

Solubilidad y reacción del aluminio en el suelo

Solubility and reactivity of aluminum in soil

Fánor Casierra-Posada* y Roger C. Niño-Medina**

Resumen

El aluminio que, en condiciones ácidas, proviene de los minerales hacia la solución del suelo, o que está presente en soluciones nutritivas con pH menor a cuatro, aparece principalmente como $\text{Al}(\text{OH})_2^3+$. La mineralogía, el grado de cristalinidad y de reactividad de los resultantes de la precipitación de Al^{3+} , se ven influenciados principalmente por el pH, los minerales de las arcillas, y por la naturaleza y concentración de los ácidos orgánicos e inorgánicos presentes en los suelos. Existen muchas posibles fases minerales que podrían intervenir en la solubilidad de Al^{3+} en los horizontes minerales del suelo, tales como: gibbsite, alofano, imogolita y caolinita. En los andosoles, el alofano también contribuye a que se presenten concentraciones altas de Al^{3+} . En muchos suelos, la solubilidad de Al^{3+} también puede estar determinada por las reacciones que conducen a la formación de complejos con la materia orgánica, al menos a corto plazo. El poder buffer de esos suelos depende, ampliamente, de la relación de intercambio $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$; esto es, del número de protones consumidos por la fase sólida, cuando se libera Al^{3+} . En este artículo, se hizo una revisión detallada de los factores responsables de la disponibilidad de Al^{3+} en el suelo, tales como solubilidad, formación de complejos con la materia orgánica y la relación de intercambio $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$.

Palabras clave adicionales: Toxicidad, estrés, pH.

Abstract

Aluminum released from soil minerals to the soil solution under acid conditions, or the aluminum in nutrient solutions of pH 4.0 and below, mainly appears as $\text{Al}(\text{OH})_2^3+$. The mineralogy, crystallinity, and reactivity of aluminum precipitation products are influenced mainly by pH, clay minerals, nature and concentration of organic and inorganic ligands present in soils. There are several possible mineral phases that may govern the solubility of Al^{3+} in mineral soil horizons, such as gibbsite, allophane, imogolite and kaolinite. In andisols, the occurrence of allophanes also contributes to high Al^{3+} concentrations. The solubility of aluminum may be also determined by complexation reactions with organic matter in many soils, at least in the short term. The buffering intensity of these soils is largely dependent of $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$ exchange ratio, i.e. the number of protons consumed by the solid phase when one Al^{3+} is released. In this paper, some responsible factors for aluminum availability in the soil, such as, solubility, complexation with organic matter and $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$ exchange ratio, have been in detail reviewed.

Additional key words: Toxicity, stress, pH.

* Ingeniero agrónomo, PhD. Profesor asociado en la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Grupo de Investigación Ecofisiología Vegetal. Apartado aéreo 661, Tunja-Boyacá. E-mail: fanor.casierra@uptc.edu.co [autor para correspondencia]

** Estudiante de Ingeniería Agronómica. UPTC, Tunja. Grupo Ecofisiología Vegetal. E-mail: camilo12355@hotmail.com

Introducción

La rizósfera es una zona de gran actividad, en donde interactúan las raíces de las plantas, los coloides del suelo, los microorganismos, los minerales, etc. Esta interacción es muy compleja y aún no se ha esclarecido por completo. Mediante los resultados de algunos experimentos, se ha demostrado que la rizosfera puede tener muchas diferencias en cuanto a sus características microbiológicas, físicas, mineralógicas y de grado de meteorización, en comparación con el volumen restante de suelo (Sarkar et al., 1979; Kleupfel, 1993; Pérez et al., 2002; Arenas et al., 2005).

El aluminio es demasiado reactivo para ser encontrado en forma libre; constituye el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre y conforma cerca del 8% de su peso. En condiciones ligeramente ácidas o neutras ($\text{pH} > 6$), el aluminio está unido a los silicatos y a los óxidos minerales y por tanto, no representa mayores riesgos de toxicidad para los seres vivos; sin embargo, en condiciones fuertemente ácidas, el aluminio se libera a partir de formas insolubles, con lo cual se incrementa su disponibilidad en el suelo y la posibilidad de causar toxicidad a los seres vivos (Johnson et al., 1997; Bulanova et al., 2004).

La liberación de especies tóxicas de aluminio es un problema bastante serio, generado como consecuencia de la acidificación antrópica de los suelos. Es por eso que los mecanismos de control de la solubilidad de Al^{3+} , han sido uno de los aspectos importantes de investigación, especialmente en las últimas décadas (Panda et al., 2003; Ma, 2005). Ampliamente se ha documentado la toxicidad por Al^{3+} como uno de los principales problemas en los suelos tropicales ácidos. Los suelos tropicales viejos, como los

oxisoles y ultisoles son naturalmente ácidos y algunas otras categorías de suelos pueden acidificarse dependiendo de su uso y manejo. En Colombia, la acidez del suelo constituye un problema de gran magnitud en los suelos ubicados en las cordilleras andinas, en los valles interandinos de aluviones ácidos, en la orinoquía, la amazonía y en las demás regiones colombianas caracterizadas por precipitaciones altas y frecuentes (Salinas, 1988; Espinosa, 2001).

