

ÓXIDOS DE HIERRO LIBRES ASOCIADOS A CARBONO ORGÁNICO EN AGREGADOS DE SUELOS DEL PARTIDO DE BALCARCE

FABIAN NÉSTOR CABRIA; MARÍA ROSA BIANCHINI y MARÍA CLARA MEDIAVILLA

Facultad de Ciencias Agrarias UNMDP. CC. 276 (7620) Balcarce, Buenos Aires. fcabria@balcarce.inta.gov.ar

Recibido: 11/11/04

Aceptado: 07/04/05

RESUMEN

Cuando la materia orgánica es el agente estabilizador principal y la estructura de los agregados es jerárquica, el mecanismo de formación de los agregados conduce a recluir el carbono orgánico en macroagregados estables. Este concepto surge de investigaciones que estudiaron el modo en que la labranza altera la formación y degradación de agregados y, consecuentemente, la dinámica natural de la materia orgánica particulada y asociaciones órgano-minerales. No contando con información local que corrobore cual es el contenido de carbono orgánico asociado a minerales dentro de los agregados y, además, entendiendo que una mejor información sobre la naturaleza y dinámica de la estructura y del secuestro y ciclo del carbono en los suelos, en este trabajo se extrajeron químicamente óxidos de hierro asociados al carbono en los suelos, en distintos tamaños de agregados en tres series de suelos bajo agricultura continua con labranza convencional (ACLC) y paturras cultivadas (PC). Los resultados conducen a entender que la ferrihidrita, óxido de hierro paracrystalino, sería un constituyente de las asociaciones órgano-minerales. La cantidad de este mineral disminuiría bajo ACLC, pero la magnitud de este resultado no fue similar en las tres series de suelo. En los dos sistemas de manejo el hierro removido desde los óxidos de hierro asociados al carbono orgánico fue más abundante en los macroagregados que en los microagregados. Bajo ACLC el hierro disminuyó en los macroagregados y aumentó en los microagregados. Nosotros sugerimos que en los suelos disturbados el secuestro de carbono orgánico asociado a minerales, ferrihidrita, entre otros, ocurriría dentro de los microagregados que finalmente son recluidos en macroagregados estables.

Palabras clave. Ferrihidrita, agregados de suelos, carbono orgánico, molisoles.

FREE IRON OXIDES ASSOCIATED TO ORGANIC CARBON IN SOILS AGGREGATES IN BALCARCE COUNTY

ABSTRACT

When organic matter is the principal stabilizing agent and soil aggregates structure is hierarchical, the mechanism of formation of aggregates drives to seclude the organic carbon in stable macroaggregates. This concept comes from research about the way as tillage alters the rate of formation and degradation of aggregates and, consequently, the natural dynamic of particulate organic matter and organomineral associations. There is no local information that corroborate within aggregates organic carbon associated to minerals and better information on the nature and dynamics of organomineral associations will lead to a greater understanding of soil structure dynamics and of carbon cycling and sequestration in soils. These were the aims of this research and free iron oxides associated to organic compounds were chemically removed from soil aggregates in three soil series under continuous cropping with conventional tillage (CCCT) and non-grazed crop-pasture (NGCP). The results showed that ferrihydrite, a low crystallinity oxide, would be part of organomineral associations. The quantity of this mineral would diminish under CCCT, but the magnitude of this result in the three soil series was different. In both management systems, the iron removed of free iron oxides associated to organic compounds was more abundant in macroaggregates than in microaggregates. Under conventional tillage, the iron diminished in macroaggregates and increased in microaggregates. We suggest that in undisturbed soils the organic carbon associated to mineral sequestration, ferrihydrite, among others, would occur within microaggregates finally confined in stable macroaggregates.

Key Words. Ferrihydrite, soil aggregates, organic carbon, mollisols.

