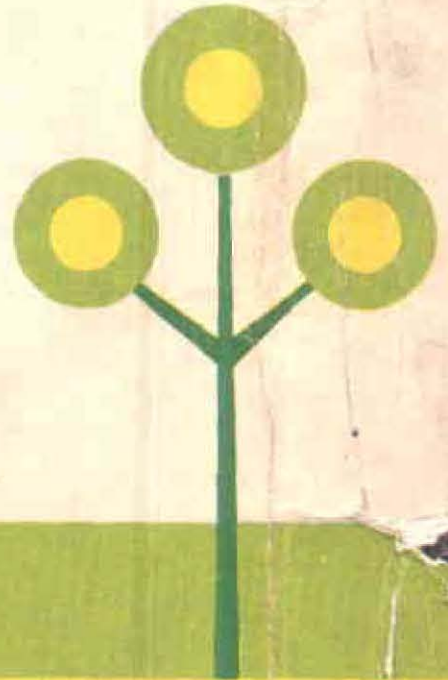


597  
Cop. 2a.

# PROPIEDADES QUIMICAS <sup>258</sup> DE LOS SUELOS

11 MAR, 1983

BIBLIOTECA AGROPECUARIA  
DE COLOMBIA



# IGAC

Volumen X No. 11

Bogotá D. E. 1974

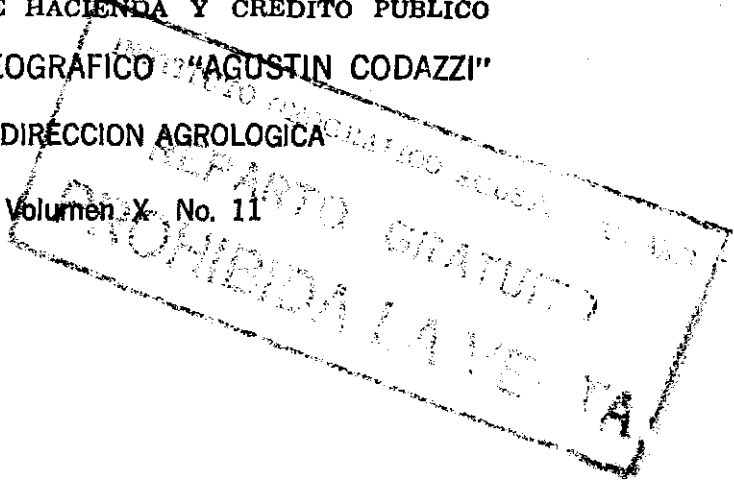
INSTITUTO GEOGRAFICO "AGUSTIN C.  
SUBDIRECCION AGROLOGICA

MINISTERIO DE HACIENDA Y CREDITO PUBLICO

597 COP 2

REPUBLICA DE COLOMBIA  
MINISTERIO DE HACIENDA Y CREDITO PUBLICO  
INSTITUTO GEOGRAFICO "AGUSTIN CODAZZI"  
SUBDIRECCION AGROLOGICA

Volumen X No. 11



## PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS SUELOS

Por:

Fabio Garavito Neira, Agrólogo M. Sc.  
Jefe Sección Física de Suelos de la Subdirección Agrológica

Con la colaboración, en los capítulos de Materia Orgánica y  
Nitrógeno, de Francis Andreux, químico, especialista en suelos

---

Director General: Ing. Civil, M.S., ALVARO GONZALEZ FLETCHER  
Subdirector Agrológico: Agrólogo, Ph.D., ABDON CORTES LOMBANA

Bogotá, D. E.  
1974

# CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCION	
I REVISION DE CONOCIMIENTOS	1
Definiciones	1
Estructura atómica	2
Fuerzas de enlace	5
Tipos de enlace químico	6
Propiedades del agua	13
Solubilidad	16
Solvatación	17
Soluciones	18
Concentración de las soluciones	18
Ley de las masas y sus aplicaciones	20
Complejos y quelatos	31
Reacciones redox	33
BIBLIOGRAFIA	40
II SISTEMAS ANALITICOS	41
MUESTREO DE SUELOS	41
Unidad de muestreo	41
Areas de muestreo	45
Sitios de muestreo	47
Profundidad de muestreo	48
Formas de muestrear	48
Empaque	50

	iv
	Pág.
Identificación de las muestras	50
Muestreo en huertos con riego por gravedad	50
Muestreo en perfiles	51
TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS EN EL LABORATORIO	52
Métodos analíticos	55
Químicos	55
Instrumentales	55
Fuentes de error en el análisis	65
BIBLIOGRAFIA	66
III ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DE LAS ARCILLAS	67
INTRODUCCION	67
PRINCIPIOS BASICOS	68
Coordinación	68
Relación de radios	69
ESTRUCTURA DE LOS SILICATOS	71
Neosilicatos	73
Ciclosilicatos	75
Inosilicatos	76
Filosilicatos	79
Arcillas de relación 1:1	83
Minerales y arcillas de relación 2:1	85
Grupo de la smectita	89
Grupo de la illita	91

	v
	Pág.
Grupo de la clorita	91
Grupo de la vermiculita	93
Otros minerales arcillosos	93
BIBLIOGRAFIA	95
IV FENOMENOS DE CAMBIO DE IONES EN EL SUELO	97
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE CATIONES	103
Medida de la CIC	105
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA DOBLE CAPA DIFUSA	107
FRACCIONES DE INTERCAMBIO CATIONICO	111
Fuerzas de intercambio de cationes	112
Fórmulas para el equilibrio de intercambio catiónico	118
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE ANIONES	121
Fuerzas de intercambio aniónico	122
Origen de cargas positivas	124
BIBLIOGRAFIA	125
V LA REACCIÓN DEL SUELO	127
DETERMINACION DEL pH	127
Factores que afectan la medida del pH	128
RELACIONES ENTRE EL pH Y OTRAS PROPIEDADES QUIMICAS	132
ACIDEZ DEL SUELO	139
Origen de la acidez	143
Neutralización de la acidez	146
Caliza para enmienda	148

	Pág.
Garantía de cales	148
Reacciones de la cal en el suelo	152
Métodos para diagnosticar requerimientos de cal	154
Selección de la cal	162
<b>ALCALINIDAD DEL SUELO</b>	<b>163</b>
Suelos salinos y sódicos	164
Origen de las sales	164
Origen del sodio intercambiable	167
Tolerancia de los cultivos a las sales y sodio	177
Control de la salinidad y del sodio	181
Necesidades de lavado	181
Reacciones del azufre en el suelo	184
Cálculos de los requerimientos de correctivos	185
Calidad de las aguas para riego	187
Suelos calcáreos	194
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>199</b>
<b>VI LA MATERIA ORGANICA DEL SUELO</b>	<b>201</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>201</b>
<b>HUMUS EN LAS RELACIONES PLANTAS-SUELO</b>	<b>201</b>
<b>EVOLUCION DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LOS RESTOS VEGETALES</b>	<b>204</b>
Evolución de la composición elemental	204
Principales vías de transformación	205
Degradación de la celulosa	206

TIPOS DE HUMIFICACION	212
Humificación biológica	213
Humificación abiológica	216
Otros factores de la humificación	218
VALORES CARACTERISTICOS DEL HUMUS	221
Características físicas	221
Características químicas	223
Actividad microbial del humus	230
Otras características	232
CLASIFICACION DE LOS TIPOS DE HUMUS	233
Humus formado en condiciones anaeróbicas	233
Humus formado en condiciones aeróbicas	237
Casos particulares	245
BIELIOGRAFIA	
VII EL NITROGENO EN LOS SUELOS	255
EL NITROGENO EN LA NATURALEZA	255
LAS FORMAS QUIMICAS DEL NITROGENO DEL SUELO	258
Nitrógeno gaseoso	258
Nitrógeno de las sales minerales	258
Nitrógeno orgánico	259
Combinaciones órgano-minerales	265
Métodos de determinación	272
Relación entre la cantidad de nitrógeno y el tipo de suelo	277

EL CICLO DEL NITROGENO	278
Fijación del nitrógeno atmosférico	281
Mineralización del nitrógeno	295
CONCLUSION: BALANCE DEL NITROGENO EN EL SUELO	315
Ganancias	315
Pérdidas	315
BIBLIOGRAFIA	316
VIII EL FOSFORO EN EL SUELO	323
INTRODUCCION	323
FORMAS DE FOSFORO EN EL SUELO	323
REACCIONES DE LOS FERTILIZANTES FOSFORICOS EN EL SUELO	328
FIJACION DE FOSFORO	332
Adsorción superficial	332
Sustitución isomórfica	339
Reacciones de doble descomposición	340
FRACCIONAMIENTO DEL FOSFORO	340
FOSFORO ORGANICO	347
APROVECHABILIDAD DEL FOSFORO	349
Fósforo labil	352
Valor A	353
ANALISIS DEL FOSFORO DISPONIBLE	355
BIBLIOGRAFIA	

IX	EL POTASIO EN EL SUELO	361
	INTRODUCCION	361
	RELACIONES DEL POTASIO EN EL SUELO	362
	FIJACION DEL POTASIO	364
	Efecto del pH en la fijación del potasio	367
	SUMINISTRO DE POTASIO	368
	Método del $\text{HNO}_3$	372
	Métodos de $\text{H}_2\text{SO}_4$	373
	CARACTERIZACION DEL POTASIO	373
	Potasio soluble	374
	Potasio intercambiable	374
	Potasio fijado	374
	Potasio total	374
	Potasio del enrejado cristalino	375
	NIVELES CRITICOS DEL POTASIO EN LOS SUELOS	375
	BIBLIOGRAFIA	376
X	CALCIO, MAGNESIO Y AZUFRE	377
	CALCIO Y MAGNESIO	377
	Reacciones en el suelo	378
	Caracterización de formas asimilables	378
	AZUFRE	378
	Reacciones del azufre en el suelo	380
	Formas orgánicas	380

	x
	Pág.
Formas inorgánicas	383
Factores que afectan la oxidación	384
Adsorción de sulfatos	387
Determinación de sulfatos	389
BIBLIOGRAFIA	390
XI ELEMENTOS MENORES	391
INTRODUCCION	391
ABUNDANCIA DE LOS MICROELEMENTOS	392
REACCIONES GENERALES QUE CONTROLAN LA DISPONIBILIDAD DE MICROELEMENTOS	395
Reacciones Redox	395
Complejos orgánicos	396
Reacciones de precipitación	400
Adsorción superficial	405
Reacciones biológicas	408
CARACTERIZACION DE LAS FORMAS DISPONIBLES DE LOS MICROELEMENTOS	410
BIBLIOGRAFIA	411

## I N T R O D U C C I O N

Durante más de medio siglo, la Química de Suelos ha sido usada para proponer soluciones, directas o indirectas, a problemas prácticos tales como disponibilidad de nutrientes, toxicidad de iones, conversión a formas no asimilables de elementos adicionados en los fertilizantes, reacción de los correctivos y dispersión de suelos, comprensión de las variaciones de fertilidad y necesidades de cal en suelos ácidos y yeso en los sódicos. Así mismo, es una herramienta fundamental para auxiliar la clasificación de suelos, con el propósito de que ésta sea comprensible, tanto científicamente como para propósitos de uso de la tierra.

Por lo tanto, entre los objetivos de la Química de Suelos está el de proporcionar una explicación básica para prácticas de campo, clasificación, diagnóstico de la fertilidad y manejo de los suelos.

Este texto es el resultado de la inquietud de quienes lo propiciaron, para proporcionar a las personas interesadas en el estudio de la Química de Suelos, unas notas donde en forma clara y sencilla puedan encontrar las principales propiedades químicas del suelo. Por esta razón, esta obra no es ni mucho menos una amplia revisión bibliográfica, sino más bien la adaptación y ordenación de resultados experimentales y conceptos tomados de unos pocos autores; siendo ésta, la causa por la que en los tres primeros capítulos no se hicieran citas bibliográficas en el texto.

Con excepción de la parte bioquímica, la obra fue inspirada en los conceptos y notas de clase de la materia química de Suelos, dic

tada por el Agrólogo, Ph.D. Dimas Malagón Castro en la Facultad de Agrología de la Universidad Jorge Tadeo Lozano y por el Químico, Ph.D. Alfredo León Sarmiento en la Escuela de Graduados de la Universidad Nacional-ICA, quienes fueron los profesores del autor principal. A ellos la dedica en señal de su más alta consideración y aprecio.

La mayor parte de los conceptos emitidos, así como la distribución general del texto, se basaron principalmente en las conferencias sobre Química de Suelos del Doctor Richard Corey del Colegio de Post-Graduados de Chapingo, México y en un curso dictado por el Doctor P.F. Pratt en la Universidad de Sao Paulo, Brasil. Así mismo sirvió de consulta gran parte del libro: Química del Suelo editado por el Doctor Firman Bear. La parte del texto concerniente a alcalinidad y el capítulo de elementos menores se tomaron casi exclusivamente del Handbook 60 del USDA y Microelements in Agriculture de la Soil Science Society of America, respectivamente.

Los capítulos correspondientes a la Materia orgánica y Nitrógeno fueron escritos por el Químico, especialista en suelos, Francis Andreux, miembro de la Misión Francesa de Cooperación Técnica, adscrito a la Subdirección Agrológica del Instituto Geográfico "Agustín Codazzi".

Se agradece a los Ings. Agrs. Adela Correa S. y Cecilia de Carvajal por la revisión de manuscritos; a la señora Gladys de Calixto por los trabajos de mecanografía, al señor Guillermo González por la elaboración de las gráficas y a la señorita Myriam Acevedo por el diseño de la carátu

la.

Finalmente, esta obra no se hubiera llevado a término sin el apoyo y colaboración del Agrólogo Ph.D. Abdón Cortés Lombana Subdirector Agrológico del Instituto Geográfico "Agustín Codazzi".

## REVISION DE CONOCIMIENTOS

Antes de iniciar un estudio sobre Química de Suelos es conveniente refrescar algunos conocimientos generales útiles. A continuación se exponen algunos de ellos, junto con problemas resueltos que los ilustran. No debe olvidarse que este es un repaso a manera de guía y que para una información más completa deben consultarse textos apropiados.

Química: Es la ciencia que estudia las sustancias: su estructura, sus propiedades y las reacciones que las transforman en otras sustancias. En tendiéndose por sustancia una especie de materia homogénea de composición química definida, ej. la sal, el azúcar, el oxígeno, el hierro, etc.

Mezcla: Se refiere a un material homogéneo, que no es una sustancia pura, o a un agregado heterogéneo de dos o más sustancias.

Atomo: Es la mínima parte de la materia que posee todas las propiedades del elemento. La materia está formada por moléculas y éstas por áto - mos.

Elemento: Es un tipo de materia en la que todos los átomos tienen el mismo número atómico.

Isótopos: Son átomos cuyos núcleos contienen el mismo número de protones pero diferente número de neutrones.

Molécula: Es la unión de dos o más átomos de la misma o de distinta es

pecie, unidos por enlaces químicos.

Los átomos están formados por partículas subatómicas (se conocen 34 clases de ellas) que reciben diferentes denominaciones, siendo las más importantes los electrones, los protones y los neutrones. Estas partículas se encuentran distribuidas (localizadas) en los átomos de tal forma que es posible el estudio del átomo por partes:

a) Parte interior o núcleo atómico, formada por partículas con carga eléctrica positiva llamadas protones y por partículas de carga neutra llamadas neutrones.

b) Parte exterior u orbitales, formada por partículas de carga eléctrica negativa llamadas electrones, los cuales giran alrededor del núcleo describiendo órbitas. El número de órbitas aumenta con el peso atómico de los distintos elementos.

Peso atómico: es el peso (masa) medio relativo de sus átomos, correspondiendo el valor medio a la composición isotópica usual de cada elemento. La base de los pesos atómicos es el oxígeno, al cual arbitrariamente se le ha asignado un peso de 16.000 gramos.

Al valor relativo y arbitrario del peso atómico de un elemento se le denomina "átomo-gramo" del elemento. Pero el número real de átomos contenido en un átomo gramo, o sea en el peso atómico, está definido por el número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ ).

El más liviano y pequeño de los elementos es el hidrógeno,

con peso atómico de 1,008 gramos y radio atómico  $0,48 \text{ \AA}$ . Este elemento posee un núcleo formado por un protón y en su única órbita gira un electrón. El elemento de mayor tamaño (aunque no el más pesado) es el Cesio con radio de  $2,62 \text{ \AA}$ .

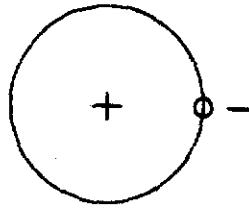


Figura 1.1.- Atomo de hidrógeno

El número máximo de orbitales que se encuentran en los átomos es 7, los cuales se ha acostumbrado denominarlos de adentro hacia afuera, con las letras K, L, M, N, O, P y Q; modernamente se prefieren utilizar los números del 1 al 7 (Figura 1.2).

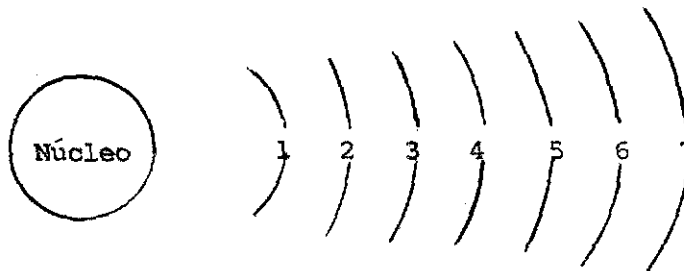


Figura 1.2.- Disposición de orbitales

Desde que se enunciaron las teorías sobre Química Cuántica se sabe que cada orbital está formado por suborbitales que se denominan con las letras minúsculas s, p, d y f. Estos suborbitales tienen capacidad para mantener un número máximo de 2, 6, 10 y 14 electrones respectivamente.

El máximo de suborbitales presentes en cada orbital y la denominación que reciben se ve en la siguiente Tabla:

<u>Orbital</u>	<u>Suborbitales</u>	<u>Denominación</u>
1 (K)	s	1s
2 (L)	s, p	2s → 2p
3 (M)	s, p, d	3s → 3p → 3d
4 (N)	s, p, d, f	4s → 4p → 4d → 4f
5 (O)	s, p, d, f	5s → 5p → 5d → 5f
6 (P)	s, p, d, f	6s → 6p → 6d → 6f
7 (Q)	s, p, d, f	7s → 7p → 7d → 7f

Como ejemplo veamos la distribución de suborbitales y electrones del elemento magnesio, cuyo número atómico es 12 (número total de electrones). Según los convenios anteriores podemos deducir fácilmente que de este elemento: 2 electrones estarán en el suborbital 1s, 2 en el suborbital 2s, 6 en el suborbital 2p y los dos restantes en el suborbital 3s. Esta distribución se expresa en la siguiente forma:  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$ , en que los exponentes indican el número de electrones presentes en ese suborbital. El orden en que se van llenando los suborbitales es el que sigue la dirección de las flechas en la Tabla.

Los electrones se mantienen en los orbitales con determinada cantidad de energía, la cual es mayor a medida que se encuentren más alejados del núcleo atómico. El sentido de las flechas de la Tabla anterior indica como va aumentando la energía en los diferentes subniveles o suborbitales y por lo tanto de los electrones que se encuentran en ellos.

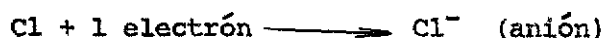
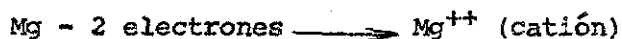
Cuando se suministra cierta cantidad de energía a un átomo, ésta es tomada por los electrones que la aprovechan para saltar a orbitales o suborbitales más externos e incluso pueden abandonar el átomo. Cuando los electrones regresan a su posición inicial (base) liberan la energía que habían recibido. Esta es la forma como el átomo de magnesio que forma el núcleo de las moléculas de clorofila toma la energía lumínica del sol. En Química de suelos este fenómeno es importante para entender algunos métodos de análisis utilizados (emisión, absorción atómica).

Fuerzas de enlace: existen pocas excepciones en que los elementos se encuentran puros en la naturaleza. La mayoría de las veces se encuentran combinados con otros elementos formando moléculas. Las fuerzas de unión entre átomos son de naturaleza eléctrica y se denominan enlaces químicos.

Según se explicó, de acuerdo al número atómico de cada elemento, los electrones van ocupando los suborbitales de adentro hacia afuera llenando los cupos máximos permitidos en cada suborbital. Muy pocos elementos (gases nobles) llenarán completamente todos los suborbitales que poseen. El último subnivel de los gases nobles (a excepción del helio) es el p y se encuentra con el máximo cupo de 6 electrones. Una configuración en

esta forma se llama "estable" y los elementos que la poseen son químicamente neutros. Los demás elementos (la mayoría) tienen la tendencia a ganar o perder electrones hasta adquirir la configuración del gas noble más cercano en la tabla periódica. El Mg por ejemplo, con número atómico 12 ( $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$ ) perderá los dos electrones existentes en el suborbital 3s para adquirir la configuración del neón (número atómico 10 y configuración  $1s^2, 2s^2, 2p^6$ ) que es el gas noble más próximo en la tabla periódica. En estas condiciones el magnesio tendrá un total de 10 electrones, mientras que en su núcleo habrá 12 protones, es decir el átomo de Mg tendrá un exceso de carga positiva, o sea quedará como ión electropositivo (catión).

El cloro con número atómico 17 y distribución:  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$ , adquirirá la configuración estable  $3p^6$  ganando un electrón, quedando parecido al gas noble argón (número atómico 18). En este estado el cloro tendrá un total de 18 electrones mientras que en su núcleo sólo hay 17 protones, o sea que posee una carga negativa de más. Un átomo con exceso de cargas negativas es un ión electronegativo (anión). Una forma de expresar la pérdida o ganancia de electrones es escribir los símbolos de los elementos seguidos de los signos + o - escritos tantas veces como electrones haya perdido o ganado. En el ejemplo visto se escribirá:



Enlace iónico: Es el que se realiza por pérdida o ganancia de electrones. Se debe a las fuerzas electrostáticas ejercidas por los cationes sobre los

aniones. En el ejemplo visto, el  $Mg^{++}$  ejercerá una fuerza suficiente para atraer hacia sí  $2Cl^{-}$ , dando lugar a la formación del cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ).

Las cargas responsables de los enlaces iónicos se encuentran uniformemente repartidas sobre la superficie de los átomos por lo que este tipo de enlace no tiene dirección definida y los átomos que los forman se pueden considerar en contacto tangencial. Esta consideración es más bien teórica puesto que a medida que los átomos se acercan entre sí, van apareciendo fuerzas de repulsión. Para cada par de iones existirá una distancia a la cual las fuerzas de repulsión se equilibran con las de atracción. A esta distancia se le denomina distancia internuclear.

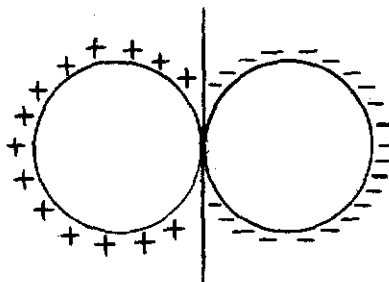


Figura 1.3.- Enlace iónico

La fuerza de atracción de un ión por otro es directamente proporcional al producto de sus cargas e inversa al cuadrado de la distancia que los separa; (Ley de Coulomb  $F = KQQ/r^2$ ).

Dependiendo de la clase y cantidad de iones de una especie

que rodea a iones de carga opuesta y de las fuerzas de atracción y repulsión que entre estas especies iónicas exista, será el tamaño del radio iónico del elemento; es decir, el radio iónico de un elemento puede variar al formar este diferentes compuestos. Los radios iónicos que se encuentran en la tabla periódica se han calculado con respecto al oxígeno, al que se asignó un radio de  $1,32\text{\AA}$  pero tienen numerosos factores de corrección.

Para enlaces iónicos el espaciamiento interiónico se obtiene sumando los radios iónicos de los elementos enlazados. Es importante anotar que si calculamos el espaciamiento interiónico del enlace Si-O sumando los radios iónicos, encontramos que es  $1,75\text{\AA}$ , cantidad mucho mayor a  $1,6\text{\AA}$  que es la que se encuentra al hacer análisis de rayos x. Esta diferencia se puede atribuir a que en el enlace Si-O el 50% es iónico y el 50% es covalente. Esto nos dice que existen enlaces iónicos parcialmente covalentes y covalentes parcialmente iónicos. En el enlace Al-O es iónico el 63%, mientras que en B-O es solo el 44%.

Los enlaces entre átomos iguales o muy próximos en la tabla periódica serán predominantemente covalentes, mientras que los enlaces entre los elementos de las Familias I y VII, II y VI, serán iónicos.

Linus Pauling ha asignado a cada elemento un valor de electronegatividad. Cuanto mayor es la diferencia en electronegatividad entre dos elementos, tanto más iónico será el enlace formado por ellos.

TABLA 1.1 Electronegatividad de algunos elementos

Li	Be	B	C		N	O	F
1	1.5	2.0	2.5		3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	Ge	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca		Ti	Sn	As	Se	
0.8	1.0		1.6	1.7	2.0	2.4	

En la Tabla 1.1 se aprecia que la electronegatividad disminuye dentro de los elementos de una misma familia y aumenta dentro de un mismo período.

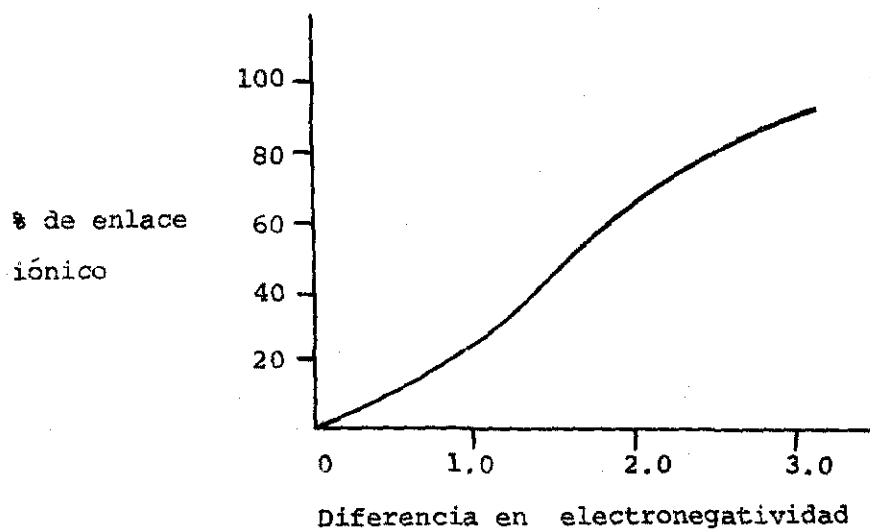


Figura 1.4.- Relación entre la diferencia en electronegatividad y el enlace iónico.

La figura 1.4 indica la relación que existe entre la diferencia en electronegatividad de los elementos y el porcentaje de enlace iónico entre ellos.

Enlace covalente: Los elementos de la familia IV de la tabla periódica, como carbono y silicio, con números atómicos 6 y 14 respectivamente, poseen dos electrones en el suborbital p; es decir, les falta o les sobra 4 electrones para adquirir la configuración del gas noble más próximo inferior o superior en la tabla periódica. Podría pensarse que estos elementos pierden o ganan estos 4 electrones para adquirir configuración estable, lo cual no es cierto. El enlace entre estos átomos se realiza compartiendo pares de electrones. Un átomo de carbono por ejemplo, compartirá sus 2 electrones del subnivel 2p, y los 2 del subnivel 2s con el electrón del subnivel 1s de 4 átomos de hidrógeno, para formar una molécula de metano. En este compuesto los 4 átomos de hidrógeno tendrán la configuración estable del helio y el átomo de carbono la del neón, (Figura 1.5a).

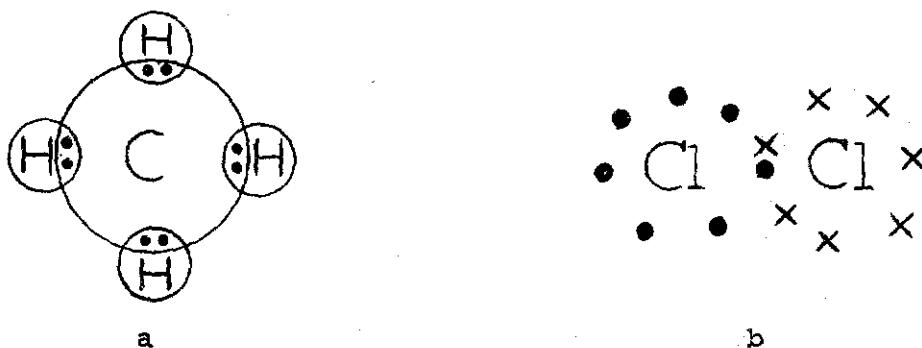


Figura 1.5.- Enlace covalente a) cada átomo de hidrógeno comparte un par electrónico con el carbono. b) Dos átomos de cloro compartiendo un par de electrones entre sí.

Este tipo de enlace puede realizarse no solo entre elementos de la Familia IV, sino entre cualquier par de elementos en que la diferencia en electronegatividad sea estrecha. Por ejemplo dos átomos de cloro pueden compartir un par de electrones y adquirir la configuración del argón.

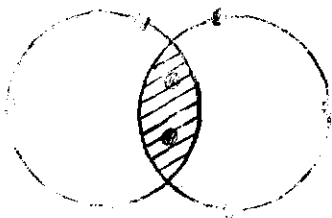


Figura 1.6.- Enlace covalente mostrando la interpretación de orbitales

La unión C-C puede representarse como en la figura 1.6. El espaciamiento interatómico en este enlace es  $1,54\text{\AA}$ , valor mucho menor al obtenido sumando los radios de los dos átomos. El espaciamiento interatómico en el enlace Si-Si es de sólo  $2,34\text{\AA}$ . El espaciamiento de un enlace entre 2 átomos de naturaleza diferente como Si-C es la media aritmética de los espaciamientos de estas sustancias puras. En este caso se calcula :  $(1,54 + 2,34)/2 = 1,94\text{\AA}$ , cantidad muy similar al reportado en análisis de rayos x ( $1,93\text{\AA}$ ).

Enlace de Van der Waals: Es un tipo de unión entre moléculas más que entre átomos. Se debe a pequeñas fuerzas de atracción por cargas residuales en las moléculas. Es el tipo más débil de enlace químico, común en compuestos orgánicos y gases solidificados. Aunque es raro en minerales, cuando

se presenta en estos es importante debido a que les confiere propiedades físicas específicas; por ejemplo, muchos minerales que poseen estructura en forma de láminas mantienen unidas las unidades laminares gracias a enlaces de este tipo.

Enlace metálico: este es el enlace responsable de la unión entre átomos de metales puros y su intensidad define las propiedades físicas de estos elementos. Los electrones del orbital más externo de estos elementos no se mantiene fijo girando alrededor de un núcleo, sino que puede pasar de un átomo a otro e incluso salir de la estructura con gran facilidad (esta propiedad explica la conductividad eléctrica de los metales y es aprovechada en aparatos fotoeléctricos).

Si recordamos los principios estudiados, la unión entre 2 átomos de potasio p.e será covalente y se realizará compartiendo un par de electrones. Existe una diferencia con el enlace covalente típico, y es que en este caso no hay interpenetración de orbitales, con lo cual no es direccional como en el caso C-C. Este enlace es más bien tangencial y la carga responsable de él se considera repartida uniformemente sobre toda la superficie de los átomos. Como un átomo cualquiera se encuentra rodeado por átomos de la misma especie, es fácil suponer que un átomo X puede en un momento dado realizar el enlace con el átomo Y pero luego y casi simultáneamente lo realiza con Z, etc. Este fenómeno recibe el nombre de "resonancia" y se presenta también en muchos compuestos orgánicos (la Figura 1.7 muestra la forma de unión entre 4 átomos de potasio).

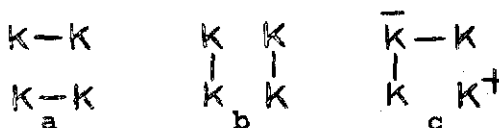


Figura 1.7.- Enlace metálico

Propiedades del agua: Lavoisier fue el primero en reconocer que el agua es un compuesto de dos elementos: hidrógeno y oxígeno. Su fórmula es  $\text{H}_2\text{O}$  y su peso molecular 18,016 gramos, siendo la proporción relativa de H:O de 2,016:16,000.

Los dos átomos de hidrógeno unidos por enlace covalente al átomo de oxígeno no se encuentran uno frente al otro, sino que sobre un mismo plano están colocados formando un ángulo de  $105^\circ$  con respecto al núcleo del oxígeno. Esta disposición de los átomos de hidrógeno hace que las cargas no estén repartidas uniformemente sobre la molécula, presentándose un exceso de carga positiva al lado en que se encuentran los átomos de hidrógeno y negativa al lado opuesto, originando un momento dipolar eléctrico; es decir, una molécula de agua es un dipolo.

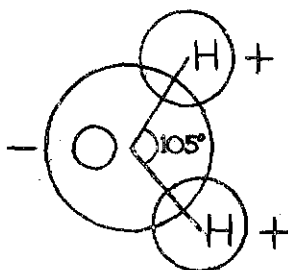


Figura 1.8.- Molécula de agua

Otra forma de representar la molécula de agua es imaginar un tetraedro con el átomo de oxígeno en el centro. Dos esquinas del tetraedro están ocupadas por los dos hidrógenos y las otras dos están libres (Figura 1.9). Según esto, varias moléculas de agua solamente podrán estar juntas si se encuentran ordenadas de tal modo que la parte negativa de una molécula se oriente hacia la parte positiva de otra y viceversa. En esta forma cada átomo de oxígeno estará rodeado por 4 átomos de hidrógeno, 2 por enlace covalente y 2 por atracción entre moléculas, parecido al enlace de Van der Waals pero más fuerte. Este tipo de uniones origina en el agua una estructura hexagonal (Fig. 1.10), que es perfecta en los cristales de hielo y en películas de agua adheridas (adsorbidas) sobre las partículas de suelo y arcilla. Este enlace entre oxígeno e hidrógeno de moléculas vecinas es llamado "puente de hidrógeno" y es responsable de las propiedades singulares del agua.

Los puentes de hidrógeno hacen que el agua posea constantes físicas mucho más elevadas que otras sustancias aún de mayores pesos moleculares y de composición química similar. Si no existieran los puentes de hidrógeno, los puntos de ebullición y congelación del agua serían de  $-80^{\circ}$  y  $-100^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Las constantes físicas altas del agua se explican por la cantidad de energía necesaria para romper estos puentes antes de obtener moléculas individuales.

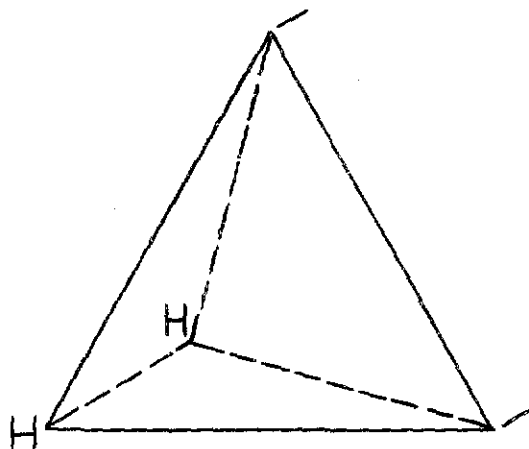


Figura 1.9.- Representación de una molécula de agua en forma de un tetraedro en el que dos esquinas están disponibles para formar puentes de hidrógeno.

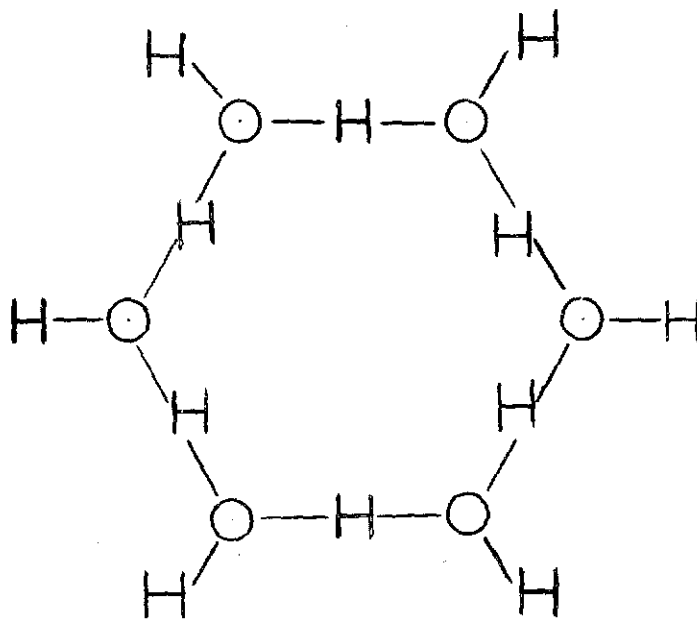


Figura 1.10.- Estructura hexagonal del agua originada por puentes de hidrógeno.

Solubilidad: Cuando agregamos un cristal de una sal u otra sustancia al agua los dipolos de esta ejercen fuerzas de atracción sobre los iones obligando al cristal a romperse y sus moléculas a ionizarse. Cuando esto ocurre se dice que dicha sustancia tiene solubilidad en agua.

Diferentes sustancias presentan mayor o menor solubilidad en agua, algunas son muy solubles como el NaCl y otras son insolubles como CaCO<sub>3</sub>. Las sustancias que no son solubles en agua lo serán en otra clase de solventes. En general, las sustancias tienden a disolverse en disolventes que les son químicamente análogos por ejemplo, el naftaleno es muy soluble en gasolina, menos soluble en alcohol e insoluble en agua; el H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> es moderadamente soluble en alcohol y en agua pero insoluble en gasolina.

Una sustancia con carácter polar se disolverá en otra que presente también polaridad, pero no lo hará en sustancias no polares. Sustancias no polares son solubles entre sí.

#### Solubilidad en agua de los principales compuestos:

Todos los nitratos son solubles

Todos los acetatos son solubles

Todos los cloruros, bromuros y yoduros son solubles, excepto los de plata, mercurio y plomo.

Todos los sulfatos son solubles, excepto los de bario, estroncio y plomo.

Los sulfatos de calcio, plata y mercurio son poco solubles.

Todas las sales de sodio, potasio y amonio son solubles, con excepción de unos pocos casos no importantes en suelos.

Todos los hidróxidos son insolubles, excepto los de los elementos alcalinos, amonio y bario. El hidróxido de calcio es muy poco soluble.

Todos los carbonatos y fosfatos normales son insolubles, excepto los de metales alcalinos y los de amonio. Muchos carbonatos y fosfatos ácidos como  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , etc son solubles.

Todos los sulfuros son insolubles, excepto los de metales alcalinos, amonio y metales alcalinotérreos. Los sulfuros de aluminio se hidrolizan con el agua precipitando  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

La solubilidad de la mayoría de las sustancias aumenta con la temperatura. Esta afirmación tiene su mayor validez para temperaturas - hasta  $35-40^\circ\text{C}$ , que son valores corrientes encontrados en el suelo. Una excepción a esta regla la presentan los gases, los cuales disminuyen su solubilidad cuando aumenta la temperatura. La solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión parcial del gas.

Solvatación. El fenómeno por el cual los iones se unen a moléculas dipolares de agua recibe el nombre de solvatación o hidratación de los iones. Un ión hidratado se puede considerar como una esfera rodeada por una capa de moléculas de agua.

El número de moléculas de agua que rodea a un ión determinado depende de la relación de radios con respecto al oxígeno u OH; es decir, del número de Coordinación (N.C.). Iones pequeños (N.C. pequeño) poseerán pocas moléculas de agua, mientras que iones grandes (N.C. grande) atraerán hacia sí mayor número de ellas. Por ejemplo: magnesio, aluminio y hierro formarán los hidratos  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$  y  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ , mientras que cationes de mayor tamaño como sodio atraerán un mayor número de moléculas de agua.

Las fuerzas de atracción entre iones y moléculas de agua son directamente proporcionales a las cargas del ión e inversamente proporcionales a su radio; es decir, obedecen a la Ley de Coulomb. Esto indica que los iones trivalentes tienen mayor fuerza de atracción, le siguen los divalentes y por último los monovalentes.

Las sales también presentan hidratación aún sin estar en solución: p.e.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , en la cual 6 moléculas de agua rodean el ión  $\text{Fe}^{++}$  en  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$  y la séptima se encuentra empaquetada cerca al ión  $\text{SO}_4^{--}$ ; en el sulfato doble de aluminio y potasio  $\text{KAlSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 6 moléculas de agua rodean al aluminio y 6 al potasio.

Soluciones: Si al agua se le agregan cristales de una sal soluble en ella como KCl, estos se disolverán. Si continuamos agregando KCl llegará un momento en que el agua no será capaz de disolver más y comenzarán a aparecer cristales en el fondo del recipiente. En este momento existirá un equilibrio entre la fase sólida y disuelta, teniéndose una solución "saturada". Si aumentamos la temperatura se disolverán más cristales y la solución será "sobresaturada".

Soluciones que contienen cantidades de soluto por debajo del punto de saturación se llaman "concentradas". Si la cantidad es aún mucho menor se llaman "diluidas" o "muy diluidas".

Concentración de las soluciones: La proporción de peso en gramos de soluto por unidad de disolución recibe el nombre de concentración de la solución. Para expresar la concentración se usan varias unidades.

a) Porcentaje (%): peso de soluto en 100 ml de solución. Ejemplo una solución de NaCl estará al 10% si contiene 10 gramos de esta sal en 100 ml de la solución.

b) Partes por millón (ppm): gramos de soluto por millón de gramos (o ml) de solución. Equivale a mg /litro. Una solución de fósforo tendrá 5 ppm si se encuentran 5 gramos de P en un millón de gramos (ml) de solución; que es equivalente a 5 mg /litro.

c) Molaridad: una solución es molar cuando en un litro de ella se encuentra disuelto el peso molecular de una sustancia.

Existen soluciones 2M, 3M, 0.1M, etc. Ej. para preparar una solución molar de NaCl habrá que pesar 58,5 gramos de esta sal (peso mol) y agregarle agua hasta completar un litro (1000 ml); si la queremos preparar 0.1M pesaremos 5.85 g.

d) Normalidad: se llama normal una solución cuando en un litro de ella se encuentra disuelto el peso equivalente de una sustancia. Existen soluciones 0.01N, 0.1N, 0.5N, 1N, 2N, 10N, etc.

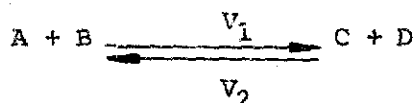
El peso equivalente de una sustancia se halla dividiendo el peso molecular por la valencia.

Para hallar el peso molecular deben sumarse los pesos atómicos de todos los átomos que integran la molécula de la sustancia, incluyendo las moléculas de agua cuando se trata de sustancias hidratadas.

e) Miliequivalentes/litro: esta unidad es usada en los resultados de muchos

análisis. Indica el número de miliequivalentes (meq) que se encuentran en un litro de solución. Un miliequivalente es la milésima parte del peso - equivalente de una sustancia. Ej: si una solución tiene 1 meq/litro de Na, quiere decir que en un litro de ella se encuentran disueltos 0.023 gramos de este elemento.

Ley de las masas: la mayoría de las reacciones químicas así como muchos procesos físicos son reversibles, es decir, avanzan hasta un punto en que la velocidad del proceso hacia un lado es igual a la velocidad en sentido contrario. Tomemos como ejemplo las sustancias A y B que reaccionan para formar los productos C y D; esta reacción avanza hasta que la velocidad con que A y B se transforma en C y D, es igual a la que C y D se convierte nuevamente en A y B. En estas condiciones se dice que el sistema está en equilibrio, lo cual se representa:



Como la velocidad de una reacción es proporcional al producto de las concentraciones de las sustancias reaccionantes, se pueden hacer las siguientes igualdades introduciendo constantes de proporcionalidad:

$$V_1 = K_1 \cdot (A) \cdot (B) \quad V_2 = K_2 \cdot (C) \cdot (D)$$

Como en el equilibrio  $V_1 = V_2$ , tenemos que:

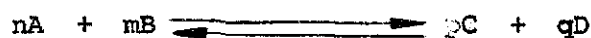
$$K_1 \cdot (A) \cdot (B) = K_2 \cdot (C) \cdot (D); \text{ de donde:}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(C) \cdot (D)}{(A) \cdot (B)}$$

Como el cociente de dos constantes es igual a otra constante, se puede reemplazar  $K_1/K_2$  por  $K_{eq}$ , que es llamada constante de equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{(C) \cdot (D)}{(A) \cdot (B)}$$

en general, en una reacción como:



$$K_{eq} = \frac{(C)^p \cdot (D)^q}{(A)^n \cdot (B)^m}$$

que se expresa diciendo: " en una reacción reversible, a temperatura constante, cuando se alcanza el equilibrio, el producto de las concentraciones molares de las sustancias resultantes, dividido por el producto de las concentraciones molares de las sustancias reaccionantes, todas ellas elevadas a una potencia igual al número de moléculas con que cada sustancia interviene en la reacción, es constante e igual a la llamada constante de equilibrio".

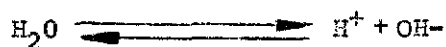
Debe tenerse presente que en realidad la ley de acción de masas no se refiere a las concentraciones molares sino a las concentraciones activas o actividad de las sustancias. La relación entre actividad (a) y concentración viene expresada por:

$$a = \gamma(A)$$

en que  $a$ , es la actividad de  $A$ ;  $(A)$ , es la concentración molar de  $A$ ; y  $\gamma$ , es el coeficiente de actividad, que en concentración diluida puede tomarse igual a la unidad.

La ley de acción de masas tiene múltiples aplicaciones tanto en Química Analítica como en muchos procesos en el suelo. A continuación se exponen algunas de las más importantes.

1 - Disociación del agua. Sea la reacción:



$$K_{\text{eq}} = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})} = 1.8 \times 10^{-16}$$

Como el número de moles de agua por litro se puede considerar constante e igual a 55,50 (1.000/18), el producto de  $K_{\text{eq}}$  por la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  será una nueva constante  $K_w$ , que se define como el producto iónico del agua.

$$K_w = K_{\text{eq}} \times (\text{H}_2\text{O}) = (\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-) = 1.8 \times 10^{-16} \times 55.5 = 1.01 \times 10^{-14}$$

Debe tenerse en cuenta que esto es cierto solo a 25°C. A otras temperaturas  $K_w$  varía como se vé en la siguiente tabla:

<u>Temperatura °C</u>	<u><math>K_w</math></u>
0	$0.116 \times 10^{-14}$
18	$0.59 \times 10^{-14}$

25	$1.01 \times 10^{-14}$
50	$5.50 \times 10^{-14}$
100	$48.00 \times 10^{-14}$

2 - pH: Este término fue introducido por Sørensen en 1.909 para expresar las actividades de los iones  $H^+$  ( $a_{H^+}$ ) como una función logarítmica. El pH puede definirse como:

$$pH = \text{Log} \frac{1}{a_{H^+}} = - \text{Log} a_{H^+} = - \text{Log} (H^+),$$

según el convenio hecho anteriormente para soluciones diluidas. En la misma forma se define pOH como  $pOH = - \text{Log} (OH^-)$ .

Para el agua pura a 25°C:  $(H^+) \cdot (OH^-) = 1 \times 10^{-14}$

Tomando logaritmos:  $\text{Log} (H^+) + \text{Log} (OH^-) = \text{Log} (1 \times 10^{-14})$

$$\text{Log} (H^+) + \text{Log} (OH^-) = - 14$$

multiplicando por - 1:

$$- \text{Log} (H^+) - \text{Log} (OH^-) = 14$$

Sustituyendo:  $pH + pOH = 14$

Como por cada molécula de agua disociada se origina un  $H^+$  y un  $OH^-$ , la ecuación  $(H^+) \cdot (OH^-) = 1 \times 10^{-14}$  se puede transformar en:

$(H^+)^2 = 1 \times 10^{-14}$  para una temperatura de 25°C, Por lo tanto la concentración de iones hidrógeno a esta temperatura será:

$$(H^+) = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 10^{-7}; \text{ el } pH = - \text{Log} 10^{-7} = 7; \text{ y el } pOH = 14 - 7 = 7$$

Cuando la concentración de  $H^+$  es igual a la concentración de  $OH^-$  se dice

que el medio es neutro. Un medio ácido es aquel en que la concentración de iones  $H^+$  es mayor que la concentración de  $OH^-$ . Medio básico es en el que la concentración de  $H^+$  es menor que la concentración de  $OH^-$ . Según esto, el agua es una sustancia neutra y a  $25^\circ C$  el pH de la neutralidad es 7. A temperaturas diferentes la neutralidad se presenta a otros valores de pH como se aprecia en la siguiente figura:

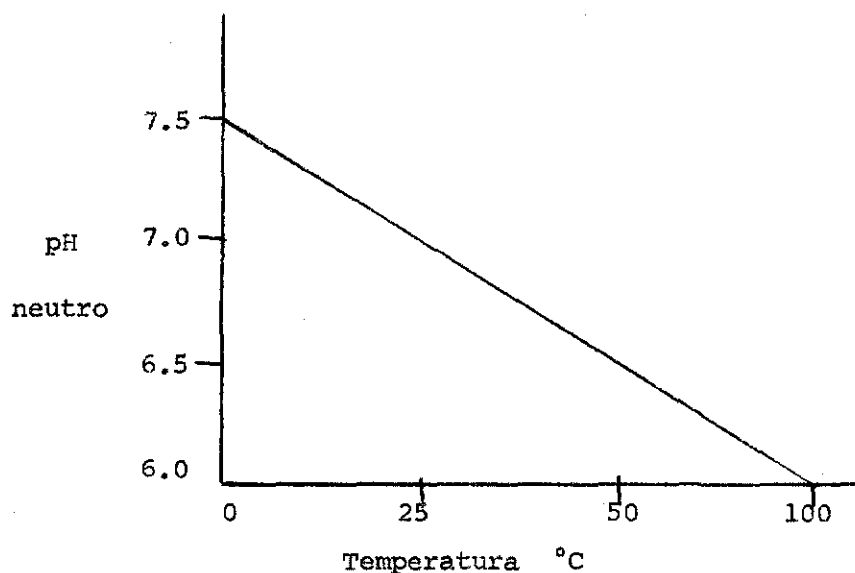


Figura 1.11.- Relación entre temperatura y el pH de la neutralidad

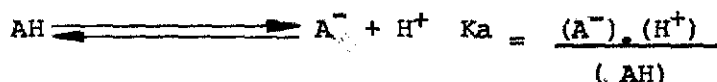
3 - Disolución de electrolitos: Los electrolitos se dividen en 2 grandes grupos: fuertes y débiles.

Electrolitos fuertes son aquellos que en solución 0.1N se consideran totalmente disociados; electrolitos débiles son los que a esa concentración no se disocian más que en muy pequeña cantidad.

La ley de la acción de masas es aplicable a electrolitos

débiles. Para su aplicación a electrolitos fuertes es necesario hacer algunas modificaciones.

Electrolitos débiles: Consideremos el equilibrio en una solución diluida de un ácido débil AH:



A partir de esta ecuación se deriva otra muy útil en la resolución de muchos problemas despejando  $(\text{H}^+)$ , sacando logaritmos y reemplazando  $-\log (\text{H}^+)$  por pH y  $-\log K$  por pK:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{(\text{A}^-)}{(\text{AH})}$$

Si tenemos en cuenta que ácido es una sustancia capaz de ceder protones y base de aceptarlos, AH será un ácido y  $\text{A}^-$  una base. Por lo tanto la ecuación anterior se puede escribir en forma más general:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{(\text{Base})}{(\text{ácido})}, \text{ o: } \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{(\text{Sal})}{(\text{ácido})}$$

En forma similar puede deducirse una ecuación para hallar el pH en solución de bases débiles. Sea la base débil BOH:



Despejando  $(\text{OH}^-)$ , sacando logaritmos, reemplazando  $-\log (\text{OH}^-)$  por pOH,  $-\log K_b$  por pKb, pOH por  $(14 - \text{pH})$  y ordenando términos tenemos

que:

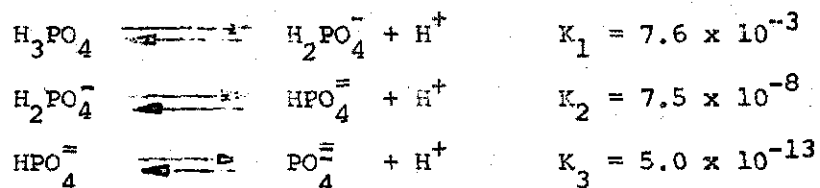
$$\text{pH} = 14 - \text{pKb} + \text{Log} \frac{(\text{BOH})}{(\text{B}^+)} ; \text{ también:}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pKb} + \text{Log} \frac{(\text{Base})}{(\text{ácido})} , \text{ o: } \text{pH} = 14 - \text{pKb} + \text{Log} \frac{(\text{Base})}{(\text{sal})}$$

Las ecuaciones anteriores son muy útiles para hallar el pH de muchas soluciones, determinar los puntos de una curva de titulación de ácidos o bases débiles, hacer los cálculos para la preparación de soluciones Buffer a una concentración y/o pH determinado, conocer la proporción en que se encuentran la forma ácida y básica de un compuesto si se conoce la cantidad total y el pH, etc.

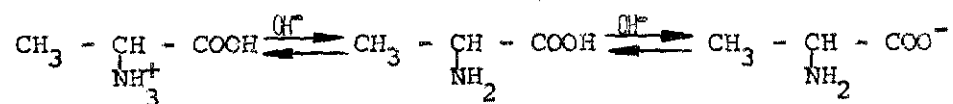
Hasta ahora se ha hecho referencia a ácidos y bases débiles que contienen un  $\text{H}^+$  o un  $\text{OH}^-$ . Existen muchos ácidos y bases que contienen más de un  $\text{H}^+$  u  $\text{OH}^-$  y que por lo tanto tienen más de una constante de disociación. Desde este punto de vista son especialmente importantes muchos ácidos minerales ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , etc), ácidos orgánicos y aminoácidos.

El ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) por ejemplo, tiene tres constantes de disociación correspondientes a las ecuaciones:



El  $H_3PO_4$  se considera como fuerte en la primera disociación, débil en la segunda y muy débil en la tercera. Como el  $pK$  ( $-\log K$ ) es el  $pH$  al cual las formas ácida y básica son iguales, el  $pH$  determinará que forma iónica predomina en solución; p.e. en el caso del  $H_3PO_4$ , a  $pH$  inferior a 2.10 predomina el  $H_3PO_4$ ; si el  $pH$  es 2.10 el 50% estará como  $H_3PO_4$  y 50% como  $H_2PO_4^-$ ; cuando el  $pH$  es mayor de 2.10 comienza a dominar el  $H_2PO_4^-$  hasta  $pH$  7.2 en que el 50% estará como  $H_2PO_4^-$ , y 50% como  $HPO_4^{2-}$ , etc.

De importancia en el suelo son los ácidos orgánicos y los aminoácidos. Los ácidos orgánicos pueden presentar varias constantes de disociación dependiendo de los grupos carboxilos ( $-\text{COOH}$ ) que posean; p.e. el ácido cítrico con tres grupos carboxilos presenta tres constantes de disociación. Los aminoácidos presentan dos o más constantes de disociación dependiendo de los grupos carboxilos ( $-\text{COOH}$ ), aminas ( $-\text{NH}_2$ ) y sulfhidrilos ( $-\text{HS}$ ) que tengan. Así por ejemplo, L-Alanina tiene dos  $pK$  correspondientes a las disociaciones:



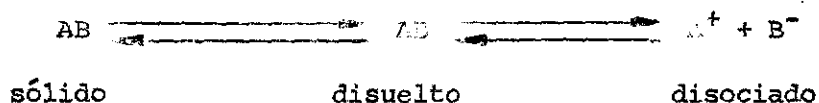
En la Tabla siguiente aparecen las constantes de disociación de algunos compuestos.

<u>Nombre</u>	<u>Fórmula</u>	<u><math>pK_1</math></u>	<u><math>pK_2</math></u>	<u><math>pK_3</math></u>
Ac. acético	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	4.74	-	-
Ac. carbónico	$\text{H}_2\text{CO}_3$	6.0	10.3	-
Ac. bórico	$\text{H}_3\text{BO}_3$	9.24	-	-

Ac. fosfórico	$H_3PO_4$	2.10	7.20	12.3
Ac. molibídico	$H_2MoO_4$	1.4	4.1	-
Ac. nitroso	$HNO_2$	3.35	-	-
Ac. sulfhídrico	$H_2S$	7.04	14.96	-
Ac. sulfúrico	$H_2SO_4$	-	1.92	-
Hidróxido de amonio	$NH_4OH$	4.74	-	-
Glicina	$NH_2-CH-COOH$	2.40	9.60	-
Alanina	$CH_3-\underset{NH_3^+}{CH}-COOH$	2.30	9.70	-
Ac. aspártico	$HOOC-\underset{NH_3^+}{CH}-CH_2-COOH$	2.10	3.90	9.80

4 - Soluciones Buffer: son soluciones cuyo pH permanece invariable a la dilución y admite cantidades moderadas de ácido o alcali sin que por ello su pH cambie prácticamente. Estas soluciones se preparan mezclando un ácido o una base débil con una de sus sales muy disociadas; p.e. ácido acético y acetato de sodio, hidróxido de amonio y cloruro de amonio, ácido bórico y borato de sodio. Para hallar el pH de soluciones buffer o para los cálculos de su preparación, se emplean las fórmulas vistas anteriormente.

5 - Productos de solubilidad: consideremos un compuesto muy poco soluble AB, que al ser agregado al agua va a permanecer precipitado en su mayor parte, disolviéndose solo una pequeña cantidad. De la porción disuelta, parte se disociará y parte no; es decir, se cumple que:



A la parte disociada se le puede aplicar la ley de masas:

$$K = \frac{(A^+) \cdot (B^-)}{(AB)}$$

A la parte disuelta sin disociar, independiente de la concentración de la fase sólida se la puede considerar constante ( $K_1$ ), y por tanto:

$$(A^+) \cdot (B^-) = K \cdot K_1 = Ps \text{ (Ps también se conoce como } Kps \text{);}$$

que se expresa diciendo: "en una solución acuosa pura saturada de una sal poco soluble a una temperatura dada, el producto de las concentraciones de los iones originados por dicha sal es constante y se llama producto de solubilidad (Ps)".

El producto de solubilidad determina si un compuesto precipita o se disuelve: se disuelve si el producto de las concentraciones de los iones es menor que el producto de solubilidad, precipita si este producto es mayor que el producto de solubilidad. Si el producto de las concentraciones de los iones es igual al producto de solubilidad se dice que la solución es saturada.

Entre la solubilidad (S) de un compuesto y el producto de solubilidad (Ps) existen relaciones que permiten hallar una de ellas conociendo la otra:

En la disociación de  $A_m B_n$ :  $Ps = (A)^m \cdot (B)^n$ . Puede demostrarse que:

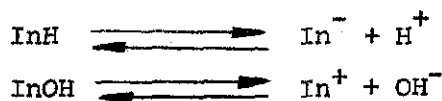
$$(A)^m \cdot (B)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}, \text{ y por tanto } Ps = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

Para aplicar esta fórmula sólo hay que tener en cuenta que Ps se expresa en moles/litro y S en gramos/litro y que entre estas unidades existe la siguiente relación:  $g/litro/P.mol = moles/litro$ .

A continuación aparecen los productos de solubilidad de algunos compuestos:

<u>Compuesto</u>	<u>Ps</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Ps</u>
CuS	$1 \times 10^{-40}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$6 \times 10^{-12}$
ZnS	$1 \times 10^{-24}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$6 \times 10^{-14}$
FeS	$3.7 \times 10^{-19}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-15}$
MnS	$1 \times 10^{-16}$	BaSO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-10}$
CaCO <sub>3</sub>	$4.8 \times 10^{-9}$	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$2.4 \times 10^{-5}$
FeCO <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-11}$	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-13}$
CuCO <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-10}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-25}$
MnCO <sub>3</sub>	$9 \times 10^{-11}$	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-- --
Al(OH) <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-33}$	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$2.18 \times 10^{-7}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$6 \times 10^{-38}$	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	$1.53 \times 10^{-112}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-15}$	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$3 \times 10^{-31}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$8 \times 10^{-6}$	Al(OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	$2.8 \times 10^{-29}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$6 \times 10^{-20}$	CaF <sub>2</sub>	$3.4 \times 10^{-11}$

6 - Indicadores: pueden ser considerados como ácidos o bases débiles, cuyo color varía dependiendo de si están o no disociados. Sus disociaciones serán:



Cuando el pH de la solución es igual al pK del indicador, la mitad del indicador estará disociado y por tanto el cambio de color irá en el punto medio. Indicadores que tienen más de una constante de disociación presentarán más de un cambio de color a medida que el pH varía.

Complejos y quelatos: existen ciertas moléculas en las que a pesar de que aparentemente tienen saturadas sus valencias, les queda cierta afinidad residual y son capaces de unirse a iones, radicales e incluso a moléculas en terras formando combinaciones llamadas complejos por Werner.

Entre los elementos que forman un complejo existe uno que casi siempre es un metal pesado y que recibe el nombre de átomo central a cuyo alrededor se hallan átomos o iones de valencia contraria o también mo léc ulas neutras, llamadas los ligandos.

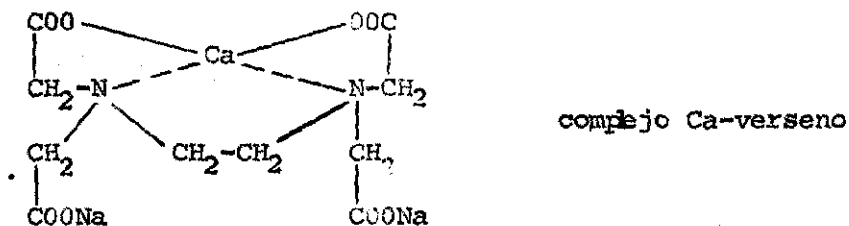
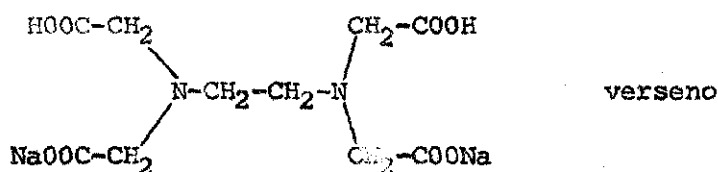
En los complejos muy estables o perfectos la disociación es prácticamente nula, por lo cual el complejo constituye una entidad con características, propiedades y reacciones definidas y en el que no es po sible reconocer los iones que lo forman por sus reacciones normales.

Generalmente los complejos son más estables en medio neu tro o ligeramente alcalino. Los átomos centrales de pequeño radio y valen cia elevada originan complejos muy estables.

Se da el nombre de quelatos (Kelatos = garra) a ciertos - complejos internos que se caracterizan porque están formados por una mo

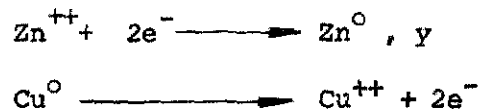
lécua orgánica que se une a un catión mediante dos tipos de enlace: iónico y coordinado, formando un ciclo de 4 o más elementos. De esta forma el catión queda inmovilizado. En el suelo se han reconocido complejos de este tipo, formados por moléculas orgánicas y elementos como  $Zn^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Al^{+++}$  y otros.

En análisis de suelos también tienen importancia los complejos, puesto que en ellos se basa la determinación cuantitativa de varios elementos. Como ejemplo citamos el Tritriplex III o Verseno (mal llamado EDTA) que es una sal sódica de ácido etilendiaminotetracético, usado comúnmente para la determinación de  $Ca^{++}$  y  $Mg^{++}$  y que sirve también en la determinación de  $Fe^{+++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Cu^{++}$  y otros. Su fórmula y el complejo formado por el calcio aparece a continuación.



Reacciones Redox. Reciben este nombre aquellas reacciones en que hay transferencias de electrones. Una sustancia los acepta y otra los cede. La sustancia que acepta electrones se llama oxidante y la que los cede reductora. Al número de electrones intercambiados en una reacción redox se le llama Número de oxidación.

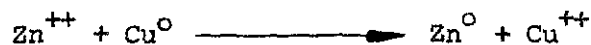
Ejemplo: consideréense las siguientes reacciones:



En el primer caso el  $\text{Zn}^{++}$  gana dos electrones (número de oxidación 2) reduciéndose a Zn metálico. En el segundo caso el Cu metálico pierde dos electrones (número de oxidación 2) para oxidarse a  $\text{Cu}^{++}$ . En la práctica estas reacciones no ocurren aisladamente ya que los electrones consumidos en una reacción deben ser donados por la otra; es decir, una reacción de oxidación está siempre acompañada de una reacción de reducción y viceversa. Las dos ecuaciones anteriores se pueden acoplar en una sola:



simplificando:



El  $\text{Zn}^{++}$  actúa como oxidante del cobre metálico, y éste como reductor del zinc. La reacción presentada en estas ecuaciones bien pudiera haberse efectuado en una pila, como aparece en la Figura 1.13.

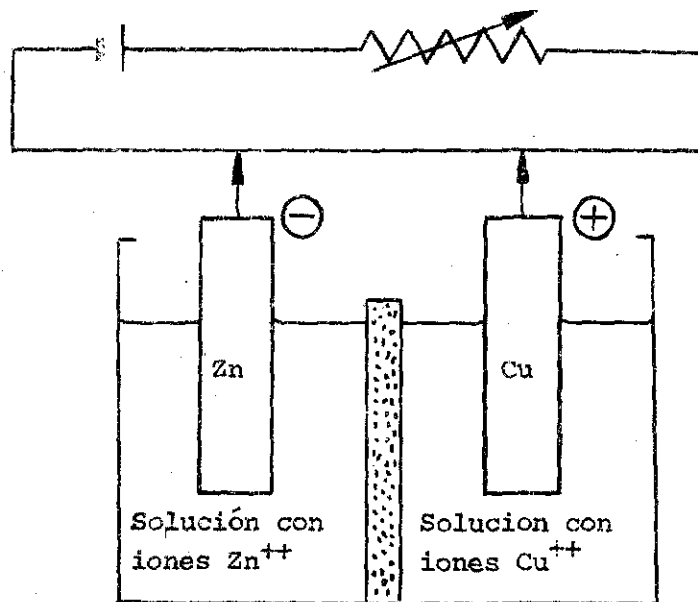


Figura 1.13.- Pila electroquímica

Esta pila contiene un electrodo de cobre metálico sumergido en una solución que contiene iones  $\text{Cu}^{++}$ ; y un electrodo de Zn metálico dentro de una solución con iones  $\text{Zn}^{++}$ . Cada uno de estos electrodos, sumergido en la solución que contiene sus iones, recibe el nombre de Semipila. Cuando las dos semipilas se ponen en comunicación por medio de un conductor provisto de un medidor de voltaje, el  $\text{Zn}^0$  del electrodo de la izquierda pierde electrones, los cuales se dirigen hacia el electrodo de Cu a través del conductor. En estas condiciones, la solución de la izquierda aumenta su concentración de iones  $\text{Zn}^{++}$  y la de la derecha disminuye la concentración de iones  $\text{Cu}^{++}$  por precipitación de  $\text{Cu}^0$  metálico sobre el electrodo. El electrodo de la izquierda es el polo negativo de la pila, puesto que de él parten los electrones.

Cuando una pila como la descrita se pone en funcionamiento,

rápídamente habrá un exceso de cargas positivas (cationes) en la celda de la izquierda y de cargas negativas (aniones) en la de la derecha, ya que las soluciones que bañan los electrodos tienen una concentración de aniones constante. Por esta razón se hace necesario introducir un puente que permita la comunicación entre las dos soluciones para que se establezca el equilibrio (puente salino). Este puente generalmente consiste en una solución saturada de una sal neutra (como KCl), la cual no interviene en la reacción de la pila.

Entre los dos electrodos de una pila existe una diferencia de potencial que depende de la facilidad que tenga el sistema para transferir electrones. Como existen tantas pilas cuantas combinaciones es posible hacer con un número de semipilas existentes, es imposible encontrar una tabulación de los potenciales de Oxidoreducción de todos los sistemas. Por esta razón, se ha escogido la semipila  $H_2/H^+$  a 1 atmósfera y con una actividad del  $H^+$  igual a la unidad como referencia para comparar la tendencia a reducirse u oxidarse de los demás elementos o iones.

Al sistema  $H_2/H^+$  se le ha asignado un potencial de oxidoreducción de 0.000 voltios. Los elementos o iones que en presencia del electrodo de hidrógeno presenten un potencial menor que 0.000 voltios serán oxidantes y los que tengan valores positivos serán reductores.

Se da el nombre de potencial normal de oxidoreducción de un ión al valor que presente este cuando su actividad es igual a la unidad y se le compara con el electrodo de hidrógeno.

La fuerza de un sistema Redox cualquiera, viene dada por su potencial de oxido-reducción, que es la medida de la facilidad para transferir electrones. Este potencial depende del número de oxidación, de las actividades de las formas oxidada y reducida, de la naturaleza del sistema y del medio. Se halla de acuerdo a la fórmula:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

En que: E es el potencial Redox;  $E_0$  es el potencial normal, o sea el potencial comparado con el electrodo de hidrógeno, o también el potencial cuando las actividades de las formas oxidada y reducida son iguales; R la constante de los gases; T la temperatura absoluta; F la constante de Faraday; n el número de electrones transferidos;  $[Ox]$  y  $[Red]$  son las actividades de las formas oxidada y reducida respectivamente.

Para 30°C;  $R = 8.314 \text{ Joules, Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ;  $T = 303^\circ\text{K}$ ; y  $F = 96.500 \text{ Coulomb}$ .

Por lo tanto:

$$E = E_0 + \frac{0.06}{n} \cdot \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Ejemplo: calcular el potencial Redox (E) del sistema  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  cuando las actividades del  $\text{Fe}^{+++}$  y  $\text{Fe}^{++}$  son  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  respectivamente. El potencial normal de este sistema es 0.76 voltios.

En este caso el número de electrones transferido es 1, y

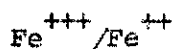
$$E = 0.76 + \frac{0.06}{1} \times \log \frac{10^{-3}}{10^{-4}} = 0.76 + 0.06 \times \log 10$$

$$E = 0.76 + 0.06 \times 1 = 0.82 \text{ voltios}$$

Como se vió anteriormente, una reacción de oxidación está acompañada de una reacción de reducción para formar una pila. El potencial Redox de una pila se halla calculando la diferencia de potencial entre los dos miembros de ella; esto es, hallando la diferencia que existe entre los potenciales del agente oxidante y el agente reductor.

Teóricamente actúan como oxidantes aquellos elementos cuyo potencial normal es negativo (menor que el del hidrógeno) y como reductores los positivos; pero en la práctica, cualquier sistema puede oxidar a los que le siguen en orden ascendente en la escala de potenciales normales. Por ejemplo, un sistema con potencial normal de -0.7 voltios podrá oxidar a cualquier sistema que tenga un potencial superior a -0.7 voltios; así mismo un sistema con potencial de 0.5 voltios oxidará a sistemas con potencial superior a esta cifra.

Ejemplo: calcular el potencial de una pila constituida por los sistemas :



( $E_0 = 0.76$  voltios) y  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$  ( $E_0 = 0.17$  voltios), si:  $\text{Fe}^{+++} = 10^{-1}$ ;  
 $\text{Fe}^{++} = 10^{-3}$ ;  $\text{Cu}^+ = 10^{-2}$  y  $\text{Cu}^{++} = 10^{-3}$

Para resolver este problema, deben primero calcularse los potenciales de cada uno de los elementos y luego efectuar la resta del potencial del agente oxidante menos el potencial del agente reductor:

$$E = 0.76 + 0.06 \log \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 0.76 + 0.12 = 0.88 \text{ voltios}$$

$$E = 0.17 + 0.06 \log \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 0.17 - 0.06 = 0.11 \text{ voltios}$$

En este caso el sistema  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$  actuará como oxidante por tener el potencial menos positivo, por lo tanto el potencial de la pila será:

$$0.11 \text{ voltios} - 0.88 \text{ voltios} = -0.77 \text{ voltios}$$

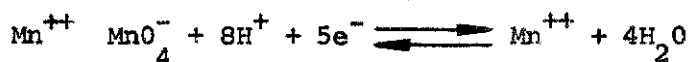
En la tabla 1.5 se dan los potenciales normales de algunos sistemas:

TABLA 1.5 Algunos potenciales normales

<u>Sistema</u>	<u>Potencial normal (voltios)</u>
$\text{Mn} \longrightarrow \text{Mn}^{++} + 2\text{e}$	-1.1
$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{e}$	-0.76
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}$	-0.43
$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0.00
$\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{++} + \text{e}$	0.17
$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{e}$	0.34
$\text{Fe}^{++} \longrightarrow \text{Fe}^{+++} + \text{e}$	0.76
$\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$	0.80
$\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}^{++} + 2\text{e}$	0.86
$\text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	1.35

Influencia del pH sobre el potencial Redox Se pueden considerar dos casos:

a) Cuando hay pérdida o ganancia de oxígeno en el proceso redox y el ión  $\text{H}^+$  está incluido en la ecuación. Como ejemplo considerese el sistema  $\text{MnO}_4^- /$



El potencial redox será:

$$E = E_0 + \frac{0.06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = E_0 + \frac{0.06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0.096 \text{ pH}$$

Donde se observa que a mayor pH menor será el potencial redox.

b) El pH influye cuando provoca la precipitación de algún ión del sistema considerado, y al precipitarlo cambia su concentración. En este caso la influencia del pH solo tiene lugar para aquellos valores en que se produce la precipitación. Considérese el sistema  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  a pH superiores a 2.5 en que el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  comienza a precipitar.

En este caso  $[\text{Fe}^{+++}]$  depende del Ps del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y será:

$$[\text{Fe}^{+++}] = \frac{\text{Ps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{(\text{OH})^3}$$

Este valor puede ser incorporado a la ecuación:

$$E = E_0 + 0.06 \lg \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

Para obtener;

$$E = E_0 + 0.06 \log \frac{\text{Ps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{++}] [\text{OH}^-]^3}$$

$$E = E_0 + 0.06 \log \text{Ps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} - 0.06 \log [\text{Fe}^{++}] - 0.06 \log [\text{OH}^-]^3$$

$$E = E_0 + 0.06 \log \text{Ps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} - 0.06 \log [\text{Fe}^{++}] - 0.18 \log [\text{OH}^-]$$

$$= E_0 + 0.06 \log \text{Ps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} - 0.06 \log [\text{Fe}^{++}] + 0.18 (14 - \text{pH})$$

$$= E_0 + 0.06 \log \text{Ps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} - 0.06 \log [\text{Fe}^{++}] + 2.5 - 0.18 \text{ pH}$$

Ordenando términos y haciendo  $E_0 = E_0 + 0.06 \log \text{Ps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} + 2.5$ , se tiene:

$$E = E_0 - 0.06 \log [Fe^{++}] - 0.18 \text{ pH}, \text{ donde se observa el}$$

grado de dependencia del potencial redox con el pH.

#### BIBLIOGRAFIA

- BURRIEL, F. et al. 1957. Química Analítica Cualitativa. 2a. ed. Ediciones Paraninfo. Madrid. 605 p.
- CONN, E. y P.K. STUMPF. 1962. Bioquímica Fundamental. 2a. ed. Edit. Li mu sa. México. 479 p.
- COREY, RICHARD. 1968. Química de suelos. Escuela Nacional de Agricultura, Colegio de Post-Graduados. Chapingo, México. 165 p. (Mimeografiado)
- DANA, H. 1960. Manual de Mineralogía. 2a. ed. Edit. Reverté. Barcelona. 600 p.
- EVERETT, D.H. 1964. Termodinámica Química. Edit. Aguilar. Madrid. 231 p.
- IBARZ, A. JOSE. 1954. Problemas de Química General. 2a. ed. Edit. Ma ri n. Barcelona. 347 p.
- PAULIN G. L. 1964. Química General. 7a ed. Edit. Aguilar. Madrid. 693 p.
- SEARS, F.W. y MARK, W. SEMANSKY. 1963. Física General. Edit. Aguilar . Madrid. 1040 p.

## SISTEMAS ANALITICOS

MUESTREO DE SUELOS una muestra es una pequeña cantidad de suelo que re presenta el volumen que éste ocupa en el campo en una área y profundidad determinada, uniforme en pendiente, vegetación, material parental, clima, grado de erosión, manejo, etc.

Muestra compuesta es una mezcla de varias sub-muestras más pequeñas que se toman "al azar" en distintos sitios de un lote, cubriendo toda el área del terreno.

"Los análisis de suelos realizados sobre muestras compuestas son equivalentes a las medias de muestras individuales". Esto indica que la manera más práctica de hallar el valor medio de el estado de los nu trientes vegetales de un terreno es realizar el análisis sobre muestras - compuestas.

Unidad de muestreo: antes de iniciar la operación de muestreo debe divi dirse el área total en unidades que representen uniformidad. Para esta se paración se tiene en cuenta relieve, vegetación, clima, material parental, erosión, manejo, etc.

1) Relieve: las variaciones de relieve generalmente indican variaciones de suelos, p.e. los terrenos de las partes altas serán más lavados y ácidos, mientras que en las partes bajas habrá acumulación de sales, presentando

un pH más elevado, mal drenaje y por tanto medios anaeróbicos. Estos y otros hechos ponen de manifiesto que una división del terreno en unidades menores de muestreo teniendo en cuenta las variaciones topográficas, es requisito indispensable para un muestreo efectivo.

El siguiente esquema ilustra este aspecto en forma general.

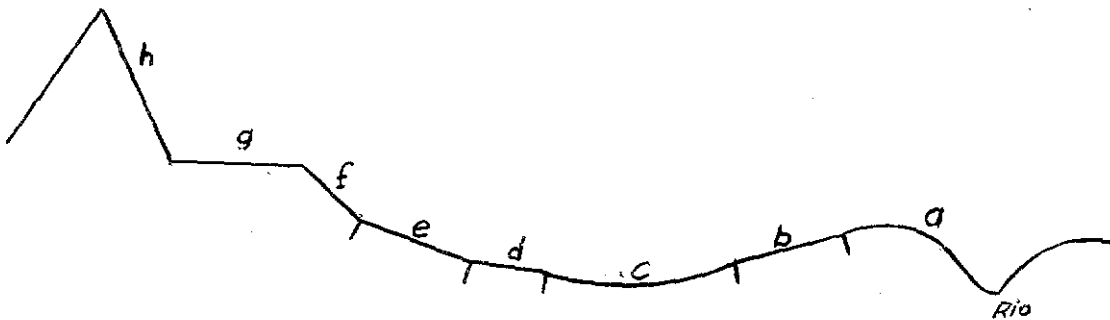


Figura No. 2.1.- Muestra un corte del terreno con las siguientes zonas :

a) Dique natural de un río con predominio de materiales gruesos que no han podido ser arrastrados muy lejos por las aguas de desbordamientos.

b) Suelos con materiales de texturas medias (arenas finas, limos).

c) Suelo rico en materiales finos (arcilla y limo fino), esta zona generalmente presenta problemas de mal drenaje y en ella se estanca el agua procedente del desbordamiento del río y lluvia.

d) Terreno con influencia de materiales de c y de aquellos que por grave

dad y por disolución proceden de las partes más altas como e y f.

e) Zona de ladera uniforme con relativo lavado de nutrientes y erosión.

f) Terreno con mayor pendiente que e, por lo cual presentarán mayor lavado y erosión.

g) Zona alta de topografía plana.

h) Terrenos con pendientes muy fuertes.

2) Vegetación: la vegetación es un importante factor de formación de suelos debido a la clase y cantidad de residuos vegetales que aporta, por la densidad y tipo de su sistema radicular y por la sombra que produce. Muy diferente es un suelo bajo pradera que uno bajo bosque y aún dentro de estos hay diferencias de acuerdo a las especies vegetales que predominen. Suelos vírgenes presentan amplias diferencias con suelos sometidos a cultivo.

3) Cultivo: la clase de cultivo y el tiempo de explotación son factores a tenerse en cuenta p.e. suelos sembrados con leguminosas presentarán mayor contenido de nitrógeno que cuando el cultivo es una gramínea; una explotación prolongada con yuca puede originar suelos pobres en potasio; explotación continua con algodón se ha comprobado que degrada la estructura del suelo, contrario al efecto de pastos; suelos bajo cultivos limpios tendrán menor contenido de materia orgánica y mayor grado de erosión, etc.

4) Clima: áreas aún de pequeñas fincas pueden presentar diferencias en cantidad y frecuencia de niebla, precipitación, etc. que condiciona estados

diferentes en el suelo; p.e., donde hay más niebla es más húmedo y se acumula la mayor cantidad de materia orgánica debido a que la energía solar que llega al suelo es menor.

5) Material parental: muchas veces sucede que al hacer análisis de muestras tomadas en suelos aparentemente uniformes se presentan grandes variaciones. La explicación de este fenómeno puede estar en que al hacer la separación de unidades de muestreo no se ha tenido en cuenta el material que dió origen al suelo. Este material puede variar en pequeñas extensiones y aunque no siempre es fácil observarlo en una simple operación de muestreo, cuando esto se logra debe tenerse en cuenta para establecer las unidades.

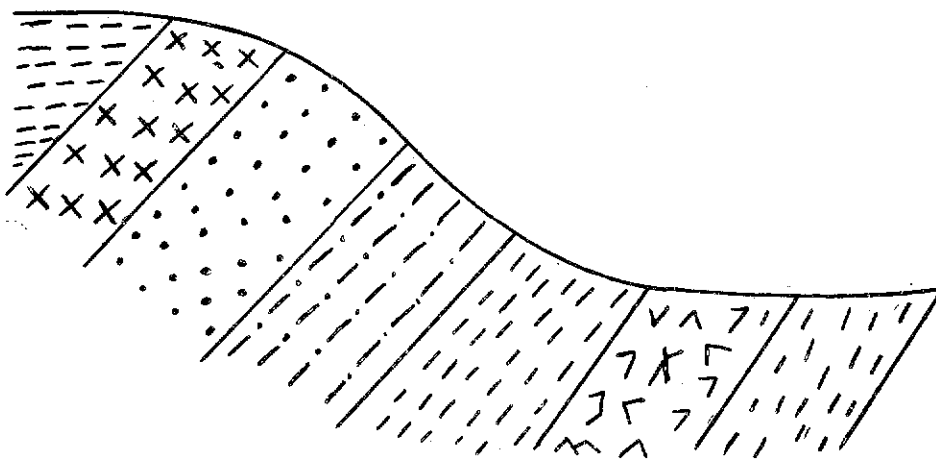


Figura 2.2.- Un corte geológico pone de manifiesto que existen diversos tipos de material parental no observable en la superficie del terreno cuando nos guiamos por simples observaciones topográficas.

6) Grado de erosión: a medida que un suelo se erosiona va perdiendo la capa vegetal, incrementándose con ello el estado de pobreza en nutrientes para las plantas. La erosión progresa hasta el punto en que ninguna especie

vegetal prospera, ya sea por muy pobre contenido de nutrientes o porque la capa vegetal se ha perdido dejando muchas veces al descubierto la roca dura, o porque se forman grandes cárcavas cuyo fondo es el lecho de las aguas de escorrentía y en su parte superior tiene pequeñas franjas que aunque a veces presentan alguna fertilidad la mayor de las veces son inaccesibles y propensas a escurrimientos.

Para separar terrenos por grado de erosión existen varios términos como erosión laminar, en surcos, en cárcavas; o erosión ligera, moderada, severa y muy severa. El encargado de hacer el muestreo debe distinguir entre estos tipos de erosión y separar unidades de muestreo de acuerdo a estos conceptos.

7) Manejo: se tiene en cuenta clase de cultivo, tiempo de cultivo, fertilizantes y enmiendas aplicadas anteriormente, uso de maquinaria, aplicación de material orgánico, etc.