En el presente documento se hizo la revisión de una serie de investigaciones realizadas principalmente en las últimas décadas, encaminadas a interpretar los factores relacionados con la solubilidad y disponibilidad de las especies de aluminio en la fase sólida y líquida del suelo, con el objeto de lograr una mejor comprensión de la relación suelo-planta, bajo condiciones de concentración alta de aluminio.

Solubilidad: Se asume que la disolución de los minerales en medio acuoso incluye una serie consecutiva de procesos: transferencia en masa de los solutos a la superficie de los minerales, adsorción de los solutos a la superficie y transporte en masa al volumen de la solución. Este último proceso controla por completo la tasa de disolución de la mayoría de los minerales que, de forma natural, se encuentran en los suelos (Wieland et al., 1988).

El aluminio que, en condiciones ácidas, proviene de los minerales y llega a la solución del suelo, o que está presente en soluciones nutritivas con pH menor a cuatro, aparece principalmente como $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (denominado comúnmente Al^{3+} ; ver figura 1), dado que en la solución del suelo y en los sitios de intercambio iónico, el aluminio se encuentra rodeado por seis moléculas de agua (Scheffer y Schachtschabel, 1992; Marschner, 1995).

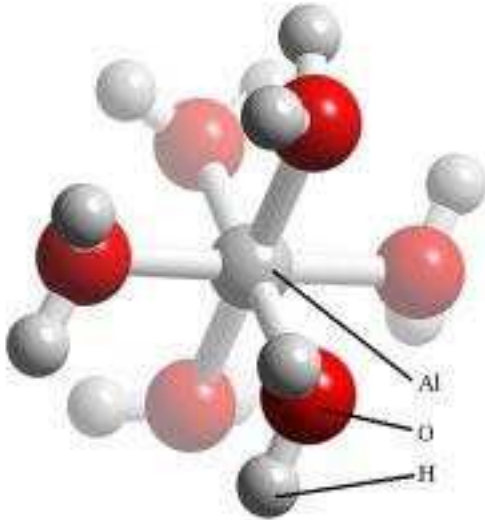


Figura 1. Modelo tridimensional del $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$ (modificado de Harrison, 2005).

Los óxidos e hidróxidos de aluminio juegan un papel de gran relevancia en la química ambiental de los iones metálicos y los compuestos orgánicos asociados al suelo. En solución acuosa, estos compuestos de aluminio, dependiendo del pH, poseen carga superficial negativa que se puede equilibrar con la absorción de un catión de algún hidrocarburo aromático o de algún complejo orgánico del suelo como el ácido fúlvico (Huang, 1984).

Los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ representan elementos esenciales para las plantas, mientras que el Al^{3+} es tóxico. La actividad de este elemento en suelos ácidos depende de la forma en que se encuentre. Según el pH del suelo, el aluminio está desde las formas monoméricas Al^{3+} (soluble en agua) y $\text{Al}(\text{OH})_3$ (tóxico para las plantas), hasta las formas polimerizadas de hidróxidos de aluminio y aluminatos. Se considera que el Al^{3+} es más tóxico para las plantas a pH 4,5 que a pH 4,0 y que la inhibición del crecimiento radicular se debe a la forma hidrolítica $\text{Al}(\text{OH})_3$, más que a la forma monomérica Al^{3+} . A un pH entre 5,5 y 7,5, el Al^{3+} está precipitado (Salinas, 1988).

En los andosoles, el contenido de alofano

contribuye también a la presencia de concentraciones altas de aluminio se evaluó el contenido de aluminio en ocho oxisoles, cinco andosoles, dos molisoles y dos alfisoles en las regiones productoras de café en Costa Rica y encontraron una concentración mayor de Al^{3+} en el horizonte B en comparación con la encontrada en el horizonte A, en los suelos muestreados, lo que indica que la concentración de aluminio se incrementa a medida que se profundiza en el perfil de suelo (Wilcke et al., 2000).

El mecanismo de control de la solubilidad de Al^{3+} en el suelo, es un aspecto que aún se encuentra en discusión. Mediante el empleo de algunos modelos de acidificación, como SAFE (Dynamic Soil Acidification Model; Sverdrup et al., 1995), se asume que la actividad de Al^{3+} en la solución de suelo está regulada por un equilibrio con la fase $\text{Al}(\text{OH})_3$. Con base en mediciones hechas en campo y en laboratorio, se han propuesto diferentes fases sólidas, que estarían implicadas en el control de la solubilidad de Al^{3+} en los suelos. Se ha atribuido el control de la solubilidad de Al^{3+} en horizontes de suelo ricos en materia orgánica, a las reacciones de intercambio entre H^+ y Al^{3+} , que tienen lugar en la materia orgánica presente en el suelo (Walker et al., 1990). Estos autores encontraron que la solubilidad de equilibrio se logró en cuestión de horas y se incrementó con la reducción del pH y con el incremento del grado de saturación de la materia orgánica del suelo con Al^{3+} . Aún cuando se trate de horizontes minerales en suelos ácidos, la solubilidad de aluminio puede estar controlada por la formación de complejos de Al^{3+} con la materia orgánica del suelo (Mulder et al., 1989). Esta información se corroboró posteriormente con información obtenida del análisis de muestras de suelo en bosques holandeses (Mulder y Stein, 1994).

