enmiendas de cenizas volcánicas basálticas (picón) o roca basáltica molida tanto para mejorar la disponibilidad del P y como aumentar la CIC (Uehara y Gillman, 1981). La materia orgánica, al competir con el P por los grupos funcionales -COOH y -OH, tiende también a reducir la retención de fosfato. Este hecho es observable en horizontes superficiales de suelos naturales, especialmente forestales y cuando se añaden enmiendas orgánicas a los suelos de cultivo. En Tenerife, Iglesias et al. (1993), utilizaron compost urbano para reducir la tasa de fijación de P en un Andosol no cultivado.

La cantidad del fertilizante-P requerida para conseguir una concentración de P adecuada en la disolución del suelo para el crecimiento óptimo de los cultivos se denomina "requerimiento estándar de P", SPR¹³, y puede determinarse mediante las curvas o isotermas de sorción. Una concentración de referencia muy utilizada es 0.2 mg P/L. Sobre esta base, Juo y Fox (1977) propusieron una escala basada en SPR (Tabla A3.2). En esta escala, la SPR >1000 mg/kg se corresponde con la mineralogía de "material amorfo pobre en sílice". No obstante, hay que recordar que los requerimientos externos de P están relacionados con una serie de factores biológicos y climáticos entre los que destacan

13 de sus siglas en inglés, "Standard P requirement"

las especies vegetales y micorrizas. Algunos cultivos adaptados a suelos con una baja reserva en P disponible tienen bajos requerimientos externos de P, como Cassava y Ñame con concentraciones óptimas de P inferiores a 0.05 mg/L (Uehara y Gillman, 1981).

El fósforo asimilable en los suelos ándicos

El término nutriente asimilable, lábil o biodisponible incluye sus especies solubles y aquellas que pueden ser fácilmente extraíbles de las fases sólidas por plantas y organismos mediante diferentes mecanismos (intercambio iónico, acidificación, complejación, etc.). Los ensayos o tests de suelos en laboratorio están encaminados a extraer estas formas para evaluar el poder de suministro de nutrientes de un suelo. Las cantidades de P extraídas con extractantes de distinta naturaleza (ácidos, alcalinos, complejantes,...) se calibran o correlacionan con las respuestas de los cultivos o concentraciones foliares a partir de experimentos de campo, con diferentes tasas de fertilización, en un cultivo particular y en un tipo específico de suelo durante un tiempo. Las cantidades extraídas representan una fracción de la reserva de P lábil del suelo. El método más utilizado en las Islas Canarias para determinar el P asimilable es el de Olsen (extracción con disolución de bicarbonato, Olsen et al., 1954): Instituto Canario de Investigaciones Agrarias (Tenerife), Universidad de La Laguna, Instituto de Productos Naturales y Agrobiología (Tenerife y La Palma) y Canarias Explosivos S.A. El método de Bray (extracción con ácido y fluoruro) también se ha utilizado en el Laboratorio del Cabildo de Gran Canaria. El método Bray tiene mayor poder de extracción que el de Olsen. En el Apéndice 3 se discute el efecto del poder amortiguador del suelo respecto a la solubilidad de nutrientes y contaminantes. Si aplicamos las curvas de retención de la Figura A3.2 al caso del fósforo, podemos ver que, para una misma concentración de P en disolución en los dos suelos considerados, el suelo nº 1 requiere una cantidad de P retenido mayor, por lo tanto, el P Olsen de este suelo será más elevado que en el suelo nº 2. Esta es una de las razones por las que las calibraciones usuales que relacionan el P extraíble con los rendimientos esperados no son adecuadas para los suelos de carga variable, incluyendo los suelos ándicos (Fox, 1980). En la Tabla 3.5 se da un ejemplo de un Andosol de Hawaii en el que, de acuerdo con las interpretaciones usuales para el P asimilable, el suministro de P sería adecuado; sin embargo, los cultivos muestran deficiencias de este elemento.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Tabla 3.5 Estatus del P en un suelo alofánico de Hawai donde algunos cultivos muestran deficiencia de este nutriente (Fox, 1980; pág, 216)

P extraíble (mg/kg)	
Bray N°1 (0.025 M HCl + 0.03 M NH ₄ F).....	61
Bray N° 2 (0.1 M HCl + 0.03 M NH ₄ F)	175
Olsen (0.5 M NaHCO ₃)	35
SPR correspondiente a 0.2 mg/L, (mg/kg).....	850

El P asimilable en suelos de las Islas Canarias

En suelos agrícolas en general, el nivel óptimo de P asimilable determinado por el método Olsen se encuentra en un rango aproximado de 10-20 mg/kg, dependiendo del tipo de suelo y otros factores; por ejemplo en la Tabla 3.6 se recoge la valoración del INIA de los suelos de cultivo en función del contenido en P y en base a su textura.

Tabla 3.6 Valoración de los niveles de P Olsen en suelos de cultivo en relación con su textura (INIA, 2009)

P, mg/kg	Arenoso	Franco	Arcilloso
Muy bajo	0-4	0-6	0-8
Bajo	5-8	7-12	9-16
Medio	9-12	13-18	17-24
Alto	13-20	19-30	25-40

Estos niveles de referencia se encuentran muy alejados de los recomendados en suelos de platanera de Canarias como se puede observar en la Tabla 3.7

Tabla 3.7 Valores de Referencia para P Olsen en suelos de platanera en Canarias (Hernández Abreu y Mascarel, 1980)

	Bajo	Adecuado	Alto
mg P/kg suelo	<80	80-120	>120

En la Figura 3.6 se puede observar cómo disminuye la capacidad de retención de P al aumentar el contenido de P asimilable en suelos de las fincas del proyecto BALTEN, en condiciones normales de manejo de platanera en la

Isla de Tenerife. Pese al aporte de P en el agua regenerada de riego, se siguió considerando necesaria la fertilización fosfatada a lo largo del tiempo (AGRI-MAC, 1994-2004). Los grandes aportes de P que han recibido estos suelos se ponen de manifiesto en la Figura 3.7, donde se representan las cantidades de P correspondientes a sucesivas extracciones con la disolución de bicarbonato utilizada en el método Olsen; la suma de las tres extracciones puede superar el valor de 300 mg/kg. Este hecho ilustra una particularidad de los suelos fijadores de cationes y aniones: como consecuencia de la falta de respuesta a la fertilización se puede producir una acumulación progresiva de las especies implicadas, dando lugar a concentraciones muy elevadas que no se traducen necesariamente en valores tóxicos. Es el caso del boro y de metales pesados que veremos en los próximos apartados. La acumulación de especies potencialmente tóxicas puede resultar peligrosa si cambian las condiciones del medio que favorecen su movilización, como las variaciones de acidez, condiciones reductoras, concentración y tipo de sales y variaciones importantes de materia orgánica.

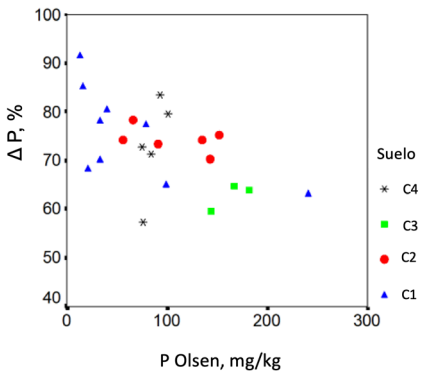


Figura 3.6. Relación entre La capacidad de Retención de P y el contenido en P Olsen en suelos del proyecto BALTEN

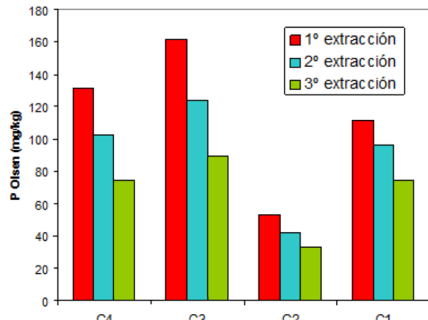


Figura 3.7. Extracciones sucesivas con el reactivo Olsen en suelos del Proyecto BALTEN

Es conveniente destacar aquí que la disolución de bicarbonato utilizada en el método Olsen puede extraer no solo P inorgánico (Pi) sino también P orgánico (Po) y P microbiano (Pmic); estos últimos representan fracciones de P fácilmente mineralizables que pueden contribuir al P asimilable durante un periodo de cultivo (Tiessen et al., 1994). Negrín et al. (1995) observaron en suelos ándicos forestales que el compartimento de P orgánico extraíble

con bicarbonato se correspondió aproximadamente con el 50% del P total extraído. Este dato es similar al obtenido en otros suelos ácidos de Canarias donde los altos porcentajes de P orgánico degradable por la enzima fosfatasa indican que esta fracción es una fuente directa significativa de P biodisponible en este tipo de suelos. La proporción de las fracciones de P orgánico y microbiano es especialmente importante en los suelos organominerales y puede explicar que no es infrecuente que un suelo con alta retención de fosfato tenga un suministro adecuado de P. Así, en Andosoles organominerales de la isla de Terceira (Azores) no se observó respuesta a la fertilización fosfatada en diferentes cultivos a pesar de que los suelos presentaban una capacidad de retención de P superior al 95% (Hernández Moreno et al., 1988).

Otro aspecto que hay que tener en cuenta cuando se determina el P asimilable es el pretratamiento que sufren las muestras de suelos antes de las determinaciones analíticas. Es conocido que el secado del suelo como paso previo a su análisis químico puede alterar algunas de sus propiedades (Bartlett, 1992). El P soluble y P asimilable son particularmente sensibles y numerosos estudios muestran un aumento del P soluble al secar al aire previamente las muestras (Turner, et al., 2013). Este efecto ha sido relacionado con la destrucción de microorganismos por choque osmótico al rehumectar el suelo. La liberación de P soluble con la desecación de las muestras de suelo no solo afecta a la interpretación del análisis, sobre el terreno también puede verse afectada la solubilidad del P en respuesta a los ciclos de humectación-desecación; así, Aboal et al. (2015), en un bosque de Laurisilva de Tenerife, encontraron concentraciones de P Olsen considerablemente mayores en los suelos de las áreas bajo cubierta (precipitación penetrante) que en aquellos situados en zonas afectadas por el escurrido cortical de diferentes especies arbóreas; atribuyeron este hecho a la mayor frecuencia de los ciclos humectación-desecación en las áreas bajo cubierta.

3.2.3 Caso del Boro

El Boro, B, se adsorbe en las superficies de las partículas del suelo de forma análoga al fosfato pero con menor intensidad, por lo que se considera "parcialmente soluble". De hecho, para controlar la concentración de B en suelos bajo riego, se aplica a menudo la "fracción de lavado", como en el caso de las sales solubles. Se trata de un micronutriente que se presenta en forma de ácido bórico con las siguientes especies $B(OH)_3^0$ y $B(OH)_4^-$ (borato):



De acuerdo con este pKa, el máximo de adsorción para el B tiene lugar alrededor de pH 8.5 (Figura A3.6). Las prácticas de manejo del suelo que den lugar a cambios significativos de pH pueden conducir a la movilización o inmovilización del B por debajo o por encima de esta zona de pH.

En las Islas Canarias, muchos tipos de aguas de riego presentan generalmente riesgo de toxicidad por B (Hernández Moreno y Palacios, 2012). La capacidad de retención del suelo para el Boro y algunos metales es un criterio relativamente reciente que se ha introducido directa o indirectamente en las guías de calidad del agua para riego. En el Apéndice 3, párrafo A3.4, se da un ejemplo de concentraciones umbral recomendadas para constituyentes inorgánicos en aguas regeneradas para riego (USEPA, 2004).

Se reconoce que las plantas responden en primer lugar a la concentración de boro en la disolución del suelo, con independencia de la cantidad de boro adsorbido en el mismo.

Los criterios más utilizados para predecir la deficiencia o toxicidad del B son:

(i) B soluble en agua caliente (HWSB por sus siglas en inglés). Este parámetro representa la cantidad de B adsorbido fácilmente disponible por la planta y es particularmente adecuado para evaluar la deficiencia de este elemento, aunque también se ha utilizado como guía de niveles potencialmente tóxicos para las plantas, por ejemplo, valores superiores a 5 mg/kg (Nable et al., 1997).

(ii) Concentración de B en la disolución del suelo (en general, el extracto de la pasta saturada, Bes), particularmente más indicado para evaluar la toxicidad potencial para las plantas en suelos con alto contenido en Boro. En plantas sensibles, más de 1 mg/l y en plantas semi-tolerantes entre 1 y 2 mg/l.

Interpretación de índices de Boro en suelos de cultivo de las Islas Canarias

La capacidad amortiguadora del suelo para mantener una concentración determinada de B en la disolución puede estimarse comparando HWSB que es un índice de B fácilmente desorbible, y Bes (ver analogía con la isoterma de adsorción, Fig. A3.2). En la Figura 3.8 se comparan HWSB y Bes en suelos ándicos de una finca del proyecto BALTEN con datos de suelos "normales" tomados de la bibliografía. Destaca la elevada capacidad amortiguadora de los suelos ándicos; por ejemplo, los valores de HWSB pueden duplicar los valores considerados potencialmente tóxicos con concentraciones correspondientes de B en disolución inferiores a 1 mg/L.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

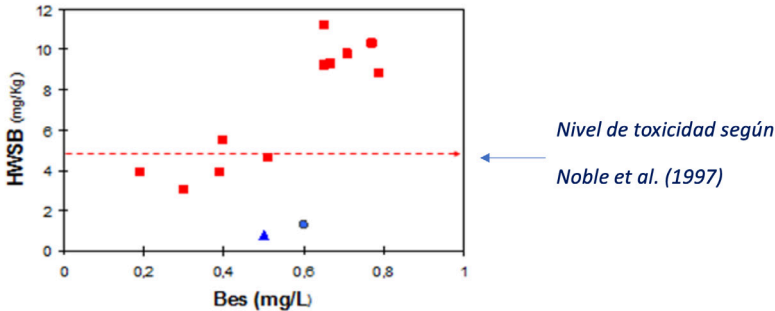


Figura 3.8 Boro soluble en agua caliente (HWSB) y en la pasta saturada en un suelo ácido (muestreos 1996 y 1998, en rojo) regado con agua regenerada (1,5 mg/L de B) comparados con suelos "no ácidos", en azul (Robertson et al., 1975; Elrashidi y O'Connor, 1982) El aumento del boro adsorbido en los suelos de BALTEN entre 1996 y 1998 puede atribuirse tanto al aporte del agua depurada de riego como a la fertilización; ésta última necesaria, dada la respuesta del cultivo.

En la Tabla 3.8 se comparan las concentraciones de B en suelo (agua caliente) con las correspondientes en hoja en cultivo de platanera, en suelos ácidos de sorriba del Proyecto BALTEN y suelos no ácidos de plantaciones de Gáldar, Gran Canaria (Palacios et al., 2000). Obsérvese cómo los niveles foliares en Gáldar se encuentran próximos al umbral de toxicidad de 300 mg/kg aun cuando las concentraciones de B asimilable son significativamente menores que en las plantaciones de Tenerife.

Tabla 3.8. Concentraciones de Boro asimilable (HWSB, mg/kg de suelo) y foliar (mg/kg masa seca) en suelos ácidos de platanera de Tenerife y no ácidos de Gran Canaria (Palacios et al., 2000)

	B asimilable mg/kg	B foliar mg/kg m.s.
Suelos ácidos	6 -12	30 - 60
Suelos no ácidos	4 - 6	80 - 240

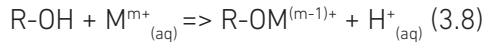
3.2.4 Metales Pesados Potencialmente tóxicos

Los metales pesados en los suelos volcánicos presentan dos características diferenciadoras:

(a) la elevada concentración que pueden alcanzar algunos metales por influencia del material de origen, como se expuso en el Cap. 2, y

(b) la alta capacidad de retención/fijación por parte de algunos componentes de los suelos (especialmente suelos ándicos y suelos ricos en óxidos de hierro y aluminio).

Los iones metálicos interactúan con las superficies hidroxiladas de acuerdo con la reacción



Como en el caso de los aniones (ver reacción 3.7), el metal queda incorporado a la fase sólida. Se puede deducir que la adición de ácido provocaría un desplazamiento hacia la izquierda de la reacción y una solubilización del metal. En consecuencia, la capacidad de adsorción de la superficie por el metal aumenta al aumentar el pH del sistema (Figura 3.9). Por esta razón, los extractantes ácidos se encuentran entre los más utilizados para caracterizar los metales del suelo. Esta dependencia explica que la concentración máxima de metales pesados permitida en diferentes normativas se establece en función de rangos de pH y/o la presencia en el suelo de materiales amortiguadores como el carbonato cálcico. (ver Tabla A3.3).

Además de la interacción con las superficies hidroxiladas de óxidos y minerales de arcilla, la solubilidad de los metales pesados, y por lo tanto su asimilabilidad o toxicidad, está limitada por reacciones de precipitación como es el caso de fosfatos, sulfatos o carbonatos metálicos. Las reacciones de complejación de los metales con la materia orgánica del suelo también limitan la disponibilidad o toxicidad de los metales, destacando la estabilidad de los complejos de cobre.

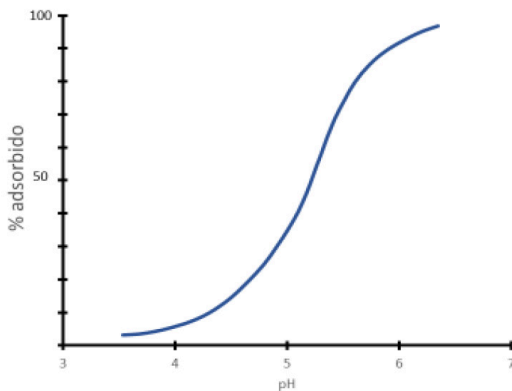


Figura 3.9 Comportamiento general del grado de adsorción de Cobre por hidróxidos de aluminio no cristalinos en función del pH (datos medios tomados de diferentes autores)

Podemos distinguir por una parte los elementos metálicos que son **micro-nutrientes esenciales** pero que son tóxicos para las plantas al sobrepasar una determinada concentración, como en el caso de Zinc, Cobre y Níquel. Por otra parte, se encuentran los elementos que no influyen o influyen poco en el crecimiento de las plantas, pero que pueden afectar a los animales que se alimentan de plantas que crecen en suelos contaminados, como el Cadmio, Plomo, Mercurio y Cromo. La toxicidad del Cadmio en los animales puede manifestarse antes de que se alcancen concentraciones tóxicas para las plantas, por lo que los límites recomendados para este elemento están basados en sus efectos en los animales.

Fracciones principales de metales pesados en los suelos

En el apartado A3.3, se describen las fracciones más utilizadas para caracterizar los niveles de metales pesados en suelos según el objetivo perseguido (nutrientes, contaminación, etc.). Asimismo se definen las **concentraciones de fondo natural** y **concentraciones de fondo ambiental**, muy utilizadas en normativas y legislación.

La digestión con **Agua Regia (AR)** se considera que representa una cantidad "pseudo total" de los metales ya que, en general, afecta poco a los metales que se encuentran en los minerales primarios del suelo. Se ha utilizado con frecuencia la extracción AR para establecer valores de referencia de los metales en el suelo así como en la definición de suelos contaminados debido a que se trata de un método sencillo y normalizado. La digestión AR ha sido el método utilizado para establecer los valores de referencia de metales en Canarias (Gobierno de Canarias, 2009), alguno de cuyos valores se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Valores de Referencia de algunos metales (mg/kg) en los suelos naturales de las Islas Canarias (Gobierno de Canarias, 2009)

Cadmio	Cobalto	Cobre	Cromo	Manganeso	Níquel	Plomo	Zinc
3	65	67	200	1300	205	41	105

En muchos casos es conveniente **normalizar las concentraciones** de los metales pesados con propiedades y/o contenidos de algunos componentes de los suelos debido a la gran influencia que pueden tener en la movilidad y toxicidad de estos metales. Además del pH y contenido en materia orgánica, ya

mencionados, destacamos el contenido de arcilla y elementos estructurales como Fe y Mn. Estos últimos están asociados naturalmente a las concentraciones de algunos metales pesados (Hamon et al. 2004), como ya hemos indicado en el Capítulo 2. Debido a su elevada concentración, los elementos Fe y Mn tienen una gran importancia en los suelos de Canarias, especialmente en los de origen basáltico.

La **normalización** de las concentraciones de metales pesados con elementos estructurales como Fe y Mn tiene un doble interés:

1- Contribuye al conocimiento y evaluación de las concentraciones de metales pesados en suelos no contaminados. En la Tabla A3.4 se muestran los niveles de metales pesados esperados a diferentes niveles de Fe en los suelos. De acuerdo con esta Tabla, las elevadas concentraciones de muchos elementos que aparecen en el siguiente Ejemplo 1 (Estudio de los metales pesados en la Isla de El Hierro), serían los esperados de acuerdo con su contenido en Fe.

2- El Fe y Mn tienen un gran potencial para atenuar la toxicidad de los metales pesados al limitar su absorción en diferentes especies vegetales. Por lo cual es conveniente disponer, especialmente en Canarias, de los niveles de Fe y Mn en los estudios de toxicidad de metales pesados.

Las concentraciones totales (o pseudototales) de metales pesados en los suelos se han utilizado para establecer los fondos geoquímicos, definición de suelos contaminados, implementar usos y manejo del suelo en función de estas concentraciones, etc.; sin embargo, la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los elementos no dependen únicamente de su concentración en el suelo, sino de las "formas" o especies en las que estos se encuentran, por ejemplo, especies solubles, cambiables, asociadas a la materia orgánica, adsorbidas, precipitadas. Se han utilizado extractantes químicos para predecir la labilidad o toxicidad de los metales pesados. Entre aquellos extractantes más utilizados en relación con la fertilidad de los suelos para predecir las fracciones asimilables, se encuentran el EDTA y el DTPA. El EDTA a pH 4.8 es de los más utilizados en Canarias (Universidad de La Laguna, Instituto Canario de Investigaciones Agrarias, Canarias Explosivos S.A.). El DTPA a pH 7.3 se utiliza en el Laboratorio del Cabido de Gran Canaria. Para su interpretación se recurre muchas veces factores de corrección o normalización con propiedades de los suelos que determinan la asimilabilidad de los metales pesados como el pH o el contenido en materia orgánica (FAO, 1982). En la Tabla A3.5 se recoge una Guía de la FAO sobre valores críticos de deficiencia y exceso para Zn y Cu extraídos con EDTA y DTPA.

En suelos naturales y de cultivo, Hernández Moreno et al. (2002) encontraron que el EDTA pH 4.8 extraía de 2 a 10 veces más que el DTPA, siendo la diferencia más pequeña en suelos de cultivo. Destacan también estos autores que la disolución tampón utilizada en el método DTPA (TEA) resultaba a menudo insuficiente para mantener el pH del suelo a 7.3, llegando a alcanzar 0,8 unidades por debajo de este valor, lo que supone un inconveniente a la hora de comparar ambos métodos.

Finalmente, es conveniente mencionar el proceso **Envejecimiento** de los metales pesados en el suelo, análogo al que pueden sufrir los aniones como el P, mencionado anteriormente. Este término se refiere a la pérdida de asimilabilidad que sufren los metales con el tiempo por procesos como la difusión inter- e intraparticular o precipitación. También se han utilizado términos como la **fijación, oclusión** o **atenuación** (Hamon et al., 2007). Más adelante se dará algún ejemplo.

Ejemplo 1. Estudio de los contenidos de metales pesados en suelos de pastos en relación con la litología, manejo del suelo e influencia alóctona, y el efecto en la composición mineral de la vegetación en la Isla de El Hierro (Mendoza-Grimón et al., 2014).

Se eligió la isla de El Hierro por su mayor homogeneidad litológica e impacto más moderado de las actividades antrópicas. Uno de los objetivos fue la aproximación al conocimiento del origen de los metales pesados en los suelos, en el que intervienen procesos edafo-geoquímicos, antropogénicos y de transporte de largo alcance que pueden dar información directa o indirecta de la disponibilidad y movilidad de los elementos. Esta información es esencial para establecer Estándares de Calidad del Suelo y prácticas de manejo (por ejemplo, aplicación de biosólidos). Las áreas de muestreo se seleccionaron de forma que estuvieran representadas las diferentes zonas climáticas y vegetación de los pastos naturales. En Tabla 3.10 se dan los valores medios de los elementos estructurales Fe y Al, así como de algunos metales estudiados en los suelos. Se observan elevados contenidos de metales pesados, de acuerdo con el carácter basáltico de las rocas predominantes (Carracedo et al., 2001). Se obtuvieron correlaciones significativas entre los elementos V, Fe, Ni, Mn, Cr, Co, y Cu. Las concentraciones de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn son las esperadas en suelos no contaminados correspondientes a los niveles de Fe (AR) de los suelos estudiados (entre 5 y 10%), según Hamon et al. (2004), Tabla A3.2. Los bajos valores de Pb concuerdan con la litología y reflejan una baja influen-

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

cia antrópica. Respecto a concentraciones potencialmente tóxicas, destacan aquellas de Ni y Cd que pueden superar la concentración máxima permisible de metales en suelos (extraídos con Agua Regia) considerando el rango de pH de los suelos estudiados (Directiva 86/278/EEC; Tabla A3.1). En el caso del Ni, los elevados valores concuerdan con la litología (Carracedo et al., 2001). En la fig. 3.8 se representan Ni y Mg en AR; en la zona 3 se aprecia una influencia de litología ultrabásica. Las concentraciones de Cd se encuentran en el rango de valores de Referencia para metales pesados establecidos por el Gobierno de Canarias (Tabla 3.9), estos valores no se corresponden con la litología de las zonas estudiadas (Kabata-Pendias, 2001), por lo que se estudiaron otras relaciones con propiedades de los suelos que pudiesen contribuir a explicar el origen del cadmio.

