

CUESTIONABLE VALIDEZ DE LOS FRACCIONAMIENTOS DEL FOSFORO EDAFICO *

Soledad María Cuccia (1) y León Nijensohn (2)

Facultad Ciencias Agrarias - C. de Correo 7, Chacras de Coria - (5505) Mendoza

RESUMEN

En el fraccionamiento del fósforo inorgánico de 18 suelos aluviales se observó que, en todos los casos, la suma del P de las fracciones era inferior al P extraído directamente por un único tratamiento con H_2SO_4 0,5N, del cual daba cuenta, en promedio, tan sólo un 40 por ciento.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación, con y sin omisión de algunas de sus etapas, del procedimiento de fraccionamiento de Chang y Jackson-Fife-Petersen y Corey a compuestos conocidos de P, demostraron que el tratamiento con NH_4F 0,5N, pH 8,2, fue el responsable de la ulterior, artificial e importante disminución de la fracción extraída con H_2SO_4 0,5N, que es la atribuida a $P-Ca$. Además, parte del P de los compuestos de calcio conocidos apareció en las fracciones que se suponía debían corresponder a $P-Al$ y P ocluido.

De las consideraciones precedentes se concluyó que las fracciones de P aisladas como resultado de sucesivas extracciones no corresponden, necesariamente, ni cuali ni cuantitativamente a formas o grupos de formas definidas.

Palabras Clave: Fósforo, fraccionamiento; fósforo del suelo; fosfatos de calcio del suelo.

QUESTIONABLE VALIDITY OF SOIL INORGANIC PHOSPHORUS FRACTIONATION

ABSTRACT

When 18 alluvial irrigated soils were submitted to P fractionation by Chang and Jackson procedure, as modified by Fife and by Petersen and Corey, it was observed that in all cases the sum of all inorganic P fractions was, in average, only 40 for cent of the P extractated by a direct and single treatment with H_2SO_4 0,4N.

The results obtained by the application of complete and incomplete fractionation procedures (with and without the omission of some steps) on pure phosphorus species, showed that the NH_4F 0,5N, pH 8,2 treatment was the responsible of the important ulterior artificial decrease in the $P-Ca$ fraction, as extracted with H_2SO_4 0,5N. Besides, some of the P of the calcium phosphate compounds fractionated appeared in the fractions assumed to be $P-Al$ and P ocluded.

From the above considerations it was concluded that soil P fractions, as resulting from consecutive extractions steps, do not correspond necessarily neither qualitatively nor quantitatively to definite forms or groups of forms.

Key Words: Phosphorus, fractionation; soil phosphorus. soil calcium phosphates.

* Este trabajo pertenece al programa subvencionado por el Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Cuyo (CIUNC) y SUBCYT - CONICET y fue presentado en el X Congreso Argentino y VIII Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, Mar del Plata, 1983.

- 1) Becaria del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET.
- 2) Profesor Titular de Edafología y Director del Instituto de Suelos y Riego. Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza. Investigador del CONICET.

INTRODUCCION

El fraccionamiento del P inorgánico edáfico mediante una serie de extracciones sucesivas con distintos reactivos pretende identificar y cuantificar, sino minerales específicos, por lo menos grupos definidos de compuestos de fósforo cuya presencia y proporción podrían arrojar luz sobre la pedogénesis del suelo estudiado, así como fundamentar pronósticos sobre posibilidades de respuesta a la fertilización en condiciones agroecológicas determinadas.

Los procedimientos empleados suponen que en cada una de las etapas se separan de P preexistentes en el suelo y, en el procedimiento aquí empleado, que cada una de las extracciones es completa para la forma respectiva. Es así que se reconocen, fundamentalmente, 5 fracciones cuya suma debiera equivaler, o casi, a la totalidad del fósforo inorgánico: las así llamadas fósforo lábil (P⁻La); fósforo ligado al aluminio (P⁻Al); fósforo ligado al hierro (P⁻Fe); fósforo ligado al calcio (P⁻Ca) y fósforo ocluido (P⁻Ocl).

Las dudas sobre el cumplimiento de los supuestos básicos de los procedimientos de fraccionamiento nos surgieron a partir de la aplicación de la técnica de

Chang y Jackson (1957), con las modificaciones introducidas por Fife (1959) y Petersen y Corey (1966), al estudio de 18 suelos aluviales de Mendoza (Cuccia y Nijensohn, 1978), cuyas características generales se consignan en Tabla 1.