La imogolita $[(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}]$ es otra fase propuesta para explicar la solubilidad de Al^{3+} en suelos ácidos; esta es un aluminosilicato de relación 2:1 (Al:Si). Este material ha sido detectado en podsoles en diferentes países; sin embargo, es de anotar que no todos los podsoles lo

contienen. La formación de imogolita y alofano requiere valores de pH en el rango 4,6 – 4,9, así que la solubilidad de Al^{3+} en suelos que contienen imogolita, podría estar controlada por un equilibrio simultáneo entre la fase $Al(OH)_3$ y la imogolita (Farmer, 1987).

La solubilidad de aluminio en muestras de horizontes B con características espódicas, definida como $(Al^{3+}) + 1,65 \text{ pH}$, se podría describir como una función de Al_p/C_p (Al_p y C_p = aluminio y carbono respectivamente, determinados con pirofosfato). Además, la formación de quelatos, con la materia orgánica controla aparentemente la solubilidad de Al^{3+} , cuando la relación Al_p/C_p es menor que $\gg 0,1$ (Simonsson y Berggren, 1998).

Área Superficial: Debido a su tamaño, las partículas coloidales del suelo poseen una gran área reactiva superficial. Varias propiedades físicas y químicas del suelo, que incluyen la capacidad de adsorción de iones, están muy relacionadas con el área superficial. Las partículas amorfas tienen, por lo general, tamaño pequeño, son muy reactivas y poseen una gran área superficial. Las especies de óxidos de aluminio y hierro, predominantes en los suelos, son frecuentemente de tipo amorfo; comúnmente tienen una gran área superficial y tienen una gran reactividad en cuanto a la adsorción de aniones, en comparación con las especies minerales cristalinas correspondientes (Bohn et al., 1979). Por su alta capacidad de reacción, los óxidos amorfos sintéticos de aluminio y hierro se estudian con frecuencia como material de referencia, en lugar de los minerales amorfos de los suelos, los cuales son difíciles de aislar en forma pura.

El área superficial es una propiedad física de los sólidos que se usa como un indicador de su capacidad de reacción. Los materiales que tienen una gran área superficial, se considera que tienen mayor capacidad de reacción y de retención de iones nutrientes y de elementos traza tóxicos. Áreas superficiales superiores a $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ se consideran como materiales amorfos. Se realizó

un estudio para identificar los factores que afectan el área superficial de óxidos sintéticos de aluminio, y para evaluar si el área superficial es una propiedad física estable en los óxidos amorfos del elemento. Según los resultados, el área superficial de los óxidos obtenidos pareció ser afectada por la edad, el secado, el calentado, la reacción en solución acuosa y por la concentración de los reactivos iniciales utilizados en su síntesis. Además, reportan los autores, que el área superficial inicial no es un indicador confiable de la capacidad química de reacción en los óxidos amorfos sintéticos de aluminio (Goldberg et al., 2001).

Reacción con los Ácidos Orgánicos: Una cantidad relativamente grande del carbono asimilado mediante el proceso de fotosíntesis, se exuda a través de las raíces de los vegetales. Este carbono está representado en una fracción significativa de ácidos orgánicos de bajo peso molecular, como el oxálico, tartárico, succínico, málico, cítrico y algunos aminoácidos (Marschner, 1995). La concentración de ácidos orgánicos en la solución de suelo, es generalmente baja (1×10^{-3} a $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); sin embargo, se han encontrado grandes cantidades de ácidos orgánicos en la rizosfera de plantas cultivadas. El área de contacto de las raíces con el suelo es una zona de una gran actividad biológica, donde se desarrollan muchos tipos de microorganismos, los cuales son más activos en ese sitio que en el resto del volumen de suelo y sintetizan muchos ácidos orgánicos alifáticos y fenoles (Vance et al., 1996). La secreción de ácidos orgánicos en plantas expuestas a Al^{3+} se considera un mecanismo de vital importancia para desarrollar tolerancia a este metal (Ma, 2000). En los canales transportadores de aniones, un tipo de proteína presente en la membrana regula la secreción de ácidos mediante la activación de los canales por interacción directa del aluminio, ya sea con el canal protéico o con un receptor específico en la membrana (Delhaize y Ryan, 1995; Ma et al., 2001; Piñeros y Kochian, 2001).

Los exudados radiculares comprenden sustancias

de alto y bajo peso molecular. Las sustancias más importantes de alto peso molecular son el mucílago, los polisacáridos y las ectoenzimas, mientras que los principales constituyentes de los exudados radiculares de bajo peso molecular son los carbohidratos, los ácidos orgánicos, los aminoácidos, los péptidos y los fenoles. Como regla general, los azúcares y los ácidos orgánicos son los compuestos predominantes en la rizosfera. Por lo menos diez tipos diferentes de

azúcares y 25 aminoácidos se han identificado en los exudados radiculares de las plantas. La glucosa y la fructosa son los azúcares que con mayor frecuencia se encuentran en la rizosfera; también se han encontrado compuestos fenólicos originados no sólo en las plantas, sino también producto de la descomposición de la lignina y de la síntesis microbial. Éstos y otros compuestos se encuentran listados en la tabla 1.