INTRODUCCIÓN

En suelos que exhiben una jerarquía en el tamaño de los agregados el ligamiento entre partículas es mediado principalmente por compuestos orgánicos. Las partículas primarias y microestructuras de arcillas están confi-

nadas dentro de microagregados, los cuales son ligados a su vez y forman macroagregados de distintos tamaños (Tisdall, Oades 1980, 1982; Oades, Waters. 1991). Elliott y Coleman (1988) observaron que al labrar suelos evolucionados bajo gramíneas, la ruptura de los macro-

agregados incrementa la mineralización del material orgánico ubicado entre los microagregados. En cambio, en sitios cultivados donde se utilizan sistemas de labranza conservacionistas, o al implantar vegetación gramínoforme, similar a la natural, la formación de macroagregados parece estar conducida, inicialmente, por mecanismos de enlace que involucran a raíces e hifas de hongos. Con el transcurso del tiempo la materia orgánica particulada (MOP) y los productos orgánicos provenientes del metabolismo de microbios se acumulan entre los microagregados. Este mecanismo involucrado en la formación de macroagregados estables determina incrementos en la materia orgánica de los suelos.

La retroalimentación entre el ciclo del carbono orgánico del suelo y el de los agregados parece estar controlada por la formación y destrucción de asociaciones órgano-minerales. A éstas se las reconoce como integrantes del mecanismo de enlace que otorga alta estabilidad a los microagregados frente al humedecimiento súbito. No obstante, pueden encontrarse en una variedad de escalas espaciales y han sido divididas en complejos órgano-minerales primarios y secundarios (Christensen, 1996). Las asociaciones órgano-minerales secundarias pueden hallarse en las dos clases principales de tamaños de agregados que se reconocen frente al humedecimiento súbito, macroagregados y microagregados. Según Cambardella y Elliott (1992, 1993, 1994), la mayoría de los materiales que ligan microagregados para formar macroagregados pertenecen a una fracción liviana constituida por MOP de densidad relativamente baja y materiales orgánicos asociados a minerales que provendrían de la actividad de microbios. Jastrow (1996) corroboró que el crecimiento de las raíces e hifas fúngicas promueve la formación de macroagregados y que la actividad de microbios permite acumular sustancias orgánicas que ligan a las partículas o agregados del suelo. Al mismo tiempo observó que bajo condiciones favorables de temperatura y humedad y con adecuadas cantidades de minerales de arcilla y cationes polivalentes, una proporción significativa de la materia orgánica incorporada se asocia rápidamente con material mineral. Él propuso que la MOP facilita el ligamiento de microagregados dentro de macroagregados, pues constituiría a los núcleos donde se concentra el crecimiento de las hifas y la actividad de microbios. Bajo este modelo conceptual, el ciclo de formación de los agregados determina la dinámica de la MOP fina y ésta conduce a que el carbono orgánico en sitios no labrados se recluya en los macro-agregados, entre otras formas, como asociaciones órgano-minerales (Six *et al.*, 1999).

En climas húmedos fríos o templados se estudió la formación de ferrihidrita, mineral que bajo condiciones naturales evoluciona a partir de precipitados frescos de

hidróxido férrico con elevada superficie específica (Schwertmann; Fischer, 1973). Ácidos orgánicos que son productos del metabolismo de los microbios y aniones que son adsorbidos específicamente a la superficie del mineral, como silicatos, fosfatos, y sulfatos, retardan la tasa de transformación global de la ferrihidrita hacia minerales férricos cristalinos como la goethita (Schwertmann 1985; Baltpurvins *et al.*, 1996). La tasa de transformación global de la ferrihidrita también puede ser afectada por la adsorción inespecífica de cationes, fenómeno de origen exclusivamente electrostático y que acontecería con los iones calcio (Baltpurvins *et al.*, 1997).