Tabla 3.10 Concentración de elementos mayores y metales pesados en suelos de pastos de la Isla de El Hierro. (Agua Regia)

	n	media	mediana	dt	min	max
Al /%	57	3.2	3.2	0.6	2.2	4.5
Fe /%	57	7.3	7.1	1.09	4.9	9.2
Mn /mg kg ⁻¹	57	1013.0	993.0	134	775.0	1300.0
Cu /mg kg ⁻¹	57	43.7	45.0	12.7	20.0	78.0
Zn /mg kg ⁻¹	57	85.2	83.0	12.2	67.0	124.0
Cd /mg kg ⁻¹	57	1.3	1.2	0.3	0.9	2.6
Ni /mg kg ⁻¹	57	102.6	103.0	41.4	27.0	249.0
Co /mg kg ⁻¹	57	44.2	45.5	7.9	25.0	58.0
Cr /mg kg ⁻¹	57	87.0	91.5	28.0	33.0	187.0
V /mg kg ⁻¹	57	168.2	163.5	31.6	98.0	221.0

En la Figura 3.10 se representa el Cd (AR) frente a P Olsen cuyos valores máximos se alcanzan en la zona 1. Esta zona, actualmente pastizal, tiene una historia de uso agrícola intensivo con fertilizantes fosfatados ricos en Cd y Zn. Los autores discuten además la hipótesis del aporte de Cd asociado al fosfato en el polvo sahariano (calima) que explicaría los valores relati-

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

vamente elevados en las zonas estudiadas y, en general, en todas las Islas (Gobierno de Canarias, 2009)

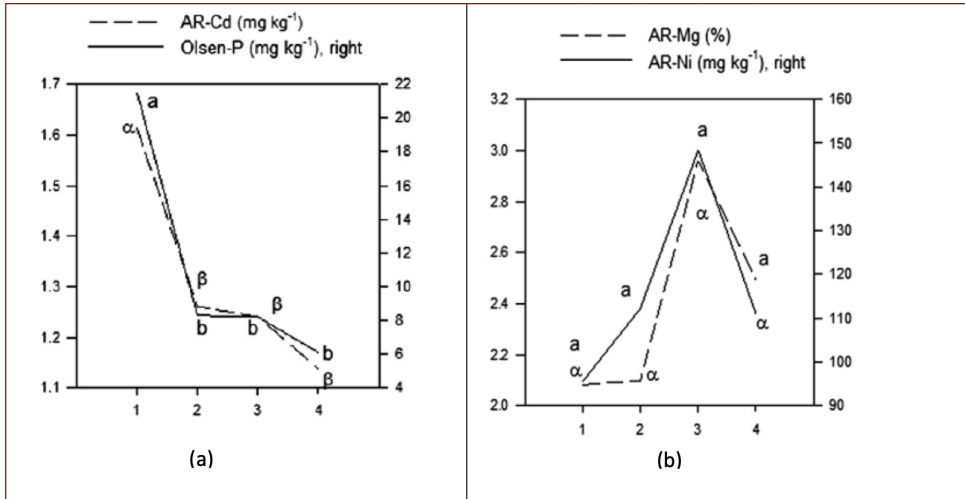


Figura 3.10 Comparación de (a) P Olsen con Cd(AR) y (b) Mg(AR) y Ni(AR) en las cuatro zonas de estudio

En la Tabla 3.11 se da la composición elemental de los pastos. La concentración de los diferentes metales caen dentro de los rangos normales a pesar de los elevados niveles encontrados en los suelos.

**Tabla 3.11 Composición elemental de los pastos, sobre base seca.
P y K (%); Cu, Fe, Mn, Zn y Cd (mg kg⁻¹).**

	P	K	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd
Media	0.28	2.0	12.0	834	47.3	33.7	0.13
d.t.	0.10	1.0	6.3	1174	29.8	11.5	0.27
Mínimo	0.11	0.4	4.9	90	8.9	18.1	0.10
Máximo	0.51	4.3	32.2	7740	158.3	81.0	2.15

Ejemplo 2. Extracción secuencial de metales pesados en suelos volcánicos europeos de referencia (Hernández Moreno et al, 2007)

Las extracciones secuenciales utilizan extractantes con capacidad de extracción creciente; los metales extraídos en cada fracción se asocian a diferentes fases o componentes del suelo. En este trabajo se ha estudiado la extracción secuencial BCR (por las iniciales Bureau Community of Reference) que consta de tres extracciones que se corresponden aproximadamente a: A: fracción soluble o cambiante, B: fracción reducible (Fe, Mn), C: fracción oxidable (materia orgánica) y la fracción residual que se extrae con Agua Regia, fracción D. Se estudiaron 6 perfiles de suelos de zonas volcánicas de diferentes países europeos. Los suelos fueron descritos, muestreados y analizados dentro del proyecto europeo EU-COST Action 622. Aquí solo se muestran algunos resultados relevantes en dos de los perfiles estudiados. El suelo EUR-1 (Italia), dedicado a agricultura intensiva, es un suelo reciente sobre piroclastos traquíticos y cuyo carácter ándico está poco expresado. El suelo EUR-12 (perfil N3 de los suelos de referencia de este libro) es un Andosol organomineral de una zona de Laurisilva del norte de Tenerife, desarrollado sobre materiales antiguos muy alterados. En la Figura 3.11 se representa la distribución de las cuatro fracciones a lo largo de los perfiles para el caso del Zn.

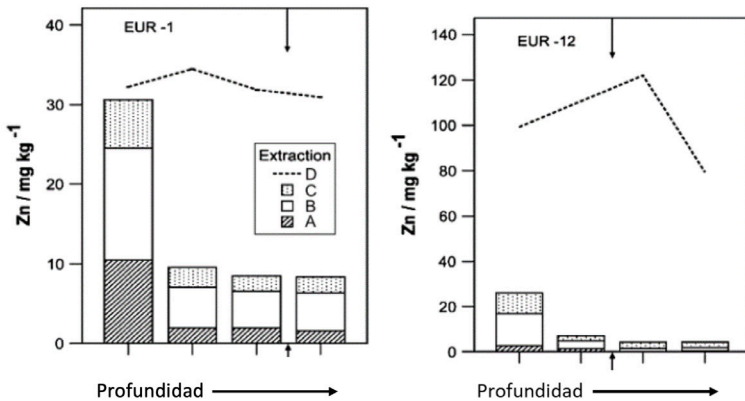


Figura 3.11 Distribución del Zn en las tres extracciones y en la fracción residual (D). Las barras apiladas se distribuyen de izquierda a derecha desde el horizonte A superficial hasta los sucesivos horizontes de profundidad. La línea de trazos que representa la fracción residual es acumulativa con el resto de las tres barras apiladas; así, en la segunda barra apilada de EUR-1, segundo horizonte subsuperficial, la suma de las tres primeras extracciones se encuentra alrededor de 9, la línea discontinua alrededor de 34, luego la fracción residual es aproximadamente 25 mg/kg. (Observar la diferencia de escala en los valores de Zn entre los dos suelos). Las flechas marcan discontinuidades litológicas que no se discuten aquí.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

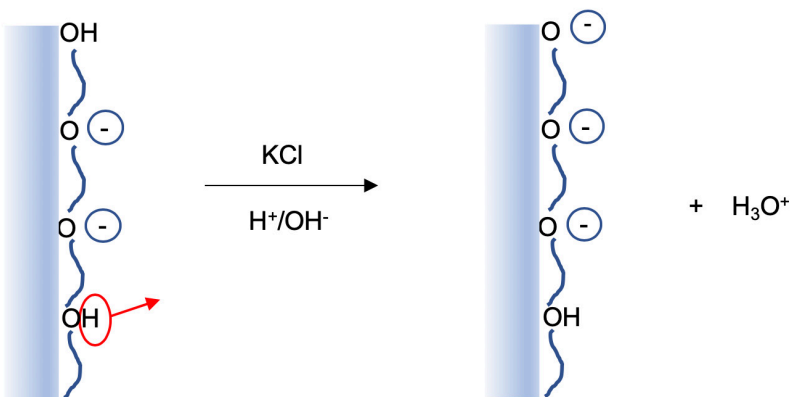
La fracción residual es normalmente más baja en los horizontes superficiales debido al mayor contenido en materia orgánica (fracción oxidable), efecto del fitociclaje, contaminación difusa y, en el caso de los suelos de cultivo, adición de metales pesados vía enmiendas o fertilizantes. En este ejemplo, en el horizonte superficial de EUR-1 la fracción residual representa menos del 10% de todo el Zn, debido probablemente a la baja cantidad de minerales secundarios que puedan reaccionar con los metales así como al origen antrópico de los mismos (en este caso Zn y Cu). En todos los suelos estudiados en este trabajo, la fracción residual de los metales parece estar fundamentalmente asociada a los óxidos de Fe. Los mayores valores del Zn y Cu residuales se observan en los suelos de las Islas Canarias. Los autores de este trabajo relacionan este hecho con el clima subtropical más árido bajo el que han evolucionado los suelos y que ha favorecido la oclusión de los metales por compactación de los agregados alofánicos y oxi-hidróxidos de Al y, sobre todo de Fe (ver Cap.4, desecación irreversible en los suelos ándicos).

APENDICE 3

A3.1 Efecto de las sales en la determinación del pH en superficies de carga variable

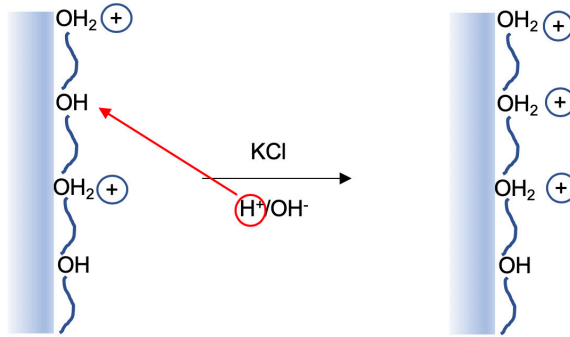
En un suelo de carga permanente, el efecto de las sales se traduce por disminuir el pH debido al desplazamiento de los iones cambiabiles hidronio y aluminio a la disolución del suelo. En un suelo con predominio de carga variable (óxidos, alofana) el efecto de las sales también lleva a la disminución de pH siempre que el suelo se encuentre por encima del punto cero de carga, es decir, que predomine la carga negativa, Este efecto puede explicarse utilizando la Figura 3.1; por ejemplo, tomando como referencia pH 7 en el la curva del Andosol (a), y partiendo de salinidad 0.05N hasta 0.5N, observamos un aumento notable de la carga negativa (CIC). Este aumento se debe a la ionización de los grupos $-OH$ superficiales, por lo que el pH disminuye (Figura A3.4a). En cambio, si el suelo se encuentra a pH inferior a 7, por debajo del punto de carga cero, es decir, predomina la carga positiva, un aumento de la salinidad provoca un aumento de la carga positiva mediante protonación de los grupos funcionales $-OH$, a costa de los iones H^+ de la disolución, lo que se traduce en un aumento del pH. Por lo tanto, ΔpH es **un parámetro diagnóstico** de la carga neta de la fracción coloidal del suelo

a. Superficies cargadas negativamente



Al añadir KCl a esta superficie hidroxilada cargada negativamente, la carga negativa aumenta por disociación de los grupos $-OH \Rightarrow$ el pH baja

b. Superficies cargadas positivamente



En este caso la superficie está cargada positivamente, luego al aumentar la concentración de electrolito se crea carga positiva por protonación de grupos OH. Los protones son cedidos por la disociación del agua => el pH sube. Este efecto es diagnóstico de la presencia de carga positiva neta y puede observarse especialmente en horizontes subsuperficiales (bajo contenido en materia orgánica) de suelos ricos en óxidos y silicatos de aluminio amorfo.

Figura A3.1. Influencia de la concentración salina en el pH de suelos de carga variable. Adaptado de Bolt and Bruggenwert (1978). El efecto en las superficies inicialmente cargadas positivamente, aportado por el autor.

A3.2 Capacidad de retención de nutrientes, isotermas de sorción, capacidad amortiguadora

La capacidad de retención de un suelo por un soluto (especie química en disolución) puede representarse por una isoterma de adsorción, que describe la cantidad de la especie retenida en la fase sólida (por ej., en mg/kg) frente a la concentración de esta en disolución (mg/L), como queda ilustrado en la Figura A3.2. La isoterma también nos indica que, a medida que aumenta la concentración del sorbato en el sistema se va saturando la capacidad de sorción del sólido y en consecuencia aumenta la solubilidad del sorbato. En las isotermas de la Figura A3.2, el suelo nº1 presenta una elevada capacidad de retención. Observar que para una misma cantidad de la especie retenida en la fase sólida se corresponden concentraciones muy diferentes de la especie en disolución. En consecuencia, es evidente que el conocimiento de la cantidad de un nutriente retenido en la fase sólida de un suelo por sí misma es insuficiente para pronosticar su disponibilidad para las plantas; análogamente, la cantidad de un contaminante en la fase sólida de un suelo es insuficiente

para predecir la toxicidad del contaminante. Los extractos llevados a cabo con ácidos, álcalis o agentes complejantes para caracterizar la fracción asimilable de un elemento, movilizan una porción de esta cantidad retenida en la fase sólida.

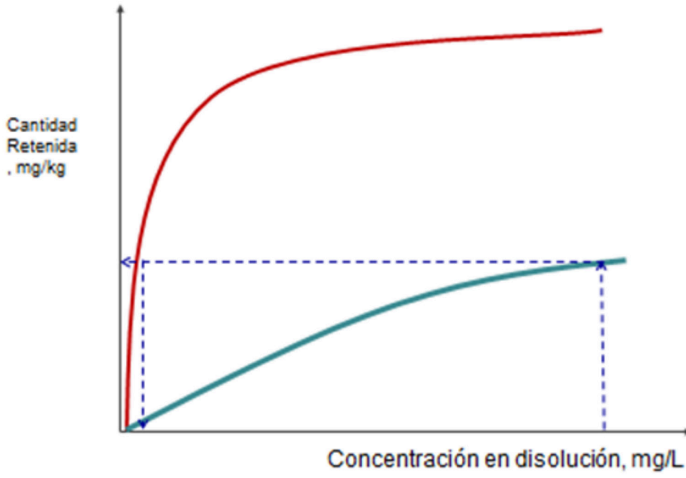


Figura A3.2. Isotermas de adsorción de un soluto en dos suelos con diferente capacidad de retención

Un parámetro utilizado para relacionar la cantidad de una especie adsorbida por las superficies de las fases sólidas con la concentración en la disolución de la fase líquida es el coeficiente de reparto:

$$Kd = \frac{\text{Solute adsorbido } \left(\frac{mg}{kg}\right)}{\text{Solute en disolución } \left(\frac{mg}{L}\right)} \quad \frac{L}{kg}$$

Kd se utiliza especialmente a bajas concentraciones, donde la isoterma presenta un tramo lineal (caso, por ejemplo, de microelementos y plaguicidas)

Ejemplos de isotermas de sorción de P en algunos minerales y suelos de referencia de este libro.

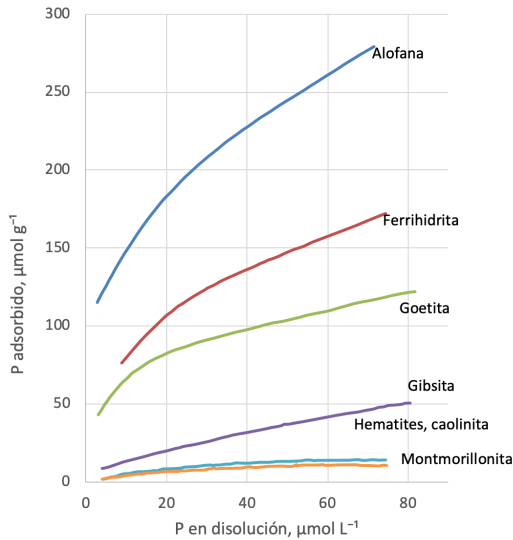


Figura A3.3. Isotermas de adsorción de P en diferentes minerales (adaptado de Sollins et al. 1991)

La elevada afinidad de estos suelos por el P queda reflejada en la Figura A3.4. Se reconocen diferentes tramos de adsorción que son muy frecuentes al trabajar a altas concentraciones de P (Cubas García, 1985). Las diferentes etapas de adsorción observadas se corresponden probablemente con diferentes mecanismos, como se apuntó en el párrafo 3.2.1. Uno de estos mecanismos puede ser el desplazamiento de otro anión previamente adsorbido, como es el caso del sulfato cuya desorción por P se representa en la Figura A3.5 para dos de los mismos suelos. Las diferentes etapas de desorción de sulfato se corresponden aproximadamente con los dos primeros “escalones” de las isotermas de sorción de P.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

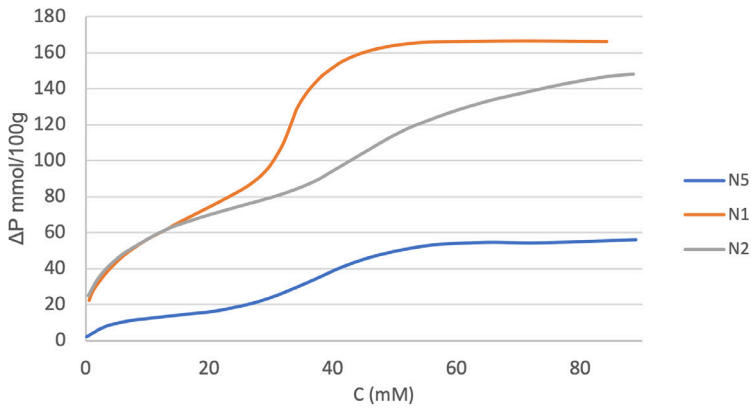


Figura A3.4 Adsorción de P en tres suelos de referencia (Cubas García, 1985)

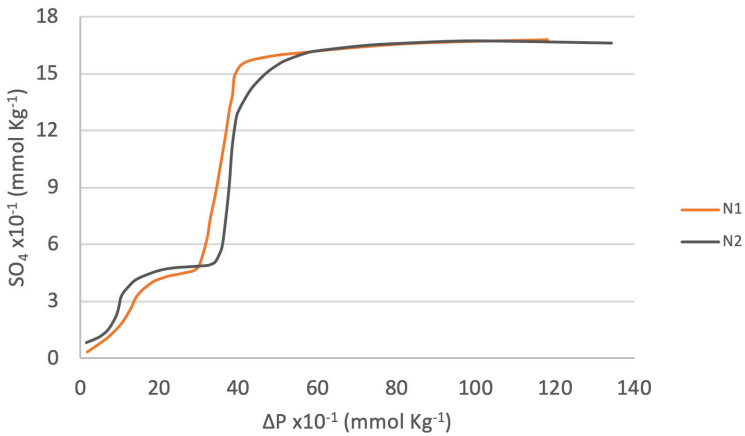


Figura A3.5 Sulfato desorbido por P en dos suelos de referencia (Cubas García, 1985; Cubas et al., 1991)

Estas elevadas cantidades de sulfato adsorbido, favorecidas por la elevada capacidad de fijación de los suelos, son explicables por el origen volcánico y la proximidad al mar de los suelos (composición del agua de lluvia).

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Tabla A3.1 Retención de P a elevadas concentraciones por el método de Kawai 81980) y aluminio (Al7) y carbono (C7) desplazados por el fosfato (Hernández Pérez, 1991)

Suelo/Profundidad	%Al ₀	%ΔP	ΔP Kawai	mg/100g	
				Al7	C7
N1S	6.5	98.9	3128	2.5	312
N1P	11.9	99.9	5105	2.7	409
N2S	4.6	98.5	1731	1.7	135
N2P	7.9	99.1	2770	1.1	68
N3S	2.2	95.0	1415	3.5	385
N3P	1.5	93.1	1118	1.9	183

En el suelo alofánico N1 se puede desplazar más carbono orgánico que en el suelo organomineral N3, probablemente debido a su mayor contenido en Alp.

Tabla A3.2 Guía para comparar el "Requerimiento estándar de fosfato" (SPR) de diferentes suelos para una concentración de referencia de 0.2 mg P/L. Adaptado de la propuesta de Juo y Fox (1977).

SPR(mg/kg)	Escala de sorción de P	Mineralogía comúnmente asociada
<10	muy baja	Materias orgánicas, cuarzo
10-100	baja	MM de arcilla 2:1 y 1:1
100-500	media	Arcillas 1:1 y óxidos
500-1000	elevada	óxidos, piroclastos moderadamente alterados
>1000	muy elevada	Material amorfo pobre en sílice

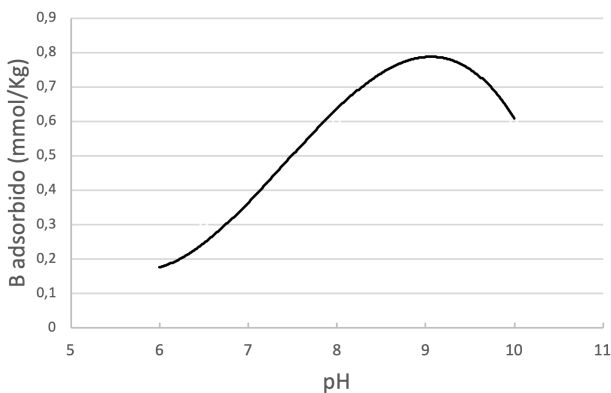


Figura A3.6. Comportamiento general de la Adsorción de Boro ($pK_a = 8.5$) en función del pH del suelo

A3.3 El fraccionamiento de metales pesados en los suelos

Dependiendo del objetivo perseguido, entre otros: valores de referencia litológicos, formas asimilables para las plantas, o valores de intervención (como criterio para la descontaminación de suelos contaminados) se han utilizado reactivos con diferente fuerza de extracción de los metales.

Definición de distintas fracciones de metales pesados en suelos (adaptado de la Directiva 98/8/EC):

. **Concentración total:** aquella que se determina después de la destrucción de la matriz mineral

. **Fracción disponible:** aquella que se extrae del sustrato por medios químicos (sales neutras, complejantes, ácidos, etc.) o procedimientos físicos (obtención de agua poral, etc.) y que generalmente se considera una estimación más precisa de la fracción que es potencialmente disponible que la concentración total.

. **Fracción biodisponible:** aquella disponible para la absorción por parte de un organismo específico. Así como un sustrato determinado presenta “una sola disponibilidad” de cara a una extracción química determinada, la biodisponibilidad depende de la especie biológica.

. **Concentración de fondo natural:** aquella presente debido solo a causas naturales.

. **Concentración de fondo ambiental:** aquella presente debida a causas naturales más la inmisión de metales procedentes de fuentes difusas de origen humano

La digestión con Agua Regia, AR, es el procedimiento más utilizado para establecer valores de referencia de los metales en el suelo, así como en la definición de suelos contaminados debido a que se trata de un método sencillo y normalizado.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Tabla A3.3 Valores límite de concentración de metales pesados en suelos que vayan a recibir lodos de depuradora (AR, en mg/kg). Directiva 86/278/EEC.

Establecidos para suelos con pH 6-7	Propuestos por España en el "Final Implementation Report for the Directive 86/278" (julio 2015). Mismo intervalo de pH 6-7	
Cd	1 a 3	1
Cu	50 a 140	50
Ni	30 a 75	30
Pb	50 a 300	50
Zn	150 a 300	150
<p><i>Si se utilizaran lodos en suelos con pH < 6, los valores límites podrán reducirse para tener en cuenta el aumento de la movilidad de los metales pesados y de su absorción por las plantas.</i></p> <p><i>Podrán permitirse valores superiores a los máximos admitidos en suelos con pH>7 y un contenido en carbonato cálcico superior a 5%, pero en ningún caso se sobrepasarán en más de un 50 % los valores citados en esta Tabla.</i></p>		

Tabla A3.4 Concentraciones esperadas de metales pesados (AR) en suelos no contaminados (en mg/kg) a diferentes niveles de Fe (AR) en el suelo. Se comparan con valores legislativos (Niveles Investigación Ecológica Australiana ,EILs). (Hamon et al., 2004)

% Fe en el suelo	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0.1	<15	<4	<5	<0.3	<9
0.5	<50	<10	<15	<2	<25
1	<80	<15	<25	<4	<35
5	<275	<45	<75	<20	<85
10	<465	<70	<120	<40	<130
15	<630	<90	<160	<60	<165
20	<780	<105	<195	<80	<195
Valores EILs	400	100	60	600	200

**Tabla A3.5 Valores Guía de valores críticos para algunos micronutrientes extraídos con EDTA pH 4.8 y DTPA pH 7 (Sillampää, 1982).
Los valores expresados en mg/L de suelo (= densidad aparente x mg/kg)**

Micronutriente y Método	Rango de	
	deficiencia	exceso
Cu, EDTA-acetato	<0.8 -1.0	>17-25
Mn, DTPA	<2-4	>15-200
Mn. EDTA acetato	<10-25	1300-2000
Zn, DTPA	<0.4-0.6	1-2
Zn, EDTA acetato	<1.0-1.5	>2-30

A3.5 Nuevos criterios de calidad del agua de riego para metales y metaloides considerando la duración del riego y la capacidad de retención de los suelos.