Áreas de muestreo: cuando se han separado unidades de muestreo de acuerdo a los conceptos enunciados, pueden resultar extensiones muy grandes que es necesario subdividir en áreas no mayores de 10 Ha para proceder a tomar - muestras de cada una de ellas.

El número de submuestras recomendado para formar una muestra compuesta por cada 10 Ha es de 15 o más.

Por métodos estadísticos puede calcularse el número de - muestras (n) necesarias para obtener una desviación deseada con respecto

al promedio (D) cuando se conoce la desviación standard (s) y se ha fijado el valor para obtener un grado de confiabilidad deseable buscando el valor para los grados de libertad (t) en tablas:

$$n = \frac{2t^2 \cdot s^2}{D^2}$$

El valor de "s" puede calcularse con base en el rango que se desea en los resultados del análisis (rango es el valor mayor menos el menor) y un valor "c" que se halla en una tabla de acuerdo al número de unidades de muestreo:

$$s = \frac{V_2 - V_1}{C}$$

<u>No. de unidades</u>	<u>C</u>
10	3
25	4
100	5
500	6

Ejemplo: calcular el número de muestras necesarias para obtener una desviación con relación al promedio de 20 ppm de Ca; si la confiabilidad deseada es del 95% (5% de error), con 25 unidades de muestreo, sabiendo que los valores de calcio en ppm deben estar comprendidos entre 300 y 400.

$$s = \frac{400 - 300}{4} = 25 \quad n = \frac{2(2,1)^2 \cdot (25)^2}{(20)^2} = 13$$

Si se desea una desviación de 10 con relación al promedio:

$$n = \frac{2(2,1)^2 \cdot (25)^2}{(10)^2} = 50$$

Distribución de las sub-muestras en el terreno. Ante todo debe recordarse que para que el muestreo sea representativo debe efectuarse completamente al azar. Existen diseños para hacer el muestreo en un sistema de "Retícula fija" pero es dispendioso, siendo por ello recomendable solo en áreas en que se quiera hacer un estudio muy detallado como aquellas que se van a dedicar a investigaciones en granjas experimentales.

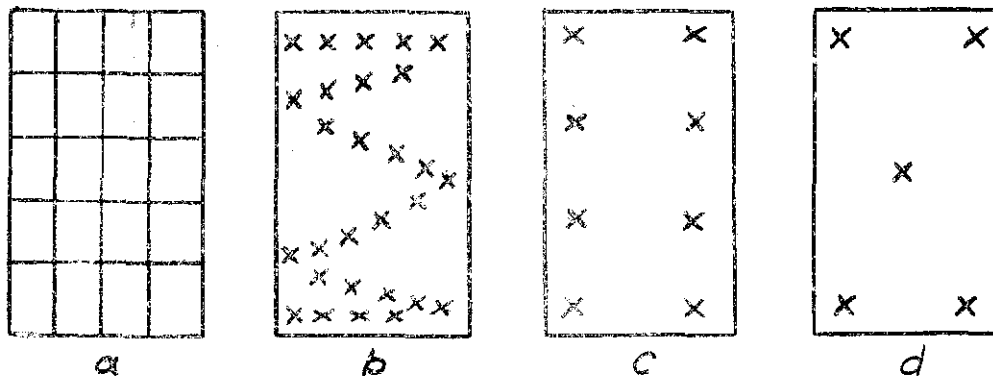


Figura 2.3.- Diferentes formas de tomar sub-muestras. a) En retícula fija; b) en zigzag, método adecuado; c) forma inadecuada porque todas las submuestras pueden caer en un mismo surco; d) inadecuado porque el análisis indicaría más el estado de las esquinas.

Sitios en que debe evitarse el muestreo: no deben tomarse muestras a la orilla de cercas ni de caminos, en sitios donde acostumbra a descansar el

ganado o se arrojan desperdicios, donde se han amontonado fertilizantes y cales o concentrados para el ganado, en áreas donde el suelo está protegido por la sombra de los árboles, etc.

Profundidad de muestreo: las plantas tienen su mayor densidad radicular a la profundidad de arada (0-20 cm), por tanto para la mayoría de los cultivos esta será la profundidad de muestreo. Para pastos resulta efectivo un muestreo entre 0 y 10 centímetros. Para frutales y cultivos perennes se tomarán muestras tanto de la capa arable como del subsuelo. En suelos salinos es conveniente tomar muestras de 0-5 centímetros para análisis de salinidad en la parte superficial del perfil.

Formas de muestrear: cuando se utiliza una pala o instrumento similar se debe abrir un hueco a la profundidad deseada (para mayor comodidad el hueco se hará en forma de V), se corta una tajada de espesor uniforme (2 o 3 centímetros de gruesa). Manteniendo la tajada sobre la pala se eliminan de ella los bordes y extremos superior e inferior, de tal manera que la parte seleccionada tenga una pulgada de ancha y la longitud de la profundidad a la cual se desea hacer el muestreo. Se coloca la faja así obtenida dentro de un balde u otro recipiente limpio. Esta operación se repite en 15 o 20 lugares recorriendo el terreno en zigzag como se explicó anteriormente. Una vez que todas las sub-muestras se encuentran dentro del balde se mezcla perfectamente; si hay mucho suelo se elimina parte hasta dejar aproximadamente un kilogramo. (Véase Figura 2.4).

Cuando el muestreo se hace con barreno, una barrenada en

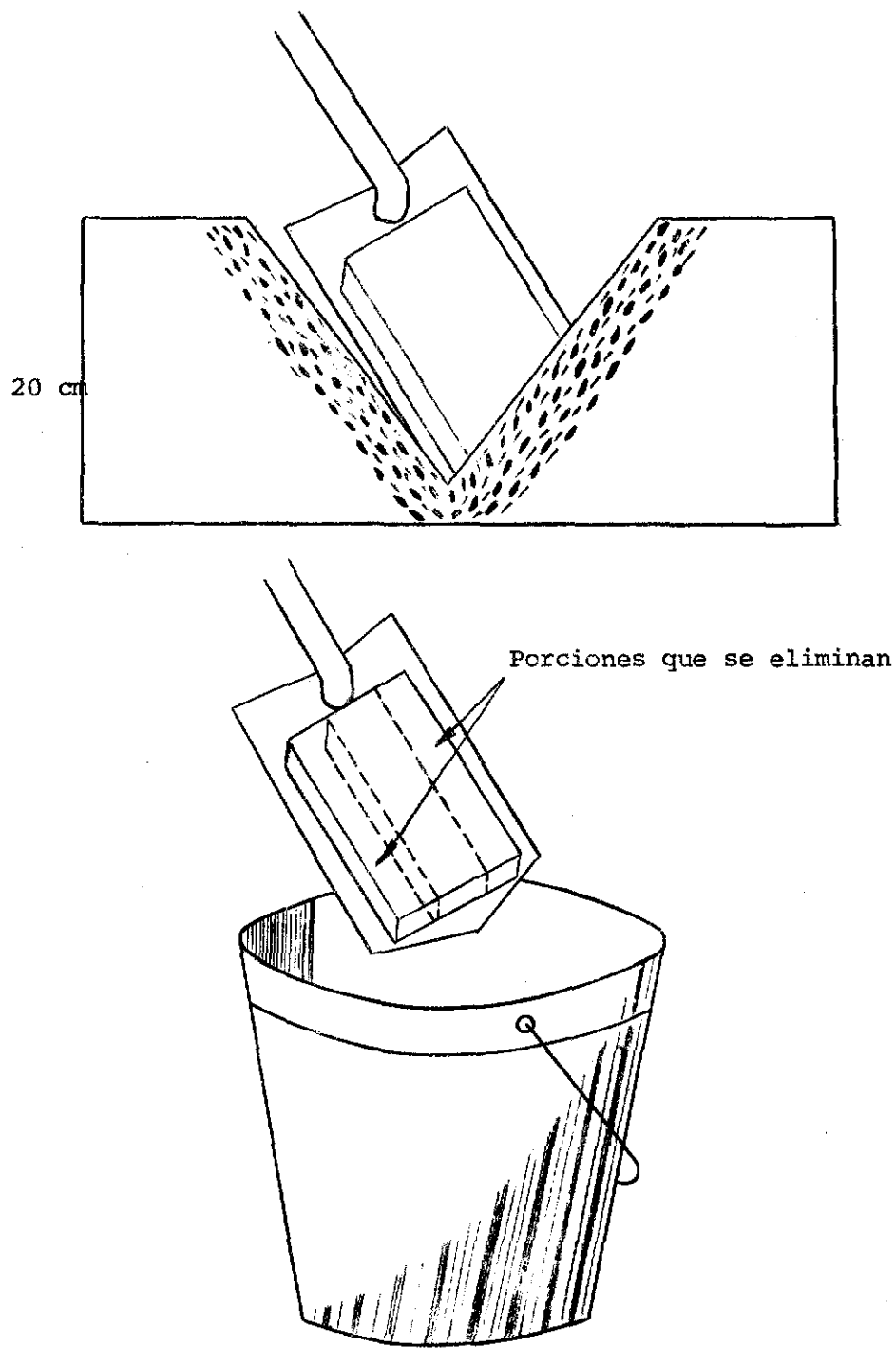


Figura 2.4.- Toma de la muestra

cada sitio seleccionado para tomar las submuestras es suficiente para obtener la cantidad de suelo que ha de formar la muestra compuesta.

Empaque: una vez se tengan las muestras definitivas se procede a empacarlas perfectamente en bolsas de plástico, papel o cajas de cartón perfectamente limpias y se sellan en forma que no se abran en el transporte.

Identificación de las muestras: las muestras deben identificarse con un tiquete en el que con lápiz graso se escriba un número, letra o cualquier símbolo que permita identificarla en un momento dado. Es conveniente poseer un mapa o plano de la finca para marcar en él el sitio correspondiente a cada muestra. Cuando el muestreo se realiza con fines investigativos el mapa es absolutamente indispensable. Pueden usarse también fotografías aéreas.

Junto con cada muestra se remitirá una hoja informativa en que se indique el municipio, caserío, vereda, finca, lugar en la finca, cultivo que se piensa implantar, cultivos anteriores, fertilizaciones, temperatura, precipitación, altitud, topografía, drenaje y demás datos útiles en el momento de interpretar los resultados y hacer recomendaciones.

Muestreo en huertos con riego por gravedad : muchos factores influyen en la variabilidad de los suelos sometidos a riego, en especial cuando este se efectúa por gravedad. Habrá que diferenciar entre las partes más altas del terreno (cerca al canal principal) y las partes bajas (cerca al canal de drenaje). Será diferente el estado de fertilidad de los suelos en la parte alta y baja de los camellones. Ciertas partes del terreno reciben más sol - que otras, etc. Es necesario tomar muestras independientes en los sitios

enumerados si se quiere tener confiabilidad en los análisis.

Muestreo en perfiles: en estudios de investigación, reconocimiento y clasificación de suelos, el muestreo se realiza en calicatas que se abren en sitios preseleccionados y tienen un área de más o menos  $1 \text{ m}^2$  por 1,5 metros o más de profundidad. La profundidad varía con el objeto del trabajo o investigación, siendo a veces necesario profundizar hasta encontrar la roca madre.

Una vez abierta la calicata se procede a separar en el perfil las diferentes capas u horizontes con ayuda de propiedades como color, textura, estructura, compactación, etc y se hace una descripción detallada de cada uno de ellos anotando profundidad, color, textura, estructura (tipo, clase y grado), consistencia (en seco, húmedo y mojado), contenido aproximado de materia orgánica, presencia de raíces, macroorganismos, piedras, gravas, concreciones, moteados, pH, reacción al ácido clorhídrico y agua oxigenada, etc.

Además de la descripción anterior, que es para cada uno de los horizontes o capas, se hace una descripción general de la zona anotando relieve, ubicación, drenaje, vegetación, altitud, precipitación, temperatura, etc. En muchos casos es útil tomar una fotografía de uno de los costados del perfil. El sitio del perfil debe quedar perfectamente establecido sobre un mapa o fotografía aérea.

Después de hacer la descripción se procede a tomar una muestra de cada capa u horizonte teniendo cuidado que la muestra sea repre-

sentativa de todo el espesor del mismo.

#### TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS EN EL LABORATORIO

1 - Secado: cuando llegan las muestras al laboratorio se colocan sobre bandejas limpias con el fin de secarlas a la temperatura ambiente. Si se desea acelerar el proceso de secamiento, pueden calentarse en la estufa a una temperatura no mayor de 40°C, porque de lo contrario ocurren reacciones importantes en el suelo que hacen variar los resultados del análisis. No deben almacenarse suelos húmedos porque en estas condiciones también cambian considerablemente con el tiempo.

De ser posible es preferible realizar los análisis rápidamente, tomando muestras con la humedad que trae el suelo del campo. En cualquier caso es necesario determinar el porcentaje de humedad en muestras independientes tomadas simultáneamente a las usadas en el análisis.

Para calcular el porcentaje de humedad se toma una muestra de suelo, se pesa, se lleva a la estufa a 105°C por 24 horas (hasta peso constante) y se pesa.

$$\% h = \frac{(\text{Peso suelo húmedo} - \text{peso suelo seco})}{\text{peso suelo seco}} \times 100$$

El porcentaje de humedad debe ser descontado al valor hallado en el análisis, ya que los resultados deben expresarse en base a suelo seco a 105°C.

2 - Molido: una vez secas las muestras se procede a triturarlas en mortero

ros o molinos especiales. El molido debe hacerse con cuidado para evitar que partículas individuales de suelo (como arenas) se rompan.

3 - Tamizado: por partículas minerales de suelo se entienden aquellas menores de 2 milímetros de diámetro. Partículas de tamaños mayores (gravas o cascajos) no tienen gran influencia en las propiedades químicas del suelo, por lo cual es necesario separarlas antes del análisis. Se procederá entonces a tamizar la muestra por una malla de 2 mm, descartando la fracción que no pueda pasar dicho tamiz.

4 - Selección de la porción a analizar: la porción de suelo que se va a destinar para el análisis químico debe ser representativo de la muestra. Un método efectivo de seleccionar esta muestra es el llamado "Método de cuarteo" que consiste en: a) se coloca la muestra tamizada sobre un papel formando un montón cónico; b) con una espátula se hace una cruz sobre el montón de tal manera que se formen cuatro porciones iguales (Figura 2.5a); c) se desechan dos porciones situadas transversalmente (1 y 3 o 2 y 4 de la figura 2.5 b); d) se forma nuevamente un montón cónico con las dos porciones no desechadas y se repite el procedimiento hasta obtener la cantidad deseada.

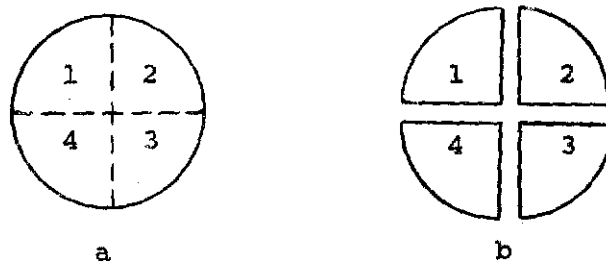


Figura 2.5.- Método de cuarteo

5 - Disolución de la muestra: este paso consiste en poner en solución el elemento o elementos que se van a determinar. A la sustancia disolvente se le llama comúnmente el extractante o solución extractora. La solución extractora empleada depende del elemento que se va a determinar; por ejemplo los nitratos se extraen con agua porque son solubles en ella; los cationes calcio, magnesio, sodio y potasio generalmente se extraen con una solución de acetato de amonio normal y neutro; para el aluminio se emplea una solución normal de cloruro de potasio; para el fósforo diversas soluciones de acuerdo al método empleado, etc.

6 - Eliminación de interferencias: junto con los elementos que se van a analizar pasan a solución otros que interfieren en el análisis ya sea por que reaccionan en forma similar al elemento a analizar o porque impiden que este reaccione. Es necesario eliminar estas interferencias antes de proceder al análisis. Las interferencias se eliminan usando diversas técnicas; p.e. si los cloruros interfieren se precipitan como cloruro de plata usando nitrato de plata y filtrando; en la determinación de calcio con E.D.T.A. el magnesio presenta interferencias por reaccionar en forma similar, esto se corrige elevando el pH de la solución a un valor de 12 por medio de NaOH, valor este en que el magnesio ya no reacciona; en la determinación de calcio y magnesio otros elementos reaccionan en forma similar, lo cual se evita complejándolos con carbanato, etc.

7 - Determinación: una vez eliminadas las interferencias se está listo para proceder a la determinación. Para las determinaciones se usan métodos químicos e instrumentales.

## Métodos químicos:

a) Volumétricos: consiste en medir el volumen de una solución tipo (concentración conocida) que reacciona con un volumen conocido de la solución problema, cuya concentración se desconoce. El punto final se obtiene por medio de indicadores apropiados. El análisis volumétrico incluye reacciones de neutralización, precipitación, formación de complejos, óxido-reducción.

b) Gravimétricos: consiste en obtener el peso de un precipitado formado cuando un volumen conocido de sustancia problema reacciona completamente con reactivos apropiados. Ejemplo: en la determinación de sulfatos, estos se hacen precipitar como sulfato de bario por medio de cloruro de bario. Los cloruros pueden determinarse precipitándolos con una solución de nitrato de plata.

## Métodos instrumentales:

a) Potenciométricos: consisten en medir la diferencia de potencial que se establece entre la solución problema y una solución cuya concentración se conoce. El aparato empleado es un potenciómetro, el cual mide la diferencia de potencial a través de una membrana de vidrio permeable a los iones  $H^+$ , cuando se somete a diferentes concentraciones de este ión a uno y otro lado de aquella. El fundamento del método es el siguiente: (véase Figura 2.6)

La resistencia  $ab$  está conectada a la pila  $E_1$ , el contacto deslizante  $c$  está conectado a través del galvanómetro  $G$  a una pila cuya fuerza electromotriz (f.e.m.) se desea medir. El contacto  $c$  se mueve a lo

largo de ab hasta encontrar una posición en la cual el galvanómetro no presenta desviación, o sea cuando  $V_{cb} = E_2$

$$\text{como: } V_{cb} = iR_{cb} \quad (\text{hilo superior}), \text{ y}$$

$$V_{cb} = E_2 \quad (\text{hilo inferior}), \text{ tenemos que:}$$

$$iR_{cb} = E_2$$

Esta ecuación permite hallar  $E_2$ , ya que la intensidad  $i$  y  $R_{cb}$  son conocidas.

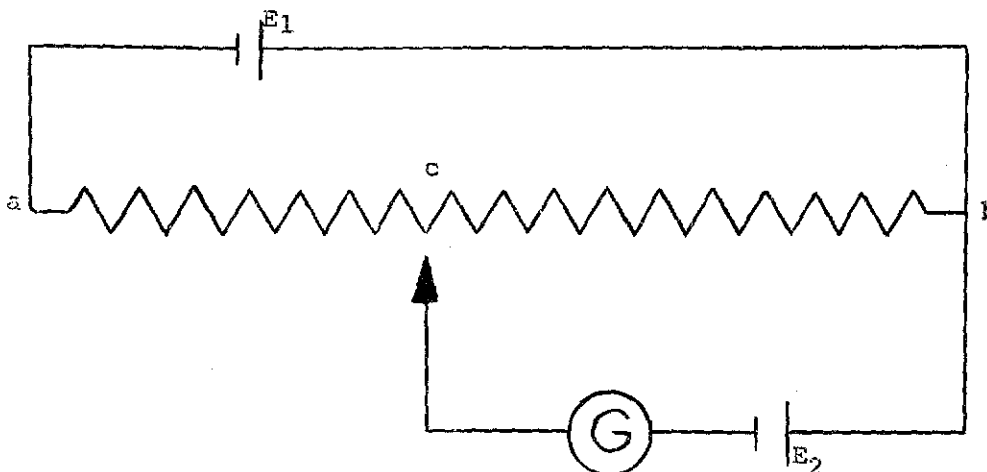


Figura 2.6.- Esquema del potenciómetro

Es posible saber  $E_x$  de una pila desconocida si se compara con  $E_p$  de una pila patrón, por la proporción entre las dos distancias cb a lo largo de la resistencia ab cuando ambas pilas son calibradas. Esto puede aprovecharse para determinar el pH de soluciones, ya que existe una relación entre unidades de pH y voltios.

A  $25^\circ\text{C}$  por cada unidad de pH corresponden 0.0591 voltios.

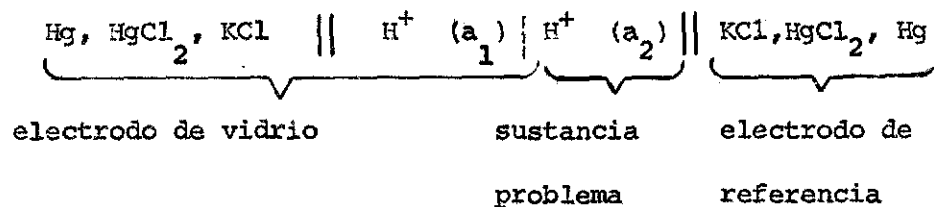
De tal manera que:

$$0.0591 \text{ pH} = V_x - V_p, \text{ de donde:}$$

$$\text{pH} = \frac{V_x - V_p}{0.0591}$$

Esto permite que la escala del galvanómetro de los potenciómetros utilizados en análisis químicos venga directamente graduada en unidades de pH en vez de voltios. Los potenciómetros usados en suelos tienen dos electrodos: a) el de referencia o patrón, y b) de vidrio, poroso a los iones  $\text{H}^+$ .

Electrodo de vidrio: está constituido por una membrana de vidrio químicamente puro, muy soluble y de bajo punto de fusión. A través de la membrana de vidrio se desarrolla un potencial eléctrico que es proporcional a la diferencia de pH existente a ambos lados de ésta, de acuerdo a la pila de composición:



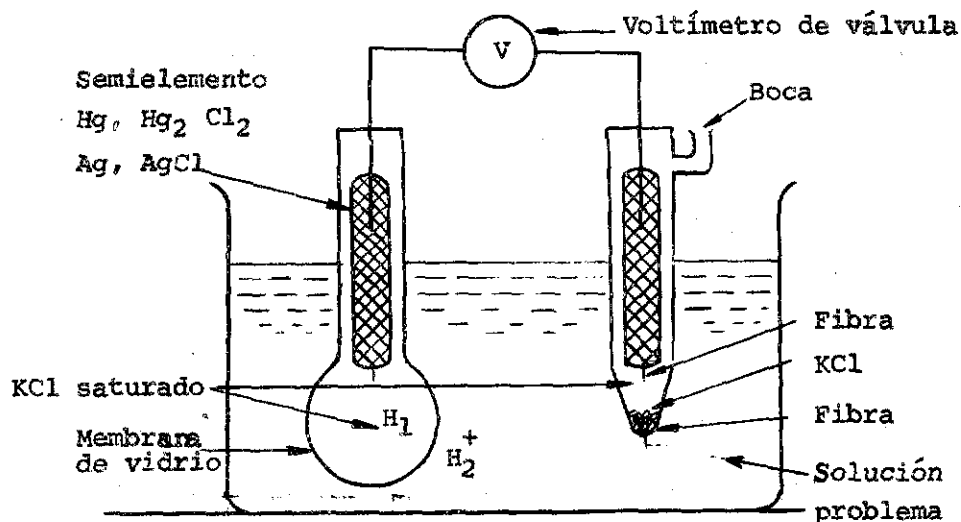


Figura 2.7.- Forma y disposición de los electrodos de un potenciómetro

Calibrado del aparato: antes de proceder a hacer determinaciones de pH en el potenciómetro, el aparato debe calibrarse o estandarizarse. Esto se consigue midiendo el pH de una solución de pH conocido. Si el valor que mide el aparato no es el del pH de la solución buffer, se coloca la aguja del galvanómetro en dicho valor por medio de un botón que con tal fin traen los potenciómetros. En esta forma el aparato queda calibrado.

b) Métodos conductimétricos: se basan en la propiedad que tienen las soluciones de conducir la corriente eléctrica o de ofrecer resistencia al paso de ésta. El aparato utilizado es un puente de Wheatstone, cuyo esquema aparece en la figura 2.8.  $R_1$  y  $R_2$  son resistencias conocidas;  $R_v$  es una resistencia ajustable;  $R_t$  es una resistencia ajustable que sirve para compensar el efecto de la temperatura;  $R_x$  es la resistencia que ofrece la muestra problema.

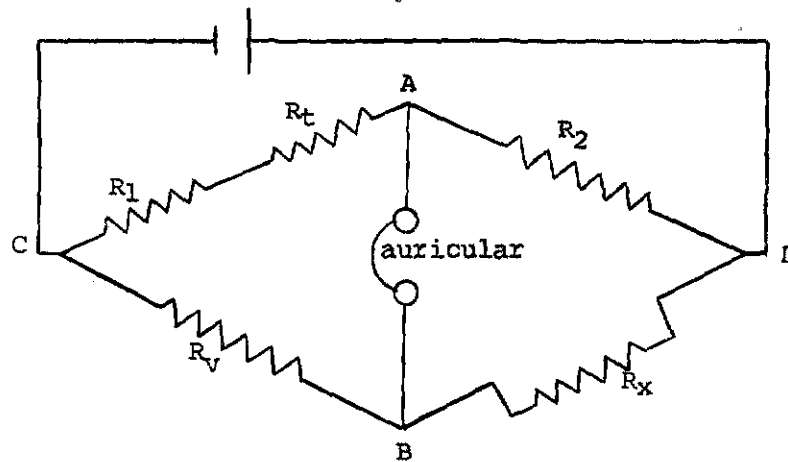


Figura 2.8.- Esquema de un Puente de Wheatstone

Para hacer las lecturas se ajusta  $R_t$  a la temperatura de la solución y se gradúa  $R_v$  hasta que A y B estén al mismo potencial, lo cual se sabe por el mínimo sonido percibido en los auriculares o por indicación del ojo eléctrico. En este momento:

$IR_x = I'R_2$ ;  $IR_v = I'R_1$  dividiendo las dos ecuaciones, simplificando y despejando  $R_x$ :

$$R_x = \frac{R_v \cdot R_2}{R_1}$$

Los aparatos traen escalas graduadas en unidades de resistencia (ohmios) o de conductividad (mhos). La lectura puede hacerse en cualquiera de las dos escalas teniendo en cuenta que la resistencia es el inverso de la conductividad (ohmios = 1/mhos).

Constante de celda: debido a que la resistencia o conductividad se expresan

sa en Ohmios/centímetro o mhos/centímetro, y como los electrodos utilizados no siempre tienen  $1 \text{ cm}^2$  de área y la distancia que los separa no es exactamente 1 cm, y por otros factores que influyen, es necesario hallar un factor (constante de celda) por el cual han de multiplicarse las lecturas obtenidas para hallar las conductividades o resistencias específicas. Para hallar este factor basta con leer la conductividad de una solución cuya conductividad específica es conocida y aplicar la siguiente igualdad:

conductividad observada . K = conductividad específica

$$K = \frac{\text{conductividad específica}}{\text{conductividad observada}}$$

Como solución patrón para hallar esta constante generalmente se usa KCl 0.02M cuya  $\kappa$  a  $18^\circ\text{C}$  es 2,34 mhos/cm y a  $25^\circ\text{C}$  es 2,768 mhos/cm.

Cuando los puentes no traen dispositivo para ajustes de temperatura, es necesario multiplicar el valor obtenido y corregido por la constante de celda, por un segundo factor con el fin de convertir el valor a  $25^\circ\text{C}$ , temperatura en que se expresan generalmente estos valores. Este factor se encuentra en tablas especiales, pero puede hallarse experimentalmente.

c) Métodos de absorción: cuando un haz luminoso pasa a través de una solución coloreada, parte de la luz es retenida por la solución y parte la atraviesa. Las soluciones coloreadas presentan habilidad específica para absorber luz de determinada longitud de onda y dejar pasar el resto. Es conveniente

niente que la luz que llegue a la solución sea rica precisamente en la longitud de onda que esta sea capaz de absorber para que el método tenga una mayor sensibilidad. Esta condición se consigue: a) interponiendo entre la fuente luminosa y la solución problema un filtro que deje pasar solamente la parte del espectro de longitud de onda útil; b) usando un prisma que disperse la luz y seleccionando la porción del espectro deseada, el cual se hace incidir sobre la solución. Las figuras 2.9 y 2.10 esquematizan dos aparatos que emplean estas técnicas.

La luz de intensidad  $I_0$  que llega a la solución es absorbida en parte por esta. La porción de luz que atraviesa la solución tiene una intensidad  $I$ , esto permite hacer una relación entre la luz incidente y la luz transmitida, a la que llamaremos transmisión.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{o expresado en porcentaje: } T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

Se llama absorbancia (A) a la luz que es absorbida, la cual es el inverso de la transmisión ( $A = 1/T$ ).

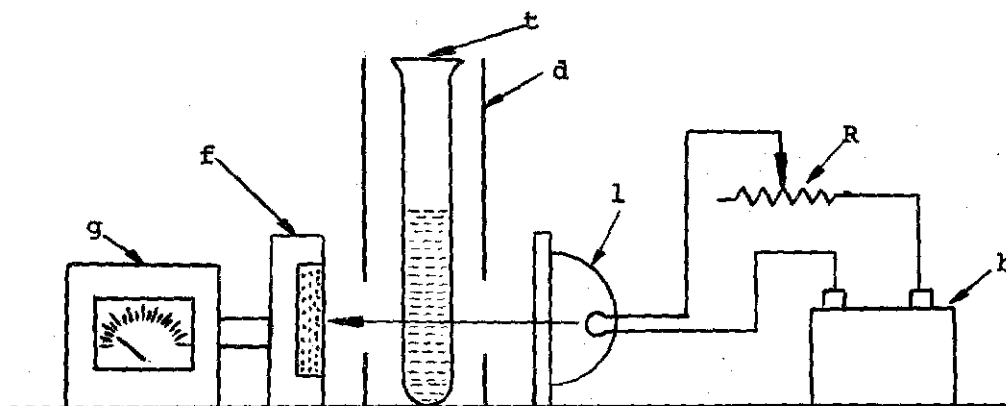


Figura 2.9.- Esquema de un colorímetro Evelyn; b, es una batería; R, es una resistencia con la cual se puede variar la intensidad de la lámpara l; d, es un diafragma; t, tubo con la muestra; f, una fotocelda y g, un galvanómetro.

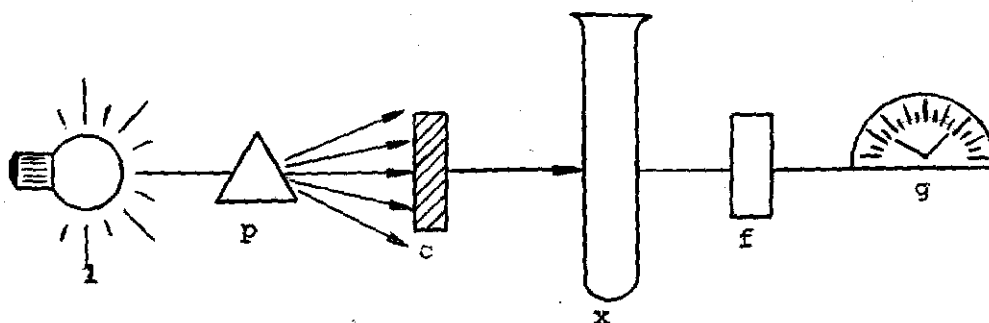


Figura 2.10.- Esquema de un colorímetro Coleman con prisma de difracción 1, fuente luminosa; p, prisma; c, colimador; f, fotocelda, y g, galvanómetro.

La cantidad transmitida o absorbida depende no solamente de la concentración de la solución, sino también de la distancia que debe recorrer la luz a través de la solución (espesor de la solución). Esto viene expresado por la ley de Lambert y Beer, cuya ecuación es:

$$I = I_0 \cdot e^{-klc}$$

En que:  $e$  es la base de los logaritmos Neperianos;  $l$  es el espesor del líquido;  $c$  es la concentración de la solución; y  $k$  es una constante.

La luz transmitida  $I$  se dirige a una fotocelda donde es convertida en corriente eléctrica y cuantificada en un galvanómetro cuya escala va de 0 a 100, siendo 100 la lectura correspondiente a una solución incolora (blanco).

Las lecturas obtenidas con soluciones problema deben ser

interpretadas en una curva patrón preparada de antemano hallando las lecturas de una serie de soluciones de concentración conocida y sometidas al mismo tratamiento que las muestras. La concentración de estas soluciones va aumentando progresivamente desde 0 hasta un valor máximo que se escoja. Con los valores de las concentraciones de estas soluciones y las lecturas (T) obtenidas se construye una gráfica como la de la figura 2.12.

d) Método de emisión: cuando una sustancia se somete a una descarga de energía (luminosa, térmica, etc) sus átomos se excitan y los electrones pasan a orbitales más externos (entre más lejos esté un electrón del núcleo atómico poseerá mayor energía) tomando determinada cantidad de energía de la fuente excitante. Posteriormente los electrones en "estado excitado" regresan a su posición normal "base" liberando la energía que habían absorbido. Esta energía es emitida en forma de ondas luminosas (fluorescencias) o en ondas electromagnéticas.

La energía necesaria para pasar un electrón de un orbital a otro no es igual para todos los átomos. Cada uno de los elementos presenta este fenómeno solamente cuando sobre él incide energía de determinada longitud de onda; es decir, se necesita diferente cantidad de energía para excitar los electrones de las diversas clases de átomos, y esta energía es proporcionada por las diferentes longitudes de onda del espectro. Debe recordarse que la energía de cada porción del espectro es inversamente proporcional a su longitud de onda; de tal manera que tendrá mayor energía el ultravioleta que el violeta, y este mayor que el azul, etc., siendo el de menor energía el infrarrojo. Con esto se entiende por qué el análisis

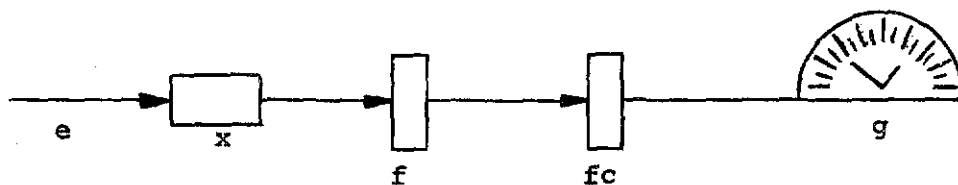


Figura 2.11.- Esquema que ilustra el fundamento del método de emisión, E, es la fuente de energía; x, muestra problema; f, filtro; fc, fotocelda; y g, galvanómetro.

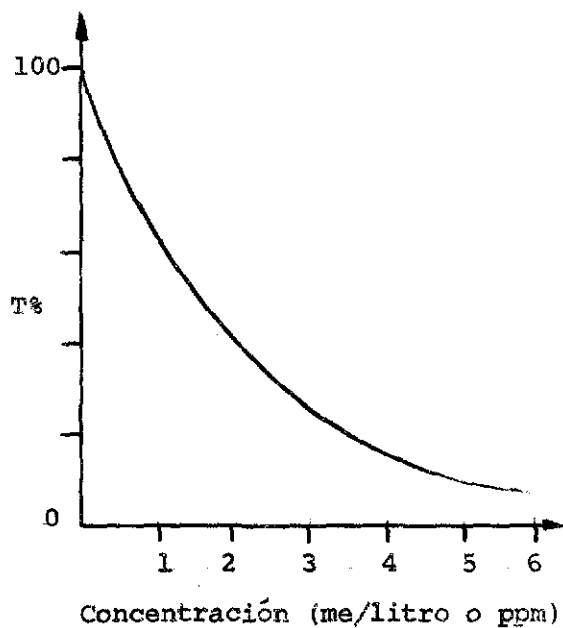


Figura 2.12.- Curva modelo para interpretación de lecturas por el método de absorción.

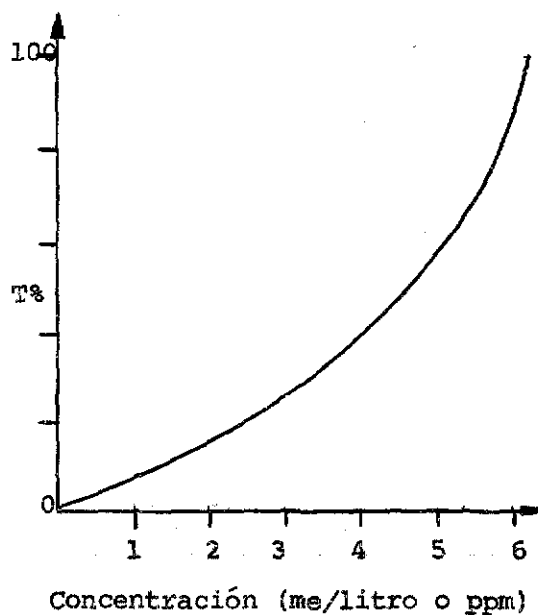


Figura 2.13.- Curva modelo para el método de emisión.

sis de algunos elementos debe realizarse con luz ultravioleta, otros con luz visible (entre 400 y 700 milimicras aproximadamente) y algunos con infrarrojo.

El método consiste en someter la muestra a una fuente de energía, la cual excita los átomos presentes en ella. La energía emitida por dichos átomos, cuando los electrones regresan a su posición base, debe ser filtrada de tal forma que a través del filtro sólo pase la porción característica del elemento que se está analizando. La energía de longitud de onda seleccionada incide sobre una fotocelda y es cuantificada por un galvanómetro. En la figura 2.11 se representa esquemáticamente un aparato de emisión.

Las concentraciones de las sustancias problema son obtenidas preparando una curva patrón similar a como se explicó para el método de absorción, pero teniendo en cuenta que en este caso la solución de concentración 0 corresponde a la lectura ( $T$ ) 0 y no a 100. Un modelo de esta curva aparece en la figura 2.13.

Fuentes de error en el análisis: En un análisis de suelos hay varias fuentes de error que influyen en mayor o menor grado en los resultados. Estos errores pueden cometerse:

a) Al tomar las sub-muestras para formar las muestras compuestas en el campo.

b) En el laboratorio:

1 - Al seleccionar la porción para el análisis

2 - Error analítico

Se ha comprobado que el primero de estos errores es unas 5 o 6 veces mayor que el error en el laboratorio. De ahí el cuidado que hay que prestar a la toma de muestras en el terreno.

#### BIBLIOGRAFIA

- BLACK, C.A. et al. 1965. Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, USA. 770 p. Part 1.
- CONN, E. y P.K. STUMPF. 1962. Bioquímica Fundamental. 2a ed. Edit. Limusa, México. 479 p.
- COREY, RICHARD. 1968. Química de Suelos. Escuela Nacional de Agricultura. Colegio de Post Graduados. Chapingo, Mexico. 165 p. (Mimeografiado).
- INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO, ICA. 1968. Algunos Aspectos del Análisis de suelos. Boletín de Divulgación No.16, Palmira. 55 p.
- JACKSON, M.L. 1970. Análisis Químico de suelos. 2a. ed. Ediciones Omega. Barcelona. 662 p.
- LOPEZ RITAS, JULIO. 1967. El Diagnóstico de los suelos y plantas. Ediciones Mundi. Prensa. Madrid. 267 p.
- PRATT, P.F. 1966. Química do solo. 88 p. (Mimeografiado).
- RICHARDS, L.A. 1963. Diagnóstico y Rehabilitación de Suelos Salinos y Sódicos. Trad. 2a. ed. al Español por M. Sánchez y otros. Secretaría de Agricultura y Ganadería. Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas. México. 172 p.
- SEARS, F.W y MARK, W. SEMANSKY. 1963. Física General. Edit. Aguilar. Madrid. 1040 p.
- VENEZUELA. MINISTERIO DE AGRICULTURA Y CRIA. 1965. Manual de Levantamiento de suelos. Trad. del Soil Survey Manual, U.S. Department of Agriculture Handbook. No. 18. Caracas. 646 p.

## ESTRUCTURA Y COMPOSICION DE LAS ARCILLAS

## INTRODUCCION

Los minerales representan un 90% de la parte sólida del suelo (45% del total del volumen) aproximadamente. Los elementos más abundantes son en primer lugar el oxígeno, seguido por el silicio y aluminio (véase tabla 3.2) y en menor proporción por calcio, magnesio, sodio y potasio. Los demás elementos se encuentran presentes en cantidades insignificantes.

En la corteza terrestre, de cada 100 átomos, más de 60 son de oxígeno, más de 20 de silicio, de 6 a 7 de aluminio y 2 de cada uno de los elementos hierro, calcio, magnesio, sodio y potasio. Podemos imaginarnos la corteza terrestre como una armazón de átomos de oxígeno unidos en configuraciones de mayor complejidad por iones de silicio y aluminio, más pequeños y con elevadas cargas. Los intersticios de esta red (Si-Al-O) están ocupados por los iones  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Na^{+}$  y  $K^{+}$  en coordinaciones propias de sus radios atómicos; según esto, los minerales más abundantes en la corteza son los silicatos y aluminosilicatos, a los cuales pertenecen las arcillas y las micas.

El término arcilla se usa en 2 sentidos: a) para designar partículas minerales cuyo diámetro es menor de 2 micras; y b) para referirse a minerales con estructura laminar. Las arcillas representan la

fracción activa del suelo debido a que controlan todas las propiedades químicas, físicas y biológicas de este, puesto que tienen características muy particulares conferidas especialmente por su gran superficie específica - (pequeño diámetro), por su estructura y por las cargas eléctricas que poseen.

Muchas veces se afirma que este o aquel suelo posee tales o cuales características debido a que tiene tanta arcilla o a que no la tiene, o explicamos muchos fenómenos por el tipo de arcilla presente en el suelo; pero quizás, pocas veces o tal vez nunca nos hemos detenido a pensar cómo es la estructura de esta arcilla o cuáles son sus componentes y a qué se deben esas propiedades particulares?

En el presente capítulo se pretende dar una idea general de la estructura y composición de las arcillas, pero antes se discutirán algunos conceptos básicos útiles para la mejor comprensión de este tema.

## PRINCIPIOS BASICOS

### 1. Coordinación

Los elementos que se unen por enlaces electrostáticos se pueden imaginar como pequeñas esferas en contacto. Los cationes generalmente son mucho más pequeños que los aniones, de tal manera que podemos considerar una estructura formada por un núcleo (el catión) rodeado por los aniones, formando poliedros en los que el catión está en el centro y los aniones determinan los vértices.

El número de aniones que rodea a un catión determinado se conoce como "número de coordinación". Por ejemplo en el NaCl cada catión  $\text{Na}^+$  tiene 6 aniones  $\text{Cl}^-$  como vecinos, por lo tanto el número de coordinación del sodio es 6 con respecto al cloro.

## 2. Relación de radios

El número de coordinación depende de los tamaños relativos de los iones coordinados. El tamaño relativo se expresa como la "relación de radios": radio catión/radio anión; por ejemplo, la relación de radios para el enlace aluminio/oxígeno será:

$$\frac{\text{Radio aluminio}}{\text{Radio oxígeno}} = \frac{0.51}{1.32} = 0.39$$

Cuando catión y anión tienen el mismo tamaño, la relación de radios será 1 y en este caso se formará una estructura hexagonal en que cada catión está rodeado por 12 aniones (N.C.12). Cuando el radio del catión es menor que el radio del anión, se tendrán relaciones de radios que varían entre 0 y 1. Los valores que toma esta relación determinan diferentes números de coordinación y por lo tanto diferentes estructuras.

Como el N.C es un entero (4, 6, 8, etc), se entiende fácilmente que deben existir valores límites de relación de radios para los cuales cada N.C. pueda establecerse; por ejemplo, la coordinación 4 (tetraédrica) es estable para relaciones de radios que varían entre 0.414 y 0.225; valores menores de 0.225 (catión muy pequeño) no permiten la formación de

estructuras tetraédricas porque el empaquetamiento de los átomos se hace muy compacto y los aniones se repelen entre sí; por otra parte, relaciones mayores de 0.414 tampoco la favorecen porque la estructura estará demasiado suelta y los aniones muy separados, dejando campo para que otros aniones se acerquen para formar otra estructura de coordinación mayor.

TABLA 3.1 Límites permisibles de relación de radios para establecer una coordinación determinada.

<u>Número de coordinación</u>	<u>Relación de radios</u>	<u>Modelo geométrico</u>
2	menor de 0.155	uno frente a otro
3	0.155 a 0.225	triángulo
4	0.225 a 0.414	tetraedro
6	0.414 a 0.732	octaedro
8	0.732 a 1.000	cubo
12	mayor de 1.000	hexágono

TABLA 3.2 Radios de los principales elementos presentes en el suelo, relación de radios con respecto al oxígeno, N.C. con respecto al oxígeno u OH y estructura formada.

<u>Elemento</u> (ión)	<u>Radio <math>\overset{\ominus}{\text{O}}</math></u> Å	<u>Rel. radios</u>	<u>Número de coordinación</u>	<u>Estructura</u>
P <sup>+5</sup>	0.35	0.265	4	Tetraedro
Si <sup>+4</sup>	0.39	0.295	4	Tetraedro
Al <sup>+++</sup>	0.57	0.432	(4-6) <sup>+</sup>	Tetraedro <u>oc</u> taedro
Fe <sup>+++</sup>	0.67	0.508	6	Octaedro
Mg <sup>++</sup>	0.78	0.591	6	Octaedro
Ni <sup>++</sup>	0.78	0.591	6	Octaedro

<u>Elemento</u> (ión)	<u>Radio <math>\text{\AA}</math></u>	<u>Rel. radios</u>	<u>Número de coordinación</u>	<u>Estructura</u>
Co <sup>++</sup>	0.82	0.620	6	Octaedro
Cu <sup>++</sup>	0.83	0.628	6	Octaedro
Zn <sup>++</sup>	0.83	0.628	6	"
Fe <sup>++</sup>	0.83	0.628	6	"
Se <sup>++</sup>	0.83	0.628	6	"
Mn <sup>++</sup>	0.91	0.689	(6-8) <sup>+</sup>	Octaedro - cubo
Cu <sup>+</sup>	0.96	0.726	(6-8) <sup>+</sup>	"
Na <sup>+</sup>	0.98	0.741	8	Cubo
Ca <sup>++</sup>	1.06	0.804	8	Cubo
K <sup>+</sup>	1.33	1.008	(8-14) <sup>+</sup>	Cubo, octae- dro-cúbico

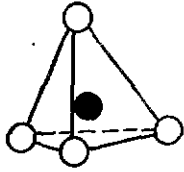
<sup>+</sup>Los elementos que tienen relación de radios cercanos a los límites permitidos pueden en determinados casos tener 2 coordinaciones diferentes.

Si se tiene en cuenta que los elementos más abundantes en el suelo son: Si, Al, Fe, Ca, Mg, coordinados con oxígeno, los N.C. que más interesan serán 4 (tetraédrica), 6 (octaédrica) y 8 (cúbica), cuyos modelos geométricos están representados en la figura 3.1.

#### ESTRUCTURA DE LOS SILICATOS

El átomo de silicio (N.C.4) se encuentra rodeado por 4 átomos de oxígeno formando la estructura de un tetraedro (véanse tablas 3.1

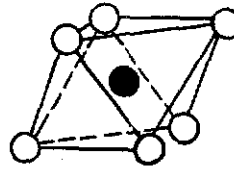
TETRAEDRO



○ = Oxígeno

● = Silicio

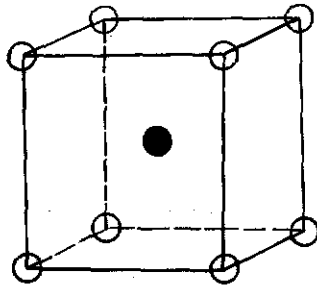
OCTAEDRO



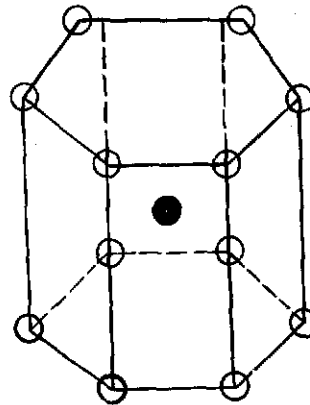
○ = Hidroxilo

● = Aluminio, Magnesio, etc.

CUBO



PRISMA HEXAGONAL



● = Cationes

○ = Aniones

FIGURA 3.1 MODELOS GEOMETRICOS

y 3.2). El aluminio con N.C. 4 o 6 podrá estar formando tetraedros u octaedros. Los demás elementos formarán éstas u otras estructuras de acuerdo a su número de coordinación.

Los oxígenos apicales de los tetraedros de silicio ( $\text{SiO}_4^{-4}$ ) pueden ser compartidos y disponerse de tal forma que apunten hacia átomos de diferente naturaleza. Es por lo tanto posible hacer una clasificación de los silicatos de acuerdo a que no se comparta ningún oxígeno con otros tetraedros, o a que estén compartidos uno, dos o hasta 4 oxígenos.

#### 1. Nesosilicatos

Se da este nombre a los silicatos cuyos tetraedros no comparten oxígenos con otros tetraedros; es decir, los tetraedros de silicio son independientes (Figura 3.2). Representan a este grupo los minerales de la familia de los Olivinos  $\text{SiO}_4 (\text{Fe}, \text{Mg})_2$ ; Forsterita  $\text{SiO}_4 \text{Mg}_2$ , Fayalita  $\text{SiO}_4 \text{Fe}_2$ , donde el Fe y el Mg están en el centro de 6 átomos de oxígeno correspondientes a los vértices de 6 tetraedros distintos. En esta forma el Fe y Mg (N.C.6) se encuentran formando octaedros con los oxígenos de los tetraedros de silicio vecinos.

Debido al predominio de hierro y magnesio, este grupo de minerales son llamados ferromagnesianos, abundantes en rocas básicas y es casos o ausentes completamente en las ácidas. Otros elementos que pueden encontrarse en este grupo de silicatos enlazando unidades tetraédricas son el Zn (N.C.4), Mn (N.C.6), Ca (N.C.6), Al (N.C.6 o 4), Ti, Na y otros de poca o ninguna importancia en suelos.

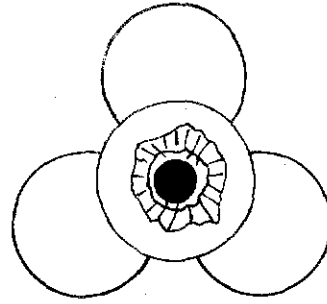
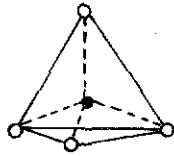


FIGURA 3.2 NESOSILICATOS -  $(\text{SiO}_4)^{4-}$

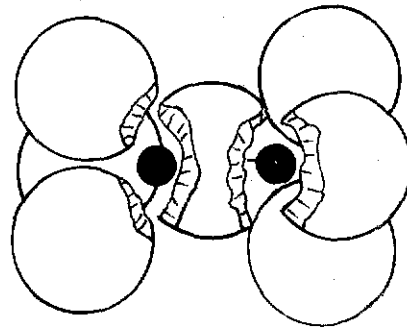
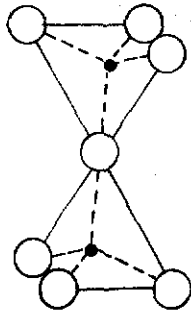


FIGURA 3.3 SOROSILICATOS -  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$

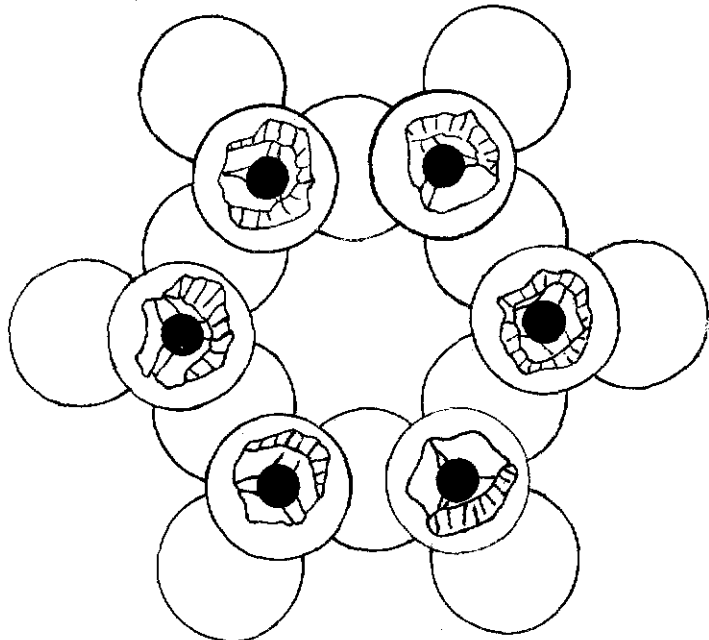
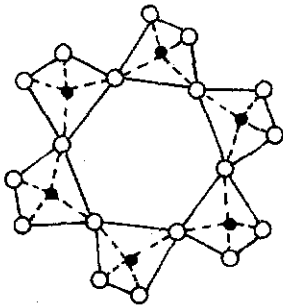


FIGURA 3.4 CICLOSILICATOS. -  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$

Una propiedad importante de estos minerales es ser entre los silicatos los de más fácil alteración. Como regla general, a medida que se encuentran más oxígenos compartidos por tetraedros de silicio será más difícil la alteración de los minerales formados.

## 2. Sorosilicatos

En este grupo de silicatos, dos tetraedros vecinos comparten un átomo de oxígeno formando grupos  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , independientes pero unidos entre sí por cationes como Al, Ca, Mg, Mn, Zn, y Na, que forman figuras geométricas de acuerdo a su número de coordinación, (Figura 3.3).

Minerales representativos de los sorosilicatos son:

- a) Epidota:  $(\text{Si}_2\text{O}_7) (\text{SiO}_4) (\text{Al,Fe}) \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O} (\text{OH})$
- b) Hemimorfita:  $(\text{Si}_2\text{O}_7) \text{Zn}_4 (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

## 3. Ciclosilicatos

En este grupo, cada tetraedro se encuentra compartiendo 2 oxígenos con tetraedros vecinos formando estructuras cíclicas de relación Si:O de 1:3 ( $\text{Si}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , etc), (Figura 3.4).

Los oxígenos apicales no compartidos se encuentran unidos a elementos como Be, Al, Mg, B,  $\text{BO}_3$ , Cu, de acuerdo a sus números de coordinación. El mineral más importante y representativo del grupo es la turmalina, cuya fórmula general es:  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})\text{XY}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_4$ , en donde X representa calcio y sodio, y Y es aluminio, hierro férrico, litio y magnesio. La turmalina es considerada como fuente de boro en los suelos.

#### 4. Inosilicatos

De cadena sencilla: Al igual que en los ciclosilicatos, los grupos  $\text{SiO}_4$  pueden estar compartiendo dos oxígenos con otros tetraedros, pero esta vez las cadenas no se encuentran cerradas en anillos sino abiertas. Las cadenas tienen una relación Si:O de 1:3, o sea formadas por grupos  $\text{SiO}_3$  (Figura 3.5).

Las diferentes cadenas se mantienen unidas mediante enlaces con elementos como  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$  y  $\text{Fe}^{++}$ .

A este grupo pertenecen todos los minerales de la familia de los Piroxenos, siendo el mineral más representativo la Augita  $(\text{Si,Al})_6(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe}^{++},\text{Fe}^{+++},\text{Al})$ .

De cadena doble: dos cadenas sencillas pueden unirse entre sí compartiendo más oxígenos para formar estructuras de doble cadena. En estas cadenas la mitad de los tetraedros comparten 3 oxígenos y la otra mitad solamente 2 (en promedio 2,5 oxígenos compartidos), dando una relación Si:O de 1:2,5, cuya fórmula unitaria es  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$  (Figura 3.6).

Las cadenas dobles pueden estar unidas por elementos como Mg, Fe, Ca, Na, y Al. Los minerales que presentan esta estructura pertenecen a la familia de los Anfíboles, cuyo principal representante es la hornblenda  $(\text{AlSi})_8\text{O}_{22}\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg,Fe}^{++})_4(\text{Al,Fe}^{+++},\text{Ti})_3(\text{O,OH})_2$ . Es fácil ver que la hornblenda es un mineral que se altera fácilmente a Piroxeno.

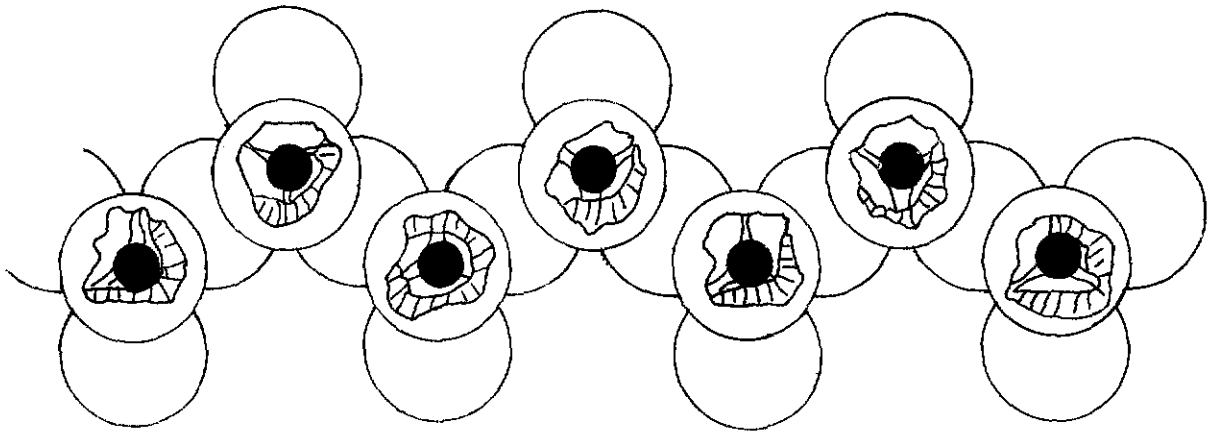
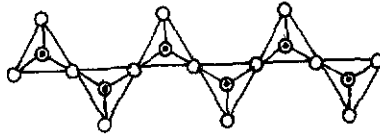


FIGURA 3.5

INOSILICATOS-- Cadena simple -  $n(\text{SiO}_3)^{-2}$

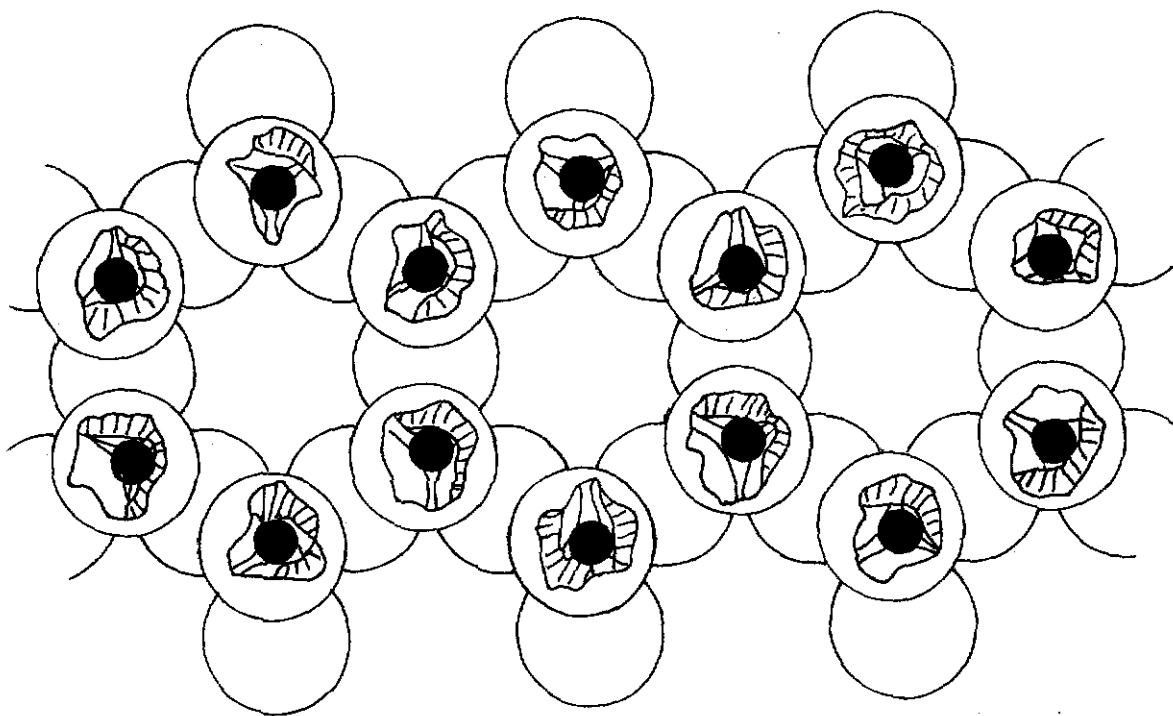
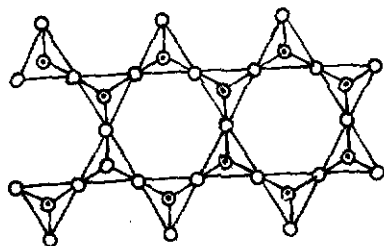


FIGURA 3.6

INOSILICATOS - Cadena doble -  $n(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{-6}$

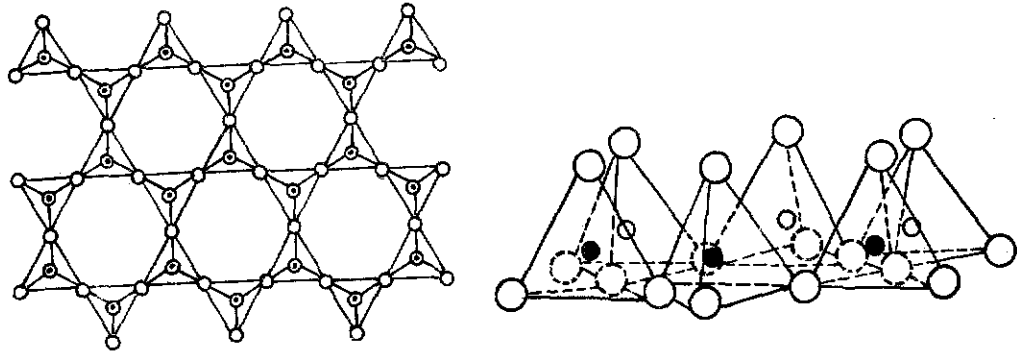
## 5. Filosilicatos

Cuando los tetraedros vecinos comparten 3 oxígenos se forman estructuras laminares de relación Si:O de 2:5, teniendo cada tetraedro un oxígeno apical sin compartir (Figuras 3.7 y 3.8).

Hasta el momento se ha visto cómo los tetraedros pueden compartir oxígenos para formar diversas estructuras. Similar a como ocurre la compartición de oxígenos por tetraedros, los octaedros (formados por elementos de coordinación 6) también los pueden compartir con otros octaedros y formar diversas estructuras, entre ellas las laminares (Figura 3.9), de las cuales hay dos tipos (Figuras 3.10 y 3.11), cuya diferencia radica en que el mineral debe ser eléctricamente neutro, lo cual se satisface si las fórmulas unitarias son  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  y  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ; de tal modo que el magnesio ocupa la totalidad de los intersticios dejados por los oxígenos u OH, mientras que el aluminio solo podrá ocupar las 2/3 partes. Debido a que existen 2 aluminios o tres magnesios por cada 3 octaedros, estas láminas son llamadas dioctaédricas y trioctaédricas respectivamente. Los minerales correspondientes son gibsita  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  y brucita  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ .

El magnesio y otros elementos con dos valencias positivas podrán ocupar los sitios correspondientes al aluminio en capas dioctaédricas, pero en este caso habrá carga negativa residual en el mineral, que debe ser satisfecha por la inclusión de otros elementos como sodio y potasio.

A partir de las láminas por tetraedros y octaedros pueden



○ y ○ = Oxígeno

○ y ● = Silicio

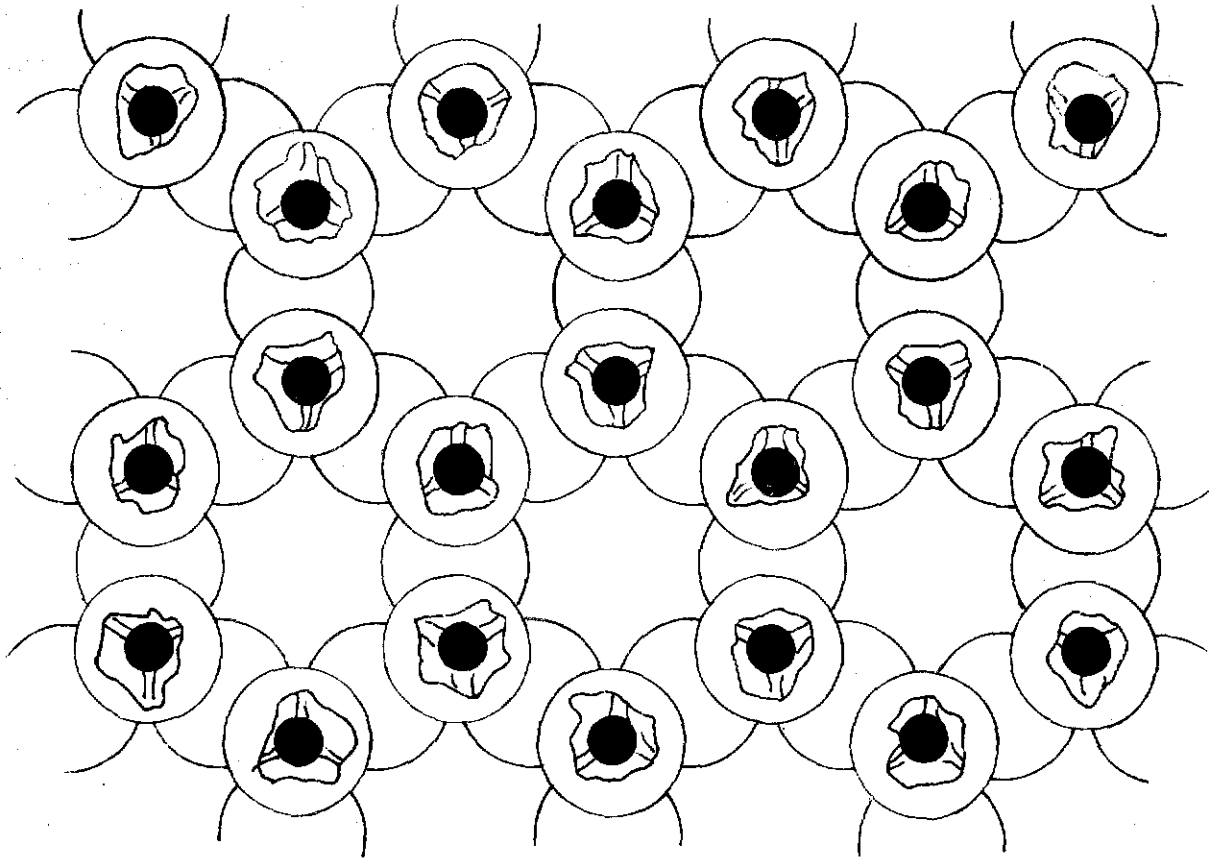
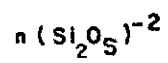
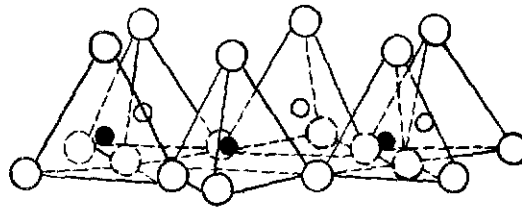


FIGURA 3.7

FILOSILICATOS

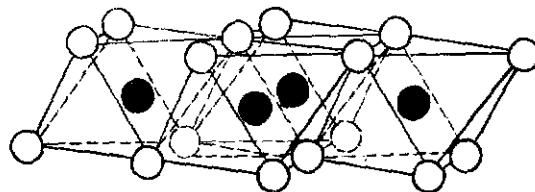




○ y ○ = Oxigenos  
○ y ● = Silicios

FIGURA 3.8

LAMINA DE TETRAEDROS



○ y ○ = Hidroxilos  
● = Aluminios, Magnesios etc.

FIGURA 3.9

LAMINA DE OCTAEDROS

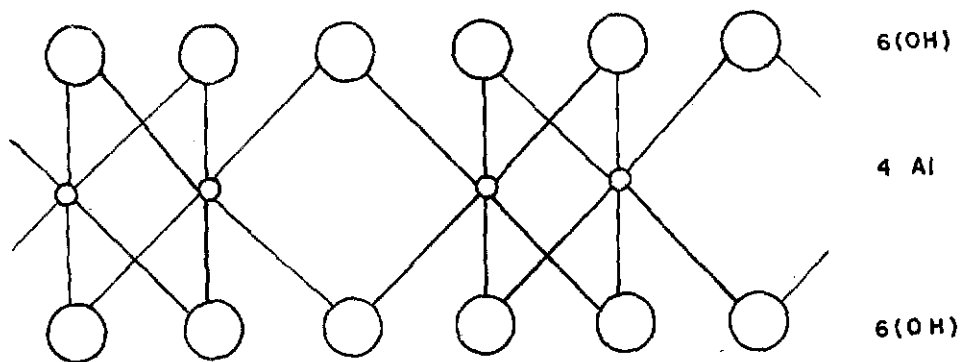


FIGURA 3.10 LAMINA DE GIBSITA

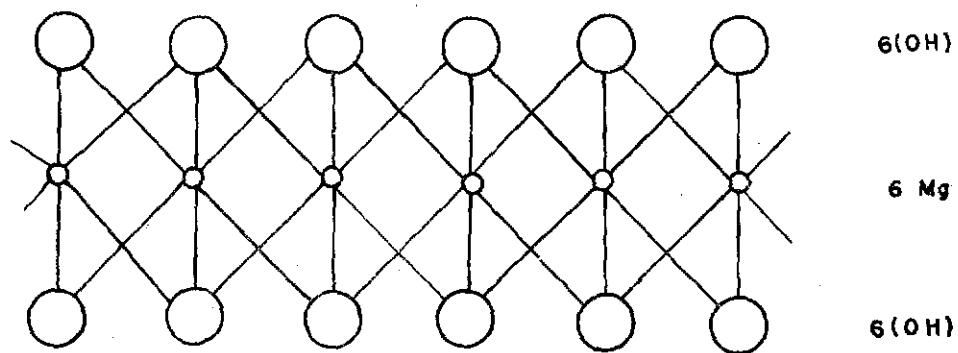


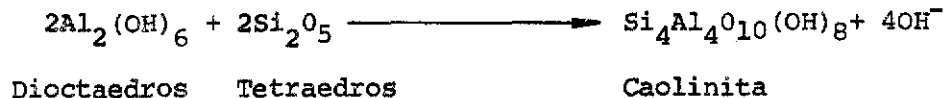
FIGURA 3.11 LAMINA DE BRUCITA

obtenerse las estructuras de todos los miembros del grupo de los filosilicatos. Los filosilicatos naturales (micas y arcillas) están formados por la combinación de láminas de tetraedros de silicio con octaedros de aluminio, magnesio o hierro.

A) Arcillas de relación 1:1: como los oxígenos apicales de la lámina de tetraedros de silicio tienen una carga sin satisfacer, esta estructura no es estable y pueden estos oxígenos entrar a ocupar posiciones correspondientes a grupos OH de una lámina de octaedros; (figura 3.12).

En esta forma se originan láminas dobles de tetraedros-octaedros, razón por la cual los minerales con este tipo de estructura son llamados de relación 1:1. Si la unión se efectúa con la brucita (trioctaédrica), el mineral resultante es la antigorita.

El origen de estos minerales puede explicarse también por medio de reacciones químicas:



Nótese en las figuras que los grupos OH de la lámina están colocados frente a los oxígenos de la lámina contigua. Esta disposición - origina una competencia por los átomos de hidrógeno de los grupos OH, for

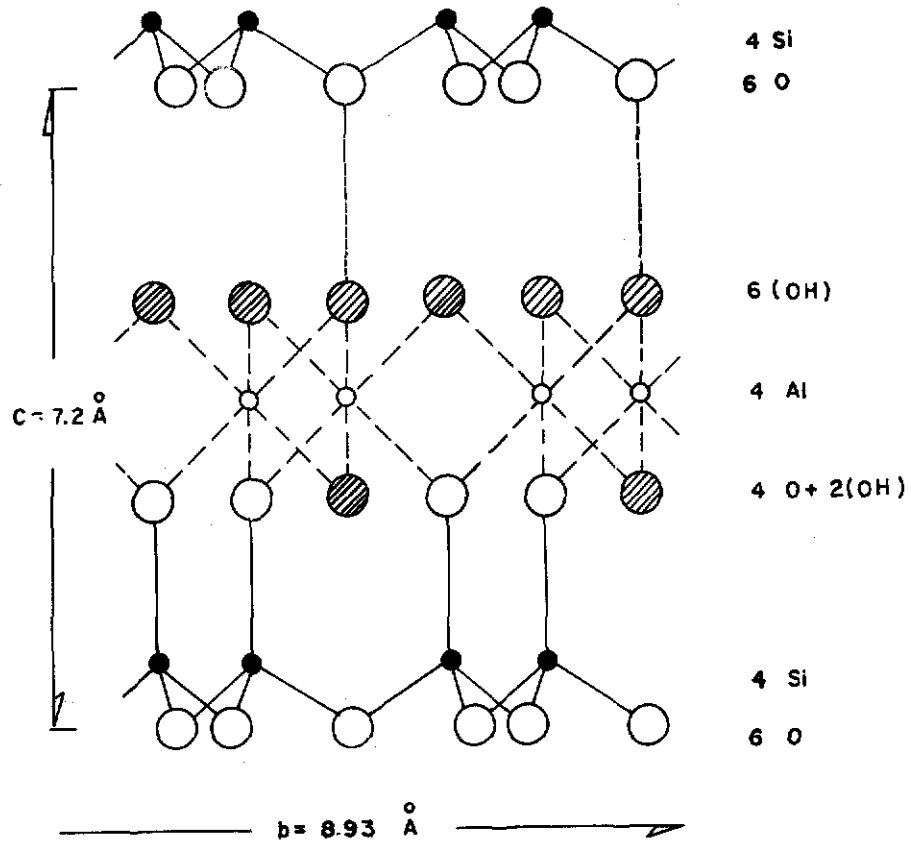
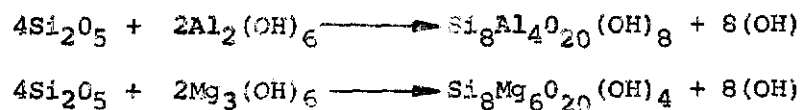


FIGURA 3.12 LAMINA DE CAOLINITA

mando puentes (líneas rayadas) que mantienen estrechamente unidas las diferentes láminas, lo cual ocasiona que estos minerales presenten poca tendencia a la expansión y contracción en períodos de humedad y sequía.

La caolinita es una arcilla derivada del caolin, producto de la alteración de silicatos de aluminio, especialmente feldespatos. Otras arcillas del grupo de la caolinita pero menos importantes son la dickita y la nacrita de fórmula similar; la anauxita que tiene una relación Si : Al más elevada; la halloysita de igual fórmula pero acompañada de cuatro moléculas de agua y la antigorita cuya capa octaédrica está formada por magnesio (trioctaédrica).

B) Minerales de relación 2:1 : de la misma forma como se acopló una capa de tetraedros por el lado superior de una capa de octaedros eliminando cuatro OH para formar la caolinita, podrá acoplarse otra capa tetraédrica por el lado opuesto eliminando 4 OH más para formar una lámina triple de tetraedros-octaedros-tetraedros. Estos minerales son llamados de relación 2:1 por tener dos capas de tetraedros separadas por una capa de octaedros. Como en el caso anterior, la capa de octaedros puede ser Di o trioctaédrica, según sea de  $Al_2(OH)_6$  o  $Mg_3(OH)_6$ . Las reacciones químicas correspondientes son:



En el primer caso tenemos la pirofilita y en el segundo el talco, cuyas estructuras aparecen en las figuras 3.13 y 3.14.

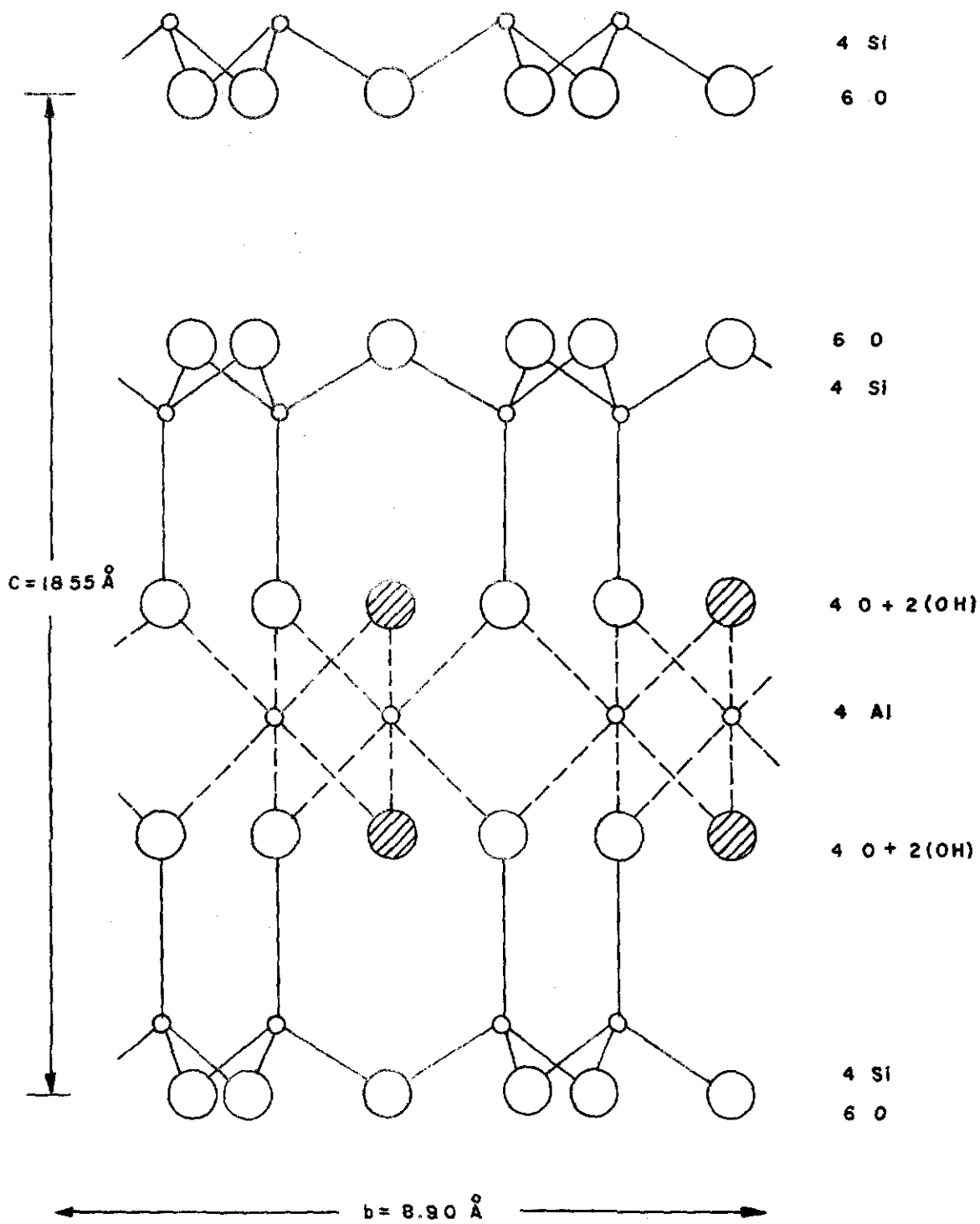


FIGURA 3.13 LAMINA DE PIROFILITA

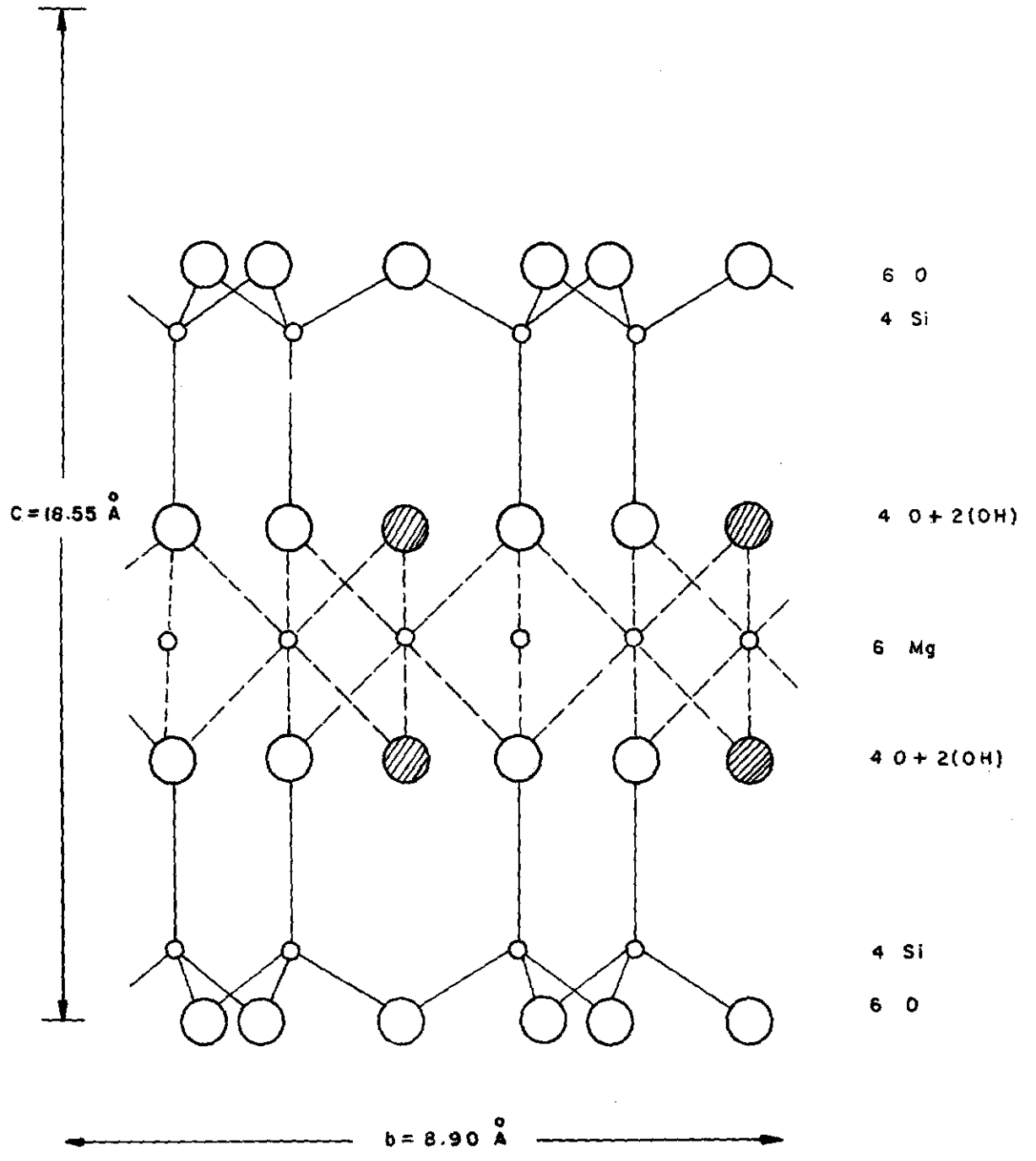


FIGURA 3.14

LAMINA DE TALCO

Sustitución isomorfa: como se discutió anteriormente, el aluminio tiene números de coordinación 6 y 4 con respecto al oxígeno; lo más corriente es que se encuentre trabajando en coordinación 6, pero en determinados casos lo puede hacer con 4 y sustituir al silicio en los tetraedros. Así también, otros elementos de coordinación 6 como el magnesio, el hierro, etc. pueden sustituir al aluminio en las capas octaédricas. Estas sustituciones se llevan a cabo sin cambio en la estructura del mineral, por lo cual, se llaman "isomorfas".

