

## EFEECTO DE LAS PRÁCTICAS AGRÍCOLAS SOBRE LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS ORGANOALUMÍNICOS EN SUELOS ÁNDICOS DE GALICIA

J.R. VERDE; M. CAMPS ARBESTAIN; F. MACÍAS

Departamento de Edafología e Química Agrícola. Facultade de Bioloxía. Universidade de Santiago de Compostela. 15782-Santiago de Compostela.

**Abstract.** The high degree of organic matter (OM) accumulation that takes place in soils with andic properties is attributed to the physicochemical protection against degradation caused by the combination of OM and ionic Al compounds of short-range order which gives rise to the formation of metastable organo-mineral associations of slow mineralization. Andic soil properties are associated with the incipient stages of pedogenesis, but they tend to disappear as the soil develops. However, the intensity and speed at which the properties disappear can be accelerated by changes in the pedoclimatic and physicochemical conditions of the soil induced by agricultural practices. The objective of this research was to evaluate the effect of the conversion from forest (FOR) to agricultural (AGR) use on the stability of Al-humus complexes of andic soils developed from amphibolites, located in a massif close to Santiago de Compostela (NW Spain) where the annual precipitation is 1624 mm and the mean annual temperature is 12.3°C. The results indicated that the conversion from FOR to AGR use (carried out in recent decades) caused a decrease in the organic C content of more than 40%. Parallel to this, decreases were observed in values of Al extractable with  $\text{CuCl}_2$ , sodium pyrophosphate, and ammonium oxalate with the mean values being significantly lower (at either  $P < 0.05$  and/or 0.01) in AGR than in FOR soils. The results obtained therefore indicated that the transformation of FOR soils with andic properties, to AGR soils, caused important variations in their characteristics, leading to a sharp decrease in Al-humus complexes, and therefore, to the attenuation of the andic soil properties. These results demonstrate the vulnerability of these soils, in spite of the well-known high stability of their OM, which lowers their C sequestration capacity.

**Key words:** Andisols, Al-humus complexes, andic soil properties.

**Resumen.** La elevada acumulación de materia orgánica (MO) que tiene lugar en suelos con propiedades ándicas se debe a la protección fisicoquímica frente a la degradación que ésta adquiere cuando se combina con compuestos aluminicos iónicos de bajo grado de orden dando origen a asociaciones organo-metálicas metaestables de lenta mineralización. Las propiedades ándicas están ligadas a las fases incipientes de la evolución del suelo, desapareciendo a medida que éste evoluciona. Sin embargo, la intensidad y velocidad con que se produce esta desaparición puede acelerarse con los cambios en las condiciones edafoclimáticas y fisicoquímicas inducidos por las prácticas agrícolas. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la conversión de uso forestal (FOR) a uso agrícola (AGR) sobre la estabilidad de los complejos organoaluminicos de suelos ándicos desarrollados a partir de anfíbolitas, en un macizo cercano a Santiago de Compostela (NW España) donde la precipitación anual es de 1624 mm y la temperatura media anual de 12.3°C. Los resultados obtenidos indican que con la puesta en cultivo producida en diferentes períodos del siglo XX ha tenido lugar una disminución de más del 40% del contenido de C orgánico de estos suelos. Pa-

raramente a este descenso se ha observado que los valores de Al extraíble en  $\text{CuCl}_2$ , pirofosfato sódico y oxalato amónico son significativamente inferiores (a  $P < 0.05$  y/o  $0.01$ ) en los suelos cultivados que en los forestales, siendo los complejos organoaluminicos de estabilidad media a baja (extraíbles con  $\text{CuCl}_2$ , pero no con  $\text{LaCl}_3$ ) los más susceptibles a la transformación de uso del suelo. Estos resultados reflejan la vulnerabilidad de las propiedades ándicas y de la capacidad de secuestro de C de estos suelos frente a cambios de uso del suelo, a pesar de la elevada estabilidad de la MO de los mismos, produciéndose con el tiempo una atenuación del grado de expresión de las propiedades ándicas.