Se han definido concentraciones umbral en las aguas de riego a largo (CLP) y corto plazo (CCP) (ANZECC y ARMCANZ, 2000; USEPA, 2004). La CLP es la concentración máxima admisible (expresada en mg/L) de contaminante en el AR que puede tolerarse asumiendo 100 años de riego. La CCP es la concentración máxima (mg/L) tolerable a cortos periodos de riego (20 años), asumiendo la misma tasa de acumulación que para CLP.

Estas concentraciones se han definido para minimizar la acumulación de contaminante en el periodo de riego, pero también para prevenir la toxicidad directa. Cuando CLP = CCP, prevalece el riesgo de toxicidad directa más que la acumulación (ej. litio en cítricos). Los máximos recomendados para "largo plazo" se han establecido de forma conservadora para incluir suelos arenosos, con baja capacidad de secuestrar o eliminar (USEPA, 2004). Estos máximos se encuentran por debajo de las concentraciones que producen toxicidad en las plantas más sensibles cuando crecen en disoluciones nutritivas o cultivos en arena a los que se ha añadido contaminante. Los criterios para "corto plazo" se recomiendan para suelos neutros o alcalinos de textura fina, con alta capacidad para inactivar los diferentes elementos contaminantes. Los valores de CCP y CLP son muy similares en las diferentes guías (ANZECC y ARMCANZ, 2000; USEPA, 2004). En la Tabla siguiente se recogen algunos valores para elementos seleccionados.

Otro parámetro propuesto (ANZECC y ARMCANZ, 2000) es la concentración límite de acumulación de contaminante (kg/ha), por encima de la cual se recomienda una evaluación de riesgo si se continúa el riego en las mismas condiciones. Se trata pues de un parámetro de sostenibilidad.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Tabla A3.6. Ejemplos de concentraciones umbral en las aguas de riego recomendadas para constituyentes inorgánicos en Aguas Regeneradas para riego (selección adaptada de USEPA, 2004); a largo plazo (CLP) y a corto plazo (CCP)

Constituyente	CLP (mg/L)	CCP (mg/L)	Observaciones
Boro	0.7	2.0	<i>Elemento esencial. Tóxico en plantas sensibles. Muchas herbáceas tolerantes de 2 a 10 mg/L</i>
Hierro	5.0	20.0	<i>No tóxico en suelos aireados. Disminuye asimilabilidad de fósforo y molibdeno</i>
Manganeso	0.2	10.0	<i>Tóxico para muchos cultivos en suelos ácidos</i>
Zinc	2.0	10.0	<i>Tóxico para muchas plantas, la toxicidad se reduce a pH>6 y en suelos de textura fina</i>

LECTURAS DE INTERÉS

- Fassbender, H.W. y E. Bornemisza (1987). *Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina*. Servicio Editorial IICA, 1987, c1975. San José de Costa Rica. xiv+420pp.
- Shoji, S., Nanzyo, M., & Dahlgren, R. A. (1993). *Volcanic Ash Soils: Genesis, Properties and Utilization*. *Developments in Soil Science* 21. Amsterdam: Elsevier. xxiv+228pp.
- Theng, B.K.G. (editor). (1980). *Soils with Variable Charge*. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt, New Zealand, 1980. xv+448 pp.
- Uehara, G., Gillman, G.P., (1981). *The Mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays*. Westview Tropical Agriculture Services, N°4. Boulder, Colo, USA. xvii+170 pp.

PROPIEDADES FÍSICAS

Características distintivas y consecuencias

- ✓ Formación de agregados estables con elevada porosidad asociada
- ✓ Baja densidad aparente ($<0.90 \text{ g/cm}^3$)
- ✓ Dificultad para la dispersión por métodos convencionales en el análisis mecánico
- ✓ Textura aparente de campo más gruesa que la real (pseudoarenas, pseudolimos)
- ✓ Elevada capacidad de retención de agua
- ✓ Influencia significativa de la desecación del suelo en las propiedades físicas
- ✓ Estabilidad de la estructura frente a la sodificación por riego
- ✓ Otras propiedades relevantes: reológicas, dieléctricas, tixotropía

4.1 Estructura del suelo. Agregación. Porosidad

La agregación es el proceso por el cual las partículas primarias del suelo se ordenan y asocian tridimensionalmente dando lugar a unidades estructurales o agregados de diferentes tamaños, conduciendo a la formación de la estructura del suelo. En la estabilidad de estas unidades intervienen los llamados agentes cementantes como la materia orgánica (influencia de la actividad biológica) y los óxidos de hierro, así como las condiciones de dispersión o floculación de los minerales de arcilla. En las peculiares propiedades físicas de los suelos ándicos interviene además la acción cementante de los materiales amorfos y complejos organominerales. Las unidades estructurales, o agregados, resultantes pueden ser muy estables, dando lugar a los llamados pseudoarenas y pseudolimos, según su tamaño. En el Apéndice 4 encontramos un resumen sobre la asociación de las partículas de alofana y la influencia del estado de humedad y perturbación mecánica en la redistribución de las diferentes clases de poros.

Es conveniente recordar aquí que existen diferentes clasificaciones del tamaño de poros. La clasificación utilizada en Ciencia del Suelo contempla aspectos relacionados con la retención de agua, su transmisión y su disponibilidad para los organismos. En general, se asocia el contenido de agua comprendido entre succiones de 0 a 33 kPa a macroporos (agua gravitacional), entre 33 y 1.500 kPa a mesoporos (agua capilar) y superiores a 1.500 kPa a microporos (agua higroscópica). En la Tabla 4.1 se presenta un esquema de la clasificación de poros en relación con el diámetro de poro equivalente y su función.

Tabla 4.1 Esquema de Clasificación de poros según Luxmoore (1980)

Tipo	Tamaño de poro (µm)	Función del poro
Macroporo	>1000	Drenaje rápido después de lluvia o riego
Mesoporo	10-1000	Drenaje y parte de agua disponible por las plantas
Microporo	<10	Retienen agua fuertemente, parte disponible por las plantas

La definición del tamaño de poro en los sólidos porosos varía mucho según la disciplina donde se aplica. Así, en el contexto de la fisisorción la IUPAC (1994) propone la siguiente clasificación:

- macroporos, diámetro >50 nm
- mesoporos, diámetro entre 2 y 50 nm
- microporos, diámetro inferior a 2 nm

En investigaciones sobre adsorción y transporte de plaguicidas y otros sorbatos en suelos se utiliza generalmente esta clasificación.

La microestructura y tortuosidad de los materiales alofánicos favorece la captura y acumulación de contaminantes en los Andosoles. Por ejemplo, Woignier et al. (2012), en un estudio de contaminación por clordecona (plaguicida organoclorado) en Andosoles y otros tipos de suelos, encontraron menores coeficientes de transferencia del suelo a la planta en el caso de los Andosoles, a pesar de tener una mayor concentración de plaguicida. Asimismo, la transferencia del plaguicida a las aguas fue menor en el caso de los Andosoles.

Los suelos ándicos se caracterizan por presentar una baja densidad aparente como resultado de sus características de porosidad. En la Figura 4.1 se representa la densidad aparente en función del parámetro $(A_{0+1/2} Fe_0)$ en suelos naturales y cultivados de Canarias. Las muestras se han identificado en función de intervalos de carbono orgánico que también hace disminuir la densidad aparente.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

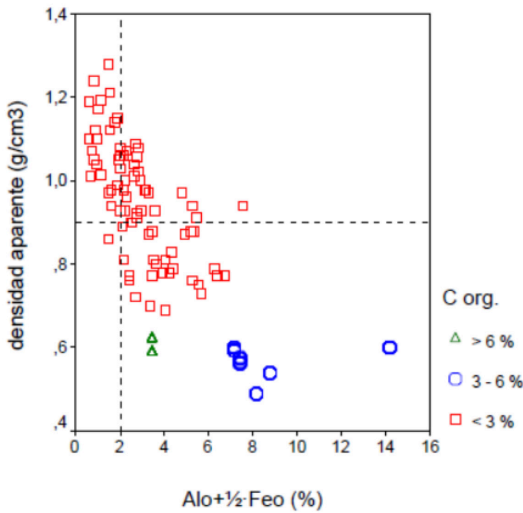


Figura 4.1 Variación de la densidad aparente en función del contenido en Al y Fe activos, para tres niveles de materia orgánica en suelos ándicos naturales y cultivados de Canarias

Las propiedades **reológicas** de los suelos alofánicos también los sitúan aparte de otros suelos. El elevado límite plástico, bajo índice de plasticidad y los cambios significativos resultantes de la desecación son propiedades diagnósticas para la alofana (Yong y Warkentin, 1975).

La estabilización de las moléculas de agua en las unidades de alofana (Capítulo 2) y sus asociaciones (Apéndice 4.1) determinan un comportamiento **dieléctrico** atípico, descrito por Regalado et al. (2003) en suelos canarios.

Los Andosoles alofánicos presentan **tixotropía**, que ha sido descrita como una transformación sol-gel. Por ejemplo, al aplicar una presión entre los dedos índice y pulgar en una masa de suelo, se produce una expulsión de agua desde la fase sólida. A escala del terreno, como respuesta a una presión o vibración (por ej., terremoto), el suelo húmedo puede experimentar una pérdida de resistencia y fluir.

Las propiedades físicas de los suelos alofánicos se ven notablemente afectadas por la desecación del suelo. En los Andosoles, la desecación extrema induce hidrofobicidad y la pérdida de coherencia de los agregados, lo que provoca que el suelo se convierta en una masa polvorienta, susceptible de erosión eólica e hídrica, por lo que estos suelos se conocen en Canarias como **“polvillo”**.

4.2 El problema del análisis de la composición granulométrica

Los suelos ándicos y ricos en óxidos de hierro y aluminio se caracterizan por la dificultad que presentan para lograr una dispersión completa requerida para el análisis granulométrico, y, sobre el terreno, se aprecian aparentemente texturas más gruesas que las reales (entendiendo como real el contenido en total de partículas elementales). Este comportamiento particular es en parte el responsable de los valores anormalmente elevados de retención de agua y permeabilidad descritos en estos suelos en relación con el contenido aparente de arcilla. En consecuencia, ha sido necesario el empleo de técnicas específicas, para lograr la desagregación de las partículas secundarias.

El análisis granulométrico consiste en la separación y medida de las distintas fracciones de partículas primarias del suelo en categorías de clases de acuerdo con su tamaño de partícula. El análisis mecánico convencional requiere frecuentemente la aplicación de una serie de pretratamientos que incluyen la eliminación de los agentes cementantes (materia orgánica, carbonatos, óxidos de Fe), la agitación intensa (efecto mecánico) y la dispersión de las partículas de arcilla mediante el uso de iones (principalmente sodio) que favorezcan la repulsión entre las partículas coloidales. El hexametáfosfato sódico (HMP), generalmente utilizado en los ensayos de dispersión del análisis mecánico de suelos, actúa además complejando los cationes polivalentes que favorecen la acción cementante. En Tabla A4.1 se describen los efectos de los diferentes tratamientos utilizados para la dispersión de los suelos. En realidad, como consecuencia de los tratamientos, siempre hay una ruptura de los agregados o **desagregación** que es especialmente importante en los Andosoles, y en la que se liberan materia orgánica, complejos organominerales y partículas primarias. La desagregación favorece la liberación y dispersión de los coloides minerales.

En el caso de los Andosoles, las dificultades para obtener una buena dispersión y para definir la fracción arcilla o coloidal han sido revisadas por algunos autores como Maeda *et al.* (1977), Wada (1978) y Shoji *et al.* (1993). Se han observado diferentes características de desagregación/dispersión en Andosoles de diversas áreas geográficas, lo que puede deberse a la variabilidad de su composición e interacción de sus componentes. No se dispone para estos tipos de suelos ningún estudio sistemático que pueda guiar la metodología de la dispersión basada en la composición. El criterio normalmente utilizado para un método de dispersión es la producción de la mayor cantidad de material coloidal. No existe un "mejor método de dispersión" para todos los Andosoles, pero uno particularmente efectivo es la dispersión ultrasónica de una

suspensión de suelo no seco a pH 3 o a pH por encima de 9, correspondientes, respectivamente a la mayor cantidad de carga positiva o negativa superficial de las partículas. La dispersión ultrasónica con ajuste de pH se ha utilizado con éxito en Andosoles de Japón y también en varios tipos Andosoles de las Islas Canarias (Tejedor-Salguero y Fernández-Caldas, 1975). El inconveniente de este procedimiento es que no está estandarizado y las condiciones óptimas de intensidad y duración del tratamiento de ultrasonido son distintas para cada suelo (Shoji *et al.*, 1993).

La dispersión de suelos con intercambiadores catiónicos fue introducida por Edwards y Bremner (1965), y aunque dio muy buenos resultados, su utilización no ha sido recomendada. La razón principal es que una vez el suelo ha sido dispersado con resinas de intercambio catiónico (en forma esférica), es difícil, en análisis de rutina, separar éstas del suelo para realizar el análisis mecánico. No obstante, Bartoli y colaboradores retomaron este método por sus buenos resultados en Andosoles y Oxisoles (Bartoli *et al.*, 1991), y actualmente el método está recogido por la Asociación Francesa de Normalización (AFNOR, 1987).

Debido a la dificultad de obtener un análisis granulométrico fiable en los Andosoles, se ha recomendado utilizar el valor de agua retenida a 1500 kPa, w_{1500} , para estimar el contenido de arcilla. Si la ratio entre w_{1500} y el porcentaje de arcilla es > 0.6 y el suelo no tiene propiedades ándicas, se asume que ha habido una dispersión incompleta y el contenido de arcilla se estima según la siguiente fórmula:

$\% \text{arcilla} = 2.5 \times (\% w_{1500} - \% \text{C orgánico})$ (Apéndice de Soil Survey Staff, 2014)

Para un suelo con arcillas bien dispersas, la ratio $w_{1500} / \% \text{arcilla}$ se encuentra alrededor de 0.4.

Ejemplos del efecto de los tratamientos con hexametafosfato y Resinas de intercambio catiónico en los contenidos de la fracción arcilla de suelos de Canarias

En la Figura 4.2 se comparan los valores del % de arcilla obtenida por dispersión con hexametafosfato (HMP) y los obtenidos con resinas de intercambio catiónico, arcilla-R, en Andosoles y suelos ándicos. En los Andosoles alofánicos arcilla-R $>>$ arcilla-HMP, en los suelos ándicos el efecto es similar y en una muestra de Andosol organomineral (N3P1), el tratamiento HMP es

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

más efectivo que el de las resinas, probablemente debido a la disolución de complejos organominerales (por la complejación del Al y Fe de estos complejos)

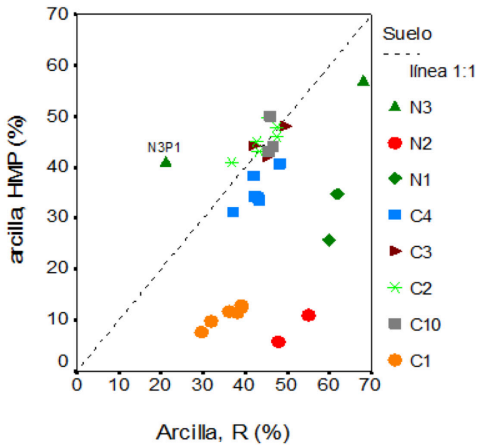


Figura 4.2 Contenidos de la fracción arcilla obtenidos por tratamiento con HMP y Resinas de intercambio iónico (R) en Andosoles (C1, N1, N2, N3) y suelos ándicos (resto). Datos de Armas Espinel (2012).

En la Figura 4.3 se representa la ratio entre el contenido de agua a 1500 kPa y el % arcilla obtenidos por HMP y resinas de intercambio iónico (R). De izquierda a derecha disminuye el carácter ándico, siendo N2 y C1 alofánicos, con ratios muy elevadas que reflejan el bajo poder dispersante del HMP. En cualquier caso, en los suelos con menos carácter ándico los valores de la ratio son superiores a 0.4, lo que indica dispersión todavía incompleta.

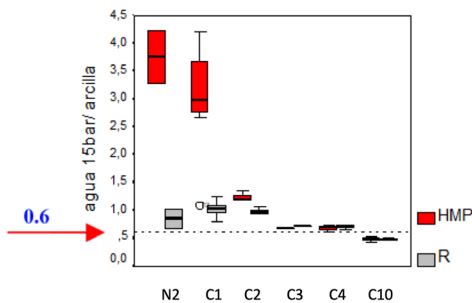


Figura 4.3 Comparación de la ratio entre w_{1500} y el % de arcilla obtenida por HMP y Resina (R) en suelos de diferente carácter ándico.

Los resultados obtenidos con el procedimiento de dispersión con las resinas en suelos canarios hacen muy recomendable incorporar esta técnica en el análisis mecánico de los suelos ándicos.

4.3 Retención de agua. Curvas de Succión.

4.3.1 Valores característicos de retención de agua

Una de las particularidades de los Andosoles es su gran capacidad de retención de agua, asociada a su elevada porosidad. En consecuencia, son elevados los valores de retención de agua a los diferentes estados de succión: saturación, capacidad de campo, punto de marchitamiento y agua higroscópica.

Los suelos alofánicos bien desarrollados pueden retener más del 100% en peso de agua. Los altos valores de retención pueden observarse en la Figura 4.5, donde se representa el contenido de agua gravimétrico a saturación (4.5a) y en el punto de marchitez (4.5b) en función del contenido en materiales amorfos, en suelos naturales y cultivados de Canarias. Respecto a la gran variabilidad de los valores de retención de agua observada en algunos suelos, se recuerda que la variabilidad de las propiedades físicas y mecánicas, de por sí elevada en los suelos, en el caso de los Andosoles (especialmente horizontes subsuperficiales) es mayor que en otros tipos de suelos (Warkentin y Maeda, 1980); no obstante, hay que observar que las muestras N2 y C1 se corresponden con diferentes horizontes y fechas de muestreo.

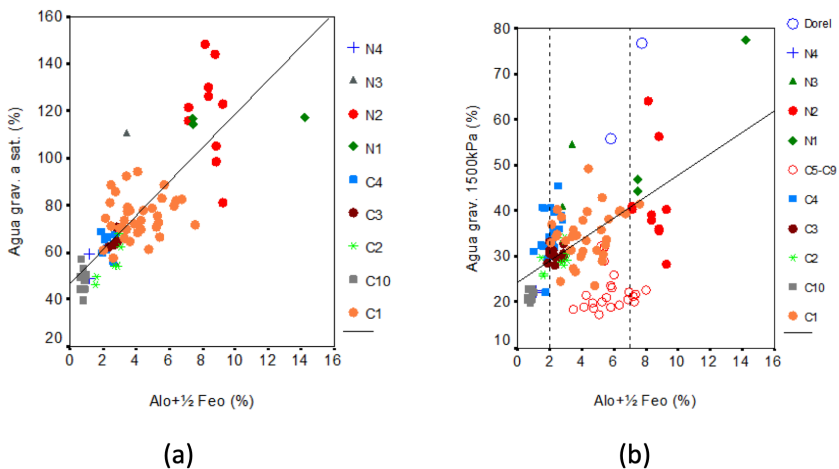


Figura 4.4. Relaciones entre la retención de agua gravimétrica a saturación (a) y en el punto de marchitez, w_{1500} , con el contenido en materiales amorfos (Armas Espinel, 2012). Se incluyen 2 puntos correspondientes a Dorel et al. (2000).

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Para un contenido similar en materiales amorfos, la capacidad de retención de agua a cualquier succión es generalmente inferior en suelos naturales y cultivados de las Islas Canarias que en suelos alofánicos de regiones húmedas, por ejemplo:

- . Andosoles cultivados (platanera) del Caribe $w_{1500} = 55-76\%$ (Dorel et al., 2000)
- . Andosoles cultivados (cereales) de Azores $w_{1500} = 41-96\%$ (Fontes et al., 2004)
- . Andosoles naturales de Indonesia $w_{1500} = 25-137\%$ (van Ranst et al., 2002)

Este hecho puede explicarse por la existencia en las Islas de una estación seca más o menos prolongada que, como se indicó anteriormente, conduce a una pérdida irreversible de la capacidad de retención de agua de los suelos, especialmente en los horizontes superficiales, con una historia de cultivo o degradación.

El agua útil normalmente se calcula a partir de la diferencia entre los valores de retención de agua a 30 kPa y 1500 kPa; en el caso de los Andosoles, debido al elevado contenido de macro y mesoporos es frecuente utilizar valores correspondientes a succiones más bajas como 10 kPa (Warkentin y Maeda, 1980).

Los Andosoles son tan sensibles a la desecación, que al dar resultados de retención de agua es conveniente especificar si la determinación se hizo con muestras a la humedad de campo o secas al aire. En la Tabla 4.2 se ilustra el efecto de la desecación en el contenido de agua a capacidad de campo y en el punto de marchitez de suelos ándicos naturales canarios. En los Andosoles alofánicos siempre se produce una disminución de los valores de retención de agua en las muestras secas al aire, a las dos succiones consideradas. Estos resultados son consistentes con la disminución de superficie específica y porosidad observada al secar y calentar los materiales alofánicos, especialmente aquellos ricos en aluminio (Rousseaux y Warkentin, 1976; Uehara y Gillman, 1981). Sin embargo, en los Andosoles vítricos o con alofana rica en silicio, observamos en la Tabla 4.2 que el efecto del secado al aire es poco importante o se traduce por un aumento de la retención de agua en muestras secas. Hasta donde conoce el autor, no existe información consistente de este comportamiento.

Tabla 4.2. Influencia de la desecación en la variación del contenido de agua a 30kPa y 1500 kPa en los suelos de referencia de este libro, $\Delta w = w_{\text{húmedo}} - w_{\text{seco}}$

	$\Delta w_{30\text{kPa}}$			$\Delta w_{1500\text{kPa}}$		
	Media	Máximo	Mínimo	Media	Máximo	Mínimo
Alofánicos	14	40	6	11	36	-1
Vítricos	-8	2	-26	-5	0	-15
Organominerales	-	-	-	8	9	1

La humedad higroscópica se ha propuesto como un índice de la textura del suelo ya que está relacionada con la superficie específica (Wäldchen et al., 2012; Wuddivira et al., 2012). Estos autores coinciden en destacar el comportamiento particular de los suelos volcánicos. En la Figura 4.5 se representa la pérdida de agua retenida a 105°C en suelos secos al aire en función del contenido en material amorfo. Se observa un conjunto de puntos que presentan valores relativamente bajos de humedad respecto al resto; se trata de muestras que presentan una o más de las siguientes características: muestras superficiales en zonas de vegetación degradada (por lo tanto, sometidas a desecación), suelos con carácter vítrico y alofana rica en silicio, muestras secas al aire que han estado almacenadas más de tres años. Considerando el coste y la dificultad de determinar los materiales amorfos (análisis de Fe y Al) en estudios de reconocimiento o que requieran gran cantidad de muestras, la información suministrada por el agua higroscópica es de interés para caracterizar el carácter ándico de los suelos. En un estudio de elementos traza en suelos de la Isla de El Hierro, Mendoza-Grimón et al. (2014) mostraron la viabilidad de utilizar la humedad de los suelos secos al aire para identificar aquellos suelos con mayor contenido en materiales amorfos. Lógicamente es necesario que el estado de humedad inicial de la muestra se alcance en condiciones normalizadas.

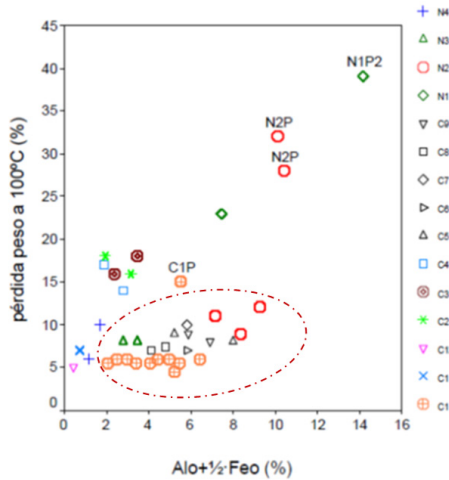


Figura 4.5 Relación entre la humedad a 105°C, calculada a partir del análisis termogravimétrico y el contenido en (AlO+½·Feo) en suelos naturales y cultivados de Tenerife, La Palma y El Hierro (Armas Espinel, 2012). La elipse abarca los puntos que presentan valores bajos en relación con el resto (ver texto para explicación).

4.3.2 Curvas características del agua del suelo o curvas de succión

La curva característica de retención de agua del suelo describe la relación funcional entre el potencial matricial del agua del suelo (ψ) o succión (h) y su contenido en agua (volumétrico, Θ , o gravimétrico, w). Las curvas de retención de agua del suelo están relacionadas con la distribución del espacio de poros y representan la pérdida de agua al aumentar la succión. A bajas succiones, (aproximadamente entre 0 y 100 kPa) la curva de retención de agua refleja el efecto de la distribución de macro y mesoporos, por lo tanto, de la estructura del suelo. Aunque a succiones elevadas, la retención de agua está asociada a fenómenos de capilaridad y adsorción y, por tanto, a la textura y superficie específica del suelo, en suelos alofánicos la contribución microestructural es importante debido a la asociación de las unidades de alofana a escala nanométrica. Ello explica los elevados contenidos de agua que presentan a altas succiones. En Armas Espinel (2012) se puede encontrar un estudio extensivo de las curvas de succión en Andosoles y suelos ándicos de las Islas Canarias.

