

Interpretación de procesos redox en suelos sulfatados ácidos del distrito de riego del Alto Chicamocha, Boyacá¹

Interpreting redox processes in acid sulphate soils in the upper Chicamocha river basin, Boyaca¹

Manuel Iván Gómez², Hugo E. Castro³ y Dimas Malagón⁴

Resumen: La génesis de suelos sulfatados ácidos (SSA) ubicados en el valle fluvio-lacustre de la cuenca alta del Río Chicamocha (Boyacá, Colombia) fue determinada mediante la oxidorreducción del hierro y el azufre, procesos que promueven una acidificación y modificación extremas de las características fisicoquímicas del medio. Mediante el comportamiento de los parámetros: Eh (mV), pH (pH en agua, 1:1), pHox (pH en peróxido de hidrógeno al 30%, 1:1) y Al^{+3} , se estableció la existencia de una degradación severa de estos SSA que se relacionó con la presencia de materiales orgánicos o minerales que forman parte de horizontes sulfúricos diagnósticos. La mayor parte de los horizontes sulfúricos estudiados coinciden con Eh (mV) positivos >400 ; pH menores $<3,7$ y $Al^{3+} >5$ $cmol \cdot kg^{-1}$, indicadores que demuestran una fuerte evolución (oxidación) y determinan las limitantes de productividad agrícola presentes en los SSA del distrito de riego del Alto Chicamocha.

Palabras clave adicionales: Suelos sulfatados, oxidorreducción, acidez, indicadores.

Abstract: The presence of acid sulphate soils (ASS) in the upper Chicamocha river basin (Boyaca, Colombia) is due to iron and sulphur oxide-reduction processes being located there, influencing the extreme acidification and modification of the area's physicochemical characteristics. This research was aimed at establishing parameters through observing the behaviour of Eh (mV), pH (1:1, soil-water), pHox (1:1, soil- peroxide hydrogen 30%) and Al^{+3} . These parameters indicate severe ASS degradation and its relationship to the presence of organic materials or minerals constituting diagnostic sulphuric horizons. Most sulphuric horizons agree with positive Eh (mV) >400 ; pH <4.0 and $Al^{+3} >5$ $cmol \cdot kg^{-1}$. These indicators illustrated the heavy oxidation and limitations on agricultural productivity regarding ASS in the upper Chicamocha basin irrigation area.

Additional key words: Sulphate soils, redox, acidity, indicator.

Introducción

LA OXIDORREDUCCIÓN CAMBIA drásticamente el comportamiento de los elementos en el suelo. La oxidación es la pérdida o donación de electrones y la reducción es la aceptación o ganancia de electrones. En la naturaleza, la oxidorreducción siempre ocurre de manera simultánea y no quedan electrones libres; su importancia radica en que es un proceso que origina las reacciones de energía dada

por la transferencia de electrones. Oxígeno (O), carbono (C), nitrógeno (N), azufre (S), hierro (Fe) y manganeso (Mn) son los elementos involucrados en la capacidad redox y determinan en gran parte la génesis de suelos sulfatados ácidos (Hinrich, 2002; Hicks *et al.*, 2002).

C, O, S y Fe presentan una fuerte dinámica geobioquímica en la generación de acidez extrema en los SSA porque están involucrados directamente con los factores y procesos de formación: a) alta acumulación de mate-

Fecha de recepción: 2 de marzo de 2005
Aceptado para publicación: 27 de mayo de 2005

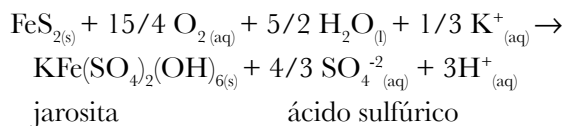
- 1 Trabajo del Grupo Interinstitucional de Investigación en Suelos Sulfatados Ácidos Tropicales (GISSAT-Colciencias).
- 2 Director de Investigación y Desarrollo Microfertisa S.A., Bogotá. e-mail: migomez@microfertisa.com.co
- 3 Profesor Asociado, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), Tunja. e-mail: hcastro@tunja.uptc.edu.co
- 4 Profesor Titular, Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. e-mail: dmalagone@unal.edu.co

ria orgánica, b) condiciones acuicas actuales o pasadas, c) una fuente continua de azufre, d) una fuente de hierro y 5) aireación (Hicks *et al.*, 2002).