**Palabras clave:** Andisoles, complejos organoaluminicos, propiedades ándicas.

## INTRODUCCIÓN

La andosolización se caracteriza por la formación y acumulación de compuestos no cristalinos que tiene lugar de modo preferente tras reacciones de meteorización hidrolítica de materiales volcánicos y rocas ígneas máficas a intermedias, en condiciones de buen a intenso drenaje. La elevada alterabilidad de estos materiales da lugar a una rápida e intensa liberación de iones y, como consecuencia, la disolución se sobresatura, no sólo respecto a las formas cristalinas estables sino también respecto a otros compuestos secundarios pobremente ordenados, lo que favorece la formación de fases sólidas metaestables en los estadios incipientes de formación de estos suelos. Además, estos iones y formas metaestables tienen una elevada capacidad de interacción con los compuestos orgánicos dando origen a una asociación compleja y heterogénea de intermedarios no cristalinos de elevada reactividad.

Los dos grandes grupos de constituyentes no cristalinos, por un lado alofanas e imogolitas y, por otro, complejos organoaluminicos y sílice opalina, pueden aparecer conjuntamente, pero existe una relación inversa entre ellos ya que tienen condiciones de formación opuesta. Las alofanas e imogolitas predominan a valores de pH superiores a 5, con bajas actividades de compuestos orgánicos, mientras que los complejos organometálicos dominan a valores de pH inferiores a 5 y contenidos de materia orgánica elevados. La mayor estabilidad de los complejos organoaluminicos en estas condiciones hace decrecer la actividad del Al e inhibe la formación de alofanas e imogolitas,

precipitando el exceso de Si en forma de sílice opalina en Andosoles húmiferos de evolución incipiente, dando origen a suelos con propiedades ándicas denominados "suelos ándicos no alofánicos" o "alu-ándicos" (Dahlgren y col., 1993). Su formación se debe, entre otros factores como características climáticas y deficiencia de P disponible, a la protección física y química frente a la degradación que tiene lugar tras la insolubilización y floculación de asociaciones organominerales (Aran y col., 2001) y la precipitación de compuestos de bajo grado de orden ocluyendo moléculas orgánicas (Boudot y col., 1989). Como resultado, el tiempo medio de residencia del C orgánico en Andisoles es mayor que el de la materia orgánica de otro tipo de suelos en las mismas condiciones climáticas y de uso de suelo. Así, los datos sobre la edad media de horizontes  $A_2$  y AB de suelos ándicos de Galicia presentan valores de 2000 a 4000 años mientras que horizontes similares en suelos ácidos sin propiedades ándicas presentan valores inferiores a 2000 años. Por otra parte, esta edad es acorde con una mayor saturación de la materia orgánica con Al y Fe, lo que se suele relacionar con una disminución de la movilidad y biodisponibilidad de la materia orgánica y, por consiguiente, con un incremento de la estabilidad de la misma (Macías, datos no publicados). Este resultado concuerda con los obtenidos por Parfitt y col. (1997) que afirman que aunque el contenido en C orgánico y complejos Al-humus desciende a largo plazo, este efecto es menor que en Inceptisoles bajo las mismas condiciones, lo que nos permitiría afirmar que estos suelos tiende a ser menos susceptibles a los efectos de las prácti-

cas agrícolas (laboreo, fertilización, encalado, mayores fluctuaciones térmicas por ausencia de cobertura vegetal, etc.) que otros suelos sin estas características. Para comprobar estas relaciones entre el carácter ándico y la estabilidad del C orgánico, en este trabajo se ha evaluado el efecto de la conversión de uso forestal (FOR) a uso agrícola (AGR) sobre la estabilidad de los complejos organoaluminicos de suelos ándicos desarrollados a partir de anfíbolitas, en un macizo cercano a Santiago de Compostela (NW España).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los suelos elegidos para el estudio (Tabla 1) se encuentran en las inmediaciones de la aldea de Gamás, cercana a Santiago de Compostela (NW España). En Galicia las actividades agrícolas se realizan en el entorno de pequeños núcleos de población, las aldeas, generalmente localizadas a media ladera, con las superficies destinadas a uso agrícola (*agras*) localizadas en las zonas de menor pendiente, próximas a los fondos de valle, y las destinadas a uso forestal en las zonas de mayor pendiente. La vegetación dominante es de *Ulex europaeus* L. en las fincas de uso forestal (FOR-1, FOR-2, FOR-3), y de rotación de cultivos (AGR-4, AGR-5, AGR-7) en las fincas con explotación agrícola. Todas las parcelas se encuentran en un macizo anfíbolítico, por lo que existe homogeneidad litológica en toda la zona estudiada. La temperatura media anual en Santiago de Compostela es de 12.3° C y la precipitación anual de 1624 mm, siendo méxico el régimen térmico y údico el régimen hídrico con algunas inclusiones de escasa extensión de régimen ácuico. Las muestras fueron tomadas en los primeros 20 cm de profundidad, secadas al aire y tamizadas a través de un tamiz de 2 mm de luz de malla para posteriores análisis.