En efecto, al verificarse en todos los casos una diferencia apreciable entre el P inorgánico total estimado y el resultante de la suma de fracciones, se intentó establecer la presencia de formas inorgánicas insolubles en ácido sulfúrico. A tal efecto se hicieron extracciones directas con H₂ SO₄ 0,5N obteniéndose el sorprendente resultado que, en todos los casos, el P extraído directamente con H₂ SO₄ 0,5N superaba ampliamente (más del 100 por ciento, en general) a la suma de fracciones, una de las cuales era, justamente, la resultante de la extracción con H₂ SO₄ 0,5N (Tabla 2).

Para explicar estos resultados se hipotetizó la formación de compuestos insolubles en H₂ SO₄ 0,5N durante la marcha analítica, al mismo tiempo que se puso en duda la especificidad de los reactivos empleados frente a la naturaleza química de las fracciones que se pretenden separar. El objetivo de este trabajo fue el de comprobar la verosimilitud de tales supuestos.

TABLA 1: Origen y características de muestras de suelos regadíos de la provincia de Mendoza utilizadas para el fraccionamiento de fósforo.

Procedencia de las muestras (0 - 30 cm)	Textura	Conductividad eléctrica dSm ⁻¹	CO ₃ Ca g %	pH en pasta de saturación	Materia orgánica %
La Quebrada - Tunuyán	Franco-arenoso	0,450	0,074	8,00	0,14
Campamentos - Rivadavia	Franco-arenoso	4,890	10,896	7,88	0,07
La Consulta - San Carlos	Franco	1,998	4,732	7,60	1,52
Tres Esquinas - Junín	Franco	1,848	4,550	7,68	1,17
Medrano - Rivadavia P ₃₇	Arenoso	1,704	10,224	7,50	0,05
El Sauce - Guaymallén	Franco	6,994	6,086	7,73	1,86
Vista Flores - Tunuyán	Franco	3,040	4,584	7,77	1,04
Medrano - Rivadavia A	Franco	4,285	6,793	7,50	0,12
Kilómetro 8 - Guaymallén	Arcilloso	2,911	12,782	7,69	2,50
Chacras de Coria - Luján	Franco-limoso	3,257	5,636	7,85	0,83
Medrano - Rivadavia B	Franco	3,428	6,507	7,50	0,09
Las Carreras - Tupungato	Franco-arenoso	0,748	0,295	7,20	1,83
Las Acequias - Junín	Franco	3,280	4,675	7,70	1,38
Nueva California - San Martín	Franco-arenoso	1,179	5,007	8,01	0,21
Medrano - Rivadavia C	Franco-arenoso	2,045	7,384	7,50	0,05
Cruz de Piedra - Maipú	Franco	1,748	5,071	7,93	0,48
Barrancas - Maipú	Franco-arenoso	3,000	5,227	8,00	0,07
Potrerillos - Luján	Arcilloso	0,950	0,368	7,80	1,38
Valores Medios		2,653	5,60	7,71	0,82

TABLA 2: Fósforo inorgánico por extracción directa y como suma de fracciones en suelos regadíos de Mendoza.

Muestras	Extracción directa con H ₂ SO ₄ 0,5N (1)	P ⁻ La + P ⁻ Al + P ⁻ Fe + P ⁻ Ocl. + P ⁻ Ca (2)	P no recuperado	
	P, µg/g		P, µg/g (3)	(3/1) 100 %
La Quebrada	520	269	251	48
Campamentos	537	284	253	47
La Consulta	829	295	534	64
Tres Esquinas	698	230	468	67
Medrano P ₃₇	505	259	246	48
El Sauce	409	263	146	36
Vista Flores	794	373	421	53
Medrano A	693	267	426	61,5
Kilómetro 8	816	255	561	69
Chacras de Coria	698	228	470	67
Medrano B	660	253	407	62
La Carrera	428	223	205	48
Las Acequias	876	260	616	70
Nueva California	537	202	335	62
Medrano C	631	211	420	66
Cruz de Piedra	634	213,5	420,5	66
Barrancas	587	173	414	70
Potrerrillos	395	181	214	54
Valores medios	625	247	378	59

MATERIALES Y METODOS

1) Fraccionamiento de fosfato tricálcico en mezcla siml suelo:

Se incorporó en forma homogénea Ca₃(PO₄)₂ p.a. con cuarzo molido, y pasado por tamiz de 1 mm, de modo de conseguir una concentración final de P de 500 µg/g. En esta mezcla se realizó un fraccionamiento completo, de acuerdo al procedimiento citado en la Introducción, y, aparte, se realizó una extracción directa con H₂SO₄ 0,5N.

