

FOSFORO RETENIDO POR SUELOS Y POR SUS FRACCIONES GRANULOMETRICAS EN RELACION CON LA MATERIA ORGANICA

S G DE BUSSETTI¹, E A FERREIRO^{1,2}, I M NATALE^{1,3}, M E MANDOLESI¹

¹ Departamento de Agronomía, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

³ Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires.

PHOSPHORUS RETENTION BY SOILS AND BY THEIR GRANULOMETRIC FRACTIONS IN RELATION WITH THE ORGANIC MATTER.

The effect of organic matter (OM) on release of surface OH⁻ (OH_{sup}) and P retention on samples from surface and subsurface horizons of seven soils and their granulometric fractions were studied. The soils were located in the southwest of Buenos Aires province (Argentina). The study also included samples with organic matter elimination by ignition. The amount of OH_{sup} and the P retention was inversely dependent on particle size. Ignition produced an increase in OH_{sup} and P retention for soil samples and for their granulometric fractions. No significant differences were found between horizons in OH_{sup} and P retention. The increase in OH_{sup} was significantly correlated ($P < 0,01$) to increase in P retention after ignition. It is concluded that OM blocks the active retention sites of P.

Key words: Phosphorus retention, Organic matter, Soils, Particle-size fractions, Surface OH.

INTRODUCCION

La materia orgánica del suelo disminuye tanto la capacidad como la velocidad de retención de fosfato permitiendo una mayor disponibilidad para los cultivos. No se han encontrado en la literatura datos de mecanismos que avalen esta hipótesis, aunque Holford y Mattingly (1975) sugieren una competencia por los sitios de adsorción.

Uno de los mecanismos de retención del P en los suelos indica que los iones fosfato se adsorben sobre la superficie de los óxidos e hidróxidos de Al y/o Fe por intercambio con grupos OH y/o OH₂⁺ sobre la superficie del mineral (Tisdale *et al.* 1993).

Fieldes y Perrott (1966) mostraron que la acción del fluoruro sobre materiales poco ordenados (amorfos) produce cantidades considerables de OH⁻ en solución. El F⁻ reacciona más lentamente pero en forma similar con los minerales cristalinos de arcilla (Huang, Jackson 1966). La reacción del F⁻ se usa como un ejemplo de reacciones superficiales específicas (Bracewell *et al.* 1970) para la determinación cuantitativa de los OH considerados superficiales.

El objetivo de este trabajo es analizar en la superficie mineral el comportamiento de los OH superficiales cuando la MO se elimina con el fin de aclarar el mecanismo por el cual

aumenta la retención de fósforo.

MATERIALES Y METODOS

Se tomaron muestras puntuales del horizonte superficial de siete suelos situados al sudoeste de la provincia de Buenos Aires, del horizonte subsuperficial en seis de ellos y en dos profundidades en el restante. Se secaron al aire, se molieron y se pasaron por tamiz de 2 mm. La textura se determinó por el método del hidrómetro (Sheldrick, Wang 1993) luego de la dispersión de las muestras en agua, sin agregado de agentes dispersantes, mediante agitación rotativa durante 16 h. Estas condiciones son óptimas para lograr una buena dispersión (Regasamy *et al.* 1974).

Para la obtención de las fracciones granulométricas se dispersaron las muestras en una relación suelo:agua de 1:5, en idénticas condiciones a las que se utilizaron para la determinación de la textura. Los límites del tamaño de las partículas, según la clasificación de U.S.D.A. (Gee, Bauder 1986), fueron diámetro < 2 μm para la fracción arcilla, entre 2 y 50 μm para la fracción limo y entre 50 y 2000 μm para la fracción arena. Las fracciones se separaron mediante sucesivos ciclos de agitado-sedimentación-extracción de la suspensión sobrenadante, teniendo en cuenta la ley de Stokes. No se tomaron precauciones para inhibir la actividad microbiana. Las fracciones así obtenidas, se secaron a 60°C, se molieron y se pasaron por tamiz de 200 μm para homogeneizar las muestras.

Las muestras de suelo fueron sometidas a

igual procedimiento de dispersión, secado, molido y tamizado.

Se consideró que la pérdida de peso por ignición (PPI) representaba la MO del suelo y que en estas condiciones de temperatura el material mineral no sufría serias transformaciones (Mitchell 1932). Las muestras se mantuvieron en mufla a 350°C durante 7 h (Davies 1974).

El material que se obtuvo de la estimación de la MO (PPI) del suelo y de sus fracciones granulométricas se utilizó como muestras sin MO.

Para medir la liberación de los OH⁻ superficiales (OH_{sup}) se agitó vigorosamente una suspensión de 1 g de suelo o de arena, 0,5 g de limo ó 0,20 g de arcilla, en 20 mL de una solución de NaF 0,85 M. Los OH_{sup} liberados se determinaron por titulación continua con HCl 0,1 N manteniendo el pH (medido potenciométricamente) en un valor constante de 6,80 (Bracewell *et al.* 1970). La lectura final se realizó a los 30 min y los valores de los meq de ácido consumidos, que se representan con *a*, para mantener el pH constante se registraron cada 5 min. También se calculó la velocidad de liberación de los OH⁻ en función del tiempo como el cociente entre los OH⁻ liberados entre los 20 y 30 minutos dividido por los 10 minutos transcurridos y refiriéndolos como el valor obtenido a los 25 minutos.