En la fracción menor de 2 mm se determinaron C, N y O totales por combustión mediante un analizador LECO (modelo

CHNS-932, LECO, St. Joseph, MI, para C y N; modelo Fisons EA-1108-CHNS-O, Fisons Instruments, Milano, Italia, para el O). Se determinó también el pH en H<sub>2</sub>O y en una disolución de KCl 0.1 M utilizando una relación suelo:disolución de 1:2.5, así como el pH en FNa a 2 min (Fieldes y Pierrot, 1966), este último con el fin de poder identificar cualitativa y rápidamente la presencia de formas de Al reactivo. Se realizaron extracciones selectivas para determinar las concentraciones de Al, Fe y Si presentes en las distintas fracciones del suelo. Se determinó Fe y Al extraíbles con pirofosfato sódico (Bascomb, 1968) y oxalato amónico a pH 3.5 (Blackmore, 1978) (Al<sub>p</sub>, Fe<sub>p</sub>, y Al<sub>o</sub>, Fe<sub>o</sub>, respectivamente). Se asume que el pirofosfato sódico extrae Al y Fe asociados a la fracción orgánica, aunque puede extraer también una fracción del Al y Fe presentes en compuestos inorgánicos (Kaiser y Zech, 1996). El oxalato amónico extrae, además de las formas de Al y Fe asociadas a la materia orgánica, oxi-hidróxidos de Fe y Al, alofanos, imogolita y constituyentes alofánicos. Para estimar la presencia de estos últimos, se determinó Si en el extracto de oxalato amónico (Si<sub>o</sub>) (Parfitt y Henmi, 1982). Sin embargo, las relaciones molares (Al<sub>o</sub>-Al<sub>p</sub>)/Si<sub>o</sub> obtenidas fueron superiores a 3 por lo que no permitieron realizar dicha estimación. También se realizó la extracción con NaOH 0.5 M según el método de Hashimoto y Jackson (1960), modificado por Borggaard (1985) para solubilizar aluminosilicatos 1:1 e hidróxidos de Al de distintos grados de cristalinidad, además de las formas de Al solubilizadas por oxalato amónico, y se determinó Si y Al presente en los extractos (Sin y Al<sub>n</sub>). Por último, se realizaron extracciones con CuCl<sub>2</sub> (Al<sub>Cu</sub>) (Juo y Kamprath, 1979) y con LaCl<sub>3</sub> (Al<sub>La</sub>) (Hargrove y Thomas, 1981) para solubilizar complejos organoaluminicos de estabilidad media a baja, respectivamente. Las extracciones fueron realizadas por duplicado y la concentración de los elementos citados se determinó mediante espectrofotometría de absor-

ción atómica (Perkin Elmer 2380, Norwalk, CT).

Se obtuvieron los espectros de infrarrojos utilizando la transformada de Fourier (FTIR) de muestras de suelos no tratadas utilizando un espectrómetro Bruker IFS-66V (Bruker Daltonik GmbH, Karlsruhe, Alemania). La caracterización de la fracción arcilla (obtenida tras un tratamiento con  $H_2O_2$  al 6% y tras un proceso de dispersión y sedimentación) se realizó mediante ATD (equipo DTA 1700, Perkin-Elmer, Norwalk, CT) y XRD (difractor Philips PM8203; Philips, Wavre, Bélgica). Para la caracterización mediante XRD las muestras de arcilla se saturaron con K (y se calentaron a 25, 110, 330, y 550°C) y Mg (solventadas con etilenglicol y se calentaron a 550°C).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Variaciones en las propiedades físico-químicas de los suelos estudiados con el cambio de uso.