En la Figura 4.6 se comparan las curvas características de humedad teóricas (hasta 50 kPa) obtenidas para diferentes texturas con el modelo de Saxton

et al. (1986) con aquellas obtenidas en dos suelos ándicos de Tenerife (Proyecto BALTEN). Estos últimos muestran un comportamiento arenoso a bajas succiones; sin embargo, a succiones más altas se comportan como suelos de textura mucho más fina.

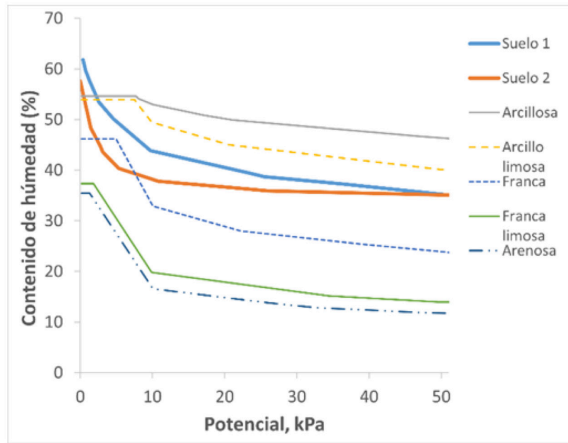


Figura 4.6. Comparación de curvas de succión experimentales de dos muestras de suelos ándicos cultivados, en el rango 0-50kPa. (Armas Espinel, 2001) con las curvas teóricas predichas por el modelo de Saxton et al. (1986) para diferentes texturas (los suelos 1 y 2 se corresponden con los de referencia C1 y C4).

La primera derivada de la curva característica de agua volumétrica del suelo, que es el cambio del contenido de agua por unidad de variación del potencial matricial, se denomina, entre otros términos, “capacidad de específica (o diferencial) de agua” (Hillel, 1998).

$$C_{\theta} = d\theta/d\psi$$

C_{θ} puede relacionarse con la distribución del tamaño de poros del suelo. Es frecuente encontrar curvas bimodales que reflejan la preponderancia de dos rangos, por una parte, de macro o mesoporos y por otra de microporos, especialmente en los suelos ricos en óxidos de Fe. En muchos Andosoles alofánicos es frecuente encontrar curvas monomodales que reflejan una continuidad del rango de poros desde macro a microporos. En la Figura 4.7 se muestran curvas de capacidad específica de agua obtenidas en suelos ándicos cultivados.

La magnitud de los macro y mesoporos en los suelos ándicos puede explicar los fenómenos de flujo preferencial observados en estos suelos (Regalado et al., 2001).

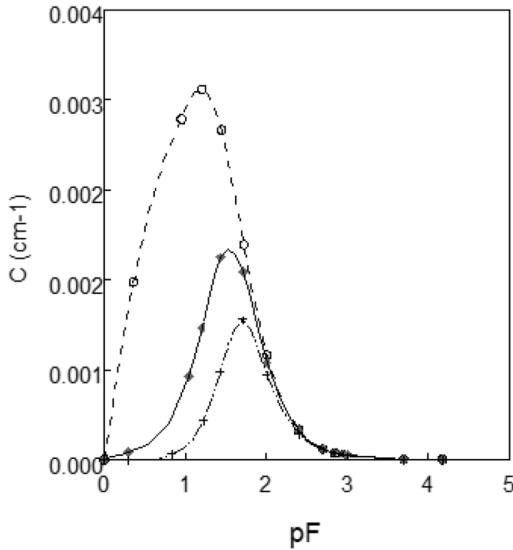


Figura 4.7 Curvas de capacidad específica de agua (C) frente a pF en suelos ácidos. Observar cómo por efecto de la agregación, hay una cesión importante de agua a bajas succiones, es decir, de agua retenida en macro y mesoporos (Armas Espinel et al., 2003)

La pendiente de la curva de succión “S” es un parámetro relativamente reciente utilizado para describir la calidad física de los suelos. Este parámetro, que es indicativo del grado en que la porosidad está concentrada en un rango limitado de poros, se ha evaluado en un gran número de tipos de suelos de zonas templadas y tropicales y en relación con las diferentes prácticas de manejo. En el Apéndice 4 se describe este parámetro, así como los resultados de su estudio en suelos ácidos de Canarias.

4.4 Hinchamiento y Retracción

Los cambios de volumen (hinchamiento/retracción) asociados a las variaciones de humedad de los suelos tienen una gran importancia, considerando que muchas de sus propiedades físicas, mecánicas e hidráulicas, como la capacidad de retención de humedad, movimiento de agua y solutos, presencia de flujo preferencial, etc., se ven afectadas por estos cambios de volumen. Hay que recordar además que, como se dijo en el párrafo anterior, los suelos ácidos suelen presentar una macro y meso porosidades importantes que favorecen el flujo preferencial. La disminución del volumen del suelo como conse-

cuencia del secado tiene importantes implicaciones hidrológicas, tales como la aparición de grietas o fisuras, que se comportan como vías preferenciales a través de las cuales se puede producir el lixiviado de agroquímicos a través de la zona no saturada y la consecuente contaminación de acuíferos (ver ejemplo en Canarias por Muñoz Carpena et al., 1998). Por lo tanto, en suelos agrícolas las estrategias de aplicación de pesticidas y fertilizantes deben contemplar la posibilidad del desarrollo de vías preferenciales como consecuencia de fenómenos de hinchamiento/retracción originados por ciclos de riego. En suelos forestales algunas hipótesis básicas del ciclo de los nutrientes pueden igualmente verse afectadas, debido al flujo preferencial de nutrientes.

En los suelos de origen volcánico, tres minerales secundarios característicos de estos suelos pueden presentar capacidad de hinchamiento-retracción: alofana, haloisita y esmectita (Cap 2 y Apéndice 4); esta última está ausente o se encuentra en pequeñas cantidades en los suelos ándicos.

El estudio de los procesos de hinchamiento /retracción en suelos volcánicos de carácter ándico muestran resultados contradictorios en cuanto a la estabilidad o sensibilidad de los suelos frente a los procesos de humectación/deseccación. La bibliografía sobre el tema es relativamente escasa, puesto que tradicionalmente los estudios se han centrado en suelos ricos en arcillas expandibles. Las referencias se limitan a los trabajos de los años 60 y 70 (Takenaka, 1965; Maeda y Warkentin, 1975) para suelos alofánicos, los trabajos de Allbrook (1992) en suelos alofánicos de Nueva Zelanda y más recientemente, los trabajos de Dorel et al. (2000), Poulénard et al. (2002) y Bartoli et al. (2007). Los suelos alofánicos presentan un comportamiento muy peculiar respecto los fenómenos de hinchamiento-retracción: existe una gran dependencia de la historia de desecación del suelo y de la remoción o perturbación de éste (alteraciones mecánicas). Esto explica, como se indicó antes, que exista cierta contradicción sobre el carácter expandible de los suelos alofánicos. Por una parte, se considera que en los Andosoles la densidad aparente no sufre mucha variación con la desecación hasta 1.500 kPa, es decir, presentan una capacidad limitada de hinchamiento-retracción (FAO, 2001). Esto implica que los valores de densidad aparente determinados a humedad de campo pueden en la práctica sustituirse por la densidad aparente a "capacidad de campo", que es un criterio de diagnóstico para identificar el material ándico. Como veremos más adelante, este comportamiento se ha observado en muestras no alteradas de Andosoles alofánicos de Tenerife y La Palma. En cambio, cuando se estudia la retracción en las pastas de los suelos, técnica frecuente en el es-

tudio de las propiedades mecánicas, los suelos se presentan frecuentemente como altamente expandibles (Yon y Warkentin, 1975). Gray y Allbrook (2002) obtuvieron los mayores coeficientes de extensibilidad lineal (COLE) en suelos alofánicos en comparación con los suelos con predominio de montmorillonita. Por otra parte, el comportamiento de los suelos alofánicos puede cambiar desde altamente "plástico", si están húmedos, a arenosos, si se secan (Maeda *et al.*, 1977). En muchos tipos de suelos volcánicos la magnitud de la retracción puede ser importante y con un alto grado de irreversibilidad.

En el Apéndice 4 se recuerdan las características de los cambios de volumen más importantes que tienen lugar durante la desecación o humectación de un suelo.

Existen pocos estudios donde se investiguen los procesos de retracción en suelos ándicos de las Islas Canarias. En Armas Espinel (Armas-Espinel, 2012; Armas Espinel *et al.* 2003) se estudian los procesos de retracción en suelos de diferentes tipologías y condiciones: inalterados, pastas y sodificados. Se destacan a continuación algunos resultados de estos trabajos.

Ejemplos de procesos de retracción en suelos ándicos de las Islas Canarias en muestras inalteradas y en pastas.

En la Figura 4.8 se muestran las curvas de retracción de los suelos N2P y C2P, que presentan un comportamiento representativo, respectivamente, de los suelos alofánicos y otros suelos ándicos, en muestras sin alterar y pastas. En el caso de las muestras inalteradas sólo se realizaron tres puntos debido a la dificultad y laboriosidad del método utilizado (parafina). En el caso del Andosol alofánico N2P, la remoción mecánica de los suelos determinó un comportamiento muy diferente en la curva de retracción:

- En las muestras **inalteradas** la retracción estructural (insensibilidad a la desecación) es muy importante en los Andosoles alofánicos desde la saturación al punto de marchitez mientras que en el resto de los suelos ándicos la retracción es significativa a partir de 33 kPa.

- En las **pastas**, las curvas de retracción muestran dos comportamientos diferentes. Los Andosoles presentan una etapa inicial similar a la de una retracción normal en lugar de la etapa de retracción estructural; ésta aparece en una segunda etapa. El punto entre estas dos primeras etapas podría considerarse en principio el límite de retracción LR, sin embargo, sigue produciéndose

se una retracción importante al proseguir la desecación después de una etapa aparente de retracción estructural. Por otra parte, los valores correspondientes de agua son superiores a los del punto de marchitez (15 bar), del mismo orden que los descritos en la bibliografía en Andosoles alofánicos (Maeda et al. 1977), lo que cuestiona el significado físico de este LR (Figuras 4.8 y 4.9).

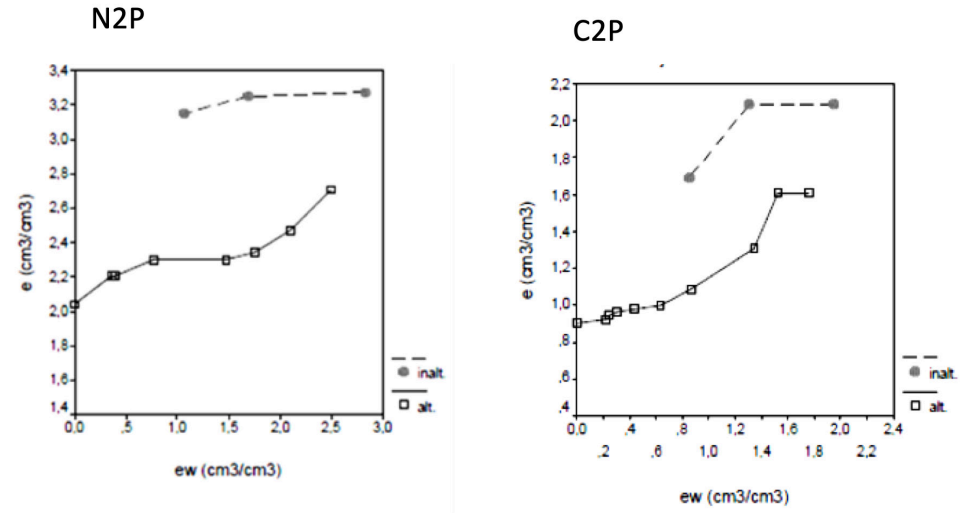


Figura 4.8. Ejemplos de las curvas de retracción de muestras inalteradas (método de la parafina, 3 puntos: saturación, 33 kPa y 1.500 kPa) y alteradas (método de la pasta, desecación continua desde saturación hasta seco en estufa). Observar la diferente escala en la muestra N2 (Andosol). e: relación de poros, ew: relación de agua

En la Figura 4.9 se presentan las curvas de retracción del horizonte superficial y profundo del Andosol más alofánico, N1, así como las imágenes del grado de retracción de las pastas después del secado final a 105°C. A pesar de la magnitud de la retracción, especialmente en profundidad, no aparece ninguna grieta. En este sentido, Maeda et al. (1977) señalan que en los suelos alofánicos no se suelen observar grietas en el terreno, tal como aparecen en los suelos típicamente hinchables como los Vertisoles, atribuyendo este hecho a que la retracción tiene lugar entre los pequeños espacios entre los clusters (definidos en el Apéndice 4)

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

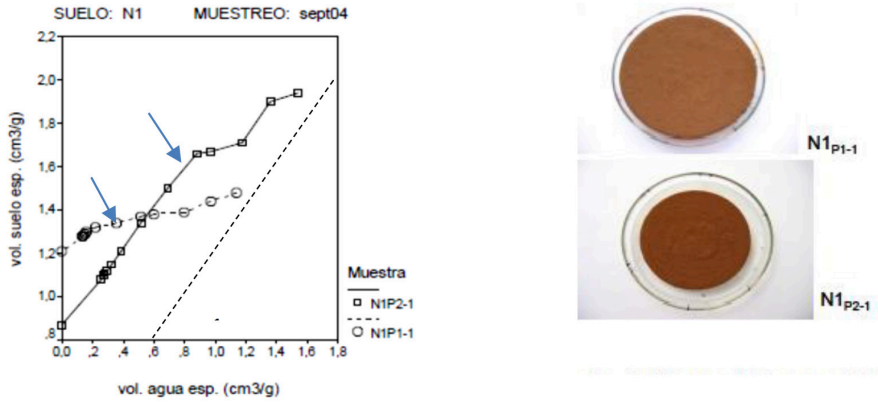


Figura 4.9. Curvas de retracción en el Andosol más alofánico en superficie, P1, y profundidad, P2, y aspecto de las pastas después de la retracción (hasta sequedad, 105°C). Nótese que no aparece ninguna grieta. Las flechas indican los valores de humedad en el punto de marchitez (1500 kPa.) de *Armas Espinel, 2012*.

En la Figura 4.10 se comparan las curvas de retracción de suelos ándicos de referencia con las de dos suelos de cultivo arcillosos (C_{11} y C_{12}) con arcillas expansibles. Estos últimos presentan una etapa de retracción normal, característica de este tipo de arcillas, y mayores valores de retracción total. No obstante, no llegan a superar los valores de retracción alcanzados en aquellos Andosoles con un contenido elevado de alofana. Hay que destacar también los elevados valores de volumen específico (bajos valores de densidad aparente) de los suelos ándicos al final de la desecación frente a los alcanzados en los suelos con arcillas expansibles.

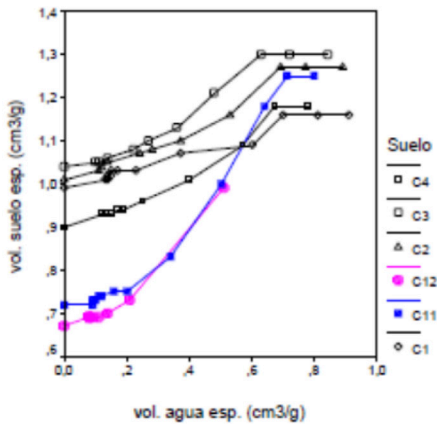


Figura 4.10. Curvas de retracción de suelos ándicos y suelos con arcillas expansibles, cultivados.

En muestras tratadas para alcanzar el mismo $RAS=25$ (*Armas Espinel, 2012*)

En resumen, se destaca que el grado y tipo de retracción son muy dependientes de la alteración mecánica de las muestras. La magnitud de la retracción en muestras inalteradas es muy inferior a la que se observa en las pastas. Las consecuencias prácticas es que los procesos mecánicos implicados en el uso del suelo, como el laboreo, pueden provocar inestabilidad de la estructura, conducente a un descenso de la permeabilidad o a compactación de los suelos.

4.5 Particularidades del comportamiento hidrológico de los suelos volcánicos

Los Andosoles alofánicos y suelos ándicos ricos en óxidos presentan una elevada permeabilidad relacionada con una buena estructura; en los primeros, es característico que presenten una elevada permeabilidad, tanto en condiciones de saturación, K_s , como de insaturación, K_u (Maeda et al., 1977; Shoji et al., 1993). En cambio, en los suelos ricos en óxidos (Oxisoles, Ferralsoles) la conductividad hidráulica disminuye rápidamente al disminuir el contenido en agua. Así, Sharma y Uehara (1968) obtuvieron en Oxisoles de Hawaii descensos de K_u relativos a K_s de dos órdenes de magnitud.

El comportamiento hidrológico de los suelos de las Islas Canarias ha sido estudiado por el equipo del Laboratorio de Suelos y Riegos del Instituto Canario de Investigaciones Agrarias (ICIA). Los trabajos se han centrado en el estudio de los fenómenos de flujo preferencial (Regalado *et al.*, 2001), estimación de la conductividad hidráulica insaturada mediante modelos o técnicas de optimización inversa (Ritter *et al.*, 2003a) y transporte de solutos (Ritter *et al.*, 2003b, Muñoz-Carpena *et al.*, 2005) e hidrofobicidad (Regalado y Ritter, 2005).

El estudio de la conductividad hidráulica saturada, a escala de campo y de laboratorio, en gran parte de los suelos considerados en este libro, puede encontrarse en los sucesivos informes del Proyecto BALTEN y en Armas Espinel (2012). La tendencia general observada es que los valores de K_s son en general superiores a los esperados considerando la textura de los suelos, por ejemplo, con el modelo de Saxton (1986). Este hecho ha sido observado también por Muñoz Carpena et al. (1998) que encontraron en suelos de Tenerife valores de K_s unas cinco veces superiores a los predichos por los modelos basados en la textura y densidad aparente de los suelos. Esta tendencia puede deberse a:

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

(i) la dificultad de obtener un análisis granulométrico fiable, como se comentó anteriormente y/o (ii) el efecto de una buena estructura con rangos de poros adecuados. En la Tabla 4.3 se presentan los datos de K_s y otras propiedades físicas de suelos de textura fina y gruesa encontrados por Muñoz-Carpena et al. (1998) en un estudio de movilidad de plaguicidas en Tenerife y Gran Canaria. El efecto de la textura es evidente en los suelos de Gran Canaria mientras que, en el suelo de Tenerife, de carácter ándico y rico en óxidos de hierro, los valores de K_s son mayores que los esperados atendiendo a su textura.

Tabla 4.3 Conductividad Hidráulica saturada, densidad aparente y Porosidad en suelos de distintas texturas y mineralogías (Muñoz Carpena et al., 1998)

Suelo	Prof. (cm)	K_s (cm/h)	ρ_b (g/cm ³)	P (cm ³ / cm ³)
Sorriba Tenerife. Arcilloso	15	13.0	1.1	0.55
	30	8.4	1.2	0.52
	60	7.6	1.1	0.49
Gran Canaria Arcilloso	15	6.1	1.2	0.52
	20	0.6	1.2	0.52
	30	0.5	1.3	0.46
Gran Canaria Arenoso	15	5.1	1.4	0.45
	20	16.0	1.6	0.35
	30	9.2	1.3	0.31

La conductividad hidráulica saturada es muy sensible a los efectos de las prácticas de manejo de los suelos, como la desecación y la compactación. Por ejemplo, en sistemas intensivos de cultivo de platanera, con una importante mecanización, Perret y Dorel (1999) describen reducciones significativas de la conductividad hidráulica saturada de un Andosol con la compactación y mecanización, pasando de valores del orden de 350 a 35 mm·h⁻¹ en el horizonte compactado. Una revisión sobre el tema puede encontrarse en Armas Espinel (2012). La calidad de las aguas de riego, especialmente los parámetros relacionados con la sodificación tienen un efecto muy particular en la permeabilidad de los suelos ándicos en comparación con otros suelos, por lo que este aspecto se tratará independientemente en el siguiente apartado, 4.6.

4.6 Influencia de la sodificación por riego en la permeabilidad de los suelos ándicos

En gran parte de las Islas Canarias Occidentales, las aguas de riego han sido tradicionalmente aguas subterráneas de tipo bicarbonatada-Na-Mg o Mg-Na, con valores de alcalinidad elevados y, por lo tanto, alto riesgo de pérdida de permeabilidad del suelo. Ello explica las elevadas dosis de enmiendas de yeso que se utilizan normalmente. Sin embargo, la evidencia de una elevada estabilidad estructural en algunos tipos de suelos regados con aguas con alto riesgo de pérdida de permeabilidad (combinación RAS o SAR, CE y alcalinidad) condujo a expertos locales a revisar las guías de calidad de las aguas de riego para Tenerife (Plan Hidrológico Insular de Tenerife, 1989; pág. 5). En el transcurso del Proyecto BALTEN, se observó que los suelos ándicos regados con aguas que presentaban riesgo de sodificación podían alcanzar elevados valores del porcentaje saturación en sodio, PSI, sin reducciones significativas de la conductividad hidráulica. Recordemos que la reducción de la permeabilidad de los suelos se produce por un aumento del sodio intercambiable que da lugar a procesos de hinchamiento y dispersión de los minerales de arcilla que hacen disminuir la porosidad el suelo. Estos procesos se acentúan con el descenso de las sales solubles (disminución de la CE).

A modo de recordatorio, en el Apéndice 4 se da una breve descripción del efecto de la concentración salina y del contenido del sodio intercambiable en los fenómenos de dispersión de los minerales de arcilla.

La estabilidad de algunos tipos de suelos frente a la sodificación se debe a la influencia estabilizante que ejercen los sesquióxidos de hierro y aluminio, así como a los materiales amorfos, característicos de los suelos volcánicos. Los trabajos de McNeal (1968) y McNeal y Coleman (1966) fueron pioneros en el estudio de la influencia de la sodicidad en suelos ricos en sesquióxidos. Estos autores obtuvieron una elevada estabilidad a la saturación con sodio en suelos ricos en caolinita, sesquióxidos y materiales amorfos, en comparación con suelos con predominio de montmorillonita (inestables) y suelos con otros minerales de arcilla 2:1 (comportamiento intermedio). McNeal (1968) obtuvo en suelos de Hawai ricos en óxi-hidróxidos de Fe una elevada estabilidad de la permeabilidad en condiciones de SAR elevado y baja concentración salina. Sin embargo, K_s disminuyó notablemente tras la eliminación de estos óxidos mediante extracciones sucesivas con el método convencional del ditionito-citrato; estos autores sugirieron que aquellos componentes de Fe más fácilmente

extraíbles son también los más efectivos en la estabilización de estos suelos; este hierro fácilmente extraíble se correspondería con los óxidos amorfos o de baja cristalinidad, que hemos denominado hierro activo. Este comportamiento ha conducido a la aplicación de especies hidroxiladas de aluminio y hierro para incrementar la permeabilidad de los suelos (Alperovitch et al., 1985).

El calibrado del efecto de los componentes estabilizantes de la estructura, en este caso hierro y aluminio activos, en la permeabilidad de los suelos bajo riego con aguas de mala calidad es una tarea compleja que se complica además por la influencia que tienen de las prácticas de manejo (fertilización, enmiendas, materia orgánica) en la interacción de los óxidos con los minerales de arcilla y la materia orgánica. Un efecto importante de las prácticas de manejo es el aumento del pH y de la carga negativa del suelo por adsorción selectiva de sulfato y fosfato en los óxidos de hierro y aluminio (ver Cap. 3) que debilitan la asociación entre los óxidos y los minerales de arcilla y favorece la dispersión de los coloides del suelo; por ejemplo, en la Figura 4.11 se observa el efecto del fosfato adsorbido en la dispersión de la arcilla de un suelo rico en óxidos (Oxisol). En suelos de algunas fincas del proyecto BALTEN, van Essen (1999) encontró un efecto negativo de los sulfatos y fosfatos adsorbidos en la estabilidad de los agregados.

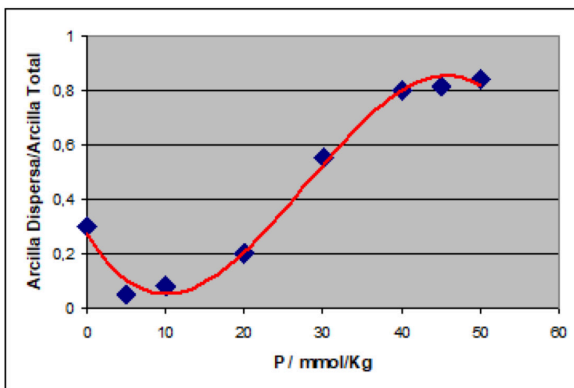


Figura 4.11. Dispersión de la arcilla inducida por adsorción de fosfato en un suelo rico en óxidos (a partir de datos de Lima et al. (2000))

Diferentes estudios sobre la influencia del contenido de aluminio y hierro activos en la pérdida de la permeabilidad en suelos bajo riego en las Islas Canarias han sido realizados por Armas Espinel et al. (2005) y Armas-Espinel (2012). Incluyen investigación en campo y laboratorio. A continuación, se dan algunos ejemplos.

Resultados relevantes en relación con la variación estacional de la permeabilidad (Ks) en suelos regados con aguas regeneradas de baja calidad y propiedades del suelo implicadas (Proyecto BALTEN).

Se produjeron variaciones significativas de Ks a lo largo del año. En el invierno se presenta el mayor número de casos de Ks "muy baja", especialmente en profundidad, coincidiendo con la estación húmeda (Figura 4.12). Como puede observarse en la Figura 4.13, este fenómeno coincide con un descenso de las sales solubles (CE) y un aumento de la concentración relativa de sodio y magnesio cambiables ($(Na+Mg)/Ca$), lo que promueve la inestabilidad de la estructura del suelo, debido al hinchamiento y a la dispersión de los minerales de arcilla.