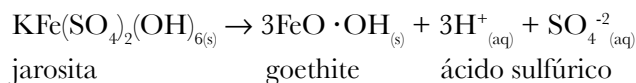
La solubilidad y formación de minerales de Fe, Al y S en SSA dependen del pH y el potencial redox (Dear *et al.*, 2002). La solubilidad de Fe y S es controlada por reacciones redox del Fe catalizadas mediante la oxidación microbial de compuestos de carbón (Zapata, 2004). La energía que generan las reacciones redox en SSA, se intensifica por el rompimiento de la molécula orgánica y el flujo fuerte de electrones, lo cual es aprovechado por parte de las bacterias reductoras de S y Fe para formar sulfuros de hierro estables en medios anegados con potenciales redox negativos que varían entre 0 y -220 mV (Dent y Dawson, 2000; Lamontagne *et al.*, 2004).

En contraste, cuando se oxigena el medio por prácticas de aireación (labranza y drenaje) la oxidación se incrementa y se generan valores positivos de Eh (mV) por el paso de los diferentes estados de oxidación del hierro (Fe^{+2} , Fe^{+3}) y el azufre (S^0 , SO_4^{-2}) que permanecen estables en medios ácidos (Van Bremen, 1982; Brock, 1987).

Cuando ocurre oxidación simultánea de Fe y S en los SSA, como puede verse en la ecuación siguiente, existe la formación de un producto final de la oxidación, la jarosita, mineral de apariencia amarilla el cual se deposita como un recubrimiento sobre los poros y canalículos de las raíces o en las grietas, bajo condiciones muy ácidas con fuerte oxidación y formación consecuente de ácido sulfúrico a pH <3,7 y Eh >400 mV (Dent y Dawson, 2000; Dear *et al.*, 2002; Hicks *et al.*, 2002).



La jarosita también es gradualmente transformada a óxido de hierro cuando el pH aumenta por condiciones temporales redox de saturación de agua, debido al intercambio de electrones del hierro que son más reversibles que los del azufre (Van Bremen, 1982; Dent y Dawson, 2000; Hicks *et al.*, 2002).



Los diferentes estados de oxidación y la secuencia en la formación de minerales no ocurren necesariamente exactamente en el mismo punto. Caracterizaciones micromorfológicas y de campo realizadas en suelos sulfatados ácidos han mostrado la distinción de pirita y de los productos ocre de oxidación, jarosita y yeso en un mismo horizonte del perfil (Van Bremen, 1982; Mensvoort *et al.*, 1988).

Mediante la caracterización de campo y análisis de laboratorio, esta investigación pretendió estimar el comportamiento de los procesos redox, Eh (mV) y su relación con la acidez de SSA (pH, pHox y aluminio intercambiable) a partir de parámetros de identificación de estas condiciones en área de SSA del distrito de riego del Alto Chicamocha. Los resultados forman parte del proyecto Colciencias-UPTC-Usochicamocha realizado por el GISSAT en 2004.

En una caracterización de SSA del distrito de riego del Alto Chicamocha se encontró que las condiciones de mayor oxidación predominan en horizontes superficiales, mientras que la oxidación es reducida en horizontes subsuperficiales minerales por debajo de 1,5 m (GISSAT, 2004). Entre las características morfogenéticas se observan con frecuencia formaciones redoximórficas amarillas (jarosita), naranjas (gohetita) y rojizas (hematita) a través del perfil (Dent y Dawson, 2000) (Figura 1). Estas expresiones demuestran la oxidación dinámica de sulfuros de hierro (condiciones redoximórficas) y el aumento de las concentraciones de estos elementos que se depositan en el suelo bajo en forma de recubrimientos y nódulos ocre. Las marcas evidencian condiciones redox y de acidificación extremas en los suelos de estudio.

Materiales y métodos

Se estudiaron unidades de SSA de fases superficiales del valle alto del río Chicamocha (los Typic Sulphemists, Typic Sulfohemists, Terric Sulfosapristis y Typic Sulfaquepts de fase superficial) y los Sulfic Endoaquepts de fase moderadamente profunda, distribuidos en áreas depresionales de basines en los sectores de Ayalas, Cuche y Vargas del distrito de riego del Alto Chicamocha. Estas unidades representan secuencialmente diferentes estados de formación y acidez de estos suelos a lo largo de la planicie fluvio-lacustre de la cuenca alta del Río Chicamocha, diferenciados por sus características geomorfológica, micromorfológicas y la composición de materiales minerales y orgánicos (GISSAT, 2004).