La transformación de uso forestal a uso agrícola ha dado lugar a una disminución de más del 40% del contenido de C orgánico de estos suelos (Tabla 2). Además, se observan diferencias significativas ( $P < 0.01$ ) en las relaciones C:H, así como en las C:O, entre ambos grupos de suelos (Tabla 2), siendo mayores en los suelos FOR que en los suelos AGR. Ambas relaciones molares correlacionan positivamente con el contenido de C orgánico (Fig. 1), aunque resulta difícil interpretar estas relaciones al incluirse en estos análisis la fracción mineral.

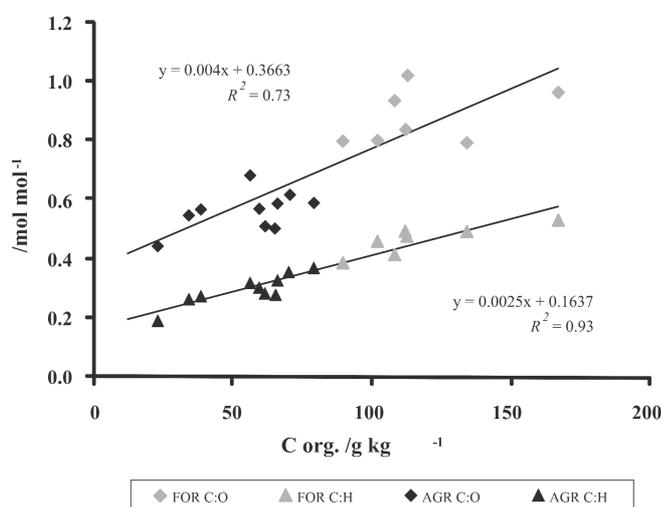


FIGURA 1. Valores de las relaciones molares C:O y C:H de los suelos estudiados representados con respecto a los respectivos valores de C orgánico.

La relación C:N tiende a ser mayor en los suelos FOR (8.5-11.3) que en los suelos AGR (8.1-9.2) (Tabla 2), debido a una mayor presencia de residuos vegetales no humificados en los primeros y a la adición de fertilizantes nitrogenados en los segundos. No se observan diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) en los valores

de  $pH_{H_2O}$ , ni tampoco en los de  $pH_{KCl}$  entre ambos tipos de suelos, a pesar de que los suelos AGR están sometidos a adiciones de encañantes. Ambos grupos de suelos son ácidos con valores de pH en agua que oscilan entre 4.7 y 5.2 (Tabla 3). La elevada capacidad de amortiguación de estos suelos (Camps Arbostain y

Macías, 2000), junto con el hecho de que la puesta en cultivo de las parcelas AGR-4 y AGR-7 ha sido relativamente reciente explicaría el que apenas suban los valores de pH tras la adición continuada de cal y fertilizantes fosfatos (datos no publicados de suelos de parce-

las cuya puesta en cultivo ha sido anterior reflejan un ligero aumento de pH). Es posible, además, que la realización de otras prácticas agrícolas, como la adición de fertilizantes amoniacales y purines, influya sobre el pH en sentido contrario al efecto del encalado.

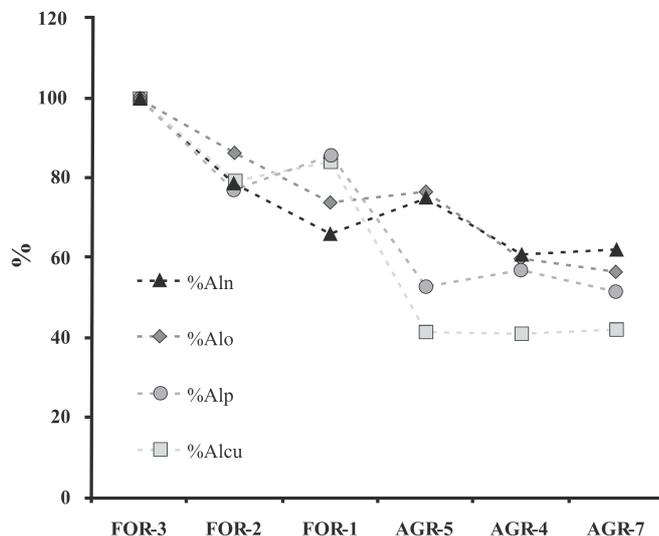


FIGURA 2. Porcentaje de Aln, Alo, Alp y Alcu de los distintos puntos del transecto con respecto a los respectivos valores de la parcela FOR-3.