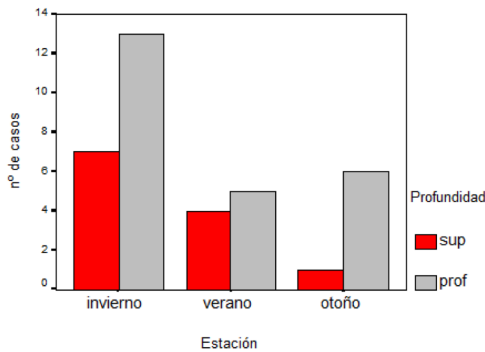


Figura 4.12. Variación estacional de la conductividad hidráulica saturada. Frecuencia de casos de Ks "muy baja" en invierno, verano y otoño; en superficie y profundidad

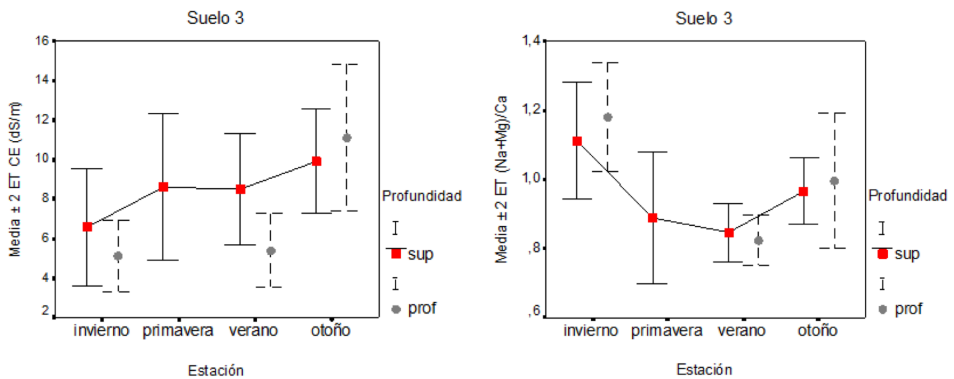


Figura 4.13. Variación estacional de (a) la conductividad eléctrica del extracto de la pasta saturada, CE y (b) el contenido relativo del sodio más magnesio respecto al calcio (cambiables) en una finca del Proyecto BALTEN en superficie y profundidad. (ET: Error Típico de la media)

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

En la Figura 4.14 se muestra un gráfico de dispersión correspondiente a los primeros componentes de un análisis de componentes principales con una serie de variables. Los valores "rápidos" de Ks están asociados a valores altos del aluminio activo (Al_o) y la porosidad efectiva, que representa la suma de macro y meso poros (Ahuja et al., 1989)). Estas dos propiedades están correlacionadas entre sí. La conductividad eléctrica, CE, también contribuye a los altos valores de Ks. Igualmente se observa el efecto del sodio y magnesio cambiables en los valores "bajos" de Ks. En aquellos suelos con Ks "muy baja" se encontraron pequeñas cantidades de esmectita (arcilla hinchable), que es muy efectiva para promover la inestabilidad estructural (El-Swaify, comunicación personal). Los autores concluyen que para valores de **Alo inferiores a un 3%** la interacción entre salinidad y composición de los cationes de cambio puede conducir a valores muy bajos de Ks, lo que sugiere que el efecto agregante de los materiales ándicos no puede contrarrestar el deterioro estructural originado el riego.

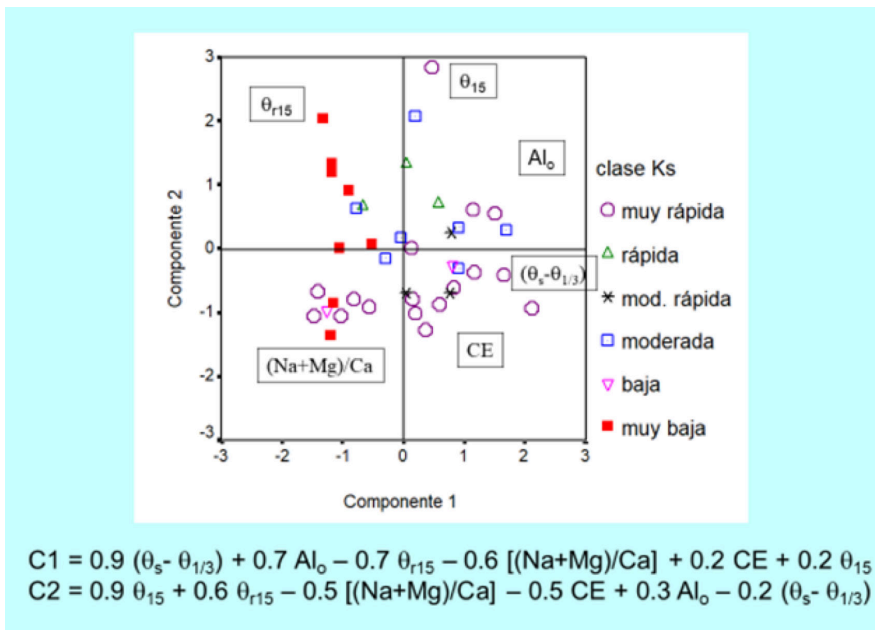


Figura 4.14. Diagrama de los dos primeros componentes de un análisis de componentes principales con las variables reseñadas. Los puntos están etiquetados según categoría de Ks

APENDICE 4

A4.1 Modelo estructural de la alofana y localización del agua retenida

De acuerdo con el modelo estructural de suelos alofánicos descrito por Maeda *et al.* (1977), la unión de partículas de alofana de unos 5nm (Figura 2.1, Capítulo 2) da lugar a *dominios* de diámetro 0.01-1 mm, y a su vez, la unión de estos dominios da lugar a los *clusters* o microagregados (1-100 mm). La remoción del suelo (perturbación mecánica) no afecta a los dominios, pero sí rompe los *clusters*, liberando el agua retenida en ellos. El secado del suelo provoca la retracción de los dominios y su reagrupamiento en *clusters* de mayor densidad aparente, de ahí la variación de la distribución granulométrica después de etapas de desecación. Esto es válido, en todo caso, en suelos muy alofánicos, que no presenten minerales de arcilla. Estos cambios son reversibles hasta una succión en el rango de 1000 a 2000 kPa, según Takenaka (1961), citado por Maeda *et al.*, 1977). Maeda y Warkentin (1975), comparando los cambios de volumen de muestras secadas al aire, secadas en estufa y muestras mantenidas a humedad de campo, observaron un mayor cambio de volumen al secarse éstas últimas. La desecación provoca en estos suelos una disminución irreversible del volumen de microporos y un aumento de la proporción de macroporos (al contrario de lo que suele ocurrir en suelos con arcillas cristalinas), atribuida al colapso de los primeros y formación de macroporos a partir de éstos (Maeda y Warkentin, 1975). Poulenard *et al.* (2002), en una selección de suelos volcánicos de diversos orígenes y edades, también observaron diferentes cambios en la distribución del tamaño de poros con el secado.

A4.2 Dispersión previa al análisis mecánico

Tabla A4.1 Efectos de diferentes tratamientos utilizados para la dispersión de los suelos en la etapa previa a su análisis granulométrico (Adaptado de Churchman et al., 1997)

Tratamiento	Efectos					
	Estrés osmótico	Intercambio catiónico	Mecánico	Incremento carga negativa	Disolución de materia orgánica	Disminución de la hidrofobicidad
Na-diálisis	++	++			+	+
Na- HMP	+	+	++	++		
Na-Resina	++	++	++		++	++
Membrana catiónica	++	++	+		++ (?)	++ (?)
Membranas catiónica+aniónica	++	++	+		+	(?)

++ Efecto mayor

+ Efecto menor

A4.3 Pendiente “S” en el punto de inflexión de las curvas características de agua: un parámetro para describir la calidad física de los suelos. Ejemplo en suelos ándicos de Canarias

La caracterización de la calidad física de los suelos requiere la integración de una serie de propiedades para obtener una estimación global. La pendiente de la tangente en el punto de inflexión de la curva de retención de agua, expresada en contenido gravimétrico (S), se ha propuesto con un único parámetro integrador (Dexter, 2004). Este parámetro, que es indicativo del grado en que la porosidad está concentrada en un rango limitado de poros, se ha evaluado en un gran número de tipos de suelos de zonas templadas y tropicales y en relación con las diferentes prácticas de manejo. Armas Espinel (2012) estudió el valor del parámetro S en un conjunto de suelos naturales y cultivados de Canarias, con características ándicas diferenciadas. La gran variabilidad de las curvas características obtenidas reflejó las diferentes mineralogías y contenidos en materia orgánica de los suelos; no obstante, los valores promedios de pendiente encontrados fueron en general superiores al valor crítico $S > 0.035 \text{ kg kg}^{-1}$, incluso en un orden de magnitud. Por otra parte, la succión media en el punto de inflexión o moda de la distribución del tamaño de poros, h_p , se situó alrededor de 10 kPa, esto es, asociada a la región de mesoporos. Se

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

observó que S aumenta significativamente al aumentar el contenido en materia orgánica y óxidos amorfos y cristalinos y al disminuir la densidad aparente (ρ_b), de forma que el valor crítico al que $S = 0.035 \text{ kg kg}^{-1}$ fue de $\rho_b = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$. Este trabajo confirma calidad física de los suelos ándicos. En la Figura A4.1 se compara el parámetro "S" con la densidad aparente y el carácter ándico de los suelos ($Al_0 + \frac{1}{2} Fe_0$)

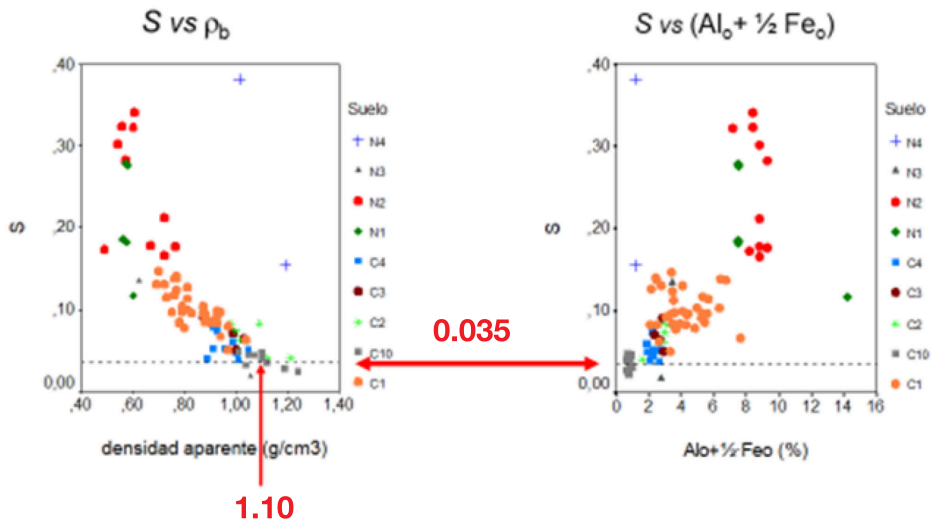


Figura A4.1 Relaciones entre la pendiente "S" y densidad aparente y carácter ándico de los suelos se muestra el valor crítico $S = 0.035 \text{ kg kg}^{-1}$ (ver texto)

A4.4 Fenómenos de Hinchamiento y Retracción

Al secarse un suelo rígido, un volumen de aire entra en el espacio poral sustituyendo un volumen equivalente de agua, por lo que la densidad o volumen específico no cambian durante la desecación, es decir, variación de porosidad/variación humedad = 1. En cambio, en un suelo expansible, el volumen específico ($1/\rho_b$) disminuye (la densidad aparente aumenta) al secarse. Ello es debido a un alto contenido en montmorillonita y algunos tipos de vermiculitas. Sin embargo, la haloisita, a pesar de ser un filosilicato 1:1, contiene agua entre sus paquetes estructurales, por lo que los fenómenos de retracción pueden ser importantes (a tener en cuenta en Canarias).

El análisis de las curvas de retracción permite una evaluación cuantitativa de la estructura del suelo que debe considerarse en los modelos de simulación de transporte y flujo preferencial. Las curvas de retracción representan el cambio de volumen de suelo frente al contenido de agua representado bien como **volumen específico** (inversa de la densidad aparente), o bien como **relación de poros** (relación de volumen de poros respecto a volumen de sólidos).

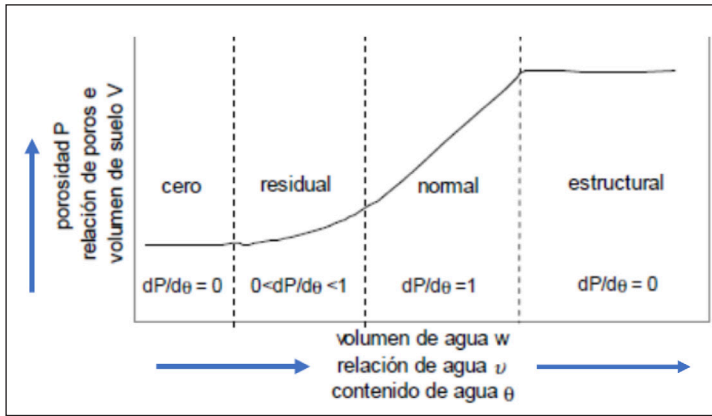


Figura A4.2 Dependencia de la porosidad o volumen específico del contenido en agua del suelo. Definición de las cuatro zonas o regiones de retracción (Haines, 1923, modificado por Yule y Ritchie, 1980).

La Figura A4.2 muestra una “curva de retracción” con las posibles etapas o fases de retracción que puede sufrir un suelo. De derecha a izquierda en el eje de abscisas disminuye el contenido en agua (representado por el volumen de agua u otro parámetro relacionado), representaría un proceso de desecación; paralelamente, el eje de ordenadas muestra la disminución de la porosidad (o volumen específico, que se correspondería con un aumento de densidad aparente) al disminuir el contenido en agua. La fase **estructural** muestra una pérdida de agua sin reducción en el volumen del suelo. Los suelos que presentan esta fase presentan una estructura estable, por ejemplo, horizontes superficiales ricos en materia orgánica y bien agregados. En la fase **normal** la disminución del volumen de agua se corresponde con una reducción equivalente del volumen de suelo (pendiente unidad), esta fase es característica de un suelo arcilloso. En la fase **residual** la reducción del volumen de suelo es menor que la del agua y en la última fase, el suelo sigue secándose sin variación de volumen.

A4.5 Sodificación en suelos no ándicos

Se denomina sodificación del suelo a la saturación progresiva del complejo de cambio en cationes alcalinos, principalmente sodio (Bolt y Bruggenwert, 1978). Se cuantifica mediante el porcentaje de saturación de sodio, PSS:

$$\text{PSS} = 100 \times (\text{Na cambiabile}) / \text{CIC}$$

Este proceso puede tener lugar de forma natural o ser inducido por el riego. Los minerales de arcilla saturados en sodio tienden a dispersar debido a la gran extensión de la doble capa alrededor de las partículas (Figuras A2.3, A2.4 y A2.5) que provoca la repulsión entre las mismas. El grado de dispersión se reduce con el aumento de la concentración salina de la disolución del suelo, normalmente expresada como conductividad eléctrica, CE. Este fenómeno es debido a la disminución del espesor de la doble capa eléctrica que permite el acercamiento de las partículas lo suficiente como para caer en el campo de fuerzas atractivas, produciéndose la floculación (Apéndice 3). El efecto del sodio en el hinchamiento del suelo (párrafo 4.4) y la dispersión de las arcillas provoca una reducción de la porosidad cuya consecuencia es la disminución de la permeabilidad (Figuras A4.3 y A4.4). La sodificación de un suelo por efecto agua de riego puede predecirse mediante una ecuación de intercambio catiónico entre los cationes del el agua de riego y el complejo de cambio del suelo. Al ser el sodio, calcio, y magnesio los cationes dominantes, se utiliza la aproximación

$$[\text{Na}_c] / [\text{Ca}_c + \text{Mg}_c] = k \cdot (\text{Na}^+) / \sqrt{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})} / 2$$

Donde k es el coeficiente de selectividad del intercambio (que depende del tipo de arcilla y otras propiedades del suelo) y el segundo factor es la relación de adsorción de sodio o RAS del agua de riego. Se han propuesto numerosas ecuaciones que relacionan PSS y RAS; entre las primeras se da a continuación la del "United States Salinity Laboratory" (Richards, R.L., 1954) para suelos de zonas áridas de EEUU:

$$\text{PSS} = 0.01475 \text{ RAS} - 0.0126$$

El RAS es más fácil y económico de determinar que el porcentaje de Na cambiabile, por lo que el RAS se utiliza junto con la CE del agua de riego como parámetros de calidad del agua para predecir los efectos en la estabilidad de los coloides del suelo (Figura A4.3). La zona 1 de esta Figura es la zona

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

de estabilidad estructural, en la zona 2 la estabilidad depende mucho de las propiedades del suelo, pluviometría, etc. y en la zona 3 son probables los problemas estructurales de los suelos. La explicación es que, al aumentar CE disminuye el espesor de la doble capa, lo que permite que se aproximen las partículas, favoreciendo la floculación (Figuras A2.3 y A2.4). Los efectos en la permeabilidad de los suelos se muestran en Figura A4.4

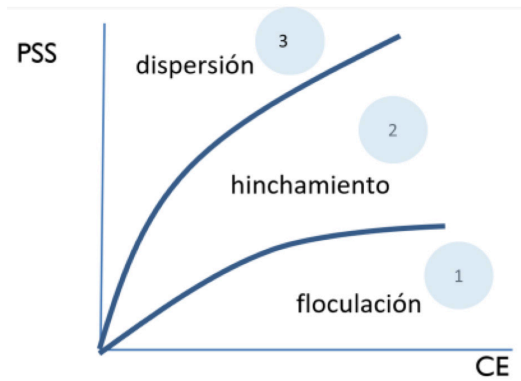


Figura A4.3. Influencia del sodio cambiante y de la CE en la estabilidad de las arcillas (adaptado de Bolt et al., 1978)

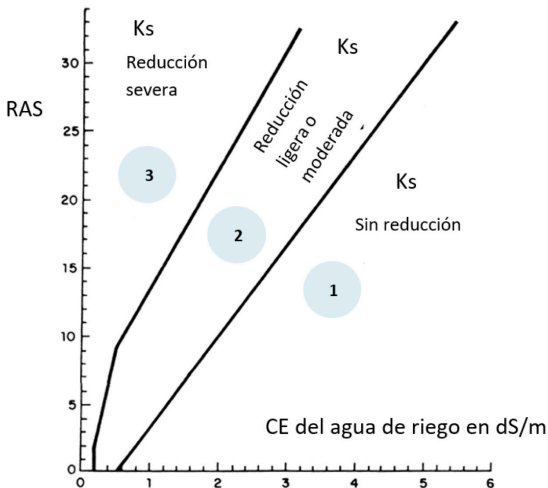


Figura A4.4 Variación de la permeabilidad en función de la salinidad del agua de riego (CE) y del riesgo de sodificación (RAS) Ayers y Westcott, 1985 (Adaptado de Rhoades 1977; y Oster y Schroer 1979). Ver texto para descripción de las zonas 1,2 y 3.

Ejemplo de reducción de permeabilidad al cambiar la calidad del agua de riego en suelos no ácidos

El uso creciente de aguas desaladas para consumo humano implica que las aguas regeneradas que se destinan al riego conserven algunas características de aquellas, incluyendo índices de Langelier negativos. Los niveles salinos relativamente bajos junto con valores de RAS elevados de las aguas de riego desaladas o regeneradas de origen desaladas, han provocado problemas de permeabilidad, como han descrito Palacios *et al.* (2000) en suelos arcillosos del norte de Gran Canaria

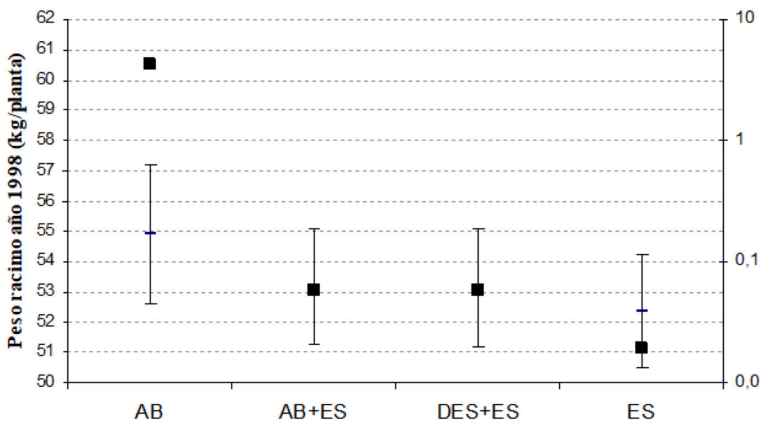


Figura A4.5. Reducción de la permeabilidad del suelo (Ks) por riego con aguas de diferente calidad y pérdida de la producción en suelos de platanera en Guía (Gran Canaria), Palacios et al. (2000).

AB: agua blanca; **ES:** efluente secundario; **DES:** desalinizada - Peso racimo +/- DT ■ Ks

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Tabla A4.2 Categorías de conductividad hidráulica saturada (FAO, 1963)

Categoría	Rango K_s			Descripción
	(mm.h ⁻¹)	(cm.h ⁻¹)	(m.día ⁻¹)	
1	< 8	< 0.8	< 0.2	Muy baja
2	8 - 20	0.8 – 2.0	0.2 – 0.5	Baja
3	20 - 60	2.0 – 6.0	0.5 – 1.4	Moderada
4	60 - 80	6.0 – 8.0	1.4 – 1.9	Moderadamente rápida
5	80 - 125	8.0 – 12.5	1.9 – 3.0	Rápida
6	> 125	> 12.5	> 3.0	Muy rápida

LECTURAS DE INTERÉS

- Bartoli, F., ed. (2007). IV, Reference Pedons: Physical characteristics: 437-515. Soils of Volcanic Regions in Europe. Springer, Berlin, Heidelberg (1987). https://doi.org/10.1007/978-3-540-48711-1_34
- El-Swaify, S.A. 1980. Physical and mechanical properties of Oxisols. p. 303–325. In B.K.G. Theng (ed.). Soils with Variable Charge. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hütt, New Zealand.
- Warkentin, B.P. y Maeda, T. (1980). Physical and mechanical characteristics of Andisols. *En*: Theng, B.K.G.(Ed.), Soils with Variable Charge. New Zealand Society of Soil Science, Soil Bureau, Lower Hutt, pp. 281-299.

PROPIEDADES ÁNDICAS. EFECTO DEL EL USO/MANEJO DEL SUELO. CLASIFICACIÓN DE LOS SUELOS. PROPIEDADES Y PARÁMETROS ALTERNATIVOS PARA DEFINIR LAS PROPIEDADES ÁNDICAS

5.1 Definición de las propiedades ándicas (PPAA)

A lo largo de los capítulos anteriores se han descrito las propiedades particulares de los suelos volcánicos asociadas a los materiales amorfos o de ordenación de corto alcance y complejos Al(Fe)Humus. Estos componentes se integran en la expresión "Al y Fe" activos. Las PPAA actualmente están definidas por **tres parámetros de diagnóstico** y se han adoptado en diferentes clasificaciones internacionales como la Soil Taxonomy USDA-ST y el sistema FAO/WRB. El primer parámetro especifica la cantidad de "Al y Fe activos" necesaria para la expresión de las PPAA; el segundo es un criterio de reactividad y el tercero una propiedad física:

1. $Al_0 + \frac{1}{2} Fe_0$ (% en peso): Aluminio y Hierro Activos, extraídos con oxalato amónico a pH 3 (el factor $\frac{1}{2}$ se introduce para evitar la expresión en moles y refleja que el peso atómico del hierro duplica aproximadamente el del aluminio, facilitando así la utilización por usuarios del suelo no técnicos). Como se apuntó en el capítulo 2, este parámetro representa la cantidad de materiales amorfos (alofana, óxidos de Fe y Al) y Al(Fe)humus que se disuelven selectivamente frente a los minerales cristalinos.

2. ΔP (%): Retención de fosfato, porcentaje de fosfato retenido por 1 g de suelo en 25 mL de una disolución de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de P (método de Blakemore). Este parámetro da una medida de reactividad de los sólidos determinada por la **naturaleza** hidroxilada de las superficies de los materiales ándicos y la **cantidad** de superficie expuesta, es un índice que refleja la capacidad de adsorción selectiva de aniones y cationes. En suelos no ándicos, ΔP se expresa en ‰.
3. ρ_b ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): Densidad aparente determinada a 33 kPa. Este parámetro físico refleja la elevada porosidad asociada a los materiales ándicos. La determinación de ρ_b a un determinado potencial matricial presupone que la estructura es estable, por lo menos, hasta ese valor (ver Capítulo 4).

Además, la presencia de **vidrios volcánicos** se incluye en las PPAA por su potencial para la alteración rápida en materiales amorfos y consiguiente creación de suelo y aparece el término vitric o vítrico para describir esta circunstancia.

La elección del parámetro ($\text{Al}_o + \frac{1}{2}\text{Fe}_o$) se ha fundamentado en la gran cantidad de **propiedades covariantes** que presenta, además de ΔP y ρ_b . Destacamos algunas descritas a lo largo de los capítulos de este libro: porosidad, superficie específica, retención de agua, estabilidad estructural y resistencia a la dispersión, adsorción específica de aniones y cationes.