Figura 1. Los procesos redox que ocurren en horizontes sulfúricos de SSA del distrito de riego del Alto Chicamocha, se hacen evidentes a través del contraste de colores de las diferentes características redoximórficas con transformación de los minerales de Fe, S y Al.

Se evaluaron 50 sitios a través en las unidades de suelos mediante la técnica de cajuela y se tomaron 117 muestras, las cuales se empacaron herméticamente; posteriormente se caracterizaron las variables relacionadas con los procesos redox y acidez en SSA: pH (1:1, suelo-agua), pHox (1:1, suelo- H_2O_2 30%) y Eh (mV) *in situ*. Estos parámetros se determinaron con los electrodos específicos de un medidor digital potenciométrico (Figura 2). La cuantificación del Al^{+3} de cambio se hizo por el Método de Yuang, KCl 1N (USDA, 1999) en laboratorio.

Para acelerar los procesos de oxidorreducción se analiza el pHox de las muestras por el método del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%. Estas pruebas preliminares sirven para conocer el estado de madurez (oxidación) de las condiciones sulfatadas ácidas y su potencialidad de acidificación (USDA, 1999; Dent y Dawson, 2000; Ahern *et al.*, 2004). Con estos resultados se determinaron los estadígrafos de tendencia central y de dispersión de los datos obtenidos, y se estableció una correlación con las variables directas y las variables estimadas (pH, pHox, Eh (mV), Al^{+3}). Para el análisis e interpretación se establecen modelos de correlación significativa que expresan la tendencia de los procesos redox y su relación con la acidez en los SSA.

Resultados y discusión

Relación del pH en agua del pH en peróxido de hidrógeno

La prueba del peróxido acelera los procesos oxidorreductores, simulando los efectos del potencial de acidificación. Esto se debe a la reacción del agente oxidante que ataca los materiales oxidables de los SSA y transforma rápidamente los sulfuros del suelo a ácido sulfúrico y a SO_2 en forma de gas, lo que produce una caída dramática del pH e identifica SSA potenciales si el pH desciende a valores cercanos o menores de 3,5 (Dent y Dawson, 2000; Ahrent *et al.*, 2004).

Parámetros determinados por Dent y Dawson (2000), y la experiencia adquirida en el análisis de estas propiedades de los suelos del Distrito de Riego del Alto Chicamocha (GISSAT, 2004), han permitido establecer criterios de



Figura 2. Determinación del potencial redox en campo. Nótese la lectura mayor de 400 mV en horizontes sulfúricos.

interpretación uniformes para la identificación de SSA actuales y potenciales (Figura 3). Los SSA actuales (evolucionados) no son reactivos porque ya han sufrido un proceso acelerado de oxidación y acidificación; en esta clase de suelos se identifican los horizontes sulfúricos. En contraste, los SSA potenciales (inmaduros) son reactivos y pueden generar reacciones de oxidación y acidificación mediante la exposición de materiales sulfhídricos.

En la Figura 4 se observa que el pH de los suelos evaluados en H₂O presentaron una correlación positiva con el pH_{ox} bajo un modelo exponencial. Se observó que 75% de las muestras caracterizadas presentaron reacción al peróxido con pH_{ox} menores de 2,5, lo que identifica SSA actuales y una mayor evolución de las condiciones sulfatadas ácidas.

Los SSA actuales maduros del distrito de riego pertenecen a los horizontes B_j, A_j y O comunes de los Terric Sulfosaprists, Typic Sulfohemists y Typic Sulfaquepts, con pH en agua menores de 4 y de reacción ultra-ácida al medir el pH con peróxido. En SSA fuertemente oxidados se identifican minerales de jarosita y goethita que reflejan los estados intermedios y finales de oxidación del hierro y el azufre (Van Bremen, 1982).