Considerando la información precedente nos planteamos evaluar si la ferrihidrita es un mineral que está presente en los ambientes pedológicos del partido de Balcarce y, además, que bajo agricultura continua con labranza convencional disminuye pues evoluciona hacia formas cristalinas. Los objetivos fueron: (i) inferir la presencia de ferrihidrita en horizontes superficiales de suelos agrícolas del partido de Balcarce, y (ii) analizar si la extracción química de óxidos de hierro permite converger hacia el concepto de que en suelos evolucionados bajo gramíneas, el carbono orgánico asociado a óxidos de hierro intervendría en mecanismos de enlace que otorgan estabilidad a los agregados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de suelos fueron recolectadas de parcelas ubicadas en el campo experimental del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria de Balcarce (37° 45' S, 58° 18' O). Las mismas representan al material de horizontes superficiales de tres series de suelos bajo la combinación de dos sistemas de manejo. Las series de suelos identifican el paisaje característico del sector, pendientes adyacentes a las sierras de Tandilia y lomadas que decrecen al alejarse de las áreas más elevadas. Los suelos profundos, serie Mar del Plata, se encuentran en sectores cóncavos o plano cóncavos con ligeras pendientes entre lomas. Los moderadamente profundos, serie Azul, en pendientes y senos entre lomas y los someros, serie El Cruce, en las cúspides de las lomas. Según la Taxonomía de Suelos (Soil Survey Staff 1999) la serie Mar del Plata es un Argiudol Típico franco-fino, mixto, térmico. Las series Azul y El Cruce son Paleudoles Petrocálcicos. El límite superior del horizonte cementado puede ubicarse entre 70 y 100 cm de profundidad y 50 y 70 cm, respectivamente. La serie Azul distingue una familia fina, ilítica, térmica y El Cruce, una fina, mixta, térmica. Cada serie de suelo estuvo bajo dos tipos de utilización de tierras, agricultura continua con labranza convencional (ACL) y pasturas cultivadas (PC). Las muestras de suelos de sitios con ACL representan parcelas donde se ejecutaron ensayos de rotaciones de cultivos durante 17 años consecutivos. Los cultivos fueron soja, maíz, trigo y girasol. Para preparar la cama de siembra se utilizó arado de reja o disco en combinación con rastra de dientes. Durante este período la superficie del suelo se mantuvo libre de malezas mediante el uso de circular y rastra de dientes. El período de barbecho nunca fue menor de tres meses. El término PC se utilizó para identificar sitios en los cuales fueron

sembradas mezclas de gramíneas y leguminosas de calidad forrajera, los que al menos durante 17 años consecutivos no fueron pastoreados ni disturbados mecánicamente. En el estudio participaron 36 perfiles de suelos, seis para cada uno de los tratamientos. Antes del muestreo se abrieron calicatas y se verificaron las series de suelos utilizando características o atributos que permiten su identificación a campo (Cabria, Culot, 1994). El fraccionamiento sobre el cual se determinó el contenido de óxidos de hierro libres y asociados a compuestos orgánicos fue ejecutado por Cabria *et al.* (2002). Como en ese trabajo se determinó que el efecto de la ACLC disminuyó la proporción de macroagregados mayores de 2,38 mm de diámetro e incrementó la de microagregados menores de 250 µm, se reconsideraron las clases de tamaños de agregados y se reagruparon definiendo tres, macroagregados grandes (8-2,38 mm), pequeños (2,38-0,25 mm) y microagregados (< 0,25 mm).

Métodos de extracción de óxidos de hierro y análisis estadístico

La determinación de los óxidos de hierro se realizó mediante extracciones químicas. Sobre la base de la selectividad del extractante diferentes métodos permiten recuperar formas con distinto grado de cristalización y asociadas a diversas fracciones o compuestos del suelo (Reyes, Torren, 1997). Para establecer si el ambiente pedológico en el cual se desarrollan los Udoles del SE bonaerense inhibe o retarda la evolución de los óxidos de hierro hacia formas cristalinas, se utilizó el indicador propuesto por Campbell y Schwertmann (1984). Este índice, cociente entre las cantidades de óxidos de hierro extraídas con oxalato de amonio (Fe_{ox}) y las extraídas con ditionito (Fe_d), es indicativo de la presencia y cantidad de ferrihidrita. Cuando es mayor de 0,5 es posible asumir que la formación de óxidos de hierro cristalinos es inhibida o retardada, y formas paracrystalinas como la ferrihidrita tienden a ser dominantes sobre minerales como goethita y lepidocrocita (Schwertmann, 1985). La extracción de óxidos de hierro se realizó aplicando las técnicas de Holmgreen (1967) y (McKeague, Day, 1965). En la primera se utilizó como extractante al ditionito de sodio y como regulador de pH al citrato de sodio, mientras que en la segunda se utilizó, como extractante, oxalato de amonio. El tiempo de agitación utilizado en ambas técnicas fue de 16 horas, tiempo requerido para recuperar más del 90% de la cantidad de óxidos en muestras patrón. La técnica colorimétrica hace uso del reactivo ortofenantrolina, un agente reductor y citrato de sodio como regulador del pH. Los resultados se expresaron en porcentaje de hierro.