Tabla 1. Algunas sustancias encontradas en la rizosfera (Jones, 1998; Violante y Gianfreda, 2000; Eich-Greatorex, 2003).

Biomoléculas	Compuestos
Azúcares	Monosacáridos, galactosa, ramnosa, ribosa, xilosa, arabinosa, rafinosa, glucosa, fructosa.
Azúcares ácidos	Ácido glucónico, a. glucorónico, a. galacturónico, a. 2-ketoglucónico. Aminoácidos Asparagina, á-alanina, glutamina, a. aspártico, leucina /isoleucina, serina, glicina, cistina /cisteina, metionina, prolina, triptofano, ã-alanina arginina, homoserina.
Ácidos orgánicos	Tartárico, láctico, fumárico, glicólico, valérico, malónico, oxálico, cítrico, isocítrico málico, fórmico, acético, propiónico, butírico, succínico, salicílico, aconítico, ftálico.
Ácidos grasos y esteroides	Palmítico, esterárico, oléico, linoléico, colesterol, campesterol, estigmasterol, sistosterol.
Ácidos fenólicos	Gálico, caféico, vainíllico, hidroxibenzóico, ferúlico, p-cumárico, tánico, y taninos.
Factores de crecimiento	Biotina, tiamina, niacina, pantotenato, colina, inositol, piridoxina, a. p-aminobenzoico, a. n-metilnicotínico.
Enzimas	Fosfatasa, invertasa, amilasa, proteasa, poligalacturonasa
Nucleótidos y flavonoides	Flavonas, adenina, guanina, uridina/citidina
Compuestos varios	Auxinas, escopoletina, sustancias fluorescentes, ácido hidrocianico, glicósidos, saponina, compuestos fosfóricos orgánicos, quistes de nemátodos y sustancias de eclosión de huevos, atrayentes de nemátodos, estimulantes de crecimiento de micelios fungosos, inhibidores del crecimiento de micelios, atrayentes de zoosporas, inhibidores y estimulantes de la germinación de Sclerotium, inhibidores y estimulantes de bacterias, estimulantes de la germinación de malezas.

Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular, secretados por las raíces de las plantas o provenientes de los microorganismos, juegan un papel muy importante en los procesos de la interfase suelo-raíz. Mientras la toxicidad por aluminio induce la exudación de ácido cítrico en raíces, la deficiencia de fósforo promueve la secreción de ácido oxálico; pero, en ambos casos, puede suceder la exudación de ácido málico en *Glycine max*, lo que sugiere que la mejora en el nivel nutricional de la planta, especialmente en su nivel de fósforo, incrementa su tolerancia al aluminio mediante una mayor posibilidad de exudar ácidos orgánicos promovida por el fósforo (Liao et al., 2006). La naturaleza de los ácidos orgánicos, presentes en la rizosfera, difiere con el tipo de planta expuesta a aluminio; en *Phleum pratense* normalmente se encuentra ácido oxálico, fórmico, acético y láctico, pero no se ha detectado ácido málico ni cítrico, muy comunes de encontrar en la rizosfera de otras plantas (Heim et al., 2001). Los ácidos tartárico y oxálico están representados ampliamente en la rizosfera de los suelos y pueden originarse a partir de los procesos de lisis de las células microbiales o provienen de los exudados radiculares de cereales, leguminosas y solanáceas (Fox y Comerford, 1990; Ma, 2000; Casierra-Posada, 2001 y 2002; Yang et al., 2006). El ácido cítrico exudado por la planta o producido por bacterias en la rizosfera e identificado en los exudados radiculares, es uno de los ácidos orgánicos más abundantes en la rizosfera (Huang y Violante, 1986; Violante y Gianfreda, 1995; Vance et al., 1996). Tanto el citrato como el malato tienen un papel muy importante en la tolerancia al aluminio; por tanto, la activación de genes, que decodifican el transporte de estos ácidos, es vital en la exudación inducida por aluminio (Hoekenga et al., 2006; Yang et al., 2006).

De hecho, la formación de complejos de la fase sólida del suelo, con la materia orgánica, puede controlar la actividad de Al^{3+} , no sólo en los horizontes orgánicos superiores del perfil, sino también en los horizontes iluviales de suelos podzolizados, particularmente en la parte supe-

rior del horizonte B (Bh ó Bhw). Ahí, la solución ácida del suelo (frecuentemente con valores de pH inferiores a 4,5) y la acumulación de materia orgánica pueden contener disueltas, fases inorgánicas secundarias de Al^{3+} que podrían controlar la actividad de aluminio (Berggren y Mulder, 1995; Gustafsson et al., 1995; Simonsson y Berggren, 1998).