El calibrado de estos parámetros en gran número de suelos del mundo en diferentes condiciones climáticas y litológicas ha permitido cuantificar los parámetros diagnóstico que definen las PPAA que se señalarán a continuación. El concepto de PPAA incluye material del suelo moderadamente alterado, rico en materiales amorfos y/o complejos Al(humus), con o sin vidrio volcánico (característica 2 del siguiente Cuadro). La característica 3 se refiere a los suelos débilmente alterados con menor cantidad de materiales amorfos y que contienen vidrios volcánicos. La cantidad requerida de ($\text{Al}_o + \frac{1}{2}\text{Fe}_o$) para que el suelo tenga PPAA se calcula en función de la cantidad de vidrio volcánico, ver Figura 5.1, (Soil Survey Staff, 2014).

Características requeridas para que un suelo tenga propiedades ándicas

La fracción fina de los suelos con los suelos con PPAA debe cumplir los siguientes requerimientos:

1. < 25% de carbono orgánico¹⁴ y uno o dos de los siguientes:
2. Todos los siguientes:
 - a. $\text{AlO} + \frac{1}{2} \cdot \text{FeO} > 2\%$ y
 - b. $\Delta\text{P} > 85\%$ y
 - c. $\rho_b \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} < 0.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
3. Todos los siguientes:
 - a. 30 por ciento o más de la fracción tierra fina consiste en limo grueso y arena (0.2 a 2.0 mm) y
 - b. $\Delta\text{P} \geq 25\%$ y
 - c. $\text{AlO} + \frac{1}{2} \cdot \text{FeO} \geq 0.4\%$ y
 - d. Contenido en vidrio volcánico $\geq 5\%$ y
 - e. $[(\% \text{AlO} + \frac{1}{2} \cdot \text{FeO}) \times (15.625)] + [(\% \text{ vidrio volcánico})] \geq 36.25$.

El área sombreada de la Figura 5.1 ilustra los requerimientos 3c, 3d, y 3e

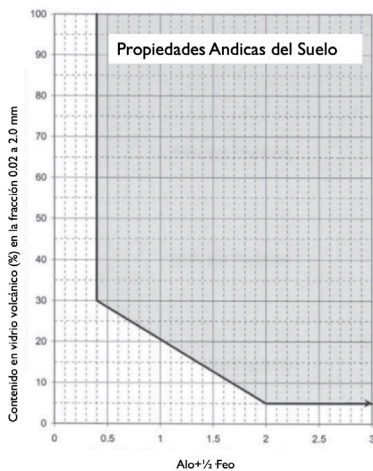


Figura 5.1 Los suelos que se encuentran en el área sombreada cumplen los criterios de PPAA c, d y e, dentro de las características requeridas en el punto 3. (Soil Survey Staff, 2014)

14 Un contenido de C superior a este valor se considera material orgánico

Los tres requerimientos de la característica nº 2 son recogidos también por el sistema FAO-WRB (IUSS, 2015)

En función de criterios del espesor y profundidad en los que manifiestan las PPAA, se define el Orden Andisol (USDA-ST) o Grupo de Referencia Andosol (FAO-WRB), ver párrafo 5.3.

Podemos distinguir tres categorías de Andosoles

1. Andosoles **alofánicos** o silándicos¹⁵. Predominan los materiales alofánicos. La relación Al_p/Alo inferior a 0.5 y el contenido de SiO_2 superior a 0.6%. Acidez moderada con toxicidad aluminica infrecuente. Están expresadas al máximo las propiedades físicas de los materiales alofánicos, incluyendo su gran sensibilidad al secado y la relativa insensibilidad de la estructura a la naturaleza de los cationes de cambio. Este tipo de suelo ha representado tradicionalmente el concepto central de Andosol.

2. Andosoles no alofánicos, **organominerales** o aluándicos¹⁵. Predominan los complejos $Al(Fe)humus$. No son necesariamente de origen volcánico. La relación Al_p/Alo es superior a 0.5 (en las Islas Canarias típicamente cercana a 1.0 en los suelos forestales de zonas antiguas) y el contenido de SiO_2 inferior a 0.6%. Pueden acumular más carbono orgánico y son más ácidos que los Andosoles silándicos, con presencia de aluminio cambiante y cantidades significativas de filosilicatos. Estos límites quedan reflejados en la Figura 5.2. Al identificar en esta Figura las muestras que presentan carácter organomineral, solo los horizontes del suelo N3 entran dentro del concepto central de Andosol organomineral o Aluándico, muy ácidos y con un elevado contenido en filosilicatos. En este caso, el contenido en alofana inferior al 3%. Sin embargo, el horizonte más superficial del Andosol N1 presenta carácter organomineral y contiene alrededor del 30% de alofana y cantidades muy bajas de filosilicatos. El suelo N4 es un suelo arcilloso que no alcanza los límites de los parámetros que definen las PPAA. El suelo cultivado C4 solo cumple el criterio de $(Al_o + 1/2 \cdot Fe_o) > 2\%$.

3. Andosoles **Vítricos**. En este caso, la alteración del material tefrítico ha sido suficiente para separarlos de los no-suelos. La alofana en estos suelos es rica en silicio. Se caracterizan por su elevado contenido en vidrio volcánico.

15 Silándico y Aluándico son términos de la FAO-WRB

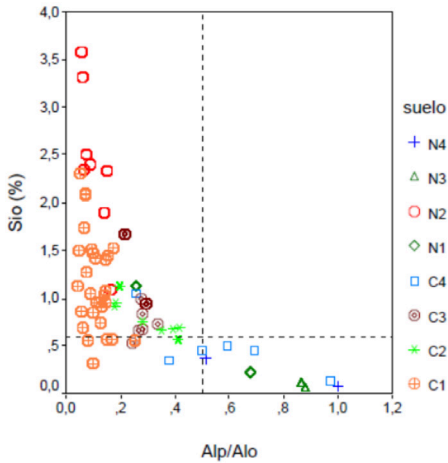


Figura 5.2 Distribución de algunos suelos de referencia en el diagrama que separa los Andosoles alofánicos de los organominerales.

5.2 Efecto del uso y manejo del suelo en las PPAA.

5.2.1 Consideraciones generales

Los efectos del tipo de uso y prácticas de manejo de los suelos (eliminación o cambio de vegetación, maquinaria, riego, fertilización y enmiendas) pueden implicar cambios drásticos en las condiciones físicas, químicas y bióticas de los mismos. La resiliencia de los suelos, entendiéndolo como tal su capacidad de adaptación frente a un agente perturbador, depende del grado de alteración al que es sometido el medio que regula el aire, el agua y las carencias o excesos de nutrientes. Entre los indicadores de la resiliencia de los suelos con PPAA, destacan la elevada superficie específica y capacidad amortiguadora de la acidez y los nutrientes. No obstante, los límites establecidos de Al y Fe activos para definir las propiedades ándicas no predicen de forma cuantitativa la resiliencia de los suelos. Así, las cantidades de $(Al_0 + \frac{1}{2}Fe_0)$ en los Andosoles pueden ser muy superiores al 2%, por ejemplo, en los suelos de referencia de este estudio pueden llegar a alcanzar más del 15%. Considerando además que en los Andosoles no-alofánicos más de la mitad de Alo es organomineral (Alp) es de esperar que las propiedades físicas, especialmente las mecánicas, sean muy diferentes de las de los suelos alofánicos. Por otra parte, hay que recordar que propiedades físicas como la densidad aparente y los límites líquido y plástico, están muy afectadas por el contenido en materia orgánica, especialmente por encima del 6% de carbono (Shoji, 1984; citado por Shoji et al., 1993).

Respecto a la retención de fosfato, los Andosoles alofánicos naturales presentan valores por encima del 90%, frecuentemente 99%. La falta de sensibilidad en esta zona de la curva del porcentaje de retención de fosfato frente a $(Al_0 + \frac{1}{2} Fe_0)$, comentada en el Capítulo 3, requiere, si se desea conocer la capacidad de carga o almacenamiento de iones que se adsorben selectivamente, la utilización de otros métodos de estimación de la capacidad de retención de fosfato en suelos altamente retentivos, como el método de Kawai. Como se indicó en el Cap.3, al aplicar este método a los suelos organominerales, una parte importante de los complejos Al(Fe)humus o Al(Fe)humus-fosfato puede pasar a la disolución (suspensión) del extracto. Además, los suelos organominerales también tienen una capacidad de retención más reducida a elevadas concentraciones de P. En la Tabla A3.1 se comparan valores de capacidad de retención de P por el método de Blakemore y Kawai en suelos ándicos de Canarias.

De todo lo anterior se deduce que, en la puesta en cultivo de los suelos, las PPAA se verán menos afectadas en los suelos alofánicos que en los organominerales. En estos, los complejos Al-humus son más vulnerables y dependientes de la mineralización de la materia orgánica. Así, como consecuencia del cultivo y encalado se ha observado una disminución significativa de Al_p en horizontes Ap (horizontes superficiales cultivados) de Andosoles no alofánicos (Takahashi et al. 2006). Verde et al. (2005) encontraron que los cambios en el uso y manejo de suelos aluándicos provocó una atenuación significativa, incluso desaparición, de las propiedades ándicas en un tiempo relativamente corto (<30 años).

La puesta en cultivo de suelos vítricos puede acentuar la expresión de las PPAA como consecuencia de la alteración rápida de los vidrios volcánicos. Se darán unos ejemplos más adelante.

En este punto, cabe preguntarse sobre las consecuencias de la atenuación o desaparición de las PPAA. Los Andosoles, según el concepto original de suelos recientes derivados de cenizas volcánicas, son considerados como uno de los más fértiles del mundo, sin embargo, se han descrito en capítulos anteriores consecuencias negativas del manejo de estos suelos como desecación compactación y la dinámica de los nutrientes. En el caso de los suelos muy alterados, con reservas reducidas de nutrientes, la eliminación de la vegetación natural puede dar lugar a una pérdida drástica de la capacidad de producción vegetal debido a que la fertilidad se concentra en los horizontes superficiales, asociados al ciclo del carbono. La gravedad se acentúa en el caso de suelos con elevada capacidad de fijación de macro y micronutrientes. Rodríguez Bri-

to (1982) describe una práctica agrícola tradicional en la zona de las Llanadas en las medianías de Barlovento (Isla de la Palma) que consistía en someter el suelo a la quema de restos vegetales durante varios días. Esta técnica, por otra parte, degradaba los suelos fuera de las zonas citadas. El suelo característico de la zona puede estar representado por el suelo de referencia N1 con un contenido muy elevado de alofana e hidróxidos de aluminio mal cristalizados. La retención de P de este suelo puede alcanzar 50 g kg^{-1} por el método de Kawai (Tabla A3.1)

5.2.2 Ejemplos del efecto del cultivo intensivo en las PPAA de suelos de Las Islas Canarias

(i) Suelos del Proyecto BALTEN, la finca Pajalillos y Las Cuevas

Los suelos de estas fincas se describieron en el Apéndice 1. A continuación se señalan algunos ejemplos de la variación con el tiempo de las PPAA y propiedades asociadas.

A partir de la estabilización del sistema suelo-cultivo de la sorriba, una de las propiedades más rápidamente afectadas fue la densidad aparente que superó los valores generalmente inferiores a 0.9 en uno o dos años (Figura 5.3)

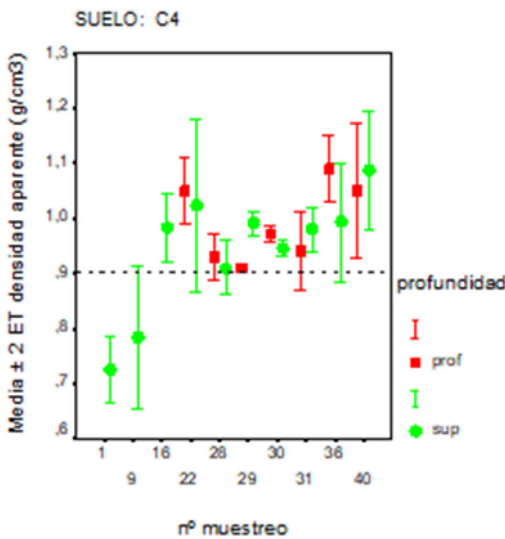


Figura 5.3. Variación de la densidad aparente del suelo C4 a lo largo de los muestreos. El cambio más importante se produjo a los dos años del inicio del cultivo

La **capacidad de intercambio catiónico efectiva, CICE**, creció a lo largo del tiempo, lo que puede atribuirse al aumento de la concentración salina (CE), pH y fósforo asimilable que dan lugar a un aumento de la carga negativa superficial (ver Capítulo 3); tendiendo a igualar los valores de la CIC determinada con acetato amónico. Ya se describieron en el capítulo 4 las consecuencias del aumento de la carga negativa en la estabilidad de la estructura y la permeabilidad de los suelos. El porcentaje de **retención de fósforo** disminuyó respecto a los valores esperados en suelos naturales, considerando sus niveles de $(Al_0 + \frac{1}{2} \cdot Fe_0)$, y están representados por la línea continua de la Figura 5.4. Los valores de retención de P representados se corresponden con alrededor de ocho a diez años de cultivo, a partir de la creación de la sorriba, excepto en el suelo de la finca Pajalillos, C1, que llevaba más de cuarenta años de cultivo cuando se realizó el análisis. En las Figuras 3.5 y 3.6 (Capítulo 3) se dan los valores de P Olsen de estos mismos suelos y en la Figura 3.6 los valores acumulados de tres extracciones consecutivas de P Olsen que pueden superar los $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. A pesar de las grandes aplicaciones de P, los suelos siguieron manteniendo un nivel de capacidad de retención de P importante, que, como se ha comentado, puede considerarse indicador de una elevada capacidad de retención de otras especies aniónicas, como se comprobó con el boro (Figura 3.7) y catiónicas (micronutrientes metálicos); a pesar de ello, siguió siendo necesaria la aplicación de P y B (AGRIMAC, 1994-2004). En el Capítulo 4 se describió el efecto de las prácticas de manejo en las **propiedades hidrológicas** tan particulares de los suelos ándicos y/o ricos en óxidos, que presentan una gran estabilidad frente al riego con aguas de mala calidad muy sódicas. Los resultados de este proyecto han permitido confirmar este comportamiento; empero, con el tiempo, el aumento de la carga negativa de los coloides del suelo como consecuencia de la adición de aniones como fósforo y sulfato conduce en muchos casos a la desestabilización de la estructura y a la reducción de la permeabilidad como consecuencia de la sodificación.

En cuanto al efecto del cultivo en los valores de Al_0 y Al_p , es difícil interpretar la variación debido a los aportes frecuentes de enmiendas orgánicas, lo que puede provocar un efecto dilución de los valores correspondientes. Se destaca que, en algunos casos se observó una tendencia de Al_p a aumentar con el tiempo de cultivo como en el suelo C4 de la finca X. Este suelo procedía de una extracción en un cono volcánico muy alterado del Norte de Tenerife, municipio de Tacoronte. En la composición de minerales secundarios destacan haloisita, y oxihidróxidos de Al y Fe (Tabla A1.3). Después de unos dos a tres años de adición anual de enmiendas orgánicas, con una capa superficial de pinocha (acículas de pino), riego con agua regenerada y evidencias directas

e indirectas de elevada actividad biológica, se formó una estructura granular fina o migajosa (Figura 5.5), característica de los horizontes superficiales de los suelos ándicos. Los niveles de $(Al_0 + 1/2 Fe_0)$, inicialmente por debajo de la unidad, alcanzaron valores entre 1.5 y 2%, siendo la relación Al_p/Al_0 alrededor de uno (Tabla 5.1), es decir, todo el Al está en forma organomineral, por lo tanto, se “crearon” propiedades ándicas. En este sentido, se ha descrito la movilización del aluminio por parte de compuestos orgánicos a partir de la gibsita y otros hidróxidos de Al (Madeira y Sanches Furtado, 1987; Caner et al., 2000) en suelos naturales de climas húmedos. La transformación de fases cristalinas de Al en amorfas también ha sido sugerida por Zhang et al. (2017) en un suelo ácido rico en óxidos (Ferralic Cambisol) después de un tratamiento de estiércol a largo plazo. La hipótesis de la creación de carácter ándico organomineral a partir de suelos ricos en hidróxidos de Al es muy interesante desde el punto de vista agronómico.

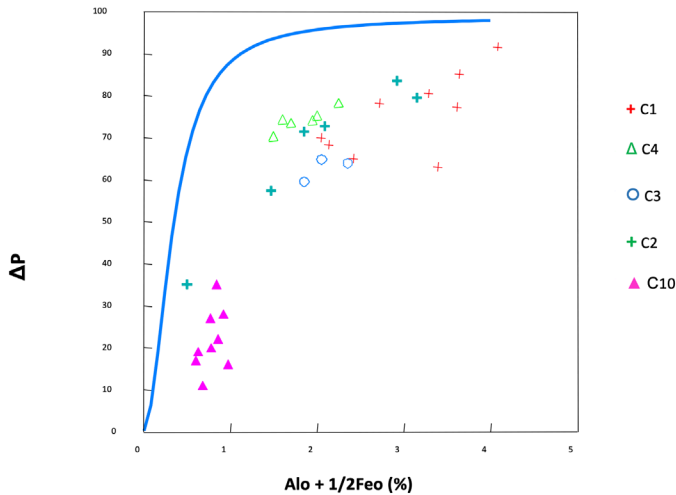


Figura 5.4. Porcentaje de retención de fosfato. Muestras de suelos del Proyecto BALTEN y Finca Pajalillos

(ii) Ejemplos de aumento de las propiedades ándicas con la puesta en cultivo de suelos ricos en piroclastos

- Finca E (Arico) del proyecto BALTEN

El suelo de esta finca procedía de la trituración de toba sálica, una práctica frecuente en el Sur de Tenerife. En tres años de cultivo se produjo una gran alteración de la toba, suficiente para clasificar el sustrato como Andosol vítrico y poder medir conductividades hidráulicas saturadas.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- Aumento de las propiedades ándicas en suelos de sorriba de la Isla del Hierro respecto a la cantera de extracción.

Tejedor et al. (2009) estudiaron cinco fincas (piña tropical, platanera) del Valle del Golfo y compararon las propiedades ándicas con los suelos de la cantera principal, situada a 1324 m s.n.m., que cumplían en general con los requisitos de PPAA y contenidos en vidrio volcánico superiores al 80%. En los suelos de las fincas, los niveles de $(Al_0 + \frac{1}{2} Fe_0)$ fueron superiores a los de los suelos de la cantera, doblando en algunos casos su valor. Los valores de ΔP no presentaron una tendencia definida, siendo más bajos en el horizonte superficial, como era de esperar. La densidad aparente se mantuvo en valores cercanos o inferiores a 0.9. El contenido de vidrio volcánico disminuyó siempre respecto a los valores obtenidos en los suelos de la cantera, lo que es consistente con el aumento significativo de materiales amorfos.



Figura 5.5. Detalle del horizonte superficial de suelo C4 que se cubrió con pinocha. Obsérvese la estructura granular muy fina formada a partir de suelos con muy bajo contenido en materia orgánica.

Tabla 5.1. Variación del carbono orgánico, y carácter organomineral del aluminio activo en el suelo C4 al inicio y fin del seguimiento

	Inicial	Final
pH _{agua}	≈ 6	7-7.5
%C	<1	2.5
Al _o + ½ Fe _o	<1	1.5-2.0
Alp/Al _o	n.d.	≈1

5.3 Propiedades/Parámetros alternativos o complementarios para la caracterización de las PPAA

De lo expuesto anteriormente se desprende que las características ándicas están asociadas a un conjunto de propiedades que no comparten necesariamente los tres tipos de Andosoles descritos. Por otra parte, las técnicas analíticas requeridas para determinar Al y Fe en el extracto de oxalato y la retención de P no están siempre disponibles en los laboratorios o son muy costosas para llevar a cabo estudios de seguimiento o rutina. Por ello son útiles aquellas propiedades que puedan diferenciar las características propias de los distintos grupos de Andosoles, aprovechando en algunos casos los análisis de rutina, como se verá a continuación.

Carga Variable

- La capacidad de los materiales ándicos para desarrollar carga variable en función del pH y el nivel salino de la disolución del suelo fue un criterio propuesto para la medida de las propiedades ándicas utilizando la diferencia entre la capacidad de cambio catiónico a pH 8.2 y la capacidad de cambio efectiva (Blakemore, 1978):

$CIC_{8.2} - CIC_e / CIC_{8.2} \geq 0.7$ en nuestro caso, al sustituir $CIC_{8.2}$ por CIC_{amonio} pH7, en la expresión anterior se alcanzan ampliamente estos valores en Andosoles naturales de Canarias (ver Figura 3.2)

Una **limitación** de este criterio es que puede cambiar drásticamente con el tiempo de cultivo. Como se indicó anteriormente, la adición continuada de aniones como el fosfato y sulfato por fertilización y enmiendas produce un aumento de la carga negativa que tiende a igualar los valores de CIC_a .

monio y CICE. En el caso de los suelos BALTEN, con una expresión relativamente baja de las propiedades ándicas, no hubo diferencias significativas después de cinco a diez años de cultivo.

- Cantidad de carga positiva (capacidad de intercambio aniónico), solo importante en los suelos con bajo contenido en materia orgánica donde predominen óxidos y alofana.

Reactividad con aniones

En las reacciones de las superficies hidroxiladas con los aniones, se utiliza la cantidad del anión retenido, como en el caso del Fosfato o bien las cantidades de iones OH desplazados por el anión. Es el caso de la reacción con el fluoruro comentada en el Capítulo 3, párrafo 3.2. Este ensayo fue uno de los primeros en utilizarse para el diagnóstico de los materiales ándicos (Fieldes y Perrot, 1966) y da una información complementaria muy importante.

Los aniones orgánicos complejantes como el EDTA o citrato se utilizan para determinar los micronutrientes metálicos "asimilables" (Cap.3, 3.2.4) mediante una reacción de disolución en condiciones relativamente suaves. La extracción de Al y Fe es relativamente importante en el caso de componentes amorfos y organominerales, lo que puede ser un índice de estos materiales. En la Figura 5.6 se representa el agua retenida a 1500 kPa en función del Al-EDTA en suelos BALTEN.

Propiedades físicas y mecánicas

- Indicadores de estabilidad estructural basados en dispersión/desagregación:
 - a. Arcilla dispersable en agua
 - b. Comparación del agua retenida en el punto de marchitez, w_{1500} , con contenidos de arcilla obtenida con diferentes métodos de dispersión
- Indicadores basados en cambios que sufre una propiedad al cambiar la humedad de las muestras, por ej. diferencia de la retención de humedad en condiciones de campo y en muestras secas al aire (Tabla 4.2).
- Bajos valores de CICE junto a una elevada retención de agua a 15bar, podría confirmar que se trata de un material arcilloso (en el sentido textural) con predominio de carga variable.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- El contenido de humedad de muestras de suelo seco al aire puede diferenciar los suelos alofánicos, el método requeriría un valor de humedad relativa de referencia.
- Las medidas de plasticidad pueden usarse como un índice del comportamiento físico de los Andosoles en sustitución del análisis granulométrico que normalmente no es fiable. Dos características separan los suelos volcánicos de carácter ándico de otros suelos: (i) una gran reducción de la plasticidad al secar y (ii) un límite líquido elevado en comparación con el índice de plasticidad (Neall, 2006)

Observaciones complementarias en campo

pH en NaF (ojo con carbonatos), tixotropía (requiere unas condiciones óptimas de humedad del suelo), observación detallada de la estructura (microagregados), determinación manual de la textura antes y después de destruir manualmente los agregados, plasticidad.

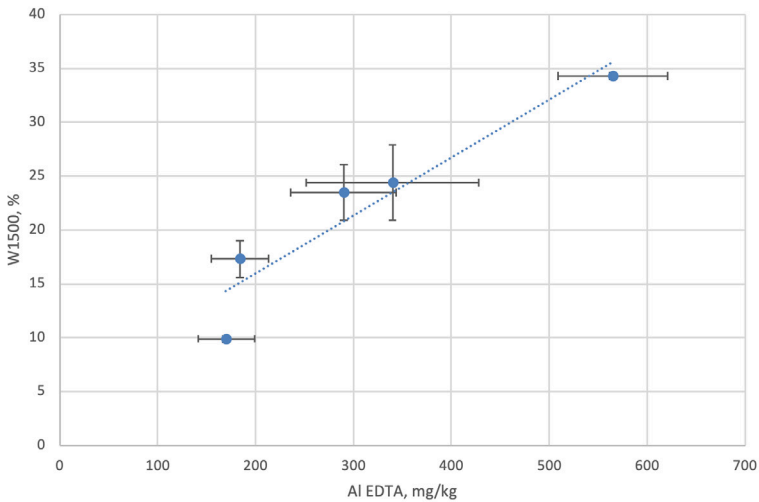


Figura 5.6. Relación entre la humedad en el punto de marchitez y Al extraído con EDTA pH 4.8

5.4 CLASIFICACIÓN

Se destacan en este apartado los aspectos básicos de la clasificación de los Andosoles. En la Clasificación Americana o Soil Taxonomy (USDA-ST) los **Andisoles** aparecen a nivel de Orden, el más elevado del sistema. Se definen como suelos que poseen propiedades ándicas en al menos 35 cm de los primeros 60 cm de la capa superficial o en un 60 % del total del grosor del suelo si hay un contacto lítico o paralítico a una profundidad de 60 cm o menos (Soil Survey Staff, 2014). El carácter ándico o vitrándico aparece a nivel de grupo o subgrupo en otros Ordenes de suelos como Oxisoles o Cambisoles. Los subgrupos ándicos en la ST tienen los siguientes requerimientos:

- ρ_b ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ≤ 1.0 , a 33 kPa, y
- $\text{AlO} + \frac{1}{2}\cdot\text{FeO} \geq 1.0$ %

En el sistema FAO-WRB el **Andosol** aparece como Grupo de Suelos de Referencia (IUSS, 2015). Presentan una o más capas con propiedades ándicas o vítricas con un espesor combinado de más de 30 cm a menos de 100 cm de la superficie del suelo. Los calificadores principales son Silandic, Aluandic, y Vitric (correspondientes a las categorías antes descritas: alofánico, organomineral y vítrico).