Los valores de  $Al_{La}$ ,  $Al_{Cu}$ ,  $Al_p$ , y  $Al_o$ , son significativamente menores (a  $P < 0.01$  y/o  $< 0.05$ ) en los suelos de uso AGR que en los de uso FOR (Tabla 3). Esto se atribuye en gran medida a la destrucción que sufren los complejos Al-humus como consecuencia de las prácticas AGR. El aluminio extraíble con  $CuCl_2$  representó la fracción más lábil de Al; los valores de Alcu en suelos AGR no alcanzaron el 50% de los correspondientes a los suelos FOR (Fig. 2).

Con el cambio de uso del suelo tiene lugar un descenso medio del  $C_p$ , considerado como C humificado, de cerca del 47% (Tabla 3). El descenso medio de  $C_p$  fue mayor al correspondiente en Alp (39%), mientras que no se observan diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) entre los valores medios de  $Fe_p$  (Tabla 3). Todo ello explica que la relación molar media

$(Al_p + Fe_p)/C_p$  sea mayor (significativo a  $P < 0.05$ ) en suelos cultivados que en suelos no cultivados (media FOR: 0.17; media AGR: 0.22). La máxima capacidad de la materia orgánica para complejar metales (teniendo en cuenta la cantidad de grupos funcionales de las sustancias húmicas) estaría en torno a valores de  $(Al_p + Fe_p)/C_p$  de 0.1 a 0.2 (Higashi y col., 1981; Higashi, 1983; Dahlgren y col., 1993), aunque esta relación molar es dependiente del pH (Buurman, 1985). El aumento de esta relación molar en suelos AGR con respecto a suelos FOR podría ser debido a la baja especificidad de la extracción con pirofosfato sódico (Kaiser y Zech, 1996), capaz de extraer, además de los complejos organometálicos, formas minerales de Al y Fe, así como Al polimerizado, asociadas a estos complejos orgánicos, más abundantes en los suelos sometidos a apor-

tes de cal. No se observaron diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) en los valores medios del índice  $Al_{O+1/2Fe_O}$  (Tabla 1), criterio básico para definir el carácter ándico (Soil Survey Staff, 1999), a pesar del descenso de los valores de  $Al_O$  con el cambio de uso del suelo. Esto se debe a que los valores de  $Fe_O$  fueron mayores en los suelos AGR que en los FOR (media FOR: 6.1 g kg<sup>-1</sup>; media AGR: 10.6 g kg<sup>-1</sup>), asociado principalmente a una mayor presencia de formas de Fe no orgánicas ( $Fe_O-Fe_p$ ). Las formas de Fe cristalino, estimadas como Fed-Feo, fueron también más abundantes en los suelos AGR (media FOR: 41.7 g kg<sup>-1</sup>; media AGR: 56.0 g kg<sup>-1</sup>). El aumento de pH y Eh asociado, aunque sea a nivel de microsistemas, con las prácticas agrícolas puede haber inducido una mayor precipitación de compuestos de Fe amorfo, p.e. ferrihidrita. Sin embargo, tampoco se descarta la posibilidad de que con el laboreo se produzca una mezcla de los horizontes superficiales con materiales de horizontes más profundos, caracterizados por tener propiedades ferráticas, y con ello se produzca un enriquecimiento de compuestos secundarios de Fe en superficie por lo que en este estudio sólo se considerarán los cambios producidos en las formas aluminicas.

La destrucción de los complejos organoaluminicos con las prácticas agrícolas puede deberse a distintos procesos. Por un lado, con la aplicación de encalado, un ligero aumento de pH a nivel local puede causar la aparición de especies de Al-OH, que pueden polimerizar y formar complejos polinucleares positivamente cargados (Haynes, 1984) que, a su vez, pueden reaccionar con componentes orgánicos negativamente cargados y formar complejos organominerales estables (Carballas y col., 1979), aumentando de esta forma la relación molar  $Al_p/C_p$ . Por otro lado, la aplicación de fertilizantes amoniacales puede inducir, tras el proceso de nitrificación, la formación de condiciones localmente acidificantes y dar lugar a la solubilización de los complejos or-

ganoaluminicos más lábiles. Con ello se produciría un aumento de C orgánico disuelto, siendo éste susceptible de ser lavado o degradado. Una tercera situación puede tener lugar debido a las mayores fluctuaciones térmicas que se producen en suelos AGR – debido a una menor o ausente cobertura vegetal durante parte del año – comparado con los suelos FOR. Estas mayores fluctuaciones térmicas inducirían la condensación de la materia orgánica, pudiéndose romper enlaces débiles entre los compuestos orgánicos y Al-OH (Haynes y Swift, 1989) y, por tanto, destruyéndose los complejos organoaluminicos más lábiles. Finalmente, es bien conocido el efecto destructivo del laboreo sobre los agregados del suelo favoreciendo una mayor oxidación de la materia orgánica (Dalal, 2001).