2) Fraccionamientos en compuestos sintéticos:

Se realizaron fraccionamientos completos y, alternativamente, con omisión de los tratamientos con NH₄Cl, 1N, NH₄F 0,5N, pH 8,2 y Citrato-Ditionito de Na, sobre especies puras de fósforo: Hidroxiapatita (HA), Fosfato de Aluminio ((PA) y Fosfato Dicalcico Dihidratado (PDCD).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos

en el fraccionamiento del Ca₃(PO₄)₂ en la mezcla cuarzosa. De su observación se destacan los siguientes aspectos:

- 1) Una recuperación del 100 por ciento del P incorporado por extracción directa con H₂SO₄ 0,5N.
- 2) Una recuperación de sólo el 81 por ciento como suma de las distintas fracciones aparentes.
- 3) Una determinación del 58 por ciento del P presente como P⁻ labil, proporción algo exagerada, ya que supera en c.a. 10 por ciento la solubilidad del fosfato tricálcico.
- 4) Un 22,8 por ciento de P como formas inexistentes en la fuente original.
- 5) Una falta total de recuperación de fósforo ligado al calcio. El 19 por ciento de fósforo no recuperado podría deberse a la formación de compuestos insolubles al H₂SO₄ 0,5N durante los tratamientos previos. El mayor porcentaje de P labil respondería a que el NH₄Cl 1N utilizado en su determinación tiene un pH de 5,57. Esta circunstancia, que no se explicita en donde ha sido propuesto este reactivo (Chang y Jackson, 1957), no tendría importancia en suelos calcáreos, por su alto poder amortiguador de pH, o en suelos de acidez equivalente a pH 5,6 o menor, pero podría exagerar la proporción de P⁻ labil en suelos ente pH 6 y 7 que no tuviesen una suficiente capacidad reguladora.

TABLA 3: Fraccionamiento de una mezcla de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en cuarzo molido - P: 500 $\mu\text{g/g}$.

Repetición	Fracciones Determinadas					Suma de fracciones	Extracción directa con H_2SO_4 0,5 N
	P ⁻ La	P ⁻ Al	P ⁻ Fe	P ⁻ Ocl.	P ⁻ Ca		
1	273	45	-	70	-	388	519
2	300	54	-	61	-	415	487
3	300	43	-	74	-	417	508
4	292	43	-	68	-	403	487
Media \pm σ	291 \pm 13	46,2 \pm 5,2	-	68 \pm 5,4	-	406 \pm 13	500 \pm 16
Media, en % del P total presente	58,2	9,2	-	13,6	-	81,2	100

TABLA 4: Fraccionamiento de compuestos puros de fósforo.

Compuesto		Fósforo total		Fósforo de fracciones				
		P, $\mu\text{g/g}$						
		Calculado	Observado Σ fracciones	P ⁻ La (1)	P ⁻ Al	P ⁻ Fe	P ⁻ ocl.	P ⁻ Ca
Hidroxiapatita (HA)	a	185 (2) (100) (3)	132 (71)	0	27 (14,5)	Vestig.	0	105 (56,5)
	b	185 (100)	185 (100)	omitido	omitido	11 (6)	omitido	174 (94)
Fosfato de aluminio (PA)	a	254 (100)	254 (100)	0	254 (100)	-	-	-
	b	254 (100)	178 (70)	omitido	omitido	65 (26)	omitido	113 (44)
Fosfato dicálcico dihidratado (PDCD)	a	180 (100)	97 (54)	0	29 (16)	Vestig.	0	68 (38)
	b	180 (100)	171 (95)	omitido	omitido	50 (28)	omitido	121 (67)

(1) NH_4Cl previamente neutralizado.
(2) $\mu\text{g/g}$.
(3) Valor relativo.