Dentro de los sistemas de evaluación agroecológica de los suelos, destacamos el sistema FCC ("Fertility Capability System", Sanchez et al., 2003) que considera, entre otras, las limitaciones de los suelos ricos en óxidos y de los suelos alofánicos. Este sistema interpreta con una finalidad práctica la información recogida de acuerdo con un sistema taxonómico, por ejemplo, FAO-WRB o USDA-ST (de la Rosa, 2008). Consta de dos niveles categóricos. La primera categoría describe las texturas del horizonte superficial y del subsuelo, relacionadas con sus características hidrodinámicas. La segunda categoría viene dada por 17 modificadores definidos para delimitar las condiciones específicas del suelo que afectan al crecimiento de las plantas dentro de límites cuantitativos. Cada modificador se expresa por una letra minúscula. Los superíndices + o - indican una mayor o menor expresión del modificador.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

Tabla 5.3. Modificadores *i* y *x* del sistema FCC, versión 4 (Sanchez et al., 2003)

Condición específica del suelo	Modificador	Criterios identificadores
<i>Modificadores relacionados con la mineralogía del suelo</i>		
Alta capacidad de fijación de P por óxidos de Fe y Al (>100 mg kg ⁻¹ para alcanzar un nivel adecuado de P asimilable)	<i>i</i>	>4% de Fe extraíble con ditionito o ratio Fe ₂ O ₃ /% arcilla superior a 0.2 en el horizonte superficial, o grupos óxicos (USDA-ST) de textura arcillosa, o tono más rojo que 5YR y estructura granular
	<i>i</i> ⁻	como arriba, pero los suelos se han fertilizado para suministrar P a los cultivos a largo plazo; ensayo de suelo para P por el método de Olsen superior a 10 mg kg ⁻¹
	<i>i</i> ⁺	como arriba; toxicidad potencial de Fe si el suelo está encharcado mucho tiempo
Materiales amorfos de origen volcánico; elevada fijación de P por alofana (>200 mg kg ⁻¹ de P para alcanzar un nivel adecuado de P asimilable); baja tasa de mineralización de N.	<i>x</i>	Dentro de los primeros 50 cm, pH>10 en NaF 1M o ensayo de campo con NaF positivo, o Andisoles o subgrupos ándicos, excepto vitrands y grupos y subgrupos vítricos (USDA-ST); otras evidencias indirectas del predominio de alofana en la fracción arcilla o >90% de retención de P por el método de Blakemore
	<i>x</i> ⁻	Capacidad media de fijación de P, entre 30% y 90%

Puede observarse que muchos andosoles de las Islas también comparten propiedades del modificador *i*, fijación de P por óxidos Fe: elevados contenidos de hierro libre total y relación de estos con el contenido de arcilla, color y estructura. Lo que diferencia a los suelos con materiales amorfos de aquellos con el modificador *i* es que el propio proceso de adsorción expone posiciones adicionales para la adsorción de P en la alofana, lo que hace muy difícil la saturación de la capacidad de retención de P (Sanchez et al., 2003; ver también pág. Cap3). Por esta razón, el efecto residual del P en estos suelos es más efímero que en los suelos *i*, lo que requiere una estrategia adecuada de fertilización fosfatada. Observar que quedan excluidos del modificador *x* los Andosoles vítricos (Vitrands y subgrupos vítricos). Se destaca también en el modificador *x* la condición de “baja tasa de mineralización de nitrógeno”.

Los suelos volcánicos suministran en general un contenido adecuado de N, aunque las tasas de mineralización del N sean más bajas que en otros suelos con el mismo nivel de materia orgánica. Como ya se ha comentado, debido a la asociación de ésta con la alofana, queda protegida de la acción microbiana (Sanchez et al., 2003).

CONSIDERACIONES FINALES

En las Islas Canarias están bien representados los tres tipos reconocidos de Andosoles: Alofánicos, Organominerales y Vítricos. Es conveniente destacar que, sobre el terreno, estos tres tipos de Andosoles muestran características morfológicas muy diferentes (ver Figuras 5.7 a 5.11). Asimismo, estos tres tipos de suelos requieren un manejo específico.

Es muy frecuente la presencia de propiedades ándicas en otros tipos de suelos, especialmente suelos arcillosos (con predominio de haloisita) ricos en oxihidróxidos de Fe y Al que también son habituales en materiales antiguos. Los contenidos muy elevados de óxi-hidróxidos secundarios de Fe libre pueden explicarse por la alta incidencia de materiales basálticos. Estos óxidos comparten con los materiales ándicos una elevada capacidad de retención de especies catiónicas y aniónicas (nutrientes, contaminantes) así como su estabilidad estructural.

Los aportes recurrentes de cenizas volcánicas suelen impartir propiedades ándicas a los suelos, lo que afecta a las comunidades vegetales y productividad forestal. Se habla de rejuvenecimiento de los suelos, un fenómeno general en regiones volcánicas¹⁶.

Se ha mostrado, a lo largo de los diferentes capítulos, la gran importancia que tiene el conocimiento de las PPAA de los suelos en su uso y manejo, por lo que se recomienda su utilización en trabajos e investigaciones de interés agronómico y ambiental.

¹⁶ En el del NO-0 de EEUU y Canadá estos suelos se denominan "volcanic ash-cap soils" y se relacionan con la relativamente alta productividad de los ecosistemas asociados a este componente de ceniza volcánica (USDA, 2007).

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS



Figura 5.7. Andosol alofánico muy alterado (N1). Barlovento, La Palma



Figura 5.8. Andosol moderadamente alterado (N2), como "El Cerro", altos de Tacoronte, Tenerife

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS



Figura 5.9. Andosol organomineral en superficie (N3), sobre Ultisol. Monte de las Mercedes, Tenerife



Figura 5.10 (a). Andosol Víttrico, poco alterado (N5). Carretera Boca Tauce-Guía de Isora, km 10/11, Tenerife

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS



Figura 5.10 (b). Andosol Víttrico sobre pumitas (Series recientes sálicas). Área recreativa El Lagar, La Guancha, Tenerife (Departamento de Edafología y Geología, 1991)



Figura 5.11. Suelo ándico, arcilloso (haloisita y oxihidróxidos de hierro), N4. Zona Karting, Tenerife

APENDICE 5

METODOLOGIA ANALITICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS QUE DEFINEN LAS PROPIEDADES ANDICAS Y OTROS COMPLEMENTARIOS

Disoluciones selectivas

Aluminio y Hierro Activos, Alo y Feo.

Disolución con oxalato amónico, pH 3; método de Blakemore et al. (1981). Se agita en la oscuridad 1 g de suelo en 100 mL de 0.2 M de oxalato amónico (pH 3) durante 4 horas. Se centrifuga durante 15 minutos a 2.500 rpm y tras filtrar se determinaron las cantidades de Fe, Al y Si extraídas. Para dejar las disoluciones "limpias", es decir, libres de coloides en suspensión se recomienda utilizar Superfloc.

Aluminio y Hierro en compuestos organominerales, Alp y Fep.

Extracción con pirofosfato sódico 0.1 M, según el método de McKeage et al. (1971). Se agitan 2 g de muestra de suelo con 200 ml de pirofosfato sódico 0.1 M durante una noche (16 horas). Se centrifuga 2000 rpm, y tras filtrar se determina Al y Fe.

Óxidos de Hierro y Aluminio libres

Extracción con ditionito, método de Holmgren (1967). Se agitan 0.5 g de suelo en recipientes de 50 mL con 0.5 g de ditionito sódico, 6 g de citrato sódico y 30 mL de agua destilada durante una noche (16 horas). Se centrifuga durante 10 minutos a 6.000 rpm y tras filtrar se determinan las cantidades de Fe, Al y Si extraídas.

El análisis de Fe, Al y Si en las respectivas soluciones se realiza mediante espectrometría de absorción atómica. Para Al y Si se emplea llama de óxido nitroso.

Medidas de reactividad

Retención de fosfato, ΔP

Método de Blakemore et al. (1981). Determinado como el porcentaje de fosfato retenido por 5 g de suelo tras equilibrar con 25 mL de una disolución de fosfato potásico de 1.000 ppm (pH 4.6)

Reacción con Fluoruro

Método de Fieldes y Perrot (1966). Agitar enérgicamente 1g de suelo con 50 mL de NaF 1M durante 1 minuto. Colocar un electrodo de pH en la suspensión y agitar lentamente con agitador magnético; medir el pH a los 2 minutos y a los 60 minutos, asegurándose de que la suspensión está bien agitada inmediatamente antes de tomar la medida. Debido a una serie de limitaciones, como la reacción de otros materiales, además del aluminio activo, como la gibsita y los carbonatos, este ensayo dejó de tenerse en cuenta como criterio de clasificación. No obstante, es un ensayo útil como información complementaria y estudios de reconocimiento. Ya se describió su versión de campo en el capítulo 3

Reactividad Oxalato, Ro

El procedimiento consiste en valorar la cinética de liberación de iones (OH⁻) mediante una titulación pH-Stat de una suspensión de 400 mg de suelo en 20 mL de disolución saturada de oxalato amónico en presencia de 100 mg de oxalato amónico sólido. El pH se mantiene a un valor de 6.3 con agitación constante mediante un valorador automático y microelectrodo de pH. Se mantiene la temperatura a 20°C mediante circulación de agua. Además de suelo seco al aire, se utilizan muestras de suelo secadas sobre pentóxido de fósforo y calentadas a 105°C si se quiere tener información sobre el tipo de material ándico estudiado. (Hernández Moreno et al., 1985; Cubas García, 1985).

Todos los análisis se realizan en muestras de suelo secas al aire, fracciones <2mm. En el caso de la reactividad oxalato, la influencia de la destrucción de agregados y eliminación de la fracción arena puede ser importante en el valor de la reactividad, especialmente en los suelos alofánicos y vítricos (Cubas García, 1985).

SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

Ψ	Potencial del agua en el suelo bar, kPa (Pa)
ρ_b	Densidad aparente
Θ	Contenido volumétrico de agua
w	Contenido gravimétrico de agua
$C_e = d\Theta/d\Psi$	Capacidad específica (o diferencial) de agua
ΔP	% retención de fosfato
Al _o	Al activo (amorfo + organomineral), representa componentes extraídos con oxalato amónico pH 3
Al _p	Al en forma organomineral, extraído con pirofosfato
ATD	Análisis Térmico Diferencial
ATG	Análisis Termogravimétrico
CE	Conductividad eléctrica
CE _e	CE del extracto de la pasta saturada
CIA	Capacidad de Intercambio Aniónico
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
e, ew	Relación de huecos, Relación de agua
Fe _o	Fe activo (amorfo + organomineral), extraído con oxalato amónico pH 3
Fe _d	Fe libre total (amorfo + cristalino), extraído con ditionito-citrato
K _s	K _s Conductividad hidráulica saturada
K _u	Conductividad hidráulica insaturada
LR	Límite de retracción
PSS	Porcentaje de Saturación de Sodio
RAS	Relación de Adsorción de Sodio
SPR	Requerimiento estándar de fosfato (standard P requirement)

REFERENCIAS

- AFNOR (1987). Qualité des sols méthodes analyses. Norma X31-107. AFNOR ed. Analyse granulométrique par sédimentation.
- Aboal, J.R., Saavedra, S. & Hernández-Moreno, J.M. (2015). Edaphic heterogeneity related to below-canopy water and solute fluxes in a Canarian laurel forest. *Plant Soil* 387, 177–188 15). <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2285-4>.
- AGRIMAC (1994-2004). «Asistencia Técnica para el Asesoramiento Agronómico en el regadío con aguas depuradas en el Valle de San Lorenzo»; llevada a cabo por el consultor "AGRIMAC, S.L." para BALTEN y el Consejo Insular de Aguas.
- Ahuja, L.R., Cassel, R.R., Bruce, R.R., Barnes, B.B., (1989). Evaluation of spatial distribution of hydraulic conductivity using effective porosity. *Soil Science* 148: 404– 411.
- Allbrook, R.F. (1992). Shrinkage of some New Zealand soils and its implications for soil physics. *Aust. J. Soil Res.* 31:111-118.
- Alperovitch, N., Shainberg, I., Keren, R. y Singer, M.J. (1985). Effect of clay mineralogy and Al and Fe oxides on the hydraulic conductivity of clay-sand mixtures: *Clays & Clay Minerals*, 33: 443-450.
- ANZECC y ARMCANZ, (2000). Australian guidelines for water quality monitoring and reporting. National Water Quality Management Strategy Paper No 7, Australian and New Zealand. Environment and Conservation Council & Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Canberra.
- Aragüés, R., y Millán, M. (1986). Revisión Bibliográfica en "Métodos de medida de la salinidad del suelo. I y II. Comunicaciones I.N.I.A. SERIE: GENERAL N° 8.
- Arbelo Rodríguez, C.D. (1988). Contribución al estudio del complejo de cambio en Andisoles. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna, Septiembre 1988, 190 pp.
- Arbelo, C. García J., Hernández Moreno, J.M. (1989). Influencia de la dilución en la desorción de cationes en Andosoles y Suelos Ándicos. *Anales de Edafología y Agrobiología*, Volumen: XLVIII, 5-12: 711-724.
- Arbelo, C., Espino, M., Hernández Moreno, J.M. (1991). Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico y cationes extraíbles con Ag-Tiourea en Andosoles. *Suelo y Planta*, 1: 257-268.
- Armas Espinel, S. (2012). Contribución al estudio de las propiedades físicas de suelos ándicos de las Islas Canarias. Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna, Mayo 2012, 489 pp. CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/42. I.S.B.N.: 978-84-15910-44-2.

- Armas Espinel, S., J. M. Hernández Moreno y C. M. Regalado (2003). Evaluación de la retracción en suelos volcánicos cultivados y su relación con algunas propiedades físicas. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VI*. J. Álvarez-Benedí y P. Marinero: 125-130.
- Armas Espinel, S., Regalado C., Hernández-Moreno, J.M. (2005). Calibrado de la pérdida de estabilidad estructural inducida por la sodicidad mediante parámetros de diagnóstico de propiedades ándicas. En: Control de la degradación de suelos / Raimundo Jiménez Ballesta (ed. lit.), Ana María Álvarez González (ed. lit.), Adrián de la Torre Haro (comp.), Vol. 1, 2005 (Libro de actas), ISBN 84-689-2620-5: 651-655.
- Armas-Espinel, S., Hernández-Moreno, J.M., Muñoz-Carpena, R., Regalado, C.M. (2003). Physical properties of "sorriba"-cultivated volcanic soils from Tenerife in relation to andic diagnostic parameters *Geoderma*, 117 (3-4): 297-311.
- Arnalds Ó., Óskarsson H., Bartoli F., Buurman P., Stoops G., García-Rodeja E. (eds) Soils of Volcanic Regions in Europe. Springer, Berlin, Heidelberg (1987). https://doi.org/10.1007/978-3-540-48711-1_34.
- Ayers R.S. y Westcott D.W., (1985). Water quality for agriculture. Irrigation and Drainage Paper 29, 1st revision, Food and Agriculture Organisation of the United Nations, Rome.
- Baker, L.; Nickerson, R.D. y Strawn, D.G. (2014). XAFS Study of Fe-Substituted Allophane and Imogolite. *Clays and Clay Minerals* 62: 20–34. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2014.0620103>.
- BALTEN (1994-2005). Proyecto de Investigación: «Estudio de la evolución de los suelos y plantas bajo riego con aguas depuradas de de las ciudades de Santa Cruz de Tenerife, La Laguna, Adeje y Arona en Valle de San Lorenzo y Valle Guerra». BALTEN (Cabildo de Tenerife) y "Departamento de Edafología y Geología" de la Universidad de La Laguna. Informes anuales o semestrales.
- Barrow, N. J., & Shaw, T. C. (1975). The slow reactions between soil and anions: 2. Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. *Soil Science*, 119(2), 167-177. <https://doi.org/10.1097/00010694-197502000-00010>.
- Bartoli, F., Burtin, G. y Herbillon, A.J. (1991). Disaggregation and clay dispersion of Oxisols: Na-resin, a recommended methodology. *Geoderma*, 49: 301-317.
- Bartoli, F., Burtin, G., Philippy, R., Schouller, E., Tekely, P., Hernández-Moreno, J. y Delvaux, B. (1998). Physical properties of volcanic soils: the poorly-ordered Al–Si mineral effect. 16th World Congress of Soil Science, August 1998, Montpellier, France, Symposium No 4.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- Bartlett, R., James, B. (1980), Studying Dried, Stored Soil Samples — Some Pitfalls. *Soil Science Society of America Journal*, 44: 721-724. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400040011x>.
- Batjes, N.H. (1996). Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *European Journal of Soil Science*, 47 (2) (1996), pp. 151-163.
- Blakemore, L.C. (1978). Exchange complex dominated by amorphous material (ECDAM), typed manuscript.
- Blakemore, L. C., Searle P. L., Daly B. K. (1981). Methods for chemical analysis of soils. New Zealand Soil Bureau Scientific Report 10. Dep., Scientific and Industrial Research, New Zealand.
- Bolt, G.H., Bruggenwert, M.G.M. (eds) (1978). *Soil chemistry A - Basic elements.*, Elsevier Amsterdam. 281 pp.
- Borggard, O.K. (1976). Selective extraction of amorphous iron oxide by EDTA from a mixture of amorphous iron oxide, goethite, and hematite. *Journal of Soil Science*, 27, 4: 478-486.
- Buurman, P., Peterse, F., Almendros Martin. G. (2007). Soil organic matter chemistry in allophanic soils: a pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican Andosol catena. *European Journal of Soil Science*, 58: 1330-1347.
- Caner L., G. Bourgeon, Toutain F., Herbillon, A.J. (2000). Characteristics of Non-Allophanic Andisols derived from Low Activity Clay Regoliths in Nilgiri Hills (Southern India). *European Journal of Soil Science*, 51: 553-563.
- Carracedo, J.C. (1980). *Geología. Atlas básico de Canarias.* Editorial Interinsular Canaria, S.A., pp 18-27.
- Carracedo, J.C., Badiola, E.R., Guillou, H., de la Nuez, J., Pérez Torrado, F.J. (2001). *Geology and Volcanology of La Palma and El Hierro, Western Canaries.* *Estudios Geol.*, 57:175-273.
- Carracedo, J.C. (2011). *Geología de Canarias. Origen, Evolución, Edad y Volcanismo.* Ed-Rueda. Madrid. 398 pp.
- Chevallier T., Woignier, T., Toucet, J., Blanchart, E. (2010). Organic carbon stabilization in the fractal pore structure of Andosols. *Geoderma*, 159, 1-2: 182-188.
- Childs, C.W., Parfitt, R.L. and Newman, R.H. (1990). Structural studies of Silica Springs allophane. *Clay Minerals*, 25, 329-341.
- Churchman, G.J., Bartoli, F., Burtin, G., Rouiller, J. y Weissmann, D. (1997). Comparison of methods using sodium for the size fractionation of soils. *En: A. R. Mermut*;

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- J. K. Tonance, Clays for on Future. Proceedings of the 11th International Clays Conference, June 15-21 1997, Ottawa (Canada). pp. 331-338.
- Cradwick, P.D.G., Farmer V., Russell, J.D., Masson, C.R, Wada,K., Yoshinaga, N. (1972). Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature (London)* Phys. Sci. 240:187-189.
- Cubas García, V. (1985). Reactividad oxalato y Materiales Activos en suelos de carga variable. Aplicación a los Andisoles. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna. Mayo 1985.
- Cubas, V., Arbelo, C.D., Espino, M. (1991). Sulfato desorbible con fosfato en Andosoles. *Suelo y Planta*, 1:277-285.
- Custodio, E. (1978). Geohidrología de terrenos e islas volcánicas. Centro de Estudios Hidrográficos-CEDEX, Publ. 128. Madrid: 1-303.
- Dahlgren, R.A., Saigusa, M., Ugolini, F.C. (2004). The nature, properties, and management of volcanic soils. *Advances in Agronomy*; 82:113-182. DOI: 10.1016/s0065-2113(03)82003-5.
- De Brouwere, K., Thijs, A.; Hens, M., Merckx, R. (2003): Formas y disponibilidad de fosforo en el suelo de bosques templados en el sur de Chile y Flanders. *Gayana Bot.* [online], 60, 1:17-23. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-66432003000100004>.
- De la Rosa, D. (2008). Evaluación agro-ecológica de suelos: para un desarrollo rural sostenible. Mundi-Prensa Ed., 404pp.
- Delvaux, B., Herbillon, A.J., Vielvoye, L. & Mestdagh, M.M. (1990). Surface properties and clay mineralogy of hydrated halloysitic soil clays. II. Evidence for the presence of halloysite/smectite (H/Sm) mixed-layer clays. *Clay Minerals*, 25, 141-160.
- Departamento de Edafología (1984). Guía de Campo. Congreso Internacional de Suelos Volcánicos, Julio 1984. Universidad de La Laguna, 282 pp.
- Departamento de Edafología y Geología (1991). Guía de Campo. XVIII Reunión Nacional de Suelos, Septiembre 1991. Universidad de La Laguna, 117 pp.
- Dexter, A.R. (2004). Soil physical quality: Part III. Unsaturated hydraulic conductivity and general conclusions about S-theory. *Geoderma*, 120: 227-239.
- Díaz, F., Tejedor, M., Jiménez, V., Grattan, S., Dorta, M., Hernández-Moreno, J.M. (2013). The imprint of desalinated seawater on recycled wastewater: Consequences for irrigation in Lanzarote Island, Spain. *Agricultural Water Management*, Elsevier, 116(C): 62-72.
- DNR (1997). 'Water Facts: Irrigation water quality, salinity and soil structure stability'

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- (Department of Natural Resources: Brisbane).
- Dorel, M., Roger-Estrade, J. Manichon, H. y Delvaux, B. (2000). Porosity and soil water properties of Caribbean volcanic ash soils. *Soil Use and Management*, 16: 133-140.
- Edwards, A.P. y Bremner, J.M. (1965). Dispersion of mineral colloids in soils using cation exchange resins. *Nature*, 205: 208-209.
- Elrashidi, M., O'connor, G. A. (1982). Boron Sorption and Desorption in Soils. *Soil Sci. Soc. of America Journal*, 46:27-31.
- Espino Mesa, M. (1990). Caracterización de la acidez en suelos de origen volcánico. Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna.
- Espino-Mesa, M., Arbelo, C.D., Hernández-Moreno, J.M. (1993). Predicting value of diagnostic soil properties on actual and potential cation exchange capacity in Andisols and Andic soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 24, 19-20: 2569-2584.
- Espino-Mesa, M., Hernandez-Moreno J.M. (1994). Potassium selectivity in andic soils in relation to induced acidity, sulphate status and layer silicates. *Geoderma*, 61: 191-201. doi:10.1016/0016-7061(94)90047-7.
- Estevez, E.; Hernandez-Moreno, J. M.; Fernandez-Vera, J. R.; Palacios-Diaz, M. P. (2014). Ibuprofen Adsorption in Four Agricultural Volcanic Soils. *Sci. Total Environ*, 468: 406-414.
- FAO, (1963). High dam soil survey project. Aswan-Deb B C. FAO, Rome.
- FAO. (2001). Lecture notes on the major soils of the world, by P. Driessen, J. Deckers, O. Spaargaren & F. Nachtergaele, eds. *World Soil Resources Report No. 94*. Rome.
- Falcón-Cardona, N.; Mendoza-Grimón, V.; Fernández-Vera, J.R.; Hernández-Brito, I.; Hernández-Moreno, J.M.; Báez, S.O.P.; Ritter, A.; Palacios-Díaz, M.P. (2017). Hydraulic Behavior and Chemical Characterization of Lapilli as Material for Natural Filtering of Slurry. *Water*, 7: 2840-2850.
- Feller, C., Albrecht, A., Blanchart, E, Cabidoche, Y., Chevallier, T., Hartmann, C, Eschenbrenner, M. Larre-Larrouy, M., Ndandou, J. (2001). Soil organic carbon sequestration in tropical areas. General considerations and analysis of some edaphic determinants for Lesser Antilles soils. *Nutrient Cycling In Agroecosystems*, 61, 1-2:19-31.
- Fernández-Caldas, E. y Tejedor-Salguero, M.L. (1975). Andosoles de las Islas Canarias. Servicio de publicaciones de la Caja General de Ahorros de Santa Cruz. N° 29 (6).
- Fernández-Caldas, E., Tejedor-Salguero, M.L. y Quantin, P. (1982). Suelos de regiones

volcánicas. Tenerife, Islas Canarias. Colección Viera y Clavijo IV. Secretariado de publicaciones de la Universidad de La Laguna, CSIC.