Cuando uno de cada 4 silicios es sustituido por un aluminio ocurre un desbalance eléctrico, quedando el mineral con una carga negativa, la cual es balanceada por la inclusión de un átomo de potasio entre las láminas, originando un nuevo mineral de estructura más rígida y estable, con menor tendencia a la expansión y desapareciendo las propiedades untuosas al tacto propio de las arcillas. Este fenómeno origina los minerales llamados micas:



Para la estructura de la moscovita, véase la figura 3.14. La estructura de flogopita puede obtenerse a partir del talco muy fácilmente.

Si se sustituye 2Si por 2Al en la capa tetraédrica se originan dos cargas negativas libres capaces de incluir en la intercapa elementos como  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Fe^{++}$ :

Pirofilita -  $4Si + 4Al + 2Ca$  —————> mica Margarita

Talco -  $4Si + 4Al + 2Ca$  —————> Xantofilita

En la biotita ha habido sustitución de  $6Si$  por  $6Al$  en la capa tetraédrica y de  $Mg$  por  $Fe^{++}$  en la octaédrica, con inclusión de K en la intercapa.

#### C) Arcillas de relación 2:1

a) Grupo de la smectita: a este grupo pertenecen las arcillas que antiguamente se denominaban montmorillonitas (figura 3.15). La capa octaédrica de estas arcillas puede ser Di o tri-octaédrica, por lo cual pueden considerarse derivadas del talco y la pirofilita por diferente grado de sustituciones isomórficas. También pueden ser consideradas derivadas todas de la pirofilita por el mismo fenómeno. Puede haber sustitución de silicio por aluminio y posiblemente por fósforo en la capa tetraédrica y de magnesio, hierro, zinc, níquel, litio, etc. por aluminio en la capa octaédrica. Las principales arcillas de este grupo son:

##### - Dioctaédricas:

Montmorillonita: sin sustitución en la capa tetraédrica y con sustitución de  $1Al$  por  $1Mg$  en la capa octaédrica.

Beidelita: sustitución de hasta 2Si por 2Al en la capa tetraédrica.

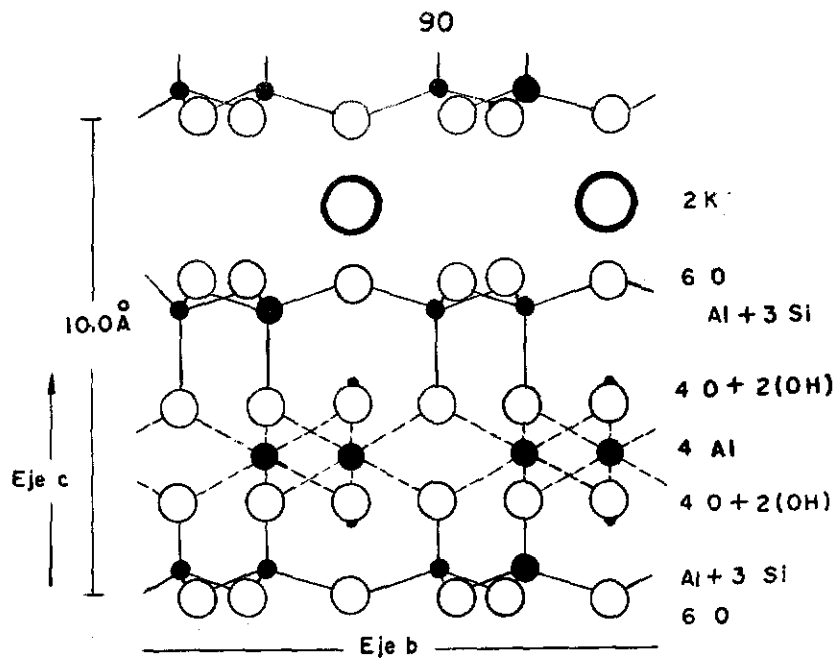


FIGURA 3.15

MUSCOVITA

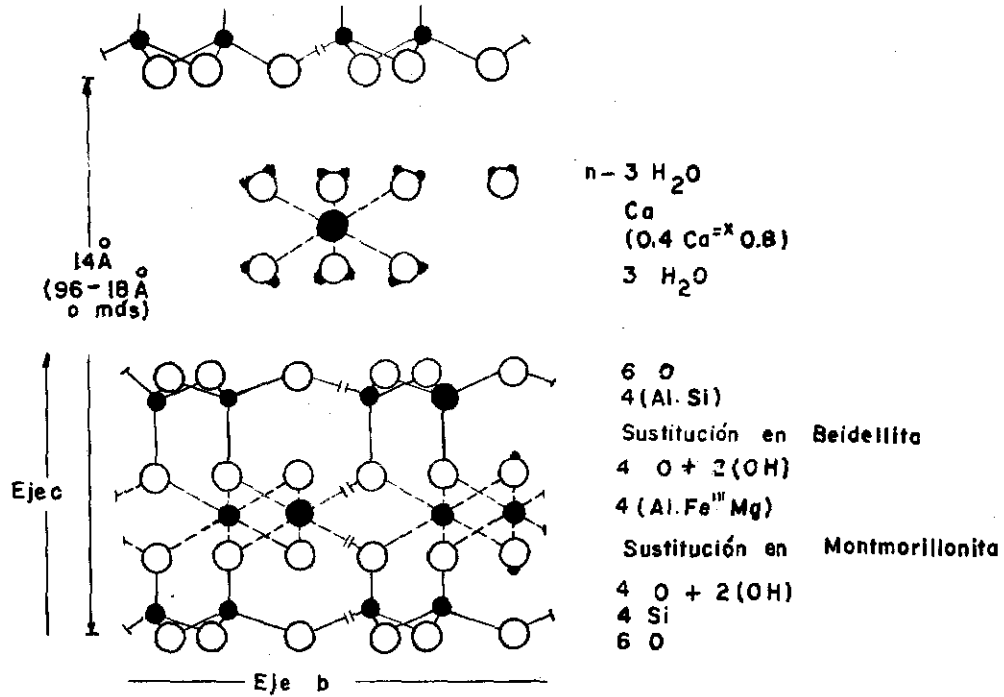
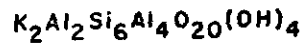
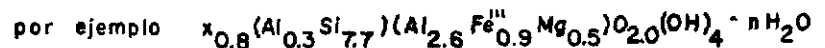


FIGURA 3.16

MONTMORILLONITA



Nontronita: sustitución de 1Si x 1Al en tetraédrica y todo el AlxFe<sup>+++</sup> en la octaédrica.

- Trioctaédrica:

Hectorita: sin sustitución en tetraedro, con sustitución de 1Mg x 1Li en octaédrica.

Saponita: sustitución de 1Si x 1Al en tetraedro y sin sustitución en octaédrica.

Puede también presentar sustitución de más de 1Si por Al en la capa tetraédrica y de 1Mg por 1Al en la octaédrica.

Los minerales de este grupo contienen agua y moléculas polares (orgánicas) en la intercapa.

b) Grupo de la illita: este es un término aplicado a minerales micáceos de la arcilla. Se originan por sustitución de Si x Al en la capa tetraédrica e inclusión de K entre las láminas para balancear las cargas. A este grupo pertenecen las micas moscovita , biotita y flogopita.

El principal representante del grupo, la illita, se diferencia de las micas por tener menos sustitución de Si por Al, contener más agua y parte del potasio sustituido por Ca y Mg (Figura 3.14).

c) Grupo de la clorita: su estructura puede ser descrita como capas de talco interestratificadas por láminas simples de brucita (tetraedro-octaedro-tetraedro-brucita-tetraedro-octaedro-tetraedro).

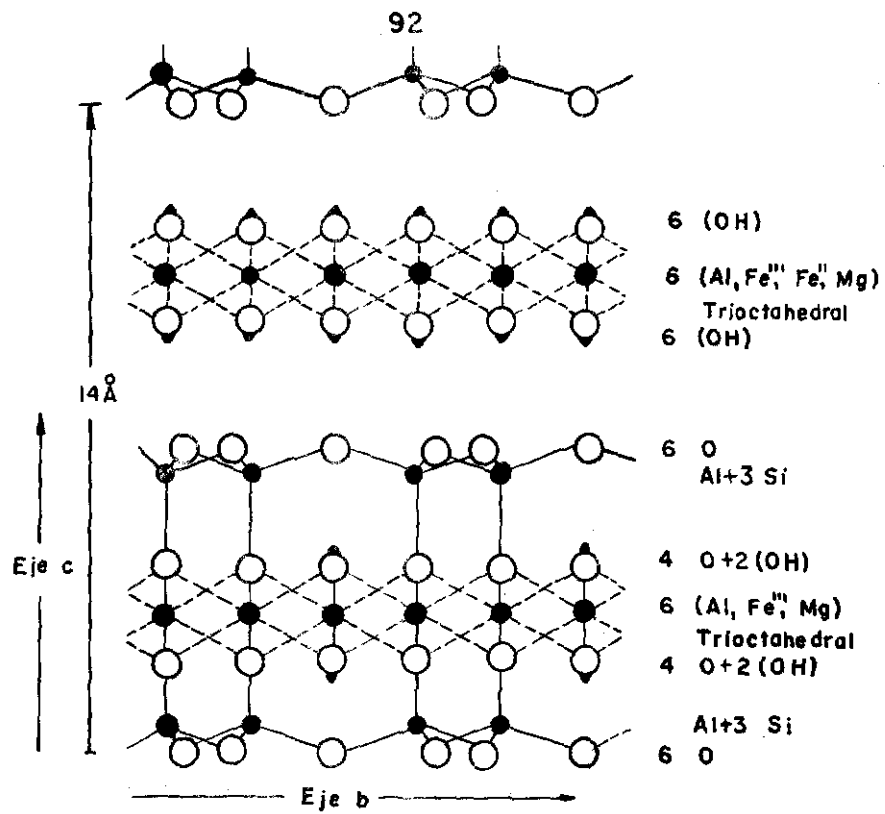


FIGURA 3.17 CHLORITA TRIOCTAHEDRICA,  $Al-Mg_5(OH)_{12} \cdot (Al_2 Si_6) Al Mg_5 O_{20}(OH)_4$

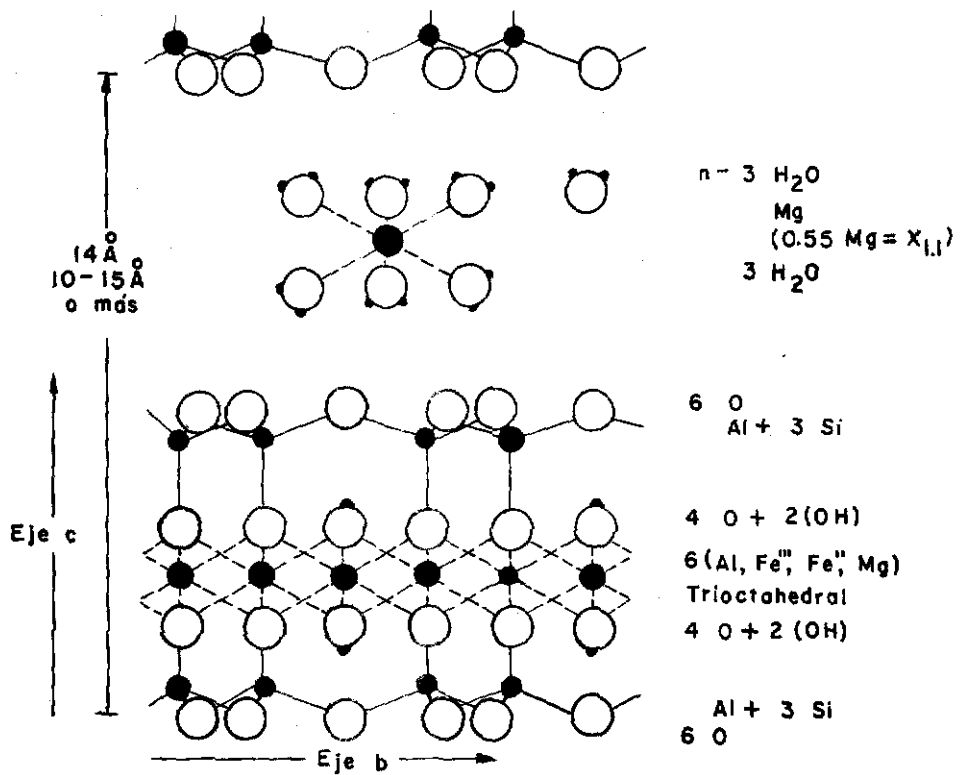
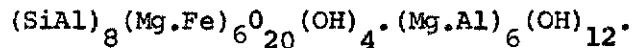


FIGURA 3.18 VERMICULITA  $X_{1,1}(Al_{2,3} Si_{5,7})(Al_{0,5} Fe^{III}_{0,7} Mg_{4,8}) O_{20}(OH)_4 \cdot n H_2 O$

Un aluminio se encuentra sustituyendo a un silicio en la capa tetraédrica; el hierro puede sustituir total o parcialmente el magnesio en la capa octaédrica del talco; y el aluminio puede sustituir total o parcialmente al magnesio en la capa de brucita; (véase figura 3.16). Su fórmula sería:



Debido a la disposición de láminas de tetraedros- octaedros - tetraedros-octaedros, estos minerales son llamados de relación 2:2.

d) Vermiculitas: derivan sus estructuras del talco por interposición entre las capas, de láminas de agua molecular.

Presentan diferente grado de sustitución de SixAl en la capa tetraédrica. El hierro puede estar sustituyendo total o parcialmente - al magnesio en la capa octaédrica. El desbalance de cargas es satisfecho por la inclusión de  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  entre las láminas, (Figura 3.17). La fórmula general es:

$(\text{Si}_{8-x} \cdot \text{Al}_x) (\text{Mg.Fe})_6 \overset{\circ}{\text{O}}_{20} (\text{OH})_4 (\text{Mg.Ca})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , en la cual x está entre 1 y 1,4 y, y menor de 8.

#### D) Otros minerales arcillosos

##### a) Arcillas fibrosas

- Atapulgita: tiene un modelo de tetraedro-octaedro-tetraedro, con espaciamiento de  $10\overset{\circ}{\text{A}}$  y fórmula:  $\text{Si}_8\text{Mg}_5\overset{\circ}{\text{O}}_{20} (\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

- Sepiolita: se presenta como una asociación de una fibra de  $\text{SiO}_3$  con una de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Su espaciamiento es  $12\text{\AA}$  y su fórmula:  $\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{Mg}\cdot\text{H}_2)_3\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

b) Minerales de capa mixta: los diferentes tipos de arcillas vistas hasta ahora, normalmente no se comportan en el suelo en forma individual sino que se encuentran en mezcla íntima unas con otras. Estos tipos de mezclas se conocen como minerales de capa mixta, minerales interestratificados o minerales intergradados.

Se conocen intergradados de clorita-illita, illita-montmorillonita, pirofillita-vermiculita, clorita-vermiculita. Estos tipos de interestratificaciones presentan serios problemas para la identificación de las arcillas.

c) Arcillas amorfas: las arcillas estudiadas hasta ahora se consideran en estado cristalino. Existe un grupo de materiales, a veces muy abundantes en el suelo, llamados coloidales o amorfos. Los principales son:

- A lofana: la alofana es un producto de alteración de cenizas volcánicas con liberación de cationes como  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ , adquiriendo el silicio y el aluminio propiedades coloidales.

Cuando las cenizas se alteran dan origen a la aparición de materiales alofánicos de silicio en coordinación 4, aluminio en coordinación 4 ó 6 y otros cationes en estado de desorden (alofana B). Posteriormente ocurre un ordenamiento (alofana A), pasando más tarde a metahalosita y por último a caolinita.

- Oxidos hidratados de hierro y aluminio: abundantes en suelos tropicales

Los óxidos más importantes son la goetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), la limonita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) y la gibsita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

- Fosfatos: los principales son variscita ( $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ) y estrengita -

( $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ ) en suelos ácidos y apatitas ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{X}$ ) en suelos alcalinos.

#### BIBLIOGRAFIA

BEAR, E.F. 1963. Química del Suelo. 1a. ed. Editorial Interciencia. Madrid. 435 pp.

DANA, H. 1960. Manual de Mineralogía. 2a. ed. Editorial Reverté. Barcelona. 600 pp.

DUCHAUFOR, P. 1970. Précis de Pédologie. 3<sup>em</sup> ed. Masson et Cie. Paris. 481 pp.

GRIM, E.R. 1968. Clay Mineralogy. 2<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill. New York. 596 pp.

PRATT, P.F. 1966. Química do solo. 88 p. (Mimeografiado).

## FENOMENOS DE CAMBIO DE IONES EN EL SUELO

El cambio iónico puede ser considerado como el más importante de todos los fenómenos que tienen lugar en el suelo. Algunos autores consideran el cambio de iones como un fenómeno que le sigue en importancia a la fotosíntesis, pero se pueden considerar como los dos fenómenos más importantes para las plantas, especialmente en regiones húmedas.

Por cambio iónico ha de entenderse el proceso reversible en virtud del cual son cambiados cationes y aniones entre las fases líquidas y sólidas y entre las fases sólidas si están en contacto estrecho una con otra (Bear, 1973).

El cambio iónico es debido casi enteramente a la fracción arcilla (menor de 2 micras) y a la materia orgánica; es decir, a la fracción coloidal del suelo. Las partículas del suelo tienen un carácter anfótero que les da el poder de retener tanto cationes como aniones.

En general el suelo tiene carga neta negativa, que aumenta con el pH. A pH muy ácido puede la carga positiva ser mayor que la negativa. Existe entonces un valor de pH en que las cargas positivas y negativas son iguales. A este valor de pH se le llama "punto isoeléctrico" o "punto de carga cero" y se encuentra en la parte ácida (pH menor de 4).

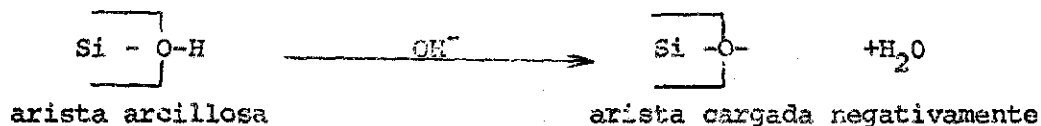
**CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE CATIONES (CIC):** la capacidad de intercambio de cationes puede ser definida como "la medida de la cantidad de cargas nega

tivas del suelo". Algunos autores la definen como el "número total de posiciones intercambiables", pero esta definición tiene el problema de prestarse a confusiones con el intercambio de aniones. La CIC se expresa en miliequivalentes/100 gramos. Las cargas responsables de la capacidad de intercambio catiónico se originan por:

1 - Sustitución isomorfa: en el capítulo anterior se explicó cómo en la estrutura de los minerales arcillosos pueden ocurrir sustituciones de  $Si^{+4}$  x  $Al^{+++}$  en las capas tetraédricas, y de  $Al^{+++}$  x  $Mg^{++}$ ,  $Al^{+++}$  x  $Fe^{++}$ ,  $Mg^{++}$  x  $Li^{+}$  etc, en las capas octaédricas. Estas sustituciones originan cargas negativas libres, capaces de unir cationes como  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ , etc.

La sustitución isomorfa es un fenómeno que ocurre especialmente en las arcillas tipo 2:1 y es responsable de la alta CIC de las mismas.

2 - Cargas de arista arcillosa: las aristas de las arcillas especialmente las de relación 1:1 tienen grupos  $-Si-OH$  que al ser sometidos a aumentos de pH en el medio originan cargas negativas libres.



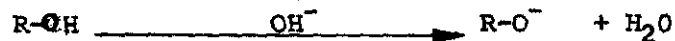
3 - Materia orgánica: la materia orgánica es responsable en gran parte de la CIC del suelo. Suelos orgánicos tienen mayor CIC que suelos minerales, y en estos últimos la CIC aumenta con el contenido orgánico. León (1967), reporta la CIC de arcilla y materia orgánica para algunos suelos de Colom

bia (Tabla 4.1). En dicha tabla se aprecia que la CIC de estos suelos se debe en más del 50% a la materia orgánica; así mismo se ve que la CIC de la materia orgánica es mucho mayor que la de la fracción arcillosa.

TABLA 4.1 Capacidad de intercambio catiónico de la arcilla y de la materia orgánica, en algunos suelos de Colombia.

Suelo	% Arcilla % M.O.		CIC del suelo (pH 7.3) me/100 g	CIC (me/gramo)	
				arcilla	M.O.
La Selva	29	36.2	65	1.06	2.51
Chinchiná	17	11.2	27	1.00	1.79
Tibaitatá	23	8.0	25	0.49	2.13
La Libertad	37	4.0	13	0.57	2.25

Los grupos funcionales responsables de la CIC de la materia orgánica son principalmente los carboxilos (-COOH) y los hidróxilos (-OH). La carga negativa de la materia orgánica se comporta en forma similar a la de la arcillosa, es decir, aumenta con el pH.



Siendo R cualquier radical orgánico

TABLA 4.2 Capacidad de intercambio de cationes de los principales compuestos del suelo (Grim 1968, León 1971).

Material	CIC (meq/100 gramos)
Caolinita	3 - 15
Halloysita 2H <sub>2</sub> O	5 - 10
Halloysita 4H <sub>2</sub> O	40 - 50
Smectitas	80 - 150
Illita	10 - 40
Vermiculita	100 - 150
Clorita	10 - 40
Sepiolita - Atapulgita	3 - 15
Alofana	25 - 50*
Oxido de hierro y aluminio	2
Amorfos de hierro y aluminio	> 2
Materia orgánica	150 - 250**
Turba	100
Suelos	0 - 50

\*Se reportan valores para la alofana hasta de 150 meq/100 gramos. El valor, depende del método usado en el análisis; p.e. la diferencia entre la de terminación a pH de 10.5 y 3.5 es de 100 me/100 gramos.

\*\*Algunos compuestos orgánicos presentan valores hasta de 500 meq/100 g.

La carga que proviene de sustituciones isomorfas se llama

" carga permanente", ya que es constante a diferentes valores del pH. Las cargas originadas por aristas arcillosas y por materia orgánica son "dependientes del pH". Otra forma de origen de cargas dependientes de pH son los grupos  $Al(OH)_2^+$  que en presencia de  $OH^-$  dejan libres cargas negativas que estaban bloqueando, (Pratt, 1966). Esta carga, aunque depende del pH, pueda haberse originado en sustituciones isomorfas.

La aparición de cargas dependientes de pH se presenta a valores de pH cercanos o mayores de 6. Los grupos carboxilos se ionizan primero que los hidróxilos.

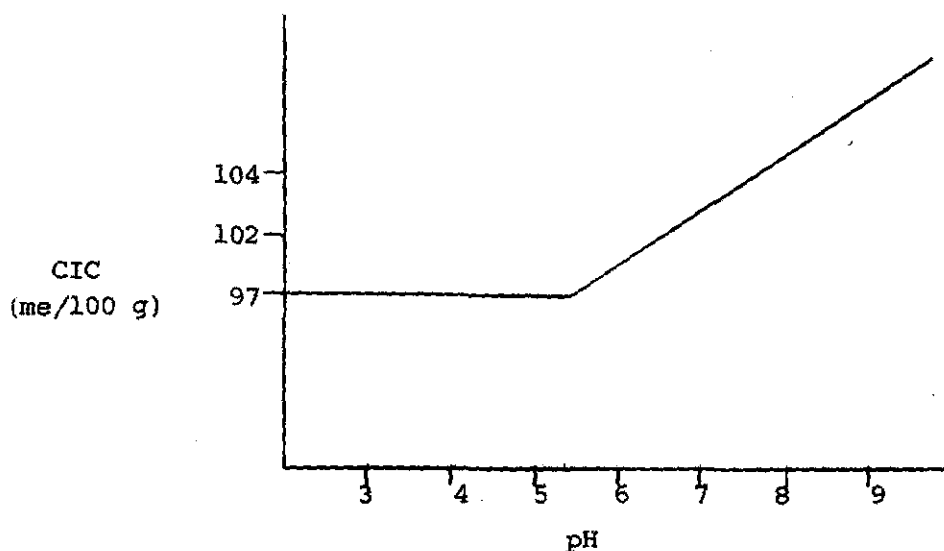


Figura 4.1.- Comportamiento de la CIC de la montmorillonita con aumentos de pH. (Tomado de Pratt 1966).

En la figura 4.1 se aprecia que hasta un pH de 5.5 aproximadamente, la CIC permanece constante debido a que depende de la carga permanente; arriba de este pH la CIC aumenta por la aparición de cargas nega

tivas dependientes del pH. La caolinita, alofana, óxidos hidratados de hierro y aluminio y materia orgánica tienen aún más marcado este fenómeno.

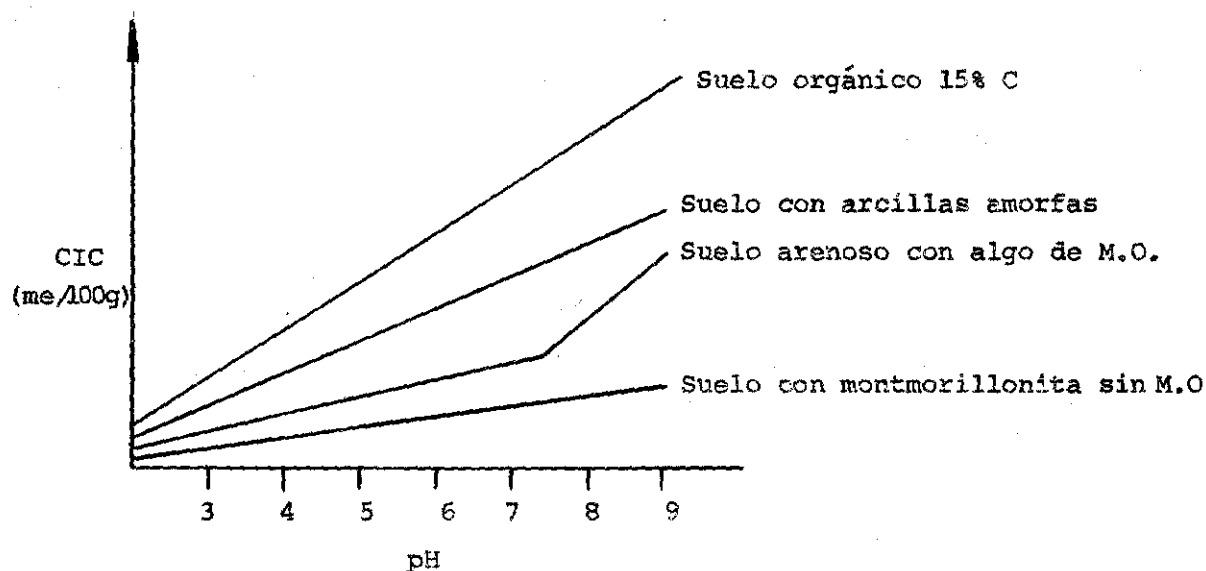


Figura 4.2.- Efecto del pH en la capacidad de intercambio catiónico de varios materiales (León, 1971).

En la Tabla 4.3 aparece la CIC de algunos suelos de Colombia, hallada mediante el punto de inflexión de la curva de titulación y por acetato de calcio a diferentes pH. Se aprecia que en general todos los suelos aumentan la CIC con aumentos de pH. Los suelos que más presentan este fenómeno son la Selva (orgánico) y Chinchiná (con materiales alofánicos).

TABLA 4.3 CIC de algunos suelos de Colombia, determinada mediante una curva de titulación y AcOca a diferentes pH, (León, 1967).

Suelo	CIC meq/100 gramos de suelo seco al aire Punto de inflexión curva de titulación	AcOca		
		pH		
		4	6	7.3
Tibaitatá	10	12	17	25
La Selva	18	7	34	65
Chinchiná	5	6	13	27
La Libertad	4	4	9	13

Para determinar la capacidad de intercambio de cationes por medio del punto de inflexión se satura el suelo con cloruro de aluminio, se adiciona cloruro de sodio y se titula con hidróxido de sodio, de terminando el pH en cada adición de soda. Con los datos de mililitros de soda agregada y pH obtenido, se construye una gráfica. (Figura 4.3).

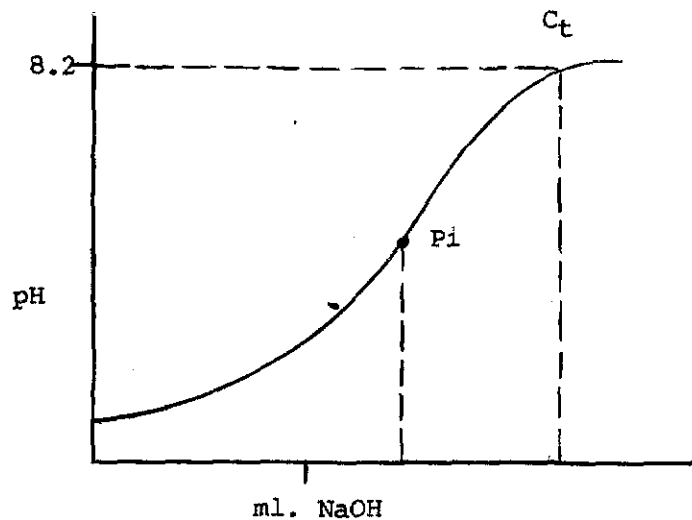


Figura 4.3.- Modelo de curva de titulación de un suelo.

Pi representa el punto de inflexión donde termina la carga permanente y comienza la dependiente del pH.

Ct representa la capacidad de intercambio catiónico total (carga permanente + carga dependiente del pH). La capacidad de intercambio catiónico total es similar a la determinada con cloruro de bario y trietanol-amina a pH 8.2.

Capacidad de intercambio efectiva: este término se usa para expresar las cargas que se encuentran ocupadas por los cationes inter

cambiables ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) y por la acidez intercambiable ( $\text{Al}^{+++}\text{H}^+$ )

$$\text{CIC}_{\text{ef}} = \sum \text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{++}, \text{Na}^+, \text{K}^+ + \sum \text{Al}^{+++}\text{H}^+$$

= Bases\* intercambiables + acidez intercambiable

Capacidad de intercambio por suma de cationes: es definida como la suma de los cationes intercambiables extraídos con  $\text{AcONH}_4$  1N a pH 7 más la acidez total (determinada con  $\text{BaCl}_2$  y T.E.A. a pH 8.2).

$$\text{CIC}_{\sum \text{cationes}} = \sum \text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{++}, \text{Na}^+, \text{K}^+ + \text{acidez total}$$

Como la acidez total es igual a la "acidez intercambiable" más la acidez no intercambiable" y la CIC efectiva es la suma de cationes más la acidez intercambiable, la ecuación arriba enunciada se puede expresar:

$$\text{CIC}_{\sum \text{cationes}} = \text{CIC}_{\text{efectiva}} + \text{acidez no intercambiable}$$

Retención de cationes: es la cantidad de carga negativa determinada con una solución 1N de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sin buferar. Como esta es una sal de un ácido fuerte y una base débil, su reacción tiene carácter ácido, razón por la cual la retención de cationes puede considerarse igual a la CIC efectiva.

---

\* El término base ha sido usado tradicionalmente, pero no es conveniente ya que estrictamente los cationes se comportan más como ácidos que como bases. Por esta razón debe preferirse el término cationes intercambiables.

Medida de la CIC: la CIC se determina saturando el suelo con un catión, luego se extrae dicho catión, y se cuantifica. Comprende los siguientes pasos:

1 - Saturación: se trata el suelo con exceso de una sal (generalmente acetato) de un catión, que puede ser  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ , etc para que se saturen con él todas las cargas.

El catión empleado debe llenar algunos requisitos:

- 1 - Ser fácil y exactamente determinado
- 2 - No dar turbidez cuando sea lavado
- 3 - Reaccionar solo en los sitios de intercambio
- 4 - No debe fijarse
- 5 - Debe ser soluble al pH en que se haga la determinación
- 6 - Que el suelo no contamine la determinación

A continuación se relacionan algunos cationes y los problemas que presentan en diferentes suelos y medios.

<u>Elementos</u>	<u>Problemas</u>
Sodio y litio	causan dispersión fácilmente
Calcio y magnesio	Contaminaciones en suelos calcáreos
Cobre y zinc	Forman complejos con materia orgánica
Hierro, aluminio, manganeso, cobre y zinc	No son solubles a pH 7
Bario	Es adsorbido sobre partículas de carbonato en suelos calcáreos.

Elementos

Potasio y amonio

Amonio

Problemas

Son fijados por arcillas 2:1

Es fijado por materia orgánica

2 - Lavado: se lava con alcohol el exceso del catión empleado en la saturación, con lo cual este queda solo en los sitios de intercambio.

Es frecuente que con el lavado se cause dispersión, especialmente cuando se ha utilizado el sodio como ión saturante.

El alcohol elimina las fuerzas de atracción entre los iones y el medio, pero el número de lavados debe controlarse ya que se pueden causar problemas por hidrólisis del sodio, ocasionando errores en la determinación.



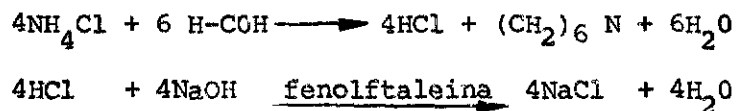
3 - Desplazamiento: se desplaza el catión de los sitios de intercambio usando otro catión. El catión usado en el desplazamiento debe llenar los siguientes requisitos:

- 1 - Ser suficientemente soluble
- 2 - No debe fijarse
- 3 - No debe presentar interferencias con el catión que se va a determinar.

4 - Determinación: Depende del elemento (catión) utilizado en la saturación.

El método más empleado es el de  $\text{AcO-NH}_4$  1N y neutro: se satura el suelo con  $\text{AcONH}_4$  1N y neutro; se lava con alcohol; se desplaza el  $\text{NH}_4^+$  con  $\text{Na}^+$  (solución de  $\text{NaCl}$  al 10%); se determina el  $\text{NH}_4^+$  por destilación, recogiénolo sobre solución de ácido bórico y se titula con  $\text{HCl}$  el borato de amonio formado.

Otra alternativa en la determinación del ión amonio, en vez de destilar, es agregar formol al 40% (neutralizado) y titular con  $\text{NaOH}$  0.1N en presencia de fenolftaleína. En este caso:



Un segundo método consiste en: 1) saturar con  $\text{NaCl}$ ; 2) lavar con alcohol; 3) desplazar con  $\text{NH}_4^+$  utilizando  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y 4) determinar  $\text{Na}^+$  por espectrofotometría de emisión.

#### ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA DOBLE CAPA DIFUSA

Las cargas negativas de los coloides del suelo son capaces de atraer y retener cationes. Pero estos no están fijos sobre las cargas negativas; por el contrario, se mueven libremente a mayores o menores distancias de la superficie dependiendo de la afinidad (fuerza de atracción) entre el coloide y el catión.

Debido al movimiento térmico, los cationes están distribuidos dentro de un cierto espacio, formando una capa difusa o masa de iones,

cuya estructura para una partícula dada, está determinada por la densidad de carga de la superficie, clase de iones, temperatura y concentración de los electrolitos en solución. Los iones cambiab<sup>l</sup>es están rodeados de moléculas de agua formando una solución llamada "interna" o micelar. Los electrolitos libres forman la solución "externa" o intermicelar ( Bear , 1963).

En la figura 4.4 se aprecia la distribución de cationes y aniones a partir de la superficie arcillosa hacia la solución externa. A medida que aumenta la distancia de la superficie negativa, el número de cationes disminuye y el de aniones aumenta, hasta que, se equilibran al llegar a la solución externa.

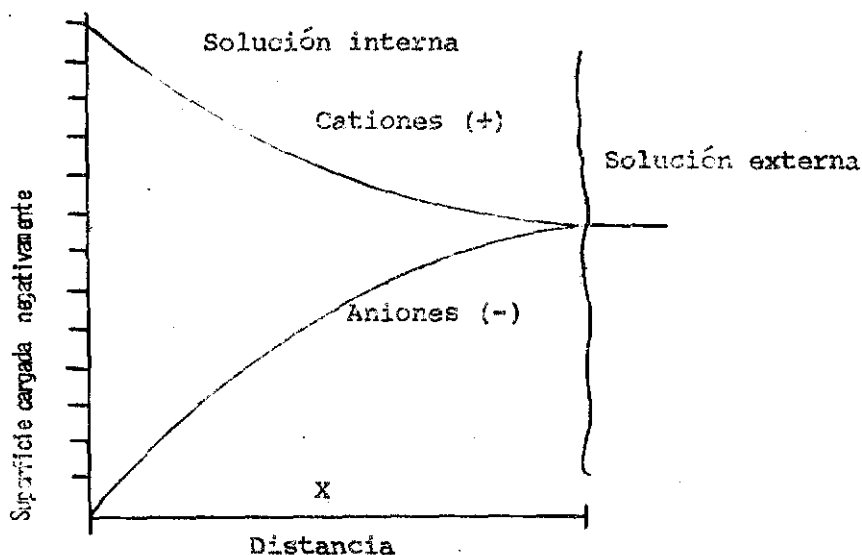


Figura 4.4.- Distribución de cationes y aniones en la solución externa e interna.

Se han postulado varias teorías para explicar la estructura de esta doble capa difusa:

1 - Helmholtz (1879): este investigador enunció la teoría electrocinética o de condensador. Dijo que las cargas negativas son neutralizadas por ca tiones que rodean dichas cargas.

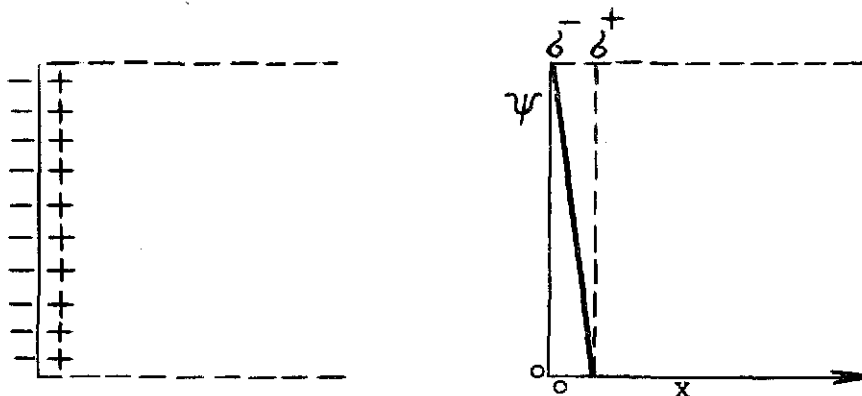


Figura 4.5.- Distribución de las cargas positivas según Helmholtz

En la figura 4.5 se aprecia cómo las cargas positivas se distribuyen todas cerca a la superficie negativa formando una especie de condensador. Obsérvese que a cierto espacio  $X$  ya no existe carga positiva libre.

2 - Gouy-Chapman (1910) dice: la concentración de los cationes es máxima en la inmediata vecindad de la superficie negativa y disminuye rápidamente primero y después asintóticamente hacia la solución externa de composición homogénea.

Gouy desarrolló fórmulas para el cálculo del espesor de la doble capa, pero en ellas no tuvo en cuenta las dimensiones iónicas por lo cual su teoría es sólo válida para coloides de baja densidad de carga de superficie y a muy bajas concentraciones en la solución.

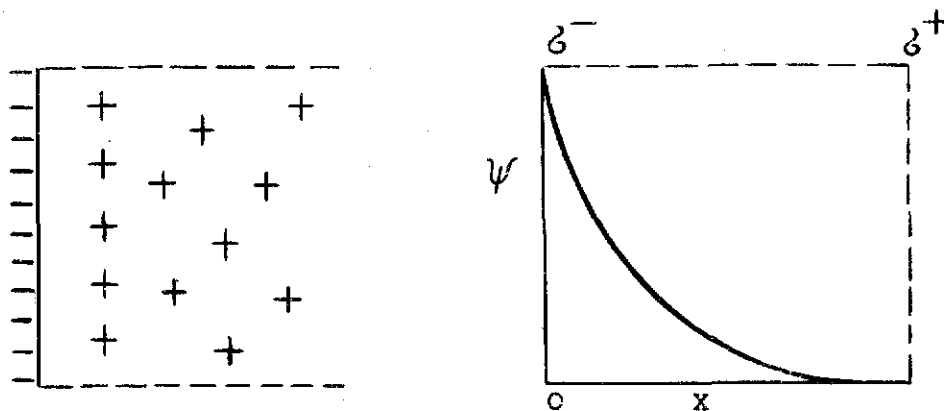


Figura 4.6.- Representación de la teoría de Gouy-Chapman

3 - Aproximación de Stern: este investigador desarrolló su teoría teniendo en cuenta las dimensiones iónicas olvidadas por Gouy. La doble capa difusa de Stern consiste en:

a) Parte interna que actúa como condensador, parecida a la capa de Helmholtz, cuyo espesor ( $d$ ) depende del volumen de los iones adsorbidos presentes en ella.

b) Parte exterior formada por iones más o menos dispersos, parecida a la capa de Gouy.

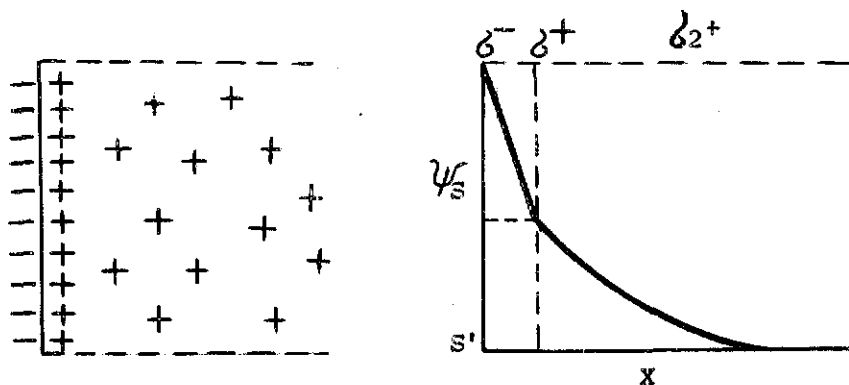


Figura 4.7.- Representación de la teoría de Stern

La caída de potencial ( $\Psi$ ), desde la superficie de la partícula hasta el exterior, se realiza en dos pasos: 1) caída de la superficie hasta el final de la capa interna ( $\Psi_1 - \Psi_s$ ) y 2) desde esta hasta el exterior ( $\Psi_s - \Psi_s$ ).

Es probable que al aumentar la concentración de la solución externa la doble capa de Stern tienda hacia la de Helmholtz y al diluir, hacia la de Gouy; en el primer caso la masa de iones se contrae y en segundo se dilata. Un efecto similar a este lo causa la valencia de los iones y su afinidad de adsorción; iones de mayor valencia y mayor afinidad tratarán de contraer la doble capa y, iones de poca valencia y poca afinidad de expandirla.

#### REACCIONES DE INTERCAMBIO CATIONICO

El límite entre las soluciones interna y externa de la doble capa difusa puede ser considerado como una membrana semipermeable, a través de la cual pasan iones de la solución externa a la solución interna y viceversa. Cuando un miliequivalente de un catión se mueve del exterior hacia el interior de la doble capa, un miliequivalente de otro catión debe moverse en sentido contrario para que el sistema permanezca en equilibrio.

El intercambio de cationes intercambiables por cationes en solución es en esencia una reacción química y como tal tiene las mismas características de las reacciones químicas corrientes. Estas características son:

1 - Equivalencia: un miliequivalente de un catión se intercambia con un miliequivalente de otro catión. p.e. 0.023 gramos de sodio se intercambian con: 0.020 gramos de calcio, 0.012 gramos de magnesio o 0.009 gramos de aluminio.

2 - Reversibilidad: las reacciones de intercambio son reversibles.

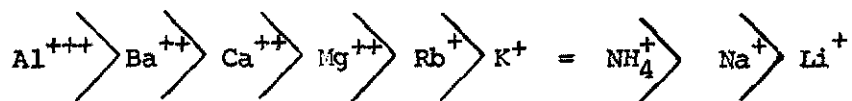
3 - Velocidad: la velocidad con que un catión se intercambia con otro puede ser considerada como instantánea, a excepción de los intercambios en los sitios interlaminares en arcillas de relación 2:1, donde pueden ser algo más demorados.

4 - Grado: el grado de reemplazamiento de un catión por otro depende de las concentraciones de los dos cationes en solución y de sus fuerzas de intercambio.

#### Fuerzas de intercambio de cationes

Las fuerzas que presentan los cationes para ocupar sitios dentro de la doble capa difusa y neutralizar las cargas negativas no es igual para todos ellos. Según su fuerza de intercambio, los cationes se ordenan en una serie llamada serie de Fuerzas de Intercambio, serie Liotrópica o también serie de Habilidad reemplazante.

No se puede dar una serie universal, ya que se presentan variaciones de acuerdo a las condiciones experimentales, los cationes involucrados y la naturaleza de la arcilla, (Grim, 1968). En forma general:



En la serie se observa la importancia que tiene la valencia del elemento para determinar su fuerza de intercambio.

La reemplazabilidad de los cationes es una cuestión muy importante, a la cual se le han dedicado muchas investigaciones; sin embargo, aún no se conoce perfectamente, aunque se sabe que está controlada - por un gran número de factores:

1 - Efecto de la concentración: en general, a mayor concentración de un catión en solución, mayor será el grado en que éste reemplaza a otros cationes. Por ejemplo, Kally, experimentando con un suelo de California, encontró que el grado de reemplazamiento de  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  por  $\text{Na}^+$  aumentaba cuando lo hacía la concentración de Na en la solución. A la misma conclusión llegó Gedroiz al estudiar el reemplazamiento de  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  por  $\text{NH}_4^+$  en un suelo Chernozem (Grim, 1968).

2 - Efecto de los iones que ocupan las posiciones de intercambio: la facilidad de reemplazamiento de un ión depende no solamente de la naturaleza del ión mismo, sino también de la naturaleza del resto de los iones que ocupan las posiciones intercambiables (Jenny, 1936). A los demás cationes que ocupan dichas posiciones se les llama "iones complementarios" con respecto al ión de que se trate.

En la figura 4.8 se observa que el  $\text{K}^+$  es más fácilmente reemplazado por  $\text{H}^+$  cuando el ión complementario es  $\text{Ca}^{++}$  que cuando es  $\text{NH}_4^+$

o  $\text{Na}^+$ . También se aprecia que  $\text{H}^+$  desplaza igual  $\text{K}^+$  que  $\text{NH}_4^+$  más  $\text{K}^+$  que  $\text{Ca}^{++}$  y más  $\text{Na}^+$  que  $\text{K}^+$ , (Pratt, 1966).

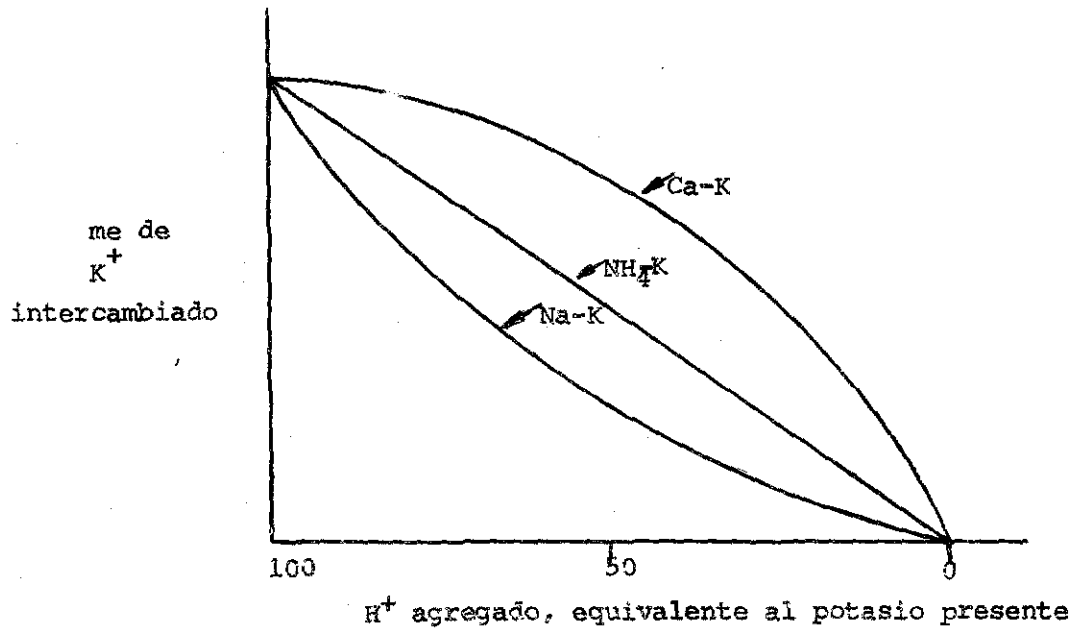


Figura 4.8.- Efecto del ión complementario en el grado de reemplazamiento de  $\text{K}^+$  por  $\text{H}^+$ .

A medida que la cantidad de calcio en las posiciones intercambiables se hace menor, será más y más difícil la liberación de este elemento. De otro lado, el sodio tiene la tendencia a liberarse más fácilmente cuando su grado de saturación se hace menor. Magnesio y potasio no son afectados por el grado de saturación como calcio y sodio. Calcio y sodio son más difícilmente intercambiados si se presentan inicialmente en la arcilla que si se introducen luego. (Grim, 1968).

3 - Naturaleza del anión en la solución de reemplazamiento: se ha demostrado que la reemplazabilidad de los iones varía con la naturaleza del anión de la solución de reemplazamiento. Por ejemplo, se han encontrado conside

rables variaciones en la reemplazabilidad de  $\text{Na}^+$  x  $\text{Ca}^{++}$  en montmorillonita usando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{CaSO}_4$ . Marshall (1949) reporta una considerable variación en la capacidad de intercambio catiónico obtenida por diferentes sales neutras de un mismo ión. Pratt (1972), informa que en suelos alofánicos ha encontrado diferencias entre 50 y 150 meq/100 g en la CIC cuando se determinan con  $\text{NaCl}$  y  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; aparentemente lo que sucede, según Pratt, es que el fosfato bloquea cargas positivas, con lo cual, aumenta el total de negativas netas.

4 - Naturaleza del ión. a) valencia: a medida que la valencia es mayor se hace más difícil el reemplazamiento de los iones; p.e.,  $\text{Ca}^{++}$  es retenido con mayor fuerza que  $\text{Na}^+$ . b) tamaño del ión: en iones de la misma valencia la fuerza de retención aumenta con el radio iónico; p.e.,  $\text{Ca}^{++}$  (radio iónico 1.06Å) es retenido con mayor fuerza que  $\text{Mg}^{++}$  (0.78Å). Los iones pequeños son más débilmente retenidos que los iones grandes. Una excepción a esta regla la presentan iones como  $\text{K}^+$  que por su tamaño, (1.33Å) y número de coordinación encajan perfectamente entre los oxígenos basales de la interlámina arcillosa; por esto, el  $\text{K}^+$  es difícil de reemplazar (Grim, 1968).

Algunos autores consideran que el tamaño del radio iónico hidratado es más importante que el tamaño del ión en sí. A medida que el grado de hidratación aumenta se hacen más débiles las fuerzas de retención de los iones; p.e. en cuanto a hidratación,  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ ; en fuerza de retención por las arcillas,  $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ . Hay que tener presente que entre la valencia y el radio iónico hidratado, es más importante la valencia.

Otros autores dicen que la reemplazabilidad se relaciona

con la polarización de los iones. A mayor polarización mayor dificultad de cambio. Iones altamente polares son adsorbidos con mayor fuerza en la superficie arcillosa. La polarización aumenta con la valencia y disminuye cuando el tamaño del ión aumenta. (Bar, citado por Grim 1968).

5 - Efecto de la temperatura: aumentos moderados en temperatura no solamente reducen la CIC sino también la reemplazabilidad relativa de los cationes. p.e. montmorillonita calentada a 125°C fija  $\text{Li}^+$  en una forma irremplazable, pero no se afecta la reemplazabilidad del sodio. Andreus y Maldonado, citados por Grim, encontraron que la cantidad relativa de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{H}^+$  decrece con un prolongado calentamiento (100°C), mientras que  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{++}$  aumentan. Este efecto se relaciona con el tipo de arcillas y con el tamaño iónico; en arcillas expandibles, iones que quepan en la interlámina pueden quedar fuertemente retenidos cuando la arcilla se seca por calentamiento.

6 - Naturaleza de la arcilla: muchas investigaciones han demostrado que la reemplazabilidad de varios cationes varía con la naturaleza del complejo de intercambio, permaneciendo los demás factores constantes (Grim 1968). Black (citado por Corey, 1968), trabajando con ácidos húmicos, montmorillonita, caolinita y moscovita, encontró que la proporción ocupada por  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{NH}_4^+$  cuando estos materiales se ponían en equilibrio con una solución 0.05 N de  $\text{AcOca}$  y 0.05 N de  $\text{AcONH}_4$  era la siguiente:

<u>Material</u>	<u>% Ca</u>	<u>% <math>\text{NH}_4</math></u>
Acido húmico	92	8
Montmorillonita	63	37
Caolinita	54	46
Moscovita	6	94

Se observa que a medida que el material tiene una mayor CIC la proporción de  $\text{Ca}^{++}$  aumenta mientras que la de  $\text{NH}_4^+$  disminuye. Esto parece que se cumple para soluciones diluidas, porque a mayores concentraciones la proporción pueda hasta invertirse, tal como se ve en la figura 4.9 reportada por Pratt (1966).

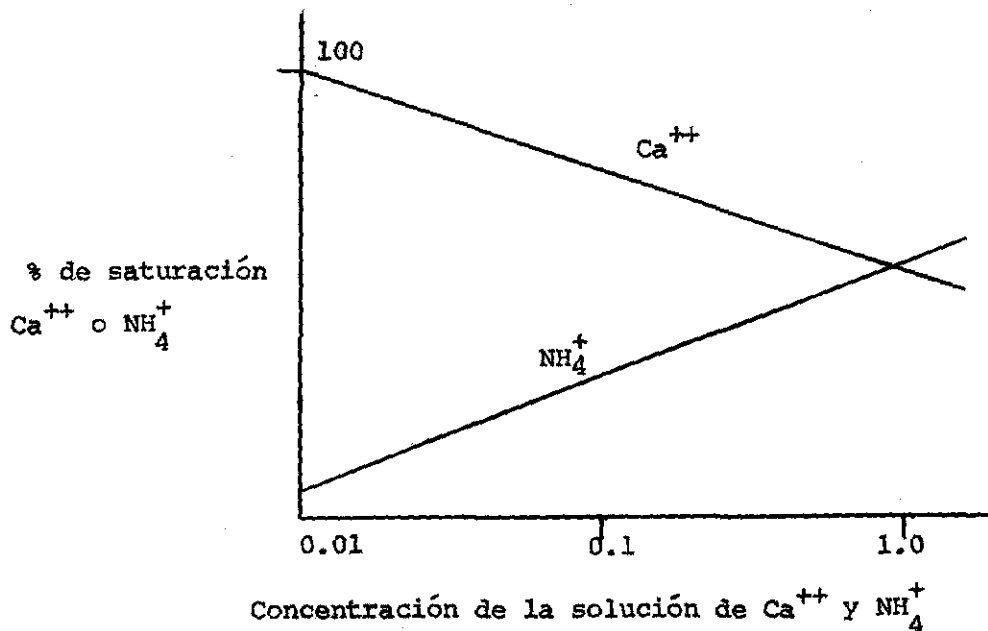


Figura 4.9.- Proporción relativa de adsorción de  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{NH}_4^+$

En la figura 4.9 se observa que si el suelo se somete a concentraciones iguales pero diluidas de  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{NH}_4^+$  la proporción relativa - de  $\text{Ca}^{++}$  es mayor, pero a medida que la solución es más concentrada tienden a igualarse e incluso el  $\text{NH}_4^+$  puede sobrepasar el  $\text{Ca}^{++}$ .

En la figura 4.10 se aprecia que la adsorción de  $\text{Ca}^{++}$  por soya depende no solamente del grado de saturación de  $\text{Ca}^{++}$ , sino también

del tipo de material.

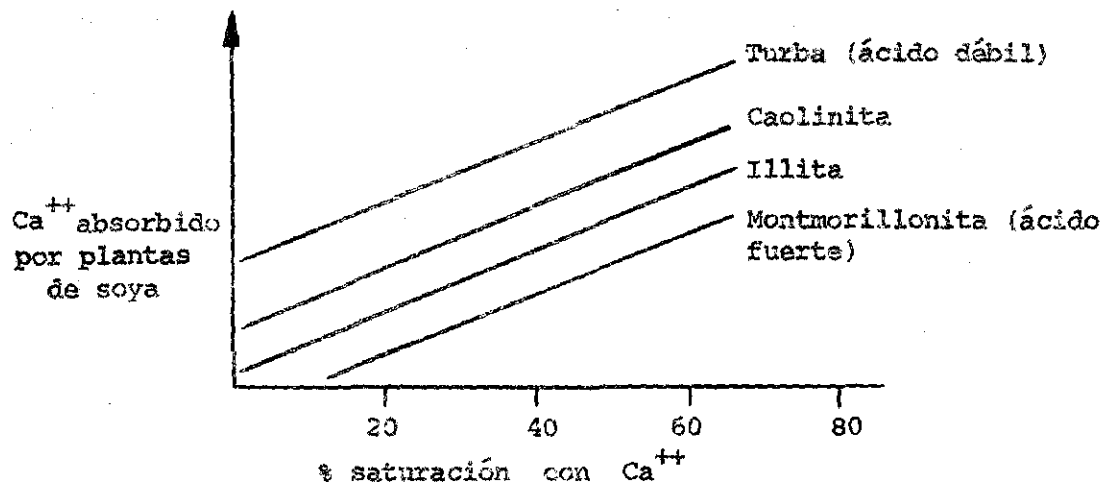


Figura 4.10.- Influencia del material de cambio en la adsorción de  $\text{Ca}^{++}$  - por soja. Según Allowai (citado por Pratt 1966).

#### Fórmulas para el equilibrio de intercambio catiónico

Muchos investigadores han tratado de buscar ecuaciones que permitan conocer las constantes de equilibrio (K) en las reacciones de intercambio de cationes.

1 - Kerr (1928): se basó en la ley de acción de masas



$$K = \frac{(\text{NaZ})^2}{(\text{CaZ})} \cdot \frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{Na}^+)^2}$$

Z = Complejo de intercambio o fase adsorbida.

2 - Vanselow (1932): se basa también en la ley de acción de masas y dice que las actividades en la fase adsorbida, son iguales a la fracción molar.

Los iones en esta fase se comportan como cristales mezclados.

$$\text{Fase adsorbida} = \frac{(\text{NaZ})^2}{(\text{CaZ})} = \frac{\left(\frac{\text{NaZ}}{\text{CaZ} + \text{NaZ}}\right)^2}{\left(\frac{\text{CaZ}}{\text{CaZ} + \text{NaZ}}\right)} = \frac{(\text{NaZ})^2}{(\text{CaZ}) \cdot (\text{CaZ} + \text{NaZ})}$$

$$K = \frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{Na}^+)^2} \cdot \frac{(\text{NaZ})^2}{\text{CaZ}(\text{CaZ} + \text{NaZ})}$$

Los iones en solución se expresan en mMoles/litro y los adsorbidos en Moles/litro.

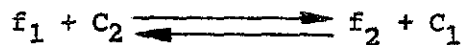
3 - Davis (1945): se basó en estadísticas termodinámicas y dedujo la ecuación:

$$K = \frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{Na}^+)^2} \times \frac{(\text{NaZ})^2}{(\text{CaZ}) \cdot (1.5 \text{ CaZ} + \text{NaZ})}$$

4 - Erickson (1952): dedujo una fórmula para cationes mono y divalentes. Se basó en la teoría eléctrica de la doble capa difusa de Gouy.

$$K = \frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{Na}^+)^2} \cdot \frac{(\text{NaZ})^2}{(\text{CaZ}) \cdot (2\text{CaZ} + \text{NaZ})}$$

5 - Gapón (1933): se basó en que la adsorción de iones es similar a la adsorción de gases sobre superficies.



$$K = \frac{f_2 \cdot C_1}{f_1 \cdot C_2}$$

$C_1$  y  $C_2$  = concentración en mMoles/litro de cationes mono y divalentes respectivamente.

$f_1$  y  $f_2$  = Area de la superficie ocupada por cationes mono y divalentes respectivamente; (me/100 g)

Refiriéndose a estas ecuaciones Kally (citado por Grim , 1968) dice: "ninguna de estas ecuaciones es completamente satisfactoria y no pueden ser aplicadas universalmente a causa de un gran número de variaciones que dependen de la naturaleza de los minerales arcillosos, naturaleza de los iones cambiables, concentración de los iones, concentración de la arcilla, etc". Bear (1963), dice que las ecuaciones de Vanselow y Davis han dado buenos resultados para cambios de cationes metálicos en bentonita, coloides del suelo y resinas sintéticas seleccionadas, mientras que la fórmula de Gapón ha resultado menos apropiada.

6 - Ley de Schöfield: con base en las deducciones anteriores, Schöfield - llegó a la fórmula del equilibrio partiendo de las concentraciones en solución y en la forma de intercambio, y enunció la llamada "Ley de Schö - field" o Ley de relación de radios", que dice: "cuando diferentes catíones presentes en solución están en equilibrio con gran número de iones intercambiables, un cambio en la concentración de la solución no altera el equilibrio siempre y cuando los iones monovalentes sean cambiados en una sola proporción, los divalentes al cuadrado y los trivalentes al cubo".

La Ley de Schöfield relaciona la totalidad de cationes intercambiables y en todas las valencias, a diferencia de las fórmulas anterioras que solo tienen en cuenta cationes, mono y divalentes.

Las concentraciones de  $Ca^{++}$  y  $Al^{+++}$  necesarias para reempl

plazar diferentes concentraciones de  $\text{Na}^+$  tanto en dilución como en soluciones concentradas, de acuerdo a la ley de Schöfield, son las siguientes:

<u><math>\text{Na}^+</math></u>	<u><math>\text{Ca}^{+2}</math></u>	<u><math>\text{Al}^{+3}</math></u>
0.1	0.01	0.001
1.0	1.0	1.0
2.0	4.0	8.0

La segunda y tercera columna se obtuvieron al elevar la primera al cuadrado y al cubo respectivamente. Se aprecia que en medios diluidos es más fácil intercambiar sodio por calcio que a mayores concentraciones. Esto puede tener importancia en la recuperación de suelo sódico a base de calcio.

#### CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE ANIONES

Muchos investigadores han demostrado que los constituyentes minerales de muchos suelos arcillosos exhiben reacciones de cambio aniónico.

Las investigaciones de cambio aniónico han estado muy asociadas con estudios de adsorción de fosfatos por el suelo. Los estudios sobre intercambio aniónico en el suelo presentan dificultad principalmente por la posibilidad de descomposición de las arcillas en el curso de la reacción. En estudios de adsorción de fosfato por caolinita se han encontrado evidencias de que ocurre reemplazo de  $\text{OH}^-$  de las láminas de caolinita por fosfatos y precipitación de fosfatos de aluminio debido a la liberación de

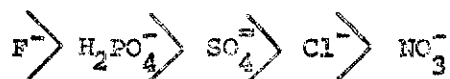
aluminio por rompimiento de las láminas de caolinita, (Grim, 1968).

Las reacciones de intercambio de aniones no son muy claras debido a que pueden confundirse con reacciones de adsorción y precipitación, (Corey, 1968).

Contrario a lo que ocurre con la CIC, la capacidad de intercambio aniónico aumenta cuando el pH disminuye. A pH neutro la retención de algunos aniones como  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  es muy débil o nula, mientras que los fosfatos pueden ser fuertemente retenidos, (Bear, 1963).

En la figura 4.11 se aprecia la adsorción de fosfatos, sulfatos y cloruros, a diferentes valores de pH, en dos suelos que difieren en el tipo de arcilla. Se deduce que la adsorción de aniones depende: a) del pH; b) del tipo de arcilla; c) de la clase de anión.

Fuerzas de intercambio aniónico: similar a los cationes, los aniones tanbién pueden ser ordenados en una serie de acuerdo a las fuerzas con que son retenidos por el suelo. Según Corey (1963), esta serie es:



El lugar que ocupan los cloruros y nitratos en la serie , explica por qué estos aniones se pierden tan fácilmente por lixiviación y por qué los fosfatos son tan poco móviles en el suelo. También aclara el hecho de que se usen fluoruros para extraer el fósforo en algunos métodos de determinación de este elemento, ya que el fluor puede desplazar al fósforo fijado por los hidróxidos de hierro y aluminio.

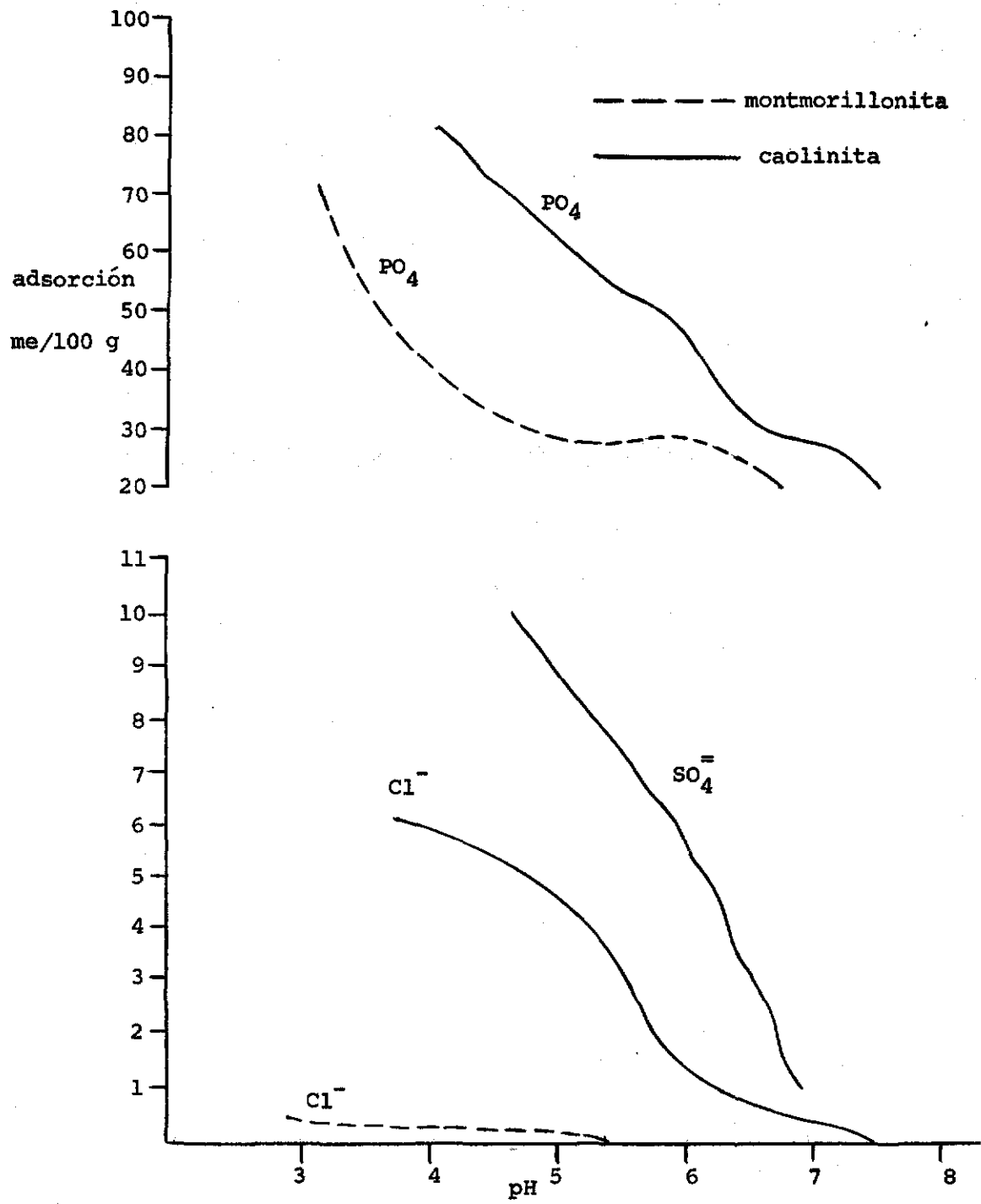
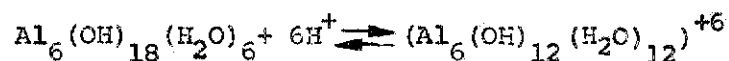


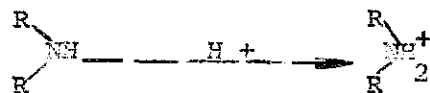
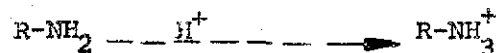
Figura 4.11.- Relación entre la adsorción de aniones, el pH y la arcilla del suelo.

Origen de cargas positivas: Son necesarias condiciones de acidez en el medio para que se desarrollen cargas positivas, o al menos para que el número de ellas exceda al de las negativas. Se originan cargas positivas por:

1 - Sesquióxidos:

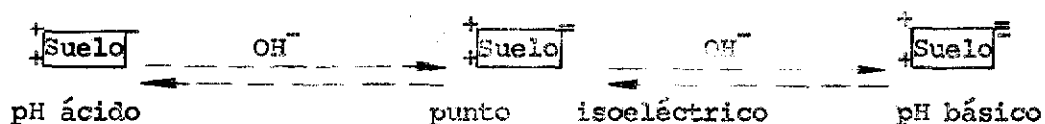


2 - Grupos amínicos de la materia orgánica:



En las anteriores reacciones se aprecia cómo son necesarias condiciones de acidez en el medio para el desarrollo de cargas positivas.

Es importante anotar que la disminución de cargas negativas - con la acidez en muchos suelos, puede tomarse como un aumento en las positivas.



En estos sistemas se aprecia cómo a pH menor del punto isoelectrico predominan cargas positivas, mientras que arriba de este pH son las negativas las dominantes.

## BIBLIOGRAFIA

- BEAR, FIRMAN E. 1963. Química del suelo. Ediciones Interciencia. Madrid. 435 p.
- COREY, RICHARD. 1968. Química de suelos. Escuela Nacional de Agricultura. Colegio de Post Graduados. Chapingo, México. 165 p. (Mimeografiado).
- GRIM, E. R. 1968. Clay Mineralogy. 2<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill. New York. - 596 p.
- JENNY, W.P. 1963. Simple Kinetic theory of ion exchange. In Bear, F. Química del suelo. Ediciones Interciencia. Madrid. 435 p.
- LEON, L.A. 1967. Chemistry of some tropical acid soils of Colombia, S.A. Ph.D. Thesis. University of Carolina, River Side. 191 p.
- \_\_\_\_\_. 1971. Química de suelos. Escuela de Graduados. Universidad Nacional. ICA. Notas de clase. Bogotá.
- MARSHALL. 1968. The Colloid Chemistry of the silicate minerals. In Grim, E.R. Clay mineralogy. 2a. ed. Mc Graw Hill. New York. 596 p.
- PRATT, P.F. 1966. Química do solo. 88 p. (Mimeografiado).
- \_\_\_\_\_. 1972. Influencia de los aniones fosfato y cloruro en la CIC de suelos volcánicos. Información personal.

## LA REACCION DEL SUELO

El pH es una de las propiedades físico-químicas más importantes de los suelos; de él depende en gran parte la disponibilidad de nutrientes para las plantas ya sea porque determina su solubilidad, como porque controla la clase y tipo de actividad microbiológica y por lo tanto la mineralización de la materia orgánica. También tiene efecto directo sobre la concentración de iones y sustancias tóxicas, la CIC de suelos y raíces, enfermedades de las plantas y otras propiedades importantes.

## DETERMINACIÓN DEL pH

a) Métodos colorimétricos: basados en el cambio de color que presentan los indicadores, cuando el pH está por debajo o por encima de su pK; p.e el metil naranja es rojo a un pH menor de 4.6 y amarillo arriba de este valor; la fenolftaleína pasa de incolora a rojo cuando el pH se hace superior a 9. En esta propiedad se fundamentan los métodos usados para la determinación del pH del suelo en el campo.

b) Métodos potenciométricos: la determinación más exacta del pH se hace por medio del potenciómetro, cuyo fundamento se explicó en el capítulo II. El potencial determinado en un potenciómetro viene dado por:

$$E = E_0 - 0.6 \text{ Log } \frac{H_e^+}{H_i^+}$$

Donde :  $E_0$  es el potencial standard del electrodo de vidrio, el cual no es

necesario conocer ya que el aparato se estandariza con una solución patrón;  $H_e^+$  y  $H_i^+$  es la actividad de  $H^+$  en el exterior e interior del electrodo, respectivamente.

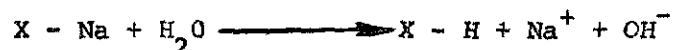
Para efectuar medidas del pH con el potenciómetro se han seguido diversas técnicas. Algunos laboratorios las realizan en pasta de saturación; otros usan una relación suelo:  $H_2O$  más amplia como 1:1, 1:2.5, 1:5 y 1:10. También se acostumbra efectuar la medida en una solución salina como KCl 1N en relación suelo: solución 1:1 o 1:2.5 y  $CaCl_2$  0.01M en relación 1:2.

La determinación del pH en  $H_2O$  mide la acidez actual (activa) del suelo mientras que con una sal se determina la acidez potencial; (P. Duchaufour, 1970).

Factores que afectan la medida del pH

A) Efecto de dilución: se explicó en el capítulo IV que los iones positivos se encuentran neutralizando las cargas negativas de los coloides del suelo formando lo que se llama la "doble capa difusa", fuera de esta doble capa difusa se encuentra lo que se llama la "solución del suelo". También se vió que, al diluir, la doble capa difusa se expande. Esto origina que se establezca una diferencia de presión osmótica entre las soluciones externa e interna y que iones de la solución externa, entre ellos  $H^+$ , migren hacia el interior de la doble capa. Como el electrodo mide la concentración de  $H^+$  en la solución externa, este fenómeno hace que el pH determinado sea mayor.

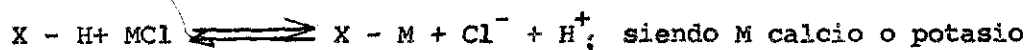
Por otra parte, al diluir, los iones  $H^+$  presentes en la solución estarán disueltos en un mayor volumen de  $H_2O$ , con lo cual su concentración disminuye y el pH sube. Además, a mayor dilución disminuye el contacto electrodo doble capa. En suelos alcalinos el aumento del pH con la dilución se debe principalmente a la hidrólisis del sodio:



La medida más correcta del pH de un suelo sería aquella que se hiciera a contenidos de humedad cercanos a capacidad de campo; pero esto es difícil y en la práctica el mínimo contenido de humedad con que se puede trabajar en el laboratorio es aquel de una pasta de saturación, la cual nos da los valores más cercanos a las verdaderas condiciones del terreno.

B) Efecto de las sales: el pH medido en soluciones salinas es generalmente menor que aquel en  $H_2O$ . Esta disminución la asocian muchos autores a la acidez potencial de los suelos. El menor valor obtenido al determinar el pH en solución salina se atribuye a dos causas:

a) El catión de la sal ejerce presión sobre la doble capa difusa, contrayéndola y obligando a más iones  $H^+$  a pasar a la solución externa. También ocurren intercambios entre el catión de la sal y el  $H^+$  intercambiable.



Cualquiera de estos fenómenos ocurre en mayor grado si el catión empleado es  $Ca^{++}$  que si es  $K^+$ . De manera que el pH medido en  $CaCl_2$

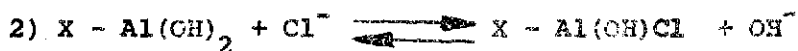
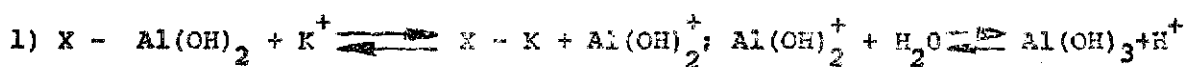
debe ser menor que en KCl si ambas sales se usan a la misma concentración.

b) En suelos alcalinos la sal disminuye la hidrólisis del sodio haciendo tender hacia la izquierda la reacción.



Una excepción al efecto de las sales lo presentan suelos que adsorben grandes cantidades de aniones por intercambio con  $OH^-$ . Suelos con altas cantidades de  $Fe_2O_3$  y suelos con gibsita ( $Al(OH)_3$ ) presentan valores más elevados en una solución salina que en  $H_2O$ . R. Alvahydo (citado por Pratt, 1966) constató esto y lo explicó en base a los polímeros de hidroxialuminio parcialmente neutralizados adsorbidos en los sitios de intercambio.

Cuando el suelo se trata con una sal son posibles las siguientes reacciones:



De acuerdo con estas reacciones el pH desciende si predomina la primera reacción y aumenta si domina la segunda.

C) Efecto de suspensión: como la determinación de pH se hace en una suspensión de suelo en  $H_2O$ , esta debe estar homogénea, en el momento de hacer la lectura, si se quieren tener valores consistentes. En tabla 5.1 reportada por Coleman (1951), se aprecia la variabilidad del pH cuando se determina

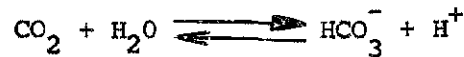
en la suspensión recién agitada, sedimento y líquido sobrenadante, cuando se deja en reposo antes de hacer la lectura.

TABLA 5.1 Efecto de suspensión en los valores de pH

Suelo	Valores del pH		
	Suspensión	Líquido sobrenadante	Sedimento
1	5.8	6.2	4.7
2	6.2	6.6	5.6
3	6.5	6.8	5.8

Este fenómeno se explica por la mayor dilución y el mínimo contacto de los electrodos con las partículas de suelos en el líquido sobrenadante, hechos que determinan un pH más elevado.

D) Concentración de  $\text{CO}_2$ : entre valores de pH de 6.0 y 8.3, el pH es una función lineal del logaritmo negativo de la concentración de  $\text{CO}_2$  (a mayor  $\text{CO}_2$  menor pH). Las siguientes ecuaciones ilustran esta relación:



$$\text{pH} = \text{PK}_1 - 0.5 \sqrt{u} + \log \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)}$$

El pH de una suspensión de  $\text{CaCO}_3$  es de 8.3 y 6.0 cuando la presión de  $\text{CO}_2$  es  $3 \times 10^{-4}$  y 1 atmósfera respectivamente.

E) Reacciones redox: las reacciones redox guardan mucha relación con el pH

del medio, así p.e. cuando un suelo ácido es inundado (se reduce) y el pH alcanza valores cercanos a 7.0. Así mismo, cuando compuestos reducidos se oxidan originan productos ácidos.

Un caso importante de procesos de oxidación es el que presentan los suelos sulfatados ácidos. Estos suelos en condiciones naturales se encuentran reducidos, siendo ricos en piritita ( $\text{FeS}_2$ ). Cuando este suelo se airea ocurren reacciones de oxidación entre las que cabe destacar:



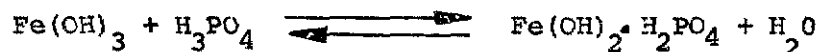
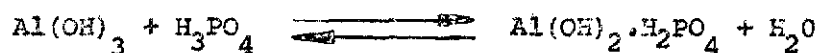
en que se forma el mineral llamado jaroisita y ácido sulfúrico libre, haciendo bajar el pH a valores tan bajos como 3 o menos.

Otra reacción común en los suelos, es la oxidación biológica del ión  $\text{NH}_4^+$  originando  $\text{HNO}_3$  libre.

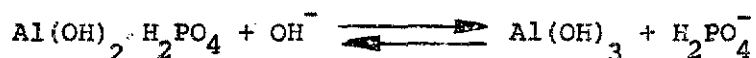
#### RELACIONES ENTRE EL pH Y OTRAS PROPIEDADES QUÍMICAS

a) Nitrógeno: la disponibilidad del nitrógeno para las plantas depende de la actividad microbiológica. Dicha actividad es mayor a pH cercano a la neutralidad, al menos en lo que respecta a nitrificación y fijación biológica. Por lo tanto, la mayor disponibilidad de nitrógeno estará alrededor de pH 7, donde las bacterias pueden desarrollarse mejor.

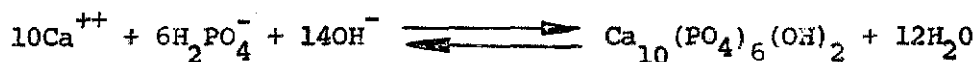
b) Fósforo: 1) a pH ácido la solubilidad del aluminio y hierro es elevada; estos elementos precipitan con el fósforo en forma de compuestos insolubles, no aprovechables para las plantas.



Quando el pH se hace menos ácido, el fósforo aumenta su disponibilidad por liberación a partir de estos compuestos:



2) En pH alcalino también es limitada la disponibilidad del fósforo por la formación de fosfatos de calcio (apatitas) insolubles; la siguiente reac  
ción tiene lugar:



Lo anterior pone de manifiesto que la mayor disponibilidad del fósforo estará a pH cercano a 7 (de 6.5 a 7.5), valores en que también ocurre la mayor mineralización de fósforo orgánico llevada a cabo por mi  
croorganismos.

c) Calcio, magnesio y potasio: en general, no hay relación directa entre la disponibilidad de estos nutrientes y el pH, pero se pueden hacer las si  
guientes consideraciones:

1) Los suelos ácidos han sido muy lixiviados, razón por la cual tienen un bajo % de saturación de bases. Es de esperarse que suelos ácidos altamen  
te intemperizados contengan bajas cantidades de estos elementos. Sin em  
bargo, en suelos ácidos con arcillas 2:1 y altas cantidades de polímeros de hidróxido de aluminio es posible que la elevación del pH, disminuya -

la disponibilidad de potasio debido a que en condiciones ácidas estos polímeros impiden la penetración del potasio entre las láminas arcillosas y por tanto su fijación; cuando se eleva el pH el aluminio precipita en forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y el potasio puede ser fijado, disminuyendo su disponibilidad, (Pratt, 1966).

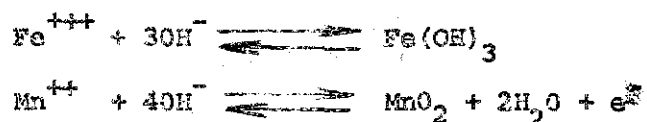
2) A mayor pH mayor CIC, hecho que disminuye la probabilidad de que estos nutrientes sean lavados del perfil.

d) Azufre: la forma asimilable de azufre es la de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Los coloides de hierro y aluminio, abundantes en suelos ácidos, adsorben altas cantidades de sulfatos, haciéndolos inaprovechables para las plantas. La elevación del pH del suelo aumenta la disponibilidad del sulfato de acuerdo a la siguiente reacción, donde X representa los coloides inorgánicos:



Por otra parte, la elevación del pH aumenta la liberación de azufre de la materia orgánica por reacciones biológicas, similar a como ocurre con nitrógeno y fósforo, (Corey, 1968).

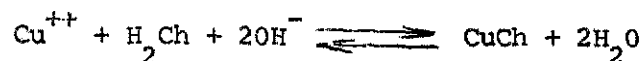
e) Hierro y manganeso: estos elementos son insolubles en pH alto. Su mayor disponibilidad se encuentra en suelos ácidos. Las siguientes reacciones, reportadas por Corey (1968), ilustran este hecho:



f) Cobre y zinc: la solubilidad de estos nutrientes también se ve disminu

nuída por aumentos en pH, debido a que son retenidos por coloides orgánicos e inorgánicos y la fuerza de retención aumenta con el pH.

La siguiente reacción, válida también para  $Zn^{++}$ , reportada por Corey (citado por Wutk 1972), ilustra la formación de quelatos orgánicos estables a pH elevado:



Estos quelatos adquieren su mayor estabilidad a pH mayor de 6 y 8 para cobre y zinc respectivamente.