Sobre la base del análisis de varianza se evaluó el efecto de la ACLC en los distintos sitios de muestreo y se aplicó la prueba de comparación múltiple de Tukey para asimilar las medias del índice Fe_{ox}/Fe_d evaluándose, además, mediante la siguiente prueba de hipótesis:

$$H_0: \mu_{Fe_{ox}/Fe_d} \leq 0,5 \quad H_1: \mu_{Fe_{ox}/Fe_d} > 0,5$$

También mediante una prueba de Tukey se compararon los promedios de las proporciones para los distintos tipos de agregados y, además, el contenido de hierro asociado al carbono orgánico en cada tamaño de agregado. Del mismo modo se evaluó entre los sitios de muestreo, el calcio y sílice soluble, el contenido de materia orgánica y el pH.

Los análisis estadísticos se realizaron utilizando el módulo SAS/STAT del programa estadístico SAS (α = 0,05).

Métodos para la determinación del Materia orgánica, pH, sílice y calcio soluble.

El contenido de materia orgánica se determinó mediante el método de Walkley Black (Pauwels *et al.*, 1992).

El pH del suelo se determinó en una relación suelo – agua 1:2.5. Peech (1965). La concentración del ion hidronio en la solución resultante se midió con pH metro de electrodo combinado de vidrio.

La determinación del contenido de Sílice se realizó mediante el método colorimétrico de Kilmer (Kilmer, 1965), en el que se extrae como ácido silícico mediante una solución de hidróxido de sodio al 15%.

Para determinar el Ca⁺⁺ soluble se realizó una pasta de saturación de acuerdo al método de Bower y Wilcox (Bower, Wilcox, 1965). La concentración del Ca⁺⁺ se midió en la solución por espectrofotometría de absorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de varianza para el índice Fe_{ox}/Fe_d de los sitios de muestreo determinó que hubo interacción entre los factores suelo y manejo (R²: 0,88, CV%: 8,19 y valor p: 0,0072). El efecto de la ACLC fue significativo en los ambientes pedológicos de suelos profundos y someros (valor p: <0,001 y 0,050 serie Mar del Plata y El Cruce, respectivamente). El promedio del índice Fe_{ox}/Fe_d en cada serie de suelo fue menor bajo ACLC, pero en la serie Azul, suelo moderadamente profundo, no se diferencia estadísticamente (Tabla 1).

Tabla 1. Medias del índice Fe_{ox}/Fe_d y prueba de hipótesis para los sitios de muestreo.

Table 1. Means of the Fe_{ox}/Fe_d index and test of hypothesis for sampled places.

Serie de suelo	Índice Fe _{ox} /Fe _d	Prueba de hipótesis H ₀ : μ _{Fe_{ox}/Fe_d} ≤ 0,5 H ₁ : μ _{Fe_{ox}/Fe_d} > 0,5
Mar del Plata (Pc)	0,363 a	ns
Mar del Plata (Pp)	0,477 b	ns
Azul (MPc)	0,392 ab	ns
Azul (MPp)	0,399 ab	ns
El Cruce (Sc)	0,565 c	*
El Cruce (Sp)	0,616 d	*

Fe_{ox}: hierro extraído con oxalato. Fe_d: hierro extraído con ditionito. S: somero. MP: moderadamente profundo. P: profundo. c: cultivos labrados. p: pasturas cultivadas. Letras distintas indican diferencias significativas. ns: media ≤ 0,5. *: media > 0,5. (p<0,05).

Fe_{ox}: Iron removed with oxalate. Fe_d: Iron removed with dithionite. S: shallow. MP: moderately deep. P: deep. c: tillage crop. p: crop-pasture. Different letters indicate significant differences. ns: mean ≤ 0.5. *: mean > 0.5. (p<0.05).