- Fernández Caldas, E., Hernández Moreno, J.M., Tejedor, M.L., González Batista, A., Cubas García, V. (1985). Behaviour of oxalate reactivity (Ro) in different types of Andosols II. In: E. Fernandez Caldas and D.H. Yaalon (eds.) Volcanic Soils. Catena Suppl.7:25-33.
- Figueruelo Ojeda, M. E. (1986). Contribución al estudio de los suelos y nutrición mineral de viñas de la zona Tacoronte-Santa Úrsula. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna.
- Fieldes, M., Perrott, K.W. (1966): The nature of allophane in soils. Part 3. Rapid field and laboratory test for allophane. N.Z. Journal of Science 9: 623-9.
- Fontes, J.C., Goncalves, M.C. y Pereira, L.S. (2004). Andosols of Terceira, Azores: measurement and significance of soil hydraulic properties. Catena, 56: 145-154.
- Fox, R. L. (1980). Soils with variable charge: agronomic and fertility aspects. In: Soils with Variable Charge (ed. B. K. G. Theng): 195-224. New Zealand Society of Soil Science, Palmerston North.
- Galbraith, J.M. (2018) Human-altered and human-transported (HAHT) soils in the U.S. soil classification system, Soil Science and Plant Nutrition, 64:2, 190-199, DOI: 10.1080/00380768.2018.1442682.
- Gerke, J. 1992. Orthophosphate and organic phosphate in the soil solution of four sandy soils in relation to pH-evidence for humic-Fe-(Al-) phosphate complexes. Communications in Soil Science and Plant Analysis 23: 601-612.
- Gobierno de Canarias (2009). "Niveles genéricos de metales pesados en suelos naturales de las Islas Canarias". Proyecto entre la Consejería de Medio Ambiente y Política Territorial del Gobierno de Canarias y la Universidad de La Laguna (SEMALL). Informe I-QA-469/10.
- Gonzalez-Batista, A., Hernández-Moreno, J. M., Fernández Caldas, E., Herbillon, A. J. (1982). Influence of silica content on the surface charge characteristics of allophanic clays: Clays & Clay Minerals 30: 103-110.
- Gray, C.W., Allbrook, R. (2002). Relationships between shrinkage indices and soil properties some New Zealand soils. Geoderma, 108, 3-4: 287-299.
- Hagiwara, M. y Takenaka, H. (1985). Shrinkage and structure of allophane soil. Soils and Foundations, 25(2): 1-13.
- Haines, W.B. (1923). The volume changes associated with variations of water content in soil. Journal of Agricultural Science, 13: 296-310.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- Hamon, R. E., McLaughlin, M. J. and Cozens, G. (2002). Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3991–3996.
- Hamon, R.E., McLaughlin, M.J., Gilkes, R.J., Rate, A.W., Zarcinas, B., Robertson, A., Cozens, G., Radford, N., Bettenay, L. (2004). Geochemical indices allow estimation of heavy metal background concentrations in soils. *Glob. Biogeochem. Cycles* 18 (GB1014).
- Hernández-Abreu, J. M., Mascarel, J. (1980). I Seminario de Interpretación de Análisis de Suelos, Aguas y Plantas. Cabildo Insular de G.C. y CRIDA 11. Las Palmas de G.C.H.
- Hernández Moreno, J.M., Cubas García, V., González Batista, Fernández Caldas, E. (1985) (1985). Study of ammonium oxalate reactivity at pH 6.3 (Ro) in different types of soils with variable charge I. In: E. Fernandez Caldas and D.H. Yaalon (eds.) *Volcanic Soils. Catena Suppl.* 7:9-23.
- Hernández Moreno, J.M., Cubas, V., Hernandez Brito, J., Fernández Caldas, E., Herbillon, A. (1987). Ammonium oxalate reactivity of synthetic hydroxides and silica-alumina gels. *Proc. Int. Clay Conf. Denver, 1985*:237-243.
- Hernández Moreno, J.M., Hernández Pérez, A., Pinheiro J. (1988). Comparación de diferentes métodos de fosfato asimilable en un suelo con alta retención de fosfato (Dystrandeps). *Actas del III S.E.C.H.*: 287-292.
- Hernández-Moreno, J.M., Negrin, M.A.(1998). Phosphorus extraction by anion exchange membranes (AEM) in Andisols, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29, 11-14: 1771-1778.
- Hernández Moreno, J.M.; Espino Mesa, M.; Arbelo, C. (2002). Short- and Long-Term effects of metal loading on Cu and Zn speciation in Andisols. En: Faz, A., Ortíz, R. y Mermut, A.R. (Eds.). *Sustainable Use and Management of Soils in Arid and Semiarid Regions, Vol. II*, pp. 493-494. Quaderna Ed., Cartagena. ISBN: 84-95383-23-3.
- Hernandez-Moreno J.M., Rodriguez-Gonzalez J.I., Espino-Mesa M. (2007). Evaluation of the BCR sequential extraction for trace elements in European reference volcanic soils. *European Journal of Soil Science*, 58,2: 419-430.
- Hernández-Moreno, J.M., Tejedor, M. y Jiménez, C.C. (2007). Effects of land use on soil degradation and restoration in the Canary Islands pp: 565-580. *En: O. Arnalds et al. (ed.) Soils of volcanic regions of Europe*. Springer-Verlag, Berlin.
- Hernández-Moreno, J.M. y Palacios-Díaz, M.P. (2012). Calidad de las aguas de riego en zonas volcánicas para un manejo integrado de los recursos hídricos, pp: 1-2. *Actas del Workshop "Estudio, Aprovechamiento y Gestión del Agua en Terrenos e Islas Volcánicas"* Tenerife 29-30 de noviembre de 2012, Universidad de La Laguna.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- Hernández-Pérez, A. (1991). Aplicación de las Técnicas de Disolución Selectiva y Retención de Fosfato en la Caracterización de Fe y Al Activos en Suelos Volcánicos. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de La Laguna, Tenerife.
- Hillel, D. (1980). *Fundamentals of Soil Physics*. Academic Press, Inc., New York.
- Holmgren, G.G. (1967). A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. of America Proc.*, 31: 210-211.
- Iglesias-Jiménez, E., Pérez-García, V., Espino-Mesa, M., Hernández-Moreno, J.M. (1993). City refuse compost as a phosphorus source to overcome the P-fixation capacity of sesquioxide-rich soils. *Plant and Soil*, 148:115-127.
- INIA (2009). Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria. Metales pesados, materia orgánica y otros parámetros de los suelos agrícolas y de pastos de España. MARM.
- IUPAC (1994). International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids: "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 66,8:1739-1758.
- IUSS Working Group WRB (2015). Base referencial mundial del recurso suelo 2014, Actualización 2015. Sistema internacional de clasificación de suelos para la nomenclatura de suelos y la creación de leyendas de mapas de suelos. Informes sobre recursos mundiales de suelos, 106. FAO, Roma.
- IUSS Working Group WRB (2015). World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Reports*, 106. FAO, Rome.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B. (2005). Halloysite clay minerals — a review. *Clay Minerals* 40: 383-426.
- Juo, A.S.R., Ayanjala, S.A., Ogunwale, J.A. (1976) An evaluation of cation exchange capacity measurements of soils in the tropics. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1: 751-761.
- Juo A. S. R.; Fox, R. L. (1977). Phosphate sorption characteristics of some benchmark soils of West Africa. *Soil Sci.*, 124: 370-376.
- Kabata-Pendias, A. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd ed. CRC Press, Inc. Florida. 412 pp.
- Kawai, K. (1980): The relationship of phosphorus adsorption to amorphous aluminium for characterizing Andosols. *Soil Sci.*, 129: 186-190.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- Khasawneh, F.E. and Adams, F. (1967), Effect of Dilution on Calcium and Potassium Contents of Soil Solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 31: 172-176.
- Le Maitre, R. W. (ed.) (2002). *Igneous Rocks. A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Lima, J.M., Anderson, S.A., Curi, N. (2000). Phosphate-Induced Clay Dispersion as Related to Aggregate Size and Composition in Hapludoxs. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:892-897.
- Luxmoore, R.J. (1980). Micro-, Meso-, and Macroporosity of Soil. *Soil Science Society of America Journal*, 45: 671-672.
- Madeira, M., Sanches Furtado, A. (1987). The instability of gibbsite and occurrence of other aluminous products in soils of perhumid climate regions of Portugal. *Garcia de Orta, Ser. Geol.*, 10 (1-2):35- 41.
- Maeda, T. and Warkentin, B.P. (1975), Void Changes in Allophane Soils Determining Water Retention and Transmission. *Soil Science Society of America Journal*, 39: 398-403.
- Maeda, T., Takenada, H. y Warkentin, B.P. (1977). Physical properties of allophane soils. *Advances in Agronomy*, 29: 229-261.
- MAPA (1994): Ministerio de Agricultura, Pesca y alimentación. Métodos oficiales de análisis. Tomo III, Madrid.
- McBride, M.B. (2000). Chemisorption and precipitation reactions. In: Sumner, M.E. (ed.), *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. B265-B302.
- McKeague, J. A. (1967): An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products of podzols and some other soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 47: 95-99.
- McNeal, B.L. 1968. Prediction of the effect of mixed salt solutions on soil hydraulic conductivity. *Soil Sci. Soc. of America Journal*, 31: 190-193.
- McNeal, B.L., Coleman, N.T. (1966). Effect of solution composition on soil hydraulic conductivity. *Soil Sci. Soc. America Proceedings*, 30: 308-312.
- May, H.M., Nordstrom, D.K. (1991). Assessing the Solubilities and Reaction Kinetics of Aluminous Minerals in Soils. *In: Soil Acidity*, Chapter: 6. Ulrich B., Sumner M.E., eds. Springer-Verlag.
- Mendoza-Grimón, V.; J.M. Hernández-Moreno, J.A. Rodríguez Martín, J.R. Fernández-Vera, M.P. Palacios (2014). Trace and major element associations in basaltic ash soils of El Hierro Island. *Journal of Geochemical Exploration*. 147, Part B:277-282.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- Mizota, C. and van Reeuwijk, L.P. (1989). Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions. Soil Monograph 2, ISRIC, Wageningen.
- Muñoz-Carpena, R., Cabrera, M.C., González, G., Poncela, R., Hernández-Moreno, J.M. y Beltrán, J. (1998). Contaminación por plaguicidas en acuíferos y suelos de las Islas Canarias. Comparación de métodos de muestreo. En: Morell, I. y L. Candela (eds) 1997. Plaguicidas. Aspectos Ambientales, Analíticos y Toxicológicos, pp.75-96. CICYT-AIH Madrid.
- Muñoz-Carpena, R., Ritter, A., Socorro, A.R y Pérez, N. (2002). Nitrogen evolution and fate in a Canary Islands (Spain) sprinkler fertigated banana plot. *Agricultural Water Management*, 52: 93-117.
- Muñoz-Carpena, R., Regalado, C.M., Ritter, A., Álvarez-Benedí, J. y Socorro, A.R. (2005). TDR estimation of electrical conductivity and saline solute concentration in a volcanic soil. *Geoderma*, 124: 399-413.
- Nable, R.O., Banuelos, G.S., Paull, J.G., (1997). Boron toxicity. *Plant Soil* 193:181–198.
- Neall, V.E. (2006). Volcanic soils, p. 1-24. *En* W. Verheye (ed.) *Land use and land cover VII. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*. EOLSS Publishers with UNESCO, Oxford, UK.
- Negrín M.A., González-Carcedo, S., Hernández-Moreno, J.M. (1995). P fractionation in sodium bicarbonate extracts of Andic soils. *Soil Biol. Biochem.*, 27, 6:761-766.
- Negrín, M. A., Espino-Mesa, M. & Hernández-Moreno, J. M. (1996). Effect of water:soil ratio on phosphate release: P, aluminium and fulvic acid associations in waters extracts from Andisols and Andic soils. *European Journal of Soil Science*, 47:385-393.
- Negrín M.A., Domínguez J., Hernández-Moreno J.M. (2002). Soil available phosphorus tests in volcanic soils used in Canary Islands (Spain). In: Zdruli, P. (ed.), Steduto, P. (ed.), Kapur S. (ed.). *7. International meeting on Soils with Mediterranean Type of Climate (selected papers)*. Bari : CIHEAM, 2002 :245-255 (Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens ; n .50).
- Negrín Medina, M.A. (2005). Especiación de Fósforo en suelos Ándicos de las Islas Canarias. Tesis Doctoral. Servicio de Publicaciones de la Universidad de La Laguna, ISBN 84-7756-666-6.
- Olsen, S. R., Cole, C. V., Watanabe F. S., Dean, L. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. Circular No 939, U.S.D.A.
- Oster, J. D., Schroer, F. W. (1979). Infiltration as influenced by irrigation water quality. *Soil Sci. Am. J.*, 43: 444-447.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- Paineau, E., Launois, P. (2019). Nanomaterials from Imogolite: Structure, Properties, and Functional Materials. *Nanomaterials from Clay Minerals*, Elsevier, pp.257-284.
- Palacios, M.P.; Haman, D.; Del-Nero, E.; Pardo, A.; Pavón, N. (2000). Banana production irrigated with treated effluent in Canary Islands. *Transaction of the ASAE*. Vol 43(2): 309-314.
- Palacios, M.P.; Fernández-Vera, J.R.; Hernández-Moreno, J.M. (2006). Sustainable Irrigation Using Non-Conventional Resources: Boron Phytotoxicity for the Future? In *Proceedings of the International Symposium on Water and Land Management for Sustainable Irrigated Agriculture*. Libro de Actas, Adana, Turkey, April 2006.
- Parfitt, R.L. (1989). Optimum conditions for extraction of Al, Fe, and Si from soils with acid oxalate. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 20: 801–816.
- Parfitt, R.L., Feurkert, R.J., Henmi, T. (1980). Identification and structure of two types of allophanes from volcanic ash soils and tephra. *Clays and Clay Minerals*, 28, 5: 328-334.
- Parfitt, R. L., and Wilson, A. D. (1985). Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils. *Catena Suppl.* 7: 1-8.
- Parfitt, R.L., Childs, W.W. (1988). Estimation of forms of Fe and Al: a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Moessbauer methods. *Aust. J. Soil Res.* 26:121-144.
- Perret, S., Dorel, M. (1999). Relationships between land use, fertility and Andisol behaviour: examples from volcanic islands. *Soil Use and Management*, 15: 144-149.
- Plan Hidrológico Insular de Tenerife. (1989). *Calificación hidroquímica de las aguas de Tenerife*. Tomo II. Gobierno de Canarias, Cabildo Insular de Tenerife.
- Pleysier, J.L.; Juo, A.S.R. (1980). A single-extraction method using silver-thiourea for measuring exchangeable cations and effective CEC in soils with variable charges. *Soil Science*, 129,4:205-211.
- Poulenard, J., Bartoli, F. y Burtin, G. (2002). Shrinkage and drainage in aggregates of volcanic soils: a new approach combining mercury porosimetry and vacuum drying kinetics. *European Journal of Soil Science*, 53: 1-12.
- Pyman, M. A. and Posner, A. M. (1978). The surface area of amorphous mixed oxides and their relation to potentiometric titration. *J. Colloid Interface Sci.* 66: 85-94.
- Regalado, C.M., Muñoz Carpena, R., Alvarez Benedí, J., Hernández Moreno, J.M. (2001). Field and laboratory setup to determine preferential Flow in volcanic soils. In: *Proceedings of the 2nd International Symposium on Preferential Flow*, 3-5

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

January 2001. ASAE, St. Joseph, HI.

- Regalado, C.M., Muñoz-Carpena, R., Socorro, A.R. y Hernández-Moreno, J.M. (2003). Time domain reflectometry models as a tool to understand the dielectric response of volcanic soils. *Geoderma*, 117, 3-4: 313-330.
- Regalado, C.M. y Ritter, A. (2005). Characterizing Water Dependent Soil Repellency with Minimal Parameter Requirement. *Soil Sci. Soc Amer Journal*, 69: 1955-1966.
- Ritter, A., Hupet, F., Muñoz-Carpena, R., Lambot, S. y Vanclooster, M. (2003a). Using inverse methods for estimating soil hydraulic properties from field data as an alternative to direct methods. *Agricultural Water Management*, 59: 77-96.
- Ritter, A., Muñoz-Carpena, R., Regalado, C.M. y Socorro, A.R. (2003b). Caracterización del transporte de solutos en suelos volcánicos agrícolas mediante TDR y simulación inversa. *En: J. Álvarez-Benedí y P. Marinero (eds.) Actas de las VI Jornadas de Investigación en Zona no Saturada del Suelo*, Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León, pp. 19-24.
- Richards, L.A. (1954). Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *Agricultural Handbook N° 60*, U.S. Dept. of Agriculture, Washington D.C., 160 pp.
- Robertson, L.S., Knezek, B.D., Belo, J.O. (1975). A survey of Michigan Soils as related to possible boron toxicities. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 6:359-373.
- Rodriguez Brito, W. (1982). La agricultura en la isla de La Palma. Ed. Instituto de Estudios Canarios, 182 pp.
- Rhoades J.D. (1977). Potential for using saline agricultural drainage waters for irrigation. *Proc. Water Management for Irrigation and Drainage*, ASCE, Reno, Nevada, July. 177: 85-116.
- Rousseaux, J.M., Warkentin, B.P. (1976). Surface properties and forces holding water in allophane soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:446-451.
- Sanchez, P. A. (2019). Properties and management of soils in the tropics. 2nd edn. Cambridge University Press, xvii + 666 pp.
- Sanchez, P., Palma, Stanley, C.A., Buol, W. (2003). Fertility capability soil classification: a tool to help assess soil quality in the tropics. *Geoderma*, 114:157– 185.
- Santos Coello, B., Ríos Mesa, D. (2013). El picón como sustrato de cultivo sin suelo. *Información Técnica. Servicio de Agricultura y Desarrollo Rural. Cabildo de Tenerife*. 14 pp.
- Saxton, K.E., Rawls, W.J., Romberger, J.S. y Papendick, R.I. (1986). Estimating generalized soil water characteristics from texture. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 1031-1036.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- Schmid R. (1981). Descriptive nomenclature and classification of pyroclastic deposits and fragments: Recommendations of the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. *Geology* 9, 1: 41-43.
- Schnitzer, M., Khan, S.U. (1972). *Humic Substances in the Environment*. Marcel Dekker, New York, N.Y., 327 pp.
- Sharma, M.L. and Uehara, G. (1968), Influence of Soil Structure on Water Relations in Low Humic Latosols: II. Water Movement. *Soil Science Society of America Journal*, 32: 770-774.
- Shoji et al. (1975), citado por Shoji et al. (1993),
- Shoji, S., Nanzyo, M., & Dahlgren, R. A. (1993). *Volcanic Ash Soils: Genesis, Properties and Utilization*. *Developments in Soil Science* 21. Elsevier. Amsterdam. 288 pp.
- Sillanpaa, M. (1982). *Micronutrients and the nutrient status of soils: a global study*. FAO Soils Bulletin 48. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Soil Survey Staff (2014). *Claves para la Taxonomía de Suelos*, 12 ed. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.
- Soil Survey Staff (2014). *Keys to Soil Taxonomy*, 12th ed. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.
- Sollins, P. (1991). Effects of soil microstructure on phosphorus sorption in soils of the humid tropics. In: Tiessen, H.; López-Hernandez, D.; Salcedo, I.H., eds. *Phosphorus cycles in terrestrial and aquatic ecosystems: regional workshop 3: South and Central America: Proceedings of a workshop; 1989 November 28-December 6; Maracay, Venezuela*. Saskatoon: Saskatchewan Institute of Pedology, University Saskatchewan: 168-175.
- Sposito, G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford Univ. Press, New York. xii+277 pp.
- Takahashi, T., Ikeda, Y., Fujita, K., Nanzyo, M. (2006). Effect of liming on organically complexed aluminum of nonallophanic Andosols from northeastern Japan, *Geoderma*, 130,1: 26-34.
- Takahashi, Y., Dahlgren, R.A., Kanno, H., Nanzyo, M., Takahashi, T. (2018). Mechanisms for high potassium selectivity of soils dominated by halloysite from northern California, USA, *Soil Science and Plant Nutrition*, 64:1, 90-99.
- Takeda, A., Kimura, K., Yamasaki, S. (2004). Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agricultural use. *Geoderma* 119, 291-307.
- Tejedor, M.L., Jiménez, C.C., Díaz, F. (2002). Soil Moisture regime changes in tephra mulched soils: implications for Soil Taxonomy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66:202-206

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- Tejedor-Salguero, M.L., Hernández-Moreno, J.M. y Jiménez, C. (2007). Soils of volcanic systems in Spain. p. 101–112. En: O. Arnalds et al. (ed.) Soils of volcanic regions of Europe. Springer-Verlag, Berlin.
- Tejedor-Salguero, M.L., Jiménez, C., Armas-Espinel, S. y Hernández-Moreno, J.M. (2009). Classification of Anthropogenic Soils with Andic Properties., Soil Sci. Soc. Am. J., 73 (1): 1-6.
- Theng, B.K.G. (editor). (1980). *Soils with Variable Charge*. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt, New Zealand, 1980. xv+448 pp.
- Tiessen, H.; Stewart, J. W. B.; Cole, C.V. (1984). Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. Soil Sci. Soc. Am. Journal, 48: 854-858.
- Torn, M., Trumbore, S., Chadwick, O., Vitousek, P., Hendricks, D., (1977). Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. Nature 389, 170–173.
- Trujillo Jacinto del Castillo I., Borges Pérez A., Gutiérrez F. y Curbelo, Mujica, C. (1982). Estudio de la necesidad de cal de los suelos ácidos de la Isla de Tenerife. Anales de Edafología y Agrobiología, Tomo XLI, NÚMS. 3-4.
- Turner B. L.; Haygarth, P. M. (2003). Changes in bicarbonate-extractable inorganic and organic phosphorus by drying pasture soils. Soil Science Society of America Journal 67:344-350.
- Uehara, G. and Gillman, G. (1981) The Mineralogy, Chemistry, and Physics of Tropical Soils with Variable-Charge Clays. West-View Press, Boulder, xvii+170 pp.
- USEPA (2004). "Guidelines for wastewater reuse". U.S. Environmental Protection Agency. EPA/625/R-04/108. Washington, DC.
- USDA, (2007). Volcanic-Ash-Derived Forest Soils of the Inland Northwest: Properties and Implications for Management and Restoration Forest Service Proceedings RMRS-P-44. https://www.fs.fed.us/rm/pubs/rmrs_p044.pdf (consultado 30/11/2020).
- Van Essen, E. (1999). Effects of salinization on aggregate stability in andic soils. A case study on irrigated artificial soils in arid climate on the Canary Islands. Msc thesis, Soil formation and Ecopedology, J050-711, Agricultural University Wageningen.
- van Olphen, H. (1977). An introduction to clay colloid chemistry. John Wiley & Sons, New York, xviii+318 pp.
- Van Ranst, E., Utami, S.R. y Shamshuddin, J. (2002). Andisols on volcanic ash from Java Island, Indonesia: Physico-chemical properties and classification. Soil Science, 167, 1: 68-79.

SUELOS VOLCÁNICOS DE CANARIAS

- Verde, J.R., Camps Arbestain, M., Macías, F. (2005). Expression of andic properties in soils from Galicia (NW Spain) under forest and agricultural use. *Eur. J. Soil Sci.* 56, 1:53–64.
- Wada, K. (1978) Structural formulas of allophane: *Proc. Int. Clay Conf. (Oxford)*: 537-545.
- Wada, K. (1985). The distinctive properties of Andosols. *Adv. Soil Sci.*, 2:173–229.
- Wada K. (1989). Allophane and imogolite. Capítulo 21, pp: 1051-1087. En: *Minerals in Soil Environments (2nd Edition)-SSSA Book Series*, no. 1.
- Wada, Shin-Ichiro. (1984). Mechanism of apparent salt absorption in adsorption models. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:92–97. ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 30:77–83.
- Wäldchen, J., Schöning, I., Mund, M., Schrumpf, M., Bock, S., Herold, N., Totsche, K.U. y Schulze, E.D. (2012). Estimation of clay content from easily measurable water content of air-dried soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 000: 1-11. <https://doi.org/10.1002/jpln.201100066> (2/11/2020)
- Wuddivira, M.N., Robinson, D.A., Lebron, I., Bréchet, L., Atwell, M., De Caires, S., Oatham, M., Jones, S.B., Abdu, H., Verma, A.K. and Tuller, M. (2012), Estimation of Soil Clay Content from Hygroscopic Water Content Measurements. *Soil Sci. Soc. Am. Journal*, 76: 1529-1535.
- Warkentin, B.P. y Maeda, T. (1980). Physical and mechanical characteristics of Andisols. *En: Theng, B.K.G.(Ed.)*, *Soils with Variable Charge*. New Zealand Society of Soil Science, Soil Bureau, Lower Hutt, pp. 281–299.
- Woignier, T., Clostre, F., Macarie, H., Jannoyer, M. (2012). Chlordecone retention in the fractal structure of volcanic clay. *J Hazard Mater* 241–242: 224-230.
- World Soil Resources Reports (1998). Volume 84. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, vii, 88 pp.
- Yong, R. N., Warkentin, B. P. (1975). *Soil Properties and Behavior*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 449 pp.
- Younge, O. R. and Plucknett, D.L. (1966). Quenching the high phosphorus fixation of Hawaiian Latosols. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30, 653–655.
- Yule, D. F., Ritchie, J. T. (1980). Soil shrinkage relationships of Texas Vertisols: II. Large cores. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44(6) : 1291-1295.
- Zhang, J., Xiao, J., Li, S. (2017). Manure amendment increases the content of nanomineral allophane in an acid arable soil. *Sci Rep* 7, 14256. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14445-2>.