También se pueden evidenciar en menor grado horizontes de SSA potenciales o SSA de evolución media con pH en agua entre 4 y 6, horizontes minerales B_g de los Typic Sulfaquepts y horizontes O, de los Typic Sulfihemists que presentan una reacción al peróxido por debajo de 3. Estos se encuentran generalmente a profundidad mayor a 1 m, lo cual sugiere que la adecuación de drenajes y obras de ingeniería para riego no debe perturbar estos materiales porque su oxidación puede generara un impacto severo de acidificación y toxicidad. De acuerdo con Hicks *et al.* (2002) y Lamontagne *et al.* (2004), en estos horizontes se encuentran materiales

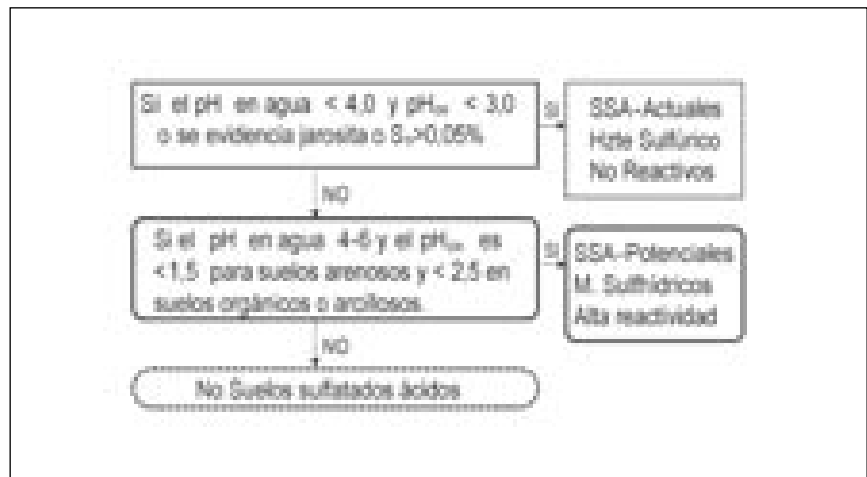


Figura 3. Diagrama de decisión para establecer la clasificación de suelos sulfatados de acuerdo con su grado de acidificación (adaptado de Dent y Dawson, 2000 y Hicks *et al.*, 2002).

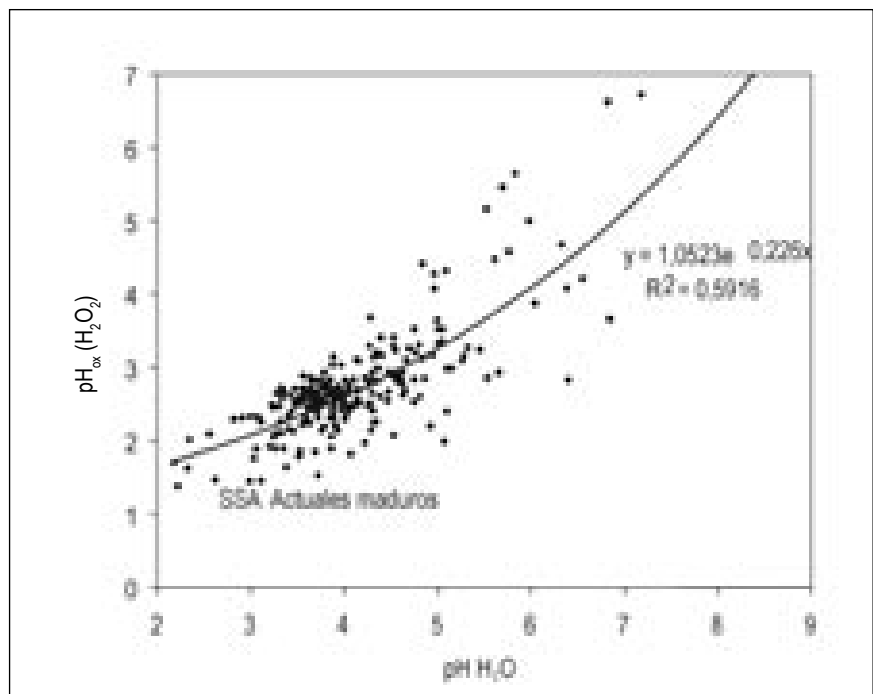


Figura 4. Comportamiento de la medida del pH en agua y su relación con el pH en peróxido de hidrógeno en SSA del distrito de riego del Alto Chicamocha (Boyacá).

y minerales aún por oxidar, como sulfuros de hierro. La presencia de yeso manifiesta auto-neutralización como ocurre en los Typic sulfihemist estudiados.