La interacción entre los compuestos bioquímicos y los minerales del suelo, que tiene lugar en la rizosfera, induce la precipitación de los óxidos de hierro y aluminio (Huang y Violante, 1986; Vance et al., 1996). Todos los ácidos orgánicos de bajo peso molecular tienen la posibilidad de interactuar con los productos hidrolíticos de hierro y aluminio para formar precipitados organominerales. La cantidad de precipitados no cristalinos de hierro y aluminio extraídos, es más abundante en la rizosfera que en otras zonas del suelo fuera de ella; además, la cantidad de hierro y aluminio extraída tiene una correlación positiva con el contenido de carbono, lo que sugiere una asociación química entre esos compuestos orgánicos e inorgánicos (Sarkar et al., 1979). Los precipitados orgánicos de Al^{3+} en el suelo, tienen la capacidad de fijar grandes cantidades de fosfatos (Bloom, 1981; Haynes y Swift, 1989); además, la naturaleza y la cantidad de compuestos orgánicos coprecipitados en óxidos de Al^{3+} , así como el área superficial y la cristalinidad de los minerales, juegan un papel muy importante en la adsorción de fosfatos (Violante y Huang, 1989). Los coprecipitados aluminio-orgánicos (como los complejos formados entre aluminio y ácido oxálico), los cuales pueden formarse en la rizosfera y en los suelos ácidos, pueden tener una gran influencia sobre la adsorción de fosfatos, en ausencia o en presencia de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (De Cristofaro et al., 2000).

Recientes estudios han demostrado que los hidróxidos de aluminio, formados a cierto rango de pH y bajo determinada relación molar ácido orgánico/ Al^{3+} , pueden permanecer sin modificaciones, por muchos años, como lo muestra la tabla 2.

Tabla 2. Productos de precipitación resultantes de la incubación de aluminio en presencia de ácidos orgánicos a temperatura ambiente durante varios años (Violante y Gianfreda, 2000).

Ácido orgánico	Relación molar ácido orgánico/ Al ³⁺	pH inicial	pH final	Mineral encontrado	Años de incubación
cítrico	0,01	6,0	5,3	Pseudoboehmita*	7
cítrico	0,05	6,0	5,4	Material amorfo	7
cítrico	0,10	7,0	6,3	Material amorfo	8
cítrico	0,01	8,0	6,2	Pseudoboehmita	7
cítrico	0,02	8,0	6,0	Pseudoboehmita*	7
cítrico	0,025	8,0	—	Pseudoboehmita*	14
cítrico	0,05	8,0	7,6	Material amorfo	10
cítrico	0,01	9,0	7,2	Pseudoboehmita	15
cítrico	0,02	11,0	—	Pseudoboehmita	14
málico	0,50	7,0	6,5	Material amorfo	7
málico	0,05	8,0	—	Pseudoboehmita	14
tánnico	0,10	5,0	—	Material amorfo	7
tánnico	0,10	6,0	5,3	Material amorfo	7
tánnico	0,10	7,0	6,2	Material amorfo	7
tánnico	0,01	8,0	6,4	Pseudoboehmita	10
tánnico	0,02	8,2	7,2	Pseudoboehmita	10
tánnico	0,10	8,0	6,8	Material amorfo	10
tartárico	0,10	5,5	5,0	Material amorfo	7
tartárico	0,10	7,0	7,1	Material amorfo	7
tartárico	0,01	8,0	6,8	Pseudoboehmita	10
tartárico	0,025	8,0	6,2	Pseudoboehmita	8
tartárico	0,10	8,0	7,3	Material amorfo	10
tartárico	0,10	11,0	9,4	Pseudoboehmita	10

* La Pseudoboehmita se determinó después de 2 a 5 meses de incubación.

Exudados Radiculares: La superficie de las raíces está cubierta por un material gelatinoso de alto peso molecular (mucílago), el cual consiste principalmente en polisacáridos, los cuales incluyen de 20% a 50% de ácidos poliurónicos, dependiendo de las especies vegetales (Marschner, 1995).

Los exudados radiculares, como el mucílago y otras sustancias orgánicas, juegan un importante papel en la estrategia de las plantas en el control de aluminio. El mucílago es segregado por los ápices radiculares de los vegetales y tiene una gran capacidad de retención de aluminio y, además, puede formar complejos orgánicos con este elemento. En raíces expuestas a Al³⁺, una

alta proporción de éste se retiene específicamente en el mucílago. Con base en el peso seco, el mucílago contiene cerca de ocho veces más Al³⁺ que el tejido radicular. El papel del mucílago en la tolerancia a aluminio, se ha encontrado en diferentes genotipos de *Triticum aestivum* (Puthota et al., 1991). En ausencia de Al³⁺, la producción de mucílago fue tres veces más alta en el cultivar tolerante (Atlas), que en el sensible a Al³⁺ (Victor), y la secreción de mucílago se detuvo con la exposición de las plantas a 20 µM de Al³⁺ en el cultivar sensible y a 400 µM en el tolerante. En los pastizales naturales en suelos ácidos, la presencia del pasto impalatable *Aristida* juniformis está relacionada posiblemente con su alta tolerancia a Al³⁺, debido a una inusualmente

alta producción de mucílago en los ápices radiculares (Johnson y Bennet, 1991).