#### **Variaciones mineralógicas en los suelos estudiados con el cambio de uso.**

Los espectros de FTIR de las muestras sin tratar (Fig. 3) mostraron una menor intensidad de las bandas de FTIR a 1632 y 1384 cm<sup>-1</sup> en los suelos AGR que en los FOR, atribuible a una menor presencia de grupos carboxílicos desprotonados o complejados por metales, respectivamente.

Por otro lado, se observó una mayor intensidad de las bandas de FTIR a 3696, 3620, 1031, 913, 538 y 470 cm<sup>-1</sup> en suelos AGR que en suelos FOR, reflejo de la presencia de kanditas (caolinita, haloisita). Para una mejor caracterización de estos minerales, se realizaron estudios mineralógicos de la fracción arcilla.

Los espectros de ATD (Fig. 4) ponen de manifiesto la presencia de un endotermo entre 450 y 590°C, asociado a la destrucción de los OH presentes en caolinitas y haloisitas, en los suelos AGR (AGR-4, AGR-7, AGR-5), mientras que éste no se detecta en los suelos FOR. Los difractogramas de rayos X de la fracción arcilla (Fig. 5) corroboran la información obtenida por ATD y FTIR, detectándose una mayor presencia de kanditas en los suelos AGR (AGR-4, AGR-7, AGR-5).

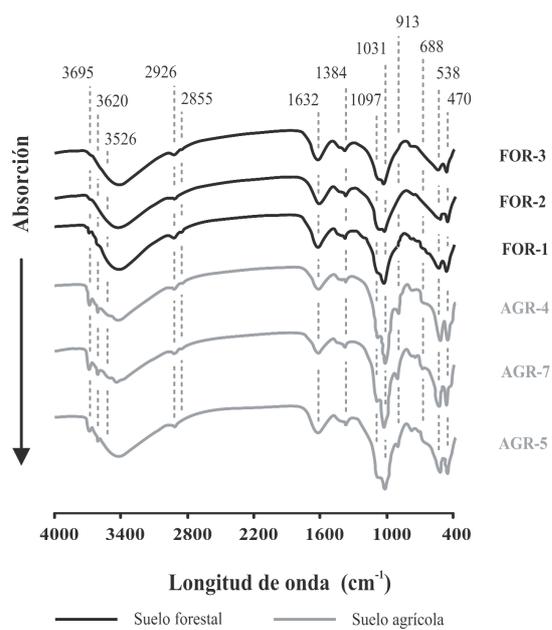


FIGURA 3. Espectro de FTIR de muestras de suelos no tratadas (<2 mm).