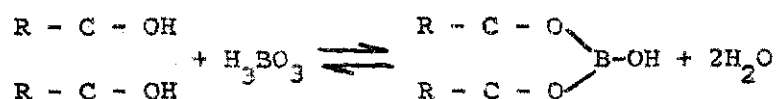
Elgabaly (citado por Mortvedt, 1971) informa que la sustitución de  $Zn^{++}$  por  $Mg^{++}$  y la adsorción superficial de  $Zn^{++}$  en algunos minerales arcillosos aumenta con incrementos de pH.

A medida que aumenta el pH la solubilidad de  $Zn^{++}$  disminuye por precipitación de compuestos insolubles, presumiblemente,  $Zn(OH)_2$  y  $CuZn(OH)_4$ ; (Clark y Graham, 1968).

Hay evidencias de la retención de cobre como  $Cu(OH)^+$  por montmorillonita-H a pH mayor de 5.5, (Bingham, 1964).

g) Boro: las reacciones de boro con los constituyentes del suelo incluyen adsorción de iones borato o moléculas de  $H_3BO_3$ , precipitación de boratos insolubles con alúmina y sílice y entrada de boro en las interláminas de arcilla, (Mortvedt, 1971). Aunque no se han descubierto completamente estos mecanismos, sí se sabe que aumenta con el pH. Corey (1968) enuncia la

posibilidad de que la reacción de ácido bórico con compuestos orgánicos explique el decrecimiento en solubilidad de este elemento arriba de pH 7:



De todas maneras, la disponibilidad del boro decrece con incrementos en el pH. Se exceptúan suelos salinos que han sido regados con aguas altas en boro, donde este elemento alcanza niveles tóxicos.

h) Molibdeno: es el único micronutriente que aumenta su disponibilidad con aumentos del pH. Los óxidos hidratados de hierro y aluminio, abundantes en suelos ácidos, adsorben molibdeno en una forma no disponible para las plantas. Esta reacción es similar a la del fósforo y azufre. El encalado aumenta la disponibilidad de molibdeno porque precipita el hierro y el aluminio.

El molibdeno es retenido como anión intercambiable entre las láminas de minerales primarios y secundarios, (Davis, citado por Mortvedt, 1971). Como la capacidad de intercambio aniónico disminuye con aumentos de pH, la liberación de  $\text{MoO}_4^{=}$  de esas posiciones se ve favorecida.

i) % Saturación de bases: los suelos ácidos tienen bajas concentraciones de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$  y por tanto su porcentaje de saturación de bases es bajo. Cuando estos suelos se encalan el % de saturación de bases aumenta y el pH sube, llegando a un 100% a pH alcalino.

Existe una relación directa entre el pH del suelo y el % de

saturación de bases, pero esta relación varía con el tipo de suelo y los cationes que saturan las posiciones de intercambio; por ejemplo, para una misma saturación de bases el pH será más bajo si el catión predominante es calcio que si es sodio. En la Figura 5.1, reportada por Mehlich, se muestra esta relación para suelos de diferente naturaleza. Puede apreciarse que para un pH determinado, 5 por ejemplo, se necesita un % de saturación de bases de casi 70% en arcillas 2:1 y ácidos húmicos mientras que en caolinita (arcilla 1:1) solo se requiere un 10%.

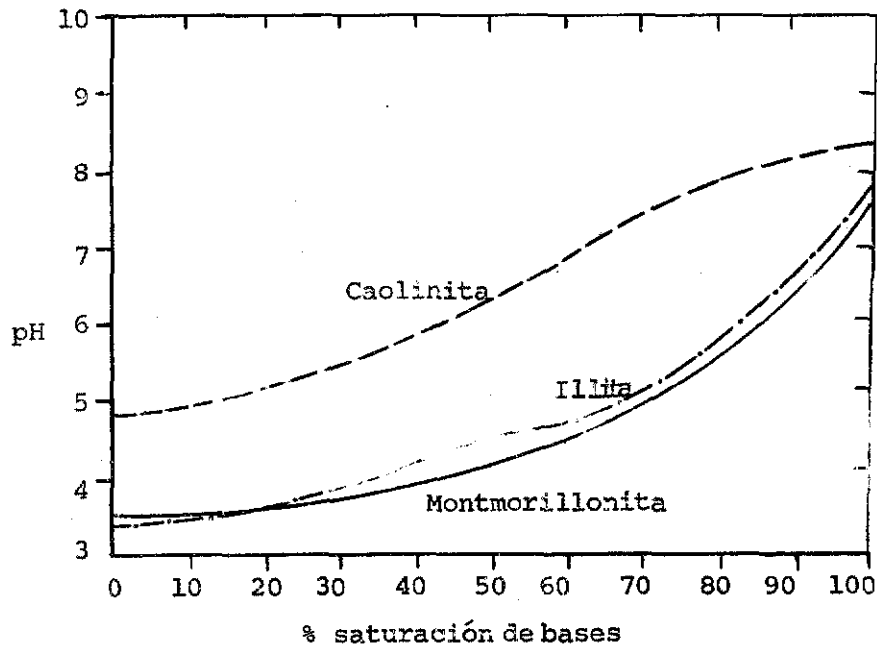


Figura 5.1.- Relación entre el % de saturación de bases y el pH

Se exceptúan de la relación anterior algunos suelos salinos sulfatados, que aunque tienen un % de saturación de bases elevado son ácidos. En este caso la acidez se debe al ácido sulfúrico libre.

j) Capacidad de intercambio catiónico: esta relación fue discutida en el capítulo anterior. Basta recordar que un aumento en el pH da origen a cargas

negativas que quedan libres para el intercambio de cationes ( carga dependiente del pH).

k) Concentración de iones tóxicos: el pH por sí solo no tiene efecto directo sobre el desarrollo de las plantas. Pratt (1966) encontró que en los pH comprendidos entre 4 y 8 la concentración de  $H^+$  u  $OH^-$  no tiene efectos de presión en el desarrollo de las plantas en soluciones nutritivas, de tal suerte que los efectos del pH, sobre las plantas son indirectos.

En suelos ácidos, pH menor de 5.5, el  $Al^{+++}$  y  $Mn^{++}$  son muy solubles y alcanzan concentraciones tóxicas. Se ha encontrado que 1 ppm de  $Al^{+++}$  soluble afecta a la mayoría de las plantas y que los niveles de toxicidad de  $Mn^{++}$  están alrededor de 100 ppm en el suelo y 1.000 ppm en las hojas.

La figura 5.2, reportada por Pratt (1966), relaciona la solubilidad de las diferentes formas de aluminio con el pH. Nótese que a pH 5.5, aproximadamente la solubilidad de  $Al^{+++}$  es mínima.

Los efectos perjudiciales del aluminio son:

- 1 - Inhibe la división celular en las raíces
- 2 - Precipita el fósforo en y sobre la raíz
- 3 - Disminuye la disponibilidad del fósforo por formar con los fosfatos, compuestos insolubles como variscita ( $Al(OH)_2H_2PO_4$ ).

Los suelos de pH elevado contienen sales solubles que desarrollan alta presión osmótica causando plasmólisis en las células de las

raíces y muerte de las plantas.

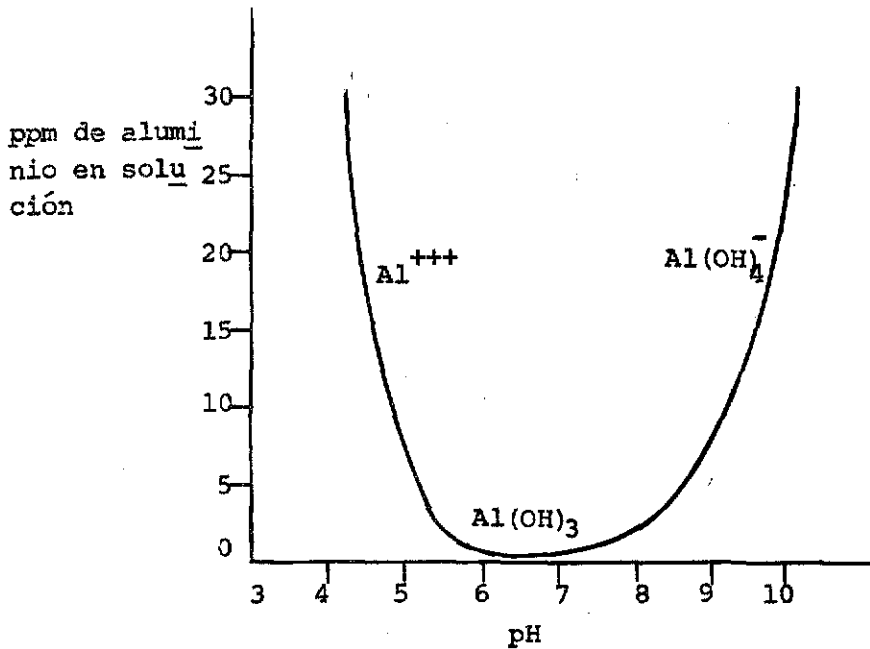


Figura 5.2.- Relación entre pH y solubilidad del aluminio

#### ACIDEZ DEL SUELO

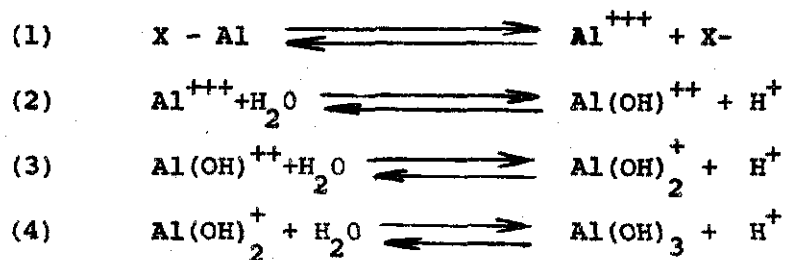
Según lo discutido en los conceptos de pH, un suelo ácido será aquel que tiene una concentración de iones  $H^+$  mayor de  $10^{-7}$ , o lo que es lo mismo, un pH menor de 7. Sin embargo, la acidez del suelo como limitante para el desarrollo de las plantas, por su influencia sobre la disponibilidad de nutrientes y concentración de sustancias tóxicas, solo adquiere importancia cuando el pH es menor de 5.5. Esto ha sido demostrado por muchos investigadores.

Cuando se determina el valor del pH, es la concentración del ión  $H^+$  en solución la que determina la acidez del suelo. Si existe  $H^+$

en solución, este debe estar en equilibrio con  $H^+$  intercambiable, que se encuentra dentro de la doble capa difusa y con hidrógeno no intercambiable de los grupos  $OH^-$  de las aristas arcillosas y compuestos orgánicos. Sin embargo, se ha demostrado que los suelos minerales contienen muy poco  $H^+$  intercambiable y que es el aluminio y no el hidrógeno el responsable de la acidez del suelo, (Marshall, Coleman y otros citados por Kamprath 1967). Solamente en suelos ácidos con alto contenido de materia orgánica se encuentra algo de  $H^+$  intercambiable. Coleman (1961), demostró que al guardarse con humedad la montmorillonita y la caolinita saturadas con  $H^+$ , espontáneamente cambian para formar arcillas saturadas con aluminio.



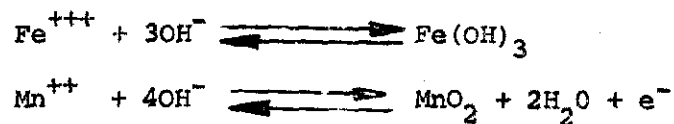
La razón por la cual el aluminio es causa de acidez se ilustra en las reacciones:



La primera reacción indica que el  $Al^{+++}$  intercambiable puede pasar a la solución del suelo. Las reacciones 2, 3 y 4 muestran como el  $Al^{+++}$  en solución forma primero iones hidroxialuminio y por último  $Al(OH)_3$ , originando en total  $3H^+$  por cada  $Al^{+++}$  presente.

Los suelos también contienen pequeñas cantidades de hierro,

manganeso y zinc intercambiables que, aunque en menor grado, son causantes de acidez al aceptar iones  $\text{OH}^-$  para pasar a compuestos insolubles:



La primera de estas reacciones no reviste mayor importancia porque a los valores de pH de la mayoría de los suelos (mayor de 4) todo el hierro se encuentra precipitado como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Por último, los suelos contienen altas cantidades de iones hidroxil-aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ) parcialmente neutralizados, retenidos fuertemente por las cargas negativas de las arcillas.

Cuando un suelo se trata con una sal neutra (como  $\text{KCl}$  o  $\text{NaCl}$ ) el catión de la sal desplaza los iones  $\text{Al}^{+++}$  y algo de  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$ , pero no a los iones  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ . Esto fue demostrado por Veith y Rich, citados por León (1971). La sal neutra tampoco extrae el hidrógeno de los grupos  $-\text{Si}-\text{OH}$  de los minerales, ni el hidrógeno covalente de la materia orgánica.

Tomando como base la discusión anterior se puede hacer una clasificación de la acidez del suelo en los siguientes tipos:

- a) Acidez activa: comprende los iones  $\text{H}^+$  en la solución del suelo. Esta es la acidez que se determina al hacer la medida del pH.
- b) Acidez intercambiable: se debe a los iones  $\text{Al}^{+++}$  y  $\text{H}^+$  intercambiables

(desplazables) con una sal neutra (KCl 1N). También incluye pequeñas cantidades de hierro, manganeso y zinc intercambiables.

c) Acidez no intercambiable: se debe a los iones  $Al(OH)_2^+$ , al hidrógeno unido a la materia orgánica y a grupos  $-Si-OH$  de arcillas. Esta acidez solo se disocia cuando se eleva el pH del suelo.

d) Acidez total: es la suma de las anteriores clases de acidez. La acidez total se determina extrayéndola con cloruro de bario-T.E.A. a pH 8.2 o por titulación potenciométrica del suelo con una base en presencia de una sal neutra.

Por diferencia entre la acidez total y la acidez intercambiable se obtiene la acidez no intercambiable.

e) Acidez titulable: es una expresión que se usa para referirse a la acidez total del suelo.

TABLA 5.2 Acidez de algunos suelos de Colombia. (Tomada de León, 1971 y Cortés, 1973).

Suelo	pH	M.O. %	CICef	Acidez m.e./100 g.			Ac.int/Ac.total
				Int.	no inter.	Total	
La Selva	5.2	36.2	8.4	0.8	73.6	81.6	0.10
Chinchiná	5.5	11.2	7.4	0.4	20.6	21.0	0.02
Tibaitaitá	5.2	8.0	14.5	0.5	18.7	19.2	0.03
La Libertad	4.4	4.0	5.3	5.0	8.7	13.7	0.36
Araracuara	4.8	2.2	3.7	3.5	14.9	18.4	0.19

Nótese: 1) la acidez total guarda estrecha relación con el contenido de materia orgánica, pero la mayor parte de la acidez de los suelos orgánicos es acidez no intercambiable; 2) los valores más altos de acidez intercambiable/acidez total lo presentan suelos ricos en arcillas caoliniticas; estos suelos tienen poca acidez total y alta acidez intercambiable.

Los suelos con un pH de 5.5 presentan poca acidez intercambiable; esto se aprecia en la figura 5.3, tomada de Cervantes y otros (1970, quienes estudiaron la relación entre el pH y el aluminio intercambiable - en 833 muestras de suelos de distintas regiones de Colombia.

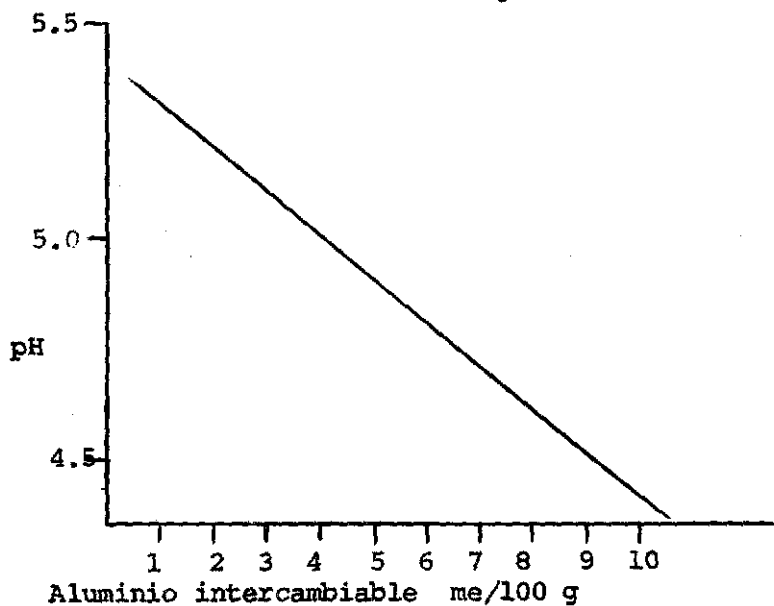
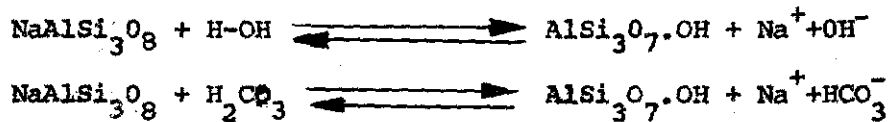


Figura 5.3.- Relación entre aluminio y pH en suelos de Colombia.

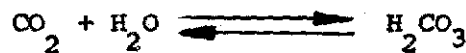
#### Origen de la acidez

Es bien conocido que los suelos ácidos se encuentran aún en aquellas regiones donde el material parental es una roca básica, no obs

tante que el producto de descomposición de la roca tenga carácter alcalino. Los siguientes ejemplos, en que se dan las reacciones de hidrólisis y carbonatación de la albita, ilustran este hecho:



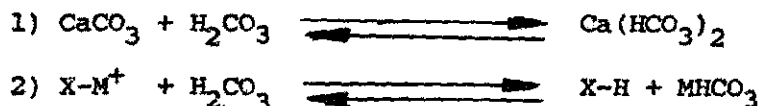
El ácido carbónico involucrado en la segunda reacción tiene origen:

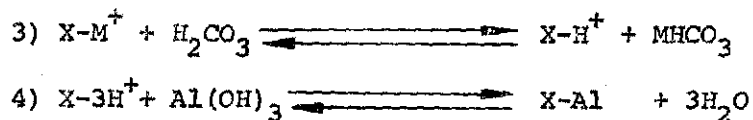


en la que el  $\text{CO}_2$  puede provenir del aire o de la descomposición de la materia orgánica por microorganismos.

Si los productos de esta reacción se acumularan en el suelo, este tendría carácter alcalino. Estos productos deben ser eliminados del perfil a una velocidad mayor a la de su formación para que se originen suelos ácidos. Esta eliminación es llevada a cabo por la abundante agua - que lava el perfil en las regiones húmedas. De hecho los suelos ácidos son propios de estas regiones.

Pratt (1966) explica el desarrollo de acidez en un suelo inicialmente calcáreo y lógicamente con una saturación de bases del 100%, con las siguientes reacciones:





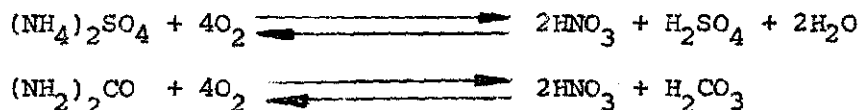
Donde M representa los cationes  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ; X es el complejo de intercambio del suelo, incluyendo cargas permanentes y dependientes de pH. Los bicarbonatos formados son lavados del perfil por acción del agua de lluvia.

La primera reacción tendrá que haber finalizado antes que cualquiera de las otras tenga lugar. Cuando termina la primera reacción comienza la segunda, en la cual los hidrógenos se unen por covalencia a los sitios de carga dependientes del pH, ocurriendo una disminución de la CIC y aumento de la acidez no intercambiable. En la reacción 3 los  $H^+$  se unen por enlaces electrostáticos a los sitios de carga permanente de la CIC, pero estos  $H^+$  no son estables y la reacción 4 tiene lugar.

Corey (1968) enuncia cinco procesos por los cuales un suelo se acidifica:

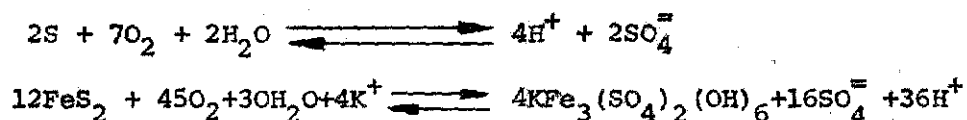
1) Intemperismo de minerales, por acción del ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) y lavado de los bicarbonatos formados. El pH desarrollado por este proceso está alrededor de 5.5.

2) Oxidaciones biológicas de compuestos nitrogenados, ya sea agregados al suelo como fertilizantes o por descomposición de la materia orgánica:



Este proceso adquiere importancia en regiones donde se han agregado al suelo altas cantidades de fertilizantes.

3) Oxidación biológica de compuestos reducidos de azufre, con producción de ácido sulfúrico libre, que puede hacer descender el pH a valores tan bajos como 2.



Estas reacciones tienen lugar en áreas muy localizadas, especialmente aquellas pantanosas cercanas al mar (manglares), depósitos pizarrosos ricos en piritita o suelos con influencia de aguas sulfurosas (termales). Para que la acidez se presente es necesario que se establezca buen drenaje y condiciones de oxidación. En la segunda reacción se forma el mineral jarosita, típico de suelos ricos en sulfuros que han sido drenados

4) La descomposición de la materia orgánica en condiciones anaeróbicas puede originar ácidos orgánicos que acidifican más que el  $H_2CO_3$ .

5) La extracción continuada de cationes (bases) por las plantas.

#### Neutralización de la acidez

La práctica agrícola consistente en agregar materiales al suelo con el objeto de neutralizar la acidez se llama encalado. Por lo tanto cal es todo material que se agrega al suelo con este propósito. De acuerdo con esta definición, cualquier material capaz de aceptar protones (iones

H<sup>+</sup>) se puede considerar como una cal agrícola.

Todos los óxidos, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y otras sales de metales alcalinos y alcalinotérreos cumplen con este propósito y podrían usarse como materiales de encalado. Sin embargo, se prefieren usar óxidos, hidróxidos y carbonatos de calcio y magnesio porque:

- a) De los nutrientes metálicos, son los que en mayores cantidades requieren las plantas.
- b) Son abundantes en la naturaleza
- c) Son fáciles de manejar y aplicar

Entre las sales de calcio y magnesio se utilizan los carbonatos porque su hidrólisis origina un ácido débil (carbónico), inestable, que se descompone en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Sales como CaCl<sub>2</sub> o Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> no sirven como materiales de encalado porque por hidrólisis originan ácidos fuertes que acidifican el suelo.



El Instituto Colombiano de Normas Técnicas (ICONTEC), da las siguientes clases y definiciones para materiales de encalado:

Cal viva para enmienda: es el producto proveniente de la calcinación de la caliza, con un contenido mínimo de 70.0% de óxido de calcio (CaO).

Cal apagada para enmienda: es un producto formado principalmente por hidró

xido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), con un contenido mínimo de 52.0% de este compuesto.

Caliza para enmienda: producto natural formado principalmente por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), con un contenido mínimo de 70.0% del mismo.

Dolomita para enmienda: producto formado por una mezcla natural de carbonato de calcio y de magnesio, con un contenido mínimo de 40.0% y 8% respectivamente.

Otro producto, muy utilizado en Colombia como material de encalado, es el Calfos o Escorias Thomas, que es un subproducto de la industria del acero de Paz del Río. El Calfos tiene aproximadamente un 40% de  $\text{CaO}$  y se usa además como fertilizante fosfórico (15%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) en suelos ácidos; contiene además pequeñas cantidades de magnesio y microelementos.

En algunas partes del mundo se utilizan como materiales de encalado otros productos y materiales como margas, residuos de manufacturas de papel, residuos de ingenios azucareros, cenizas de madera, etc.

Garantía de cales: existen varias formas por medio de las cuales las casas comerciales garantizan estos productos, tales como contenido de carbonatos, porcentaje de óxidos, valor de neutralización y grado de molido; siendo estas dos últimas las formas de garantía más importantes.

a) Valor de neutralización o poder neutralizante: se refiere al poder que tiene una cal para neutralizar la acidez cuando se le compara con  $\text{CaCO}_3$  del 100% de pureza. Es la cantidad de  $\text{CaCO}_3$ , que neutraliza tanta acidez

como 100 unidades de la cal en cuestión; o lo que es lo mismo, es la expresión de un material calizo en términos de  $\text{CaCO}_3$ . Ejemplo: si una cal X tiene un valor de neutralización de 120% quiere decir que 100 unidades de dicha cal neutralizan tanta acidez como 120 de  $\text{CaCO}_3$ .

Problemas:

1) Hallar el valor de neutralización de CaO

Peso mol de CaO = 56 g

Peso mol de  $\text{CaCO}_3$  = 100 g

Como 56 g de CaO son químicamente equivalentes a 100 g de  $\text{CaCO}_3$ , ya que ambas cifras contienen 2 equivalentes, se puede plantear la siguiente regla de tres:

$$\begin{array}{ccc} 56 \text{ CaO} & \longrightarrow & 100 \text{ CaCO}_3 \\ 100 & \longrightarrow & X \\ X = \frac{100 \times 100}{56} = 178\% \end{array}$$

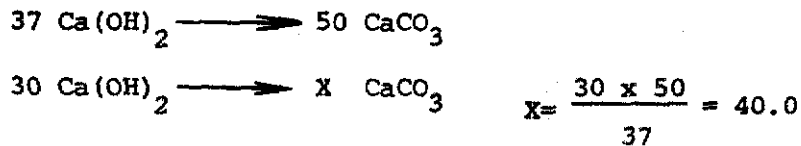
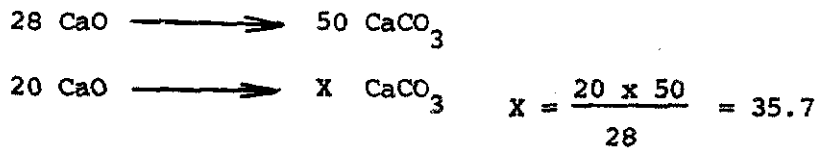
Respuesta: el valor de neutralización del CaO es 178%. Equivale a decir que 100 unidades de CaO neutralizan tanta acidez como 178 de  $\text{CaCO}_3$ .

2) Hallar el valor de neutralización de un material calizo que contiene: 20% CaO, 30% de  $\text{Ca(OH)}_2$ , 40%  $\text{CaCO}_3$  y 10% de impurezas.

Para resolver este problema basta expresar cada uno de los productos como  $\text{CaCO}_3$  y sumar. Los pesos moleculares y equivalentes son:

<u>Material</u>	<u>P. mol</u>	<u>Peso equivalente</u>
CaO	56	28
Ca(OH) <sub>2</sub>	74	37
CaCO <sub>3</sub>	100	50

Ahora se resuelven las siguientes proporciones:



Suma 75.7

Más %CaCO<sub>3</sub> de la cal 40.0

Valor neutralización 115.7%

Respuesta: 115.7% significa que 100 unidades de la cal en cuestión neutralizan tanta acidez como 115.7% de CaCO<sub>3</sub>.

b) Grado de molido o garantía de finura: la velocidad de neutralización de la acidez depende no solo de la clase de material de encalado. En general los materiales utilizados son insolubles, por lo cual el grado de molido se constituye en factor determinante para la velocidad de reacción. El molido aumenta la superficie específica y por tanto el área de contacto de la cal con el suelo.

En la figura 5.4 (tomada de Tisdale y Werner, 1968) se ob

serva claramente el efecto del grado de molido de la cal en la neutraliza  
ción de la acidez.

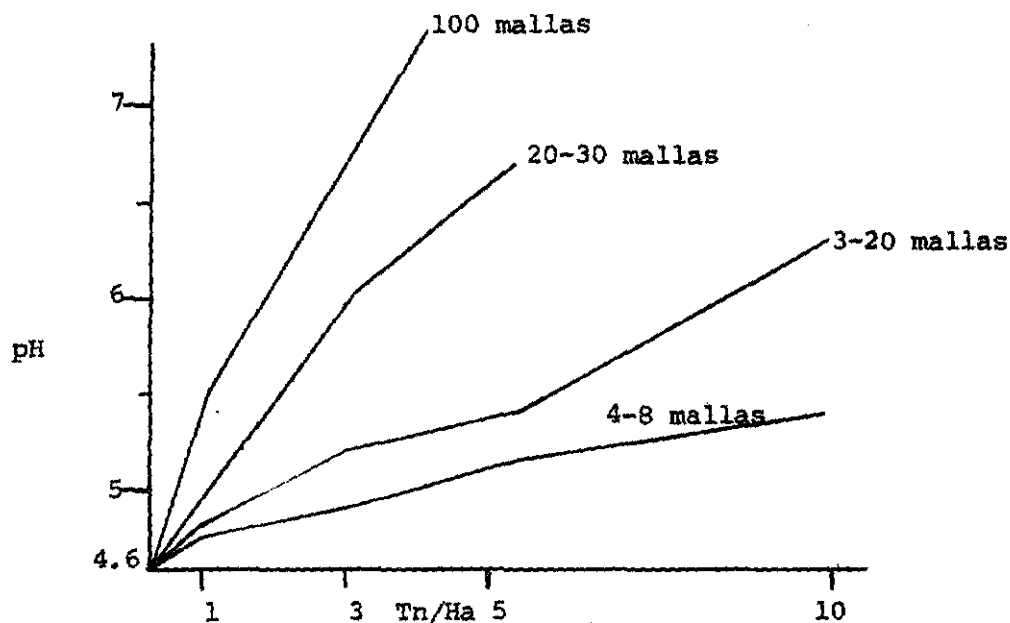


Figura 5.4.- Efecto del tamaño de las partículas de cal en la neutraliza  
ción de la acidez.

Obsérvese que para obtener un pH de 5.5 se requirió solamente  
una Tn/Ha de cal con finura igual a la malla 100, mientras que para  
las mallas 4-8 se requieren algo más de 10 Tn/Ha para el mismo pH.

El número de mallas hace referencia al número de hilos/pul  
gada que tiene el tamiz; a mayor número de mallas, más fino es el tamiz .  
En la siguiente tabla se dan las mallas y la abertura de algunos tamices:

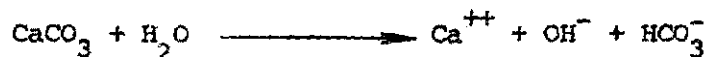
<u>No. malla</u>	<u>Abertura en mm</u>
5	4.00
10	2.00

<u>No. malla</u>	<u>Abertura en mm</u>
60	0.25
100	0.15
270	0.05

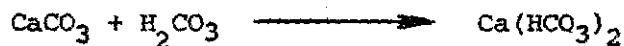
El ICONTEC exige que una caliza para enmienda sea aquella que por lo menos un 50% pasa un tamiz de 100 mallas y el 100% por uno de 10 mallas. Es decir: toda es más fina que 2 mm y por lo menos el 50% más fina que 0.15 mm.

#### Reacciones de la cal en el suelo

Las reacciones de la cal en el suelo no son bien conocidas. Los autores tratan el problema de manera diferente. Muchos de ellos informan sobre reacciones como:

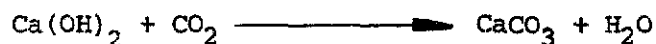


que a la luz de la Química no parece posible por cuanto el  $\text{CaCO}_3$  es extremadamente insoluble en agua (13 mg/litro), pero sí es bastante soluble en agua acidulada con ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), el cual es abundante en el suelo, formando bicarbonato soluble:

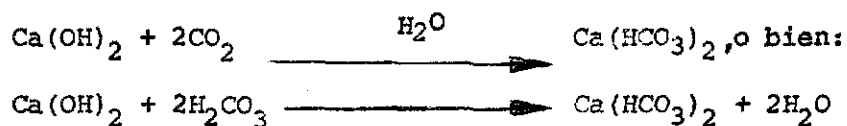


Es seguro que el bicarbonato es el primer compuesto que se forma cuando se agrega cal (cualquiera que esta sea) al suelo. El hidróxido de calcio por ejemplo, también insoluble, no puede dissociarse en iones

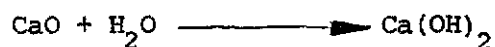
$\text{Ca}^{++}$  y  $\text{OH}^-$ , pero toma fácilmente  $\text{CO}_2$  atmosférico para dar:



reacción que se realiza espontáneamente en procesos de fraguado, donde el agua es eliminada por aireación, lo cual, no es lo que sucede en el suelo, ya que en éste la reacción continúa, agregando más agua y  $\text{CO}_2$ , hasta la formación del bicarbonato:



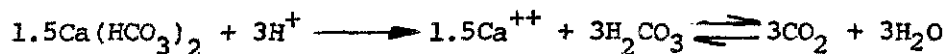
El óxido formará primero el hidróxido y por último el bicarbonato:



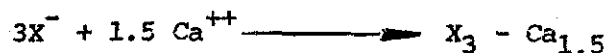
Por otra parte, el aluminio intercambiable pasa a la solución del suelo, para allí hidrolizarse y poner en libertad iones  $\text{H}^+$ :



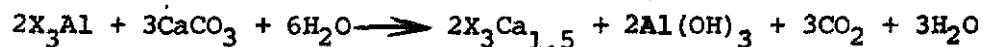
El bicarbonato, en presencia de  $\text{H}^+$ , forma ácido carbónico que se descompone en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ :



y el  $\text{Ca}^{++}$  en solución pasa a  $\text{Ca}^{++}$  intercambiable a ocupar los sitios dejados por el  $\text{Al}^{+++}$ :



Sintetizando, se puede escribir la siguiente ecuación general para la neutralización de la acidez del suelo:



#### Métodos para diagnosticar requerimientos de cal

Se ha trabajado mucho en procura de encontrar métodos que predigan satisfactoriamente las necesidades de cal de los suelos. Sin embargo, aún no se conoce un método completamente satisfactorio. Una cosa importante sí se ha establecido y es que: "el objetivo de aplicar cal no es elevar el pH (criterio antiguo) sino neutralizar el aluminio intercambiable (acidez intercambiable)".

Por esto, el método que más se usa actualmente es recomendar cal con base en el conocimiento del aluminio intercambiable. Teóricamente un m.e. de  $Al^{+++}/100$  g del suelo se neutraliza con 1 Tn/Ha de  $CaCO_3$  100% puro (suponiendo un peso para la capa arable de 2 millones de kilogramos). Sin embargo, se usa un factor de encalado que generalmente es de 1.5 para suelos minerales, y 2-3 para suelos orgánicos, con el fin de mejorar la eficiencia en la neutralización de la acidez.

La baja eficiencia de la cal en el terreno se debe, entre otras causas a: 1) impurezas del material; 2) partículas muy gruesas que pueden tardar años en reaccionar con el suelo; 3) pérdidas en la aplicación; 4) aplicación muy profunda; 5) el peso de la capa arable (20 cm) de una hectárea puede ser mayor de 2 millones de kilogramos.

Los métodos para diagnosticar requerimientos de cal (R.C.) se pueden agrupar de la siguiente manera:

a) Métodos de incubación: consisten en agregar dosis crecientes de cal - ( $\text{CaCO}_3$  o  $\text{Ca(OH)}_2$  sólido o en solución) a muestras de suelo, dejar incubar por un tiempo determinado y al final determinar el pH. Con los datos de cal agregada (expresada en Tn/Ha o me/100 g) y pH obtenido se hace una gráfica en la cual se puede interpolar la cantidad de cal necesaria para obtener un pH deseado:

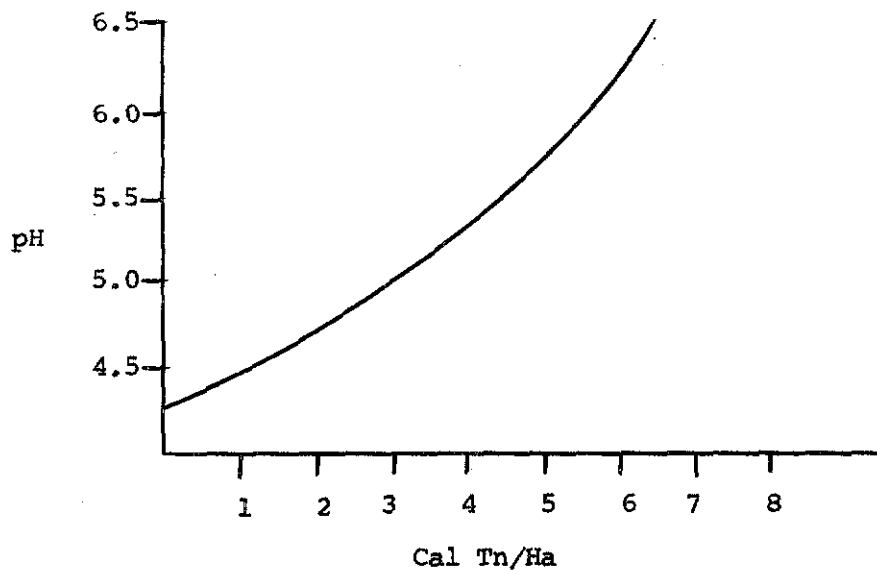


Figura 5.5.- Modelo de gráfica obtenida por el método de incubación

b) Métodos de % de saturación: se basan en la relación que existe entre el % de saturación de bases y el pH. Es necesario, para cada suelo, obtener previamente la curva de pH-% saturación. Para hallar los requerimientos de cal basta conocer la C.I.C., el pH del suelo y el pH al que se quiere llegar; con estos datos se halla en la gráfica la diferencia en % de satura

ción para los dos pH. Con esta diferencia se calculan los me de cal/100 g de suelo, con la fórmula:

$$\text{cal me/100 g} = \frac{\% \text{ sat.} \times \text{CIC}}{100}$$

El siguiente ejemplo ilustra la forma de operar con este método. Suponiendo que al suelo A se le ha elaborado previamente una gráfica de pH-vs-saturación de bases como la de la figura 5.6.

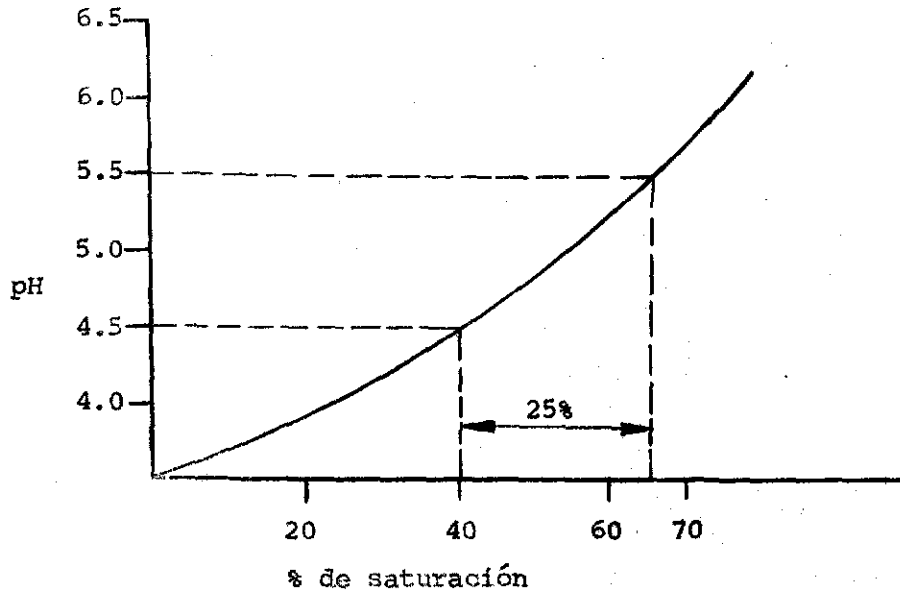


Figura 5.6.- Relación entre pH y % de saturación

Al laboratorio de suelos llegó una muestra de dicho suelo, con la solicitud de R.C. Se determinó el pH al cual fue de 4.5 y se desea obtener un pH, una vez encalado, de 5.5. La CIC del suelo es 10 me/100 g; se procede:

$$\begin{array}{rcl} \% \text{ sat. a pH } 4.5 & = & 40 \\ \% \text{ sat. a pH } 5.5 & = & 65 \\ \text{Diferencia} & & 25\% \end{array}$$

$$\text{Cal me}/100 \text{ g} = \frac{25 \times 10}{100} = 2.5 \text{ m.e.}/100 \text{ g}$$

c) Métodos basados en la acidez intercambiable: se basan en la extracción de la acidez intercambiable con una sal neutra (KCl, 1N). Los m.e. de acidez, multiplicados por un factor de 1.5 para suelos minerales y 2-3 para suelos orgánicos, dan los R.C. en Tn/Ha.

Mera y León (1971), investigando algunos métodos para de terminar R.C. en suelos colombianos, encontraron que en suelos minerales los R.C. (y) , en m.e./100 g se ajustan a la ecuación:

$$y = 0.62 + 0.55X$$

Siendo X = m.e. de  $\text{Al}^{+++}$ /100 g de suelo

En suelos con alta materia orgánica es necesario tener en cuenta este factor, por lo cual propusieron la ecuación:

$$y = a + b_1X_1 + b_2X_2$$

siendo:

y = R.C. en m.e./100 g de suelo

$X_1$  = m.e.  $\text{Al}^{+++}$ /100 g de suelo

$X_2$  = % de materia orgánica

a,  $b_1$ , y  $b_2$  = valores que varían con el pH al cual se quiere llevar el suelo.

d) Métodos que usan soluciones Buffer: se basan en la disminución del pH de una solución buffer cuando se pone en contacto con un suelo ácido; esta

disminución equivale a R.C. Una variación de este método consiste en determinar los m.e. de base gastada para volver a elevar el pH de la solución a su valor original. En esto consiste el método de la "acidez hidrolítica" o del acetato de calcio. El  $\text{Ca}^{++}$  desplaza determinada cantidad de acidez, que hace descender el pH de la solución. La acidez desplazada se puede determinar por titulación con una base, determinando los m.e. de base gastada para llegar al pH original de la solución. Estos m.e. corresponden a los R.C.

A continuación se presenta una descripción resumida de estos métodos, tomada de Tobón y León (1970), y las conclusiones a que ellos llegaron:

#### 1 - Método de Dunn

Se colocan 10 g de suelo seco al aire en erlenmeyer de 250  $\text{cm}^3$ . Se agregan cantidades diferentes de solución 0.04N  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , tres gotas de cloroformo y 100  $\text{cm}^3$  de agua destilada. Después de cuatro días y agitando dos veces por día, se determina en el potenciómetro el pH de las suspensiones. Se llevan los datos obtenidos a una gráfica para conocer las toneladas de cal que se necesitarán para obtener un determinado pH.

Los investigadores han encontrado que al encalar el suelo con las cantidades de cal indicadas por el gráfico, el pH del suelo resulta un poco menor. Para obviar esta dificultad se usa el factor de corrección 1.5. Cinco  $\text{cm}^3$  de la solución 0.04N  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  equivalen a una tonelada de carbonato de calcio por acre o sea que 12.35  $\text{cm}^3$  equivalen a una Ton/Ha

de  $\text{CaCO}_3$ .

2 - Método de la acidez de cambio o del Al intercambiable: se pesan 10 g de suelo, se depositan en un erlenmeyer de 250  $\text{cm}^3$ , se agrega 50 ml de KCl 1N, se lleva a agitación leve durante 5 minutos. Se filtra y se hacen cinco lavadas de 10 ml cada una con KCl 1N. Se lava finalmente con 10 ml de agua destilada. Usando fenolftaleína, se titula con NaOH 0.05N. Se considera como acidez intercambiable, a la suma del hidrógeno más aluminio extraídos con esta solución.

Los mililitros de NaOH 0.05N gastados divididos por dos, indican los m.e./100 g de suelo de acidez intercambiable. Los requerimientos de cal se calculan como una tonelada de cal por cada m.e./100 gramos de suelo de acidez intercambiable.

3 - Método de la acidez hidrolítica o de acetato de calcio: se agregan 100 ml de solución de acetato de calcio 1N (ajustando a pH 7.0) a cinco g de suelo en un erlenmeyer de 125 ml. El suelo se deja sedimentar por espacio de 18 horas, después de las cuales se toma una alícuota del líquido sobrenadante y se titula con solución standard de NaOH, usando fenolftaleína como indicador. Lo titulado de la alícuota menos lo titulado de una alícuota de 50 ml de la solución original, da la acidez desplazada. Los requerimientos de cal se consideran equivalentes a dicha acidez.

4 - Método de Woodruff: se prepara una solución amortiguadora, la cual contiene 8 g de P-nitrofenol y 40 g de  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  por litro. El P-nitro

fenol se disuelve en cerca de 200 ml de agua caliente y luego se agrega a una solución (cerca de 600 ml) que contiene acetato de calcio. Después la solución se lleva a 1.000 ml y se ajusta a un pH 7.0 usando lentejas de NaOH. A 20 ml de alícuota de esta solución se agregan 10 g de suelo y 10 ml de agua destilada. Después de 30 minutos con agitación a intervalos, se mide la depresión del pH en la solución amortiguadora. Cada 0.10 unidades de pH corresponden a un m.e./100 g de suelo de  $\text{CaCO}_3$ .

5 - Método de amortiguación (SMP): la solución amortiguadora se prepara di solviendo 1.8 g de P-nitrofenol, 2.5 ml de triethanolamina 3,0 g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 2,0 g de  $(\text{CH}_3\text{-COO}^-)_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$  y 40 g de  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por litro. El P-nitrofenol se disuelve en cerca de 100 ml de agua caliente y luego se agrega una so lución con las otras sales. Antes de llevar la solución a volumen de 1000 ml ésta se ajusta a pH 7.5 usando NaOH o HCl. A una alícuota de 20 ml de esta solución se agrega una mezcla de cinco gramos de suelo y 5 ml de agua. Después de 30 minutos de agitación a intervalos, se mide la presión del pH de la solución tapón. Las necesidades de cal se toman de una tabla espe cial preparada para este método. (Véase tabla 5.3).

6 - Método de incubación: porciones de un kilogramo de suelo a los cu las se les han añadido diferentes cantidades de  $\text{CaCO}_3$  se incuban durante cuatro meses manteniendo una humedad cercana a su capacidad de campo. El contenido de  $\text{CaCO}_3$  en la muestra de suelo incubado corresponde a los tra tamientos: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, Ton/Ha de  $\text{CaCO}_3$ . La muestra se incuba en recipientes plásticos recubiertos con tela plástica, lo cual evita una rápida evaporación, pero se permite el intercambio de  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ .

El pH de las muestras de suelo incubadas se determina con intervalos de tres semanas, hasta conseguir un pH de equilibrio. Los R.C. se calculan a partir de una curva de pH contra  $\text{CaCO}_3$ .

TABLA 5.3 Escala de valores para R.C. por el método S.M.P.

pH del suelo en la suspensión Buffer	R.C.m.e. de $\text{CaCO}_3$ por 100 g	pH del suelo en la suspensión Buffer	R.C.m.e. de $\text{CaCO}_3$ por 100 gramos
7.5 a 6.8*	-		
6.7	3.2	5.7	15.2
6.6	4.4	5.6	16.4
6.5	5.6	5.5	17.8
6.4	6.8	5.4	19.0
6.3	8.0	5.3	20.2
6.2	9.2	5.2	22.0
6.1	10.4	5.1	23.4
6.0	11.6	5.0	24.3
5.9	12.8	4.9	26.4
5.8	14.0	4.8	28.0

Los resultados de los experimentos llevados a cabo por Tóñ y León (1970), indican que el método de "acidez intercambiable" parece ser el más aconsejable para determinar los requerimientos de cal, si -

\*Cuando el pH está entre 7.5 a 6.8, agregue dos m.e. de cal/100 g; si el pH es menor de 5.0, use 25 g de suelo y divida el R.C. aparente por 5 para conseguir el verdadero R.C.

guiendo en su orden el método de Dunn, el S.M.P. y el de acetato de calcio. El método de Woodruff se encontró poco apropiado para este fin.

Las bondades del método de "acidez intercambiable" estuvieron basadas en que funciona bien para alcanzar un pH de 5.7 a 6.0 además de que neutraliza un alto porcentaje de Al intercambiable y de que se suministra Ca adecuadamente al suelo. También hay que tener en cuenta la economía de tiempo y de material que se utiliza en su determinación.

Dos factores del suelo fueron observados que influyen sobre los requerimientos de cal. Ellos son la materia orgánica y el contenido de arcilla. A mayores contenidos de ellos en el suelo, mayores son los requerimientos de cal y viceversa.

#### Selección de la cal

Algunos factores deben tenerse en cuenta para la escogencia de la clase de material.

a) Velocidad con que se desea neutralizar la acidez: en este sentido los óxidos e hidróxidos son más efectivos por su mayor solubilidad. Por otra parte, para una neutralización rápida se deben escoger cales finamente molidas.

b) Relación Ca:Mg del suelo: una relación adecuada para la toma normal de calcio y magnesio por las plantas está entre 2:1 y 5:1 (dependiendo del cultivo). Cuando el suelo tiene una relación Ca:Mg muy amplia es necesario aplicar cales dolomíticas porque de lo contrario se presentarán deficien

cias de magnesio. Para relaciones estrechas o invertidas, indudablemente se escogerán cales cálcicas.

c) Factores económicos: es necesario hacer un balance de los costos totales de la operación (costos de la cal, transportes, aplicación, etc). Deben recordarse por ejemplo que 56 unidades de CaO neutralizan tanta acidez como 100 de CaCO<sub>3</sub>, por lo tanto transportar óxido resulta más económico, pero su precio en el mercado puede ser mayor, etc.

#### ALCALINIDAD DEL SUELO

Aunque el término "alcalino" hace referencia a la presencia de elementos del grupo I de la tabla periódica, como el sodio, en el vocabulario de la ciencia del suelo se le ha dado un significado más amplio, para indicar pH de carácter básico.

La basicidad de los suelos se debe a la presencia de sales solubles y/o altos niveles de sodio intercambiables y carbonatos de calcio. En todos los casos, el % de saturación de bases es elevado.

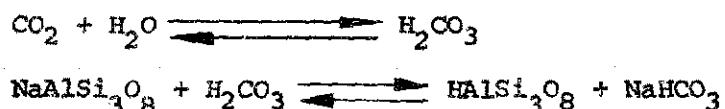
Se discutió al principio de éste capítulo, cómo los suelos ácidos son propios de regiones húmedas donde el agua de las lluvias lixivia las sales. En regiones donde la precipitación es limitada, las sales no solamente permanecen en el perfil sino que tienden a aumentar, ya sea como resultado del intemperismo de minerales o porque el agua de las capas freáticas las lleva por ascenso capilar hasta los horizontes superficiales del suelo. De hecho, los suelos alcalinos son propios de regiones árid

das, donde la precipitación es menor que la evapotranspiración. Algunas excepciones a esta regla general se presentan en zonas salinizadas como resultado del mal uso del riego, en regiones costeras y en suelos desarrollados sobre depósitos marinos.

Suelos salinos y sódicos: dentro de este grupo están todos aquellos suelos que contienen sales solubles en la solución externa, sodio intercambiable o ambas características, en tal concentración que afectan severamente el desarrollo de las plantas.

Origen de las sales: Las sales más comunes en el suelo son principalmente, en orden de importancia, los aniones: cloruros, sulfatos, bicarbonatos, carbonatos y nitratos y los cationes: sodio, calcio, magnesio y potasio. Los principales factores por los cuales estas sales se acumulan en el suelo son:

1 - Intemperismo de minerales: la fuente original de todas las sales son los minerales y rocas que las liberan durante el proceso intempérico. El  $\text{CO}_2$ , sea atmosférico o biológico, juega un papel importante en este proceso, al formar con el agua ácido carbónico que ataca los minerales:



como se asume que el proceso se está llevando a cabo en regiones áridas, el bicarbonato formado se acumula en el suelo, e incluso puede concentrarse y pasar a carbonato:



Reacciones similares explican el origen de carbonatos y bi carbonatos de calcio, magnesio y potasio a partir de olivinos, micas, fel despatos, etc. La formación de sulfatos se explica ya sea por la oxidación de piritas o de azufre volcánico.

2 - Océanos: el océano origina suelos salinos en los siguientes casos:

- a) Suelos desarrollados sobre depósitos marinos antiguos
- b) Suelos de las regiones costeras (playones, manglares) donde las sa les, procedentes del mar, llegan a través del nivel freático.
- c) Las sales marinas pueden ser transportadas tierra adentro por acción del viento (brisa marina). A la sal transportada por éste fenómeno se le denomina "cíclica".

3 - Aguas superficiales: las regiones áridas tienen un sistema de drenaje natural mal desarrollado, insuficiente para evacuar las aguas lluvias que, aunque pocas en milímetros totales al año, caen en aguaceros torrenciales. Estas aguas se estancan en las partes bajas donde, al evaporarse, se acumu lan las sales procedentes de las zonas más altas, disueltas en ellas.

También son causas de salinización las inundaciones periód dicas en valles aluviales. Las aguas de inundación, dejan en el suelo altas cantidades de sal.

Por otra parte, en ambos casos, las aguas superficiales pueden infiltrarse y hacer ascender el nivel de las aguas freáticas; el pro

blema se agrava porque la sal asciende hasta la superficie, a partir del nivel freático.

4 - Riegos: los riegos son causa de la salinidad de la mayor parte de los suelos salinos del mundo. Esto se debe fundamentalmente al uso de aguas con alto contenido salino, pero ante todo porque no se han construido drenajes adecuados para evacuar las aguas sobrantes.

En este punto hay que considerar las siguientes posibilidades de riego:

a) Aplicar solamente la lámina de riego necesaria para llevar a capacidad de campo el suelo en la profundidad radicular.

En este caso al evaporarse el agua o al ser tomada por las plantas, se acumulan en el suelo las sales disueltas en ella.

b) Aplicar más agua de la necesaria para llevar al suelo a capacidad de campo, con el fin de que el exceso, al drenar por gravedad, arrastre las sales. En este caso, el agua de drenaje va a aumentar el nivel del agua freática, la cual en poco tiempo alcanza una altura suficiente para llegar hasta la superficie por capilaridad, llevando consigo las sales.

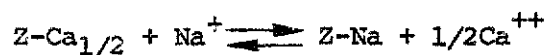
c) Regar con exceso de agua, como en el caso anterior, pero construyendo un sistema adecuado de drenaje para evacuar las aguas sobrantes y así impedirles llegar hasta el nivel freático. Este es el sistema adecuado por cuanto se eliminan las sales con el agua de drenaje y a la vez se les impide llegar hasta el nivel freático.

5 - Ascenso del agua subterránea: Las causas de este ascenso y sus efectos fueron comentados en los puntos anteriores.

Origen del sodio intercambiable: en suelos salinos el catión sodio es el que predomina en la solución del suelo, mientras que el calcio y el magnesio, debido a su mayor fuerza de adsorción, ocupan la mayor proporción de los iones dentro de la doble capa difusa (forma intercambiable). Según US DA (1954), hasta que el sodio no represente más de la mitad de los cationes en la solución externa, este catión no pasará a ocupar una proporción importante dentro de la doble capa.

Sin embargo, a medida que se concentra la solución del suelo debido a la evapotranspiración, algunas sales de muy baja solubilidad, como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$ , comienzan a precipitar. En estas condiciones disminuye la concentración del calcio y magnesio en la solución externa y salen de la doble capa, siendo sustituidos por sodio que al aumentar su proporción relativa en la solución externa, pasa de esta a la interna para retornar el equilibrio.

Este fenómeno, para el intercambio de  $\text{Ca}^{++}$  por  $\text{Na}^+$ , se ilustra en la ecuación:



A medida que se va precipitando más calcio y magnesio esta reacción se desplaza hacia la derecha y el sodio intercambiable se hace mayor.

Caracterización de la salinidad y sodio: además de las observaciones de campo, en que estos suelos se reconocen por las afloraciones de costras blancas en los salinos y negras, debido a la dispersión de la materia orgánica, en los sódicos; el tipo de vegetación y muchas veces la presencia de un horizonte B con estructura columnar en los sódicos, el laboratorio de salinidad del USDA ha establecido una serie de pruebas y parámetros que miden cuantitativamente las concentraciones de Sal y sodio del suelo.

Concentración de sales y presión osmótica: debido a que el principal efecto perjudicial de las sales es la alta presión osmótica que se desarrolla en la solución del suelo, estas dos características deben ser determinadas.

En los laboratorios de suelos ambos parámetros, sales y presión-osmótica, se evalúan por la conductividad eléctrica que presenta el extracto de saturación.

Para la obtención del extracto se prepara una pasta de saturación y se filtra al vacío. Este extracto se usa no solo para medir la conductividad eléctrica sino para determinaciones cuantitativas de cationes ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) y aniones ( $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) solubles.

La lectura de la conductividad del extracto se efectúa en un puente de Wheatstone (véase capítulo II, métodos conductimétricos). Como la unidad de conductividad (mhos/cm) es muy grande, su valor se multiplica por  $10^3$  para convertir la lectura a mmhos/cm.

$$C_e \times 10^3 = \text{mmhos/cm}$$

Otra manera de expresión es usar el logaritmo negativo de la conductividad en mhos.

$$-\log C_e = pC_e$$

Así, una  $C_e$  de 0.001 mhos/cm en los dos sistemas se expresará:

$$a) C_e \times 10^3 = 1 \text{ mmhos/cm}$$

$$b) pC_e = -\log 1 \times 10^{-3} = 3$$

De manera que 1 mmhos/cm equivale a un  $pC_e$  de 3

Para el cálculo de % de sales en el extracto, % de sales en el suelo y presión osmótica se usan algunas constantes obtenidas como los valores promedios de las sales más corrientes en el suelo:

$$P_{sa} = C_e \times 10^3 \times 0.064$$

$$\text{me/litro} = C_e \times 10^3 \times 10$$

$$P_{ss} = \frac{P_{sa} \times P_a}{100}$$

$$P.O. = C_e \times 10^3 \times 0.36$$

Donde:  $P_{sa}$  es el % de sales en el extracto;  $P_{ss}$  es el % de sales en el suelo;  $P_a$  es el % de agua de saturación y P.O. es la presión osmótica en atmósferas.

Porcentaje de sodio intercambiable: para su determinación se usa el extracto obtenido con  $\text{AcO-NH}_4$  1N (pH 7), el cual extrae tanto el sodio soluu

ble como el intercambiable. El sodio soluble se determina independientemente en el extracto de saturación. La diferencia entre estas dos extracciones da los m.e. de sodio intercambiable.

El porcentaje de sodio intercambiable (P.S.I) se calcula con la CIC del suelo:

$$\text{P.S.I.} = \frac{\text{Na}^+ \text{ int. (me/100 g)}}{\text{CIC}} \times 100$$

Debido a que este cálculo involucra varias determinaciones el laboratorio de salinidad de USDA utiliza la razón de adsorción de sodio (R.A.S.) para determinar el PSI a partir de los cationes solubles (extracto de saturación), ya que existe estrecha correlación entre ésta y el PSI (Véase Figura 5.7).

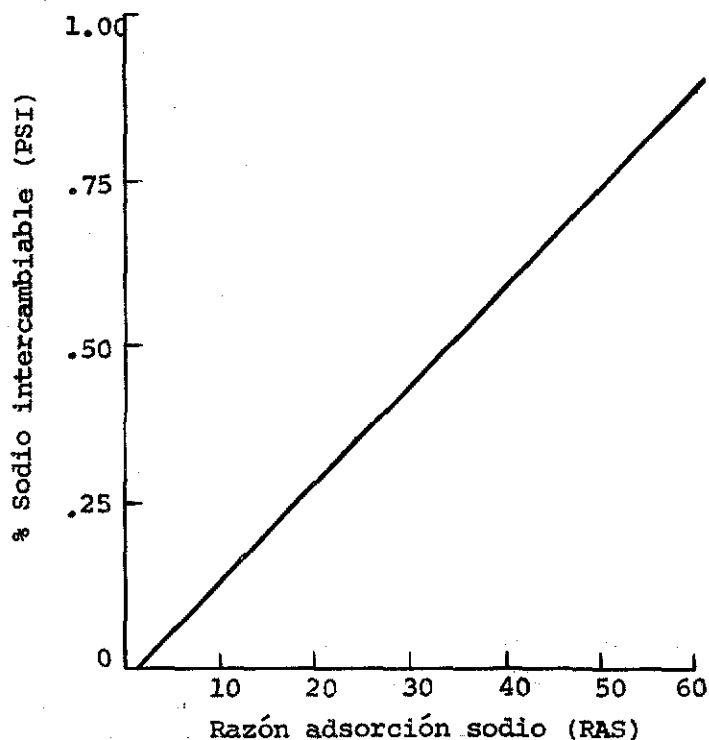


Figura 5.7.- Relación entre RAS y PSI

La fórmula para el cálculo de R.A.S fue obtenida a partir de la ecuación de Gapón:

$$Z-(Ca + Mg)_{1/2} + Na^+ \rightleftharpoons Z-Na + 1/2 (Ca^{++} + Mg^{++})$$

$$K = \frac{Z-Na}{Z-(Ca+Mg)_{1/2}} \times \frac{(Ca^{++} + Mg^{++})_{1/2}}{(Na^+)}$$

de donde:

$$\frac{Z-Na}{Z-(Ca+Mg)_{1/2}} = K \cdot \frac{Na^+}{\sqrt{Ca^{++}+Mg^{++}}}$$

El primer miembro de la ecuación indica la razón entre el sodio y calcio más magnesio adsorbidos y corresponde a RAS, pero su cálculo se hace con la segunda parte de la ecuación donde los cationes se expresan en mmoles/litro.

En los resultados analíticos los cationes se expresan en me/litro, por lo cual la fórmula del RAS debe expresarse en esta unidad. Esto se consigue dividiendo por dos el calcio más magnesio solubles.

$$R.A.S = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{2}}}$$

En los laboratorios se simplifican aún más los cálculos usando nomogramas (Figura 5.8) que relacionan  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  y  $Mg^{++}$  solubles con PSI y RAS.

pH: Se hace por determinación potenciométrica, Generalmente se usa pasta de saturación. La relación suelo:agua, 1:5 también suele utilizarse de

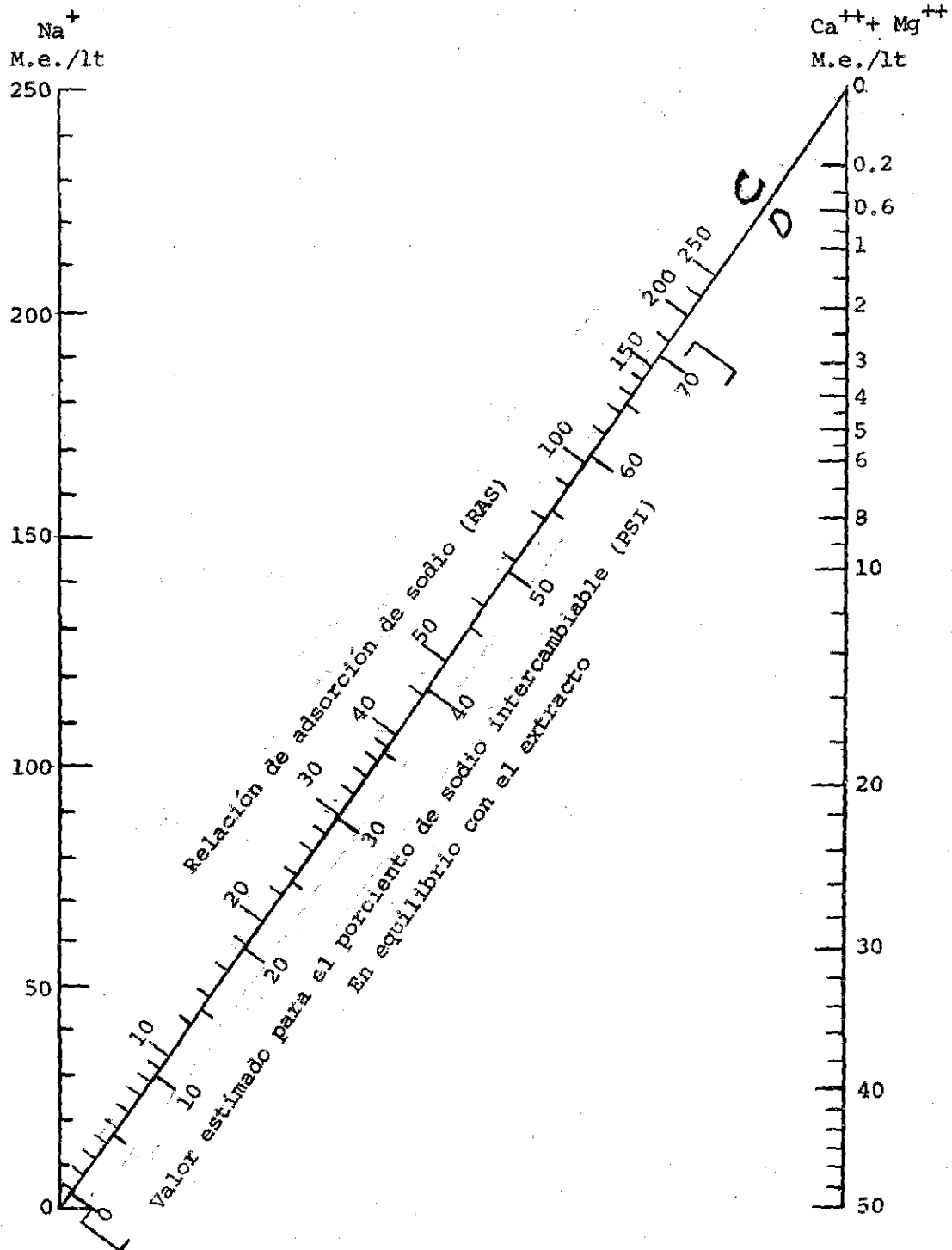


Figura 5.8.- Nomograma para determinar el valor de la relación de adsorción de sodio en el extracto de saturación y para estimar el valor correspondiente al porcentaje de sodio intercambiable del suelo en equilibrio con el extracto.

bido a que ayuda a caracterizar suelos con sodio intercambiable, ya que, con la dilución, el sodio se hidroliza y el pH sube considerablemente (cerca de una unidad) respecto al valor en pasta de saturación.

Sales solubles: por medio de la conductividad eléctrica se determina el % de sales; pero la caracterización de la clase y cantidad de cada uno de los cationes y aniones solubles se hace en el extracto de saturación, siguiendo los métodos convencionales de Química Cuantitativa.

Los cationes calcio y magnesio se cuantifican por titulación con verseno, mientras que para sodio y potasio se emplean métodos espectrofotométricos (véase capítulo II).

Para los aniones generalmente se utilizan las siguientes técnicas: cloruros por titulación con nitrato de plata; carbonatos y bicarbonatos se titulan con ácido sulfúrico en presencia de fenolftaleína - para los primeros y naranja de metilo para los segundos; los sulfatos se precipitan con cloruro de bario y posteriormente se determinan por gravimetría o conductimetría.

Clasificación de la salinidad y sodio: la figura 5.9 (tomada de Bonnet , 1960) ubica en un sistema de coordenadas, los suelos con problemas de sales y/o sodio respecto a los suelos normales. Estos límites, propuestos por el laboratorio de salinidad de USDA, son arbitrarios; los mismos autores consideran que muchas veces 2-3% de sodio intercambiable puede tener tanta utilidad práctica como 15%. Por otra parte, el contenido de sales arriba del cual el crecimiento de las plantas se ve afectado depende

de la textura, especie vegetal, clase de sales y su distribución en el perfil.

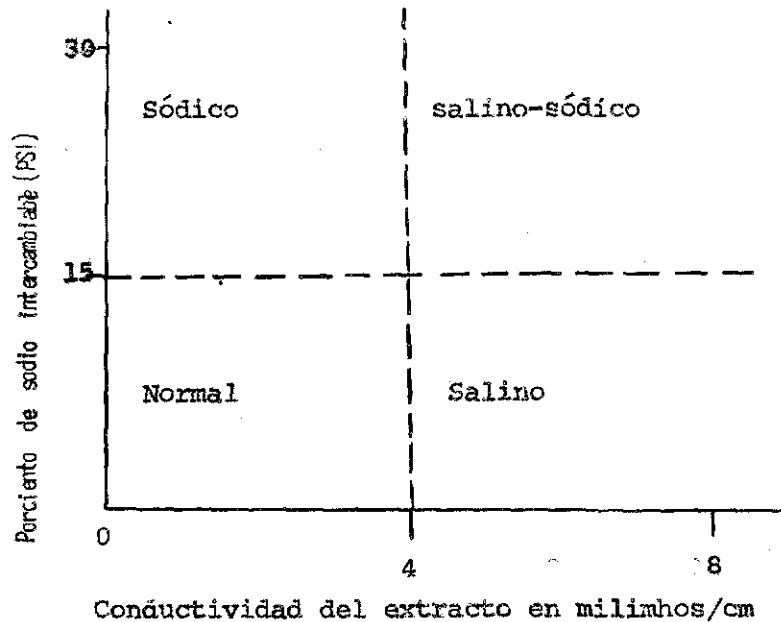


Figura 5.9.- Clasificación de suelos salinos y sódicos

Según estos límites se distinguen los siguientes suelos:

a) Suelos salinos: son aquellos que tienen más de 0.1% de sales solubles; conductividad eléctrica en el extracto de saturación (a 25°C) mayor de 4 mmhos/cm o un pCe menor de 2.8 (determinado en un extracto suelo/agua 1:5); el PSI es menor de 15 y la RAS deberá ser menor de 13; el pH es menor de 8.5.

Adicionalmente, estos suelos presentan costras blancas en la superficie. Debido a la alta concentración salina en la solución externa y a que el sodio no es el catión predominante dentro de la doble capa difusa, estos suelos se encuentran flocculados, su estructura es estable y

presentan buena permeabilidad.

b) Suelos sódicos: se definen como aquellos que tienen un % de sales menor de 0.1; conductividad eléctrica en el extracto de saturación (a 25°C) menor de 4 mmhos/cm, o pCe mayor de 2.8 (extracto de suelo/agua 1:5); el PSI es mayor de 15 y el RAS mayor de 13; el pH es mayor de 8.5, pudiendo llegar a 10 especialmente cuando se presentan carbonatos de sodio.

Debido a la alta proporción de sodio en el complejo de intercambio, la doble capa difusa se expande y el suelo se dispersa, presentándose degradación de la estructura y dificultándose el movimiento del agua. La dispersión de la materia orgánica produce costras negras características.

c) Suelos salino-sódicos: es la combinación de los tipos anteriores. Tienen más de 0.1% de sales; conductividad eléctrica en el extracto de saturación (a 25°C) mayor de 4 mmhos/cm o pCe menor de 2.8 (en extracto de suelo/agua 1:5); el PSI es mayor de 15 y RAS mayor de 13; el pH es aproximadamente de 8.5.

Las características físicas dependen de si predominan las sales o el sodio en el suelo. Generalmente, debido a la alta presencia de sales, la doble capa difusa se encuentra contraída y el suelo está en estado floculado. Si estos suelos son lixiviados se eliminan las sales y se convierten en sódicos.

Ciertos suelos sódicos, a pesar de su complejo de inter

cambio está dominado por el sodio, tienen un pH tan bajo como 6, especialmente en la parte superior del perfil. Estos suelos reciben el nombre de "sódicos degradados". El bajo pH se debe a la ausencia de carbonatos y presencia de hidrógeno intercambiable (Richards, 1954).

En el sistema taxonómico americano para clasificación de suelos, solamente el gran grupo Salorthid del orden Aridisol se define por la presencia de sales. Suelos salinos, pero sin el alto contenido de sales necesario para Salorthids se incluyen, junto con suelos normales, en otros grandes grupos de Aridisol, Molisol y Entisol. Debido a la facilidad y probabilidad de cambiar en el contenido de sales, salinidad no se utiliza mucho en las definiciones de clases. Si se consideran sulfatos ácidos de hierro como sales, en adición hay que mencionar los Sulfaquepts del orden Inceptisol y los Sulfohemist del orden Histosol.

Una saturación con sodio mayor de 15% es un requisito para los Halaquepts en el orden Inceptisol y para los horizontes nátricos de los Natrargids y Nadurargids del orden Aridisol, los Natraquolls, Natrabolls, Natriborolls, Natrustolls y Natrixerolls del orden Molisol y los Natraqualfs, Natriboralfs, Natrudalfs, Natrustalfs, y Natrixeralfs del orden Alfisol. Otros suelos sódicos sin los criterios diagnósticos para los grandes grupos citados, pueden aparecer en el orden Entisol o en el suborden Aquoll junto con suelos normales.

### Tolerancia de los cultivos a las sales y sodio

Los cultivos responden diferencialmente a altas concentraciones de sal y sodio en el suelo; el frijol p.e. no soporta conductividades de 2 mmhos/cm, mientras que el algodón puede rendir satisfactoriamente cuando ésta es de 12 mmhos/cm. Muchas plantas son más sensibles en el estado de plántula que después.

En la Figura 5.10 se aprecia que el mismo % de sales en el suelo no afecta lo mismo a los cultivos cuando el suelo es arcilloso (alto % de saturación) que cuando la textura es gruesa (bajo % de saturación). A igual % de sales en el suelo, habrá mayor concentración salina en el extracto de un suelo arenoso, debido a que se necesita menos agua para saturar éste suelo. Esto origina una mayor conductividad eléctrica y por tanto mayor presión osmótica.

En las Tablas 5.4, 5.5 y 5.6 (tomada de Allison, 1966) se dan las tolerancias relativas de los cultivos a las sales, a sodio y a boro respectivamente. La inclusión de la Tabla de tolerancia al boro obedece a que muchos suelos salinos tienen concentraciones de boro tóxicas para los cultivos.

Los datos en las Tablas contemplan valores que permiten rendimientos equivalentes al 85 o 90% de los que podrían obtenerse en suelos similares no salinos.

Presión osmótica del extracto de saturación - atmósferas

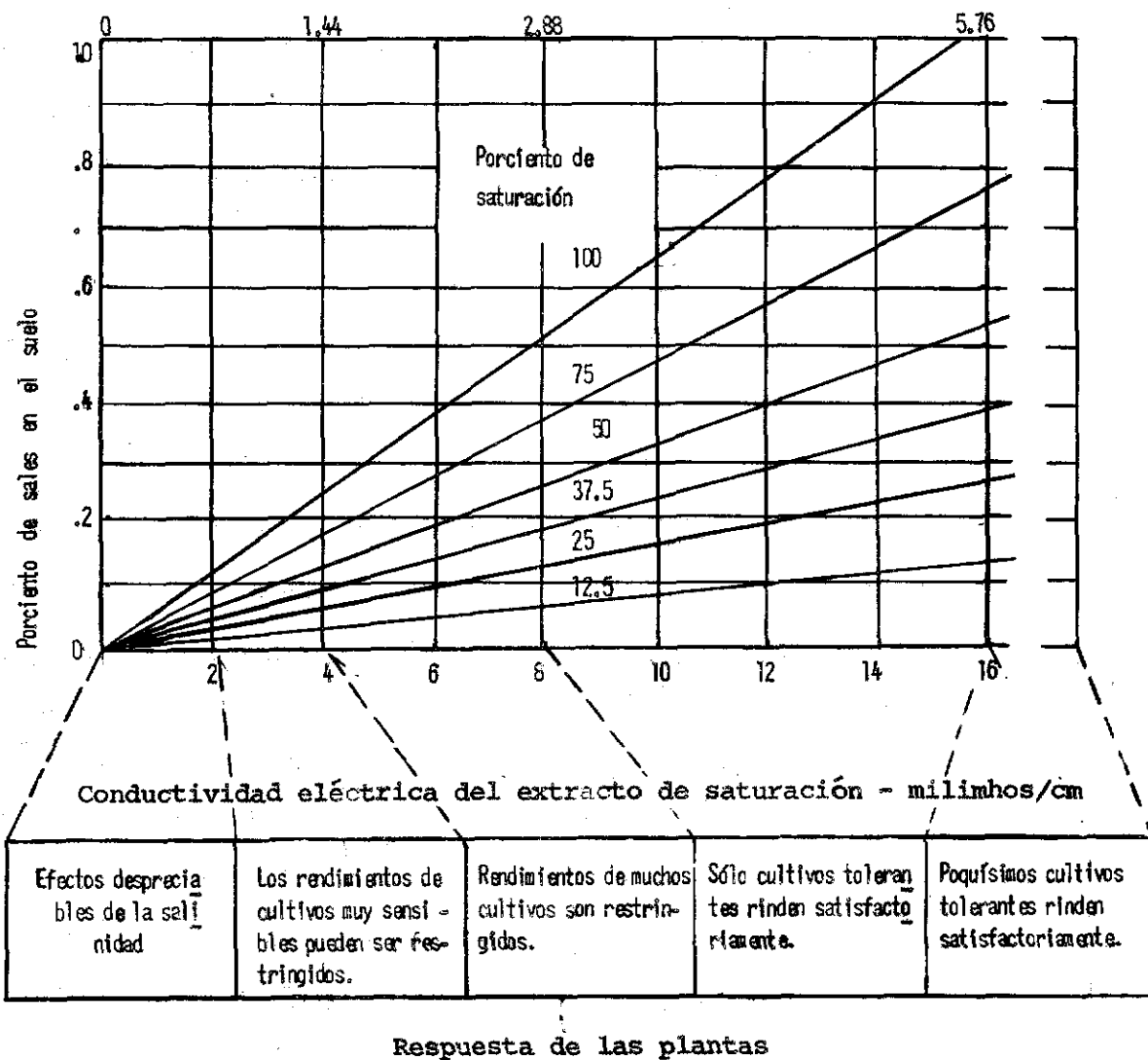


Figura 5.10.- Relación del porcentaje de sales en el suelo a la presión osmótica y conductividad eléctrica del extracto de saturación y a la respuesta del cultivo en la serie de valores de conductividad.

TABLA 5.4 Tolerancia relativa de los cultivos a la salinidad, mencionados de acuerdo con su menor tolerancia dentro de cada grupo

Cultivos	Tolerantes	Moderadamente tolerantes	Sensibles
Comunes	<u>12-8 mmho/cm</u>	<u>8-4 mmho/cm</u>	<u>3-2 mmho/cm</u>
	Cebada Remolacha azucarera Nabo Algodón	Centeno Trigo Avena Mijo Sorgo Soya	Frijol Maíz Arroz Lino Girasol Higuerilla
Hortícolas	<u>8-5 mmho/cm</u>	<u>5-3 mmho/cm</u>	<u>3-2 mmho/cm</u>
	Espárrago Espinaca	Tomate Brócoli Col Coliflor Lechuga Maíz dulce Patata	Ñame Pimiento Zanahoria Cebolla Melón Calabaza Pepino
Cultivos Forrajeros	<u>12-6 mmho/cm</u>	<u>6-3 mmho/cm</u>	<u>3-2 mmho/cm</u>
	Pasto salado Pasto Bermuda Pasto Rhodes Festuca alta Cebada (para heno)	Trébol dulce Pasto inglés perenne Pasto Dallis Sudán Alfalfa Centeno (para heno) Trigo (heno)	Avena (heno) Trébol blanco holandés Dactilo Gramma azul Festuca de los prados Trébol rojo Trébol ladino Trébol gran de
Frutales	<u>8 mmho/cm</u>	<u>6-3 mmho/cm</u>	<u>3-1.5 mmho/cm</u>
	Palma datilera	Granada Higuera Olivo Vid	Naranja Toronja Limón Manzana Pera Ciruela Almendra Durazno Zarzamoras Frambuesas Aguacate Fresa

TABLA 5.5 Tolerancia de ciertos cultivos al porcentaje de sodio intercambiable (PSI)

Variación del PSI que afecta el desarrollo	Cultivo	Respuesta en el crecimiento bajo condiciones de campo
Extremadamente sensibles	2-10 Frutales deciduos Nueces Cítricos Aguacate	Síntoma de toxicidad de sodio a bajo PSI
Sensibles	10-20 Frijoles	Desarrollo limitado a bajo PSI, independientemente de una estructura del suelo favorable.
Moderadamente tolerantes	20-40 Trébol Avena Festuca alta Arroz	Desarrollo limitado debido a factores de la nutrición y a estructura desfavorable
Tolerantes	40-60 Trigo Algodón Alfalfa Cebada Tomate Remolacha	Desarrollo limitado generalmente debido a estructura desfavorable.
Más tolerantes	> 60 Pasto Rhodes	Desarrollo limitado, generalmente debido a estructura desfavorable.

TABLA 5.6 Tolerancia relativa de los cultivos a boro

Tolerantes	Semitolerantes	Sensibles
4 p.p.m. <sup>a</sup>	2 p.p.m.	1 p.p.m.
Espárrago	Patata	Nogal
Palma datilera	Algodón	Peral
Remolacha azucarea	Tomate	Ciruelo
Remolacha forrajera	Rábano	Manzano
Alfalfa	Olivo	Vid
Frijol	Cebada	Higo
Cebolla	Trigo	Cerezo
Nabo	Maiz	Durazno
Col	Sorgo	Zarzamora
Lechuga	Avena	Naranja
Zanahoria	Calabaza	Aguacate
	Pimiento	Toronja
	Frijol lima	limón
2 p.p.m. <sup>a</sup>	1 p.p.m.	0.3 p.p.m.

<sup>a</sup>Indica los límites de tolerancia al boro en las aguas para riego.

## Control de la salinidad y del sodio

Las sales presentes en el suelo se eliminan mediante el lavado, mientras que cuando se trata de recuperar suelos salino-sódicos y sódicos, antes de efectuar el lavado de las sales, deben aplicarse enmiendas químicas.

### Necesidades de lavado

Con el lavado se busca disolver las sales y diluirlas a tal concentración que la conductividad eléctrica sea cuando más, la máxima permitida para que el cultivo rinda satisfactoriamente. El agua sobrante se elimina mediante drenajes adecuados, eliminándose en esta forma el exceso de sales en el suelo.

Las necesidades del lavado (NL) se calculan con base en el conocimiento de la conductividad eléctrica deseada ( $C_{e_{ad}}$ ) que es a la vez la conductividad del agua de drenaje, la conductividad eléctrica del agua de riego ( $C_{e_{ar}}$ ), la lámina de riego necesaria ( $D_r$ ) y la lámina que debe ser drenada ( $D_d$ ). Para el cálculo de la lámina de riego se tiene en cuenta el uso consuntivo (Du.c.).

Teniendo en cuenta que las necesidades aumentan cuando se desea una menor conductividad en el agua de drenaje y disminuyen a medida que la conductividad del agua de riego disminuye, se puede escribir la siguiente proporción para su cálculo:

$$NL = \frac{C_{e_{ar}}}{C_{e_{ad}}}$$

Por otra parte, a menor conductividad de agua de drenaje, ma yor lámina de drenaje y de riego debe aplicarse; y a mayor conductividad del agua de riego mayor debe ser la lámina que se debe drenar.

Con estas consideraciones se puede escribir una fórmula para el cálculo de la lámina de drenaje:

$$\frac{D_d}{D_r} = \frac{C_{ear}}{C_{ead}} = N.L.$$

De tal manera que las necesidades de lavado pueden calcularse a partir de las láminas o de las conductividades.

como: 
$$D_r = D_{uc.} + D_d$$

de esta y la ecuación anterior se puede despejar  $D_d$ , igualar los términos, factorizar y despejar  $D_r$  para obtener:

$$D_r = \frac{D_{uc.}}{(1 - N.L.)}$$

A partir de esta ecuación se puede obtener otra para el cálculo de  $D_r$  reemplazando NL por su equivalente en función de las conductividades:

$$D_r = \frac{C_{ead} \times D_{u.c.}}{C_{ead} - C_{ear}}$$

Ejemplo: se tiene un suelo salino donde se quiere sembrar cebada que tolera una  $C_e$  de 8 mmhos/cm, se piensa regar con agua de conductividad de 2 mmhos/cm. El uso consuntivo es 96 cm de agua. Se pregunta: a) cuál es la lámina de riego

go necesaria? b) cuáles son las necesidades de lavado?