En los suelos someros las magnitudes del índice Fe_{ox}/Fe_d permiten inferir, independientemente del manejo que la ferrihidrita estaría presente y sería el óxido de hierro más abundante (Tabla 1). En los restantes sitios de muestreo la prueba de hipótesis determinó que debe asumirse que los valores promedios del índice son $\leq 0,5$. En los suelos profundos con PC el promedio fue 0,48, por lo tanto si bien la ferrihidrita estaría presente éste no sería el óxido de hierro más abundante. En estos suelos y bajo ACLC el valor promedio del indicador fue el más bajo (0,36), siendo 0,3 el límite a partir del cual se asume que la evolución de los óxidos de hierro hacia formas cristalinas no es interferida. En los suelos moderadamente profundos el valor aproximado del índice fue 0,4, lo cual permite interpretar que independientemente del

manejo, la cantidad de ferrihidrita sería similar que en los suelos profundos (Tabla 1).

Los promedios de las proporciones que corresponden a los distintos tamaños de agregados evidencian un efecto de la labranza sobre la distribución del tamaño de los agregados. Bajo ACLC disminuyeron los macroagregados grandes y se incrementaron los microagregados (Tabla 2).

De los macroagregados de la serie El Cruce se extrajeron, con oxalato de amonio, las mayores cantidades de hierro, y al igual que en la serie Mar del Plata, el efecto de la ACLC se asoció con una disminución del hierro en los macroagregados y un incremento en los microagregados (Tabla 3). También las mayores cantidades de

Tabla 2. Proporciones promedio para los tamaños de agregados.

Table 2. Proportions means in each size class.

Serie de Suelo	Macroagregados		Microagregados
	Grandes (8-2,38 mm)	Pequeños (2,38-0,25 mm)	(< 0,25 mm)
% de hierro			
Mar del Plata (Pc)	0,36 b	0,31 a	0,33 b
Azul (MPc)	0,46 b	0,25 a	0,29 b
El Cruce (Sc)	0,47 b	0,26 a	0,27 b
Mar del Plata (Pp)	0,62 a	0,29 a	0,09 a
Azul (MPp)	0,66 a	0,26 a	0,08 a
El Cruce (Sp)	0,69 a	0,24 a	0,07 a

S: somero. MP: moderadamente profundo. P: profundo. c: cultivos labrados. p: pasturas cultivadas.

En cada columna letras distintas indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

S: shallow. MP: moderately deep. P: deep. c: tillage crop. p: crop-pasture.

In each column, different letters indicate significant differences ($p < 0,05$).

Tabla 3. Hierro extraído con oxalato de amonio en agregados de suelos.

Table 3. Iron oxides removed with ammonium oxalate in soil aggregates.

Serie de Suelo	Macroagregados		Microagregados
	Grandes (8-2,38 mm)	Pequeños (2,38-0,25 mm)	(< 0,25 mm)
% de hierro			
Mar del Plata (Pc)	0,147 a	0,149 a	0,142 bc
Azul (MPc)	0,153 ab	0,158 ab	0,149 c
El Cruce (Sc)	0,170 c	0,179 c	0,166 d
Mar del Plata (Pp)	0,161 bc	0,165 b	0,133 ab
Azul (MPp)	0,154 ab	0,156 ab	0,123 a
El Cruce (Sp)	0,183 d	0,186 d	0,151 c

S: somero. MP: moderadamente profundo. P: profundo. c: cultivos labrados. p: pasturas cultivadas.

En cada columna letras distintas indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

S: shallow. MP: moderately deep. P: deep. c: tillage crop. p: crop-pasture.

In each column, different letters indicate significant differences ($p < 0,05$).

hierro en los microagregados de la serie Azul fueron extraídas bajo ACLC, pero en esta serie de suelo la cantidad de hierro en los macroagregados fue similar en los dos sistemas de manejo.

Los resultados resumidos en la Tabla 4 muestran que el contenido de materia orgánica fue menor en las tres series de suelos bajo ACLC. No obstante, las medias de las series El Cruce no se diferenciaron estadísticamente.

También bajo ACLC fue menor el pH de los suelos, medias que se diferenciaron estadísticamente de las de sitios con pasturas. Además, dentro de cada sistema de manejo el pH fue mayor en los horizontes de la serie El Cruce.

El Si, al igual que las variables precedentes, disminuyó bajo ACLC; y conforme al sistema de manejo que sea considerado, el calcio soluble en los suelos moderadamente profundos sería similar que en los someros o profundos. Independientemente del sistema de manejo los mayores contenidos de hierro asociados a carbono orgánico se extrajeron en muestras de la serie El Cruce. Los de la serie Azul fueron similares en ambos sistemas de manejo y no se diferenciaron de los de la serie Mar del Plata.