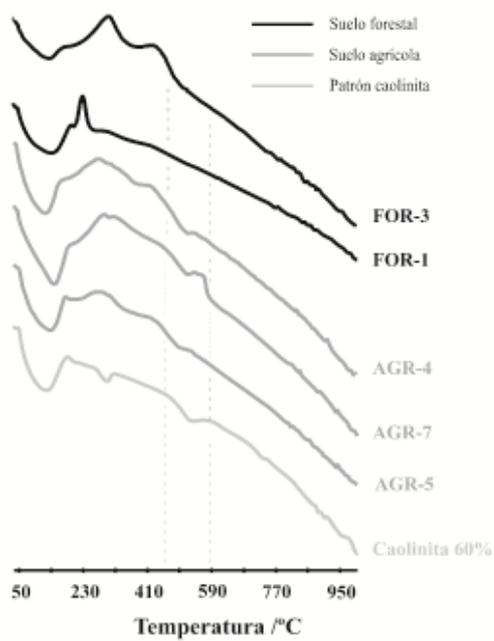


FIGURA 4. Diagramas de ATD de la fracción arcilla de algunos suelos estudiados

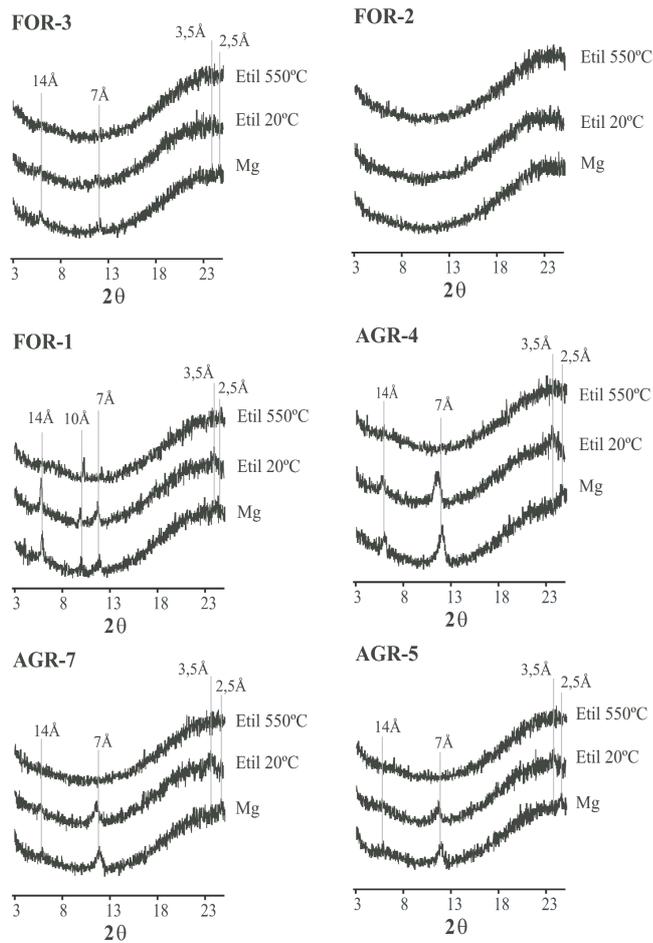


FIGURA 5. Difractogramas de rayos X de la fracción arcilla de los suelos estudiados.

La haloisita se encuentra con frecuencia en suelos ándicos de zonas con una precipitación menor de 1700 mm (Parfitt y col., 1983) y asociada a una estación seca pronunciada (Takahashi y col., 1993). Durante la estación seca, se produce una mayor concentración de los constituyentes de la disolución del suelo lo que permitiría una cristalización y resilificación de los geles aluminosilicatados. Dahlgren y col. (1993) creen más probable la progresión disolución  $\rightarrow$  sol  $\rightarrow$  pobremente cristalino  $\rightarrow$  cristalino que la formación de haloisita por

transformación de alofana o imogolita. Sin embargo, los datos disponibles de este estudio no permiten confirmar ni invalidar estas hipótesis ya que, a pesar de que en los suelos AGR se producen mayores oscilaciones térmicas e hídricas (ligados a la modificación del grado de cobertura vegetal de los suelos) que acentúan los procesos de desecación, no puede descartarse la posibilidad de que el laboreo produzca una mezcla de los horizontes superficiales con materiales de horizontes más profundos, en los que estos minerales son frecuentes.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que la transformación reciente de uso forestal a uso agrícola de suelos con propiedades ándicas situados en el macizo anfibolítico cercano a Santiago de Compostela ha dado lugar a importantes variaciones en las características de estos suelos, tales como un elevado descenso del contenido de C orgánico, C orgánico humificado y complejos organoaluminicos de estos suelos. Ello puede dar lugar, con el tiempo, a una atenuación del grado de manifestación de dichas propiedades. Estos resultados reflejan la vulnerabilidad de las propiedades ándicas y de la capacidad de secuestro de C de estos suelos frente a los cambios de uso de suelo, a pesar de la relativa elevada estabilidad de la materia orgánica de los mismos.