Desarrollo:

este problema puede resolverse en dos formas:

a) calcular NL y a partir de ésta hallar  $D_r$  teniendo en cuenta que NL es un % de la lámina total ( $D_d + D_{uc}$ ) a aplicar:

$$NL = \frac{C_{ear}}{C_{ead}} = \frac{2}{8} \times 100 = 25\%$$

Esto significa que 96 cm, que es el U.C., representa el 75% (100-25) de la lámina total; de tal manera que:

$$D_r = \frac{96}{75} \times 100 = 128 \text{ cm}$$

b) calcular directamente  $D_r$  con la fórmula:

$$D_r = \frac{C_{ead}}{C_{ad} - C_{ear}} \quad D_{uc} = \frac{8}{8-2} \times 96$$

$$D_r = \frac{8 \times 96}{6} = 128 \text{ cm}$$

Ejemplo 2: si en el ejemplo anterior el cultivo que se desea implantar no tolera más de 4 mmhos/cm:

$$D_r = \frac{4}{4-2} \times 96 = 192 \text{ cm}; \quad NL = 2/4 \times 100 = 50\%$$

#### Enmiendas químicas

Los correctivos químicos se aplican a los suelos con problemas de sodio (sódicos y salino-sódicos) con el fin de que la enmienda en sí

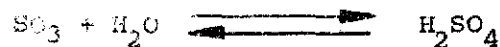
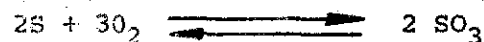
o los productos de su reacción en el suelo, desplacen el sodio intercambiable el cual debe pasar a solución para ser eliminado cuando se aplique el agua de lavado. Además, los productos que se apliquen deben tener cierto carácter ácido con el fin de que contribuyan en el descenso del pH.

Las sustancias corrientemente empleadas son: azufre, ácido sulfúrico, sulfato de calcio (yeso), sulfato de hierro, sulfato de aluminio y cloruro de calcio. De estas, las últimas resultan antieconómicas.

La escogencia del tipo de material depende de varios factores entre los que cabe destacar:

- a) Si el suelo contiene carbonatos de calcio, caso en el cual los dos primeros productos (azufre y ácido sulfúrico) son los más indicados.
- b) La velocidad de reacción. El azufre debe sufrir una oxidación en el suelo y convertirse en ácido sulfúrico antes que tenga alguna acción sobre el sodio. Se ha comprobado que esta oxidación tarda unas 3 semanas cuando el azufre queda bien mezclado con el suelo. Por esta razón, cuando se quiera una acción más rápida deben escoger productos como ácido sulfúrico o yeso.

- Reacciones del azufre en el suelo:



De aquí en adelante hay dos posibilidades

1 - Suelos con  $CaCO_3$ :



2 - Suelos sin  $\text{CaCO}_3$ :



Las reacciones del yeso y ácido sulfúrico en el suelo están involucradas en las reacciones del azufre. De todas maneras el producto final es sulfato de sodio soluble, que se elimina con el lavado, y suelo con  $\text{Ca}^{++}$  o  $\text{H}^+$  intercambiables.

- Cálculo de los requerimientos de correctivos:

El problema consiste en saber cuánto hay que hacer descender el PSI. Con esto se calculan los miliequivalentes de  $\text{Na}^+$  intercambiable que es necesario eliminar en cada 100 g de suelo, intercambiándolos por igual número de m.e de  $\text{Ca}^{++}$  o  $\text{H}^+$ . Este resultado debe ser convertido posteriormente al peso de la capa arable y expresado en Tn/Ha.

Ejemplo: el PSI de un suelo es 20 y la CIC 25 me/100 g. Se desea bajar el PSI a 15 ( $\Delta \text{PSI} = 20 - 15 = 5$ ). Se supone que la capa arable/Ha pesa 2.000.000 kg. Hallar la cantidad de correctivo necesario. Dar el resultado en yeso, ácido sulfúrico y azufre.

Desarrollo:

Con la siguiente fórmula podemos calcular los m.e de  $\text{Na}^+$  inter/100 g suelo:

BIBLIOTECA AGROPECUARIA  
DE COLOMBIA

$$\Delta \text{PSI} = \frac{\text{Na}^+ \text{ int. (me/100 g)}}{\text{CIC}} \times 100$$

$$\text{Na}^+ \text{ int. (me/100 g)} = \frac{\Delta \text{PSI} \times \text{CIC}}{100}$$

$$\frac{5 \times 25}{100} = 1.25 \text{ me/100 g}$$

$$1.25 \text{ me Na}^+ = 1.25 \text{ me CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1.25 \text{ me H}_2\text{SO}_4 = 1.25 \text{ m.e.S}$$

$$1 \text{ m.e. de CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 86 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$1 \text{ m.e. de H}_2\text{SO}_4 = 49 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$1 \text{ m.e. de S} = 16 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Por lo tanto para sustituir 1.25 m.e. de  $\text{Na}^+$  en 100 g de sue

lo se necesitará:

$$\text{yeso} : 1.25 \times 86 \times 10^{-3} \text{ g /100 g}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 : 1.25 \times 49 \times 10^{-3} \text{ g /100 g}$$

$$\text{S} : 1.25 \times 16 \times 10^{-3} \text{ g /100 g}$$

y para una hectárea ( $2 \times 10^9$  g):

$$\text{Yeso} = \frac{1.25 \times 86 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^9}{100} = 2.15 \text{ Tn/Ha}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1.25 \times 49 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^9}{100} = 1.22 \text{ Tn/Ha}$$

$$\text{S} = \frac{1.25 \times 16 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^9}{100} = 0.4 \text{ Tn/Ha}$$

Las cantidades calculadas, en la práctica, deben ser umentadas un poco, considerando las impurezas del material y pérdidas en la aplicación.

Por técnicas de laboratorio pueden también hallarse las "necesidades de yeso". La técnica más usada consiste en pesar 5 g de suelo, agregar 100 me de solución saturada de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cuya concentración de  $\text{Ca}^{++}$  es conocida, agitar por media hora, filtrar y determinar  $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$  en el filtrado. La necesidad de yeso se calcula multiplicando por 2 la diferencia entre la concentración de  $\text{Ca}^{++}$  (m.e./litro) agregada y la de  $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$  en el filtrado.

#### Calidad de las aguas para riego

Debido a que el agua de riego constituye el principal peligro de salinidad y alcalinidad de los suelos, es necesario prestar atención a su calidad y manejo con el fin de prevenir daños irreparables.

Las características más importantes que afectan la calidad del agua para riego son: a) la cantidad total de sales; b) el contenido de sodio; c) concentración de carbonatos y bicarbonatos; y d) la concentración de boro.

Las sales solubles se determinan mediante la conductividad eléctrica, medida en un puente de Wheststone. De acuerdo con esta característica se clasifica el agua en cuatro clases por salinidad: baja, media, alta y muy alta; siendo los límites:  $< 250$ ,  $250-750$ ,  $750-2.250$  y  $> 2.250$  micromhos/cm. (Véase figura 5.12).

En cuanto al sodio, su concentración total en el agua de riego no es índice de su peligro. Los valores arriba de los cuales la concentra

ción de sodio en el agua de riego causan acumulación de este catión en la doble capa difusa (intercambiable), dependen de la cantidad de los otros cationes ( $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ ) y de la concentración de los aniones que precipitan al calcio y al magnesio.

Se han utilizado varias fórmulas para el cálculo del sodio en el agua de riego. Algunas de estas son:

$$\text{a) \% de sodio "encontrado"} = \frac{\text{Na}^+}{(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + \text{Na}^+)} \times 100$$

$$\text{b) \% de sodio " posible " } = \frac{\text{Na}^+}{(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + \text{Na}^+) - (\text{CO}_3^{==} + \text{HCO}_3^-)} \times 100$$

$$\text{c) "carbonato de sodio residual"} = (\text{CO}_3^{==} + \text{HCO}_3^-) - (\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})$$

$$\text{d) RAS} = \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\frac{\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}}{2}}}$$

El parámetro más utilizado es la RAS, el cual estima el sodio que se convierte en intercambiable (PSI), cuando el suelo se equilibra con el agua de riego. Su cálculo se facilita utilizando la Figura 5.11.

Cuando no se conoce la cantidad de sodio soluble, puede calcularse a partir de la conductividad eléctrica y del calcio más magnesio a partir de la fórmula:

$$\text{Na}^+ = \frac{\text{Ce} \times 10^6}{100} - (\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})$$

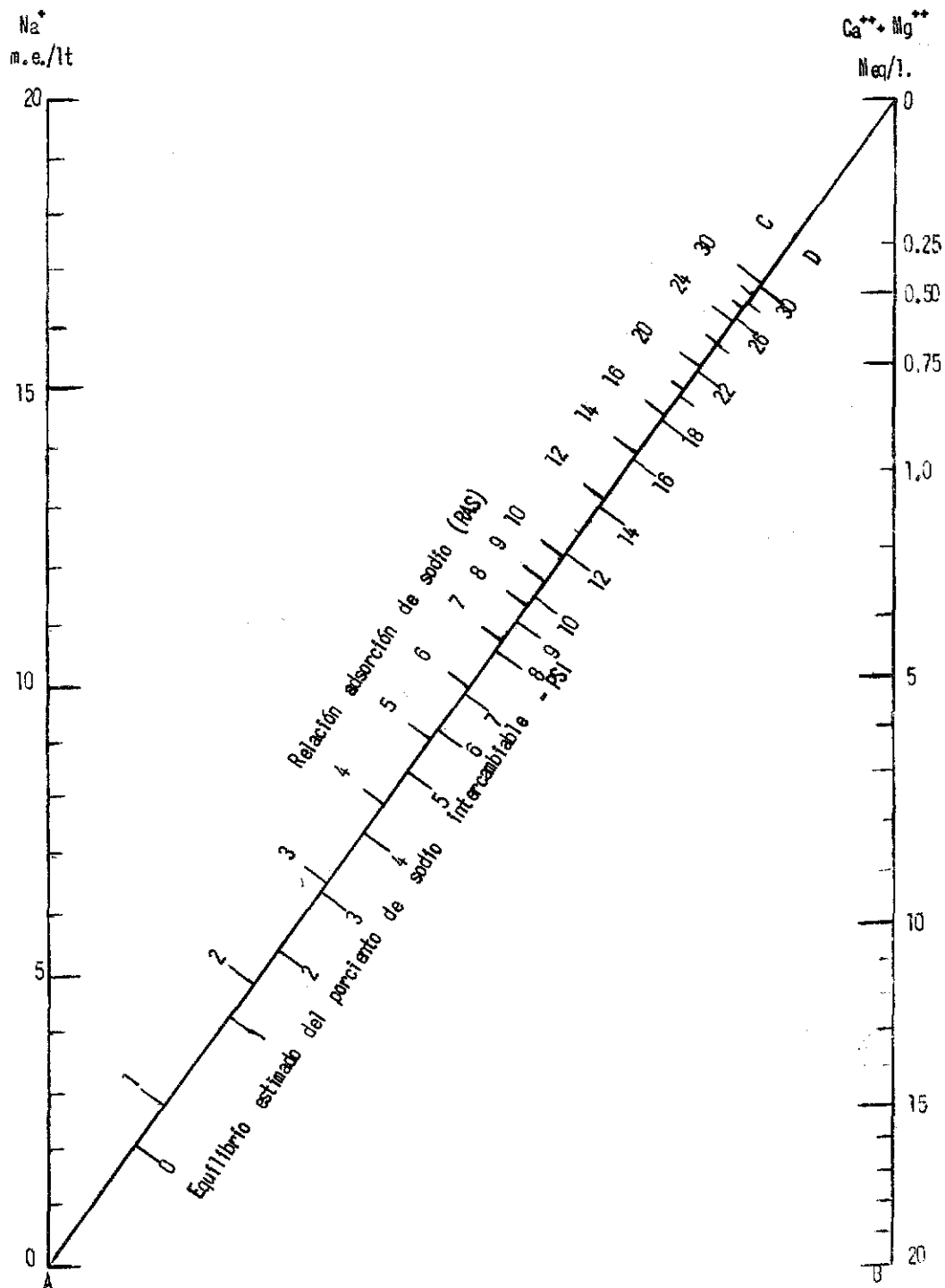


Figura 5.11.- Nomograma para determinar el valor de la RAS del agua para riego y para estimar el valor correspondiente para el PSI del suelo que está en equilibrio con dicha agua.

El carbonato de sodio residual (C.S.R.) estima la cantidad de carbonato en sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) que permanece en solución después que calcio y magnesio han precipitado como carbonatos y bicarbonatos. Según este parámetro las aguas se clasifican de acuerdo con su bondad para riegos, en:

<u>C.S.R.</u>	<u>Calificación</u>
< 1.25	Buenas
1.25-2.50	Dudosas
> 2.50	Malas

Las concentraciones de boro que contienen algunas aguas pueden ser tóxicas para muchos cultivos. Por esta razón este elemento debe tenerse en cuenta al escoger el agua para riego. Scofield propuso una clasificación de las aguas respecto al boro. (Véase Tabla 5.7).

TABLA 5.7 p.p.m. de boro permisibles en el agua de riego

Clase por boro	Para riego de		
	Cultivos sensibles	Cultivos semitolerantes	Cultivos tolerantes
1	< 0.33	< 0.67	< 1.0
2	0.33 a 0.67	0.67 a 1.33	1.00 a 2.00
3	0.67 a 1.00	1.33 a 2.00	2.00 a 3.00
4	1.00 a 1.25	2.00 a 2.50	3.00 a 3.75
5	> 1.25	> 2.50	> 3.75

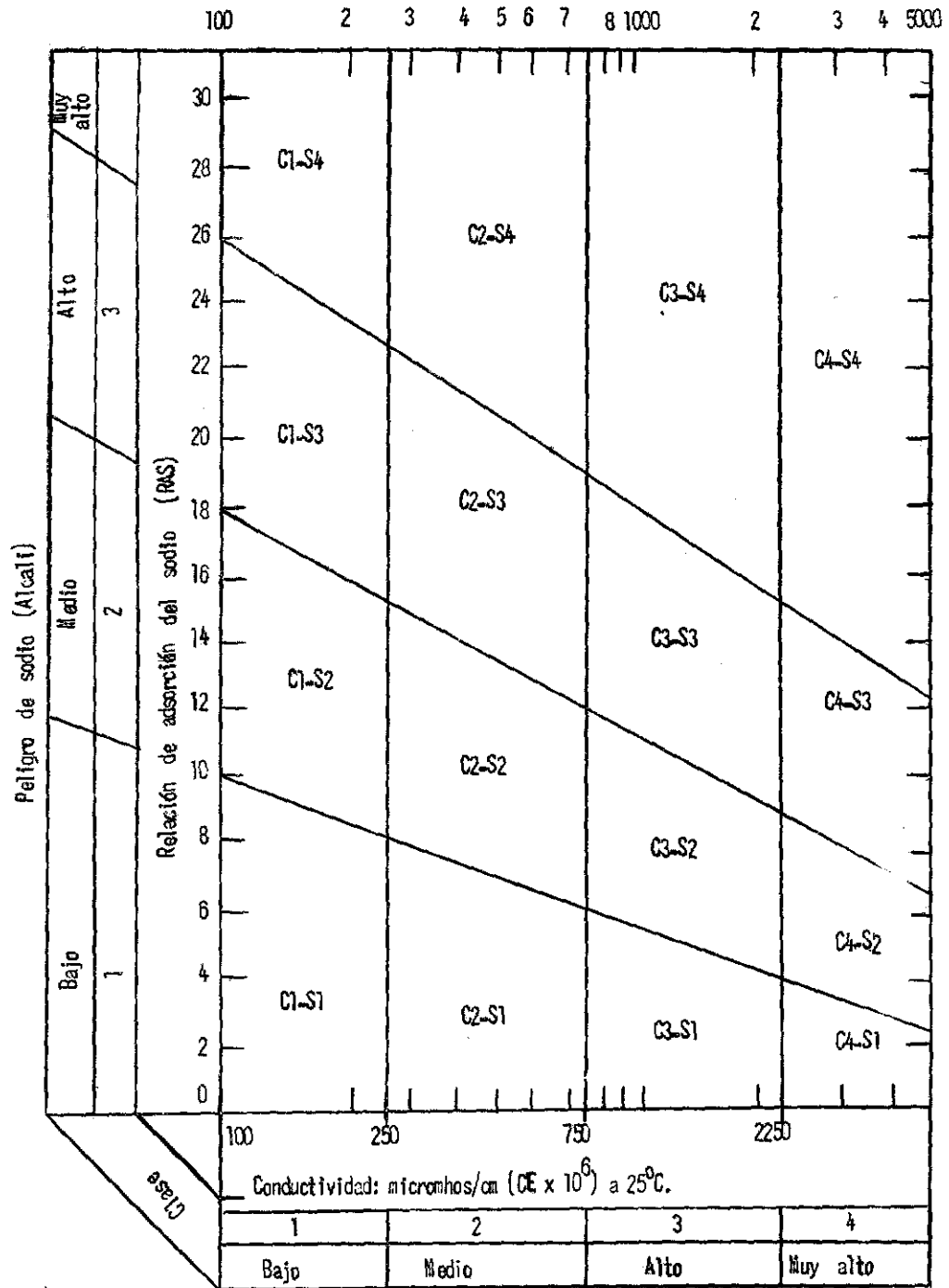


Figura 5.12.- Diagrama para la clasificación de las aguas para riego.

La Figura 5.12 es un nomograma para clasificación de aguas - con respecto a la salinidad y sodio. El significado de los símbolos según - USDA (1954) se dan a continuación:

- Conductividad

Agua de baja salinidad (C1): puede usarse para riego de la mayor parte de los cultivos, en casi cualquier tipo de suelo con muy poca probabilidad de que se desarrolle salinidad. Se necesita algún lavado, pero éste se logra en condiciones normales de riego, excepto en suelos de muy baja permeabilidad.

Agua de salinidad media (C2): puede usarse siempre y cuando haya un grado moderado de lavado. En casi todos los casos y sin necesidad de prácticas especiales de control de la salinidad, se pueden producir las plantas moderadamente tolerantes a las sales.

Agua altamente salina (C3): no puede usarse en suelos cuyo drenaje sea deiciente. Aún con drenaje adecuado se pueden necesitar prácticas especiales de control de la salinidad, debiendo, por lo tanto, seleccionar únicamente - aquellas especies vegetales muy tolerantes a sales.

Agua muy altamente salina (C4): no es apropiada para riego bajo condiciones ordinarias, pero puede usarse ocasionalmente en circunstancias muy especiales. Los suelos deben ser permeables, el drenaje adecuado, debiendo aplicarse un exceso de agua para lograr un buen lavado; en este caso, se deben - seleccionar cultivos altamente tolerantes a sales.

## Sodio

La clasificación de las aguas de riego con respecto a la RAS, se basa primordialmente en el efecto que tiene el sodio intercambiable sobre la condición física del suelo. No obstante, las plantas sensibles a este elemento pueden sufrir daños a consecuencia de la acumulación del sodio en sus tejidos cuando los valores del sodio intercambiable son más bajos que los necesarios para deteriorar la condición física del suelo.

Agua baja en sodio (S1): puede usarse para el riego en la mayoría de los suelos con poca probabilidad de alcanzar niveles peligrosos de sodio intercambiable. No obstante, los cultivos sensibles, como algunos frutales y aguacates, pueden acumular cantidades perjudiciales de sodio.

Agua media en sodio (S2): en suelos de textura fina el sodio representa un peligro considerable, más aún si dichos suelos poseen una alta capacidad de intercambio de cationes, especialmente bajo condiciones de lavado deficiente, a menos que el suelo contenga yeso. Estas aguas sólo pueden usarse en suelos de textura gruesa o en suelos orgánicos de buena permeabilidad.

Agua alta en sodio (S3): puede producir niveles tóxicos de sodio intercambiable en la mayor parte de los suelos, por lo que éstos necesitarán prácticas especiales de manejo - buen drenaje, fácil lavado y adiciones de materia orgánica. Los suelos yesíferos pueden no desarrollar niveles perjudiciales de sodio intercambiable cuando se riegan con este tipo de aguas. Puede requerirse el uso de mejoradores químicos para sustituir al sodio intercambiable; sin embargo, tales mejoradores no serán económicos si se usan aguas de muy alta

salinidad.

Agua muy alta en sodio (S4): es inadecuada para riego, excepto cuando su salinidad es baja o media y cuando la disolución del calcio del suelo y/o la aplicación de yeso u otros mejoradores no hace antieconómico el empleo de esta clase de aguas.

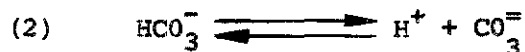
### Suelos calcáreos

Algunos suelos deben su carácter alcalino a la presencia de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Estos suelos pertenecen en su mayoría al orden Mollisol de la clasificación americana.

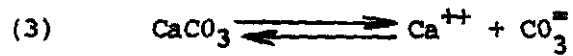
El pH de los suelos calcáreos, a menos que tengan abundantes cantidades de sodio, es cuando más 8.5. Su valor está controlado por el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Las siguientes ecuaciones ilustran las relaciones existentes:



$$K_1 = \frac{A_{\text{H}^+} \times A_{\text{HCO}_3^-}}{A_{\text{CO}_2} \times A_{\text{H}_2\text{O}}} = 4.45 \times 10^{-7}$$



$$K_2 = \frac{A_{\text{H}^+} \times A_{\text{CO}_3^{=}}}{A_{\text{HCO}_3^-}} = 4.69 \times 10^{-11}$$



$$K_{ps} = A_{\text{Ca}^{++}} \times A_{\text{CO}_3^{--}} = 4.82 \times 10^{-9}$$

De (1) y (2):

$$A_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 \cdot A_{\text{CO}_2} \cdot A_{\text{H}_2\text{O}}}{A_{\text{H}^+}} = \frac{A_{\text{H}^+} \cdot A_{\text{CO}_3^{--}}}{K_2}$$

De esta ecuación y la (3) se obtiene:

$$A_{\text{CO}_3^{--}} = \frac{K_{ps}}{A_{\text{Ca}^{++}}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot A_{\text{CO}_2} \cdot A_{\text{H}_2\text{O}}}{(A_{\text{H}^+})^2}$$

De donde:

$$\frac{K_{ps}}{K_1 K_2} = \frac{A_{\text{Ca}^{++}} \cdot A_{\text{CO}_2} \cdot A_{\text{H}_2\text{O}}}{(A_{\text{H}^+})^2}$$

Como la actividad del agua ( $A_{\text{H}_2\text{O}}$ ) es igual a la unidad y la actividad del  $\text{CO}_2$  ( $A_{\text{CO}_2}$ ) es igual a la presión parcial del  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) multiplicada por una constante (C), que a  $25^\circ\text{C}$  es igual a 0.0344, se puede transformar la ecuación anterior en:

$$\frac{K_{ps}}{K_1 \cdot K_2 \cdot C} = \frac{A_{\text{Ca}^{++}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{(A_{\text{H}^+})^2}$$

y teniendo en cuenta que el resultado de multiplicar y dividir constantes es otra constante, se tiene:

$$K = \frac{A_{\text{Ca}^{++}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{(A_{\text{H}^+})^2}$$

ecuación que nos dice que cuando aumenta la presión parcial del  $\text{CO}_2$  debe aumentar la actividad del ión  $\text{H}^+$  (disminuir el pH), para que permanezca lá igualdad.

El valor de K a  $25^\circ\text{C}$  es:

$$K = \frac{4.82 \times 10^{-9}}{4.45 \times 10^{-7} \times 4.69 \times 10^{-11} \times 0.0344}$$

$$K = 6.71 \times 10^9 = \frac{A_{\text{Ca}^{++}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{(A_{\text{H}^+})^2}$$

Si esta expresión se pone en su forma logarítmica:

$$6.71 \times 10^9 \times (A_{\text{H}^+})^2 = A_{\text{Ca}^{++}} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

$$\text{Log } 6.71 + \text{log } 10^9 + \text{log } (A_{\text{H}^+})^2 = \text{log } A_{\text{Ca}^{++}} + \text{log } P_{\text{CO}_2}$$

$$9.82 + 2 \text{log } A_{\text{H}^+} = \text{log } A_{\text{Ca}^{++}} + \text{log } P_{\text{CO}_2}$$

De donde:

$$\text{log } A_{\text{H}^+} = \frac{\text{log } A_{\text{Ca}^{++}}}{2} + \frac{\text{log } P_{\text{CO}_2}}{2} - \frac{9.82}{2}$$

multiplicando por (-1):

$$-\text{log } A_{\text{H}^+} = -\frac{\text{log } A_{\text{Ca}^{++}}}{2} - \frac{\text{log } P_{\text{CO}_2}}{2} + 4.91$$

$$\text{pH} = 1/2 P_{\text{Ca}^{++}} - 1/2 \text{log } P_{\text{CO}_2} + 4.91$$

y:

$$\text{pH} - 1/2 P_{\text{Ca}^{++}} = 4.91 - 1/2 \text{log } P_{\text{CO}_2}$$

En esta última expresión conocida como el "potencial calizo", el valor  $\text{pH} - 1/2 P_{\text{Ca}^{++}}$  es constante para una determinada presión parcial de  $\text{CO}_2$ .

A 25°C, para la calcita esta constante es 5.56, si  $-\log P_{\text{CO}_2} = 1.36$ . Esto indica que si  $P_{\text{CO}_2}$  se mantiene constante, cuando el pH sube, la actividad del calcio debe disminuir para que se mantenga la igualdad. Así mismo indica que a mayor  $P_{\text{CO}_2}$  menor pH. Estas relaciones se aprecian en la Tabla 5.8 reportada por F. Simmons (citado por Russell, 1950).

TABLA 5.8 El pH de suspensiones de carbonato cálcico y arcilla calcárea en equilibrio con anhídrido carbónico a presiones variables.

Presión de anhídrido carbónico en atmósferas	pH del		Calcio retenido por la arcilla, miliequivalentes por 100 g
	Sistema $\text{CO}_2/\text{Ca}$	Sistema arcilla- $\text{CO}_2/\text{Ca}$	
0.00033	8.42	8.57	71.3
0.00295	7.66	7.97	62.4
0.00467	7.54	7.87	59.3
0.00999	7.32	7.67	49.7
0.02130	7.21	7.57	43.0
0.03010	7.07	7.28	37.9
0.05000	6.91	7.19	26.4

La concentración de  $\text{CO}_2$  influye en el pH de los suelos calcáreos pero no en otros suelos. Esto se observa en la Figura 5.13 reportada por Collis (1971), en la cual se observa que el pH de un suelo no calcáreo no sufre ninguna modificación cuando varía la presión del  $\text{CO}_2$ .

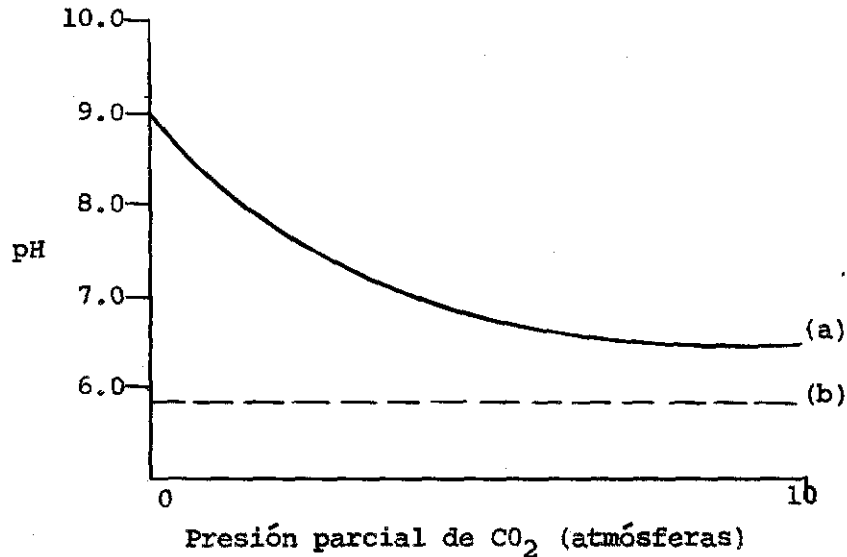


Figura 5.13.- Efecto de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  sobre el pH del suelo. (a) Curva para un suelo calcáreo. (b) Curva para un suelo no calcáreo.

Debido a que la presión del  $\text{CO}_2$  es controlada por los factores que favorecen el intercambio gaseoso (aireación) del suelo, este gas disminuye en el suelo a medida que éste es bien aireado. De tal manera que para un mismo contenido de  $\text{CaCO}_3$  en el suelo, será más bajo el pH en aquel que tenga más arcilla y más pobre estructura.

Por otra parte, un alto contenido de agua en el suelo puede disminuir la presión del  $\text{CO}_2$  y hacer subir el pH.

Es importante tener en cuenta que la concentración de  $\text{CO}_2$  en la zona radicular es mucho más elevada que en la atmósfera exterior al suelo, razón por la cual los valores de pH obtenidos al analizar la muestra en el laboratorio pueden ser mucho más elevados que en condiciones naturales. Esto

tiene importancia en la disponibilidad de algunos micronutrientes y fósforo, que puede ser más alta en condiciones naturales de lo que podemos inferir por el valor del pH hallado en el laboratorio.

## BIBLIOGRAFIA

- ALLISON, L.E. 1966. La salinidad y su relación con el riego. Centro Regional de Ayuda Técnica, AID. México. 37 p. (Reimpreso).
- BINGHAM, F.I. et al. 1964. Retention of Cu y Zn by H-montmorillonite. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 351-354.
- BONNET, J.A. 1960. Edafología de suelos salinos y sódicos. Estación Experimental Agrícola. Universidad de Puerto Rico. Río Piedras, Puerto Rico. 337 p.
- CERVANTES, O y otros. 1970. Relaciones entre pH, aluminio y materia orgánica en algunos suelos de Colombia. Revista ICA. Bogotá. 5 (1) : 43-64.
- CLARKE, A.L. y E.R. GRAHAM. 1968. Zinc diffusion coefficients in soil as affected by soil texture, zinc concentration and pH. Soil Sci. 105: 409-418.
- COLEMAN, N.T. et al. 1951. On the validity of interpretations of potentiometrically measured soil pH. Soil Sci Soc. Amer. Proc. 15: 106-114.
- \_\_\_\_\_ and D. CRAIG. 1961. The spontaneous alterations of hydrogen - clay. Soil Sci. 91: 14-18.
- COLLIS, G. et al. 1971. Suelo, Atmósfera y Fertilizantes. Fundamentos de Agricultura Moderna. Edit. Aldos. Barcelona. 334 p.
- COREY, RICHARD. 1968. Química de suelos. Escuela Nacional de Agricultura. Colegio de Post Graduados. Chapingo, México. 165 p. (Mimeografía do).
- CORTES, L.,A., J. JIMENEZ R., y J. REY C. 1973. Génesis y Clasificación de Algunos Suelos de la Orinoquía Colombiana. Fundación Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Bogotá. 81 p.

- DUCHAUFOR, P. 1960. Précis de Pedologie. Edit. Masson. Paris. 438 p.
- KAMPATH, E.J. 1967. Soil Acidity and Response to Liming. International Soil testing. Technical bulletin No.4. 17 p.
- LEON, L.A. 1971. Teorias modernas sobre la naturaleza de la acidez del suelo. In Acidez y Encalamiento en el Trópico. Suelos Ecuatoriales. 3 (1): 1-23.
- MERA, N y L.A. LEON. 1971. Métodos rápidos para determinar requerimientos de cal en algunos suelos de Colombia. Revista ICA. 6 (3): 279-304.
- MORTVEDT, J.J. y H.G. CUNNINGHAM. 1971. In Fertilizer Technology and Use. 2a. ed. Soil Science Society of American. Madison, Wisconsin. - pp 413-454.
- PRATT, P.F. 1966. Química do solo. 88 p. (Mimeografiado).
- RICHARDS, L.A. 1963. Diagnóstico y Rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Trad. 2a. ed. al Español por M. Sánchez y otros. Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas. México. 172 p.
- RUSSELL, S.F.J. 1950. Las condiciones del suelo y el desarrollo de las plantas. 8a. ed. 768 p.
- TISDALE, S.L. and WERNER, L.N. 1968. Soil Fertility and Fertilizers. 2a. ed. Edit. MacMillan. New York. 694 p.
- TOBON, J.H. y L.A. LEON. 1971. Comparación de varios métodos para determinar requerimientos de cal en algunos suelos colombianos. In Acidez y Encalamiento en el Trópico. Suelos Ecuatoriales. 3 (1): 66-87.
- WUTKE, A.C. 1972. Acidez. In A.C. Moniz. Elementos de Pedología. Universidad de Sao Paulo. Brasil. 459 p.

## LA MATERIA ORGANICA DEL SUELO

INTRODUCCIÓN

El contenido de materia orgánica es el parámetro del suelo que puede presentar las más importantes variaciones. Pueden ser variaciones cuantitativas, las que permiten hacer arbitrariamente la diferencia entre suelos orgánicos y minerales. Pueden también ser variaciones cualitativas, de acuerdo con la naturaleza de la materia orgánica, las vías y la velocidad de su descomposición y de su incorporación a la materia mineral.

El desarrollo del suelo y sobre todo los procesos de migración y de alteración en el perfil dependen en parte de la materia orgánica y por consiguiente del tipo de humus.

Antes de presentar la clasificación de los tipos de humus, es necesario hacer un resumen de los principales procesos físico-químicos o biológicos que intervienen en la génesis de los compuestos humificados del suelo.

## HUMUS EN LAS RELACIONES PLANTAS-SUELO

Para su crecimiento, las plantas dependen de dos medios que les suministran energía y nutrientes: el suelo y la atmósfera. El suelo constituye la fuente principal de elementos nutritivos esenciales mayo

res o menores así como de los aniones minerales y de las moléculas orgánicas sencillas, susceptibles de una asimilación directa por parte de las plantas. Además del oxígeno que utilizan para la degradación de varias fuentes orgánicas de energía, los vegetales pueden también sacar de la atmósfera el dióxido de carbono (fotosíntesis) y el nitrógeno molecular (fijación) que necesitan para la edificación de sus tejidos.

Los restos vegetales (hojas, pedazos de ramas o de corteza del tronco) que caen al suelo y las raíces viejas constituyen la mayor parte de los precursores orgánicos del humus; luego que llegan al suelo, sufren una descomposición biológica más o menos rápida. Una parte se mineraliza, restituyendo sustancias minerales, gaseosas o solubles en el agua ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$ ). La otra parte no sufre la biodegradación y se transforma en sustancias amorfas a menudo oscuras y de alto grado de polimerización. Son las sustancias húmicas, que según las propiedades del suelo pueden o no fijarse en la materia mineral (cationes, arcillas) bajo la forma de complejos solubles o insolubles.

El conjunto de todas las reacciones biológicas o químicas que ocurren entre la planta y el suelo se conoce bajo el nombre de "ciclo biológico" o mejor "ciclo biogeoquímico". Las transformaciones de los restos vegetales en el suelo toman parte en este ciclo general y pueden representarse en un esquema (figura 6.1).

Antes de detallar los procesos que caracterizan estas transformaciones, se necesita definir algunos conceptos:

- a) El concepto más antiguo de "Humus" designa la materia orgánica total del suelo, sin tener en cuenta sus formas químicas y su grado de evolución. Desde el punto de vista genético, se llama "Humus" el horizonte superficial organizado resultante de todas las reacciones físico-químicas y bioquímicas que actúan en la transformación de la materia orgánica fresca. En la mayoría de los casos, utilizaremos la palabra "Humus" en este último sentido.
- b) La "humificación" corresponde al conjunto de las transformaciones anteriormente nombradas que conducen al humus. La forma de humificación está en relación estrecha con las condiciones ecológicas del suelo.
- c) Por consiguiente, el "tipo de humus" se define en base a un conjunto de valores físico-químicos ordenados y resultantes de la forma de humificación.

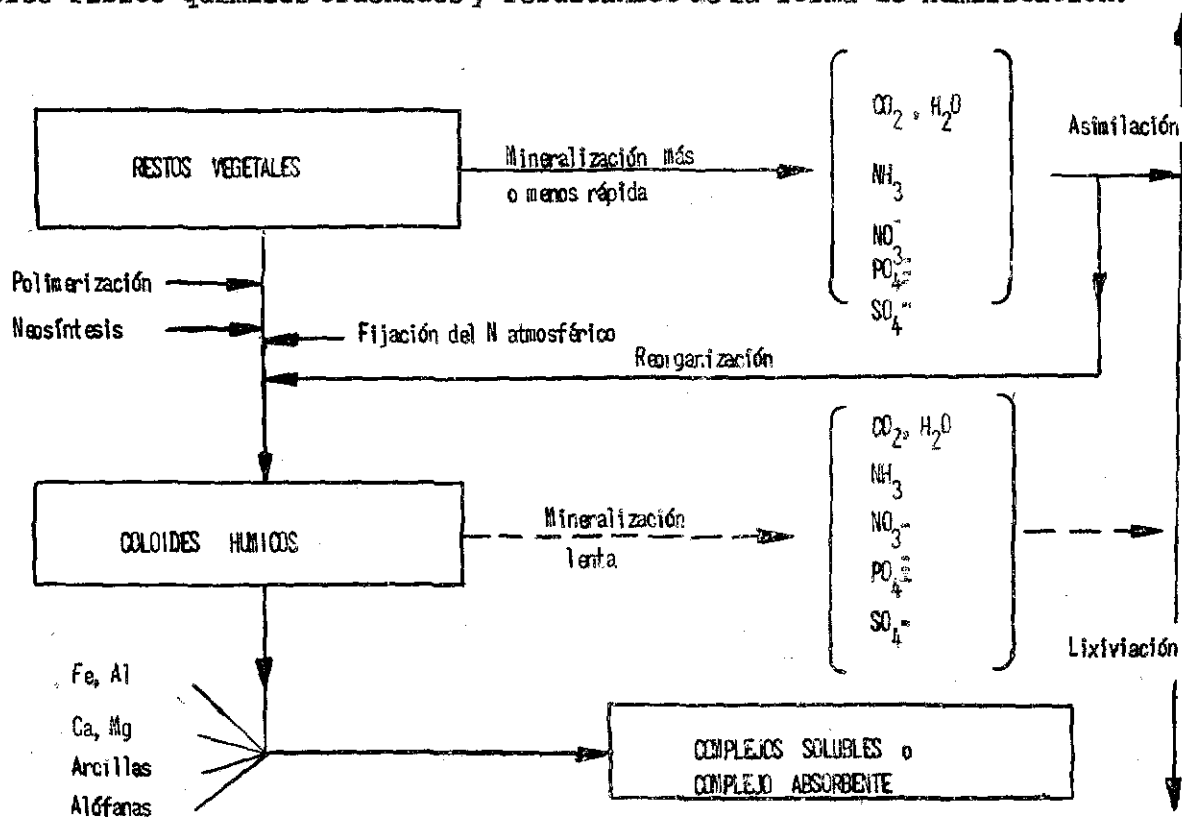


Figura 6.1.- Ciclo de la materia orgánica en el suelo

## EVOLUCION DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LOS RESTOS VEGETALES.

Evolución de la composición elemental

Además del contenido de agua que representa un promedio de 75% del peso, los vegetales están compuestos sobre todo por carbono (35 a 50%), oxígeno (20 a 30%) e hidrógeno (4 a 10%). Los tejidos contienen también una cantidad notable de nitrógeno orgánico (2 a 8%), azufre y fósforo. El porcentaje de compuestos minerales varía mucho (0.5 a 10%) y corresponde a elementos presentes bajo la forma de sales minerales o de combinaciones órgano-minerales.

Durante la humificación, la composición elemental de la materia humificada se aleja tanto más rápidamente de la de los compuestos vegetales cuando su velocidad de degradación es más activa. Los coloides húmicos aislados y purificados, a partir de varios tipos de suelos, tienen una composición elemental que varía en los límites siguientes:

C: 40 - 60%

H: 2 - 7%

O: 25 - 50%

N: 1 - 8%

S:  $\leq$  1%P:  $\leq$  1%

Parte mineral

(cationes, arcillas) : 1 - 30%

### Principales vías de transformación

Los procesos de descomposición y su velocidad varían mucho según el tipo de sustrato orgánico. Hay vías de evolución específicas para cada familia de sustancias; por ejemplo:

- Glúcidos (azúcares sencillos; hemicelulosa, celulosa): hidrólisis, celuló-  
lisis.
- Prótidos (ácidos aminados, péptidos, proteínas): proteólisis.
- Lípidos (ceras, ésteres complejos): saponificación e hidrólisis.
- Polímeros fenólicos (pigmentos, lignina, taninos): hidrólisis y oxidación.

Estas sustancias pueden sufrir una degradación más completa, (mineralización) o seguir otro ciclo de evolución, transformándose en otras sustancias orgánicas bajo la acción de los microorganismos (Neosíntesis).

La naturaleza de los precursores anteriormente nombrados es muy variable según la especie de vegetal; por consiguiente, las propiedades quimiotaxonómicas de las plantas van a tener un papel importante en el tipo de humificación.

Las condiciones de aireación, de temperatura y de pH, tienen también una influencia importante sobre la naturaleza y el desarrollo de los hongos, actinomicetos y bacterias que intervienen en la degradación bioquímica de la materia orgánica.

Se van a detallar las principales vías de transformación de esta materia orgánica, teniendo en cuenta todos los factores preceden-

tes; el estudio se limitará a los compuestos hidrocarbonados y nitrogenados de mayor abundancia en el suelo y cuya evolución es más conocida.

### Degradación de la celulosa

#### Degradación aeróbica

Es el proceso de degradación que caracteriza sobre todo a los suelos poco ácidos con un contenido elevado de bases ( $\text{Ca}^{++}$ ). La degradación empieza por una hidrólisis de los enlaces Glu-Glu; después sigue la oxidación de la glucosa por las bacterias, con producción activa de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Ciertas bacterias como Cytophaga reorganizan los azúcares y sintetizan poli-sacáridos (poliurónidos) que pueden tener un papel importante en la estabilidad estructural del horizonte superficial.

#### Degradación aneróbica

Aunque la celulólisis sea muy débil en los suelos ácidos no hidromórficos, este fenómeno puede ser más activo en los suelos hidromórficos, con motivo de la ausencia total o subtotal de oxígeno. Las bacterias anaeróbicas (Clostridio) producen fermentación liberando  $\text{CO}_2$ , ésteres alifáticos y ácidos orgánicos. Los últimos pueden sufrir una reducción total que se traduce por la liberación de etileno y metano (Smith y Restall, 1971).

#### Proteólisis

Como la celulólisis, la proteólisis ocurre sobre todo en

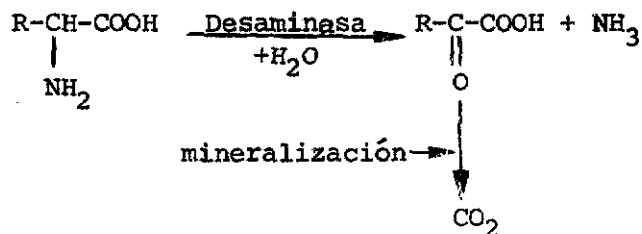
los suelos que tienen una actividad biológica elevada. Se pueden distinguir tres etapas en este proceso :

### Hidrólisis

A partir de las proteínas y de los péptidos, se forman aminoácidos; varios microorganismos producen enzimas proteolíticas; así, 20% de las especies disuelven la gelatina. Las proteínas insolubles más complejas que ésta tienen una resistencia más alta.

### Amonificación

Una parte de los ácidos aminados puede estar asimilada por varios Bacilus o Pseudomonas. Hay liberación de  $\text{NH}_3$  y degradación de la cadena carbonada como fuente de energía.



### Nitrificación

Es el proceso que ocurre sobre todo cuando hay un exceso de nitrógeno en el suelo, Puede ser una reacción autotrófica (Nitrobacter, Nitrosomonas) o heterotrófica en presencia de una cantidad elevada de materia orgánica (Bacillus, penicillium, nocardia, Pseudomonas, etc). Hay oxidación más o menos completa de los compuestos aminados y del amoníaco, con liberación de nitritos y nitratos.

### Límites de la proteólisis

Este problema será discutido de manera extensa en el capítulo VII. Es bueno saber que una acidez alta del suelo disminuye siempre la actividad proteolítica. Sin embargo la microflora responsable de la amonificación puede aún aceptar ciertas condiciones ácidas (Figura 6.2). Al contrario, la nitrificación disminuye desde pH 6 y puede desaparecer a pH 5. En los Podsoles, la vegetación produce taninos condensados que fijan las proteínas, lo que impide la proteólisis. En los suelos hidromórficos, la desaminación suele ser incompleta, y libera aminas (olor de putrefacción).

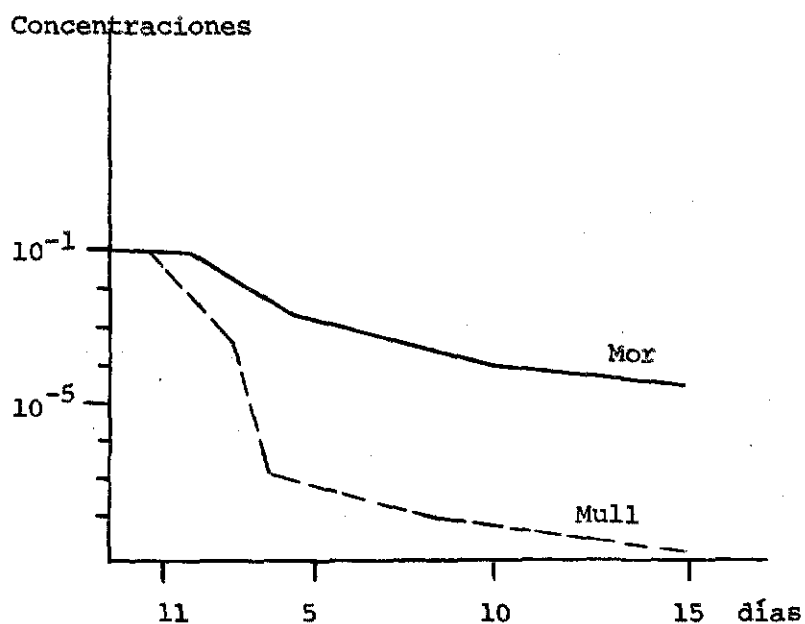


Figura 6.2.- Amonificación: desaparición de la Tirosina según el tiempo y el tipo de humus. (Según Pochon y de Barjac, 1958).

## Ligninólisis

Es el tipo de degradación más complicado y todavía bastante desconocido. La lignina, que constituye la mayor parte de la madera y de las raíces de casi todos los vegetales superiores es un polímero complejo del alcohol coniferílico (en las coníferas) o de una mezcla de los alcoholes coniferílico y sinápico (en otros árboles); en las gramíneas se encuentra también el alcohol cumárico (ver figura 6.3). Freudenberg (1968) demostró su estructura y realizó su síntesis.

Son sobre todo los hongos los que consumen lignina. Cuando hay aireación, los basidiomicetos actúan (Clavaria, Clitocybe, Lepiote) y producen rápidamente unas sustancias húmicas oscuras. Otros hongos como Pleurotus ostreatus o Stachybotris ch. son capaces de oxidar la lignina al nivel del anillo aromático y de las cadenas laterales. Estas reacciones aumentan la proporción de grupos ácidos carboxílicos (Haider y Martín, 1967-1969).

En los suelos ácidos, los hongos producen monómeros fenólicos que luego pueden sufrir una reorganización más o menos completa dentro de los procesos de polimerización oxidante. Si la aireación baja, esta polimerización no puede ocurrir completamente. En el caso límite de las turbas, se observa una acumulación de sustancias leñosas poco descompuestas, mientras que los glúcidos se descomponen rápidamente por reacciones de fermentación.

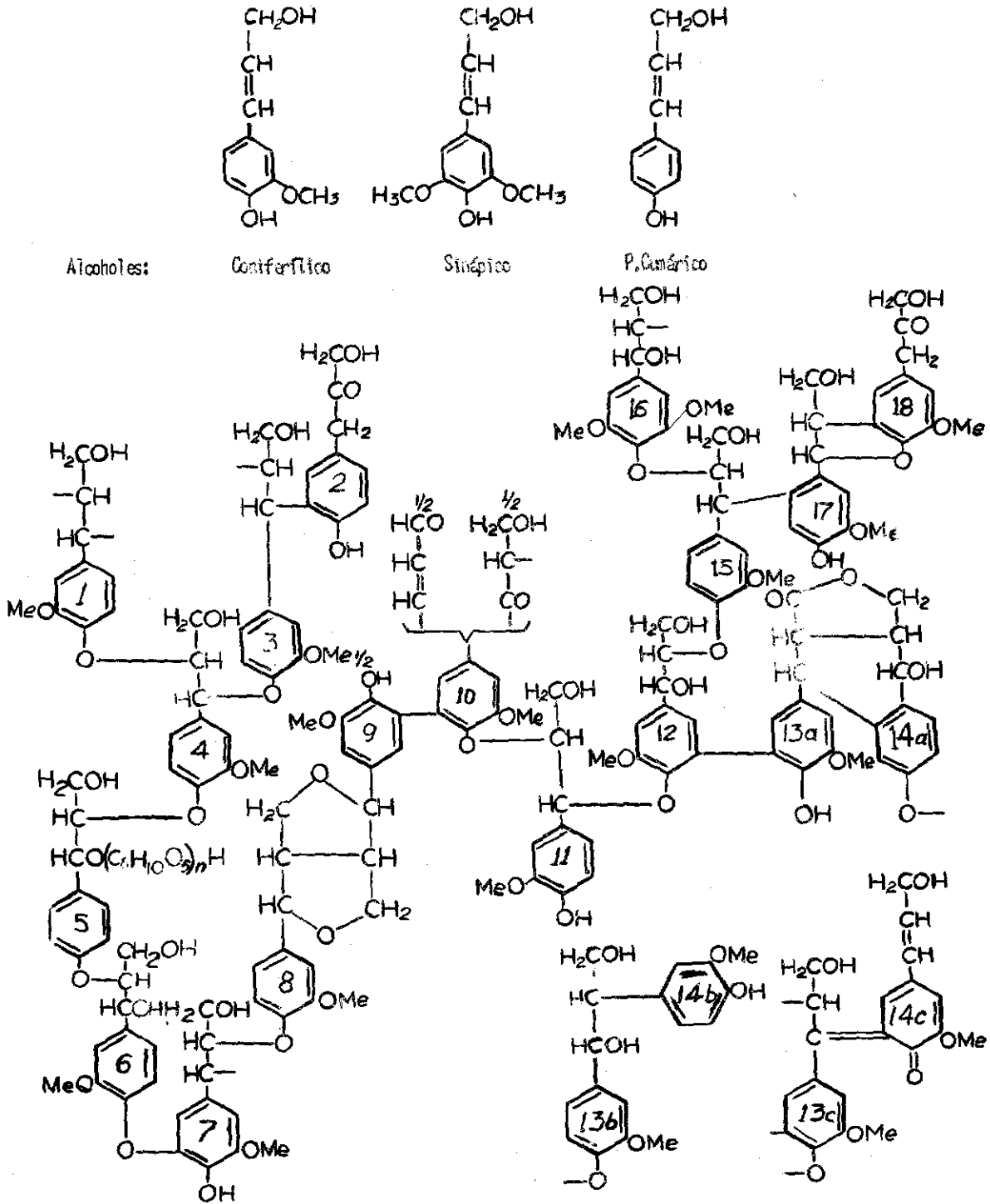


Figura 6.3.- Constituyentes de las ligninas y estructura de la lignina (Según Freudenberg, 1968).

### Lisis de otras sustancias

Fuera de los compuestos clásicos, la cobertura vegetal trae al suelo unas sustancias complejas como lípidos (ácidos grasos, ceras, clorofila), alcaloides, terpenos, ácidos nucleicos, que pueden sufrir una degradación hidrolítica o microbial más o menos completa o al contrario ser fuentes de sustancias bastante estables que se quedan en el suelo (glicero-fosfatos de los fosfolípidos, bases púricas o pirimídicas de los ácidos nucleicos, etc).

Sin embargo, las sustancias cuantitativamente más importantes en este grupo corresponden a varias sustancias fenólicas libres o combinadas. La mayoría son derivados de pigmentos (flavonas, catequinas, etc) y también taninos hidrolizables o condensados.

Hay numerosos esquemas propuestos para explicar la degradación microbial de estas sustancias fenólicas. Ciertas transformaciones corresponden a la mineralización completa o por lo menos a una simplificación de la estructura inicial. Por ejemplo, Epicocum nigrum puede degradar los ácidos fenilacrílicos, formando unos fenoles sencillos que podrán después polimerizarse (Haider y Martín, 1967).

### Neosíntesis

Muchos microorganismos incorporan a sus tejidos las sustancias que han degradado. Hay moléculas sencillas y hay también polímeros que pueden formar parte del humus estable cuando el microorganismo muere

ra. Como polímeros, la microflora puede sintetizar:

**Proteínas:** que constituyen una reserva protoplásmica de nitrógeno orgánico.

**Polisacáridos sencillos:** (como el dextrano de Leuconostoc mesenteroides) o aminados. Estas sustancias, así como las proteínas pueden adsorberse fácilmente en las arcillas y contribuir a la estabilización de la estructura en los suelos de actividad biológica alta.

**Pigmentos oscuros:** son de tipo ácido húmico y pueden contribuir al color pardo o negro del suelo. Son muy complejos e incorporan a menudo cantidades elevadas de nitrógeno (ciertas melaninas). El tipo más corriente de polímero fenólico oscuro procede de la oxidación enzimática de ciertos sustratos fenólicos sencillos. Aquellos se polimerizan después, fijando cadenas proteicas por sus grupos  $\text{NH}_2$  libres. Dado el papel importante que tienen los compuestos nitrogenados en esta neosíntesis, este tema estará desarrollado en el capítulo VII.

Para resumir el papel de cada proceso microbial de degradación o de neosíntesis en la elaboración de las sustancias húmicas, hemos sacado de los resultados de Martín y Haider (1971) el esquema sencillo presentado en la Figura 6.4.

#### TIPOS DE HUMIFICACION

Del estudio de las reacciones químicas que ocurren en la

transformación de la materia orgánica, el edafólogo puede destacar dos grandes tipos de humificación según las condiciones ambientales:

- Humificación donde dominan los procesos biológicos. Aquellos suministran la energía y activan las reacciones de degradación y de neoformación.
- Humificación "abiológica", en donde se encuentran sobre todo los procesos físico-químicos de migración de la materia orgánica y de su combinación con los iones metálicos.

#### Humificación biológica

Es el proceso que caracteriza a los suelos ricos en bases, con buena aireación, presencia de lombrices, pH elevado y actividad microbiológica alta. Estos suelos permiten un ciclo biológico rápido, con una mineralización activa de los precursores hidro-carbonados y nitrogenados. Según la ecología del suelo, se caracteriza por la degradación activa de la lignina, o de la celulosa.

#### Vegetación leñosa

En el caso de los suelos con saturación de bases alta o media, y desarrollados bajo bosques, se encuentra el fenómeno de oxidación de las cadenas laterales de la lignina, lo que corresponde a una humificación directa. La velocidad máxima de este tipo de humificación aparece en los suelos cálcicos. El calcio actúa directamente sobre el pH y ayuda a los fenómenos de oxidación. Además, este ión favorece la precipitación precoz de la lignina oxidada, bajo la forma de una sustancia negra, de grado

de polimerización medio (Rendzinas).

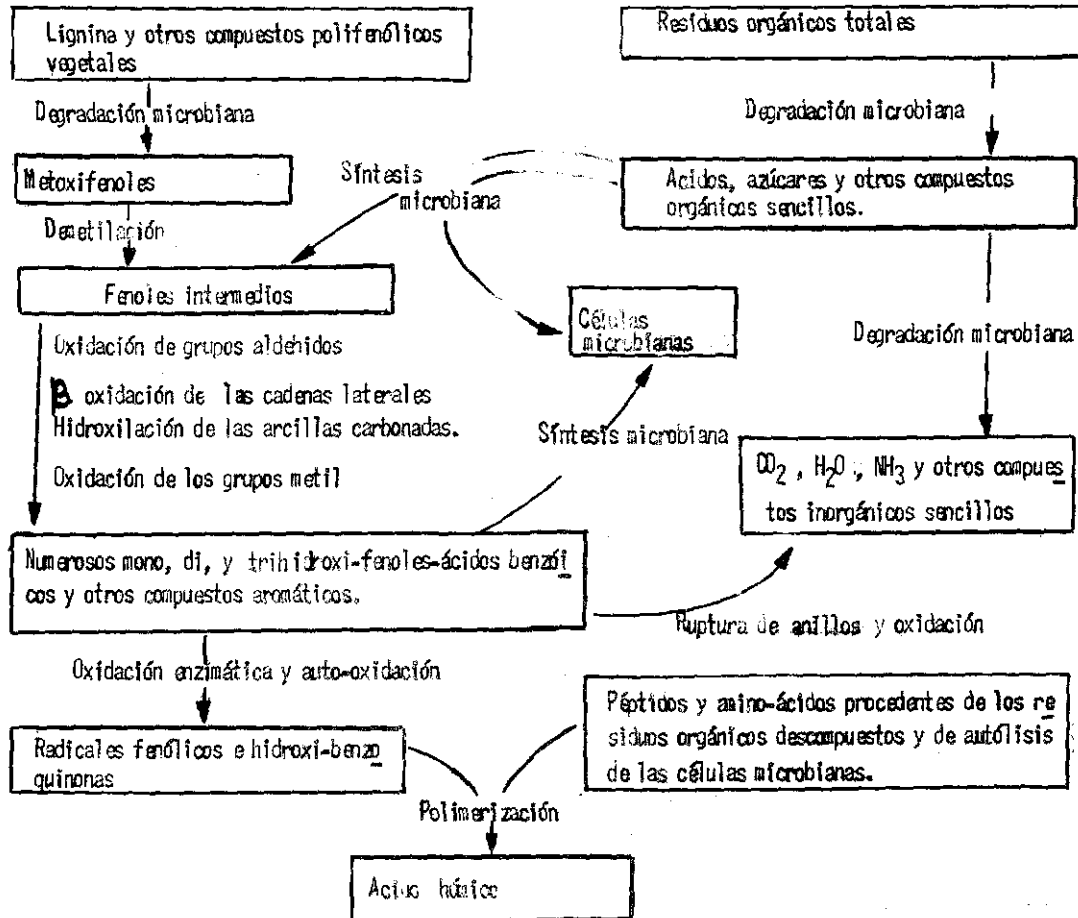


Figura 6.4.- Vías de síntesis de los ácidos húmicos (Según Martín Y Haider, 1971).

En los suelos saturados, sin carbonatos libres, la evolución de la lignina es un poco más lenta, pero los compuestos son más polimerizados. La condensación de los aminoácidos y del amoníaco en los ciclos aromáticos es muy activa y corresponde a una síntesis de ácidos húmicos. El grado de polimerización puede aumentar bajo la acción de ciertas mixo

bacterias (Kononov, 1956).

### Vegetación celulósica

La celulosa es una sustancia más lábil que la lignina; cuando el contenido de ésta es superior al de la lignina, hay competencia entre celulólisis y ligninólisis y como resultado el suelo tiene una actividad biológica aún más elevada que en el caso de la vegetación leñosa.

La lignina evoluciona poco, formando por oxidación compuestos pardos heredados, mientras que la reorganización de los glúcidos es casi completa. La microflora sintetiza unas sustancias oscuras, utilizando los azúcares como fuentes de energía.

El nitrógeno sigue también un ciclo completo y puede incorporarse bajo forma orgánica a los amino-polisacáridos tanto como a los polímeros fenólicos. Una cosa importante para la naturaleza del humus y las propiedades del suelo es que los coloides que se forman en estas condiciones pueden combinarse con las arcillas del suelo. Esta fijación favorece la estructura (agregados) y permite la formación del complejo absorbente. Los grupos carboxílicos formados por oxidación de las cadenas orgánicas - pueden ser ácidos bastante fuertes, contribuyendo con los grupos fenólicos ácidos a la carga permanente del suelo. En este caso, el complejo absorbente es casi siempre saturado (Moliscos bajo gramíneas con roca madre poco ácida).

Para tener una idea de las variaciones de la velocidad y

de la intensidad de los procesos de mineralización y de humificación, véase la figura 6.5. Carballas et al (1971) estudiaron la evolución en un suelo cálcico muy activo, de 4 tipos de sustratos marcados con carbono  $^{14}$ .

- A. Hidrosolubles del lecho orgánico
- B. Hojas completas del lecho orgánico
- C. Lignina de las mismas hojas
- D. Melaninas vegetales (polímeros fenoles-proteínas).

La conclusión de este estudio es que, en las hojas de un lecho orgánico, la lignina y los otros polímeros fenólicos constituyen la principal fuente de materia humificada estable, mientras que las sustancias sencillas hidrosolubles son sobre todo compuestos energéticos mineralizables.

#### Humificación abiológica

Es el mecanismo de humificación que interviene cuando la actividad biológica disminuye con motivo de un factor ecológico (vegetación ácida de pinos o ericáceas), local (hidromorfismo) o geológico (roca madre cuarzosa, muy ácida). La insuficiencia de bases y de oxígeno modera los procesos biológicos y provoca la acumulación de una capa gruesa de materia orgánica poco evolucionada.

La humificación es muy lenta y produce unas sustancias poco polimerizadas y solubles en el agua. Si los microorganismos lignívoros acidófilos pueden crecer, la lignina se parte sin oxidación, liberando fe

noles sencillos que reaccionan con las proteínas. Los complejos así formados se fijan en las paredes celulósicas, lo que frena la celulólisis (Handley, 1954). Este tipo de humificación en condiciones ácidas caracteriza a los Podsoles.

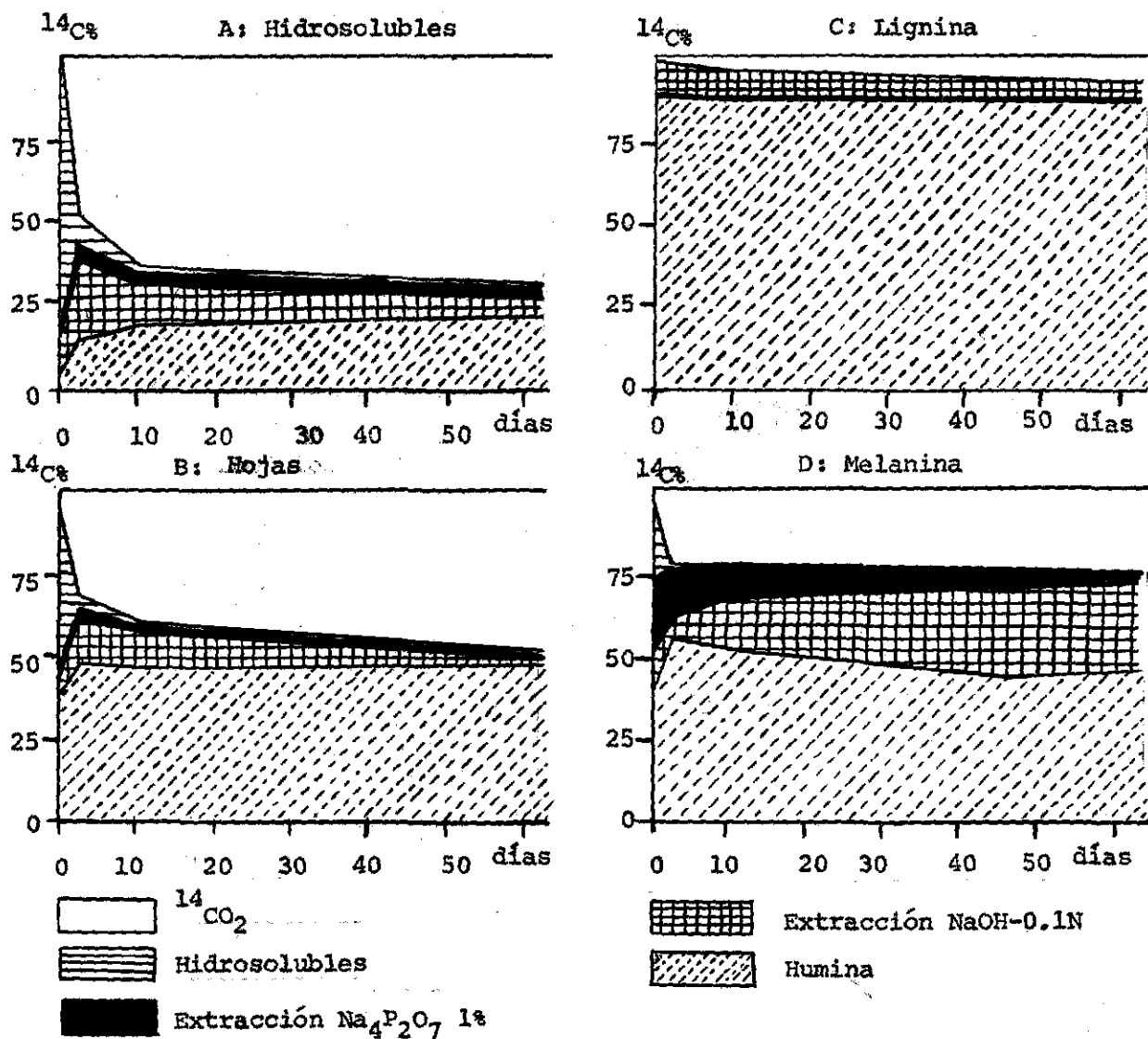


Figura 6.5.- Evolución de la mineralización y de la humificación de varios sustratos orgánicos en un suelo cálcico muy activo (según Carballas et al, 1971).

En las turbas típicas (Fibristes) la lignina no puede ser destruída. Sin embargo, el medio no es estrictamente abiológico pues hemos visto que hay fermentación anaeróbica de los glúcidos. Cuando el nivel freático baja, los organismos aeróbicos empiezan la ligninólisis, liberando sustancias pardas hidrosolubles (Sapristes).

#### Otros factores en la humificación

Aunque la actividad biológica sea el criterio mayor para caracterizar el tipo de evolución de la materia orgánica de un suelo, hay otros factores que intervienen ya directamente, ya por su acción sobre el desarrollo de la microflora. Son sobre todo el clima, la vegetación y el tipo de material mineral.

#### Clima

Se conoce que un clima contrastado favorece la maduración del humus. Si el verano es poco seco (clima templado Atlántico), los ácidos húmicos formados durante el invierno pueden destruirse en parte, en lugar de aumentar su grado de polimerización. La exposición al sol puede también favorecer la amonificación a la vez por la acción del secamiento y de los rayos infrarrojos.

Temperatura adecuada (óptima biológica = 28°C) y humedad óptima son factores importantes de la humificación. Por eso, para una misma roca madre y unas mismas condiciones de aireación del suelo, la humificación es más activa en los climas ecuatoriales y mediterráneos que en los

climas templados o boreales.

Las variaciones locales se deben al microclima: una humificación óptima necesita un buen equilibrio entre los factores: altura, temperatura y secamiento.

#### Tipo de vegetación

Los dos factores principales que varían en los restos vegetales son la cantidad de nitrógeno y de material hidrosoluble. Los compuestos hidrosolubles son mayores en el caso de tejidos jóvenes o poco leñosos. Por eso se descomponen más rápidamente.

Sin embargo, las especies vegetales se distinguen por su contenido de nitrógeno. Cuando la razón C/N es inferior a 24, se habla de "plantas mejorantes". En ciertos casos pueden alcanzar 46 y aún 65 (pino) y se habla entonces de "vegetación acidificante" (Duchaufour, 1971). Las primeras son generalmente típicas de los suelos que tienen un humus muy activo, en tanto que las otras de los suelos ácidos y podsólicos. La tendencia de la humificación es biológica en el primer caso y abiológica en el segundo caso.

#### Material mineral

Ya se discutieron los papeles opuestos de la humedad moderada y del exceso de agua. El agua de capilaridad tiene también otro papel: permite la disolución de las sales liberadas durante la alteración del material mineral.

Los iones más importantes para activar la humificación son los básicos y sobre todo el calcio y el magnesio. Saturan los grupos ácidos (COOH y OH) de la materia orgánica, haciéndola precipitar al contacto de las arcillas y aumentan el pH del suelo. Así, catalizan la acción de la microflora neutrófila, responsable de la mineralización y de la humificación. Generalmente, cuando las rocas tienen un contenido de iones alcali no-térreos alto, sobre todo en presencia de material bastante arcilloso, el humus tiene una buena estructura (Tipo Mull). En medio aireado, el hierro férrico contribuye también a la estabilización del humus.

Al contrario, una roca madre pobre en elementos alterables (arenisca) y muy porosa favorece el crecimiento de una vegetación acidificante con C/N elevado, y la lixiviación de las soluciones orgánicas. La velocidad de descomposición es muy baja; si faltan las arcillas, el complejo arcillo-húmico no puede aparecer. Las sustancias húmicas libres pueden desarrollar un proceso de podsolización si son suficientemente ácidas y reductoras (formación de complejos ácido-solubles con el hierro ferroso y el aluminio).

En los suelos salados con más de 10% de sodio en el complejo de intercambio, (suelos salinos negros y Solonetz), el exceso de lluvias o el riego con agua dulce provocan la hidrólisis de las arcillas; el medio se alcaliniza, lo que tiene como consecuencia la dispersión de los coloides con destrucción de la estructura del suelo y la formación de humatos de sodio capaces de migrar en sentido descendente, o al contrario, difundirse hacia la superficie del suelo.

## VALORES CARACTERISTICOS DEL HUMUS

Características físicas

## Espesor

Dentro del mismo mecanismo de humificación, el espesor del horizonte húmico puede estar relacionado con varios factores tales como la velocidad de degradación de la materia orgánica o la porosidad del perfil.

Por eso, se necesita distinguir las capas puramente orgánicas de las capas "mezcladas" con la parte mineral. Por ejemplo el mull cálcico bajo gramíneas puede tener un ciclo biológico muy activo con alta velocidad de descomposición de las raíces. Este humus es muy grueso y órgano-mineral. Al contrario, en el mull forestal, más ácido, la materia orgánica se descompone más lentamente y su incorporación es generalmente menos profunda que bajo césped. En los suelos muy ácidos el espesor del humus puede ser alto (turbas, podsoles); pero en este caso se distinguen varias capas orgánicas que se definen por su grado de evolución, su color y su estructura.

## Color

El color también se usa en la taxonomía de los suelos, sobre todo por comparación con el color de los horizontes inferiores.

El color del humus no se relaciona sistemáticamente con la cantidad de materia orgánica, ni tampoco con su grado de evolución. Por ejemplo, en los suelos forestales sobre roca madre cristalina, rica en mi

nerales alterables, un color pardo indica un grado de humificación muy al to, mientras que un color negro corresponde a menudo a un ciclo biológico más lento, y a una mezcla imperfecta con la parte mineral. Al contrario , los Boroles y Vertisoles son suelos negros muy evolucionados, con bajo con tenido de materia orgánica.

#### Estructura

Es un criterio importante ya que es el reflejo de la acti vidad química y biológica del humus.

Una humificación alta favorece la existencia de una estruc tura granular o de bloques y muy aireada. En tales suelos hay una incorpo ración estrecha del humus al complejo arcillo-húmico y una tasa de satura ción buena.

La escasez de arcilla, el aumento de la cantidad de llu - via, el desarrollo de una vegetación más ácida pueden modificar rápida mente la estructura. Los bloques se vuelven más inestables hasta desaparecer la aireación disminuye y la materia orgánica transformada precipita sin formar complejos con la parte mineral, o migra en el perfil. El lecho or gánico se acumula, mostrando una estructura fibrosa.

#### Densidad

La densidad sigue la misma evolución que la estructura . Los suelos que tienen una incorporación rápida de la materia orgánica son de densidad alta (1 a 1,8). Cuando la proporción de materia orgánica cre ce, la densidad disminuye. En el caso de las turbas fibrosas, la densidad

aparente puede ser de 0.1 o menor.

En los suelos minerales, la densidad puede variar mucho según el tipo de mineral. Así, la densidad baja de los Andosoles se explica por el bajo peso de los minerales amorfos, que tienen una red floja.

#### Retención de agua

Este factor se relaciona tanto con la textura como con la composición química y mineralógica del suelo. A presión normal, los suelos orgánicos son los que tienen la retención más alta. En los suelos minerales, la retención de agua en condiciones de alta presión, aumenta con la microporosidad y con la afinidad de los compuestos órgano-minerales por el agua (alófanas, grupos hidrófilos del complejo arcillo-húmico).

#### Características químicas

##### pH y saturación de bases

Los tipos de humus más activos son generalmente neutros o poco ácidos, pero se puede encontrar suelos relativamente saturados con acidez alta (pH 4.5 a 5) y materia orgánica poco evolucionada en presencia de calcio. Varios autores han tratado de establecer una relación entre - estos dos datos. Generalmente, no se ve una perfecta proporcionalidad, excepto en los casos extremos. Los suelos que tienen una saturación inferior al 10% presentan un pH de 3 a 4, mientras que la mayoría de los suelos saturados tienen un pH por lo menos neutro (Deckers y Vanstallen, 1955).

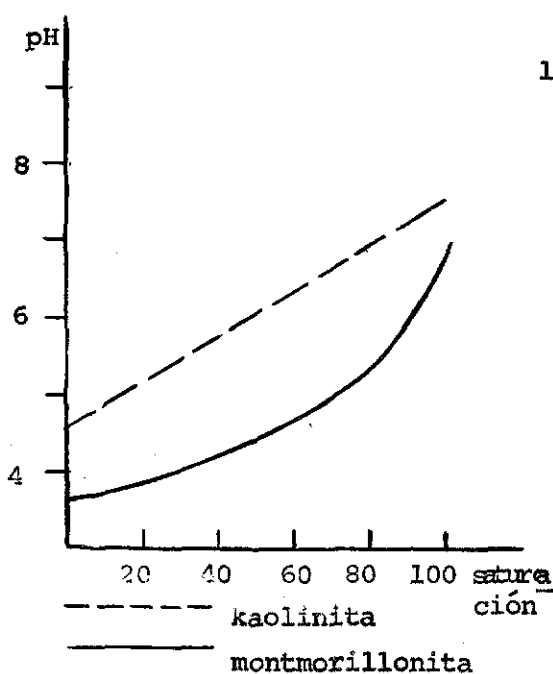


Figura 66a.- El pH como función de la saturación en dos arcillas (Según - Soils Yearbook of Agriculture USA, 1971).

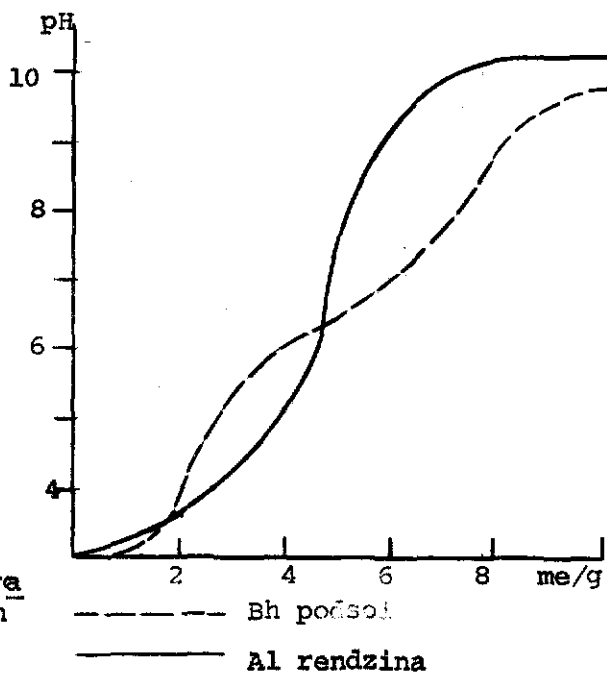


Figura 66b.- Distribución de las cargas en dos ácidos húmicos purificados (F.Andreux, notas de laboratorio, 1972).

En los casos intermedios, los factores que intervienen son:

- a) La naturaleza del complejo absorbente; para un mismo pH, la saturación es inferior cuando las cargas variables aumentan (ver figuras 66a y 66b).
- b) La presencia de iones  $Al^{+++}$  intercambiables; en ciertos suelos minerales ácidos, la mayoría de la acidez es debida a la hidrólisis del aluminio  $Al^{+++}$ , en ausencia casi completa de los  $H^+$  intercambiables.
- c) Dilución de las soluciones acuosas del suelo
- d) Concentración del  $CO_2$  en ciertos suelos calcáreos la que puede disminuir

un poco el pH.

La saturación de bases sirve para caracterizar los subtipos en cada categoría de humus.

#### Contenido de carbono y velocidad de mineralización

A partir de 20% de carbono orgánico se hace arbitrariamente la diferencia entre suelos orgánicos y minerales (Buckmann y Brady, 1960), pero la velocidad de mineralización puede ser un criterio importante para distinguir los suelos.

La tasa anual de mineralización en el campo puede calcularse a partir del nitrógeno, pero su medida es muy imprecisa, pues una parte de los nitratos o nitritos puede ser lixiviada o reorganizada por inmovilización en lugar de ser asimilada por las plantas.

La variación de la razón N mineral/N total durante 6 semanas en la estufa corresponde más o menos a esta tasa anual (Lemeé, 1967); es mínima (0.1%) en el caso de los Chernozems y más alta (1-3%) en el mull de Rendzina (Duchaufour, 1970).

#### Razón C/N

Es la cifra más precisa para expresar la riqueza en nitrógeno del humus. Su significación varía mucho según el horizonte y el tipo de materia orgánica:

a) Materia fresca o humus poco evolucionado.

La C/N representa la capacidad de mineralización del nitrógeno. Esta capacidad aumenta cuando la razón C/N disminuye. Se considera que el humus es poco activo o inactivo cuando la C/N es superior a 30. En los suelos cultivados, es 10 aproximadamente.

b) Humus activo

En este caso, la C/N representa la actividad biológica total del humus, y no únicamente la velocidad de mineralización. Corresponde también a la reorganización del nitrógeno dentro de la humificación, por ejemplo, en los Chernozems la C/N es cercana a 10, mientras que la cantidad de nitrógeno mineral que se mide es baja, debido a la inmovilización importante de los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  por la microflora.

Ejemplo: evolución de la razón C/N durante la descomposición de la materia orgánica (véase figura 6.7).

Investigaciones recientes indican la evolución de la razón C/N desde la materia fresca hasta el humus (Zottl, 1960); si la razón C/N del aporte orgánico es baja, la liberación de nitratos y  $\text{CO}_2$  en el suelo se corresponden, y la C/N del humus baja también.

Si los restos vegetales tienen una C/N alta, la mineralización del nitrógeno es baja, aunque la del carbono sea considerable. Sin embargo, si el suelo es ácido la relación C/N decrece poco puesto que una parte del nitrógeno orgánico tiende a lixivarse. Si el suelo es neutro, los microorganismos degradan aún más activamente los sustratos carbonados y necesitan desarrollar un proceso de denitrificación asimilativa utilizan

do los nitratos del suelo para formar sus tejidos y favorecer la multipli-  
cación celular.

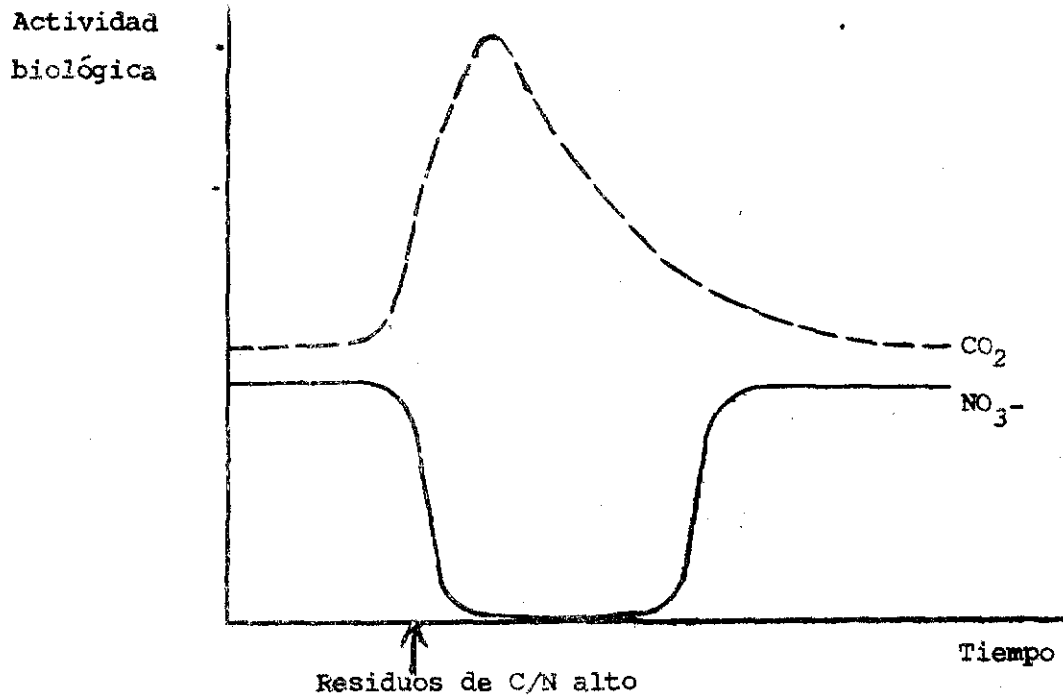


Figura 6.7.- Influencia de la aplicación de restos vegetales de C/N alta sobre la nitrificación y la mineralización del carbono de un suelo de C/N baja.

#### Razón C/H

Algunos químicos han estudiado la variación de esta razón según el tipo de suelos (Kononova, 1966). Esta razón crece cuando el humus se encuentra más evolucionado (10,8 en las sustancias húmicas de un podsol y 21,35 en el caso de un Chernozem). En los suelos muy activos, desaparecen las sustancias alifáticas sencillas ricas en hidrógeno, por causa de su asimilación y de su reorganización en polímeros aromáticos o con cadé

nas desaturadas (enlaces  $C = C$  o  $C \equiv C$ ).

#### Coefficiente de extracción y de polimerización

Es muy corriente utilizar la proporción de materia orgánica extractable con un líquido neutro o alcalino para determinar el grado de evolución de esta materia orgánica (Tiurin, 1951; Kononova, 1966).

Sin embargo, los métodos de extracción directa por soluciones de soda o de pirofosfato no son suficientes para tener una idea completa de la actividad de la humificación, pues no se conoce la composición de la fracción inextractable. En muchos casos, la fracción inextractable constituye la mayoría del carbono orgánico. Se puede determinar su grado de incorporación a la materia mineral después de eliminar por flotación en un líquido inerte la materia fresca o poco evolucionada.

- La fracción densa, inextractable en los reactivos clásicos se llama humina. Es una materia muy evolucionada que tiene varios orígenes:

- Polímeros precipitados por oxidación intensa
- Materia fenólica, protéica combinada a las arcillas (directamente por adsorción o por puentes  $Ca^{++}$  y  $Fe^{+++}$ ).

- Las sustancias extractables pueden obtenerse por una sola extracción, sea con soda diluída (N/10) o con un agente complejante (pirofosfato de sodio). La solución de extracción puede ser también una mezcla de ambos productos (Kononova, 1966). A veces se hacen sucesivas extracciones con soluciones de pH crecientes para clasificar las sustancias húmicas según su

grado de combinación con la parte mineral (Duchaufour y Jacquin, 1966). Ver un ejemplo en la Figura 6.8.