Se ha propuesto para suelos similares a los del Sudeste Bonaerense, Molisoles, que la formación de los microagregados comienza cuando residuos vegetales y hongos son incorporados a los macroagregados bajo la forma de MOP, fracción que descompuesta y fragmentada se transforma en MOP fina (Six *et al.*, 1999). Este material encapsulado por partículas minerales conforma microagregados estables con “núcleos orgánicos”, que aunque ricos en carbohidratos químicamente atractivos para los microorganismos, están protegidos de una rápida descomposición. Los mucílago y metabolitos pro-

ducidos por los microbios permiten la incrustación de partículas minerales y la deposición de asociaciones órgano-minerales resultando agregados muy estables (Golchin *et al.*, 1994). Estas estructuras físicamente protegidas y estabilizadas químicamente son “microagregados nuevos” (Six *et al.*, 1999), que gracias a la acción de compuestos orgánicos, asociaciones órgano-minerales, raíces e hifas de hongos quedan recluidos en los macroagregados (Tisdall, Oades, 1982; Dexter, 1988; Oades, Water, 1991, entre otros). Independientemente del tamaño de los agregados, el hierro que se extrae con oxalato de amonio proviene de óxidos de hierro asociados a compuestos orgánicos. Por lo tanto, las consideraciones previas permiten argumentar porqué en los dos sistemas de manejo, los porcentajes de hierro fueron mayores en los macroagregados que en los microagregados. Eventualmente la ruptura de los macroagregados facilita la descomposición de compuestos orgánicos que junto a las raíces e hifas de hongos le proporcionan estabilidad a las estructuras de los macroagregados (Tisdall; Oades, 1991). Las fuerzas ejercidas por las labores interrumpen, periódicamente, el ciclo de formación de los agregados, y una proporción de los microagregados nuevos no queda recluida en los macroagregados (Six *et al.*, 1999). Esto permite comprender porque bajo ACLC disminuyó el hierro asociado a compuestos orgánicos en los macroagregados y aumentó en los microagregados. Considerando que en los suelos estudiados la labranza convencional sólo se asoció con la pérdida de estabilidad en macroagregados (Cabria *et al.*, 2002), bajo ACLC el incremento en los porcentajes de hierro asociados a compuestos orgánicos en los microagregados, provendría, principalmente,

Tabla 4. Materia orgánica (%), pH, Sílice (%), Ca⁺⁺ soluble (cmol.kg⁻¹) y Hierro extraído con oxalato de amonio (%).

Table 4. Organic matter (%), pH, Silica (%), Ca⁺⁺ soluble (cmol.kg⁻¹) and Iron oxides removed with ammonium oxalate (%)

Serie de suelo	MO	pH	Si	Ca ⁺⁺	Fe _{ox}
Mar del Plata (Pc)	6,06 a	5,36 a	40,28 ab	0,055 a	0,146 a
Mar del Plata (Pp)	8,47 c	5,73 b	44,82 bc	0,085 ab	0,160 b
Azul (MPc)	5,62 a	5,28 a	35,43 a	0,103 b	0,154 ab
Azul (MPp)	7,58 b	5,83 b	47,01 bc	0,085 ab	0,153 ab
El Cruce (Sc)	7,59 b	5,65 ab	36,52 a	0,102 b	0,172 c
El Cruce (Sp)	7,67 b	6,09 b	48,89 c	0,132 c	0,182 d

S: somero. MP: moderadamente profundo. P: profundo. c: cultivos labrados. p: pasturas cultivadas. MO: materia orgánica. Si: sílice. Ca⁺⁺: calcio soluble. Fe_{ox}: hierro extraído con oxalato de amonio. En cada columna letras distintas indican diferencias significativas (p<0,05). S: shallow. MP: moderately deep. P: deep. c: tillage crop. p: crop-pasture. MO: organic matter. Si: Silica. Ca⁺⁺: calcium soluble. Fe_{ox}: Iron oxides removed with ammonium oxalate. In each column, different letters indicate significant differences (p<0,05).

de minerales que constituyen asociaciones órgano-minerales en microagregados nuevos que no permanecerían recludos en los macroagregados. De este modo, la extracción química de óxidos de hierro asociados a compuestos orgánicos por tamaños de agregados, permite sostener el concepto que en los sitios no labrados los microagregados nuevos se recluyen en macroagregados estables.