## REFERENCIAS

- Aran, D., Gury, M. y Jeanroy, E. (2001). Organo-metallic complexes in an Andisol: a comparative study with a Cambisol and Podzol. *Geoderma* 99, 65-79.
- Bascomb, C.L. (1968). Distribution of pyrophosphate iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.* 19, 251-256.
- Blackmore, L.D. (1978). Exchange complex dominated by amorphous material (ECDAM). En *The Andisol Proposal*. G. D. Smith (ed). *Soil Bureau*, New Zealand, pp. 21-22.
- Blakemore, L.C., Searly, P.L., Daly, B.K. (1981). *Soil Bureau Laboratory Methods: A. Methods for Chemical Analysis of Soils*. New Zealand Soil Bureau Scientific Report 10a. Dept. Sci. Ind. Res., NZ.
- Borggaard, O.K. (1985). Organic matter and silicon in relation to the crystallinity of soil iron oxides. *Acta Agri. Scand.* 35, 398-406.
- Boudot, J.P., Bel Hadj, B.A., Steiman, R., y Seigle-Murandi, F. (1989). Biodegradation of synthetic organo-metallic complexes of iron and aluminium with selected metal to carbon ratios. *Soil Biol. Biochem.* 21, 961-966.
- Buurman, P. (1985). Carbon/sesquioxide ratios in organic complexes and the transition albic-spodic horizon. *J. Soil Sci.* 36, 255-260.
- Carballas, M., Carballas, T., y Jaquin, F. (1979). Biodegradation and humification of organic matter in humiferous soils. *Ann. Edafol. Agrobiol.* 39, 1699-1717.
- Camps Arbostain, M., y Macías, F. (2000). Respuesta a la acidificación y adsorción de sulfatos en suelos ándicos y ferrálicos desarrollados a partir de anfibolitas en Galicia (NW España). *Edafología* 7, 61-71.
- Dahlgren, R., Shoji, S., y Nanzyo, M. (1993). Ammonium-potassium and ammonium-calcium exchange equilibria in bulk and rhizosphere soil. In: *Volcanic Ash Soils. Genesis, Properties, and Utilization*. S. Shoji, M. Nanzyo, y R. Dahlgren (eds). *Elsevier*, Ámsterdam, pp. 101-143.
- Dalal, R.C. (2001). Acidic soil pH, aluminium and iron affect organic carbon turnover in soil. *NEE Workshop Proceedings*. pp. 111-115.
- Fieldes, M., y Pierrot, K.W. (1966). The nature of allophane in soils. III. Rapid field and laboratory test for allophane. *N. Z. J. Sci.* 9, 623-629.
- Hashimoto, I., y Jackson, M.L. (1960). Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays Clay Miner.* 7, 102-113.
- Hargrove, I., y Thomas, G.W. (1981). Extraction of aluminum in aluminum-orga-

- nic matter complex. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 151-153.
- Haynes, R.J. (1984). Lime and phosphate in the soil-plant system. *Adv. Agron.* 37, 249-315.
- Haynes, R.J., y Swift, R.S. (1989). The effects of pH and drying on adsorption of phosphate by aluminium-organic matter associations. *J. Soil Sci.* 40, 773-781.
- Higashi, T. (1983). Characterization of Al/Fe-humus complexes in Dystrandepts through comparison with synthetic forms. *Geoderma* 31, 277-288.
- Higashi, T., de Coninck, F., y Gelaude, F. (1981). Characterization of some spodic horizons of the campine (Belgium) with dithionite-citrate, pyrophosphate and sodium hydroxide-tetraborate. *Geoderma* 25, 131-142.
- Juo, A.S.R., y Kamprath, E.J. (1979). Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 35-38.
- Kaiser, K., y Zech, W. (1996). Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. *Soil Sci.* 161, 452-458.
- Parfitt, R.L., y Henmi, T. (1982). Comparison of an oxalate-extraction method and an infrared spectroscopic method for determining allophane in soil clays. *Soil Sci. Plant Nutr.* 28, 183-190.
- Parfitt, R.L., Russell, M., y Orbell, G.E. (1983). Weathering sequence of soils from volcanic ash involving allophane and halloysite. *Geoderma* 29, 41-57.
- Parfitt, R.L., Theng, B.K.G., Whitton, J.S., y Shepherd, T.G. (1997). Effects of clay minerals and land use on organic matter pools. *Geoderma* 75, 1-12.
- Soil Survey Staff. (1999). Soil Taxonomy, a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys, 2nd Ed. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Services. Agriculture Handbook No. 436. Superintendent of Documents, Government Printing Office, Washington, DC.
- Takahashi, T., Dahlgren, R., y van Susteren, P. (1993). Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic materials in the xeric moisture regime of northern California. *Geoderma* 59, 131-150.