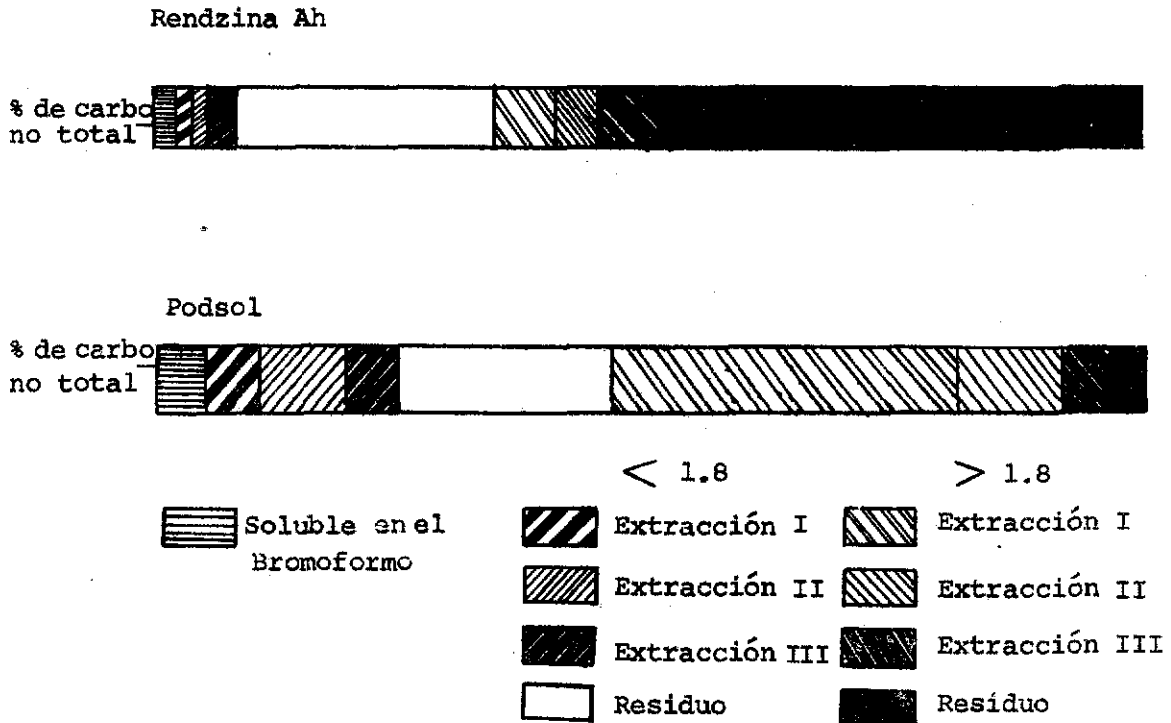


Figura 6.8.- Ejemplo de extracción del humus de una Rendzina (Ah) y un podsol (Bh). (Según Dormaar et al, 1971).

- Separación densimétrica ( $a = 1.8$ )
- Tres extracciones de pH decrecientes: Pirofosfato pH 7 (I), pH 10 (II); Soda pH 13 (III).

- En las sustancias extractables, se pueden distinguir los ácidos húmicos y fúlvicos. Los primeros pueden precipitar en medio ácido a partir de pH 3.0, mientras que los fúlvicos son solubles a cualquier pH. Esta diferencia se debe a la razón "grado de polimerización/cargas aniónicas", que es más alta en los ácidos húmicos. La medida del contenido de carbono en ambas formas de ácidos extractables permite determinar la razón AF/AH, que

es generalmente inferior a la unidad en los suelos que tienen un grado de humificación alto.

- Por electrofóresis, y también por cromatografía de papel o de columna en medio neutro o alcalino tamponado, se puede precisar el grado de polimerización de los ácidos húmicos. Se distinguen los ácidos húmicos pardos muy móviles y poco condensados y los ácidos húmicos grises poco móviles, muy polimerizados y combinados con las arcillas finas.

#### Actividad microbial del humus

Dos tipos de experimentación pueden hacerse para medir la actividad microbial del suelo. Se distinguen los métodos de numeración que son métodos de cultivos, y los métodos físico-químicos que pueden ser de cultivos, o efectuarse in situ. El lector podrá consultar Pochon (1954), sobre el detalle de las técnicas.

#### Métodos de numeración

Sirven para caracterizar todas o parte de las especies microbiales que existen en una suspensión acuosa de suelo de concentración adecuada. Se necesita aislar los microorganismos interesantes en medio de cultivos que, según su composición y pH pueden ser universales o muy específicos.

La numeración de la microflora total se hace a menudo en cajas de Petri en un medio universal compuesto por agar, y poco rico en nutrientes. Después de 8 días en la estufa a 28°C, todas las colonias micro

biales que tienen una existencia efectiva o potencial en el suelo estudiado, pueden desarrollarse con una densidad que permite una numeración fácil de los hongos, actinomicetos y bacterias.

La medida de un tipo de actividad microbial puede hacerse también pesando la biomasa total presente en un medio de cultivos específico o midiendo la densidad óptica del cultivo por nefelometría.

#### Métodos físico-químicos

En este caso se hace el estudio de la formación o de la desaparición de una sustancia química bajo la acción de ciertas clases de microorganismos.

Ya hemos visto un ejemplo de estos métodos: evaluación directa de la velocidad de mineralización del nitrógeno en un suelo colocado en la estufa. Los otros métodos utilizados con mucha frecuencia son:

- a) Dosificación del amoníaco formado en una muestra de suelo por desaminación microbial de las proteínas, o por denitrificación.
- b) Apreciación de la celulólisis en el campo o en el laboratorio.
- c) Determinación de la fijación del nitrógeno molecular por medida exacta del intercambio de gases en un equipo de campo o de laboratorio.
- d) Medida de los intercambios respiratorios (correlación con el rH).
- e) Ultimamente se han hecho ensayos para caracterizar las actividades en

zimáticas de varios tipos de suelo (Bauzon, 1968).

### Otras características

Además de los estudios relacionados con la zoología del suelo (estudio de los artrópodos, anélidos, etc), la bioquímica y la química del humus han tenido mayor desarrollo durante los últimos años.

Actualmente se usan algunas técnicas de purificación de las sustancias húmicas por diálisis, electrodiálisis e intercambio de iones, a fin de realizar estudios más completos.

La espectrografía infrarroja permite una estimación de los grupos (COOH, OH, NH<sub>2</sub>, C=O) del grado de aromaticidad, así como la detección de las trazas de silicatos que quedan combinados con las sustancias purificadas.

La espectrografía ultravioleta y visible complementa un estudio funcional que permite correlaciones entre la estructura y el color de la materia húmica.

Varias metodologías de degradación (ácida, alcalina, pirólisis) conducen al estudio de las moléculas sencillas que constituyen los polímeros y a su identificación cromatográfica (fenoles, ácidos aminados, aminas, etc). Recientemente se han desarrollado técnicas de espectrografía de resonancia magnética nuclear (RMN), de resonancia paramagnética electrónica (R.P.E) y de difracción de los rayos X sobre ciertos tipos de ácidos húmicos. La R.P.E sobre todo, parece ser una técnica interesante

para la determinación de los radicales orgánicos implicados en los procesos de polimerización.

#### CLASIFICACION DE LOS TIPOS DE HUMUS

La primera discriminación dentro de los tipos de humus se hace según la presencia o la ausencia de drenaje natural en el suelo, es decir según las condiciones aeróbicas o anaeróbicas del medio.

Dentro de cada clase se distinguen los tipos según la morfología y la actividad biológica y bioquímica del humus. En cuanto a los subtipos su diferenciación se hace en base a algunas propiedades ecológicas o químicas particulares. Véase el resumen de la clasificación del humus en la Tabla 6.10.

#### Humus formado en condiciones anaeróbicas

Debido a la saturación de agua permanente o casi permanente la actividad microbial es muy baja, y la descomposición de la materia orgánica es muy lenta; se forman capas gruesas hidromórficas, con restos vegetales poco transformados o sustancias intermedias (lignina liberada por destrucción de la celulosa). Estas condiciones caracterizan los suelos de charcos, pantanos y marismas, es decir los suelos turbosos. Estos suelos pueden clasificarse:

- Según la naturaleza de los materiales vegetales originales.

TABLA 6.10 Principales tipos de humus y sus propiedades.

Tipo de humus	Horizontes	Estructura	pH promedio	C/N promedio	saturación de bases %	AF/AH	C/H en los AH
Mull cálcico	A1 20 - 100 cm de pardo oscuro a negro	Fuerte de bloques o granular	$\geq 7$	10	100	0.35* 1.50**	20* ** Chernozem ** Rendzina
Mull forestal	A1 20 - 40 cm pardo gris	Fuerte de bloques o granular	5.5	15	20-60	1.50	15
Mull ándico	A1 10 - 30 cm de pardo oscuro a negro	Moderada o débil de bloques o granular (tixotrópico)	5.5	$\leq 5$	10-40	$> 1$	-
Moder	Ao 1 - 3 cm	Fibrosa	-	-	-	-	-
	A1 variable de pardo gris a negro	Débil granular muy fina	4.5	20	10-20	1.80	-
Mor	Ao 3 - 30 cm	Fibrosa	-	40	-	3.0	-
	A1 2 - 10 cm	granos sueltos	3.5	2.5	$\leq 10$	1.5	10
Armoor	Ao 0 - 5 cm	-	-	-	-	-	-
	A1 10-40 cm	Masiva (plástico)	variable	20	variable	1-2	-
Turba ácida	Ao (f-a) 20 cm hasta varios metros	Fibrosa	3.5	40	10	no hay	$\leq 10$
Turba mesotrófica	Ao (e-a) 20-100 cm de pardo oscuro a negro	Fibrosa a masiva	5.0	25	80	1-2	$\geq 10$

- Según el grado de descomposición. Hay entonces características heredadas y otras adquiridas.

#### Clasificación según el material vegetal

- a) Turbas sedimentarias: generalmente muy finas y profundas. Se desarrollan bajo una vegetación acuática (ranúnculos, plancton, etc).
- b) Turbas fibrosas: formadas a partir de un material más grueso (cañas, juncos, musgos).
- c) Turbas leñosas: proceden de una vegetación de árboles que han podido crecer durante una disminución del nivel freático.

A menudo estos tres tipos pueden suceder , formando pisos. El espesor puede ser superior a 10 metros.

#### Clasificación según el grado de descomposición

- a) Turbas fibrosas: turbas típicas con hidromorfismo estricto (Fibrist o "Peat").
- b) Turbas evolucionadas: cuando el nivel freático baja durante una época bastante larga del año, la ligninólisis puede empezar. La morfología de la turba se modifica, las fibras desaparecen y el color se vuelve más negro. (Saprist o "Muck").
- c) Turbas intermedias: (Hemist).

Además de los criterios morfológicos, la caracterización

de la turba puede hacerse según ciertas propiedades químicas del humus: la proporción de materia hidrosoluble o extractable por un líquido alcalino (soda o pirofosfato) es muy baja en el fibrist típico. Se vuelve más elvada en los hemists (color amarillo o pardo) y los saprist (color negro). Un ensayo sencillo de campo consiste en mirar el color de los hidrosolubles que salen de la turba cuando se aprieta el material entre las manos: el color del líquido se vuelve más oscuro a medida que aumenta el grado de evolución.

En el laboratorio se puede completar la caracterización - por una extracción cuantitativa de las sustancias húmicas con soda N/10, soda tamponada, pirofosfato, etc.

#### Subtipos

a) Turba cálcica (Meso o Eutrófica): caracteriza las turbas de "páramo bajo". Se desarrollan en los fondos de valle sobre sustratos calcáreos. Son turbas infra-acuáticas, siempre mojadas, de carácter fibroso (vegetación de cyperaceas, juncaceas, cañas: Phragmites communis).

Tienen una capacidad de intercambio catiónico muy alto (2,5 me/g) y están casi saturadas por calcio. El pH es superior a 5 y la C/N inferior a 30. Entonces, la descomposición de la celulosa es completa y la nitrificación puede ocurrir.

b) Turba ácida (Oligotrófica): son las turbas de "páramo alto". Aparecen en las aguas pobres en calcio sobre una capa impermeable en los climas bastante fríos y húmedos (montañas). Son a menudo turbas de musgo (Sphagnum).

Debido a su posición alta, estas turbas pueden ser mojadas únicamente por capilaridad y sufrir una transformación superficial bajo la acción de hongos acidófilos; en este caso, pueden parecerse a un hidromor.

Son turbas de pH bajo (4), desaturadas, con un contenido celulósico alto y una C/N elevada (40).

c) Anmoor (descrito por Kubierna, 1953): es un tipo de humus que aparece cuando el suelo evoluciona a la vez bajo la acción de fenómenos aeróbicos y anaeróbicos, es decir cuando la variación del nivel freático es muy amplia. Este humus caracteriza ciertos suelos minerales hidromórficos (Acuoles). La materia orgánica, siempre inferior a 30%, se mezcla con las arcillas y puede encontrarse muy humificada, sobre todo en condiciones cálcicas. Según la saturación de bases, se distinguen:

Anmoor ácido (Oligotrófico)

Anmoor cálcico (Mesotrófico)

#### Humus formado en condiciones aeróbicas

Según la morfología y las propiedades químicas del humus se puede considerar tres tipos principales que no corresponden con los epipedones mólico, umbrico y ócrico de la clasificación americana. Además, el estudio de las condiciones de evolución de la materia orgánica muestran varios subtipos.

Se presenta un esquema de los principales tipos aeróbicos en la figura 6.9 y también las propiedades en la Tabla 6.10.

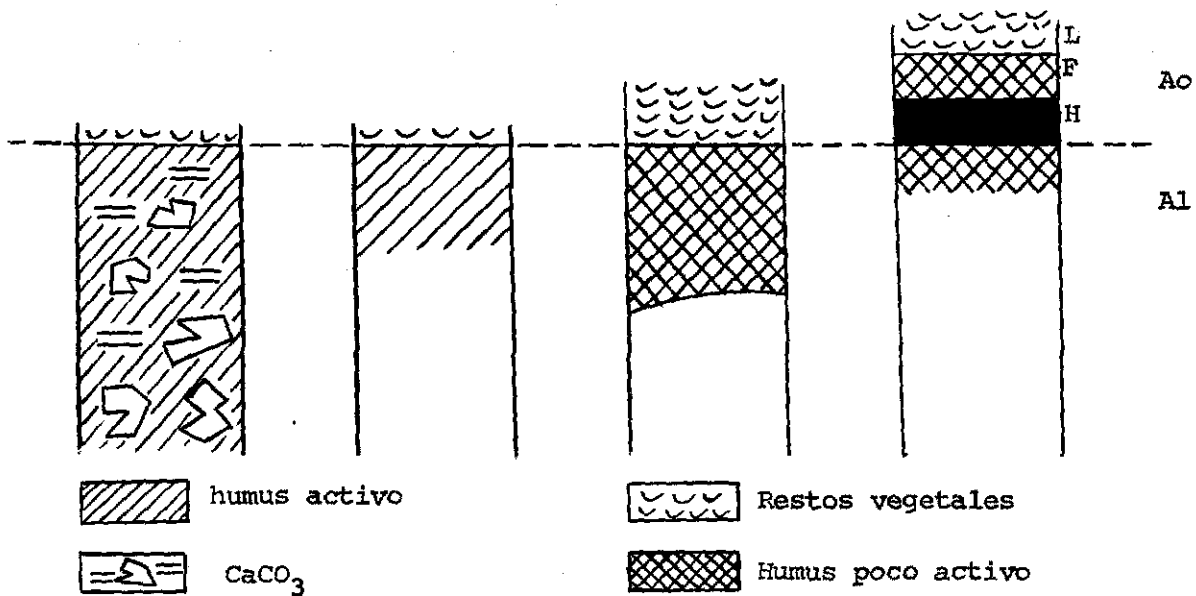


Figura 6.9.- Comparación de los principales tipos de humus (Duchaufour , 1970).

#### Tipo Mull

Es el tipo de humus más desarrollado y evolucionado que caracteriza las estaciones donde la actividad biológica es muy alta, sobre una roca madre rica en bases divalentes (rocas sedimentarias o ígneas; de depósitos eólicos o aluviales), hay una mezcla completa de la materia orgánica con el material mineral. El pH es superior a 6.5, la saturación de bases alta o mediana y la estructura aireada y granulosa. Los suelos que tienen esta capa de humus son muy aptos para cultivos.

#### a) Mull cálcico

Es un humus completamente saturado. Existe en climas templados sobre las rocas calcáreas, o en climas subáridos bajo una vegetación de estepa.

No se ve el horizonte Ao, puesto que la descomposición y la reorganización de los residuos orgánicos es muy rápida. En cambio, el horizonte Al es siempre superior a 10 cm. El humus es muy aireado y la estructura estable. El pH puede ser superior a 7. La razón C/N es de 10 en promedio. Los ácidos húmicos se hallan muy polimerizados y combinados con las arcillas. Sus subtipos son:

- Mull cálcico de rendzina (Rendoles): se caracteriza por la presencia de carbonato de calcio libre en el horizonte. El calcio favorece la oxidación de la lignina y la precipitación precoz de la materia orgánica lo cual se traduce en un grado de polimerización moderado.

Bajo bosque, este humus es más negro, de pH un poco más ácido que bajo césped. En las secciones delgadas se ven granos de caliza (oolitas, numulitas, según el tipo de caliza) rodeados por un precipitado orgánico.

- Mull cálcico de estepa (Boroles). También es saturado, pero sin carbonatos en superficie. Este tipo puede tener un espesor hasta de un metro y presenta el grado máximo de transformación y de polimerización de la materia orgánica; su relación AF/AH varía entre 0 y 1.

- Mull-moder cálcico: este humus se presenta saturado, pero con una rapidez de mineralización más baja, y una estructura menos típica, debido a la escasez de material arcilloso. Este humus caracteriza los suelos calcáreos de montañas.

b) Mull forestal: se parece al mull cálcico, excepto por su espesor que es menor. El tipo genético se desarrolla bajo bosque, pero se puede encontrar también bajo césped. Generalmente de color bastante claro, este humus tiene un pH más ácido (6), con una saturación más baja (50-60%) y una estructura menos estable que el mull cálcico.

Aunque la razón AF/AH sea superior a 1, el ciclo biológico es muy rápido. La proporción de humina es la misma que la del mull cálcico de rendzina.

Como subtipos, se distribuyen:

- Mull eutrófico: se acerca al mull cálcico, pero sin reacción con HCl (ausencia de carbonatos), aún es un horizonte mólico típico.
- Mull mesotrófico: corresponde a la descripción general que se acaba de hacer para el tipo. Caracteriza a los bosques de hojas caducas de clima templado.
- Cryptomull: mull muy activo pero con contenido bajo de materia orgánica y espesor débil. Es característico de los microclimas con poca alternancia. Muy frecuente en clima atlántico y en clima cálido, cada vez que falta una estación seca. Por eso, la polimerización de los ácidos húmicos queda débil. Se acerca al horizonte ócrico de la clasificación norteamericana.
- Mull oligotrófico o ácido: mull de pH muy ácido (4,5), de saturación débil (15 a 25%). Se desarrolla bajo bosque sobre una roca pobre en bases.

Sin embargo, en las zonas de montañas, las variaciones microclimáticas pueden ayudar a la evolución de la materia orgánica.

- Hidromull: este mull caracteriza a los suelos con nivel freático bajo, en los cuales no hay realmente hidromorfismo de superficie, sino ascensión capilar del agua; sobre roca rica en bases, puede tener un grado de evolución igual al del mull cálcico.

- Mull tropical: encontrado por primera vez en la zona forestal tropical de Africa (Costa de Marfil). Este humus se distingue del mull de clima templado por la polimerización débil de los ácidos húmicos, por motivo de la humedad que permanece alta. Desde el punto de vista estructural, saturación y cantidad de humina, es un mull típico (Perraud, 1970).

#### Tipo moder

La mayor diferencia entre el mull-moder y el moder típico es la presencia en este último caso, de un horizonte Ao delgado (3 cm) seguido por un horizonte Al muy oscuro de estructura bastante masiva.

Las secciones delgadas muestran la ausencia del complejo arcillo-húmico y la presencia de deyecciones fecales (bolitas) yuxtapuestas a las partículas minerales. El grado de polimerización es bajo (muchos ácidos fúlvicos) y la humina disminuye mucho. Los principales subtipos son:

a) Moder forestal: humus forestal en el cual empieza la degradación (a veces podsolización). La C/N aumenta hasta 25, y la saturación de bases es

baja (inferior a 20%). El pH es también bajo (5).

b) Hidro-moder: corresponde al hidromull, pero con una época de hidromorfismo más larga, que impide la actividad biológica y la formación del complejo arcillo-húmico. Es un tipo de humus "estacional" que puede tener una acidez variable.

c) Moder de altitud: (Alpino o subalpino), humus de altitud desarrollado bajo césped. Es muy corriente en las montañas atlánticas y en la zona alpina. Es siempre muy negro con un contenido alto de materia orgánica, pero con una estructura granular fina.

d) Moder cálcico: humus encontrado en las zonas calcáreas o secas. La ausencia de complejo arcillo-húmico es debida al secamiento, a la escasa madurez del suelo y a la ausencia de arcillas mineralógicas. Cuando su espesor aumenta puede considerarse como un mor cálcico.

#### Tipo mor

El mor se encuentra en medios poco activos, con un "turnover" (ciclo) muy lento de la materia orgánica. En el horizonte Ao se definen 3 capas que corresponden a la transición entre el lecho vegetal y la materia orgánica completamente mezclada a la parte mineral.

- Capa L: es de naturaleza completamente orgánica; las secciones delgadas muestran un aspecto muy fibroso, con una estratificación en donde se pueden reconocer los cortes de órganos vegetales. Las deyecciones fecales son generalmente mucho más raras que en el moder.

- Capa F; A ese nivel empieza la "fermentación" de la materia orgánica y desaparece la estratificación. Las paredes de los tejidos se degradan (ligninólisis).

- Capa H; Las estructuras vegetales han desaparecido casi por completo, lo que no significa que haya una total humificación. Se puede ver una mezcla de la materia orgánica con la parte mineral; por ejemplo en un Podsol hay granos de cuarzo sin revestimientos orgánicos.

- Horizonte Al: El aspecto descrito en la capa H se encuentra más definido. El horizonte es negro con materia vegetal reciente, pero es también difícil de identificar las estructuras de los tejidos. En el Podsol, los granos de cuarzo; son muy abundantes, desnudos o a veces revestidos por una capa negra de materia orgánica precipitada.

El espesor de cada capa depende mucho del subtipo de mor: Todos los subtipos presentan una humificación y una mineralización lenta. La vegetación acidófila tiene una razón C/N alta y produce por degradación muchas sustancias solubles que se polimerizan lentamente por falta de oxígeno y de pH alto. Por consiguiente hay migración de estas sustancias ácidas que pueden provocar procesos de alteración y de complejación de los cationes  $Al^{+++}$ ,  $Fe^{++}$  y a veces  $Fe^{+++}$ .

#### b) Subtipos

- Xeromor: Mor seco, fibroso, de zonas con mucho sol y sobre roca de tipo am

na. Únicamente las capas D y F tienen bastante espesor.

- Hydromor: Mor "estacional" debido a un hidromorfismo temporal (por eso no es una turba). Típico de los suelos minerales de tipo Stagnogley).

- Mor cálcico: Mor formado sobre caliza, a menudo dura. El A1 es más grueso que el A0. El A1 es casi un moder. La saturación de bases puede ser alta (70%) y el pH alrededor de 6.

### Casos particulares

En este último párrafo, se presenta una discusión rápida de las propiedades de dos tipos de humus bastante frecuentes en Colombia: el de los Andosoles y el de los Vertisoles.

Se hablará también de dos horizontes de acumulación más o menos orgánicos: el horizonte espódico y el horizonte de los Planosoles. No son "humus", pero merecen un estudio particular. El espódico por su contenido de alófanos puede compararse con el humus árdico. El segundo, porque pertenece a un tipo de suelo cuya génesis todavía no está bien conocida.

#### El horizonte "B" de los Planosoles

Los Planosoles han sido descritos como suelos hidromórficos formados en condiciones ecológicas parecidas con las de los "Psudogleys", pero bajo un clima local más contrastado (Conea et al, 1971). Existen planosoles en las zonas templadas de Europa, (Begon y Jamagne, 1971) y en el centro de los Estados Unidos (Kleiss, 1973); pero, los planosoles más evolucionados

se encuentran en las zonas mediterráneas y tropicales.

El horizonte "B" de estos suelos se caracteriza por un contacto abrupto con el horizonte A<sub>2</sub>, que puede ser completamente blanco. Se debe notar que la acumulación de materia orgánica no es una característica de todos los Planosoles. Raras veces el contenido de carbono es superior a 2%. La materia orgánica no está mezclada con la parte mineral, sino que se presenta como un depósito pelicular muy negro encima de los pedos. A menudo, el aspecto puede ser vértico.

El origen de estos depósitos orgánicos no es evidente. En primer lugar se debe explicar el mecanismo de la acumulación de las arcillas, y luego la formación de las películas orgánicas. Cuando existen cutanes, se podría admitir un origen del horizonte argílico por lixiviación; sin embargo, en la mayoría de los casos, no se puede descartar procesos de alteración y de eliminación lateral del hierro y de las arcillas. En cuanto a la materia orgánica, se pueden proponer varias teorías:

- Migración bajo forma complejada soluble tipo podsolización: esta teoría es poco probable, puesto que el horizonte A<sub>1</sub> presenta a menudo una buena saturación de cationes favorables a la estabilización de los complejos.
- En medio neutro; lixiviación mecánica del complejo arcillo húmico: en el horizonte B, se formarían órgano-argilanas de la misma manera que las ferri argilanas. Desafortunadamente, esta teoría contradice el papel "estabiliza-dor" de la estructura generalmente reconocido a los complejos arcillo-húmicos del horizonte A<sub>1</sub>.

- Brinkman (1970) propone una interpretación química para estos suelos expuestos a la alternancia de humedad y de sequía. Durante su reoxidación, el hierro  $Fe^{++}$  disocia el agua, liberando iones  $H^+$  que permiten la alteración de las arcillas. Esta acidez permitiría también la migración de los complejos organo-minerales solubles.

- En otros casos, el origen del depósito orgánico se explica muy bien. Los Planosoles pueden ser heredados de suelos sódicos antiguos: la materia orgánica se depositó en el "B" del Solonetz después de migrar en el perfil bajo forma de humatos de sodio. Luego cambiaron las condiciones ambientales, el Solonetz evolucionó en Solod y más tarde volvió a saturarse con  $Ca^{++}$  intercambiable.

#### El humus de los Vertisoles

Los Vertisoles, o arcillas negras tropicales tienen un humus de tipo "Mull", pero con un complejo especial debido a la alta cantidad de arcillas de relación 2:1 (40 a 60%). Se forman en clima cálido con humedecimientos y secados alternos e intensos.

El humus es negro, saturado en bases; su contenido de materia orgánica es bajo (2 a 4%) y la relación C/N es de 15. La polimerización y la aromatización de la materia orgánica pueden ser superiores a la del Chernozem. A veces, no hay ácidos fúlvicos. La materia orgánica resulta difícilmente extractable en medio alcalino.

Se han descrito varios mecanismos de adsorción de la materia

orgánica en las arcillas (véase capítulo VII). Según varios autores la ma yor parte de la materia orgánica inextractable de los Vertisoles y Chernozem queda retenida entre las hojas de la montmorillonita (Martín y Pérez, 1969); Komada y Schnitzer, 1972).

Sin embargo, esta teoría es muy controvertida (Dudas y Pavluk, 1969; Gorbunov et al, 1971). Clásicamente, se considera que el calcio tiene el papel principal en la génesis de este humus, y asegura la estabilización de los polímeros orgánicos, formando puentes entre los sitios electronegativos de la arcilla y los ácidos húmicos grises. Recientemente se ha podido com probar que el hierro, muy abundante en los Vertisoles, no se presenta únicamen te fijado en las arcillas sino que forma complejos altamente estables con los ácidos húmicos grises (Nguyen, 1972).

En estos suelos, el color negro no se puede explicar única mente por la presencia de una materia altamente aromática: las numerosas com binaciones órgano-minerales típicas de estos suelos son en una gran parte res ponsables de esta característica (Hess y Schoen, 1964; Filip, 1969).

#### Evolución de la materia orgánica en presencia de alófanas

El horizonte humífero de los Andosoles y el horizonte espódi co tienen la propiedad común de estar compuestos en su mayor parte por comple jos insolubles constituídos por silicoaluminatos amorfos (alófanas). Ambos ho rizontes se caracterizan por su capacidad de fijación de la materia húmica, protegiéndola contra la acción microbial. Son complejos oscuros, hidrófilos, tixotrópicos en húmedo y pulverulentos en seco (sobre todo Andosoles).

### Andosoles

Cuando las alófanas no proceden directamente de vidrios volcánicos, se forman por alteración rápida de los otros minerales. Es la ausencia de contraste estacional y sobre todo la humedad la que impide la recristalización.

Al pH del suelo, las alófanas son capaces de retener una gran proporción de aniones. Por eso, la fijación de humus es muy alta (Saly, 1971).

El humus, muy negro, se caracteriza por su densidad baja, debida a la red muy floja de las alófanas. Su porosidad es muy alta, lo que explica una buena homogenización de la materia orgánica, y el espesor bastante grueso del humus. La capacidad de cambio catiónica es muy alta, por motivo de las cargas variables, también propiedad de las alófanas. Eso explica la saturación de bases baja a pH 7; al pH del suelo (4.5-6), tiene un valor medio.

Debido a la evolución de la materia orgánica, este humus es un mull; tiene una razón C/N de 15, y alta actividad biológica en superficie.

Según la saturación, se distinguen:

Andosoles eutróficos (mólicos)

Andosoles mesotróficos (ácidos)

Según el color se distinguen:

Andosoles melánicos (negros)

Andosoles crómicos (pardos)

Hay tipos de transición con los suelos pardos cuando la cantidad de alófanos baja por recristalización, o con los podsoles, cuando aparece la migración del aluminio y del hierro en condiciones muy ácidas y húmedas (papel de la vegetación). En este caso, el humus evoluciona hacia un moder.

#### Horizonte espódico

En los podsoles muy ácidos, la neoformación de las arcillas es débil en los horizontes superficiales. La sílice es soluble y la alúmina forma complejos con la materia orgánica. Ambos compuestos pueden migrar y después precipitar al nivel del horizonte B formando un gel alofánico (Flack, 1972).

El hierro (sobre todo ferroso) puede también formar complejos con moléculas orgánicas que pueden ser sencillas (ácidos fúlvicos). Estos complejos son solubles en medio ácido y precipitan en el B al contacto de las alófanos, formando el horizonte espódico.

El horizonte espódico es de color negro o coloreado por los óxidos e hidratos de hierro. Contienen generalmente muchos granos de cuarzo rodeados por revestimientos amorfos y oscuros de materia orgánica, hidróxidos de hierro y aluminio. Su razón C/N es siempre superior a 15.

Según el color y la composición de la sub-capa del horizonte se distinguen:

- Sub-horizonte Bs: horizonte de color ocre, debido a un contenido elevado de

hidróxido de Fe y Al. Puede ser más rico en aluminio, pero la cantidad de hierro es siempre alta. La materia orgánica está compuesta sobre todo por ácidos fúlvicos, aniones sencillos que llegan en su mayoría hasta el Bs , debido a la mayor movilidad de sus complejos con el aluminio.

En ciertos casos el hierro puede precipitar bajo una forma endurecida, o formar concreciones (Alios, horizonte plácico).

- Sub-horizonte Bh: es el tipo húmico que se encuentra encima del horizonte Bs en los podsoles más típicos. Es sobre todo rico en ácidos húmicos - que han formado complejos con el hierro y con el aluminio y que han precipitado por oxidación y polimerización en el medio más aireado del horizonte B. En las secciones delgadas se ven granos de cuarzo revestidos por cutanes órgano-minerales o minerales (organanes y sesquanes).

La materia orgánica, muy negra, se caracteriza sobre todo por su alta tasa de extracción con las soluciones descomplejantes (ácido oxálico, pirofosfato de sodio).

#### BIBLIOGRAFIA

##### Manuales generales

- AUBERT G. y J. BOULAINÉ. 1967. La Pédologie. Col. Que sais-je. Presses - Universitaires de France.
- BUCKMAN H.O y N.C. BRADY. 1960. The Nature and Properties of Soils. McMillan Cy, N.Y.
- DOMMERMUES Y. y F. MANGENOT. 1970. Ecologie Microbienne des sols. Masson et Cie, ed. Paris.

- DUCHAUFOUR P. 1970. Précis de Pédologie. Masson et Cie, ed. Paris. 481 p.
- \_\_\_\_\_. 1971. Processus de Formation des Sols. Biochimie et Geochimie CRDP. Nancy. 182 p.
- HARBORNE J.B. 1964. Biochemistry of Phenolic Compounds. Acad. Press. London.
- HENIN S., R. GRAS y G. MONNIER. 1969. Le Profil Cultural. Masson et Cie, ed. Paris.
- KONONOVA M.M. 1966. Soil Organic Matter. 2a. Edición. Pergamon Press.
- Mc LAREN A.D y G.H. PETERSON. 1967. Soil Biochemistry. T.I. Marcel Dekker. N.Y.
- \_\_\_\_\_, y S. SKUJINS. 1971. Soil Biochemistry. T. II Marcel Dekker. N.Y.
- POCHON J. 1954. Manuel Pratique d'Analyse microbienne du Sol Masson et Cie. Ed. Paris. 123 p.
- \_\_\_\_\_, y H. DE BARJAC. 1958. Traité de Microbiologie des sols. Dunod ed. Paris.
- SCHNITZER N. y S.U. KHAN. 1972. Humic Sustances in the Environment. Marcel Dekker, N.Y.

#### Artículos citados

- BAUZON D. 1968. Application des Methodes enzymatiques et respirometriques a la caracterisation des horizons de Surface. Tesis U. de Nancy, Francia.
- BEGON J.C. y M. JAMAGNE. 1971. Sur la génèse des sols limoneux hydr morphe en France. Pseudogley and gley. Transactions of Com.V and VI of the Int. Soc. Soil Sci.
- BRINKMAN R. 1970. Ferrolisis, anhydromorphic Soil forming process. Geoderma 3(3). 199-206.
- CARBALLAS T., F. ANDREUX y F. JACQUIN. 1971. Repartition des principaux Constituants d'un vegetal marqué au 14 C dans les composés humiques d'un sol a mul. Bull. AFES. 3: 29-38.
- DECKERS J. y R. VANSTALLEN. 1955. Agricultura. III. 3: 311.

- DOMMERMUES Y. 1968. Dégagement tellurique de CO<sub>2</sub>. Mesure et signification. Rapport general. Ann. Inst. Pasteur. 115: 627-656.
- DORMAAR J. F., M. METCHE y F. JACQUIN. 1970. Extraction and purification of Humic Acids from a Rendzina Ah and a podsol Bh Horizon. Soil Biol. Biochem. 2: 285-293.
- DUCHAUFOR P. y F. JACQUIN. 1966. Nouvelles Recherches sur l' extraction et le fractionnement des Composés humiques. Bull. ENSA. 8: 3-24.
- R. DUDAL. 1971. Planosols. Pseudogley and gley. Transactions of Com. V and VI of the Int. Soc. Soil Sci. p 274-285.
- DUDAS M.K.J. y S. PAVLUK. 1969. Naturliches Auftreten von organo-mineralischen komplexen in Typischen dunklen Tschernozemen. Geoderma. 3: 5-17.
- FILIP Z. 1969. Characteristics of Humic substances in a Soil incubed with additions of Bentonite. Soils & Fertilizers. 32 (6) p 519 No. 4220.
- FLACK K. 1972. The Differentiation of the Cambic Horizon of Andepts from the Spodic Horizon. Panel Suelo Volcánicos. Pasto (Colombia).
- FLAIG W. 1970. Contribution a la connaissance de la Constitution et de la Synthèse des acides humiques. Science du Sol. 2: 39-71.
- \_\_\_\_\_. 1971. Organic Compounds in Soil. Soil Science. 3 (1): 19-33.
- FREUDENBERG K. y A.C. NEISH. 1968. Constitution and Biosintesis of Lignin. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg, New York.
- GORBUNOV N.I. G.L. YEROKHINA, G.N. SHCHURINA y V.V. DOKICHAYEV. 1971. Relationship between Soil minerals and Humic Substances. Soviet Soil Sci 3 (4): 468-480.
- HAIDER K. y J.P. MARTIN. 1967. Synthesis and transformation of phenolic compounds by Epicoccum nigrum in relation to humic acid formation. - Soil Sci. Amer. Proc. 31: 766-772.
- \_\_\_\_\_. 1969. Phenolic Polymers of Stachybotrys atra, Stachybotrys Chartarum and Epicoccum nigrum in relation to humic acid formation. Soil Sci 107: 260-270.
- HANDLEY W.R.C. 1954. Mull and Mor Formation in Relation to Forest Soil. Bull. For. Comm. London. 23: 115.
- HESS C. y U. SCHOEN. 1964. Al Awamia. 13: 135-144.
- KLEISS H.J. 1973. Loess Distribution along the Illinois Soil Development Sequence. Soil Sci. 115 (3): 194-198.

- KOMADA H. y M. SCHNITZER. 1972. Evidence of interlamellar adsorption of organic Matter by Clay in a Podsol Soil. *Soils & Fert.* 35 (2) No. 917.
- KUBIENA W.L. 1953. *The Soils of Europe. Illustrated Diagnosis and Systematics.* Thomas Murby, London.
- LEMEE G. 1967. *Oecol. Plant.* 2 (9): 285.
- MARTIN J.P. y K. HAIDER. 1971. Microbial Activity in Relation to Soil Humus Formation. *Soil Sci.* 3 (1): 54-63.
- MARTIN MARTINEZ F. y J.L. PEREZ RODRIGUEZ. 1969. Interlamellar adsorption of a Blackearth humic acid on a Na-montmorillonite. *Zietch.Fur. Pflanz. Dung. u. Bodenk.* 124 (1): 52-57.
- NGUYEN KHA. 1972. Essai de caracterisation des complexes argilo-humiques de quelques types de sols en fonction des formes de liaison entre le fer et les composés humiques. *Science du Sol.* 2: 61-70.
- PARSONS J.W. 1970. Some aspects of the Chemistry of Soil Organic Matter. *Reports on the Progress of Applied Chemistry.* 55: 411-422.
- PERRAUD A. 1970. Citado por Duchaufour P. 1970. *Précis de Pedologie.* Masson et Cie, ed.
- SALY R. 1971. Allophane occurrence in Some Central Slovakian Soils and Possibilities of its Determination. *Mineralia Slovaca.* 3 (10): 135-144.
- SIMONARD P. y J. MAYAUDON. 1963. Etude des transformations de la Matière Organique du Sol au moyen de Carbone 14. Report on OEA-IAEA Techn. Meet. Pergamon Press. 245-258.
- SMITH K.A. y RESTALL S.W.F. 1971. The occurrence of ethylene in anaerobic soil. *J. Soil Sci.* 4: 430-443.
- TIURIN I.V. 1951. Un método de análisis para el estudio comparativo de los constituyentes del humus del suelo. (en ruso). *Acad. Sci. URSS. Publ. Inst. de suelos Dokuchaiev.* 38: 32 p.
- ZOTTL H. 1960. Dynamik der Stickstoffmineralisierung im organischen Waldbodenmaterial. I. Beziehung Zwischen Bruttmineralisierung und Netto mineralisierung. *Pl. & Soil.* 13: 166-182.

## VII

\*Por Francis Andreux  
Misión Técnica Francesa

### EL NITROGENO EN LOS SUELOS

#### EL NITROGENO EN LA NATURALEZA

El nitrógeno total terrestre representa  $2 \times 10^{17} \text{T}$ , o sea 30 ppm en peso de la tierra. Aparentemente el nitrógeno no forma parte de los elementos más abundantes en el globo terrestre, pero su distribución en las diferentes capas de nuestro planeta no es homogénea. En la Figura 7.1 se ha representado la sucesión supuesta de estas capas. Cada capa se caracteriza más que todo por su espesor, su densidad y su composición química específica:

- El núcleo, o siderósfera está compuesto por metales y no contiene nitrógeno.
- La calcósfera es la zona donde se concentra la mayoría del nitrógeno terrestre (96%), más que todo en forma de óxidos nitrogenados.
- La litósfera es muy pobre en este elemento; su contenido es solamente de 0.02%, lo que representa 0.2% del nitrógeno terrestre.
- La hidrósfera alcanza a disolver 0.02% de nitrógeno, o sea 0.5% del ele

mento total.

- En la atmósfera, la concentración de nitrógeno es la más alta (75,5% del peso) pero no representa más del 2% del nitrógeno total, debido a la vez a su baja densidad y a su espesor débil: el 90% de la masa total atmósférica se encuentra en sus primeros 10 km.
- La pedósfera (humus, plantas) tampoco tiene una contribución importante; contiene  $14 \times 10^{10} T$ , o sea  $0.7 \times 10^{-4} \%$  del nitrógeno total.

De toda la masa del nitrógeno terrestre, se puede considerar que solo un 5% está involucrado en los procesos de la superficie. En efecto, los traspasos entre la calcósfera y la corteza se limitan a la emisión de gases nitrogenados bajo forma de emanaciones volcánicas. En cuanto al nitrógeno de la litósfera, se encuentra concentrado en algunos yacimientos bien localizados (Nitratos de Chile).

A pesar de su baja cantidad en la pedósfera, el nitrógeno tiene un papel funcional muy importante en el reino viviente. Se encuentra en la mayoría de los metabolitos esenciales (proteínas protoplásmicas, vitaminas, enzimas, hormonas de crecimiento, ácidos nucleicos, clorofilas, lípidos complejos, etc). Por lo tanto, el nitrógeno está involucrado en la mayoría de los procesos bioquímicos vitales: síntesis proteica, crecimiento de los tejidos, transmisión de las características genéticas y en la mayor parte de los procesos microbiales de degradación y de síntesis.

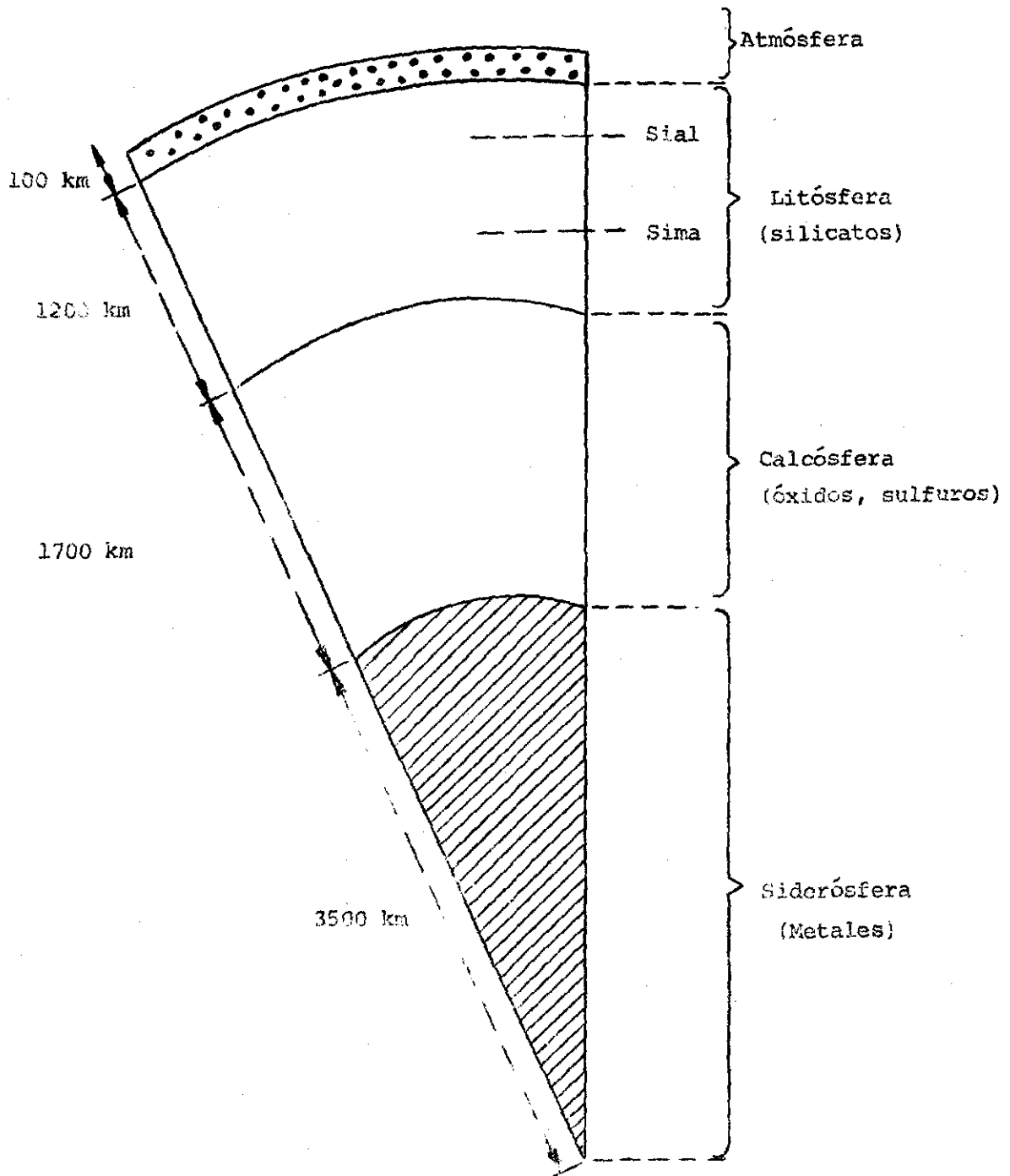


Figura 7.1.- Corte del globo terrestre

En el suelo, se van a encontrar también interacciones biológicas y químicas complejas, involucrando las formas gaseosas, salinas y orgánicas del nitrógeno. Existen entre la atmósfera, los vegetales y el suelo, numerosos intercambios que toman parte de un conjunto conocido bajo el nombre de Ciclo del Nitrógeno. Este ciclo es importante a la vez por las numerosas vías metabólicas que él requiere y por sus consecuencias al nivel de las propiedades físicas, químicas y agrícolas de los suelos.

#### LAS FORMAS QUÍMICAS DEL NITRÓGENO DEL SUELO

##### Nitrógeno gaseoso

Las formas gaseosas toman parte de la atmósfera del suelo. La forma más abundante es el nitrógeno molecular  $N_2$ . Pero se encuentran también intermedios o productos gaseosos de reacciones bioquímicas, tales como  $NH_3$ ,  $NO$  y  $N_2O$ . El nitrógeno molecular constituye la principal reserva para los organismos del suelo que lo asimilan mediante el proceso de fijación.

##### Nitrógeno de las sales minerales

El nitrógeno mineral corresponde a las formas asimilables por las plantas. Sin embargo, la proporción de nitrógeno mineral en el suelo, raras veces es superior al 5% del nitrógeno total del suelo. Eso puede explicarse por la existencia de una regulación natural de los procesos metabólicos, que suministran el nitrógeno a las plantas y a los microorganismos, a medida de sus necesidades. Esta regulación tiende a limitar las pérdidas por difusión o por lixiviación del nitrógeno mineralizado.

Las formas minerales corresponden a los iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), formados por mineralización biológica o química de las sustancias orgánicas. Una baja proporción procede de las lluvias; las descargas eléctricas que ocurren en la alta atmósfera, provocan la ionización del nitrógeno y la formación de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  (440 y 180 microgramos por litro respectivamente, según datos obtenidos en Inglaterra). Los iones nitrogenados se encuentran en las soluciones del suelo bajo forma de sales minerales u orgánicas (acetato de amonio), asimilables por las plantas. El ión amonio puede encontrarse en posición intercambiable, o en forma fijada entre las hojas de las arcillas. Los horizontes orgánicos, humus turboso, "Mor" de los Espodosoles, tienen también la propiedad de fijar irreversiblemente el ión amonio, mediante la formación de enlaces covalentes C-N.

#### Nitrógeno orgánico

Los suelos contienen en promedio 50% de su nitrógeno bajo formas orgánicas fácilmente degradables, mientras que el otro 50% corresponde al nitrógeno de las sustancias complejas del humus; el método más clásico para separar las varias formas químicas del nitrógeno de los compuestos húmicos consiste en una hidrólisis en medio ácido (HCl 6N ; hirviendo durante 16 horas), seguida por un fraccionamiento adecuado. En la Tabla 7.1, aparece un ejemplo de este fraccionamiento, según los resultados de Flaig (1970).

TABLA 7.1 Repartición del nitrógeno en un ácido húmico (Flaig, 1970)

NH <sub>4</sub> OH	Nitrógeno hidrolizable (%)		Residuos (%)
	Amino-ácidos	Amino-azúcares	N heterocíclico y/o amino-fenoles
10-25	20-40	1-5	50

#### Amino-ácidos y proteínas

En el suelo, el nitrógeno se encuentra en una proporción muy débil bajo la forma de amino-ácidos sencillos, pues estos compuestos se degradan muy rápidamente dentro del ciclo de mineralización. Al contrario, la forma polimerizada de péptidos y proteínas es la más corriente en los ve getales y en todas las fracciones del humus (ver Figura 7.2). Se debe notar que las proteínas vegetales sufren una reorganización durante la humifica ción y que la proporción de proteínas específicamente microbiales aumen ta con el grado de evolución de los compuestos húmicos.

Al someter las proteínas a la hidrólisis, se liberan los amino-ácidos, con predominio de glicina, alanina, leucina, serina, ácido as pártico, ácido glutámico, lisina, arginina, prolina. A partir de los ácidos húmicos más evolucionados, se obtienen también unos ácidos aminados no pro teicos (ácido  $\alpha$ -diamino pimélico, ácido  $\alpha$ -amino butírico, etc), que son pruebas del papel de las bacterias en la formación de los ácidos húmicos (Simonard et al, 1967; Decau, 1971). A menudo, la proporción de nitrógeno hidrolizable es superior en los suelos cultivados (Khan, 1971).

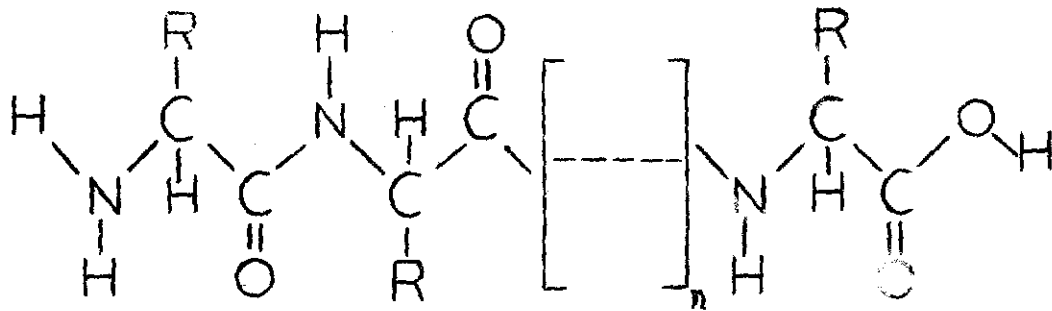


Figura 7.2.- Estructura general de las proteínas

También, la hidrólisis de las proteínas, produce cantidades importantes de amoníaco, que proceden por una parte de la degradación de las amidas (glutamina, asparagina) o de la desaminación de ciertos amino-ácidos.

#### Amino-azúcares

La gran mayoría de los amino-azúcares, corresponde a los polímeros de la Glucosamina y de la Galactosamina; su origen es la quitina, tipo de cera que endurece las alas de los insectos; aquélla sigue una serie de reacciones enzimáticas bajo la acción de la quitinasa, que la transforma en amino-azúcares simples. Varias bacterias producen también amino-azúcares, a menudo la acetil-glucosamina; Azotobacter produce aminos de numerosos azúcares sencillos.

La proporción de los amino-azúcares varía mucho según los suelos. Según Gallali (1972), estas sustancias representan 3-4% del nitrógeno orgánico de los Podsoles y 10% del nitrógeno de los Vertisoles, o sea 40 mg de amino-azúcar en 100 g de horizonte Al de Podsol y 400 mg de amino-azúcar en 100 g de horizonte Al de Vertisol. En los suelos activos su concentración aumenta con la profundidad, lo que corresponde a una reorganización microbial del nitrógeno de los amino-ácidos en sustancias de tipo polisacáridos.

Los amino-polisacáridos, son sustancias muy estables, que tienen sin lugar a duda un papel importante en la estabilización de la estructura de los suelos; solo un tratamiento ácido permite hidrolizarlos y extraerlos; 5% es el máximo encontrado en los ácidos húmicos, pero los ácidos fúlvicos y la humina son más ricos. La hidrólisis puede causar la desaminación parcial de los amino-azúcares, liberando amoníaco; se obtiene siempre más amoníaco por hidrólisis de los ácidos fúlvicos, que de las otras fracciones húmicas del suelo.

#### Heterociclos

El nitrógeno que resiste la hidrólisis es llamado sin pruebas directas, Nitrógeno heterocíclico; en realidad, sólo una pequeña proporción de este nitrógeno procede de sustancias vegetales o microbiales heterocíclicas (véase Figura 7.3). Por fusión alcalina de un ácido húmico, ha sido posible extraer hasta 5% del nitrógeno total en forma de compuestos derivados del Pirrol o del Indol.

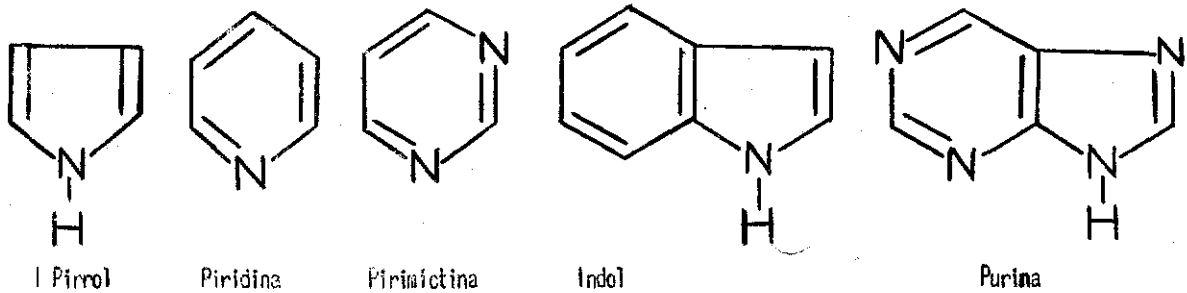


Figura 7.3.- Principales formas heterocíclicas del nitrógeno en los precursores de los compuestos húmicos.

La mayor fuente de Pirrol es la clorofila, cuyo núcleo está formado por cuatro anillos pirrólicos que complejan el magnesio; los ácidos nucleicos, ARN y ADN, incluyen bases heterocíclicas, púricas o pirimidicas (Adenina, Uracile, Citosina, Timina); en ciertas vitaminas, se encuentran formas heterocíclicas del nitrógeno ( $B_1$  = Pirimidina-Tiazol;  $B_6$  = Piridoxina; Biotina); también existen lípidos complejos que llevan bases amidadas, pero son escasos en los tejidos vegetales. En los suelos encharcados, la microflora sintetiza varias aminas, que son productos de oxidación incompleta de los compuestos nitrogenados del vegetal.

#### Hetero-policondensados

La mayoría del llamado nitrógeno heterocíclico, procede de reacciones de condensación entre el nitrógeno amoniacal, peptídico o proteico y otras sustancias orgánicas complejas.

Varias teorías fueron propuestas:

a) Teoría ligno - proteica (Waksman, 1932 y 1936): la lignina quedaría inmovilizada por condensación de sus moléculas fenólicas con el nitrógeno

proteico.

b) Teoría tano - proteica (Handley, 1954): condensación de la lignina - con los taninos; los compuestos más estables se obtienen con los taninos "condensados", en los humus ácidos (Mor de podsol).

c) Teoría lignina - amonio (Mattson, 1942): pequeñas cantidades de ión amonio agregadas a un suelo orgánico, reaccionan con la lignina y se fijan irreversiblemente. El ion amonio, lo mismo que el oxígeno, participa en el proceso de polimerización de los polifenoles y está incluido como puente entre las unidades fenólicas.

d) Teoría quinones - compuestos aminados (Laatsch, 1950; Flaig, 1960) . En las condiciones de pH de los suelos, cualquier polifenol que puede oxidarse dando una quinona, es capaz de condensarse con el ión amonio, los amino-ácidos, los péptidos o las proteínas. Es la teoría más probable y más general; las otras tres teorías son aspectos de esa última. Varios vegetales - dan precursores negros de los ácidos húmicos, formados según este proceso (Haba, banana, etc). Las melaninas microbiales, proceden también de transformaciones de este tipo, por ejemplo en Aspergillus niger, Epicoccum nigrum; un ejemplo del fenómeno de condensación aparece en la Figura 7.4.

En estos polímeros, el nitrógeno de la cadena proteica es hidrolizable, mientras que los grupos  $\text{NH}_2$  - terminales fijados en los polifenoles, son muy resistentes; constituyen el nitrógeno amino - fenólico. La degradación parcial de esta cadena por los microorganismos provoca la pre

cipitación del polímero, que puede fijarse en las arcillas; eso explica que en los suelos activos, los complejos quinonas - proteínas se incorporan a la humina poco después de su formación.

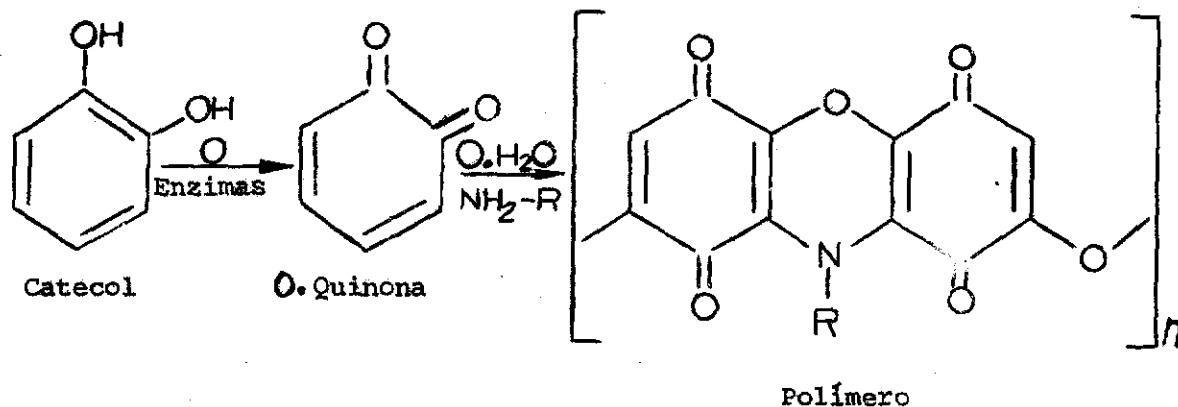


Figura 7.4.- Ejemplo de síntesis melánica

e) Teoría azúcares - compuestos aminados (Maillard, 1912 y 1917). La condensación de los azúcares con las proteínas produce sustancias negras llamadas melanoidinas. Son compuestos que liberan amoníaco durante su hidrólisis. Se encuentran a menudo en los ácidos fúlvicos.

### Combinaciones órgano-minerales

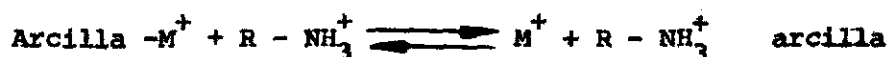
#### Mecanismos

Numerosos compuestos nitrogenados pueden fijarse en las arcillas:  $\text{NH}_4^+$ , amino-ácidos, proteínas, ácidos húmicos. Hay numerosos mecanismos de fijación que conducen a complejos arcillo-húmicos de estabilidad muy variable. En los suelos, los complejos más estables no son removibles por las soluciones alcalinas y constituyen la humina. El nitrógeno de la humina puede ser directamente fijado en las arcillas, o ser "heterocíclico" den

tro de los polímeros húmicos adsorbidos. Según Mortland (1970), los principales mecanismos de formación de los complejos arcillo-húmicos son los siguientes :

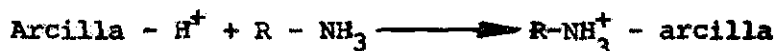
a) Fijación catiónica

- Por intercambio de iones



Este esquema es válido para  $NH_4^+$  y compuestos orgánicos amonados. Los pH bajos favorecen este intercambio. La naturaleza del metal  $M^+$  también interviene. Para fijar un ion alkylamonio ( $R-NH_3^+$ ) en una montmorillonita, se ha encontrado un orden de efectividad decreciente para los metales:  $Al^{+++} > Ca^{++} > Li^+$ .

- Por protonación, (caso de las arcillas  $H^+$ )



Es una reacción ácido-básica de alta energía que da compuestos casi irreversibles.

b) Fijación aniónica

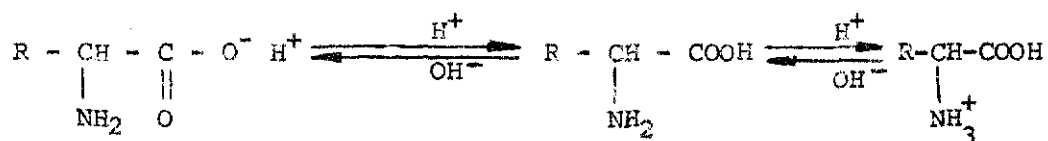
Los aniones orgánicos y la arcilla deben repelerse, pero se ha observado experimentalmente una interacción entre el ácido benzóico y la montmorillonita:



Los benzoatos formados, se quedan en la superficie de la arcilla.

Este fenómeno es más un intercambio que una fijación. Depende del metal considerado. Experimentalmente se obtiene por interacción de vapor de ácido benzóico y de la arcilla seca. En la naturaleza, se supone también la posibilidad de adsorción de los benzoatos a partir de una solución acuosa. Este proceso puede tener un papel en la fijación de los polímeros húmicos.

c) Fijación por dipolos: en un  $\alpha$ -amino-ácido, la disociación respectiva de  $-\text{COOH}$  y de  $-\text{NH}_2$  depende del pH:



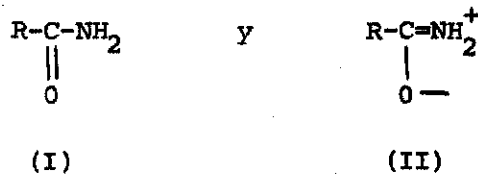
Para la adsorción, el pH ácido es más favorable. Además, el  $\text{COOH}$  puede disminuir la afinidad del amino-ácido con la arcilla. Se encontró que el orden de afinidad decreciente es el siguiente:

$\epsilon > \gamma > \beta > \alpha$  -amino-ácidos, o sea que esta afinidad disminu

ye a medida que el grupo  $-COOH$  está más cerca del grupo  $-NH_2$  en la molécula.

Hay una excepción en el caso de la glicina ( $NH_2-CH_2-COOH$ ), que es suficientemente pequeña para tener una estructura casi plana e introducirse entre las hojas de las arcillas (Sieskind, 1962).

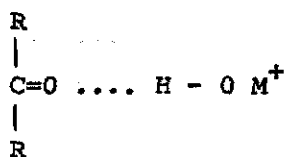
En el caso de las amidas, hay una resonancia entre las dos estructuras:



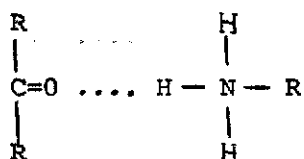
I interviene cuando hay fijación catiónica por el grupo  $-NH_2$ .

II es la forma que actúa en el proceso de enlace oxígeno-metal.

d) Enlace hidrógeno: es muy frecuente y puede intervenir entre compuestos orgánicos y arcillas o mediante moléculas de agua.



En el caso de un catión metálico hidratado y de una molécula orgánica,



En el caso de dos moléculas orgánicas



anteriormente nombrados.

Ciertos autores hacen la diferencia entre adsorción y enlace (Harter y Stotzky, 1971). En ambos procesos de fijación, el porcentaje de materia orgánica fijada en la arcilla, depende de la concentración del compuesto orgánico en la solución de equilibrio, lo que se representa gráficamente en la forma de una isoterma de Langmuir. En el caso de las proteínas, la isoterma de adsorción es distinta de la isoterma de enlace. Esta última se obtiene después de un lavado repetido de los complejos resultantes de la adsorción. La isoterma de enlace no tiene cuenta de las moléculas débilmente ligadas por fuerzas de Van der Waals (Figura 7.5).

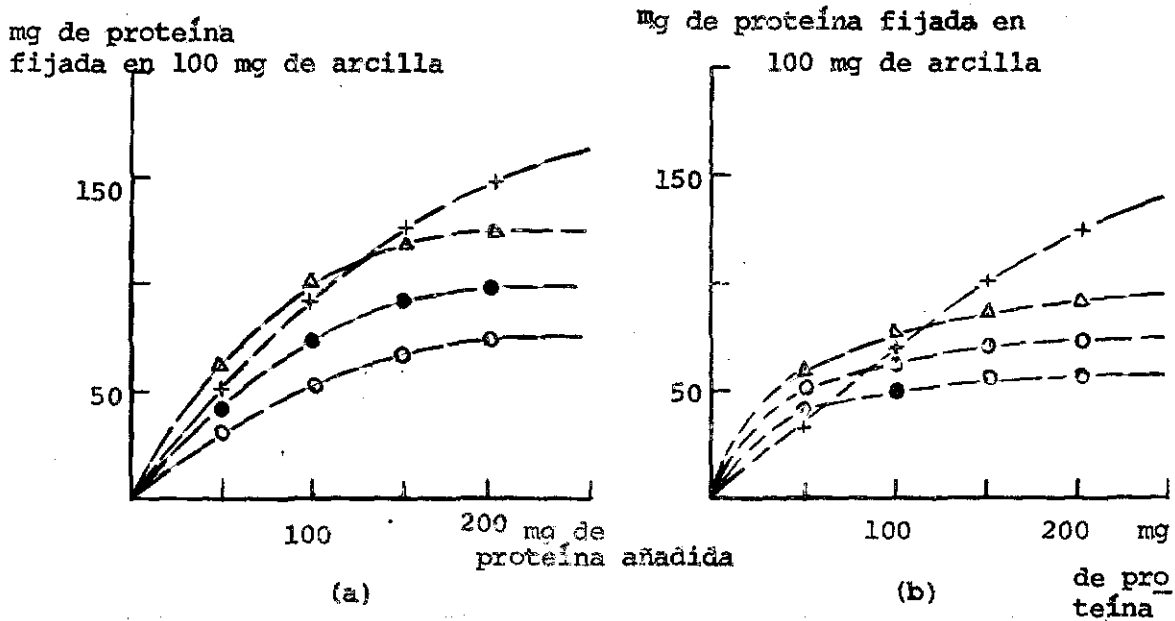


Figura 7.5.- Isothermas de adsorción (a) y de fijación (b) de cuatro proteínas en una montmorillonita H<sup>+</sup>. (Según Harter y Stotzky, 1971).

Δ-Δ Caseína	$p^I=4$ ; PM = 12200
O-O Ovalbumina	$p^I=4.5$ ; PM = 45000
●-● Chimitripsina	$p^I=8.5$ ; PM = 24000
+--+ Catalasa	$p^I=11$ ; PM = 14000

Para las proteínas también el orden de efectividad de los cationes de carga de la arcilla es el siguiente:  $H > Na > Ca > Al > La > Th$ , (Influencia de la valencia). Pero en las proteínas y los ácidos húmicos, este orden puede variar por la intervención de otros factores tales como peso molecular, formación de dipolos, puentes de hidrógeno, punto isoelectrico; la adsorción tiende a aumentar con el peso molecular, y cuando el pH se acerca al pHi de la molécula compleja.

También se debe distinguir el porcentaje de materia fijada y la estabilidad del complejo. En el caso de la fijación de ácidos húmicos en una montmorillonita, se ha encontrado que el porcentaje de fijación disminuye según la sucesión de cationes siguientes:  $H^+ > Ca^{++} > Fe^{+++}$ , como lo muestra la Figura 7.6.

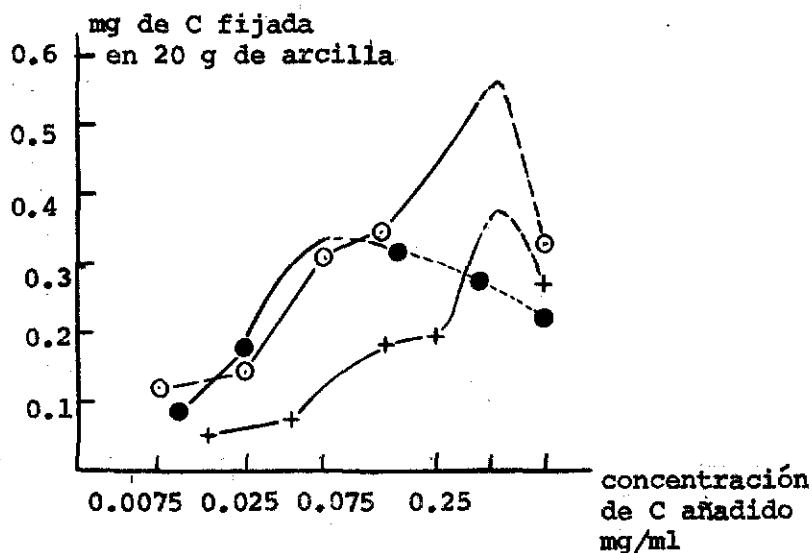


Figura 7.6.- Isotermas de adsorción de una solución de ácidos húmicos en una montmorillonita. (Según Valla et al, 1972).

- montmorillonita H<sup>+</sup>
- +—+ montmorillonita Ca<sup>++</sup>
- montmorillonita Fe<sup>+++</sup>

Pero, al extraer la materia orgánica con los reactivos alcalinos clásicos, se nota que la estabilidad de la humina es máxima en el caso de una carga con  $\text{Ca}^{++}$  y mínima en el caso de una carga protónica (Valla et al, 1972).

Para las arcillas 1:1, hay una adsorción externa. En el caso de la montmorillonita, varios autores admiten una fijación entre las hojas si el tamaño molecular del compuesto orgánico es compatible con la expansión de la arcilla (véase capítulo VI).

### Métodos de determinación

#### Nitrógeno total y principales formas minerales

Se deben determinar dos formas, la orgánica y la mineral. El microanálisis por combustión o método Dumas es el único que permite la dosificación simultánea de ambas formas. Necesita un sistema de dos hornos el primero corresponde a la fase de combustión, liberando los óxidos de nitrógeno; el segundo permite la reducción de todos los óxidos en nitrógeno molecular, que se dosifica por volumetría o por cromatografía gaseosa.

Sin embargo, los métodos químicos son los más utilizados por los pedólogos. Se practican entonces dos dosificaciones distintas.

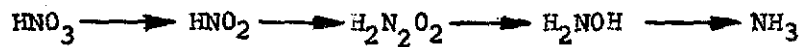
a) Nitrógeno amoniacal y orgánico total: (método Kjeldahl). Se hace una reducción del nitrógeno orgánico del suelo, en presencia de un catalizador incluyendo cobre y selenio, en medio sulfúrico concentrado. Se forma  $\text{NH}_4^+$  que se libera agregando NaOH 30%. Se destila  $\text{NH}_3$  con arrastre de vapor hacia una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La titulación se hace con NaOH de normalidad conoci

da, haciendo un blanco. Se puede también fijar  $\text{NH}_3$  en una solución de ácido bórico y dosificarlo por un ácido fuerte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

b) Nitrógeno nitroso, nítrico y amoniacal: sobre una muestra de suelo fresco, se hace una extracción con  $\text{CaCl}_2$  1N. El  $\text{NH}_4^+$  intercambiable es desplazado por  $\text{Ca}^{++}$ , mientras que los nitratos y nitritos se disuelven directamente.

-  $\text{NH}_4^+$  se dosifica directamente después de añadir una base

-  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  están reducidos por la aleación de Dewarda (mezcla Al, Zn, Cu) en presencia de una base:



$\text{NH}_3$  se dosifica según el mismo procedimiento anterior

c) Nitrógeno amoniacal fijado: el nitrógeno amoniacal "nativo" fijado en las arcillas puede representar una proporción apreciable del nitrógeno total, por ejemplo, en el horizonte B de ciertos suelos lixiviados, ricos en arcillas de relación 2/1. Su dosificación requiere la eliminación del  $\text{NH}_4^+$  intercambiable y la destrucción de la materia orgánica en condiciones que eviten la fijación del amonio neoformado.

Se puede utilizar un tratamiento del suelo al autoclave en una solución de KOH 1N, para eliminar el  $\text{NH}_4^+$  de intercambio y una destrucción de la materia orgánica por el peróxido de hidrógeno en presencia de KCl.

Ultimamente se ha propuesto un solo tratamiento con hipobro

mito de potasio en medio alcalino (Bremner, 1965).

Luego se destruyen los silicatos con una solución de ácido fluorhídrico, para liberar el ion amonio, que se dosifica por el método de Kjeldhal.

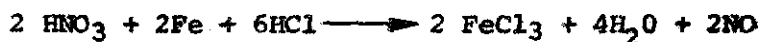
d) Dosificación de los nitritos por colorimetría (Mathieu, 1946)

Se usa el clorato de metafenileno-diamina sulfúrico. Este reactivo da una coloración amarilla con los nitritos; se puede dosificar por colorimetría. Sirve sobre todo para las aguas naturales.

También sirve el ácido sulfanílico y alfa-naftil amina en medio acético; conduce a un azóico rojo. Es el principio del método de Griess para la determinación de los nitritos en los medios de cultivos microbiales.

e) Dosificación de los nitratos por volumetría (Mathieu, 1946)

Es el método de Schloessing. Se hace una reducción de los nitratos por el mercurio o el hierro, formando NO que se puede dosificar por volumetría.



f) Identificación del amoníaco

Para averiguar la liberación de  $\text{NH}_3$  en un cultivo microbial se utiliza el reactivo de Nessler. El yoduro de mercurio reacciona con  $\text{NH}_3$

dando un color amarillo o pardo en medio alcalino ( $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{I}_3$ ).

#### Principales Formas Orgánicas

a) Amino-ácidos (Moore y Stein, 1954): es el método más corriente; utiliza en un medio poco ácido la formación de un complejo morado entre los amino-ácidos y la ninhydrina. (Púrpura de Ruhemann).

Los amino-ácidos de un extracto hidrosoluble de suelo o de un hidrolizado de ácido húmico, están purificados por filtración sobre una resina de intercambio de cationes. La intensidad del derivado formado con la ninhydrina se mide por colorimetría, haciendo la comparación con una curva patrón. Esta reacción permite también la identificación cromatográfica de los amino-ácidos (Moffat y Lyttle, 1959).

Nota: este método sirve también para dosificar el  $\text{NH}_4\text{OH}$  disuelto.

El púrpura de Ruhemann puede dosificarse por un método tipo Kjeldahl. Ahora se utilizan métodos de cromatografía de columna o gaseosa que permite la dosificación simultánea de cada uno de los ácidos amina dos.

b) Amino-azúcares (Stevenson, 1967): se extraen del suelo y sobre todo de la humina, por hidrólisis fuerte con HCl a  $105^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

Después de purificar los amino-azúcares con un sistema de resinas de intercambio iónico, se estudia su reacción con el para-dimetilaminobenzaldehído. (Reactivo de Ehrlich). Se obtiene un color rosado-morado que se compara con una curva patrón, obtenida con glucosamina pura.

c) Sustancias indólicas: el triptófano y el ácido indol-acético (*auxina*) se dosifican según el procedimiento anterior, pues reaccionan con el reactivo de Ehrlich.

d) Nitrógeno amino-fenólico y heterocíclico: sobre un residuo de hidrólisis de un ácido húmico, se puede averiguar si todo el nitrógeno está presente bajo forma de amino-fenoles o si es realmente heterocíclico.

Se utilizan reactivos específicos del enlace N-H, como el 2,4-dinitrofluoro-benceno (Sanger, 1945; Haider *et al*, 1965; Andreux *et al*, 1971). En la Figura 7.7, el nitrógeno amino-fenólico (1) reacciona y fija el grupo dinitro-fenil. El nitrógeno realmente heterocíclico (2) no reacciona.

De la comparación de la razón C/N del producto antes y después del tratamiento, se verifica si todo o parte del nitrógeno ha sido sustituido, y se saca la proporción de nitrógeno realmente heterocíclico, en el residuo de hidrólisis del ácido húmico,

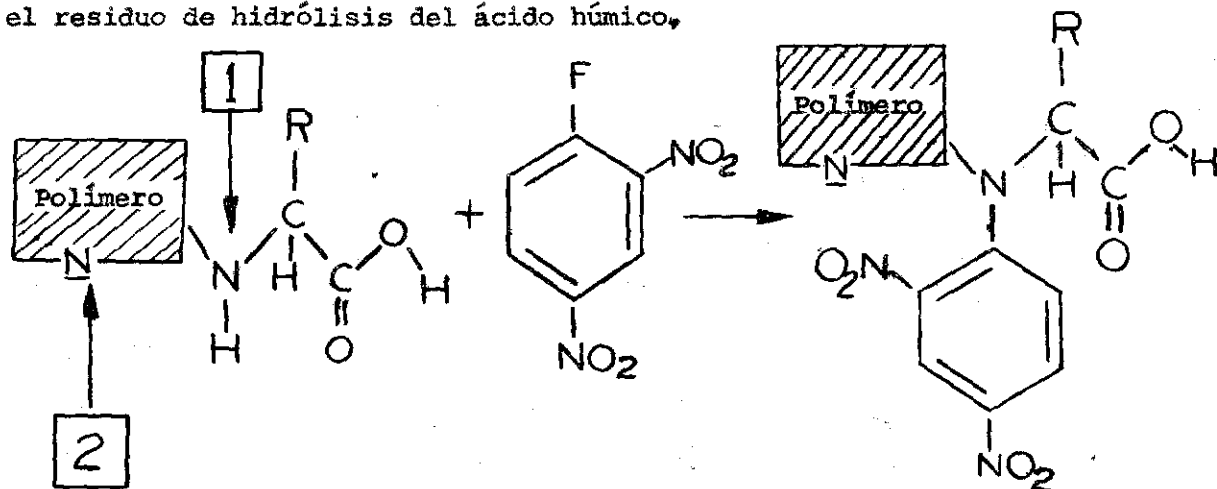


Figura 7.7.- Reacción de dinitro-fenilación de los grupos  $>N-H$

Relación entre la cantidad de nitrógeno y el tipo de suelo

Expresión en Porcentaje del Suelo Total

El contenido de nitrógeno total varía mucho según el tipo de suelo. Expresado en porcentaje, puede ser un índice de fertilidad. Se presenta un ejemplo en la Tabla 7.2.

TABLA 7.2 Relación entre el nivel de fertilidad y el contenido de nitrógeno del suelo

Nivel de fertilidad	Contenido en %
muy pobre	Inf. a 0,03
pobre	0.03 a 0.15
mediano a bueno	0.15 a 0.25
rico	0.25 a 0.35
muy rico	Sup. a 0.35

La Relación C/N

La representación anterior del contenido de nitrógeno no tiene en cuenta la cantidad de materia orgánica del suelo; por consiguiente, parece mejor expresar el nitrógeno total en base al carbono orgánico. Para los suelos se define la razón C/N, como un índice de la aptitud a la mineralización de los horizontes orgánicos y de la actividad biológica total del suelo. En el capítulo VI, se pudo observar que en general, esta re

lación varía en función de la acidez del suelo, de 40 o más para el Mor de Podsol o la turba oligotrófica a 10 en el caso del Mull de Chernozem o de Rendzina.

Para los ácidos húmicos y fúlvicos, también es posible de terminar la relación C/N (Tabla 7.3).

TABLA 7.3 Repartición del nitrógeno y del carbono en los ácidos fúlvicos y húmicos (Kononova, 1966).

Tipo de suelo	Ácidos húmicos			Ácidos fúlvicos		
	C%	N%	C/N	C%	N%	C/N
Podsol boreal	56.11	4.52	12.6	52.37	1.21	43.2
Podsol cultivado	57.63	4.81	11.9	42.63	4.12	10.4
Suelo gris forestal	61.20	3.88	15.7	47.46	3.03	15.8
Chernozem	62.13	3.58	17.4	44.84	2.35	19.1

En general, los ácidos húmicos son más ricos en nitrógeno total que los fúlvicos; los últimos tienen valores de la relación C/N que se acercan más a la del suelo.

#### EL CICLO DEL NITROGENO

Las reservas nitrogenadas de la pedósfera proceden sobre todo de la atmósfera. A través del proceso de fijación, el nitrógeno es reducido, asimilado y transformado en compuestos orgánicos, bajo la acción de los microorganismos.

Esta fijación es endergónica y necesita entonces el consumo de nutrientes energéticos (glúcidos), suministrados por la fotosíntesis (fijación simbiótica) o por la descomposición de los restos vegetales (fijación libre). Esto muestra que el ciclo del nitrógeno está relacionado con el ciclo del carbono. De donde, el concepto de ciclo del nitrógeno es muy artificial, puesto que hay un ciclo global de la materia orgánica, con muchas interacciones entre varias vías metabólicas.

En el presente capítulo, se exponen las consideraciones básicas para el pedólogo y el agrónomo. El lector podrá también referirse a los siguientes autores: Alexander (1961); Dommergues, y Mangenot (1971) ; Graham (1972) y Roze (1972).

La Figura 7.8 representa las principales etapas del ciclo del nitrógeno en el suelo.

Cuando mueren las plantas y los microorganismos, su nitrógeno se incorpora provisionalmente a la "Reserva orgánica nitrogenada del Suelo". Bajo esta forma, el nitrógeno es poco aprovechable por los organismos superiores y se necesita entonces una mineralización bajo la acción de los hongos, actinomicetos y bacterias responsables de la descomposición. Este proceso sigue 3 etapas: hidrólisis enzimática de las proteínas, desaminación de los aminoácidos (amonificación) y oxidación biológica del amoníaco (nitrificación). Los nitratos formados pueden:

- Ser absorbidos por los vegetales fototrópicos o lixiviarse
- Aceptar  $H_2$  en los medios anaeróbicos, dando nitritos y amoníaco que pue

de fijarse en el suelo, volatilizarse o estar utilizado por las plantas.

A veces, los nitritos están reducidos en  $N_2O$ , luego en  $N_2$  molecular (denitrificación "verdadera").

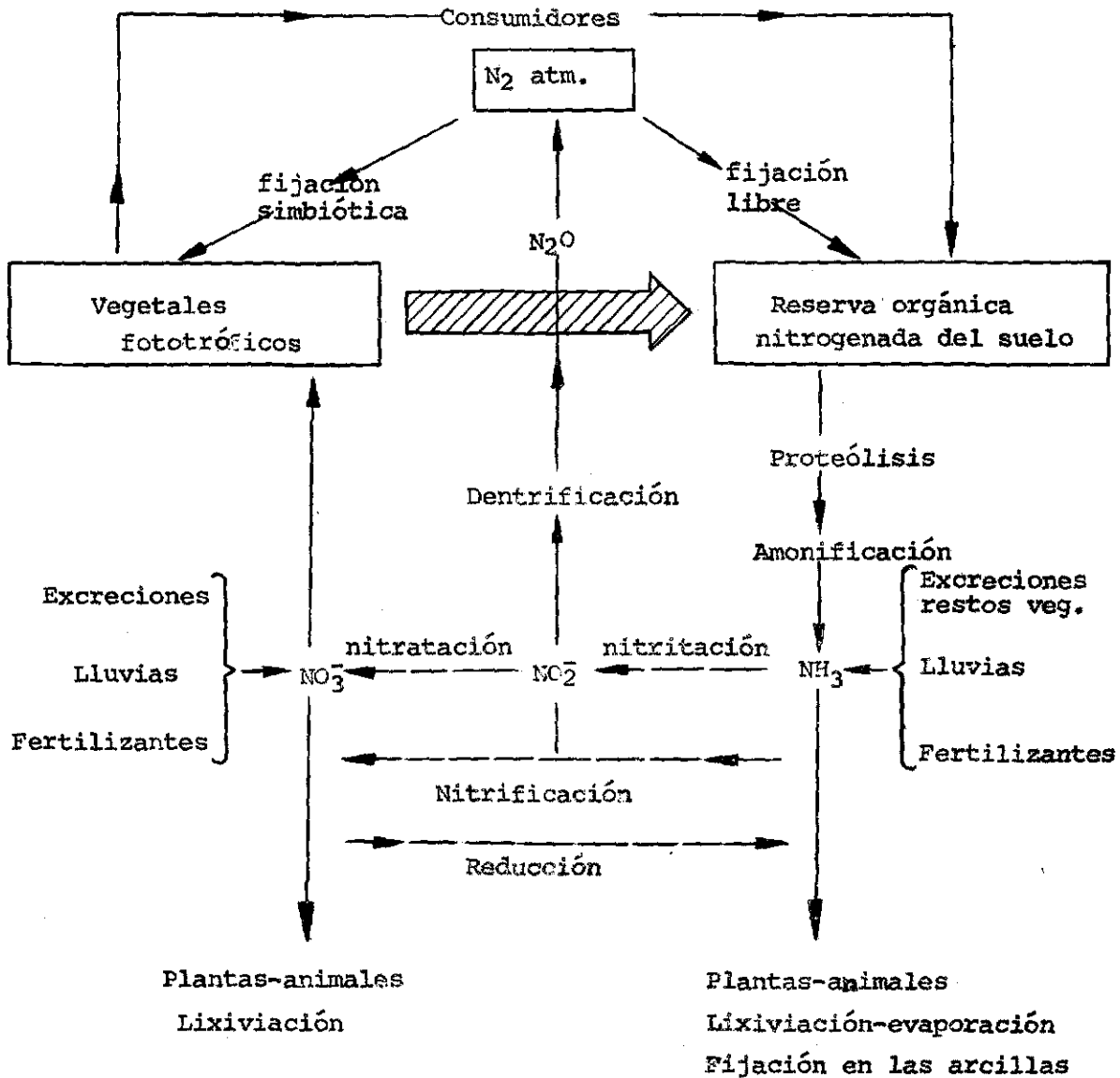


Figura 7.8.- El ciclo del nitrógeno

El ciclo del nitrógeno aparece entonces como una característica del suelo. Según los parámetros ambientales: pH, humedad, aireación, temperatura, fuentes de nutrientes orgánicos o minerales, el nitrógeno va a seguir una u otra de las vías metabólicas anteriormente expuestas. En el caso de los suelos aireados, será la vía:



Si falta la aireación, aparece en lugar de la vía 3, el proceso de denitrificación verdadera.