Independientemente del tipo de suelo y manejo, los resultados del índice Fe_{ox}/Fe_d permitieron inferir presencia de ferrihidrita en los agregados de los horizontes superficiales; y aunque fue variable la magnitud del efecto de la ACLC entre series de suelos, este sistema de manejo se asoció con una disminución en el contenido del mineral. Dado el ciclo de formación de los microagregados (Golchin *et al.*, 1994), consideramos que el medio que circunda a la MOP fina sería un sitio donde están dadas las condiciones para la formación y acumulación de ferrihidrita. Esto se vincula al hecho que la MOP fina está siendo degradada por microorganismos, pudiéndose hallar ácidos orgánicos derivados del metabolismo de los microbios. Estas moléculas orgánicas poseen grupos carboxilhidroxílico, que en presencia de aniones silicatos y fosfatos y cationes calcio reaccionan química y fisicoquímicamente disminuyendo la tasa de transformación global de la ferrihidrita hacia minerales férricos cristalinos. Particularmente los silicatos forman una red inmóvil sobre la superficie de la ferrihidrita (Baltpurvins *et al.*, 1996); y es bajo esta combinación de factores que la ferrihidrita en los ambientes naturales se acumula integrando asociaciones órgano-minerales (Schwertman, 1985). Sin embargo, es sabido que al incrementarse el pH también lo hace la tasa de transformación de la ferrihidrita hacia formas cristalinas (Baltpurvins *et al.*, 1996). Si este concepto es considerado, la razón que permitiría justificar que a mayores pH se hayan observado los índices Fe_{ox}/Fe_d más elevados, es el hecho que en los horizontes estudiados a medida que el pH aumenta también lo hace la cantidad de calcio soluble. Aunque el Ca^{++} no previene la nucleación de goethita, la adsorción de este catión afecta el crecimiento de los cristales de goethita y puede ejercer un efecto retardador sobre la tasa de transformación global de la ferrihidrita. A la adsorción del calcio se la considera una barrera eficaz para la disolución de la ferrihidrita, condición necesaria para que este óxido paracrystalino evolucione hacia goethita (Baltpurvins *et al.*, 1997).

CONCLUSIONES

En este trabajo los fundamentos que permitieron explicar la cantidad de ferrihidrita y hierro asociado a carbono

orgánico en distintos tamaños de agregados son: (i) la dinámica del carbono orgánico y su asociación con minerales dentro del ciclo de formación de los agregados, (ii) el modo en que las labores alteran el ciclo de formación de los agregados y (iii) el efecto que ejerce el calcio soluble sobre la tasa de transformación global de la ferrihidrita. Bajo condiciones naturales en los horizontes superficiales de suelos estudiados el secuestro del carbono orgánico asociado a minerales, ferrihidrita entre otros, ocurriría en microagregados que quedan recludos en macroagregados estables. Como la retroalimentación entre el ciclo del carbono orgánico en los suelos y el de los agregados es mediante la síntesis y destrucción de asociaciones órgano-minerales y, además, en ambientes naturales la ferrihidrita se acumula integrando este tipo de asociaciones; sugerimos que este mineral de hierro paracrystalino junto con raíces, hifas y bioproductos de origen microbiano establecerían mecanismos de enlaces que otorgan estabilidad a los agregados. De este modo, la extracción química de óxidos de hierro permite converger hacia el concepto de que en suelos evolucionados bajo gramíneas, el carbono orgánico asociado a óxidos de hierro intervendría en mecanismos de enlace que otorgan estabilidad a los agregados.