Relación del potencial redox-Eh y la acidez pH en agua

La Figura 5 muestra que para el tipo de suelos del distrito de riego del Alto Chicamocha el potencial redox es inver-

samente proporcional a grados de mayor acidez, y por lo tanto, se establecen modelos lineales para los horizontes B y O en los cuales pH por encima de 6,0 expresan condiciones reducidas por saturación continua de la lámina freática en horizontes subsuperficiales. En estas circunstancias por la disolución de sulfatos y sulfuros se forma pirita con pH mayores a 6,0 y Eh (mV) negativos caracterizando materiales sulfhídricos (Mensvoort *et al.*, 1988; Lamontagne *et al.*, 2004). Los procesos de reducción en el suelo aumentan el pH por el consumo continuo de protones o hidrógeno; en cambio, las reacciones de oxidación disminuyen el pH por la producción de protones que acidifican el medio (Zapata, 2004).

En SSA del distrito de riego del alto Chicamocha se observa una alto dominio de horizontes orgánicos que en toda la parte depresional del valle se encuentran en el fondo lacustre colmatado por sedimentos minerales o se exponen a superficie formando suelos típicos orgánicos, característica evidenciada en la descripción y definición de perfiles modales de las unidades taxonómicas caracterizadas (GISSAT, 2004).

La abundancia o no de estos materiales orgánicos y minerales en los SSA, junto con las características de fluctuación en el nivel hídrico y la fuente continua de sulfatos proveniente de aguas freáticas salubres, deter-

minan la dinámica de los procesos redox, la acidez y, por tanto, la formación de minerales de azufre, hierro y aluminio en SSA continentales como ocurre en el área de estudio y corrobora investigaciones hechas por Dent y Dawson (2000), Van Breemen (1986) y Mensvoort *et al.* (1988) para SSA tropicales en Asia meridional.

Es importante notar que para los horizontes A se presenta la misma relación pero bajo un modelo potencial, donde a medida que aumenta el pH no se obtienen valores negativos en el potencial redox. El fenómeno anterior se explica porque estos horizontes son superficiales, con menos afectación por las condiciones acuicas que los B y O y, además, son más alterados por efectos de laboreo y exposición al ambiente. Presentan escasas condiciones redoximórficas evidentes en campo, a excepción de horizontes Aj que presentan mayor impacto por la generación de extrema de acidez, que se expresa en áreas escaldadas y crecimiento restringido de pastos.

La mayor parte de los horizontes analizados (Figura 5) presentan Eh (mV) positivos mayores a 400 con pH menores a 4,0 que demuestran, una vez más, la fuerte evolución de los SSA del distrito del riego del Alto Chicamocha. Los severos procesos actuales de oxidación y acidificación inciden en una extrema sulfatación generando horizontes diagnósticos sulfúricos (Bj, Aj) con la

consecuente formación de minerales de jarosita, gohetita y otros óxidos férricos (Tabla 1). Estos minerales son identificables morfológicamente en campo con condiciones redoximórficas abundantes y contrastantes de colores amarillos a rojizos en los Typic Sulfaquepts y horizontes minerales de los Terric Sulfosaprists presentando limitantes severas en manejo y producción de cultivos; cubren un 70% de los SSA del distrito de riego del Alto Chicamocha.

En la Figura 5, la menor pendiente del modelo lineal del pH y Eh (mV) muestra que horizontes sulfúricos de SSA actuales orgánicos en el distrito de riego del Alto Chicamocha presentan procesos dinámicos de acidificación y oxidación con pH menores de 3,5 y Eh (mV) no mayores de 450, con una menor evolución de las condiciones redox de los horizontes minerales (Aj y Bj) que presentan Eh (mV)