#### Fijación del nitrógeno atmosférico

La fijación simbiótica es un fenómeno conocido desde largo tiempo, pues las leguminosas se han utilizado siempre para aumentar las reservas nitrogenadas del suelo. La fijación libre, fue percibida por Berthelot (1888), y confirmada por Winogradski (1890); éste mostró el poder fijador de Clostridium past. Después de la identificación de Azotobacter en 1900 por Beijerinck, se ha reconocido el poder fijador de muchas bacterias (B. polymyxa, Pseudomonas, Aerobacter aerogenes), actinomicetos (Nocardia), hongos (Pullularia), algas azules, etc.

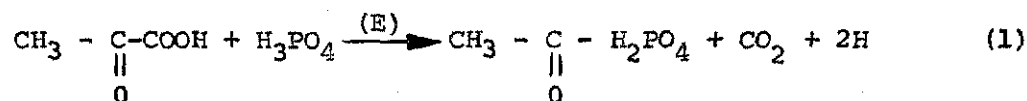
Se estima que la mayoría de las ganancias nitrogenadas en los suelos, es sobre todo debida a los procesos de fijación microbiana (10<sup>8</sup>T/año en el mundo), pues la cantidad traída por las lluvias es muy débil. La fijación simbiótica aparece más importante, aunque no enriquezca inmediatamente la reserva orgánica. En cuanto a la fijación libre, es en general cuantitativamente menos importante; sin embargo, se han podido propo

ner recientemente, métodos que permiten una determinación bastante exacta del papel de este proceso directamente en el campo.

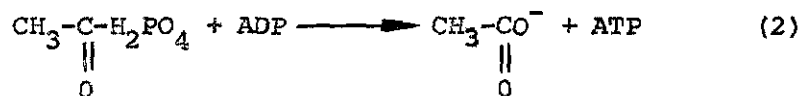
### Mecanismo General de la Fijación

Los organismos fijadores, poseen un sistema enzimático que permite la reducción del nitrógeno al amoníaco. Esta reacción requiere la participación de una fuente biológica de hidrógeno y de una fuente de energía.

a) Fuente de hidrógeno: el hidrógeno procede de la degradación fosfoclástica del ácido pirúvico de la célula microbial.



b) Fuente de energía: el traspaso del grupo fosfato de la molécula de acetilfosfato hacia la adenosina-difosfato, forma una molécula de adenosina-trifosfato, de alto nivel energético.



c) Complejo enzimático hidrogenasa/nitrogenasa: el orden de las reacciones es el siguiente:

- Activación del hidrógeno por la hidrogenasa



- Activación del nitrógeno por la nitrogenasa

Necesita la intervención de un transportador de electrones, la ferredoxina.



El nitrógeno molecular, después de penetrar por difusión en las células, reacciona con la nitrogenasa, en presencia de la ferredoxina reducida.



El complejo enzima-sustrato formado en (5), reacciona con la ATP liberada por la reacción (2), liberando el amoníaco, y regenerando la nitrogenasa.



Luego el amoníaco entra en el metabolismo de la biosíntesis de los amino-ácidos y de las proteínas.

Se debe anotar que este proceso general de asimilación del nitrógeno molecular, presenta variaciones según los organismos fijadores. Por ejemplo, en el caso de Azotobacter, la naturaleza exacta del transportador de electrones es todavía incierta.

#### Fijación libre del nitrógeno

##### a) Bacterias responsables

- Azotobacter: bacterias Gram<sup>-</sup> aeróbicas; cuando envejecen, tienen un aspecto de cocci de 2 a 6 micras según las especies. La especie más frecuente es Azotobacter Chroococcum.

- Beijerinckia. Tipo de bacilo bastante corto, aeróbico: se caracteriza por su crecimiento lento y una producción de mucilagos. Frecuentes en los suelos tropicales.

- Clostridium pasteurianum. Bacilo polimórfico, generalmente fino, anaeróbico estricto.

b) Elementos de fisiología de las bacterias

- pH: las bacterias son bastante tolerantes. Azotobacter es neutrófilo (7,2-7,6) pero puede soportar máximos de 9 a 10 y mínimos de 4,8-4,5. Beijerinckia es más bien acidófila (óptimo 5,5-6) y acepta pH extremos de 3,5 y 9. Clostridium es el más tolerante y se desarrolla en suelos de cualquier pH (4 a 8).

- Humedad: el riego, el hidromorfismo leve y temporal, favorecen el desarrollo de las bacterias. En las épocas secas, se forman quistes (Azotobacter) o esporas (Clostridium), muy resistentes. Las otras especies son más frágiles, lo que limita su extensión.

- Aireación. Azotobacter es el más exigente; su consumo de oxígeno es de 300 microl/mg/h, pero puede adaptarse a condiciones más difíciles, aumentando su poder de fijación. Clostridium es anaeróbico, pero bastante tolerante, pues admite 30 mg de  $O_2$ /l de  $N_2$ ; esto se presenta cuando hay una actividad biológica global del medio suficientemente alta, para disminuir la presión del oxígeno. Beijerinckia es aeróbica.

- Fuentes de carbono. En cultivos puros, Azotobacter acepta varios medios

(mannitol, acetatos etc), aún muy complejos (celulosa, lignina). En condiciones naturales, tienen tendencia a utilizar los subproductos de la microflora asociada (ácido pirúvico, benzóico, subproductos de la celulólisis). Las Beijerinckias son exigentes, utilizan los alcoholes, los ácidos orgánicos, pero no pueden asimilar el ácido benzóico. Clostridium puede adaptarse a medios compuestos por azúcaras, dextrina, alcoholes y ácidos orgánicos.

- Fuentes de nitrógeno. Atmósfera y nitrógeno combinado en el medio de cultivo: Azotobacter y Beijerinckia, consumen la urea,  $\text{NH}_4^+$ , los amino ácidos y de vez en cuando los iones  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  después de una fase de adaptación. En presencia de nitrógeno combinado en el medio, hay inhibición de la producción de las enzimas de fijación, lo que elimina la utilización del nitrógeno molecular.

- Sales. Las colonias de Azotobacter pueden adaptarse a condiciones de salinidad; se encontró hasta  $10 \cdot 10^6$  Azotobacter/g de tierra, en ciertos suelos salinos.

- Nutrientes esenciales. El fósforo es indispensable para los fijadores: Azotobacter se desarrolla bien en los suelos fosfatados. El molibdeno y el hierro son también indispensables, porque toman parte de las enzimas de fijación. El molibdeno no es necesario para el crecimiento; el hierro sí, sobre todo en el caso de Beijerinckia (buena adaptación en los Oxisoles). El calcio es aceptado como reserva alcalina ( $\text{CaCO}_3$ ), sin función nutricional.

- Inhibidores químicos.  $\text{H}_2$  molecular,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CO}$ .  $\text{H}_2$  interfiere con el sistema enzimático fijador (Hidrogenasa).  $\text{CO}$  se fija en los compuestos enzimá-

ticos, dando complejos del mismo tipo que la carboxihemoglobina de los animales. Todas las moléculas de triple enlace,  $N_2O$ ,  $C_2H_2$  y HCN, presentan una gran afinidad con la nitrogenasa y bloquean su actividad (competencia).

- Vegetación. Cuando no hay otros factores limitantes, la ausencia de fijadores en un suelo se explica por la producción de sustancias tóxicas de parte de la vegetación superior, por ejemplo: pinos, cebada, musgos, sorgo. Muchas sustancias tóxicas pueden ser fenolicas (ácido clorogénico, caféico).

- Microflora. Cuando la actividad biológica del suelo baja, debido a la ausencia de reservas de nitrógeno, puede aparecer el Azotobacter. Al contrario, en los suelos que tienen una razón C/N baja, la microflora clásica ejerce una acción antagonica.

#### c) Otros fijadores asimbióticos

- Cyanophyceas. Los principales géneros son: Nostoc y Anabaena. Son generalmente neutrófilas o basífilas (pH óptimo de 6.8 a 8.5). La humedad favorece su crecimiento, pero resisten bien el secamiento (Mucilaginosas). Son muy frecuentes en los arrozales.

Se encuentran en los semi-desiertos, en el antártico y en los cienos salados de los litorales. Forman costras viscosas en la superficie del suelo y asociaciones con los hongos (líquenes fijadores).

Son organismos autotróficos, cuyo crecimiento depende de muchos factores que actúan sobre los vegetales superiores (fotoquímico: luz y  $CO_2$ ; elementos como Na, Ca, P).

- Pseudomonas: se desarrolla en los medios muy reductores. Es capaz de oxidar los hidrocarburos saturados.

#### Fijación simbiótica del nitrógeno

Interviene al nivel de los nódulos que se forman en las raíces de varias plantas superiores. Estos nódulos son inducidos por un endófito fijador, estrictamente simbiótico. Presentamos las principales plantas hospedantes con los simbioses correspondientes.

##### a) Leguminosas

- Morfología de un nódulo. Las leguminosas son plantas muy importantes en la agricultura (Haba, trébol). Su endófito es el Rizobio. Es una bacteria Gram negativa, que se fija en las raíces al nivel de los pelos absorbentes mediante filamentos de mucílago. Con el tiempo, aparece un nódulo fisiológicamente ligado con la raíz (Figura 7.9).

En el centro del nódulo, hay una zona bacteriana que corresponde al sitio activo de la fijación del nitrógeno. Cerca de la raíz, se encuentran formas de involución del Rizobio, llamadas bacteroides.

- Nociones de infectividad y efectividad. La infectividad es la capacidad de producción de nódulos en las diferentes especies.

La efectividad es la capacidad de fijación del nitrógeno dentro del nódulo.

Se puede destacar una clasificación de las especies de le

guminosas, basada sobre estos conceptos. Se llaman grupos de inoculación - cruzada, los que están constituidos por un conjunto de especies que pueden ser noduladas por una misma cepa de Rizobio. A cada uno de los grupos co rresponde una especie de Rizobio. Inicialmente, hubo 7 grupos, correspon dientes a 6+1 especies de Rizobio. Ahora, se distinguen 3 grupos:

- Trébol-arveja (R. Trifolii y R. Leguminosarum)
- Soya-Lupino-Vigna (R. Lupini, R. Japonicum y R. indeterminado)
- Alfalfa (R. meliloti)

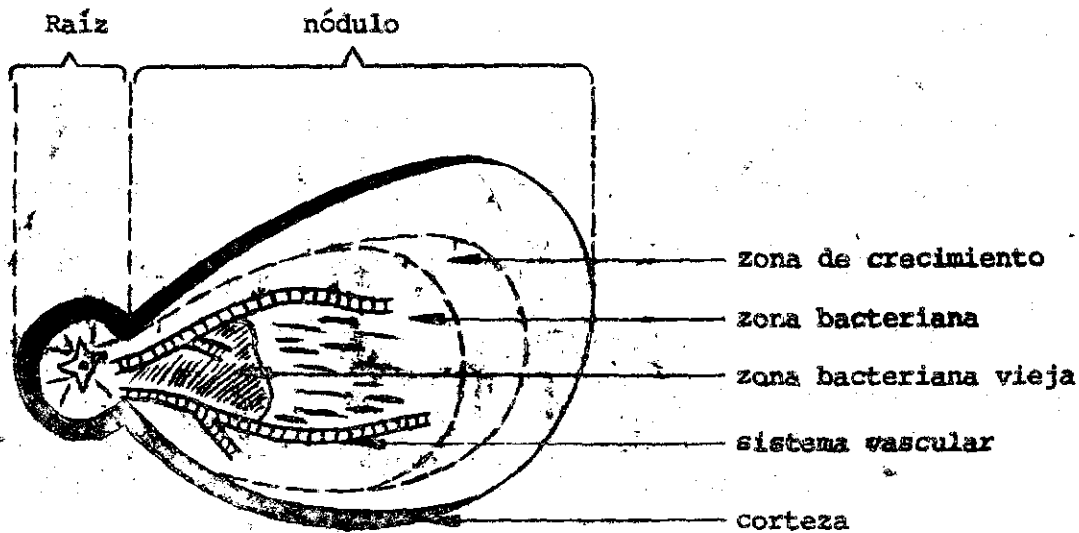


Figura 7.9.- Corte de un nódulo

Si se quieren identificar las cepas, aún cuando están modi ficadas en ciertas propiedades (morfología, actividad), se utilizan crite rios serológicos.

b) No leguminosas

- Alnus glutinosa: árbol templado y de las zonas frías en Colombia.

- Casuarina: (Filao) asiático, ornamental en Colombia.
- Hippophae (Rhamnaceae): se encuentra en las zonas templadas y frías de Asia y Europa, etc.
- Podocarpus (Gimnospermas): la única de las gimnospermas que sufre la nodulación.

### c) Fisiología de los simbióticos

Los Rizobios son aeróbicos estrictos, que pueden resistir temperaturas de 0 a 47°C. (óptimo 20°C). La fijación de nitrógeno disminuye con la temperatura, aunque aumente la nodulación. El Rizobio es neutrofilo en cultivos; en los nódulos, el pH es constantemente de 6. Los pH ácidos tienen generalmente poca influencia sobre la infectividad (Barrios y González, 1971), pero pueden reducir la efectividad de los nódulos.

- Fuentes de nitrógeno. En la naturaleza, la disminución de la razón C/N es desfavorable a la fijación de  $N_2$  y también a la nodulación.  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ , desactivan la Auxina de los tejidos que permite la infección.

- Fuentes de carbono. Los glúcidos tienen un papel importante en la nodulación.

El aumento de la actividad de la fotosíntesis disminuye la fijación. Al contrario, un fotoperiodismo con períodos largos aumenta la fijación. En cultivos, se traen al medio extractos de levadura, o de raíces de leguminosas. Hay que respetar las leyes de los grupos de inoculación.

- Nutrientes minerales. La nitrogenasa contiene molibdeno, hierro y azufre,

por lo tanto estos elementos son indispensables para la fijación. Por ejemplo, se requiere una cantidad de molibdeno de 0.05 ppm/Ha. El azufre es necesario para las leguminosas. La carencia en boro provoca la necrosis de los nódulos, la de cobalto disminuye mucho la nodulación.

#### Dosificación del Nitrógeno Molecular

Hasta los últimos años, se había considerado que el proceso de fijación más activo era el simbiótico. En efecto, la presencia del proceso de fijación libre era difícil de demostrar antes de tener una metodología suficientemente precisa. Inicialmente se había demostrado la existencia de la fijación simbiótica en los cultivos de leguminosas, pues aparecía un enriquecimiento del suelo en nitrógeno que era detectado por dosificación química de tipo Kjeldahl.

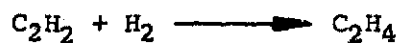
Pero lo que faltaba era una metodología para los estudios dinámicos en el campo. Los dos métodos modernos siguientes, inicialmente utilizados en el laboratorio, han podido aplicarse a los estudios in situ aún cuando la fijación es bastante débil.

#### a) Método de reducción del acetileno

- Principio. El proceso bioquímico principal de la fijación del nitrógeno es una reducción: la nitrogenasa reduce  $N_2$ , formando  $NH_3$ . Tenemos entonces la reacción:



Ahora bien, sabemos que existe un fenómeno de competencia entre  $C_2H_2$  y  $H_2$  al nivel de esta reacción enzimática:



La competencia es favorable a  $\text{C}_2\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  no se reduce. La cantidad de  $\text{H}_2$  que fijaría un mol de  $\text{N}_2$  reduce 3 moles de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , formando 3 moles de etileno. Hay entonces que dividir por 3 el volumen de  $\text{C}_2\text{H}_4$  formado, para tener la capacidad de fijación de  $\text{N}_2$  en las condiciones de la experiencia. La lectura se hace por cromatografía gaseosa.

- Aplicación al campo (Balandreau, 1971)

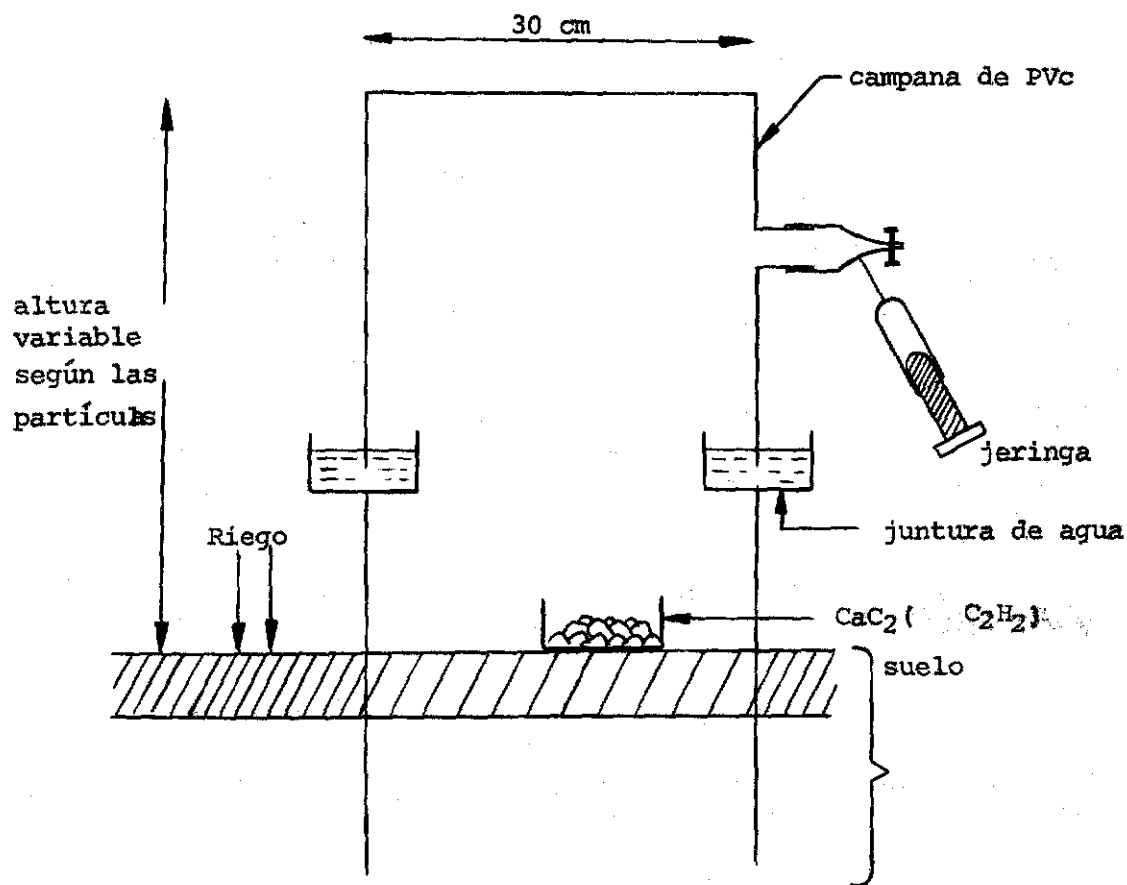


Figura 7.10.- Esquema de un equipo de campo para la medida de la fijación del nitrógeno.

El equipo presentado en la Figura 7.10, se coloca en el terreno al nivel de las plantas (incluida la Rizósfera) que se quieran estudiar. El cilindro delimita la zona del suelo y de rizósfera cuya actividad se estudia. Se riega el suelo afuera para mejorar el aislamiento. El cilindro se cubre con una tapa de vidrio. En la tapa están fijados tubos de caucho con una llave que permite la comunicación con el exterior. Con una jeringa se introduce en la atmósfera del equipo, un volumen perfectamente conocido de acetileno. Esta se mezcla con una proporción exacta de propano. El propano no interfiere con el fenómeno de fijación, pero tiene propiedades de difusión cercanas a las del acetileno y del etileno; es una marca que sirve para tener en cuenta los escapes de gases en el cálculo.

Se hacen regularmente las tomas de muestra con otra jeringa y se dosifican los gases por cromatografía. Se pueden medir las pérdidas de acetileno, o dosificar el etileno formado.

Nota: este método se aplica también a los estudios de laboratorio sobre plantas aisladas, en un medio de cultivo conocido. La fijación se expresa entonces en peso o en volumen de nitrógeno fijado/g de órgano vegetal (raíz, etc).

#### b) Método con el isótopo N15

Se pueden seguir procedimientos similares a los precedentes, pero utilizando el isótopo estable N15. Este método tiene la ventaja de no incorporar cuerpos extraños al metabolismo normal de la planta. La dosificación de N15 se hace por espectrografía de masa. Además, el

método permite seguir las transformaciones del nitrógeno marcado dentro de los tejidos vegetales.

### Importancia Práctica de la Fijación del Nitrógeno

#### a) Fijación libre

Las técnicas de medida precisa de la fijación del nitrógeno no son recientes. A pesar del desarrollo actual de las investigaciones en esta rama de la ciencia del suelo, los datos cuantitativos son poco numerosos. Las técnicas de cultivo microbial han permitido una estimación de la repartición de las especies fijadoras. Por ejemplo, Azotobacter se encuentra en los suelos saturados (Chernozem, suelos de cultivos), Beijerinckia en los suelos ferralíticos, ferruginosos tropicales, y Vertisoles donde se encuentra el hierro necesario a su crecimiento. Beijerinckia crece también en las hojas de numerosos árboles tropicales y se ha encontrado a menudo en la Rizósfera de la caña de azúcar (Costa D'averde, 1969). Clostridium es corriente en los suelos poco aireados, de cualquier pH.

En las condiciones naturales, la fijación del nitrógeno es una característica de los suelos pobres en nitrógeno. La fijación asimbiótica ha sido considerada durante largo tiempo como un factor menor en los suelos; ahora, se le reconoce un papel muy importante en la agricultura, sobre todo en condiciones anaeróbicas. Esta propiedad tiene su mayor aplicación en los cultivos de arroz. Se ha estimado en un suelo de arrozal, rico en fósforo y materia orgánica, que los excedentes anuales son de 15 a 50 kg de N/Ha. Utilizando el método de reducción del acetileno, se observó que

la fijación es siempre más activa en la Rizósfera que en el suelo sin cultivar o que en el agua de riego. Además, la intensidad de la fijación varía siempre en el mismo sentido que el desarrollo de las raíces, la intensidad del cultivo y la cantidad de humedad (Figura 7.11).

In-vitro, se pueden comparar el rendimiento y la velocidad de fijación de los principales organismos fijadores de nitrógeno. Sobre glucosa, el rendimiento de Azotobacter es de 10 a 15 mg de  $N_2$  fijado/g de glucosa consumida. En el caso de Clostridium el valor es inferior (2 a 7 mg de  $N/g$  de glucosa); pero, se debe tener en cuenta el consumo de glucosa por fermentación.

La velocidad de fijación es también máxima en el caso Azotobacter: 100 mg de  $N_2$  fijado en 3 días/100 g de cultivo fresco, contra 15 mg en 10 días para Beijerinckia.

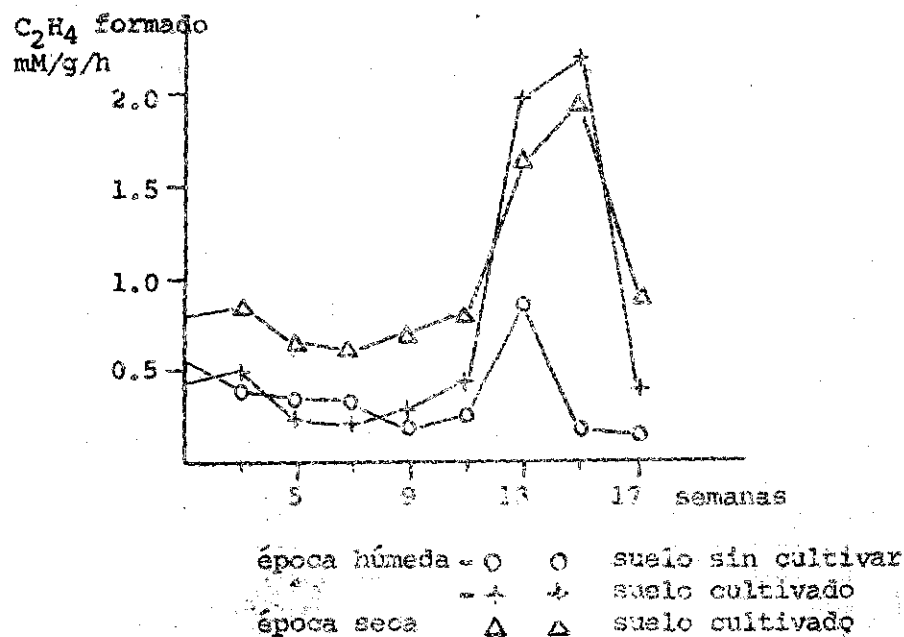


Figura 7.11.- Fijación del nitrógeno en arrozales (Según Yoshida y Ancajas, 1973).

## b) Fijación simbiótica

El ejemplo más corriente de simbiosis es el caso de la asociación Rizobio-Leguminosas. Cuantitativamente, la fijación simbiótica es muy importante, pero depende de las posibilidades de adaptación del Rizobio a la planta.

En condiciones ideales, la intensidad de la fijación es superior a la de Azotobacter. Puede ser superior a 100 mg de nitrógeno fijado por día y por gramo de nódulo. Cuando muere la planta, este nitrógeno se incorpora a la reserva orgánica del suelo y puede sufrir los procesos de humificación. El efecto de un cultivo de leguminosas es entonces, un enriquecimiento del suelo en nitrógeno. Para obtener un rendimiento óptimo, se necesita hacer pruebas serológicas para seleccionar la cepa de Rizobio más adecuada para la leguminosa que se quiere cultivar.

### Mineralización del nitrógeno

El nitrógeno de las reservas orgánicas del suelo, es suministrado a los vegetales mediante el proceso de mineralización. La proporción de nitrógeno mineral en el suelo es baja (5% del nitrógeno en promedio); eso se debe a varios factores:

- La velocidad de degradación depende de la actividad biológica del medio y de la naturaleza de las fuentes nitrogenadas. La estabilidad de las formas orgánicas de nitrógeno, varía con la naturaleza de la vegetación y con el tipo de suelo.

- El nitrógeno mineral es hidrosoluble y puede eliminarse del perfil por di fusión o lixiviación.

- La totalidad del nitrógeno mineralizado es el resultado del proceso de mi neralización. Tan pronto como el nitrógeno se mineraliza, es absorbido por las raíces de las plantas. La microflora también asimila el nitrógeno mine ral, pe ro re todo amoniacol. Este es incorporado a un ciclo interno que co rresponde a las necesidades propias de la microflora del suelo. Hay trasp asos in cesantes de la forma orgánica hacia la forma mineral y de ésta hacia formas orgánicas. El nitrógeno mineral que interviene en el ciclo general, corresponde a un exceso de nitrógeno, no compensado por una ne osíntesis or gánica. (mineralización neta).

#### Amonificación

##### a) Procesos de la amonificación

Las enzimas extra-celulares de los microorganismos (protea sas sobre todo), descomponen las moléculas nitrogenadas complejas: el 20 % de las cepas microbiales son capaces de degradar proteínas tales como la ge latina; las proteínas insolubles son más resistentes. Los ácidos nucleícos se descomponen bajo la acción de las nucleasas, liberando los mononucleóti dos, las bases nitrogenadas (púricas y pirimídicas), ácidos orgánicos y azú cares. Las proteínas liberan los polipéptidos y los amino-ácidos.

Las moléculas solubles están absorbidas por los microorga nismos y degradadas por las enzimas intracelulares. Según las sustancias -

hay asimilación directa o degradación previa.

Los amino-ácidos son desaminados por acción enzimática; la cadena carbonada es oxidada y sirve como fuente de energía.

Las bases púricas son degradadas en ácidos orgánicos y úrea; ésta es descompuesta por las ureasa, que libera  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ . En condiciones anaeróbicas (turberas), la descomposición de las bases es incompleta y aparecen aminas que dan olor de putrefacción.

La desaminación, principal proceso de formación del  $\text{NH}_3$ , es una propiedad muy corriente de las bacterias (géneros Bacillus y Pseudomonas), de los hongos (Aspergillus niger) y de los Actinomicetos. Las bacterias y los hongos tienen el papel más importante pues la biomasa y la velocidad de los actinomicetos son débiles.

#### b) Factores de amonificación

- pH. La acidez es desfavorable a las bacterias, pero estos organismos pueden adaptarse a los pH bajos. Los suelos ácidos son más favorables a los hongos; por lo tanto, la amonificación puede ocurrir en los suelos ligeramente ácidos.

- Humedad y aireación. La humedad óptima corresponde con el 50-75% de la humedad equivalente. Pero la amonificación es todavía activa para valores de pH cercanas al punto de marchitamiento. En las praderas húmedas, influyen a la vez la profundidad del nivel freático y la magnitud de su oscilación (León et al, 1968).

La rehumectación de un suelo anteriormente secado al aire, produce una proliferación microbial, la que se traduce por un aumento de la mineralización conocida bajo el nombre de "efecto de Birch" (1958). Entonces las alternancias secamiento-humectación, son estimulantes. En clima tropical, este efecto puede ser menos marcado, pues una parte de la microflora se destruye si el período de secamiento es demasiado largo.

Las condiciones anaeróbicas disminuyen la velocidad de la amonificación y su rendimiento. Pero, si son temporales, no son desfavorables (arrozales).

- Temperatura. In-vitro, el óptimo se halla alrededor de 40°C. La reacción puede seguir hasta 60°C (organismos termófilos de los estiércoles). Pero, a temperaturas altas, sucede también una degradación química de la materia orgánica (Agarwal et al, 1971).

- Materia orgánica. Es un factor muy importante. Como lo vimos en el capítulo VI, su acción depende sobre todo del contenido de nitrógeno, o mejor de la relación C/N de los restos vegetales:

- C/N inf. 20-25: mineralización neta
- C/N sup. 20-25: la microflora debe degradar una cantidad alta de sustancias carbonadas y bloquea el nitrógeno del suelo para la edificación de sus tejidos. Esta inmovilización bruta del nitrógeno es superior a la mineralización bruta: hay inmovilización neta.

Entonces, la amonificación que se mide en los suelos es la resultante de dos fenómenos opuestos: la degradación de las fuentes orgánicas de nitrógeno y el consumo de nitrógeno mineral del suelo por los microorganismos, según un proceso de asimilación protoplasmática.

Este efecto había sido notado en el ejemplo de la Figura 6.7 del capítulo VI. En la naturaleza, cuando los restos vegetales pobres en nitrógeno llegan a un suelo activo, sufren una biodegradación que libera sobre todo dióxido de carbono y agua. Se nota una suspensión correlativa de la amonificación y una disminución de la reserva de nitrógeno mineral. Después de 6 a 12 semanas, la materia orgánica fresca se agota, la amonificación vuelve a empezar y la razón C/N del suelo se vuelve baja. Veremos que este fenómeno también tiene lugar en el caso de la nitrificación.

- Nitrógeno mineral. Su carencia estimula la amonificación cuando las demás condiciones son favorables. Pero, se ha podido notar que un exceso importante (superior a 100 ppm) puede disminuirla.

- Oligo-elementos. El cobre favorece la amonificación hasta 30 mg/kg o sea 0.15 kg/Ha. Después, hay un efecto tóxico (Bertrand, 1971). El azufre, utilizado a menudo para mejorar la nutrición de fósforo, disminuye el pH y la amonificación (Kashirad y Bazargani. 1972).

#### Nitrificación

El amoníaco del suelo puede proceder de la amonificación o tener un origen no biológico ( $\text{NH}_4^+$  fijado en las arcillas; abonos nitrogena

dos). El fenómeno de su oxidación es conocido desde Muntz y Schloessing (1877) y es llamado nitrificación. Es un proceso biológico en el cual intervienen los organismos Chemolitotróficos, según Winogradsky (1891). Mas recientemente, se ha demostrado el papel de los organismos heterotróficos en este proceso.

a) Organismos nitrificadores y mecanismos

- Organismos heterotróficos. La mayoría pertenece a los géneros Bacillus, Pseudomonas, Clostridium, dentro de las bacterias. Actúan también ciertos Actinomicetos (Nocardia, Streptomicas) y hongos (Aspergillus, Penicilium).

Los estudios in-vitro mostraron, que los organismos de este grupo pueden oxidar los sustratos nitrogenados.

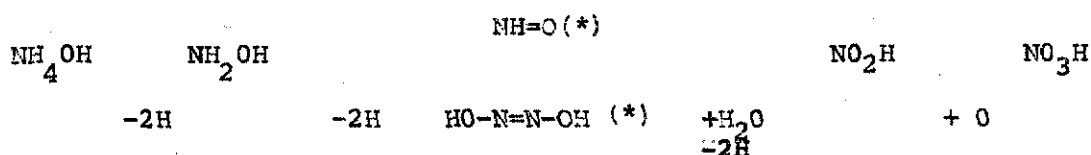
Puede haber oxidación parcial de  $\text{NH}_3$  y de los compuestos orgánicos; las bacterias y los actinomicetos nitrificadores, pueden oxidar los sustratos nitrogenados hasta la forma nitrosa  $\text{NO}_2^-$ . Además del amoníaco, las oximas de los ceto-ácidos orgánicos pueden descomponerse bajo la acción de cepas de Nocardia, Achromobacter, Corynebacterium, etc. In-vitro, esta descomposición libera una cantidad de  $\text{NO}_2^-$  más alta que la oxidación de  $\text{NH}_3$ .



Si la oxidación es completa, hay producción de nitratos; este fenómeno aparece en pocos casos. Ciertos hongos como Aspergillus Flavus producen  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Arthrobacter actúa también, pero mucho menos.

- Organismos autotróficos. Son bacterias que reducen los sustratos nitrogenados en condiciones poco diferentes de las que vimos anteriormente. Además, estas bacterias fijan el dióxido de carbono, según un proceso semejante al de la fotosíntesis.

El proceso de oxidación del amoníaco sigue una serie de etapas todavía poco conocidas.



(\*) No se sabe cual de estas dos sustancias se forma

Las bacterias nitrosas son más corrientes; la más importante es Nitrosomonas, que se puede reconocer en los cultivos por su zooglea. N. europea es el más corriente. Puede ser Gram<sup>-</sup>, móvil o no. Se conocen también otros géneros: Nitrosococcus, Nitrosospora, Nitrosocystis.

La oxidación total ocurre bajo la acción de las bacterias nitrificas. La especie más importante es Nitrobacter Winogradskiy. Es un bacilo corto, más pequeño que Nitrosomonas (0.6-0.8 x 1 micras). Es capaz de reproducirse por brotes. Nitrocystis podría también actuar.

Todas las bacterias nitrificadoras son aeróbicas estrictas, crecen sobre medios de pH entre 7 y 9. Como mayor fuente de carbono necesitan el dióxido de carbono y los carbonatos (CaCO<sub>3</sub>), que sirven también para tamponar el medio. Sus cultivos son sensibles a la carencia en Ca, Fe ,

P, S, K, Mg, Cu, Mo, pero no necesitan vitaminas. Pueden estar intoxicadas por ciertos compuestos (cloruros, cloratos, ácidos fenólicos, antibióticos). Nitrobacter es más estable a las temperaturas elevadas que Nitrosomonas. - (58°C contra 53°C).

#### b) Factores en la nitrificación

- Aireación. El óptimo de nitrificación corresponde a una tensión normal de oxígeno. Hay tolerancia hasta 50% de la tensión normal. Por consiguiente, la nitrificación caracteriza a los horizontes de superficie.

- Humedad. Debe ser óptima. Secamiento y suelo mojado reducen la nitrificación pero es todavía posible al nivel del punto de marchitamiento. (Suelos áridos).

- Temperatura. La nitrificación se desarrolla entre 5 y 40°C. Su óptimo es de 25°C en condiciones templadas y de 35°C bajo clima tropical. No hay organismos nitrificadores termófilos. En general, la nitrificación es más afectada por las temperaturas altas que la amonificación; por consiguiente, el amonio puede acumularse más en los climas tropicales (Frederick, 1956).

La nitrificación es todavía activa por debajo de 5°C, lo que podría explicar las pérdidas de nitrógeno por lixiviación, en las regiones frías y muy húmedas.

- pH. En medio ácido, la producción de nitratos disminuye siguiendo la disminución de las bacterias activas. Son sobre todo los heterotróficos que actúan en estas condiciones. El encalado aumenta la nitrificación, sobre to

do en los suelos bien tamponados (Dancer *et al.*, 1973).

- Elementos minerales. Las bacterias autotróficas son muy sensibles al exceso de cloratos, cloruros y hay entonces acumulación de ion amonio. A menudo, los organismos pueden adaptarse a los cloratos. El potasio interviene en la movilización de amoníaco. Un exceso disminuye la nitrificación.

- Fuentes de nitrógeno. El ion amonio se oxida más rápidamente que la materia orgánica en condiciones neutras, pero en medio ligeramente alcalino, los amino-ácidos son los que se degradan más rápidamente en nitratos. El fenómeno es entonces ligado a la amonificación.

La inhibición aparece en los suelos alcalinos, pero no es debida directamente al pH sino a la amonificación. Hay oxidación activa de amoniaco que produce nitritos tóxicos ( $\text{NO}_2^-$ ). En los suelos arcillosos, la disponibilidad del ion amonio disminuye por fijación en las arcillas (Freytag e Igel, 1970). En los suelos lixiviados, desaparece parte de las formas amoniacaes solubles. En los suelos saturados, tampoco hay amonio intercambiable.

- Fuente de carbono. Los suelos demasiado orgánicos tienen una taza de ion amonio disponible menos importante, debida a la fijación de este ion en las sustancias húmicas (Stepanov, 1969; Nommik, 1970).

Como se estudió en el caso de la amonificación, el suministro de carbono asimilable a un cultivo de bacterias, estimula el crecimento de la cepa y se traduce entonces por una inmovilización de nitrógeno y

la disminución de la nitrificación.

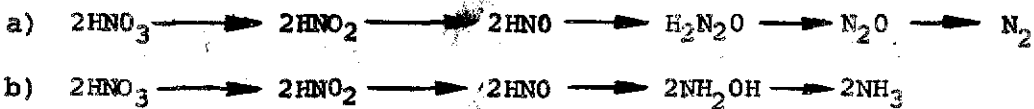
En los suelos, el doble mecanismo amonificación-nitrificación es el resultado de la asociación entre los heterotróficos amonificadores y los autotróficos nitrificadores.

### Denitrificación

Es el proceso que corresponde a la utilización de los nitratos por los organismos anaeróbicos como aceptores de electrones en lugar del oxígeno. Es entonces un mecanismo respiratorio. Conduce a la liberación de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , N molecular y  $\text{NH}_3$ . Se llama denitrificación verdadera, el proceso de formación de productos gaseosos ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ). Se puede también oponer la reducción desasimilativa a la reducción asimilativa de los nitratos, que produce el amoníaco necesario a la síntesis de los tejidos microbiales.

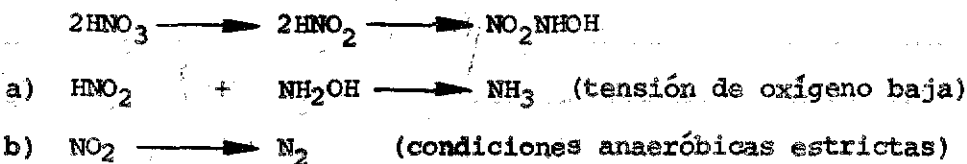
a) Mecanismos de la denitrificación. Existen por lo menos dos teorías:

1a. teoría (Kluyver)



2a. teoría (Campbell y Less)

Se admite que hay productos intermedios comunes entre denitrificación y nitrificación:



b) Organismos responsables.

Los que intervienen en la denitrificación verdadera son poco numerosos. Son sobre todo bacterias (Bacillus, Pseudomonas, Achromobacter, Spirillum, Micrococcus). No se conocen ejemplos entre los Actinomicetos y los hongos.

Los otros denitrificadores son Chemolitotróficos: Thiobacillus, que reduce también los sulfatos, Vibrio ferroxidans.

c) Factores en la denitrificación

- Aireación. En condiciones aeróbicas, el nitrógeno y el oxígeno están en competencia como aceptores de electrones. El ion  $\text{NO}_3^-$  disminuye el consumo de oxígeno y recíprocamente. Hay un nivel mínimo de concentración del oxígeno que varía según las especies. En los suelos aireados, la denitrificación puede ocurrir. Los sustratos carbonados permiten la respiración de los aeróbicos y la disminución de la tensión del oxígeno, hasta un nivel que pueda permitir la denitrificación.

- Agua. Es un factor muy importante. No hay denitrificación si la cantidad de agua es inferior al 60% de la humedad equivalente. La presencia de agua está en relación estrecha con la aireación. Después de las lluvias, hay condiciones anaeróbicas que permiten la denitrificación. Además, se considera un nivel límite de Eh para la aparición de la denitrificación:

- Eh superior a 380 mV : acumulación de  $\text{NO}_3^-$
- Eh inferior a 380 mV : reducción de  $\text{NO}_3^-$

Según Bell (1969), la denitrificación sigue hasta 200 mV ; después aparecen otros procesos de reducción, acompañados de producción de metano.

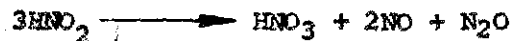
- Materia orgánica. La materia orgánica soluble, es la que tiene el mayor efecto; los azúcares son muy activos.

- pH. En cultivos puros, el fenómeno aparece por encima de pH 5, en los suelos por encima de pH 5.5. En medio ácido, los nitritos tienen una acción de inhibición.

- Temperatura. El óptimo es de 27°C. Los extremos que permiten una reacción mínima son 0-2° y 65°C.

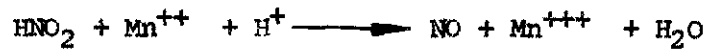
#### a) Denitrificación químicas

Además de la denitrificación biológica, existe también en el suelo, una denitrificación química que corresponde a la transformación de los nitritos, que proceden de la oxidación parcial del amoníaco. Este proceso no admite condiciones anaeróbicas, pero aparece en los medios ácidos. Por debajo de pH 5, los nitritos se descomponen según la reacción:



NO puede desaparecer por evaporación o también por fijación en el suelo y reoxidarse más tarde si las condiciones lo necesitan.

Los nitritos reaccionan también con los metales de transición, Mn y Cu en condiciones ácidas también:



En realidad, estos fenómenos son importantes solamente en condiciones particulares. Los nitritos se forman en condiciones neutras o alcalinas, mientras que su reducción necesita un pH ácido. Se necesitan entonces cambios muy rápidos de las condiciones ambientales. Se considera que existe la denitrificación biológica en los suelos neutros o alcalinos, si hay una reserva de nitratos y si el suelo es rico en materia orgánica fresca. Al contrario, es química por debajo de pH 5, si hubo antes una fase de formación de nitritos, por ejemplo en condiciones de aireación.

#### Métodos de Medida de la Mineralización

La medida de la cantidad de nitrógeno mineral presente en el suelo, es una cifra difícilmente representativa:

- A causa de las proporciones bajas, las comparaciones entre suelos aparecen poco precisas.
- El ciclo interno muy activo del nitrógeno en el suelo, sigue después de la toma de muestra y en condiciones seguramente diferentes de las condiciones naturales. Se necesita entonces hacer la dosificación sobre muestras muy frescas.
- La proporción de nitrógeno mineral en el suelo, varía mucho según la época del muestreo: las lluvias, el secamiento, el suministro de materia orgánica fresca, actúan mucho en estos cambios.

Por lo tanto, los autores han buscado métodos de campo más sofisticados que eviten estos factores de error. De otra parte, existen métodos de laboratorio; se determinan curvas de mineralización "in-vitro" y se calcula el "potencial de mineralización" de los suelos.

a) Métodos de campo

Para determinar la actividad de mineralización del nitrógeno "in-situ", se introduce en una bolsa plástica especial, una cantidad determinada del suelo o del lecho vegetal que se quiere estudiar. Luego, se la coloca en el suelo, a la profundidad adecuada. La bolsa no es impermeable; no crea ninguna discontinuidad ecológica, pero permite recuperar la totalidad de los residuos de la descomposición. De la dosificación de las formas de nitrógeno antes y después de la incubación, se puede sacar el valor de la mineralización en función del tiempo (Van Schreven, 1970).

b) Métodos de laboratorio

Los métodos que miden el nitrógeno mineral producido durante un período de incubación son los más satisfactorios, pues se supone que son los mismos organismos que actúan "in-vitro" e "in-vivo" teniéndose en cuenta que el muestreo se haga en condiciones controladas.

Estos métodos dan un índice de la aprovechabilidad del nitrógeno. En efecto, hay correlación entre el nitrógeno mineralizado "in-vitro" en medio aeróbico y la respuesta de las cosechas a los fertilizantes nitrogenados.

- Factores que afectan la medida. In-vitro, la curva de mineralización depende de la época del muestreo (humedad, temperatura, estación climática) y del tratamiento preliminar que sufre la muestra (tiempo de secamiento y de almacenamiento). También, se debe moler el suelo en condiciones unificadas. La mineralización puede aumentar con la finura sobre todo en los suelos arcillosos (Craswell y Waring, 1972).

Para eliminar estos factores, se hace un pretratamiento sistemático de las muestras. Se humedece hasta una retención de agua correspondiente a 0.3 atmósferas, luego se seca al aire durante una semana (preincubación de Robinson).

- Método de Bremner-Robinson (1965). La incubación se hace durante 14 días en la estufa de 30°C, después de mezclar la muestra de suelo con cuarzo fino 3 veces su peso. El nitrógeno mineralizado se extrae por agitación del suelo en medio KCl 2N y se compara con el contenido en el suelo sin incubarse. La suma  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$  se dosifica por un método de tipo Kjeldahl - después de reducir todo bajo forma de amoníaco con la aleación de Dewarda. A menudo, la correlación es buena con el nitrógeno total extractable en el agua fría, sin incubarse (Verstraeten et al, 1970).

- Método de Lemée (1967). Se hace una mineralización en la estufa durante 6 semanas. Se admite que la razón N mineralizado/N total corresponde a la tasa de mineralización anual en el campo.

- Método de Stanford (1970). Se determina aproximadamente el contenido de nitrógeno mineralizable por tratamiento del suelo en el autoclave a 120°C con Ca

$\text{Cl}_2$ , 0.01M se disuelven las formas "mineralizables". Los datos dan una buena correlación con la mineralización anaeróbica y la fracción ácido-soluble no destilable (Stanford y Deward, 1970; Smith y Stanford, 1971).

- Método de Waring-Bremner (1965). Sirve para determinar la mineralización anaeróbica. Es el mismo procedimiento que el de Bremner-Robinson, pero con una muestra saturada de agua. El nitrógeno final ( $\text{NH}_4^+$ ), se compara con la cantidad de  $\text{NH}_4^+$  inicial.

- Potencial de mineralización. (Stanford y Smith, 1972). A partir de los datos experimentales, se puede sacar una relación matemática entre el nitrógeno mineralizado y el tiempo. La curva  $N_t = F(T)$ , permite calcular el máximo de N mineralizable o potencial de mineralización-Stanford y Smith (1972) utilizan la curva de los inversos (Figura 7.12).

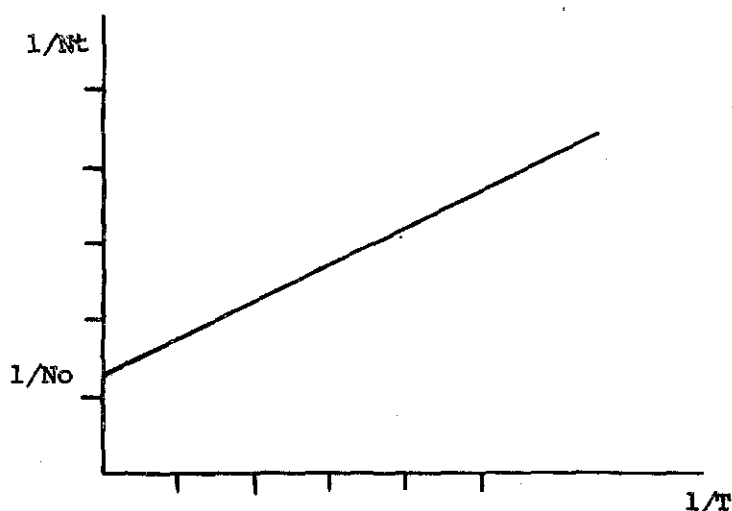


Figura 7.12.- Determinación gráfica del potencial de mineralización  $N_0$  del nitrógeno.

$$1/N_t = 1/N_o + b/t$$

$N_t$  = Nitrógeno mineralizable

$N_o$  = Potencial de mineralización

$-b$  = Pendiente de la curva

No varía entre 20 y 30 ppm según los suelos, sea 4 a 40% del N total.

#### Importancia Pedológica de la Mineralización de nitrógeno

##### a) Influencia del tipo de humus

La disminución de la razón C/N a medida que aumenta la actividad biológica del suelo, se traduce al nivel químico por una modificación de la distribución de las formas nitrogenadas dentro de los compuestos húmicos.

- En un medio ácido pobre en nitrógeno y completamente inactivo, se encuentra una mayoría de formas hidrolizables. Pero la mineralización es inferior a 1%, lo que conduce a una carencia de nitrógeno asimilable (Zottl, 1960 ; 1965). En los Podsoles, la mayoría del nitrógeno no-hidrolizable corresponde a los complejos taninos condensados-proteínas, a los cuales parece deberse el color negro del humus (Handley, 1954).

- Cuando aumenta la actividad biológica y química del medio, hay una desaparición progresiva de las formas aminadas sencillas.

Esta evolución se correlaciona con el aumento de la proporción de materia orgánica altamente polimerizada del complejo arcillo-húmico

y con un enriquecimiento de la humina en nitrógeno orgánico.

En un humus ácido, todavía bastante activo (Moder), hay mineralización de 5 a 7% del nitrógeno total por año, lo que es suficiente para la nutrición de las plantas acidófilas (Zottl, 1965).

- En un humus activo (Mull), hay un ciclo interno completo; el nitrógeno se mineraliza rápidamente y la mayoría de las formas minerales son reorganizadas por neosíntesis microbial bajo forma de amino-azúcares y de combinaciones polifenoles-proteínas insolubles, adsorbidas en las arcillas. El clima tiene un papel bastante importante en este fenómeno. La alternancia de secamiento y humedad, acelera la mineralización bruta pero aumenta también la neosíntesis microbial. Eso explica la proporción de nitrógeno mineral muy baja, que se mide en los Chernozems: 0.02% del nitrógeno total: (Duchaufour, 1970; Khan y Sowden, 1971; Getmanets, 1972).

En resumen, el complejo arcillo-húmico del Mull tendrá como principales propiedades:

- Mantener buenas propiedades físicas en el suelo: estabilización de la estructura y aumento de la aireación, por ejemplo.
- Aumentar la capacidad de intercambio catiónico "permanente", lo que facilita la constitución de una reserva de nutrientes catiónicos para las plantas.
- Constituir una reserva orgánica, en el caso de una falta de nitrógeno fácilmente mineralizable.

b) Influencia del tipo de vegetación

El tipo de vegetación tiene también un papel importante ; primero por su razón C/N y el pH de sus compuestos hidrosolubles, como se estudió anteriormente; segundo, la vegetación crea un ambiente más o menos favorable a la mineralización microbial, en relación con la sombra, la intensidad del ciclo biológico, el espesor del humus, su temperatura y su aireación. Por ejemplo, de Rahm (1972-1973) observa en Costa de Marfil que la mineralización del nitrógeno es más activa, bajo bosque primario que bajo bosque secundario. Bajo sabana, la mineralización es mínima, a pesar del pH menos ácido del humus de estos suelos.

c) Influencia del material parental o de los aportes minerales

Ya se han estudiado los principales factores químicos que intervienen en una u otra etapa de la mineralización. Ciertos factores químicos ambientales pueden condicionar toda la génesis del suelo y actuar de manera especial sobre la mineralización del nitrógeno.

- En los Rendoles el pH alto tiende a provocar una mineralización química de la materia orgánica, pero el carbonato de calcio bloquea la evolución del humus. El ion amonio puede perderse por fijación parcialmente irreversible en los compuestos derivados de la lignina, o por volatilización bajo forma de amoniaco, debido al exceso de alcalinidad.

Estudios recientes mostraron que en clima mediterráneo, la mineralización es más activa en las Rendzinas que en los sue

los rojos fersialíticos (Billes et al, 1971). Un abono cálcico puede corregir este defecto. Pero, en los Oxisoles se debe también corregir la acidez demasiado alta. Agarwal et al (1972) muestran que se puede mejorar la mineralización del nitrógeno de los Oxisoles de Hawaii, con el cloruro de calcio; sin embargo, el hidróxido de calcio es más activo, debido a su acción sobre el pH.

- Los Andosoles tienen un humus especial debido a la presencia de las alófanas, pero biológicamente activo y de relación C/N media. Entonces, la mineralización del nitrógeno debe encontrarse. En efecto, en los suelos derivados de cenizas volcánicas de Colombia, varios autores mostraron experimentalmente que este proceso es bastante activo y corresponde sobre todo a una producción de amoníaco. Hasta 400 ppm de nitrógeno se mineraliza en 6 semanas, con 80% en forma amoniacal en promedio. Esta mineralización disminuye a medida que la proporción de alófanas aumenta (Blasco, 1972). Pero el mismo autor nota, que esta correlación no traduce un fenómeno de causa a efecto, puesto que la mineralización in-vitro depende del grado de estabilización de la materia orgánica, lo cual está en relación directa con el grado de evolución de la ceniza volcánica. El enriquecimiento del Andosol con carbonato de calcio o con aluminio, puede ser sin efecto o deprimir la mineralización; cuando la estimula, actúa preferencialmente sobre la amonificación.

- En los suelos ricos en arcilla de relación 2:1, se ha observado que un exceso de potasio tiende a desplazar en el sentido (2) el equilibrio :



El ion amonio, por tener un tamaño igual al del potasio (radio = 1.35 Å), tiende a seguir la misma retrogradación, lo que se traduce por una disminución de sustratos para la nitrificación (Shilova, 1960; Domergues y Mangenot, 1971).

#### CONCLUSION: BALANCE DEL NITROGENO EN EL SUELO

Para cada tipo de suelo, se puede establecer un balance de las ganancias y pérdidas de las varias formas de nitrógeno.

##### Ganancias

- 1 - Nitrógeno traído por los restos vegetales
- 2 - Nitrógeno molecular atmosférico fijado
- 3 - Nitrógeno traído por las lluvias
- 4 - Abonos, semillas y aguas de riego, traen nitrógeno a los suelos cultivados.

##### Pérdidas

- 1 - Denitrificación biológica (libera  $NO_2^-$  y  $N_2$ )
- 2 - Denitrificación química (libera NO y  $N_2$ )
- 3 - Evaporación de  $NH_3$ , sobre todo en los suelos porosos y calcáreos
- 4- Lixiviación de los nitratos.  $NH_4^+$  se lixivía también si la capacidad de intercambio catiónico del suelo es baja.
- 5 - Nutrición vegetal y también por exudación de compuestos orgánicos ni

trogenados (aminas, nicotina). En los suelos de cultivos, cosechas.

- 6 - Erosión del suelo
- 7 - Fuego: en las regiones tropicales (Sabana Africana, Llanos), las quemas disminuyen la tasa de nitrógeno del suelo. Provocan una mineralización demasiado rápida, con muchas pérdidas de nitratos según los procesos anteriormente nombrados. El período entre dos quemas debe ser suficiente para permitir la reconstitución de las reservas de nitrógeno. En todos los casos, se aconsejan las quemas precoces en período húmedo, que facilitan la regeneración rápida de la vegetación. Cuando sea posible, es mejor abandonar esta práctica.
- 8 - Fijación de  $\text{NH}_4^+$  en el humus o por adsorción en las arcillas; no es exactamente una pérdida, pero desde el punto de vista agronómico, es un factor que disminuye la proporción de nitrógeno directamente disponible.

#### BIBLIOGRAFIA

- AGARWAL, A.S., B.R. SINGH, y Y. KANEHIRO. 1971. Soil Nitrogen and Carbon Mineralization as affected by Drying-Rewetting cycles. Soil Sci. Amer. - Proc. 35 (1): 96-100.
- \_\_\_\_\_. 1972. Effects of Calcium Compounds on Nitrogen Transformations in Tropical Hawaiian soils. Trop. Agri. 49 (2): 171-178.
- ALEXANDER, M. 1961. The Nitrogen Cycle. In Introduction to Soil Microbiology John Wiley, Londres. p. 245-350.
- ANDREUX, F., M. METCHE y F. JACQUIN. 1971. Incorporation de l'Azote Aminé dans la Phytomélanine issue de la Polymérisation oxydative de l' $\alpha$ -Hydrojuglone. C.R. Ac. Sci. Paris. 272: 2729-2731.
- BALANDREAU, J. 1971. Méthode d'Etude in-situ de la Fixation microbienne d'Azote dans les Sols. CNRS. Centre de Pédologie Biologique. Note technique No. 16.

- BARRIOS S. y GONZALEZ. 1971. Rhizobial symbiosis on Venezuela Savannas. *Plant and Soil*. 34: 707-719.
- BELL, R.G. 1969. Studies on the Decomposition of Organic Matter in flooded Soils. *Soil Biol. Biochem.* 1: 105-116.
- BERTRAND, D. 1971. Influence du Taux de Cuivre soluble du Sol sur l'Ammonification. *C.R. Acad. Agric. France*. 18: 1556-1561.
- BILLES, G., P. LOSSAINT y J. CORTES. 1971. L'Activité biologique des Sols dans les Ecosystemes méditerranéens: Minéralisation de l'Azote. *Revue Ecol. Biol. Sol.* 8 (4): 533-552.
- BIRCH, H.F. 1958. The Effect of Soil Drying on Humus Decomposition and Nitrogen Availability. *Plant and Soil*. 10: 9-31.
- BLASCO, M. 1972. Mineralización del nitrógeno en Suelos Tropicales y Volcánicos. *In Suelos Ecuatoriales* 4 (1): 83-92.
- BREMNER, J. 1955. Studies on Soil Humic Acids; The chemical Nature of humic Nitrogen. *J. Agric. Sci.* 46: 247.
- \_\_\_\_\_. 1956. Studies on Humic Acids; Observations on the Estimation of free amino-groups. Reaction of Humic Acid and Lignin Preparations with Nitrous Acid. *J. Agric. Sci.* 48: 352.
- \_\_\_\_\_. 1965. I Methods of Soil Analysis. *In Agronomy*. 9 (2): 1224 - 1232.
- BROADBENT, F.E., R.H. JACKMAN y J. McNICOLL. 1964. Mineralization of carbon and Nitrogen in some New-Zeland allophanic soils. *Soil Sci.* 98: 118-128.
- BROADBENT, F.E. y T. NAKASHIMA. 1970. Nitrogen Immobilization in flooded Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34 (2): 218-221.
- COSTA VERDADE F. 1969. Importance of Nonsymbiotic Organisms in the Nitrogen Economy of Tropical Soils; Biology and Ecology of Nitrogen. *National Academy of Sciences, Washington D.C. Conferencia.*
- CRASWELL, E.T. y S.A. WARING. 1972. Effect of Grinding on the Decomposition of Soil Organic Matter. *Soil Biol. Biochem.* 4: 427-433.
- DANCER, W.S., L.A. PETERSON y G. CHESTERS. 1973. Ammonification and Nitrification of N as influenced by Soil pH and previous N Treatments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37: 67-69.
- DECAU, J. 1971. Les formes d'Azote dans le Sol et en particulier dans la Fraction Humique. *Bull. AFES*. 6: 5-14.

- DOMMERMUES, Y. y F. MANGENOT. 1970. *Ecologie Microbienne des Sols*. Masson et Cie, Paris. 621 p.
- DUCHAUFOR, P. 1970. *Précis de Pédologie*. 3a. ed. Masson, Paris. 418 p.
- FLAIG, W. 1960. Comparative chemical Investigations on natural humic Compounds and their Sustances. *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. Serie A1*.
- \_\_\_\_\_. 1970. Contribution a la Connaissance de la Constitution et de la Synthésé des Acides Humiques. *Science du Sol*. 2: 39-71.
- FREDERICK, L.R. 1956. The formation of Nitrate from Ammonia Nitrogen in Soils; Effect of Temperature. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 20: 496-500.
- FREYTAG, H.E. y H. IGEL. 1970. The Incorporation of N into Some Conventio<sup>n</sup>al Fractions of Soil Organic Matter, without Addition of an exogenous Carbon. *Source. Soil Fert.* 34 (4): 360. Resumen No. 2697.
- GALLALI, T. 1972. Etude Statique et dynamique des Polysaccharides et des amino-poysaccharides au cours de l' Humification. Universidad de Nancy I. Francia. 93 p. Tesis de Agronomía.
- GETMANETS, A. Y. 1972. Loss of Mineral Fertilizer Nitrogen from Soil in Gaseous Form. *Soviet Soil Sci.* 4 (2): 172-175.
- GRAHAM, P. 1972. El Ciclo del Nitrógeno. In *suelos Ecuatoriales*. 4: (1) 93-118.
- HAIDER, K., L.R. FREDERICK y W. FLAIG. 1965. Reaction between Amino-acids Compounds and Phenols during Oxidation. *Plant and Soil*. 22: 49-65.
- HANDLEY, W. 1954. Mull and Mor Formation in relation to Forest Soils. *Bull - Forr. Comm. London*. 23: 115.
- HARTER, D. y G. STOTZKY. 1971. Formation of Clay-Protein Complexes. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 383-389.
- KASHIRAD, A. y J. BAZARGANI. 1971. Effect of Sulphur on pH Availability of Phosphorus in Calcareous Soils. Influence of Sulphur and Nitrogen on Yield and Chemical Composition of corn. *Z. Pflanzenernährung. Düng. Boden kunde*. 131 (1): 6-12.
- KHAN, S.V. 1971. Nitrogen Fractions in gray Wooded Soil as influenced by long term cropping Systems and Fertilizers. *Canad. J. Soil Sci.* 51 (3): 431-437.
- \_\_\_\_\_. y F.J. SOWDEN. 1971. Distribution of Nitrogen in the Black Solo<sup>n</sup>etzic and Black Chernomic Soils of Alberta. *Canad. J. Soil Sci.* 51 (2): 185-193.

- KONONOVA, M.M. 1966. Soil Organic Matter. 2a ed. Pergamon Press, N.Y. 544 p.
- LEATSCH, W., J. BAUER y O. BIENNECK. 1950. Die Bildungsweise der Huminsäuren Landw. Forsch. 2: 38.
- LEMBE, G. 1967. Oecol. Plant. 2 (4): 285.
- LEON, R. J.T. WILLIAM y H. ELLEMBERG. 1968. Balance d' Azote et d' Eau dans les Prairies humides. Mémoires de l' Institut de Geobotanique ETH Zurich. 41: 2-200.
- MAILLIARD L. 1912-1917. In MCLAREN A.D. y G.H. PETERSON. 1967. Soil Biochemistry. T.I. Marcel Dekker. N.Y. p. 66.
- MATHIEU, H. 1946. Manuel d' Analyse Chimique Qualitative. Masson, Paris 567 p.
- MATTSON, S. y E. KOUTLER-ANDERSSON. 1942. In MCLAREN A.D. y G.H. PETERSON 1967. Soil Biochemistry. T.I. Marcel Dekker. N.Y. p. 19.
- MOFFAT, S. y R.I. LYTTLE. 1959. Polychromatic Technic for the Identification of Amino-acids on Paper Chromatograms. Analyt. Chem. 31: 926-928
- MOORE, S. y W.H. STEIN. 1954. A modified Ninhydrin Reagent for the photometric Determination of Amino-acids and related Compounds. J. Biol. Chem. 211: 907-913.
- MORTLAND, M.M. 1970. Clay-Organic Complexes and Interactions. Adv. Agron. 22: 75-117.
- NOMMIK, H. 1970. Non-exchangeable Binding of Ammonium and Aminonitrogen by Norway Spruce Raw Humus. Plant and Soil. 33 (3): 581-595.
- RAHM DE P. 1972. Nitrogen in some Forest, Savanna and Cultivated Soils of Humid Tropical Africa. Soil Fert. 35 (5): 504. Resumen No. 3717.
- \_\_\_\_\_. 1973. Recherches sur la Mineralisation de l' Azote dans les Soils de Savana de Iamto. (Cote d' Ivoire). Revue Ecol. Biol. Sol. 10 (2): 169-196.
- KOZO E. DE. 1972. Fijación Biológica del Nitrógeno. In Suelos Ecuatoriales 4 (1): 93-118.
- SANGER, F. 1945. The free Amino-groups of Insulin. Biochem. J. 39: 507-515.
- SEILOVA, Y.I. 1969. Availability to Plants of Nitrogen fixed in the soil under field conditions. Agrokhimiya. 2: 3-10.

- SIEKIND, O. 1962. Contribution a l' Etude des interactions Argiles-matiere Organique; Adsoption des Acides aminés par la Montmorillonite. Mémoire du Service de la Carte Géologique d' Alsace et de Lorraine. No. 22.
- SIMONARD P., L. BATISTIC y J. MAYAUDON. 1967. Isolation of Protein from a Humic Acid extracted from soil. *Plant and Soil*. 27: 153.
- SMITH, S.J. y G. STANFORD. 1971. Evaluation of a Chemical Index of soil Nitrogen Availability. *Soil Sci.* 111 (4): 228-232.
- STANFORD, G. y W.H. DEWARD. 1970. Extraction of Soil Organic Nitrogen by Autoclaving in Water; Difusible ammonia, and Index of Soil Nitrogen - Availability. *Soil Sci.* 109 (3): 190-197.
- \_\_\_\_\_ y S.J. SMITH. 1972. Nitrogen Mineralization Potentials in Soils. *Soil Sci. Soc. Amer.* 3: 465-472.
- STEPANOV, V.V. 1969. Reaction of Humic Acids with some Nitrogen-Containing Compounds. *Pochvovedeniye*. 3: 37-43.
- STEVENSON F.J. 1957a. Investigations on Amino-polysaccharids. *Soil Sci.* 83 (2): 113-122.
- \_\_\_\_\_. 1957b. Investigations an Amino-polysaccharids. *Soil Sci.* 84 (2): 99-106.
- SWIFT, R.S. y A.M. POSNER. 1972. The Distribution and Extraction of Soil Nitrogen as a Function of Soil Particle Size. *Soil Biol. Biochem.* 4 (2): 181-186.
- VALLA, A., A. GUCKERT y F. JACQUIN. 1972a. Formation de Complexes entre Acides Humiques et Montmorillonite; Etude des Mécanismes d' adsorption d' Acides Humiques 14C en Fonction des Cations. *Bull ENSAIA.* 14: (2) 227-238.
- \_\_\_\_\_. 1972b. Etude de La Stabilité des Complexes Acides Humiques 14C. Montmorillonite á l' egard des Réactifs d' Extraction chimique. *Bull. ENSAIA.* 14 (2): 239-244.
- VAN SHREVEN, A.C. 1968. A Comparison between Nitrogen Mineralization in the Laboratory and in the Field by means of Polyethylene bag method; Progress in Soil Biodynamics and Soil Productivity. *A. Primavesi, Palloti, Santa Maria, Brazil.* 344-345.
- VERSTRAETEN, L.M.J., K. VIASSAK y J. LIVENS. 1970. Factors affecting the Determination of available Soil Nitrogen by Chemical Methods. Comparison of Extractable with Mineralized Nitrogen. *Soil Sci.* 110 (5): 299-306.

WAKSMAN S. y K. IYER. 1932. Soil Sci. 34: 43.

\_\_\_\_\_. e I.G. HUTCHINGS. 1936. Decomposition of Lignin by microorganismen. Soil Sci. 42: 119-130.

YOSHIDA, T. y R.R. ANCAJAS. 1973. Nitrogen-fixing Activity in Upland and flooded Rice Fields. Soil Sci. Amer. Proc. 37: 42-46.

ZOOTTL, H. 1960. Dynamik der Stickstoffmineralisierung in organischen Waldboden material. Beziehung zwischen Bruttmineralisierung und Nettomineralisierung. Plant and Soil. 13: 166-182.

\_\_\_\_\_. 1965. Anhäufung und Umsetzung von Stickstoff im Waldboden. Zeitschrift für Deutsche Bot. Ges. 78: 167-180.

## VIII

### EL FOSFORO EN EL SUELO

#### INTRODUCCION

Entre los tres elementos principales (N-P-K), el fósforo es requerido por las plantas generalmente en menores cantidades; sin embargo, su estudio ha adquirido la mayor importancia a causa de la baja disponibilidad de este elemento en la mayoría de los suelos agrícolas del mundo, debido no solo a que su contenido total es bajo, sino a las múltiples reacciones que ocurren en el suelo llevándolo a formas no asimilables.

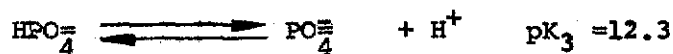
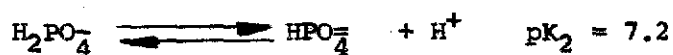
La cantidad total de fósforo en la capa arable varía ampliamente, dependiendo sobre todo del tipo de roca madre; generalmente es más alto en suelos calcáreos y bajo en suelos altamente intemperizados provenientes de rocas ácidas. Las cantidades van de 0.01 - 0.15% (200-3000 Kg/Ha), con un promedio de cerca de 0.06% (1.200 Kg/Ha), (Corey, 1968).

El fósforo juega un papel fundamental en la vida de las plantas; es constituyente de ácidos nucleicos, enzimas, vitaminas, fosfolípidos, fitina y además es indispensable en procesos donde hay transformaciones de energía.

#### FORMAS DE FOSFORO EN EL SUELO

Tanto en la fracción orgánica como en la mineral, la química

ca del fósforo está relacionada con las formas iónicas del ácido orto-fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Este ácido tiene tres constantes de disociación:



El predominio de una u otra de las formas iónicas depende del pH (véase página 27). La Figura 8.1 (tomada de Pratt, 1966), muestra la concentración relativa de fosfatos en sus distintas formas iónicas, con el pH. Obsérvese que a valores de pH comprendidos entre 4.5 y 7.0 (comunes en los suelos), la forma dominante es  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

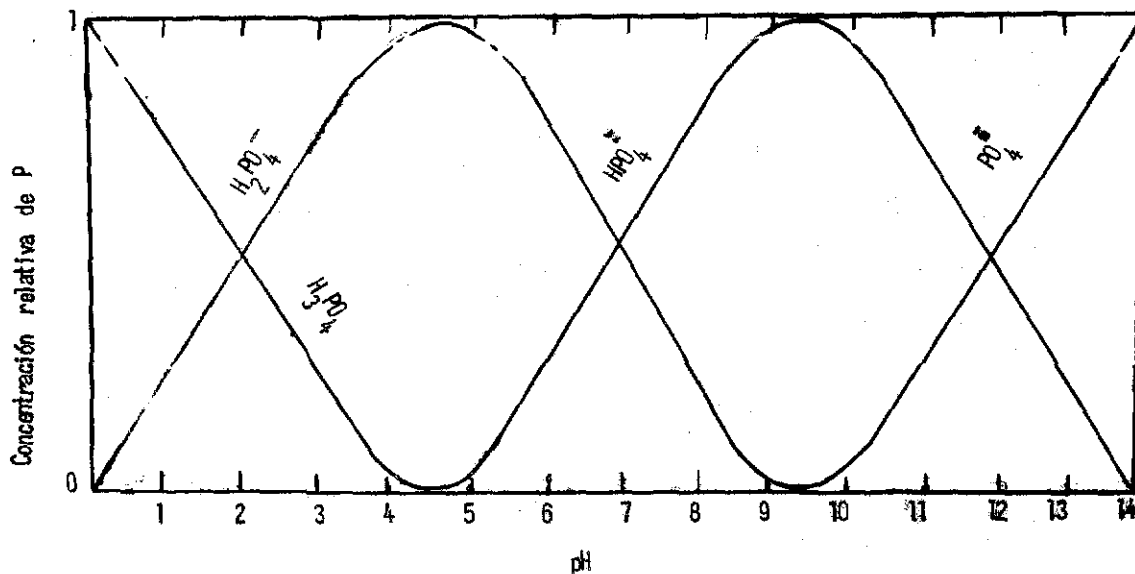


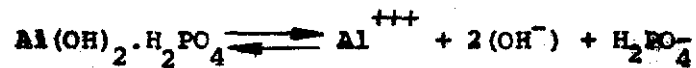
Figura 8.1.- Relación entre la concentración relativa de iones fosfato y el pH.

TABLA 8.1 Valores de pK y relación entre  $\text{pH}_2\text{PO}_4$  y el pH, para fosfatos y compuestos afines. (Pratt, 1966).

Compuestos	pK	Relación entre $\text{pH}_2\text{PO}_4$ y pH
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$	30.5	$\text{pH}_2\text{PO}_4 = 10.7 - \text{pH}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$	35.0	$\text{pH}_2\text{PO}_4 = 10.9 - \text{pH}$
$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.56	$\text{pH}_2\text{PO}_4 = -3.14 + \text{pH}$
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	46.91	$\text{pH}_2\text{PO}_4 = -7.22 + 5/3 \text{ pH}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	113.7	$\text{pH}_2\text{PO}_4 = -9.4 + 7/3 \text{ pH}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	118.4	$\text{pH}_2\text{PO}_4 = -5.18 + 2 \text{ pH}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	33.8	
$\text{FeOOH}$	38.1	
$\text{CaF}_2$	9.84	

En suelos ácidos, el fósforo se encuentra como fosfatos de hierro y aluminio, mientras que en alcalinos los fosfatos cálcicos adquieren mayor importancia. En la Tabla 8.1, aparecen las relaciones existentes entre la solubilidad del fósforo de varios compuestos y el pH. Las relaciones fueron obtenidas a partir de los productos de solubilidad; por ejemplo, la relación que hay entre la solubilidad del fósforo de la variscita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  puede calcularse de la siguiente manera:

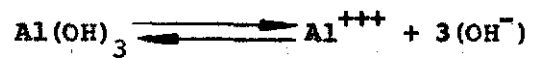
La disociación de la variscita, con constante del producto de solubilidad ( $K_v$ ) =  $3.2 \times 10^{-31}$  es:



$$K_v = (\text{Al}^{+++}) \cdot (\text{OH}^-)^2 \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4^-)$$

$$pK_v = p^{\text{Al}} + 2p^{\text{OH}} + p\text{H}_2\text{PO}_4 = 30.5$$

Por otra parte, la gibsita ( $\text{Al(OH)}_3$ ), con producto de solubilidad (Kg) de  $1.6 \times 10^{-34}$ :



$$K_g = (\text{Al}^{+++}) \cdot (\text{OH}^-)^3 = 1.6 \times 10^{-34}$$

$$pK_g = p\text{Al} + 3p\text{OH} = 33.8$$

Despejando pAl de las dos ecuaciones e igualando:

$$33.8 - 3p\text{OH} = 30.5 - 2p\text{OH} - p\text{H}_2\text{PO}_4$$

$$p\text{H}_2\text{PO}_4 = 30.5 - 33.8 + p\text{OH}$$

$$= 30.5 - 33.8 + (14 - p\text{H})$$

$$= 10.7 - p\text{H}$$

$$\boxed{p\text{H}_2\text{PO}_4 = 10.7 - p\text{H}}$$

Esta relación indica que la actividad del ión  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , cuando éste depende de la solubilidad de la variscita, aumenta con incrementos del pH, poniendo de manifiesto que este compuesto es muy insoluble a pH ácido.

Relaciones similares pueden encontrarse para los fosfatos de hierro; pero debido a que la química de este elemento es más compleja, los valores hallados varían ligeramente de acuerdo al compuesto que se to

me como control de la actividad del hierro. El valor que aparece en la Tabla 8.1, fué calculado para el caso en que el compuesto ( $\text{FeOOH}$ ) controle la actividad del hierro. Otra relación similar puede ser hallada ( $\text{pH}_2\text{PO}_4 = 11.8 - \text{pH}$ ), usando  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  con  $\text{pK}$  de 37.2, como el compuesto que controla la actividad del hierro.

En suelos de  $\text{pH}$  elevado, la actividad del calcio controla la solubilidad del fósforo. Las relaciones encontradas indican que el  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  de los fosfatos de calcio es insoluble en suelos alcalinos, pero soluble en medios ácidos.

En la Figura 8.2 (tomada de Collis, 1971), se aprecia la relación entre la solubilidad de los fosfatos del suelo y el  $\text{pH}$ . Para una fácil interpretación de esta Figura debe recordarse que  $\text{pH}_2\text{PO}_4$  es inverso a la actividad del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , ya que es su logaritmo negativo; pueden también tomarse los valores de  $\text{pH}_2\text{PO}_4^-$  como una escala de insolubilidad.

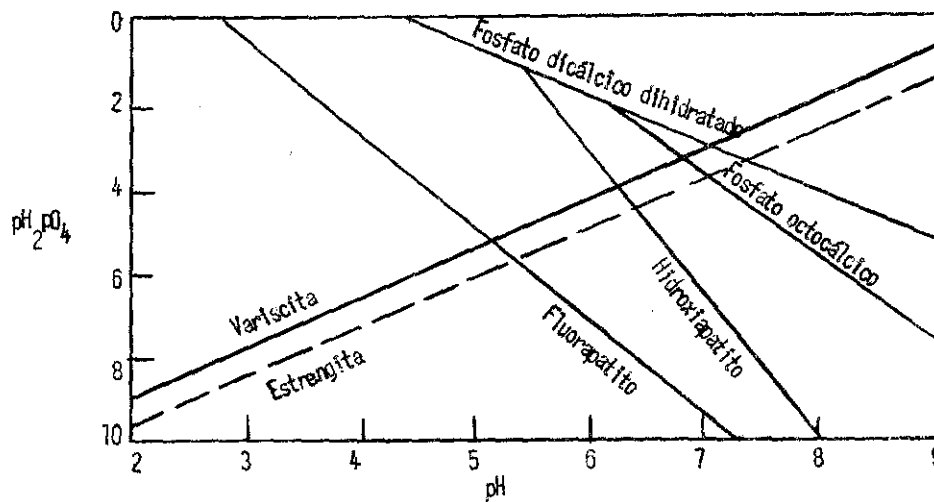


Figura 8.2.- Relación entre la solubilidad de los fosfatos del suelo y el  $\text{pH}$

Las líneas indican el comportamiento de los fosfatos con el pH, pero pueden presentarse ligeras modificaciones de acuerdo a los suelos. Por otra parte, la actividad del Al, Fe y Ca, puede ser mayor. La actividad del  $\text{Ca}^{++}$  por ejemplo, depende de la presión del  $\text{CO}_2$  y ésta varía en el suelo de acuerdo a las condiciones climáticas.

#### REACCIONES DE LOS FERTILIZANTES FOSFORICOS EN EL SUELO

La continua extracción de fósforo por las plantas y la pobreza que en este elemento se presenta en la mayor parte de los suelos, hace necesario la aplicación de altas cantidades de fertilizantes fosfóricos para suplir las necesidades de los cultivos. Aunque varios compuestos son usados como fuente de fósforo, el fosfato monocálcico ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) es el que se aplica comunmente al suelo, ya que es éste el que se encuentra en los superfosfatos comerciales.

Cuando un gránulo de fosfato monocálcico se pone en contacto con el suelo húmedo, una pequeña película de agua lo rodea y en poco tiempo comienza a disolverse. A medida que el fosfato monocálcico (FMC) se disuelve, va tomando agua para convertirse en fosfato dicálcico dihidratado (FDGD) y ácido fosfórico.

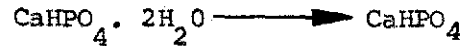


A la solución que rodea el gránulo (conteniendo FMC, FDGD y ácido fosfórico) se le llama "Solución meta-estable de punto triple" (SMPT). Esta solución tiene las siguientes características a 25°C.:

pH = 1.48; P = 3.98 moles; Ca = 1.34 moles

% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 22.0; % CaO = 6.30

La "solución meta-estable" alcanza posteriormente un segundo estado de equilibrio, cuando el PDCD se convierte en fosfato dicálcico anhidro (FDC):



Cuando este estado es alcanzado, la solución se llama "Solución del Punto Triple" (SPT), cuyas características son:

pH = 1.01; P = 4.50 moles; Ca = 1.44 moles

% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 24.5; % CaO = 5.19

A medida que transcurre el tiempo, el radio alcanzado por la solución de punto triple va siendo mayor y los minerales del suelo que la rodean se disuelven debido a la alta acidez. De este modo pasan a solución, altas cantidades de Al<sup>+++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y otros iones. Simultáneamente, el pH comienza a subir debido a la influencia del suelo circundante y se precipitan fosfatos simples y complejos en combinación con estos iones (ver Tabla 8.2). La precipitación del fósforo es acelerada arriba de un pH de 2.3. Cuando el pH alcanza valores superiores a 3.0 el fósforo se precipita completamente (Pratt, 1966).

En la Tabla 8.3 (Tomada de Collis, 1971), se dan las características de soluciones saturadas de varios fertilizantes fosfóricos y mezclas de fertilizantes. Se observa claramente que el efecto químico varía en

forma amplia de acuerdo al compuesto utilizado.

TABLA 8.2 Compuestos que han sido identificados al tratar el suelo con fosfato monocálcico (Collis, 1971)

Fórmula	Nombre	pKSP
$\text{PO}_4\text{HCa}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Fosfato dicálcico monohidratado	6.56
$\text{PO}_4\text{Fe}2\text{H}_2\text{O}$	Estrengita	35.35
$\text{PO}_4\text{Fe}2\text{H}_2\text{O}$	Metastrengita	-
$(\text{PO}_4)_8\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5\text{18H}_2\text{O}$	Potasio taranakita	178.7
$(\text{PO}_4)_8\text{H}_6(\text{NH}_4)_3\text{Al}_5\text{18H}_2\text{O}$	Amonio taranakita	175.5
$\text{PO}_4\text{HCa}$	Fosfato dicálcico anhidro	6.66
$\text{H}_8(\text{K,H})(\text{Fe,Al})_3(\text{PO}_4)_6\text{6H}_2\text{O}$	Cristal innominado	-
$(\text{Fe,Al})\text{PO}_4\text{xH}_2\text{O}$	Compuesto amorfo	~ 33
$\text{PO}_4\text{HMg}3\text{H}_2\text{O}$	Newberyita	-
$(\text{PO}_4)_8\text{H}_4\text{CaAl}_6\text{20H}_2\text{O}$	Cristal innominado	-
$\text{PO}_4\text{Al}2\text{H}_2\text{O}$	Variscita	30.5
$(\text{PO}_4)_6\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2$	Hidroxiapatito	111.82

La respuesta de las plantas a la aplicación de fósforo, es diferente si éste se aplica como fosfato monocálcico o como fosfato dipotásico; y aún usando dos sales de un mismo catión (fosfatos mono y dipotásico, por ejemplo), la diferencia en respuesta debe ser notable. Por otra parte, la selección del tipo de fertilizante debe hacerse en base a sus caracte

terísticas; así por ejemplo, se esperaría que la fertilización con fosfato monocálcico resultara más eficiente en suelos alcalinos que en ácidos.