El pH se determinó potenciométricamente con la relación sólido:solución de 1:5 en CaCl₂ 10⁻² M.

La retención de fósforo por el suelo (*Pr*) y en sus fracciones granulométricas, con y sin MO, se calculó a partir de una solución inicial que contenía 60 mg de P L⁻¹ en CaCl₂ 10⁻² M. Las relaciones sólido/solución utilizadas fueron para suelo y fracción arena de 0,5 g/10 mL (0,050 kg L⁻¹), y en las fracciones limo y arcilla de 0,25 g/10 mL (0,025 kg L⁻¹). Se agitó durante 1 h, se filtró con papel banda azul y se determinó P en el sobrenadante mediante el método colorimétrico de Murphy y

Riley (1962). Se calculó el P retenido como diferencia entre las concentraciones inicial y final de P en solución, teniendo en cuenta la relación sólido-solución.

En las muestras de suelo y en las fracciones granulométricas se determinó la humedad para poder expresar los resultados en relación al peso seco. Además se tuvo en cuenta la pérdida de peso por ignición para relacionar las muestras con y sin MO a 1 g de muestra inicial seca.

RESULTADOS Y DISCUSION

I - Oxhidrilos superficiales del suelo y de sus fracciones granulométricas

El análisis de comparación de medias (Test de Tukey) no muestra diferencias significativas entre horizontes. Para analizar el efecto del tamaño de las partículas, constituyentes del suelo en la liberación de OH se compararon las medias de ambos horizontes. Los resultados se muestran en la Tabla 1 donde se observan diferencias significativas entre fracciones, indicando que el valor *a* está relacionado inversamente con el tamaño de las partículas y directamente con el área superficial de las fracciones texturales (Natale *et al.* 1996).

La liberación de los OH_{sup} en las muestras depende del pH de los materiales analizados.

Después de la eliminación de la MO del suelo y de sus fracciones, los OH_{sup} aumentaron significativamente en todos los casos. En parte debido a que los elementos constituyentes de la MO forman óxidos básicos por efecto de la ignición que se ponen en evidencia por el aumento del pH. Esto produce un gasto adicional de H⁺ en la titulación para mantener la suspensión en pH 6,8. Pero además, y en mayor proporción se debe a los OH_{sup} que

Tabla 1. Valores medios de *a* (meq g⁻¹), *b* (µeq min⁻¹ g⁻¹), *Pr* (mg kg⁻¹) y pH de ambos horizontes, en función del tamaño granulométrico.

Tabla 1. Mean values of *a* (meq g⁻¹), *b* (meq min⁻¹ g⁻¹), *Pr* (mg kg⁻¹) and pH of both horizons, as a function of the size of particles.

Material	<i>a</i>		<i>b</i>		<i>Pr</i>		pH	
	Con MO	Sin MO	Con MO	Sin MO	Con MO	Sin MO	Con MO	Sin MO
Arena	0,111a	0,235a	2,4a	5,1a	67,5a	113,6a	6,15a	7,09a
Limo	0,618b	1,681b	9,6b	27,0b	404,3b	1091b	5,91a	7,52b
Arcilla	2,029c	4,210c	27,6c	65,7c	1298c	1989c	7,83b	8,39c

Número de muestras (*n*) = 14 para ambos horizontes. Valores con letras diferentes dentro de la misma columna, difieren significativamente (P < 0,05).

quedan liberados después de destruir la MO, ya que se alcanza a triplicar los valores *a* de las muestras que no fueron incineradas. La comparación de medias indica que no hay diferencias significativas de los OH_{sup} entre horizontes para los suelos y sus fracciones granulométricas luego que se elimina la MO, aunque sí las hay entre fracciones.

El aumento de los OH después de la ignición confirmaría que la superficie mineral no se vería afectada por la ignición en estas condiciones de tiempo y temperatura de trabajo (Mitchell 1932).

Los valores de *a*, que representan la cantidad total de OH^- en un tiempo prefijado, no informan acerca de la cinética de su liberación. Para este fin se ha tomado la pendiente (*b*) de la curva de titulación en función del tiempo (*a* vs *t*) para *t* = 25 min. Luego de la destrucción de la MO se observó un aumento de los valores *b*. La ausencia de la MO provoca una liberación de OH_{sup} que llega a duplicar los valores de $\text{OH}_{\text{sup}} / \text{min}$. Este valor *b* es independiente del aumento del pH de la suspensión por efecto de la calcinación de los materiales, ya que se produce un consumo inicial de H^+ para la neutralización de los óxidos y no afecta la velocidad de liberación a los 25 min. La comparación de medias de los valores *b* mostraron la misma relación entre horizontes y con los tamaños granulométricos que *a*.