La aparición de P, proveniente de la fuente de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, en las extracciones correspondientes a las presuntas categorías de P⁻Al y P⁻ ocluido, advierten sobre la incompleta especificidad de los reactivos respectivamente empleados.

Los resultados encontrados en los fraccionamientos de especies puras de P se muestran en la Tabla 4 y ellos confirman, en general, las conclusiones que se enuncian en el párrafo anterior, con las siguientes consideraciones adicionales:

- 1) Como se tuvo la precaución de neutralizar previamente a pH 7, con OHNH_4 1 + 9, el NH_4 Cl 1N utilizado en el primer paso de la técnica, el P lábil extraído resultó nulo en todos los casos.
- 2) En la HA la recuperación total en el fraccionamiento completo fue de sólo el 71 por ciento del P real, apareciendo bajo forma de P^- Al un 15 por ciento. Esas mismas tendencias a disminuir la proporción de P^- Ca y a la aparición de presunto P^- Al, realmente inexistente, aparecen en el fraccionamiento del PDCD. En cambio, cuando se omite el tratamiento con HN_4 F la recuperación del P es completa, aunque subsiste la aparición de P, ahora aparentemente como P^- Fe: menos en la HA (6 por ciento) que en el PDCD (28 por ciento).
- 3) El P^- Al es cuantitativamente recuperado en la extracción con NH_4 F pero, si este paso se omite, la recuperación total es de sólo el 70 por ciento, del cual aparece como P^- Fe el 26 por ciento y como P^- Ca el 44 por ciento.
- 2) El tratamiento con NH_4 F 0,5N, pH 8,2, si bien cumple con el objetivo de extraer el P^- Al tiene dos otros efectos, siendo éstos indeseables:
 - a) disuelve una parte no despreciable de los fosfatos ligados al calcio, tanto del tipo de la HA como del PDCD y,
 - b) provoca una disminución notable del P^- Ca, extraíble posteriormente con H_2 SO_4 . El resultado neto de los efectos a) y b) es una disminución en el P total determinado como suma de todas las fracciones en la marcha completa, con respecto al extraíble directamente con H_2 SO_4 .
- 3) El tratamiento citrato de sodio-ditionito dirigido a la extracción del P ocluido puede solubilizar también parte del P^- Ca, efecto ya señalado por Syers et al. (1972) como consecuencia de los complejos formados por acción del NH_4 F.
- 4) El tratamiento con OHNa 0,1N sólo extrae una proporción significativa de P^- Ca a partir del PDCD cuando se suprime el tratamiento previo con NH_4 F.
- 5) De todo lo anterior se deduce que si bien las correlaciones empíricas entre niveles de respuesta y proporciones de P correspondientes a las distintas fracciones pueden ser útiles para los tipos de suelos en las que fueron determinadas, es muy cuestionable tanto su generalización como la pretensión de identificar a cada una de dichas fracciones con formas específicas de P y, menos aún, cuantificarlas con exactitud.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y de la discusión de ellos, se pueden extraer las siguientes principales conclusiones:

- 1) En suelos no calcáreos, de ligeramente ácidos a neutros, con bajo poder regulador (v. gr. pobres en coloides) de pH, la extracción con NH_4 Cl 1N cuyo pH es 5,57 puede disolver una fracción del P^- Ca sobreestimando el P considerado como "lábil".

REFERENCIAS

- Chang, S. C. y M. L. Jackson, 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84: 133-144.
- Cuccia, S. M. y L. Nijensohn, 1978. Fraccionamiento de fósforo en suelos regadíos de Mendoza. Resumen N° 82, in Resúmenes de las II Jornadas de Investigación de la Universidad Nacional de Cuyo -C.I.U.N.C.- Mendoza.
- Fife, C. V., 1959. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphate. III Detailed studies on selected soils. *Soil Sci.* 93: 113-123.
- Petersen, G. W. y R. B. Corey, 1966. A modified Chang and Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30: 563-565.
- Syers, J. K.; G. W. Smillie and J. D. H. Williams, 1972. Calcium fluoride formation during extraction of calcareous soils with fluoride. I. Implications to inorganic P fractionation schemes. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 20-25.
- Williams, J. D. H.; J. K. Syers and T. W. Walker, 1967. Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31: 736-739.