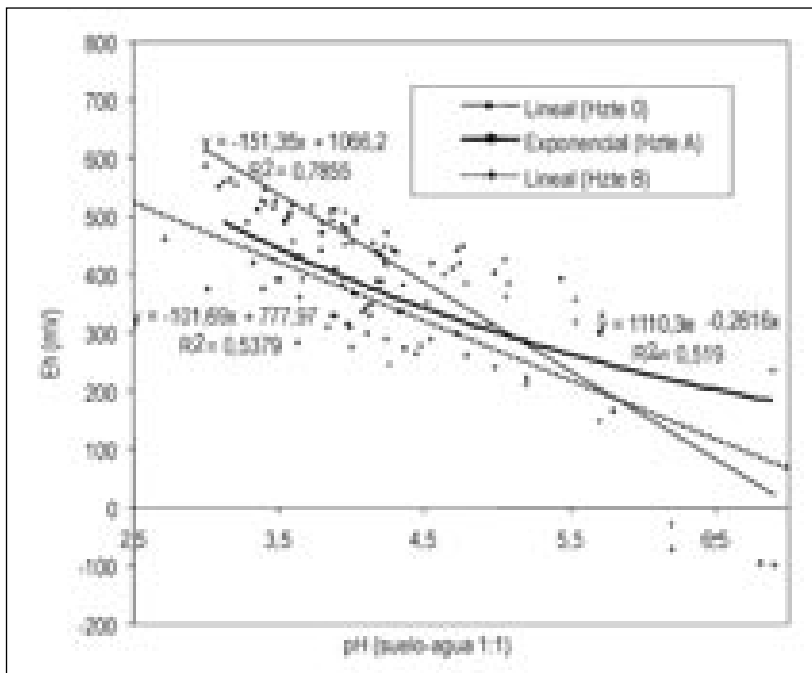


Figura 5. Relación del potencial redox y el pH medido en agua en horizontes diagnósticos de SSA actuales del distrito de riego del Alto Chicamocha (Boyacá).

mayores de 500 y pH menores de 3,5. Estos parámetros diferencian e identifican horizontes sulfúricos orgánicos, minerales y estiman los minerales involucrados en esta dinámica (Tabla 1); así mismo, coinciden con parámetros determinados por Van Breemen, (1986), Mensvoort *et al.* (1988) y Hicks *et al.* (2002).

Tabla 1. Formación de minerales que identifican SSA con respecto al pH y el potencial redox-Eh (mV) (adaptado de Van Breemen, 1986; Mensvoort *et al.*, 1988).

pH	Eh (mV)	Mineral precipitado	Color
< 3,7	400 a 1.200	Jarosita	Amarillo
2,0-7,0	100 a 500	Goheñita	Naranja
4,5-12,0	-400 a 1.000	Otros óxidos férricos	Rojizos
<4	300 a 400	Sulfatos ferrosos	Gris a negro rojizo
<4	-100 a 200	Sulfuros de hierro	Gris oscuro
5-8	-500 a 0	Pirita	Negro
3,5-7,0		Yeso	Cristales traslúcidos

Trabajos hechos por Mensvoort *et al.* (1988) concluyen que la ausencia de jarosita en SSA es debida a la mayor constitución de materiales orgánicos que regula el potencial redox con niveles de Eh (mV) menores a 400 para suelos sulfatados orgánicos y Eh (mV) entre 400 a 500 para SSA con una mezcla mineral orgánica. Bajo estas condiciones extremas de acidez en la formación de SSA orgánicos, los sulfuros de hierro se oxidan a sulfato ferroso y no a jarosita, presentando, al igual que en SSA minerales, limitaciones en el ámbito agrícola y ambiental.

Relación del pH, aluminio de cambio y potencial redox-Eh

La presencia de la acidez intercambiable en los SSA del distrito de riego se determinó principalmente por el Al^{+3} y la abundancia de formas tóxicas con valores hasta $15 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ que se presentan a pH menores de 3,5, como se observa en la Figura 6. Esta relación

se presenta bajo un modelo sigmoideal en el que, en un rango de pH entre 3,5 y 4,5, se presenta una gran capacidad buffer.

Lo anterior facilita la interpretación y uso de enmiendas que neutralicen el aluminio a un pH no mayor de 4,5. Una vez se confirma este parámetro como herramienta importante en el diagnóstico y manejo de estos suelos (Gómez y Castro, 2004).

Aunque la dinámica del Al^{+3} no depende naturalmente de las condiciones redox sino de los procesos de hidrólisis (Fassbender, 1982; Zapata, 2004), en los SSA los productos de hidrólisis del Al^{+3} se relacionan indirectamente con las condiciones redox por su reacción con compuestos oxidados de Fe y S que forman sulfatos metálicos como la alunita, y porque la disolución de minerales arcillosos por parte del ácido sulfúrico, produce formas libres de Al^{+3} en solución (Frink, 1972). Lo anterior se evidencia en la Figura 7, con una correlación significativa directa y proporcional entre el Eh (mV) y el aluminio de cambio, de tal manera que la mayor