II - Retención de fósforo por los suelos y sus fracciones

En promedio, hubo mayor retención de P en el horizonte inferior en concordancia con menores contenidos de MO. La fracción arcilla mostró valores de *Pr* similares al suelo, con

mayor retención, en promedio, en el horizonte inferior. En cambio las fracciones limo y arena presentaron valores de *Pr* del mismo orden en ambos horizontes estudiados. La comparación de medias entre horizontes indica que las diferencias en suelos y arcillas no son significativas.

Como se observa en la Tabla 1, el *Pr* en las muestras con MO estuvo relacionada significativamente con el tamaño de las partículas y la mayor retención se encontró en las fracciones más finas, mostrando un comportamiento similar a los OH_{sup} .

Después de la destrucción de la MO la retención del P aumentó significativamente en los suelos, en ambos horizontes. También se observa que la cantidad de fósforo retenido después de la destrucción de la MO aumentó significativamente tanto en la arcilla como en el limo de ambos horizontes, mientras que en la arena no se observó este efecto con la presencia o no de MO, debido probablemente a errores experimentales a tan baja retención de P.

El P retenido después de la ignición se relacionó con el pH. La función es curvilínea y presenta un mínimo cerca de pH 6,5.

En la Tabla 2 se puede observar que existe correlación altamente significativa entre el aumento de la retención de P y la pérdida de MO tanto en el suelo como en sus fracciones granulométricas.

El incremento de los OH_{sup} que se produce por eliminación de la MO presenta una correlación altamente significativa con la cantidad de la materia orgánica eliminada en todos los materiales con excepción de la arena. Una asociación similar se observa entre el

Tabla 2. Correlaciones entre las variaciones producidas por la eliminación de la MO en las propiedades estudiadas.

Table 2. Correlations among the differences produced by the elimination of the OM in the studied properties.

Variables	Suelos	Arenas	Limos	Arcillas
DPr - Da	0,874*	0,290 ns	*0,853*	0,755*
DPr - DpH	0,735*	0,553**	0,766*	0,950*
DPr - MO (%)	0,834*	0,880*	0,786* ¹	0,830*
Da - MO (%)	0,962*	0,324 ns	0,851*	0,940*

Número de muestras: *n* = 14 para cada material; ¹) *n* = 13.

*) Significativo al 1%; **) Significativo al 5%; ns: no significativo.

aumento de los OH_{sup} con el incremento del P retenido.

A partir de la cinética de liberación de los OH_{sup} se observa que la eliminación de la MO produce un aumento de los $\text{OH}_{\text{sup}} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ lo que indica que han quedado expuestos sitios o mecanismos responsables de la concentración, adsorción o retención de P en la interfase sólido / solución. Los suelos presentan diferencias en la densidad de los OH superficiales debido no solo a la cantidad sino también a la calidad de los materiales minerales que los componen (Bracewell *et al.* 1970) y que luego quedan expuestos al eliminar la MO.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado con un subsidio de la Secretaría General de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional del Sur.

REFERENCIAS

- Bracewell J M, Campbell A S, Mitchell B D. 1970. An assessment of some thermal and chemical techniques used in the study of the poorly-ordered aluminosilicates in soil clays. *Clay Minerals* 8: 325-335.
- Davies B E. 1974. Loss on ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Sci. Amer. Proc.* 38: 150-151.
- Fieldes F J, Perrot K W. 1966. The nature of allophane in soil. Part 3. Rapid field and laboratory test for allophanes. *N. Z. J. Sci.* 9: 623-629.
- Gee, G. W. and Bauder, J. W. (1986). Particle size analysis. pp 383-441. En: A. Klute (Ed.) *Methods of Soils Analysis. Part 1, 2nd Edition*, ASA and SSSA. Publ., Madison, WI, USA.
- Holford I C R, Mattingly G E G. 1975. The high and low energy phosphate adsorption surfaces in calcareous soils. *J. Soil Sci.* 26: 407-417.
- Huang P M, Jackson M L. 1966. Fluoride interaction with clays in relation to third buffer range. *Nature, London* 211: 779- 780.
- Mitchell, J. (1932): The origin, nature and importance of soil organic constituents having base exchange properties. *J. Am. Soc. Agr.* 24, 256-275.
- Murphy J., Riley J P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27: 31-36.
- Natale I M, Bussetti S G de, Mandolesi M E, Ferreiro E A. 1996. Relación de la capacidad de intercambio catiónico y superficie específica con la materia orgánica de fracciones granulométricas del suelo. Congreso Argentino de Química, A.Q.A., Departamento de Química, UNS, septiembre 18-20, Bahía Blanca.
- Regasamy P, Gurcharan Singh, Krishna Murti, G S G. 1974. Iron transformation and micro-aggregates in submerged soils. *ILRISO* 23: 151-157.
- Sheldrick B H, Wang C. 1993. Particle size determinations. En *Soil sampling and methods of analysis* Carter, M R (Ed), Canadian Soc. Soil Sci., p. 507.
- Tisdale S L, Nelson W L, Beaton J D, Havlin J L. 1993. *Soil fertility and fertilizers*, MacMillan Publ. Co., 634 págs.