Intercambio H^+/Al^{3+} : Se ha propuesto que las sustancias húmicas preferencialmente fijan especies de Al^{3+} hidrolizadas, en lugar de Al^{3+} (Bloom et al., 1979; Hargrove y Thomas, 1981). El ácido fúlvico induce la formación de polímeros de $Al-OH$. A pH 5,5 empieza este proceso, cuando el Al^{3+} fijado sobrepasa $0,5 \text{ mM}\cdot\text{g}^{-1}$ de ácido fúlvico y a pH 5,0, cuando éste excede $1,0 \text{ mM}\cdot\text{g}^{-1}$ del mismo ácido (Browne y Driscoll, 1993). También existen evidencias de la presencia de polímeros Al_{13} en horizontes O de esodosoles (Hunter y Ross, 1991), a pesar de que la cantidad de Al^{3+} fijado en la materia orgánica en ese horizonte, es generalmente poca, en comparación con los horizontes B de esos suelos. Aunque los autores reportaron que el 30% de Al^{3+} espectroscópicamente detectable (principalmente complejos de aluminio y aluminio intercambiable en la fase sólida) podrían ser polímeros Al_{13} , a pesar de que esos resultados no se han podido repetir bajo las mismas condiciones y en los mismos suelos (Bertsch y Parker, 1996).

Los modelos empleados en química de suelos, implican usualmente el control de la actividad de Al^{3+} mediante la fase sólida $Al(OH)_3$ (modelo de gibsita) o mediante la fijación de Al^{3+} , formando complejos con la materia orgánica (modelos de complejos con humus). Estos últimos modelos difieren enormemente en cuanto a la posibilidad de fijar Al^{3+} hidrolizado (Simonsson, 2000). El mismo autor, discute que el poder buffer de muchos tipos de suelo depende, en gran parte, de la relación de intercambio H^+/Al^{3+} ; esto es, del número de protones consumidos por la fase sólida en el proceso de liberación de Al^{3+} . Con el fin de determinar la relación de intercambio H^+/Al^{3+} , se utilizó un conjunto de titulaciones, con el empleo de ácido fúlvico como modelo para la materia orgánica del suelo y se obtuvo un valor de 1,94 en promedio para la

relación estudiada. Además, concluye el autor, cuando se adiciona Al^{3+} a un sistema que contiene materiales húmicos, se liberan protones cuando el Al^{3+} desplaza al H^+ de los sitios de unión en el humus, y cuando se forman especies hidrolizadas de Al^{3+} o precipitados de $Al(OH)_3$.

Conclusiones

La solubilidad y disponibilidad de Aluminio, en las fases sólida y líquida del suelo, están controladas principalmente por la composición química del material parental del suelo, por la presencia de minerales ricos en el elemento, por las propiedades fisicoquímicas del tipo de compuestos de aluminio que se formen como resultantes de los procesos de hidrólisis, por el pH del suelo y por la presencia de materia orgánica en el suelo. Muchas especies vegetales han desarrollado mecanismos que les ayudan a controlar la concentración de especies tóxicas de aluminio en el entorno de sus raíces y, de esta manera, pueden lograr un desarrollo aceptable en condiciones, en las cuales plantas sensibles a aluminio no podrían adaptarse. Sin embargo, el incremento del pH y la aplicación de materia orgánica al suelo, siguen siendo estrategias de uso práctico que logran un control bastante eficiente del exceso de aluminio intercambiable.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Pablo Emilio Contreras Serrano, I.A., M.Sc., docente en la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, por su aporte en la corrección del presente documento.

Este estudio se desarrolló con el apoyo de la Dirección de Investigaciones (DIN) de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, en el marco del Plan de trabajo del grupo de investigación Ecofisiología Vegetal, adscrito al programa de Ingeniería Agronómica de la Facultad de Ciencias Agropecuarias.