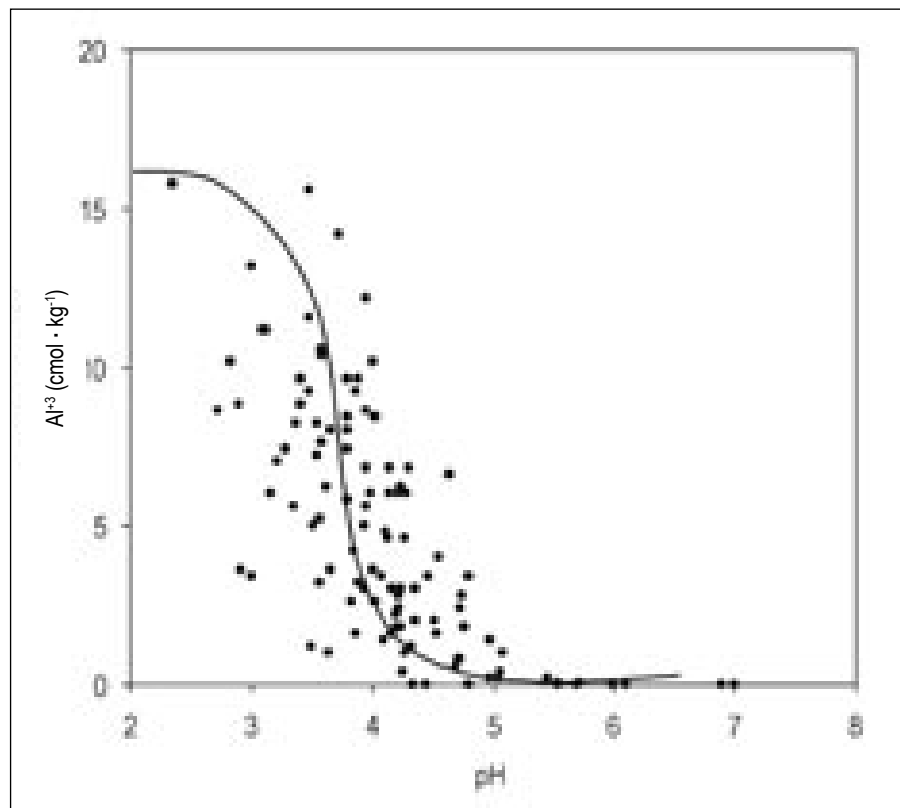


Figura 6. Relación del pH y la solubilidad del aluminio de cambio (Al^{+3}) KCl 1N, en horizontes diagnósticos de SSA actuales del distrito de riego del Alto Chicamocha (Boyacá).

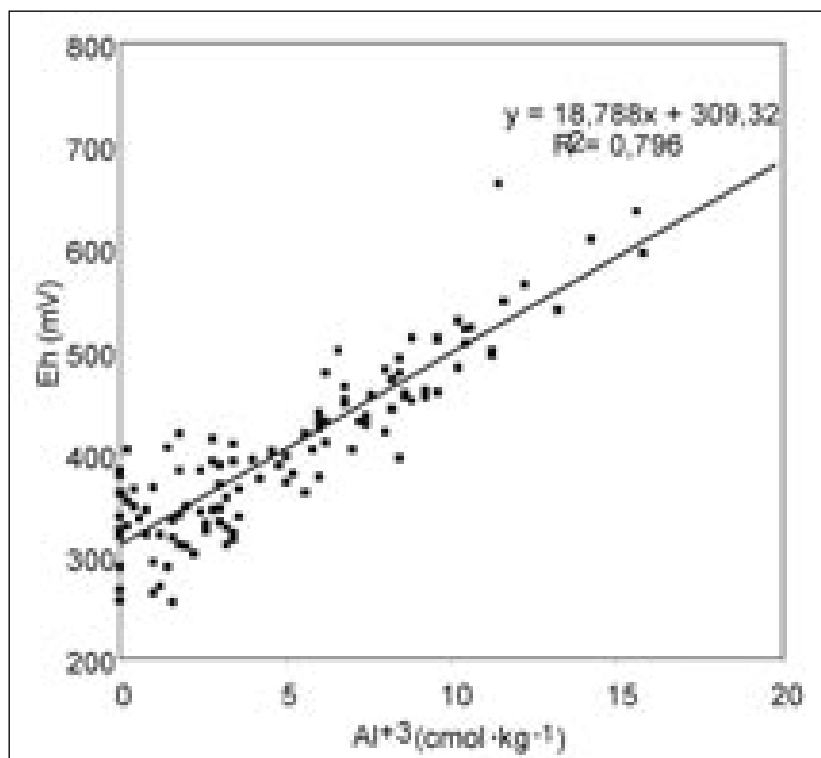


Figura 7. Comportamiento del potencial redox y la solubilidad del aluminio de cambio (Al^{+3}) KCl 1N, en horizontes diagnósticos de SSA actuales del distrito de riego del Alto Chicamocha (Boyacá).