BIBLIOGRAFÍA

- Baltpurvins, K; R Burns & G Lawrance. 1996. Effect of pH and Anion Type on the Aging of Freshly Precipitated Iron (III) Hydroxide Sludges. *Environmental Science & Technology*. 30: 939-944.
- Baltpurvins, K; R Burns & G Lawrance. 1997. Effect of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Anion Type on the Aging of Iron(III) Hydroxide precipitates. *Environmental Science & Technology*. 31: 1024-1032.
- Bower, Wilcox. 1965. Soluble Salts. *En: Method of Soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Ed. Black, Am. Soc. Of Agronomy, Soil Sci. Soc. Of America, 677 South Segoe Road, Madison, WI53711, USA. 933 – 951.
- Cabria, F & J Culot. 1994. Selección y utilización de características edáficas para discriminar series de Argiudoles en el Sudeste Bonaerense. *Ciencia del Suelo* 12: 41-55.
- Cabria, F; M Calandrini & G Monterubbianesi. 2002. Tamaño y estabilidad de agregados y su relación con la conductividad hidráulica saturada en suelos bajo labranza convencional y praderas. *Ciencia del Suelo* 20: 69-80.
- Cambardella, C & E Elliott. 1992. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivate sequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 777-783.
- Cambardella, C & E Elliott. 1993. Carbon and nitrogen distribution in aggregates from cultivated and native grassland soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 1071-1076.
- Cambardella, C & E Elliott. 1994. Carbon and nitrogen dynamics of soil organic matter fractions from cultivated grassland soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 123-130.

- Campbell, A & U Schwertmann. 1984. Iron oxide mineralogy of placic horizons. *J. Soil Sci.* 35: 569-582.
- Christensen, B. 1996. Carbon in primary and secondary organomineral complexes. P. 97-165. *En: Carter M. and Stewart B (eds), Structure and Organic Matter Storage in Agricultural Soils.* CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
- Dexter, A. 1988. Advances in characterization of soil structure. *Soil Tillage Res.* 11: 199-238.
- Edwards, A & J Bremner. 1967. Microaggregates in soils. *J. Soil Sci.* 18: 64-73.
- Elliott, E & D Coleman. 1988. Let the soil work for us. *Ecol. Bullet.* 39: 23-32.
- Golchin, A; J Oades; J Skjemstad & P Clark. 1994. Soil structure and carbon cycling. *Aust. J. Soil Res.* 32: 1043-1068.
- Holmgreen, G. 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31: 210-211.
- Jastrow, J. 1996. Soil aggregate formation and accrual of particulate an mineral-associated organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 28: 665-676.
- Kilmer. 1965. Silicon. *En: Method of Soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties.* Ed. Black, C.A. 959-962.
- McKeague, J & J Day. 1965. Dithionite and oxalate extractable Fe And Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46: 13-22.
- Oades, J. 1984. Soil organic matter and structural stability, mechanisms and implications for management. *Plant Soil* 76: 319-337.
- Oades, J & A Waters. 1991. Aggregate hierarchy in soils. *Aus. J. Soil Res.* 29: 815-828.
- Pauwels, J; E Van Ranst; M Verloo & R Smith. 1992. Manual de Laboratorio de Pédologie. *Publications Agricoles* 28 AGCD. Belgique.
- Peech, M. 1965. Method for soil pH in water. Hydrogen-ion activity. *En: Method of Soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties.* Ed. Black, C A 915 - 926.
- Reyes, I & J Torren. 1997. Citrate-ascorbate as a highly selective extractant for poorly crystalline iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 1647-1654.
- SAS Institute, Inc. 1988. SAS/STAT User's Guide, Version 6.
- Schwertmann, U & W Fischer. 1973. Natural "amorphous" ferric hydroxide. *Geoderma* 10: 237-247.
- Schwertmann, U. 1985. The effect of pedogenetic environments on iron oxide mineral. *En: Stewart BA. Eds. Advances in Soil Science.* Volume 1. Springer - Verlag. NY. p. 171-200.
- Six, J; E Elliott & K Paustian. 1999. Aggregate and soil organic matter dynamics under conventional an no-tillage systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 1350-1358.
- Soil Survey Staff. 1999. Soil Taxonomy. 2nd Ed. U.S. Dept. of Agric. Natural Resources Conservation Service. U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
- Tisdall, J & J Oades. 1980. The effect of crop rotation on aggregation in red-brown earth. *Aust. J. Soil Res.* 18: 423-433.
- Tisdall, J & J Oades. 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *J. Soil Sci.* 33: 141-163.