Literatura Citada

- Arenas, J.; F. G. Carpio; J.J. Guillermo. 2005. Flora fúngica de la rizosfera de *Phaseolus lunatus* «pallar» en Ica, Perú. En: Rev. Perú. Biol. 12(3), 441- 444. [<http://sisbib.unmsm.edu.pe/bvrevistas/biologia/v12n3/pdf/v12n3a12.pdf>]; consulta: noviembre 2006.
- Bergreen, D.; J. Mulder. 1995. The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acid mineral soil horizons. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 59, 4167-4180.
- Betsch, P.M.; D.R. Parker. 1996. Aqueous polynuclear leaching of mineral forest soils with dilute HCl solutions: The solubility of Al^{3+} and soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 49, 305-316.
- Bloom, P.R. 1981. Phosphorus adsorption by an aluminum-peat complex. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 267-272.
- Bloom, P.R.; M.B. McBride; R.M. Weaver. 1979. Aluminum organic matter in acid soils: Buffering and solution aluminum activity. *Soil Sci. Am. J.*, 43, 488-493.
- Bohn, H.L.; B.L. McNeal; G.A. O'Connor. 1979. Soil chemistry. John Wiley & Sons. New York. 329 p.
- Browne, B.A.; C.T. Driscoll. 1993. pH-dependent binding of aluminum by fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* 27, 915-922.
- Bulanova, N.V.; B. I. Synzynys; G. V. Koz'min. 2004. Aluminum induces chromosome aberrations in cells of wheat root meristem. *Russ. J. Genet + 37(12)*, 1455-1458.
- Casierra-Posada, F. 2001. Fundamentos fisiológicos, bioquímicos y anatómicos del estrés por aluminio en vegetales. *Revista COMALFI* 28 (2), 8-19.
- Casierra-Posada, F. 2002. Alteraciones inducidas por aluminio en el citoesqueleto de las plantas. *Revista COMALFI* 29 (2), 23-30.
- De Cristofaro, A.; J.Z. He; D.H. Zhou; A. Violante. 2000. Adsorption of phosphate and tartarate on hydroxi-aluminum-oxalate precipitates. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 64, 1347-1355.
- Delhaize, E.; P.R. Ryan. 1995. Aluminum toxicity and tolerance in plants. *Plant Physiol.* 107, 315-321.
- Eich-Greatorex, S. 2003. Concentrations of organic acids in the rhizosphere of timothy (*Phleum pratense*) in response to moderate aluminium stress. En: Root distribution as influenced by chemical conditions in the root-soil environment. Tesis doctoral. Department of Soil and Water Sciences, Agricultural University of Norway. Pp. 61-73.
- Espinosa, J. 2001. Acidez y encalado de los suelos. En: Fertilidad de suelos: Diagnóstico y control. Silva M., F., Ed. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. 113-128.
- Farmer, V.C. 1987. The role of inorganic species in the transport of aluminium in podzols. En: Podzols et podzolization. Righi, D. y A., Chauvel, eds. AFES et INRA, Paris. 187-194.
- Fox, T.R.; N.B. Comerford. 1990. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of southeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 647-678.
- Goldberg, S.; I. Lebron; L.D. Suarez; Z.R. Hinedi. 2001. Surface characterization of amorphous aluminum oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 78-86.
- Gustafsson, J.P.; P. Bhattacharya, D.C. Bain; A.R. Fraser; W.J. McHardy. 1995. Podzolisation mechanisms and synthesis of imogolite in northern Scandinavia. *Geoderma* 66, 167-86.
- Hargrove, W.L.; G.W. Thomas. 1981. Effect of organic matter on exchangeable aluminum and plant growth in acid soils. En: Chemistry in the soil environment. Stelly, M., ed. American Society of Agronomy/Soil Science of America, Madison. 151-166.
- Harrison, K. 2005. $[Al(OH_2)_6]^{3+}$. En: Chemistry, Structures & 3D Molecules @ 3Dchem.com; [<http://www.3dchem.com/inorganicmolecule.asp?id=7>]. Consulta : noviembre 2006.
- Haynes, R.J.; R.S. Swift. 1989. The effects of pH and drying on adsorption of phosphate by aluminum-organic matter associations. *J. Soil Sci.* 40, 773-781.
- Heim, A.; I. Brunner; B. Frey; J. Luster. 2001. Root exudation, organic acids and element distribution in roots of Norway spruce seedlings treated with aluminium in hydroponics. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* 164, 519-526.
- Hoekenga, O.A.; L.G. Maron; M.A. Pineros; G.M. Cancado; J. Shaff; Y. Kobayashi; P.R. Ryan; B. Dong; E. Delhaize; T. Sasaki; H. Matsumoto; Y. Yamamoto; H. Koyama; L.V. Kochian. 2006. AtALMT1, which encodes a malate transporter, is identified as one of several genes critical for aluminum tolerance in Arabidopsis. *P Natl. Acad. Sci. USA* 20, 103(25), 9738-9743
- Huang, P.M. 1984. Molecular aspects of aluminum toxicity. *CRC Cr. Rev. Plant Sci.* 1(4), 345-373.