oxidación genera mayor acidificación y disolución de formas de aluminio intercambiable en un rango crítico con valores superiores a $5 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ de Al^{+3} , pH menores de 4 y Eh mayores de 400 mV. Parámetros que en conjunto se establecen como identificación de SSA evolucionados en el distrito de riego.

En este rango, a partir de diagramas Eh (mV)-pH hechos para SSA, cuyos resultados se resumen en Tabla 1 (Van Bremen, 1982) y de mediciones en campo hechas por GISSAT (2004), se evidencian formas de jarosita principalmente en horizontes B_j, con un impacto en los SSA minerales y orgánicos por la generación adicional de acidez y toxicidad que ejerce este elemento bajo las condiciones sulfatadas ácidas.

Agradecimientos

Agradecemos a los integrantes del Grupo de Investigación de Suelos Sulfatados Ácidos Tropicales y a las entidades financiadoras UPTC, COLCIENCIAS y USOCHICAMOCHA.

Literatura citada

- Ahern, C.R.; A.E. McElnea y L.A. Sullivan. 2004. Acid sulfate soils laboratory methods guidelines. Queensland Department of Natural Resources, Mines and Energy, Indooroopilly, Queensland. 132 p.
- Brock, D.T.; S. Smith y M.T. Madigan. 1987. Biology of microorganisms. First edition. Prentice Hall, New York. pp. 250- 750.
- Dent, D. y B. Dawson. 2000. The acid test: an expert system for acid sulphate soils. University of East Anglia, Norwich. 38 p.
- Dear, S.E.; N.G. Moore; S.K. Dobos; K.M. Watling y C.R. Ahern. 2002. Soil management guidelines. En: Queensland acid sulfate soil technical manual. Department of Natural, Mines and Energy, Indooroopilly, Queensland. 71 p.
- Fassbender, H.W. 1982. Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. IICA, San José. 398 p.
- Frink, C.R. 1972. Aluminum chemistry in acid sulphate soil. The Connecticut Agricultural Experiment Station. Technical inform. New Haven, Connecticut. 49 p.
- GISSAT. 2004. Caracterización de la problemática de suelos sulfatados ácidos improductivos y evaluación del manejo para su habilitación agrícola. Proyecto UPTC, COLCIENCIAS y USOCHICAMOCHA. Tunja. 23 p.
- Gómez, M.I. y H. Castro. 2004. Parámetros de formación e identificación *in situ* de suelos sulfatados ácidos (SSA) continentales en el distrito de riego del Alto Chicamocha. Informe técnico. Proyecto COLCIENCIAS, UPTC y GISSAT. Tunja. 24 p.
- Hinrich, L. 2002. Soil chemistry. Third edition. John Wiley & Sons, Ontario. 306 p.
- Hicks, W.; G. Bowman y R. Fitzpatrick. 2002. The geochemistry of Australian tropical acid sulfate soil and their environmental hazard. Symposium No 63. Paper No. 238. 17th World Congress in Soil Science, Thailand, 2002.
- Lamontagne, S.; W. Hicks; R. Fitzpatrick y S. Roger. 2004. Survey and description of sulfidic material in wetlands of the Lower River Murray floodplains: Implications for floodplain salinity management. CSIRO Land and Water Technical Report 165. Sydney. 63 p.
- Mensvoort, V. y T.L. Quang. 1988. Morphology and genesis of actual acid sulphate soils without jarosite in the Ha Tien Plain, Mekong Delta, Vietnam. En: Symposium on Acid Sulphate Soil. ILRI, Wageningen.
- Van Bremen, N. 1982. Genesis, morphology and clasification of acid sulfate soil in coastal plain. En: Acid sulfate weathering. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin. pp. 95-109.
- Soil Survey Staff. 2003. Keys to soil taxonomy. 8th edition. USDA. Soil Conservation Service, Washington D.C. 306 p.
- Zapata, R. 2004. Química de la acidez del suelo. Primera edición. Cargraphics, Cali. 207 p.