- Huang, P.M.; A. Violante. 1986. Influence of organic acids on crystallization and surface properties of precipitation products of aluminum. En: Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Huang, P.M.; M., Schnitzer, eds. SSSA Spec. Publ. Madison. 159-221.
- Hunter, D.; D.S. Ross. 1991. Evidence for a phytotoxic hydroxy-aluminum polymer in organic soil horizons. *Science* 251, 1056-1058.
- Johnson, P.A.; R.J. Bennet. 1991. Aluminium tolerance of root cap cells. *J. Plant Physiol.* 137, 760-762.
- Johnson, R.R.; A.D.M. Glass; H. Kronzucker; Z. Gelbart; E. Venczel; M. Paul; D. Berkovits; A. Catan; Y. Kashiv; S. Ghelberg. 1997. Measurements of aluminum transport in wheat at the cellular level. *Nucl. Instrum. Meth. B* 123, 283-286.
- Jones, D.L. 1998. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant Soil* 205, 25–44.
- Kleupfel, D. 1993. The behavior and tracking of bacteria in rhizosphere. *Ann. Rev. Phytopathol.* 31, 441-472.
- Liao, H.; H. Wan; J. Shaff; X. Wang; X. Yan; L.V. Kochian. 2006. Phosphorus and aluminum interactions in soybean in relation to aluminum tolerance. Exudation of specific organic acids from different regions of the intact root system. *Plant Physiol.* 141(2), 674-84.
- Ma, J.F. 2000. Role of organic acids in detoxification of aluminum in higher plants. *Plant Cell Physiol.* 41(4), 383-390.
- Ma, J.F. 2005. Plant root responses to three abundant soil minerals: Silicon, aluminum and iron.
- Ma, J.F.; P.R. Ryan; E. Delhaize. 2001. Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends Plant Sci.* 16, 273–278.
- Marschner, H. 1995. Mineral nutrition of higher plants. Segunda edición; Academic Press, Londres. p. 606-613.
- Mulder, J.; A. Stein. 1994. The solubility of aluminum in acidic forest soils: Long-term changes due to acid deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 85-94.
- Mulder, J.; N. Van Breemen; H.C. Eijck. 1989. Depletion of soil aluminum by acid deposition and implications for acid neutralization. *Nature* 337, 247-249.
- Panda, S.K.; L. B. Singha; M.H. Khan. 2003. Does aluminium phytotoxicity induce oxidative stress in greengram (*Vigna radiata*). *Bulg. J. Plant Physiol.* 29(1–2), 77–86
- Pérez V., J.; G. García E.; F. Esparza G. 2002. Papel ecológico de la flora rizosférica en fitorremediación. *Avance y Perspectiva* 21, 297-300.
- Piñeros, M.A.; L.V. Kochian. 2001. A patch-clamp study on the physiology of aluminum toxicity and aluminum tolerance in maize. Identification and characterization of Al^{3+} -induced anion channels. *Plant Physiol.* 125, 292-305.
- Puthota, V.; R. Cruz-Ortega; J. Johnson; J. Ownby. 1991. An ultrastructural study of the inhibition of mucilage reaction in the wheat root cap by aluminium. En: *Plant Soil Interactions at Low pH*. Wright, R.J.; V.C., Baligar; R.P., Murrmann, eds. Kluwer Academic, Dordrecht, Holanda. 779-987.
- Salinas, J. 1988. Adaptación de plantas a toxicidades de aluminio y manganeso. En: Silva, F., editor. *Fertilidad de suelos: Diagnóstico y control*. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. Editorial Guadalupe. Bogotá. 379-400.
- Sarkar, A.N.; D.A. Jenkins; R.G. Win Jones. 1979. Modifications to mechanical and mineralogical composition of soil within the rhizosphere. En: *The soil-root interface*. Harley, J.L.; R., Scott Russel, eds. Academic Press, San Diego. 125-136.
- Scheffer, F.; P. Schachtschabel. 1992. *Lehrbuch der Bodenkunde*. Editorial Enke, Stuttgart (Alemania). 113-125.
- Simonsson, M. 2000. Interactions of aluminium and fulvic acid in moderately acid solutions: Stoichiometry of the H^+/Al^{3+} exchange. *Eur. J. Soil Sci.* 51, 655-666.
- Simonsson, M.; D. Berggren. 1998. Aluminum solubility related to secondary solid phases in upper horizons with spodic characteristics. *Eur. J. Soil Sci.* 49, 317-326.
- Sverdrup, H.; P. Warfvinge; L. Blake; K. Goulding. 1995. Modelling recent and historic soil data from the Rothamstead experimental station, England, using SAFE. *Agr. Ecosyst. Environ.* 53, 161-177.
- Vance, G.F.; F.J. Stevenson; F.J. Sikra. 1996. Environmental chemistry of aluminum-organic complexes. En: *The environmental chemistry of aluminum*. Sposito, G., ed. CRC Press, Lewis Publ. Boca Raton, Florida. 169-220.
- Violante, A.; L. Gianfreda. 1995. Adsorption of phosphate on variable charge minerals: Competitive effects and ligands. En: *Environmental impacts of soil component interactions*, Vol. II, Metals,

- other inorganics, and microbial activities. Huang, P.M. et al. editores. CRC press, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida. 29-37.
- Violante, A.; L. Gianfreda. 2000. Role of biomolecules in the formation and reactivity toward nutrients and organics of variable charge minerals and organomineral complexes in soil environment. En: Soil biochemistry, Vol. 10. Bollag, J-M.; G., Stotzky, eds. Marcel Dekker, Inc., New York. 207-270.
- Violante, A.; P.M. Huang. 1989. Influence of oxidation treatments on surface and reactivities of short range ordered products of aluminum. Soil Sci. Soc. Am. J. 53, 1402-1407.
- Walker, W.J.; C.S. Cronan; P.R. Bloom. 1990. Aluminum solubility in organic soil horizons from northern forested watersheds. Soil Sci. Soc. Am. J., 54, 369-374.
- Wieland, E.; B. Wehrli; W. Stumm. 1988. The coordination chemistry of weathering: III. A generalization of the dissolution rates of minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 1969-1981.
- Wilcke, W.; S. Kretzschmar; M. Bundt; G. Saborio; W. Zech. 2000. Depth distribution of aluminum and heavy metals in soils of Costa Rican coffee cultivation areas. J. Plant Nutr. Soil Sci. 163, 499-502.
- Yang, J.L.; L. Zhang; Y.Y. Li; J.F. You; P. Wu; S.J. Zheng. 2006. Citrate transporters play a critical role in aluminium-stimulated citrate efflux in rice bean (*Vigna umbellata*) roots. Ann Bot-London 97(4), 579-584.

Fecha de Recepción: 12 de junio de 2007
 Fecha de Aceptación: 15 de septiembre de 2007