TABLA 8.3 Composición de las soluciones saturadas de los fertilizantes fosfóricos comúnmente usados

	Concentraciones solases			
	pH	P	Cationes incluidos	
Simples				
Fosfato monocálcico $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{CaH}_2\text{O}$				
STPM	1.48	3.98	1.34	$\text{Ca}^{2+}$
STP	1.01	4.50	1.44	$\text{Ca}^{2+}$
Fosfato monoaménico $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{H}_2$	3.47	2.87	2.87	$\text{NH}_4^+$
Fosfato monopotásico $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$	3.99	1.69	1.69	$\text{K}^+$
Superfosfato amónico $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$	6.25	6.48	10.69	$\text{NH}_4^+$
Fosfato diamónico $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	7.98	3.82	7.64	$\text{NH}_4^+$
Fosfato dipotásico $\text{PO}_4\text{HK}_2$	10.10	6.10	12.20	$\text{K}^+$
Mezclas				
$(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{CaH}_2\text{O}:\text{ClK}:\text{H}_2\text{O}$	0.60	3.43	1.32	$\text{Ca}^{2+}$
(relación de pesos 4:1:2)			2.50	$\text{K}^+$
$(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{CaH}_2\text{O}:\text{ClNH}_4:\text{H}_2\text{O}$	0.43	2.74	1.12	$\text{Ca}^{2+}$
(relación de pesos 2.3:1:2)			4.06	$\text{NH}_4^+$
$(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{CaH}_2\text{O}:\text{NO}_3\text{NH}_4:\text{H}_2\text{O}$	0.93	3.25	1.32	$\text{Ca}^{2+}$
(relación de pesos 2.3:1:2)			3.25	$\text{NH}_4^+$
$(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{CaH}_2\text{O}:\text{NO}_3\text{K}:\text{H}_2\text{O}$	0.86	4.00	1.48	$\text{Ca}^{2+}$
(relación de pesos 2.3:1:2)			2.50	$\text{K}^+$

## FIJACION DE FOSFORO

El proceso por el cual los fosfatos solubles, generalmente aplicados en forma de fertilizante, pasan a formas menos solubles a través de su reacción con partículas orgánicas e inorgánicas del suelo, se conoce como retención o fijación de fósforo. Como consecuencia, se restringe la movilidad del fósforo en el suelo y disminuye su posibilidad de ser absorbido por las plantas. (Bear, 1963; Fassbender, 1966).

Han sido propuestos varios mecanismos para explicar la retención de fosfatos. Según Kardos (In Bear, 1963), estos mecanismos son:

- a) Adsorción superficial
- b) Sustitución isomórfica
- c) Reacciones de doble descomposición, que encierran constantes de productos de solubilidad.

### Adsorción superficial

La adsorción de fósforo sobre la superficie de los coloides del suelo (materia orgánica, arcillas, hidróxidos), ha sido evaluada utilizando las "isotermas de adsorción", que describen la adsorción de gases sobre superficies sólidas.

Una de estas isotermas es la de Freundlich, cuya fórmula general es:  $y = KC^{1/n}$ ; en donde "y" es el fósforo adsorbido por unidad de peso de suelo; "C" es la concentración de fósforo en la solución de equilibrio; y "K" y "n" son constantes. Esta ecuación es aplicable en un rango am

plio de concentración de fósforo en la solución de equilibrio, pero no permite el cálculo de la máxima capacidad de adsorción.

La más utilizada de las isotermas es la de Langmuir, la cual se adapta bien a bajas concentraciones de fósforo en la solución de equilibrio (menores de 1 mmol/litro); permite calcular la constante relacionada con la energía de adsorción y la máxima capacidad de adsorción. En su forma lineal la ecuación de la isoterma de Langmuir se expresa:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{K \cdot b} + \frac{C}{b}$$

en donde:

C = Concentración de fósforo en la solución de equilibrio.

X = Cantidad de fósforo adsorbido por unidad de peso de suelo

K = Constante relacionada con la energía de adsorción

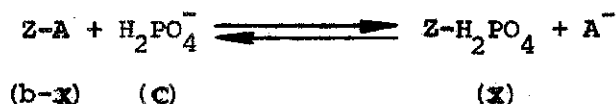
b = Máxima capacidad de adsorción

1/b = Pendiente de la línea

Esta ecuación puede ser deducida de la ley de acción de masas. El siguiente es un ejemplo tomado de Corey (1968), en el que Z representa el complejo coloidal del suelo y A son los aniones adsorbidos al complejo coloidal.

Se considera que  $Z-H_2PO_4$  representa el fósforo adsorbido y equivale a X en la ecuación de Langmuir. Como la máxima capacidad de adsorción (b) está representada no solo por X, sino también por Z-A, esta fase se puede sustituir por (b-X). La concentración de fósforo en la solución de

equilibrio (c) se toma igual a la concentración de  $H_2PO_4^-$ :



$$K = \frac{A^-}{c} \cdot \frac{x}{b-x}$$

Al hacer las transposiciones necesarias para despejar  $x/x$  se obtiene la ecuación:

$$\frac{c}{x} = \frac{A^-}{kb} + \frac{c}{b}$$

la cual es idéntica a la ecuación de Langmuir cuando  $A^-$  es constante. Esta ecuación indica que los fosfatos fijados sobre la superficie del coloide (Z), están compitiendo con los aniones ( $A^-$ ) por los sitios de intercambio.

Para determinar la adsorción de fosfatos, el suelo se pone en contacto con soluciones de fósforo de concentración conocida; se agitan hasta que se establezca el equilibrio para luego determinar el fósforo en el líquido sobrenadante (Valor C de la ecuación).

El fósforo adsorbido se calcula como la diferencia entre la concentración de la solución antes y después del contacto con el suelo; con este resultado se calcula el fósforo adsorbido por gramo de suelo ( $x$  en la ecuación).

Al graficar la concentración de fósforo en la solución de equilibrio ( $c$ ), contra el fósforo adsorbido ( $x$ ), resulta una curva como la de la Figura 8.3, en la que se aprecia que hay una máxima capacidad de ad

sorción de fósforo cuando la curva se torna asintótica.

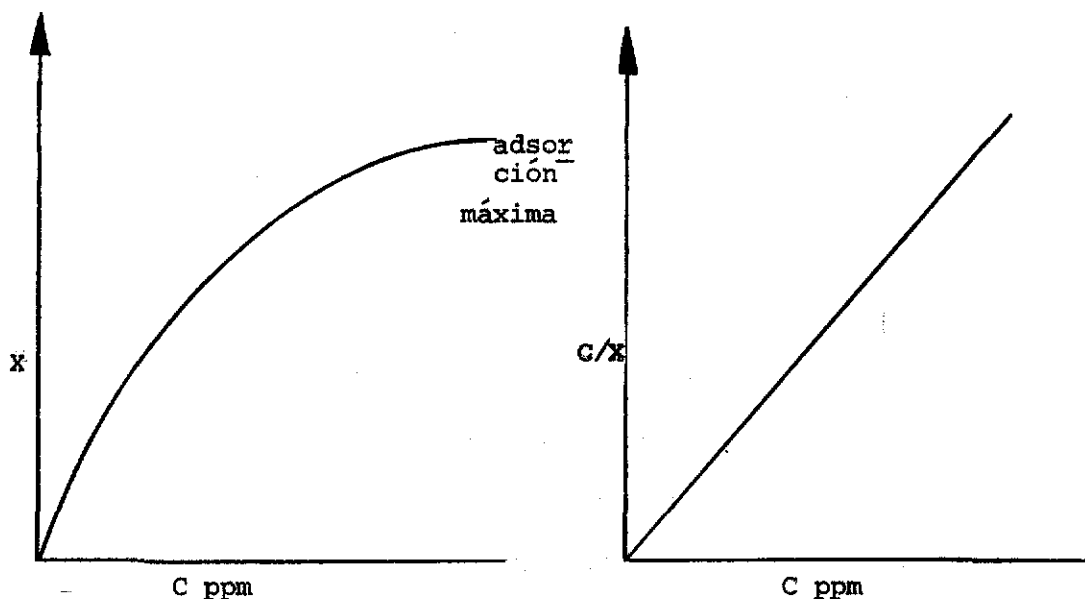


Figura 8.3.- Representación gráfica de la adsorción de fósforo.

Si se grafica  $C/x$  contra  $C$ , se obtiene una línea recta (Figura 8.3 parte derecha), que corresponde a la isoterma de Langmuir. Los valores de  $b$  y  $K$  de la ecuación, se hallan estadísticamente al igualar  $C/x = y$  y  $C = x$ , en la ecuación de la recta ( $y = a + bx$ ).

En investigaciones recientes sobre la adsorción de fosfatos, realizados por Benavides (1974) en suelos de Colombia, se siguió el procedimiento descrito a continuación.

Muestras de 2.5 gramos de suelo tamizado por malla de 1 mm,

se agitaron por duplicado y por 6 horas a temperatura del laboratorio con 25 ml. de una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , con concentraciones variables de P entre 2.5 y 250 p.p.m. Las soluciones fueron ajustadas a pH 7 inicialmente. Después se centrifugó a 3.000 r.p.m, por 30 minutos y en el sobrenadante se determinó fósforo por colorimetría.

Algunos de los resultados obtenidos por Benavides, se presentan en la Figura 8.4 y Tabla 8.4.

Es necesario anotar, que la adsorción es un fenómeno que aumenta a medida que transcurre el tiempo de contacto entre el suelo y la solución y por lo tanto los resultados obtenidos varían con el tiempo de agitación de la muestra. En este sentido Fassbender (1966), al realizar experimentos de adsorción en suelos de Costa Rica, encontró variaciones considerables al repetir el ensayo a diferentes tiempos de agitación. En la Figura 8.5, se presentan las isotermas de adsorción de un Andosol obtenidas en dicho experimento. Se observa que a mayor tiempo de agitación, aumenta la máxima capacidad de adsorción ( $b$ ); hecho que se traduce a una menor pendiente ( $1/b$ ) de la línea.

Algunos suelos ácidos, con alta capacidad para reaccionar con fósforo, no alcanzan el equilibrio por muchos meses. En la práctica debe preferirse un equilibrio aparente de 48 o 72 horas y usar un tiempo patrón para efectos de poder comparar suelos (Pratt, 1966).

Otro factor que debe tenerse en cuenta al hacer experimentos de adsorción de fosfatos, es la clase de sal utilizada; en este senti

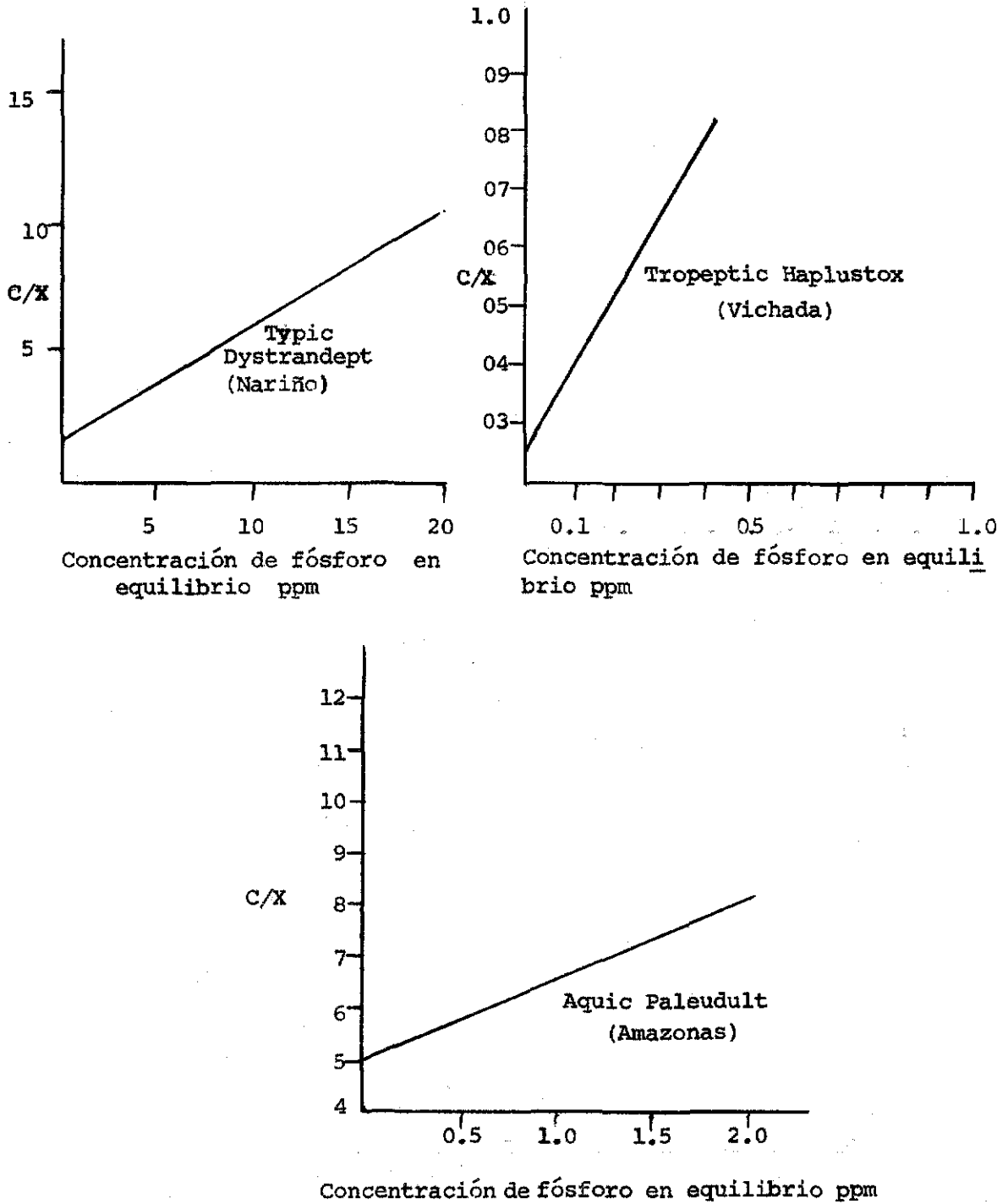
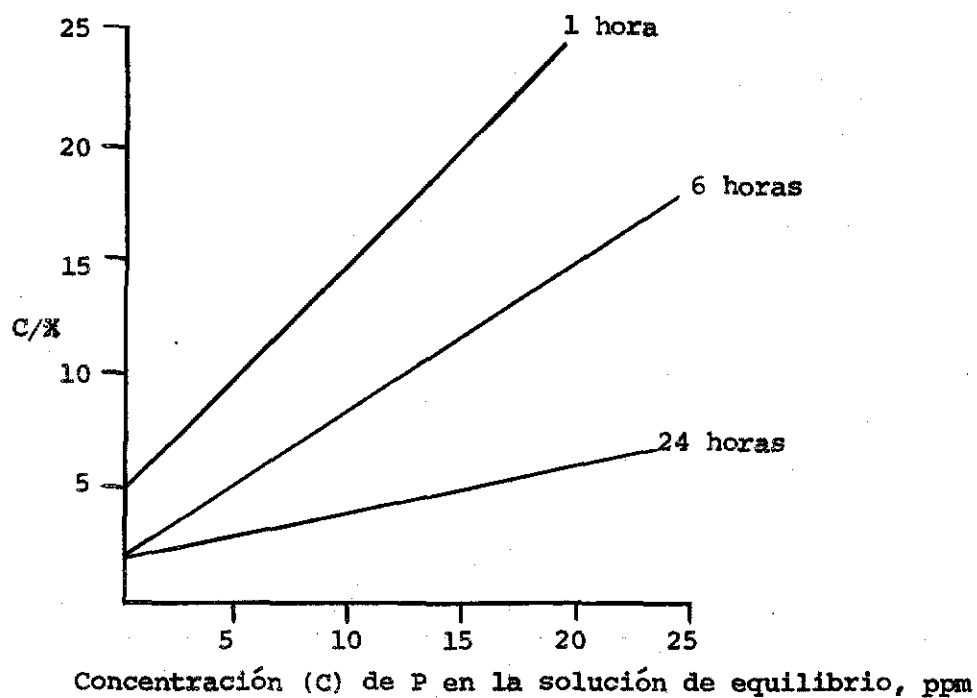


Figura 8.4.- Isotermas de adsorción de P en suelos de Colombia.

TABLA 8.4 Características de los suelos de la Figura 8.4

Suelo	pH	C%	Ar%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Libre %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Amorfo %	SiO <sub>2</sub> Amorfo %	Al <sup>+3</sup> int. me/100 g	Alófanos %
Typic Dystrandept	5.3	8.46	37.07	1.9	5.4	9.2	1.4	25.9
Tropeptic Haplustox	4.7	2.84	53.4	7.2	4.0	6.1	2.3	-
Aquic Paleudult	4.4	1.41	24.0	0.2	1.2	3.1	5.1	-

Figura 8.5.- Efecto del tiempo de agitación en las características de adsorción.

do Fox y Kamprath (1970), recomiendan utilizar  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  en una solución de  $\text{CaCl}_2$  0.01M, por las siguientes razones: 1) el calcio es el catión más abundante en la mayoría de los suelos agrícolas; 2) el pH al momento de equilibrio se aproxima a las condiciones de campo; y 3) se obtiene un líquido sobrenadante claro, lo cual facilita el trabajo en el laboratorio. Por otra parte, los fertilizantes fosfóricos más usados son los fosfatos de calcio.

#### Sustitución isomórfica

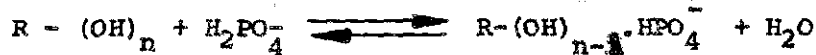
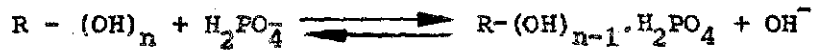
Los iones fosfatos (número de coordinación 4), encajan bien en los sitios ocupados por los tetraedros de silicio de los silicatos. Es de esperarse que cuando se aplican fosfatos al suelo ocurra algún grado de sustitución de fósforo por sílice en los enrejados arcillosos.

Esta teoría fue confirmada por Toth (citado por Kardos, 1963), quien encontró que a medida que aumenta la fijación de fósforo, aumenta la concentración de sílice en el líquido sobrenadante.

Experimentos realizados por Lous y Black (citados por Kardos 1963), indican que la caolinita fosfatada, a 45°C, desprende poca sílice hasta el octavo día, pero después continúa el desprendimiento de sílice hasta los 35 días. Concluyeron que el desprendimiento de sílice hasta el día 14, o cuando se habían desprendido unos 14 mmoles de sílice/100 g de arcilla, era consecuencia de sustitución isomórfica de los tetraedros de silicio por fósforo. Cuando se sobrepasan los límites de sustitución, la arcilla se vuelve inestable y se precipitan nuevos compuestos.

Otra forma de sustitución isomórfica se presenta al inter

cambiarse el ión fosfato, por iones hidroxilo en el enrejado de los minerales. En este caso hay desprendimiento de  $\text{OH}^-$  y el pH tiende a subir. Las siguientes reacciones propuestas por Fox (1973), para hidróxidos de hierro en Oxisoles, ilustran este fenómeno:



En el primer caso se origina  $\text{OH}^-$  y en el segundo  $\text{H}_2\text{O}$  y carga negativa libre. Este fenómeno explica el aumento de carga negativa cuando se fosfatan suelos.

#### Reacciones de doble descomposición

Estas reacciones involucran la formación de precipitados de fosfatos de hierro, aluminio y calcio en los cuales el producto de solubilidad juega papel importante. Este tópico ya fué discutido en este capítulo.

#### FRACCIONAMIENTO DEL FOSFORO

El conocimiento de las formas en que se encuentra el fósforo en los suelos, aún no representa mucha utilidad en el campo de la fertilidad. Una de las razones es que las especies de plantas tienen diferente habilidad para extraer fósforo de los diversos compuestos. Cultivos que se adaptan bien en suelos ácidos, es posible que lo hagan gracias a que poseen suficiente habilidad para extraer fósforo unido al hierro y aluminio, mien

tras que los que crecen mejor en suelos calcáreos, extraen mejor los fosfatos de calcio; sin embargo, falta mucho por investigar.

Para los especialistas en génesis de suelos, la caracterización de las formas de fósforo sí representa una valiosa ayuda, ya que en suelos poco evolucionados predominan los fosfatos de calcio, mientras que en los suelos de alta evolución el fósforo se encuentra unido al hierro y al aluminio. Los suelos de desarrollo intermedio poseen una proporción balanceada de fosfatos de calcio, hierro y aluminio.

Para el fraccionamiento de fósforo se han usado varias técnicas. Inicialmente se hacía la extracción de fosfatos por medio de ácidos y bases fuertes, sometiendo el suelo a extracciones sucesivas entre pH 1.5 y 12. Si las cantidades de fósforo extraídas a diferentes pH se graficaban, se obtenían curvas como las presentadas por Pratt (1966), en las que el suelo 1 (Figura 8.6), sería aquel con fosfato de calcio, el suelo 2 tiene fosfatos de hierro y aluminio y el 3 posee tanto fosfato de calcio, como de hierro y aluminio.

Los valores de pH de las soluciones extractoras se obtenían por mezcla de diversas proporciones de NaOH y HCl.

El método tiene el inconveniente de no diferenciar entre fosfatos de hierro y aluminio además alguna proporción de éstas formas de fósforo, son solubles en medios ácidos.

Posteriormente Chang y Jackson (1957), propusieron un método

do que usa  $\text{FNH}_4$  a pH 7.0 para extraer fosfatos de aluminio;  $\text{NaOH}$  para los fosfatos de hierro y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para los fosfatos de calcio. Después de realizar estas tres extracciones en secuencia, se trata el suelo con agentes reductores (ditionito y citrato de sodio), para solubilizar el fósforo oculto (atrapado entre concreciones de hierro y aluminio); en la Tabla 8.5 aparecen los extractantes empleados, junto con la solubilidad en ellos de los fosfatos de aluminio, hierro y calcio, dados por los autores del método.

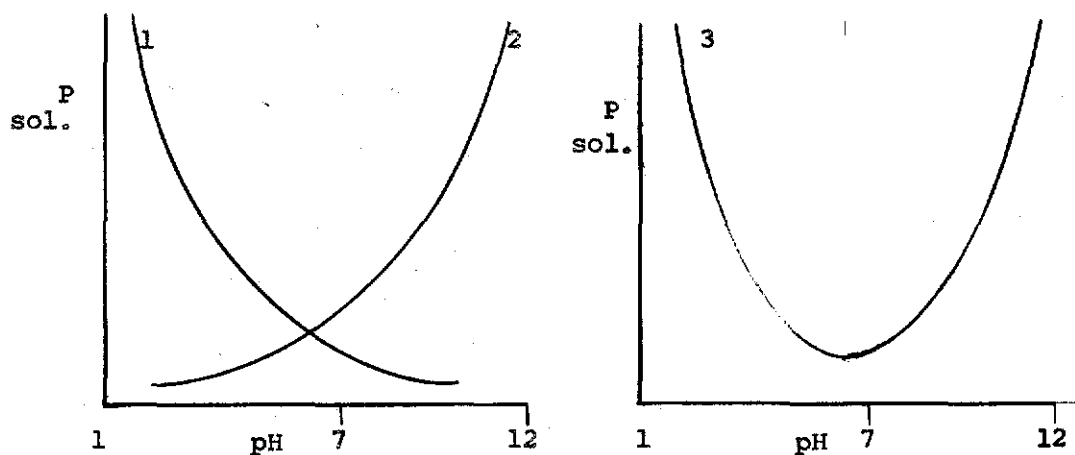


Figura 8.6.- Fósforo extraído a diferentes valores de pH

TABLA 8.5 Solubilidad de variscita, estregita y apatita en varios extractantes

Compuesto	% Solubilidad en		
	$\text{FNH}_4$ 0.5N	$\text{NaOH}$ 0.1N	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5N
Variscita (P-Al)	100	100	39
Estregita (P-Fe)	3	100	46
Apatita (P-Ca)	1	Trazas	100

El orden en que se usan los extractantes debe ser el de la Tabla 8.5 ya que de lo contrario, no se consigue selectividad por las formas de fósforo. Sin embargo, Lindsay (citado por Pratt, 1966), al realizar el fraccionamiento en algunos compuestos conocidos, encontró problemas en la interpretación de los resultados. En la Tabla 8.6, se da la solubilidad de los fosfatos utilizados por Lindsay.

TABLA 8.6 Solubilidad de P de varios compuestos

Compuesto	% Solubilidad en:		
	$\text{FNH}_4$ 0.5N	NaOH 0.1N	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5N
P-Al amorfo	100	-	-
Taranaquita	100	-	-
$\text{K}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	16	84	-
P-Fe amorfo	20	80	-
$\text{KFeH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20	80	-
Fosfato dicálcico	90	-	10
Fosfato octacálcico	85	-	-
$\text{CaFe}_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20	60	20

Los datos indican que los resultados de un fraccionamiento son poco confiables, por cuanto las soluciones no son muy selectivas. El  $\text{FNH}_4$  teóricamente debe disolver solamente los fosfatos de aluminio, pero en la práctica una alta proporción de fosfatos de hierro y calcio son extraí

dos con esta solución. Sin embargo, el método de Chang y Jackson fue modificado posteriormente en el sentido de usar  $\text{NH}_4\text{F}$  a pH 8.2, valor éste en el que se minimiza la disolución de fosfatos de hierro y calcio. Otra modificación, consiste en tratar la muestra con los agentes reductores antes de la extracción con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con lo cual se evita que fosfatos ocluidos de hierro y aluminio se reporten como fosfatos de calcio.

Varios investigadores, entre ellos Tafur y Blasco (1969) , Tafur (1969), S. Benavides (1963) y G. de Benavides (1974), han fraccionado el fósforo en los suelos de Colombia. Algunos de los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 8.7.

Los datos muestran que a medida que los suelos son más evolucionados, poseen menores cantidades de fosfatos de calcio y mayores de aluminio y hierro. En los suelos altamente intemperizados, predominan siempre los fosfatos de hierro. Es posible que en los suelos del Cesar el contenido de P-Ca sea aún mayor, si se tiene en cuenta que cuando se hizo el fraccionamiento no se trabajó con las últimas modificaciones propuestas.

Los trabajos más recientes fueron realizados por G. de Benavides (1974), quien utilizó el método modificado de Chang y Jackson, con el siguiente procedimiento:

1 gramo de suelo se extrae con 50 ml de  $\text{ClNH}_4$  1N, se agita por 30 minutos, se centrifuga y se determina el fósforo fácilmente soluble en el líquido sobrenadante. Se agregan 50 ml de  $\text{FNH}_4$  0.5N (pH 8.2), se agita por una hora, se centrifuga y se determina P-Al en el sobrenadante. Se

lava 2 veces con NaCl saturado, descartando el sobrenadante. Se agregan 40 ml de citrato de sodio 0.3M y 5 ml de bicarbonato de sodio 1M; se calienta en baño de maría a 80°C; se agrega lentamente y con agitación rápida 1 g de ditionito de sodio, se continúa el calentamiento por 15 minutos agitando con frecuencia, se centrifuga y se separa el líquido sobrenadante a un balón de 100 ml. Lavar dos veces con NaCl saturado y recoger los sobrenadantes en el mismo frasco volumétrico de 100 ml; el cual se lleva a volumen con H<sub>2</sub>O destilada y se guarda para determinar el fósforo soluble en reductante como se describe más adelante. Al residuo se agregan 50 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5N, se agita por una hora, se centrifuga y se determina P-Ca en el sobrenadante. Se repiten las extracciones con NH<sub>4</sub>F y NaOH para obtener los fosfatos ocluidos al aluminio y hierro.

Para la determinación del fósforo soluble en reductante se toma una alícuota de 5 ml del balón de 100 ml, se colocan en un frasco cónico de 100 ml, se agregan 10 ml de H<sub>2</sub>O y 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 30% (medidos exactamente). Se calienta cuidadosamente en mechero (evitando ebullición violenta) moviéndolo cuando sea necesario; se agrega una gota de Cl<sub>3</sub>Fe 0.5 M o 10 ml de solución de hierro de 100 p.p.m., para moderar la oxidación. Cuando cesa la formación de burbujas y se inicia la ebullición ordinaria, es indicio de que la oxidación se ha terminado.

En este momento se adicionan unas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se calienta en plancha (100-120°C) por uno o dos minutos hasta cerca del punto de cristalización (en ningún momento debe permitirse que la muestra se seque completamente). El secado se efectúa en estufa entre 90-100°C. Agregar 10 ml de NaOH 2N. Hervir por 1 o 2 minutos y digerir en plancha por 5 minutos.

TABLA 8.7 Formas de fósforo (p.p.m.) en el horizonte superficial de algunos suelos de Colombia

Suelo	Localización	pH	M.O. %	Arcilla %	P.total	P.Orgánico	P. Sol.	P-Ca	P-Al	P-Fe	P activo <sup>*</sup>
Promedio de 11 suelos aluviales	Cesar	7.0	1.7	20	414	114	5.7	67	27	49	150
Typic Dystrandept	Nariño	5.2	1.4	25	640	490	trazas	33	49	40	25
Typic Dystrandept	Nariño	5.2	1.6	44	900	720	trazas	29	73	54	38
Aquic Paleudalf	Amazonas	3,8	2.4	24	180	90	trazas	6	13	26	43
Udoxic Dystrandept	Vaupés	4.7	3.4	70	500	250	trazas	21	27	75	130
Tropeptic Haplustox	Vichada	4.9	2.7	25	125	59	0,0	4	11	26	32
Typic Ochraqox	Vichada	4.2	8.3	54	250	118	0,0	10	1	56	59
Oxisol-Carimagua	Meta	4,6	3.9	30	185	138	0,0	2	1	19	20

\* Incluye fósforo ocluido al hierro y al aluminio.

La suspensión se coloca en tubos de centrífuga (con ayuda de 10 ml de H<sub>2</sub>O), para precipitar óxidos de hierro. El líquido sobrenadante se recoge en balones de 50 ml, se lleva a volumen y se determina el fósforo.

Nota: Debido a que la obtención de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> libre de fósforo es dispendiosa y ofrece peligros, se puede trabajar con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> químicamente pura, pero corriendo un blanco para descontar.

El fósforo total se determina mediante fusión de 1 g de suelo con 5 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; se disuelve la costra con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, determinando fósforo en esta solución.

Para el fósforo orgánico se calcina un gramo de suelo a 550°C, en mufla por 6 horas; se agregan 50 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.6N, se agita por 6 horas; se toma alícuota y se determina fósforo. El mismo tratamiento se

da a una muestra sin calcinar, para por diferencia entre las dos extracciones, hallar el fósforo orgánico (López, 1960).

#### FOSFORO ORGANICO

Los fosfatos orgánicos representan una fracción importante del fósforo total en el suelo. En la Tabla 8.7, se muestra el contenido de fósforo orgánico de algunos suelos de Colombia. Se aprecia que en casi todos los suelos, esta fracción es mayor del 50% del fósforo total, llegando a un 80% en algunos casos.

Los compuestos orgánicos que contienen fósforo no han sido bien identificados; sin embargo, se sabe que por lo menos hay tres tipos de sustancias importantes:

a) Fitina. Es un término usado para designar sales de calcio y magnesio del ácido fítico, llamadas también fosfatos de Inositol. Estos compuestos representan entre un 30 y 80% del fósforo orgánico del suelo (Kononova, 1966), su fórmula estructural es:

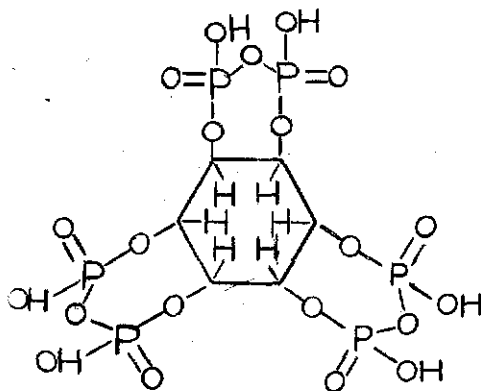


Figura 8.7.- Estructura del fosfato de Inositol

b) Acidos nucleicos. Representan aproximadamente el 10% del fósforo total. Han sido identificados el DNA y el RNA, de origen microbiológico; (Kononova, 1966). Estos ácidos están formados por cadenas de nucleótidos, constituidos por bases nitrogenadas (purinas, pirimidinas), azúcar (Ribosa, Desoxiribosa) y radicales fosfato, siendo uno de los más importantes la Adenosin Trifosfato, derivada de la Adenina e integrante del RNA; su estructura, según Conn (1969) es:

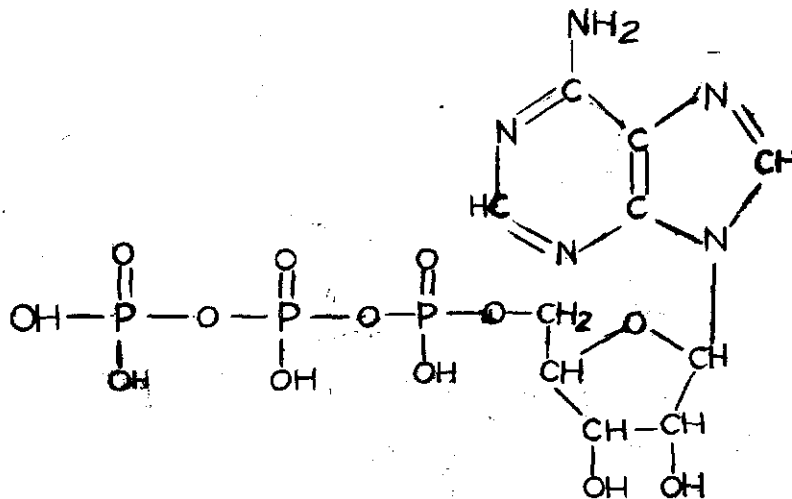


Figura 8.8.- Estructura de Adenosin Trifosfato (ATP)

c) Fosfolípidos. Es la tercera forma de compuestos orgánicos de fósforo en el suelo. Varios investigadores han demostrado su existencia y se ha aislado la colina, un producto de hidrólisis de la Lecitina. En la Figura 8.9 se da la estructura de la molécula de Lecitina (fosfatidil-colina), en la que R1 y R2 representan los ácidos oléico y palmítico, (Conn, 1969).

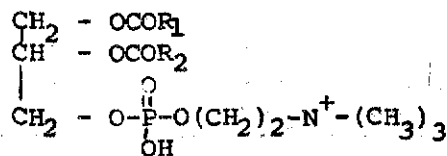
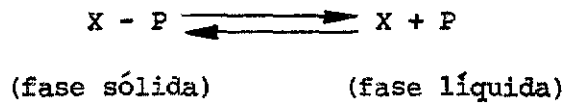


Figura 8.9.- Estructura de la molécula de Lecitina

## APROVECHABILIDAD DEL FOSFORO

Varios factores determinan la cantidad de fósforo que la planta puede tomar en un momento dado. En la literatura se encuentran diversas expresiones, tales como: factor capacidad, factor intensidad, fósforo lábil y valor A, para referirse a este fenómeno.

Si se considera que el fósforo se encuentra en el suelo formando parte de la fase sólida y que para poder ser tomado por las plantas debe pasar antes a la solución del suelo, se puede escribir el siguiente sistema:



Al fósforo en la fase sólida, se le puede considerar como un depósito que va liberando lentamente el elemento a la solución del suelo. De tal manera que la concentración de P en la solución, depende de la cantidad de P en la fase sólida. En otras palabras, para que haya una concentración de P en solución, se requiere una cantidad determinada de P en la fase sólida.

Se define como factor capacidad a la cantidad de P que se requiere en la fase sólida para mantener una cantidad dada de P en la solución del suelo. Se expresa en ppm o % de saturación aniónica. La cantidad de P en la solución del suelo se define como el factor intensidad. Las plantas tienen distintos requerimientos de intensidad para alcanzar su desarrollo.

llo óptimo. Este valor puede variar con el contenido de humedad, con las especies y aún con su estado de desarrollo. Algunas especies crecen bien con valores de 0.03, pero otras requieren 25 veces más. Los valores más usados están entre 0.2 y 0.3 ppm. En la Tabla 8.8 (tomada de Benavides, 1974), se dan las cantidades de P necesarias para obtener una intensidad de 0.2 y 0.3 ppm en la solución del suelo.

TABLA 8.8 Adsorción de P requerida para mantener una intensidad de 0.2 y 0.3 ppm en solución y máxima capacidad de adsorción.

Suelo	P requerido en:				Máxima capacidad de adsorción
	ppm		% Saturación		
	0.2	0.3	0.2	0.3	
Dystrandept	160	250	6.5	10.3	2.450
Dystrandept	134	196	5.8	8.5	2.320
Tropudalf	60	88	4.3	6.2	1.410
Eutrandept	0	0	0	0	400

Los datos de la Tabla 8.8, indican que a medida que los suelos tienen más alta capacidad de retención de P, se necesita un factor capacidad más alto para mantener la misma intensidad de P en solución y proporcionar el fósforo necesario para los cultivos.

La velocidad con que el fósforo pasa de la fase sólida a la solución, es una característica que depende del suelo y se denomina Factor rata.

Por otra parte, el fósforo adsorbido por las plantas depende no solo de la concentración de P en la solución (factor intensidad), sino de la velocidad con que el fósforo se mueve de la solución hacia la raíz.

El fenómeno por el cual los nutrientes se mueven hacia la raíz, obedece a un gradiente de concentración entre la parte de la solución próxima a la raíz y la parte más lejana a ésta, debido al agotamiento del P por absorción, por la planta. En esta forma el P se mueve de la parte más concentrada a la más diluída y el fenómeno que causa este movimiento, se llama difusión.

La cantidad del elemento que se difunde a través del tiempo está afectada por: diferencia en concentración, el espacio por recorrer, contenido de humedad del suelo y la tortuosidad del camino a recorrer. La siguiente expresión, desarrollada con base en las leyes que rigen la conducción del calor, se aplica en este caso:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \left[ D \cdot \gamma (L/L_e)^2 \Theta \right] \frac{\Delta C}{\Delta X}$$

En que:

$\left[ D \cdot \gamma (L/L_e)^2 \Theta \right]$  es el coeficiente de difusión en espacios porosos

$\Delta Q$  = cantidad del elemento

$\Delta t$  = tiempo

$\Delta C$  = concentración

$\Delta x$  = espacio

$\gamma$  = actividad iónica

$\Theta$  = contenido de agua en volumen

$(L/Le)^2$  = factor de tortuosidad

La cantidad (q) de fósforo tomado por la planta depende del radio de la raíz (a); de un factor de capacidad (b), expresado como la relación entre los mg de P adsorbidos por  $\text{cm}^3$  de suelo y los mg de P por  $\text{cm}^3$  de solución; de la concentración inicial de fósforo ( $C_0$ ) y la concentración de fósforo al pie de la raíz ( $C_r$ ):

$$q = ab (C_0 - C_r) \left[ \frac{2}{\pi} T^{1/2} + 1/2 T \dots \dots \dots \right]$$

en donde:

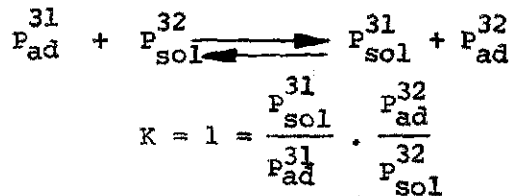
$T = \frac{D_p \cdot t}{a^2 b}$ , siendo  $D_p$  el coeficiente de difusión y t el tiempo respectivamente.

### Fósforo lábil

Se da este nombre al fósforo adsorbido superficialmente, que se intercambia con fósforo radioactivo ( $P^{32}$ ) durante un contacto de 48 horas. Este fósforo representa un porcentaje de la adsorción máxima (b). Se ha encontrado buena correlación entre este valor y la disponibilidad de fósforo.

La determinación del fósforo lábil se hace mediante el uso del Isótopo radioactivo  $P^{32}$ . Se pone el suelo en contacto con solución de  $P^{32}$  por 48 horas, al cabo de las cuales se determina en el sobrenadante, P total y  $P^{32}$  (Pratt, 1966).

La siguiente reacción tiene lugar:



$${}^{31}\text{P}_{\text{ad}} = \frac{{}^{31}\text{P}_{\text{sol}} \cdot {}^{32}\text{P}_{\text{ad}}}{{}^{32}\text{P}_{\text{sol}}} = \text{P lábil}$$

El  ${}^{32}\text{P}_{\text{sol}}$  se determina por conteo de radioactividad; el  ${}^{31}\text{P}_{\text{sol}}$  es la diferencia entre el P total en solución y  ${}^{32}\text{P}_{\text{sol}}$ ; el  ${}^{32}\text{P}_{\text{ad}}$  es la diferencia entre el  ${}^{32}\text{P}$  agregado y el  ${}^{32}\text{P}_{\text{sol}}$  después del equilibrio.

Valor A. Se refiere a la cantidad de fósforo aprovechable en el suelo. Para determinarlo se aplica al suelo fertilizante con  ${}^{32}\text{P}$ , se hace crecer un cultivo y se determina foliarmente P total y  ${}^{32}\text{P}$ , cuya diferencia es el  ${}^{31}\text{P}$  proveniente del suelo (Tisdale and Nelson, 1968).

Si "B" es el P aprovechable en el fertilizante, "I" el P total en la planta "Y" el P proveniente del fertilizante, I-Y será el P proveniente del suelo.

La siguiente proporción se cumple:

$$\frac{\text{P aprovechable en el suelo}}{\text{P aprovechable en el fertilizante}} = \frac{\text{P proveniente del suelo}}{\text{P proveniente del fertilizante}}$$

$$\frac{A}{B} = \frac{I - Y}{Y}, \text{ de donde}$$

$$A = B \frac{(I - Y)}{Y}, = B \left( \frac{I}{Y} - 1 \right)$$

Los factores y parámetros discutidos están relacionados entre sí. En las Figuras 8.9 a 8.12 se dan algunas de estas relaciones.

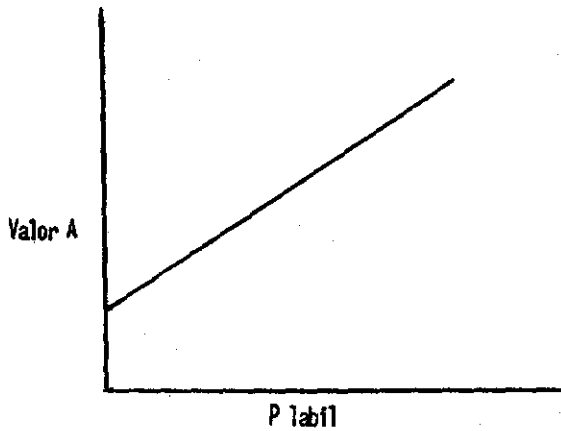


Figura 8.9.- Relación entre valor A y P labil

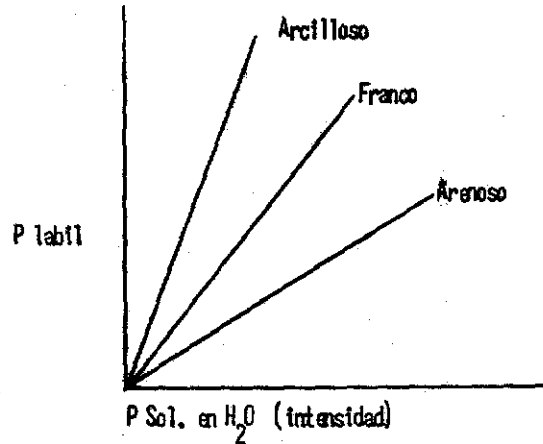


Figura 8.10.- Relación entre P labil, P<sub>sol</sub> en H<sub>2</sub>O y textura.

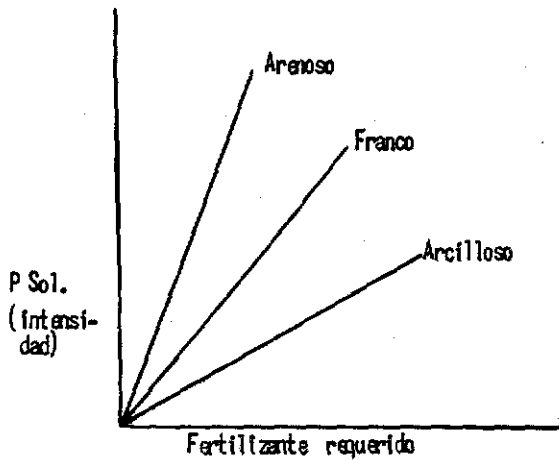


Figura 8.11.- Fertilizante necesario para obtener una intensidad, en suelos de diversa textura.

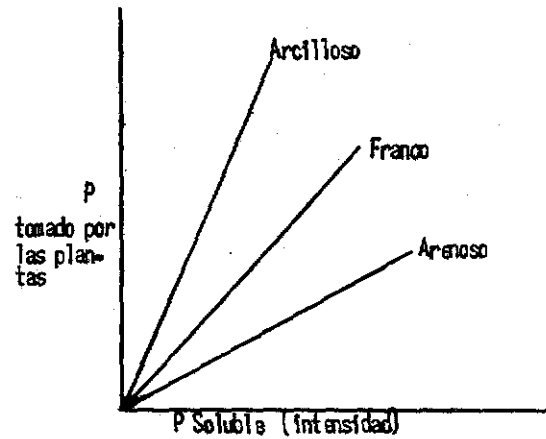


Figura 8.12.- Efecto de la textura sobre el P tomado por las plantas a varios valores de intensidad.

## ANÁLISIS DEL FOSFORO DISPONIBLE

Se han utilizado muchos métodos para evaluar la disponibilidad de fósforo para los cultivos. Estos métodos varían en el tipo de solución empleada para extraer el elemento del suelo.

Dentro de las soluciones extractoras usadas se distinguen dos tipos: 1) aquellas que contienen ácidos; y 2) soluciones alcalinas. Las primeras son eficaces para extraer los fosfatos de calcio, mientras que las segundas disuelven mejor los fosfatos de hierro y aluminio. Por esta razón, las soluciones ácidas se adaptan mejor en suelos ácidos, donde la disponibilidad de fosfato depende principalmente de los compuestos con calcio; las soluciones alcalinas deben usarse en suelos de pH alto para no disolver fósforo apatítico, el cual en este pH es muy insoluble. Sin embargo, cualquier método puede considerarse bueno, siempre que esté calibrado con la respuesta de los cultivos a la aplicación de fertilizantes.

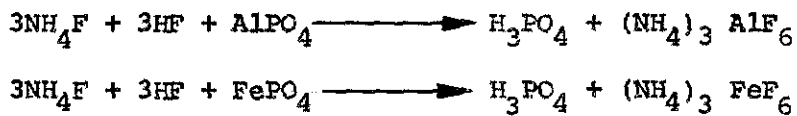
En un estudio sobre calibración de métodos en suelos de Colombia (Navas et al, 1968), se ensayaron 9 procedimientos y se buscaron correlaciones con la respuesta, en invernadero y campo, a la aplicación de fertilizantes fosfóricos. Los métodos utilizados y algunos de los resultados y conclusiones se describen enseguida:

1. Método de Olsen. Este método emplea una solución 0.5N de  $\text{NaHCO}_3$  a un pH de 8.5. Es muy recomendable para la extracción del fósforo en suelos calcáreos.

2. Método Bray I (Bray y Kurtz). La solución extractora utilizada es

te método es una mezcla de  $\text{NH}_4\text{F}$  0.03N y  $\text{HCl}$  0.025N.

El ión  $\text{F}^-$  tiene la propiedad especial de formar complejos con los iones  $\text{Al}^{+++}$  y  $\text{Fe}^{+++}$  en soluciones ácidas, con la consecuente liberación del fósforo retenido en el suelo por estos iones trivalentes. La reacción en solución ácida puede representarse así:



La fórmula  $\text{AlPO}_4$  representa diferentes fosfatos de Al. La fórmula  $\text{FePO}_4$ , similarmente representa varios fosfatos de Fe. La reacción con el  $\text{FePO}_4$  no es completa, debido a las concreciones o al óxido de Fe que cubre el  $\text{FePO}_4$ .

3. Método de Bray II (Bray y Kurtz, No. 2, para fósforo soluble en ácido y el adsorbido). En este método se usa una solución extractora similar a la anterior, pero con  $\text{HCl}$  0.1N, con el fin de incluir una mayor cantidad de fósforo proveniente de la apatita del suelo.

4. Método de Truog. En este método se usa una solución extractora de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.002N taponada a pH 3 con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  o  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

5. Método de Bingham. En este método se usa agua destilada como solución extractora, agitando por 5 minutos y usando una relación suelo-solución de 1:10. Esta solución extrae únicamente el fósforo soluble en agua, lo que indica que no es aconsejable para suelos ácidos.

6. Método de Carolina del Norte. En este caso se utiliza una mezcla de HCl 0.05N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.025N con una relación suelo-solución 1:4 y agitando por 5 minutos. Este método puede ser incluido en la categoría de los que usan extractores con ácidos fuertes. Se agrega H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al HCl con el fin de aumentar la cantidad de fósforo extraído en suelos que contienen fosfatos adsorbi - dos.

7. Método de Sapin y White. El método utiliza una solución de HCl 0.75N , una relación suelo-solución 1:7,5 y un tiempo de agitación de 2 minutos. Este método también está incluido dentro de los que usan extractores provenientes de ácidos fuertes y como todos ellos, está sometido a limitaciones pues extrae fósforo de formas menos aprovechables para las plantas.

8. Método de Peach-English. Este procedimiento es una modificación al método original de Morgan en el cual se usa una solución extractora de ácido acético diluido, taponado con acetato de sodio a un pH de 4.8. La relación suelo-solución es de 1:5 y un tiempo de agitación de 30 minutos.

9. Método de Walker y Adams. (Determinación de fósforo orgánico en suelos). Aquí se usan dos muestras de suelo, una de las cuales se calcina en la mufla a 55°C por una hora. Las dos muestras se agitan por 16 horas con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N, usando una relación suelo-solución de 1:50. La diferencia entre el fósforo encontrado en la muestra calcinada y el de la muestra sin calcinar, da el contenido de fósforo orgánico de la muestra.

El método que mejor correlación mostró con la respuesta de los cultivos en el campo fue el de Bray II. Este método ofrece una manera

satisfactoria de determinar la necesidad de aplicación de fertilizante fosfórico.

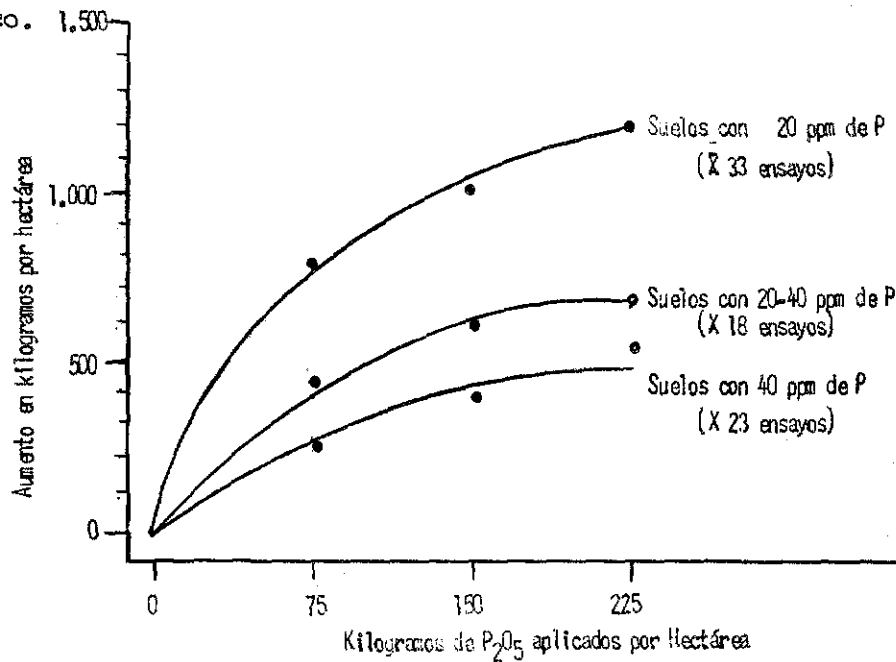


Figura 8.13.- Aumento de la producción del trigo con la aplicación de fósforo y su relación con el contenido de este elemento en el suelo, según Bray II.

En la Figura 8.13 se muestra la respuesta del trigo a la aplicación de fósforo para 3 niveles de este elemento en el suelo. Se observa que suelos con más de 40 ppm de P responden poco a la aplicación de fertilizantes, por lo cual este nivel se considera alto; cuando el contenido es menor de 20 ppm la respuesta es alta, considerando este valor como baja

Posteriormente, después de realizar más investigaciones el Programa de Suelos del Instituto Colombiano Agropecuario, ha establecido los límites de 15, 15-30 y mayor de 30 ppm de P para considerar como bajo, medio o alto el contenido en este elemento determinado por el método de Bray II.

Para la determinación cuantitativa del fósforo extraído por cualquiera de los métodos, se emplea la colorimetría (métodos de adsorción capítulo II). Generalmente se usa el color azul desarrollado por la reducción con cloruro estannoso ( $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) del complejo fosfo-molibdico formado por la adición de molibdato de amonio a una alícuota del extracto que contiene el fósforo. La intensidad del color depende de la concentración de fósforo. La lectura se hace en un colorímetro con longitud de onda de 660 milimicras.

#### BIBLIOGRAFIA

- BEAR, F.E. 1963. Química del suelo. Edición Interciencia. Madrid. 435 p.
- BENAVIDES, S.T. 1963. Distribution of native phosphorus and phosphorus sorption capacity of some Tropical Soil of Colombia. M.S. Thesis. Oklahoma State University.
- BENAVIDES, G. DE. 1974. Retención de fosfatos en suelos volcánicos de Nariño, Colombia. Agricultura Tropical. 17 (3): 5-19.
- \_\_\_\_\_. 1974. Retención de fosfatos en algunos suelos de Gaviotas, Vi chada, Colombia. (Sin publicar).
- COLLIS, G. et al. 1971. Suelo, atmósfera y fertilizantes. Fundamentos de Agricultura Moderna. Edit Aedos. Barcelona. 334 p.
- CONN, E. y F.K. STUMPF. 1962. Bioquímica Fundamental. 2a. ed. Edit. Limusa, México. 479 p.
- COREY, R. 1968. Química de suelos. Escuela Nacional de Agricultura. Colegio de Post-Graduados. Chapingo, México. 165 p. (Mimeografiado).
- CHANG, S.C. y M.L. JACKSON. 1957. Fractionation of Soil phosphorus. Soil Sci. 84: 133-134.
- FASSBENDER, H.W. 1966. Adsorción de fosfatos en suelos fuertemente ácidos y su evaluación usando la isoterma de Langmuir. Fitotecnia Latino

americana. 3: 203-216.

FOX, R.L. y KAMPRATH. 1970. Phosphate sorption Isotherms for Evaluating the phosphate requirements of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34: 902-907.

\_\_\_\_\_. 1973. Phosphorus of Oxisols. In El fósforo en suelos Tropicales. III Coloquio sobre suelos. Bogotá. (Sin publicar).

KARDOS, L.T. 1963. Fijación de Nutrientes Vegetales en el suelo. In Bear, F.E. Química del suelo. Edit. Interciencia. Madrid. 435 p.

KONONOVA, M.M. 1966. Soil Organic matter. 2a. ed. en Inglés. Edit. Pergamon, New York. 544 p.

LOPEZ, M. 1960. Valoración de las formas de fósforo orgánico e inorgánico, de un suelo de la zona cafetera colombiana. Cenicafé. 189-204.

NAVAS, J., H. MANZANO y A. McCLUNG. 1968. Algunos aspectos del análisis de suelos. ICA, Boletín de Divulgación 16: 27-36.

PRATT, P.F. 1966. Química do solo. 88 p. (Mimeografiado).

TAFUR, N. 1969. Fraccionamiento del fósforo en algunos suelos del Valle del Sinú. Revista ICA. 4 (2): 59-71.

\_\_\_\_\_ y M. BLASCO. 1969. Fósforo en los suelos de Valledupar. Agricultura Tropical. 3: 153-161.

TISDALE, S.L. and WERNER, L. N. 1968. Soil Fertility and Fertilizers. - 2a. ed. Edit. MacMillan. New York. 649 p.

## EL POTASIO EN EL SUELO

## INTRODUCCION

Después del nitrógeno y calcio, el potasio es el elemento absorbido en mayores cantidades por las plantas. Las funciones que desempeña en éstas no están bien definidas, ya que no se le ha encontrado formando parte de compuestos estructurales, pero se sabe que juega papel importante en el metabolismo de carbohidratos y proteínas, regula la transpiración y el contenido de agua de las células, es cofactor enzimático e interviene en fotosíntesis. El contenido en la planta varía de 0.6 a 6% (Laird y Núñez, 1965).

El contenido de potasio en el suelo varía ampliamente de acuerdo con el tipo de roca madre y grado de intemperismo. En general, suelos derivados de rocas básicas y suelos muy intemperizados son los que tienen menores contenidos. Las cantidades encontradas van de 1 a 3% del cual entre el 90-98% forma parte de minerales primarios (difícilmente aprovechable), de 1 a 10% se encuentra fijado entre las láminas de arcillas 2:1 (moderadamente aprovechable) y de 1 a 2% corresponde a las formas intercambiables y solubles (rápidamente aprovechable).

Los minerales primarios que actúan como fuente de potasio en el suelo son los feldespatos potásicos ( $KAlSi_3O_8$ ) ortosa y microclina, las micas biotita  $[(H,K)_2(Mg,Fe)_2Al_2(SiO_4)_3]$  y moscovita  $[KH_2Al_3Si_3O_{10}]$

(Tisdale y Nelson 1968).

## RELACIONES DEL POTASIO EN LOS SUELOS

En la Figura 9.1 (tomada de Collis, 1971), aparecen las distintas formas de potasio y las direcciones que pueden seguir, constituyendo el "equilibrio del potasio en el suelo".

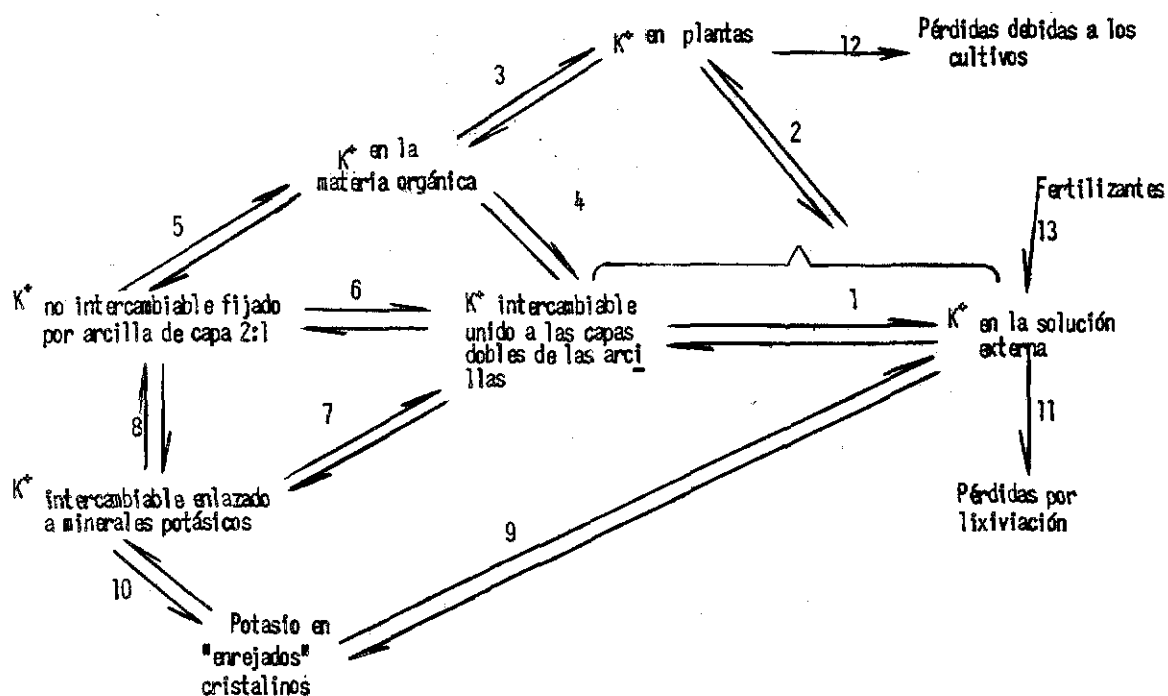


Figura 9.1.- Relaciones del potasio en los suelos

1) El potasio en la doble capa está en equilibrio con la solución externa. Este equilibrio se reajusta rápidamente cuando el potasio se añade o se des<sub>plaza</sub>.

2) Las plantas no son capaces de diferenciar entre el  $K^+$  de la doble capa y el de la solución externa, de ahí que ambos actúen como fuentes de sumi

- nistro para la planta. La mayoría del potasio se almacena en la doble capa.
- 3) Las plantas pueden expulsar  $K^+$  por las raíces y a veces pierden este ión  $K^+$  por lixiviación directa de las partes aéreas originada por la lluvia. La materia orgánica deja  $K^+$  en libertad cuando se descompone.
  - 4)  $K^+$  puede volver a la solución externa o a la doble capa; o
  - 5) Puede llegar a fijarse entre las láminas de las arcillas de capa 2:1
  - 6) El  $K^+$  fijado en la arcilla de capa 2:1 puede ser lentamente liberado produciendo otras formas de este elemento.
  - 7) Los minerales portadores de potasio mantienen el  $K^+$  en una capa doble. Este  $K^+$  es indiferenciable del  $K^+$  enlazado a dobles capas de las arcillas y rápidamente se equilibrará con otras formas de  $K^+$  (flechas 7 y 10).
  - 8) En algunas circunstancias puede fijarse en las arcillas de capa 2:1.
  - 9 y 10) El potasio enlazado en el "enrejado" cristalino de los minerales portadores de este elemento será lentamente puesto en libertad por la acción de la intemperie, produciendo otras formas de  $K^+$ .
  - 11) Se puede perder  $K^+$  del suelo por desplazamiento de este durante la lixiviación que se produce después de la lluvia o riego.
  - 12) Cuando se cosechan los cultivos se extrae  $K^+$  del suelo.
  - 13) La adición de fertilizantes altera inmediatamente los  $K^+$  en la solución externa.
- 11, 12, y 13) Durante estos procesos se produce un reajuste de equilibrio, según se aprecia en la figura.

## FIJACION DEL POTASIO

El paso de  $K^+$  de las formas solubles e intercambiables a formas no intercambiables se conoce como "fijación de potasio". Este fenómeno causa un decrecimiento en la disponibilidad del elemento para las plantas.

Aunque en el capítulo III se discutió sobre las propiedades de las arcillas, es conveniente recordar que estas son filosilicatos en que 3 oxígenos de cada tetraedro son compartidos con tetraedros vecinos - (véanse Figuras de la página 80 ); los oxígenos compartidos quedan sobre un mismo plano determinando una superficie laminar, que si se observa perpendicularmente (Figura 3.7), se asemeja a una malla de huecos hexagonales con los oxígenos en los vértices.

En las arcillas de relación 1:1, una superficie plana como la descrita está contigua a la capa octaédrica de la lámina de arcilla vecina; es decir, los oxígenos de una lámina se enfrentan a los  $OH^-$  de la otra lámina, estableciéndose puentes de hidrógeno, resultando así una mínima expansión de la arcilla, hecho que dificulta la entrada de agua y iones en el espacio interlaminar.

En arcillas tipo 2:1, por el contrario, una capa de estos huecos hexagonales de oxígeno se enfrenta a otra capa de la misma naturaleza, sin haber fuerza alguna que trate de mantener unidas las dos láminas, facilitándose la entrada de agua y iones en el espacio interlaminar y la expansión arcillosa.

El diámetro de los huecos hexagonales es  $2.8\text{\AA}$ , cualquier ca tión cuyo diámetro sea similar a éste, encaja en ellos perfectamente y es susceptible de fijarse a medida que la arcilla se seca. En esta forma se rían fijados el  $\text{K}^+$  y  $\text{NH}_4^+$  con diámetro de  $2.66\text{\AA}$  y  $2.96\text{\AA}$ , respectivamente. Io nes más grandes o más pequeños no se fijan, ya sea por que no caben entre los huecos hexagonales o porque pueden entrar y salir libremente.

A medida que ocurre la deshidratación y fijación, las lámi nas arcillosas se juntan, siendo difícil su separación con la rehidrata - ción; (Page y Baver; 1939). Simultáneamente la capacidad de intercambio ca tiónico disminuye debido al bloqueo de cargas negativas presentes en las in tercapas, (Trouw y Jones, citados por Kardos, 1963).

En la Tabla 9.1 (tomado de Bear, 1963) aparecen los radios iónicos de algunos elementos y la separación basal de la montmorillonita sa turada con estos, a distinto grado de hidratación.

TABLA 9.1 Diámetros iónicos y separación basal de montmorillonita saturada de varios cationes.

Cación	Diámetro Å	Separación basal de la montmorillonita (Å)	
		Seca al aire	Sumergida en $\text{H}_2\text{O}$
$\text{Li}^+$	1.20	13.4	23.0
$\text{Na}^+$	1.90	11.9	24.0
$\text{K}^+$	2.66	12.0	13.2
$\text{NH}_4^+$	2.96	12.1	13.2
$\text{Rb}^+$	2.96	12.3	12.3
$\text{Mg}^{++}$	1.30	14.8	20.7
$\text{Ca}^{++}$	1.98	15.1	17.9
$\text{Ba}^{++}$	2.70	12.9	18.5

En la Tabla 9.2 se aprecia la disminución de la CIC de una montmorillonita saturada con  $K^+$  y sometida a diferentes tratamientos. Obsérvese que la CIC disminuye en una proporción equivalente al  $K^+$  fijado.

TABLA 9.2 Reducción en CIC y fijación de  $K^+$  por montmorillonita (tomado de Bear, 1963).

Tratamiento	me/100 g de:	
	$K^+$ fijado	disminución CIC
Mojada y secada 20 veces a 80°C	33.9	33.0
Secada a 110°C por 75 horas	27.0	28.0
Secada a 145°C por 48 horas	31.5	34.0

El efecto del secamiento del suelo en la fijación de  $K^+$  fue reportado por Volk (1934), quien fue uno de los primeros investigadores en abordar este tema. Volk, después de investigar en suelos de Wisconsin, formuló los siguientes postulados sobre fijación de  $K^+$ : 1) la fijación aumenta cuando el suelo se seca; 2) la fijación depende no solo del tamaño sino del tipo de arcilla; suelos con caolinita o con óxidos de hierro, a pesar de ser arcillosos, no fijan  $K^+$ ; 3) tratando el suelo con HCl se disminuye la fijación, mientras que cuando se agrega  $Na_2CO_3$  o  $Ca(OH)_2$  se aumenta; 4) continua fertilización con  $K^+$  da como resultado una disminución en el poder de fijación y un aumento de moscovita o un material parecido en la fracción arcilla; 5) entre más potasio se agrega más se fija al secar, pero menor es el % de fijación.

Posteriormente se observó que en algunas arcillas, como illi

ta y vermiculita, no es necesario que ocurra el secado para que el  $K^+$  se fi  
je. Estas arcillas son capaces de fijar  $K^+$  aún estando húmedas. La expli  
cación a este fenómeno la realizaron Weir y White (1951), quienes se base  
ron en el grado y tipo de sustituciones isomórficas en las arcillas.

El ión  $K^+$  se fija no solo por su tamaño iónico, sino por la  
 retención a que es sometido por las cargas negativas de las arcillas, que  
 en las de tipos 2:1 son casi todas originadas por sustituciones isomórfi  
cas. Según que las sustituciones ocurran en las capas tetraédricas u octa  
édricas o en ambas, se forman las diversas arcillas (véase capítulo III).

Como el  $K^+$  es retenido sobre la superficie arcillosa, la  
 fuerza de retención será mayor si las cargas responsables de ella son de  
 origen tetraédrico que octaédrico, ya que la fuerza es inversa al cuadrado  
 de la distancia ( $F = K \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$ ).

La Figura 9.2 es la estructura de una arcilla 2:1 sin sus  
tituciones; obsérvese la distancia a la superficie desde el sitio de origen  
 de cargas tetraédricas (2.19Å) y octaédricas (4.99Å).

La illita y vermiculita tienen sustituciones en la capa te  
traédrica, siendo capaces de retener el  $K^+$  aún en condiciones de humedad ;  
 mientras que otras arcillas como la montmorillonita, con sustitución en la  
 capa octaédrica, solo lo fijan cuando ocurre el secamiento.

Efecto del pH en la fijación del potasio. El aumento en la fijación de po

tasio cuando se adiciona al suelo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y la disminución con  $\text{HCl}$ , encontrado por Volk; lo dilucidó Page (citado por Pratt, 1966), quien observó que aumentos en pH causan un incremento en la fijación siempre que el aluminio se encuentre presente. El aluminio intercambiable y sus polímeros impiden la penetración del  $\text{K}^+$  a los sitios de fijación. Cuando se sube el pH este aluminio se inactiva y el  $\text{K}^+$  puede fijarse.

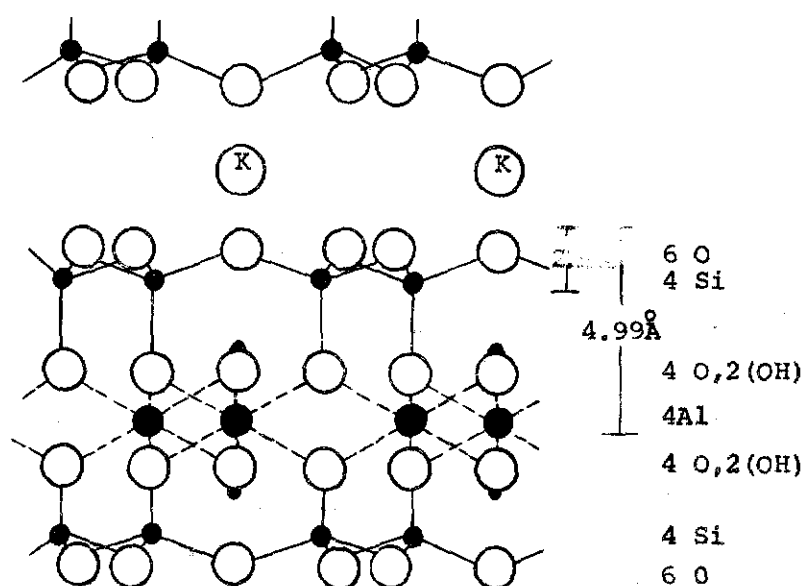


Figura 9.2.- Estructura de una arcilla 2:1 y distancia desde los centros octaédricos y tetraédricos a la superficie.

#### SUMINISTRO DE POTASIO

Después de cosechar un cultivo, se espera que el  $\text{K}^+$  intercambiable en el suelo haya disminuido en una cantidad equivalente al  $\text{K}^+$  extraído por las plantas. Sin embargo, para la mayoría de los suelos, el  $\text{K}^+$  intercambiable después del cultivo es mayor que la diferencia entre el ini

cial y el extraído por la cosecha. Esto indica que los suelos tienen capacidad para suministrar  $K^+$  a las plantas de las formas no intercambiables y para reponer en parte el  $K^+$  intercambiable tomado por éstas.

Si se llama  $K_i$  al potasio inicial,  $K_f$  al final,  $K_p$  al potasio en plantas y  $K_s$  al suministro de potasio, el potasio final será:

$$K_f = K_i - K_p + K_s$$

$$K_s = K_p - K_i + K_f$$

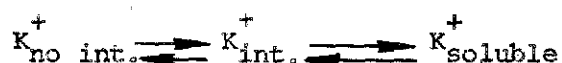
$$K_s = K_p - (K_i - K_f)$$

o sea, que el suministro de potasio es igual al potasio tomado por las plantas menos la diferencia entre el potasio inicial y final.

Los suelos varían ampliamente en su capacidad para suministrar potasio. Pratt (1966) anota los siguientes puntos en cuanto a suministro :

- a) Existen grandes diferencias entre las capacidades de diferentes suelos para liberar potasio de las formas no intercambiables.
- b) Suelos con iguales cantidades de potasio total difieren considerablemente en cuanto a la tasa de liberación, debido a las diferencias en el tipo de minerales potásicos.
- c) El potasio fijado, oriundo de fertilizantes recientemente aplicados, es liberado más rápidamente que el potasio original del suelo.
- d) El potasio intercambiable no siempre correlaciona bien con las tasas de liberación.

El suministro de  $K^+$  no es más que una manifestación del "equilibrio del potasio" en el suelo (véase Figura 9.1) y sigue las mismas leyes de todos los sistemas en equilibrio. Cuando las plantas al tomar el elemento, disminuyen la concentración de las formas solubles e intercambiables, algo de  $K^+$  presente en las formas no intercambiables debe desplazarse hacia la derecha del sistema para restablecer el equilibrio:



De la misma manera, cuando fertilizantes potásicos (sales solubles) son agregados al suelo, el sistema se desplaza hacia la izquierda dando como resultado que parte del potasio agregado se convierta en formas de potasio menos aprovechables que, con el tiempo, se comportan como un almacén que va liberando el elemento para ser tomado por los cultivos. Dicho de otra forma, el suministro de potasio es un factor capacidad, mientras que el potasio intercambiable y en solución son el factor intensidad; definidos estos factores en forma similar a como se hizo en el capítulo del fósforo.

Para la determinación del suministro de potasio es necesario realizar un cultivo, analizar el  $K^+$  en las plantas (tanto en la parte aérea como en la raíz) y el  $K^+$  intercambiable en el suelo antes y después del experimento. Con los datos obtenidos se hacen los cálculos aplicando - las fórmulas vistas.

En Colombia se ha estudiado poco sobre este tópico; algunas de las investigaciones realizadas fueron adelantadas por Piedrahíta (1965)

y Marín y colaboradores (1967). Resultados sobre las experiencias de Marín aparecen en la Tabla 9.3.

TABLA 9.3 Cantidad de potasio removido por la cosecha; contenido inicial de potasio en el suelo y después de diez (10) cortes de trébol ladino, en condiciones de invernadero, en algunos suelos de Colombia.

Origen de los suelos	pH	N.O. %	Tex.	CIC me/100	me/100 g de K <sup>+</sup> en el suelo				
					removido por la cosecha (10 cortes)	Inicial	Después de 5 cortes	Después de 10 cortes	liberado
Tibatatá	5.1	11.0	FAr	27.8	0.55	0.61	0.22	0.24	0.18
Río Bogotá	5.5	14.6	FL	37.0	0.43	0.44	0.22	0.22	0.21
Palmira	6.2	5.3	F	27.5	1.10	0.66	0.40	0.40	0.84
La Selva	5.2	33.8	FA	45.4	0.68	0.39	0.17	0.16	0.45
Obonuco	5.7	8.6	F	21.5	1.08	1.54	0.40	0.31	- 0.15
Llanos Orientales	4.7	7.3	FA	13.8	0.26	0.18	0.12	0.09	0.17
Chinchiná	5.2	20.0	FA	29.4	0.51	0.34	0.12	0.14	0.31
Montería	6.8	4.0	F	22.3	1.85	1.30	0.54	0.29	0.84
Codazzi	7.5	2.8	F	12.5	1.21	0.74	0.33	0.39	0.86

En la Tabla anterior se aprecia la variabilidad de los suelos en el suministro de potasio. Los suelos que más liberan potasio parecen ser los aluviales recientes como los del Valle del Sinú (Montería) y el Valle del Cauca (Palmira); suelos volcánicos de Obonuco (Nariño) no mostraron poder de liberación, mientras que el suelo de los Llanos Orientales mostró una liberación relativamente alta si se tiene en cuenta el alto grado de intemperización de esos suelos, parece ser que la muestra tomada no representa bien a la región, según se deduce de su alto contenido de materia orgánica.

gánica.

La determinación del suministro de potasio por este método tiene varias objeciones:

a) Es necesario realizar cosechas, lo cual hace que el trabajo sea largo y dispendioso, no adaptándose a las técnicas de rutina; b) debería utilizarse siempre la misma planta indicadora, ya que las especies varían en su habilidad para extraer potasio; c) el número de cortes o cosechas es otra variable de la que depende el potasio extraído, y por tanto el suministro.

Debido a que la determinación del suministro de potasio requiere de técnicas de invernadero por largo tiempo, esta determinación no se adapta a métodos rutinarios, razón por la cual se han propuesto varias técnicas rápidas para estimar esta característica.

Los métodos varían en la solución utilizada para extraer el potasio no intercambiable que correlacione mejor con el suministro de potasio determinado por el método biológico.

Entre los métodos más aceptados están el del  $\text{HNO}_3$  1N propuesto por Deturk y el del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado propuesto por Hunter y Pratt. Los procedimientos (descritos por Pratt, 1965), se enuncian enseguida:

Método del  $\text{HNO}_3$ . En un erlenmeyer de 125 ml. colocar 2.5 g de suelo, adicionar 25 ml de  $\text{HNO}_3$  1N hervir durante diez minutos, dejar enfriar, filtrar, lavar con cuatro porciones de 15 ml de  $\text{HNO}_3$  0,1N, recoger los filtrados - en balón de 100 ml, llevar a volumen y determinar  $\text{K}^+$  flamométricamente. El

suministro de  $K^+$  se halla por la diferencia entre esta extracción y el  $K^+$  intercambiable extraído con  $AcO-NH_4$  1N.

Una modificación de este método, (propuesta por Pratt y Morse, 1954), consiste en colocar 10 g de suelo y 25 ml de  $HNO_3$  1N en un erlenmeyer de 100 ml, calentar en baño de aceite a  $113^\circ C$  por 25 minutos, filtrar y lavar como en el método original.

Métodos de  $H_2SO_4$ . Poner 10 g de suelo en erlenmeyer de 100 ml, adicionar 25 ml de  $H_2O$  y 10 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, agitar y dejar en reposo por 30 minutos, diluir a 60 ml y filtrar recogiendo sobre balón de 100 ml, lavar con porciones de  $H_2SO_4$  0.1N recogiendo hasta completar el volumen del balón ; agitar y determinar  $K^+$  en un flamómetro. Los cálculos se hacen como en el método del  $HNO_3$ .

#### CARACTERIZACION DEL POTASIO

Además del suministro de potasio, el cual hace referencia al  $K^+$  no intercambiable que pasa a formas solubles e intercambiables en un tiempo más o menos largo, es útil conocer la cantidad de potasio, que hace parte del enrejado cristalino de minerales, que solo queda disponible a las plantas por medio de reacciones intempéricas y el potasio total en el suelo.

Para la caracterización de estas formas de potasio se han desarrollado técnicas apropiadas que varían en el tipo de solución extractora. Una vez se tenga el  $K^+$  en solución, cualquiera que sea el procedimiento, la determinación cuantitativa se hace mediante el uso de métodos de

emisión (véase capítulo II) o por absorción atómica.

Potasio soluble. Se determina en el lixiviado de una pasta de saturación - (extracto de saturación). También se han usado relaciones suelo: agua más amplias como 1:2, 1:5 o 1:10.

Potasio intercambiable. Por definición es la cantidad de  $K^+$  que se extrae con una solución salina. El extractante más usado es el  $AcO-NH_4$  1N a pH 7. 5-10 gramos de suelo se ponen en contacto con 30 ml de  $AcO-NH_4$  1N; se agita por 10 minutos, se filtra recogiendo sobre balón de 200 ml, se lava con 5 porciones de 20 ml de  $AcO-NH_4$ , se lleva a volumen y se determina  $K^+$  flamo métricamente, (Silva y otros, 1973). El  $K^+$  determinado incluye la forma soluble, la cual debe restarse para hallar el  $K^+$  intercambiable.

Potasio fijado. El método más usado es la extracción con  $HNO_3$  1N con ebullición; tal como se describió en el suministro de potasio. Debe restarse el  $K^+$  extraído con  $AcO-NH_4$  1N, para hallar el  $K^+$  fijado.

Potasio total. Uno de los procedimientos más utilizados es la descomposición de los silicatos con  $HF$ , con formación de  $SiF_4$  volátil en presencia de un ácido fuerte en caliente.

Se ponen 0.5 g de suelo finamente molido en un crisol de platino de 30 ml, se humedece el suelo con unas gotas de agua y se agregan 5 ml de  $HF$  del 48% y 0.5 de  $HClO_4$  al 70-72% (en suelos orgánicos se añaden 3 ml de  $HNO_3$  al 70% y 1 ml de  $HClO_4$ ); se calienta la mezcla sobre una plancha caliente hasta la aparición de vapores; se deja enfriar el crisol

y se adicionan 5 ml de HF. Se coloca el crisol en un baño de arena cubriendo aproximadamente 9/10 de su boca con una tapa de platino. Se calienta entre 200 y 225°C evaporando hasta sequedad. Se deja enfriar y se adicionan 2 ml de agua y una gota de HClO<sub>4</sub>. Se vuelve a calentar el crisol sobre la arena hasta sequedad, se deja enfriar y se adicionan 5 ml de HCl 6N y 5 ml de H<sub>2</sub>O. Se calienta en plancha o mechero hasta ebullición suave. Se transfiere a un balón de 50 ml, se completa el volumen con agua y se determina K<sup>+</sup> por flamometría; (Pratt, 1965).

Potasio del enrejado cristalino. Se obtiene por diferencia entre el potasio total y las otras formas de potasio.

#### NIVELES CRITICOS DEL POTASIO EN LOS SUELOS

Estudios de correlación de los resultados de análisis de suelos con la respuesta de cultivos (maíz, trigo, cebada), realizados en Colombia, han permitido establecer tentativamente los siguientes valores críticos para el potasio intercambiable (Marín, 1971).

<u>K<sup>+</sup> me/100 g</u>	<u>Clasificación</u>
< 0.15	Bajo
0.15 - 0.30	Medio
> 0.30	Alto

Sin embargo debe tenerse en cuenta el poder de suministro de potasio, ya que el potasio intercambiable no siempre correlaciona bien con la extracción realizada por los cultivos.

- COLLIS, G. et al. 1971. Suelo, Atmósfera y fertilizantes. Fundamentos de Agricultura Moderna. Edit. Aedos. Barcelona. 334 p.
- LAIRD, R.J., y R. NUÑEZ. 1965. Fertilidad de suelos. Colegio de Post - Graduados. Escuela Nacional de Agricultura. Chapingo, México. 105 p. (Mimeografiado).
- MARIN, G. 1967. La Capacidad de varios suelos colombianos para suministrar potasio. Agricultura Tropical. 23 (2): 89-102.
- \_\_\_\_\_. 1971. La capacidad de intercambio catiónico y las bases intercambiables del suelo; Interpretación de Análisis de suelos y recomendación de fertilizantes. ICA. 75-93.
- PAGE, J.B., y L.D. BAVER. 1939. Ionic size in relation to fixation of cations by colloidal clay. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 4: 150.
- PIEDRAHITA, STELLA. 1965. Estudio de varios métodos para determinar potasio aprovechable y capacidad de algunos suelos colombianos para suministrar potasio a las plantas. Universidad de Caldas. Fac. de Agronomía. Colombia. Tesis.
- PRATT, P.F. 1965. Potassium. In Black, C.A., et al. Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy. Madison Wisconsin, U.S.A. 770 p Part 1.
- TISDALE, S.L. and WERNER, L.N. 1968. Soil Fertility and Fertilizers. 2a. ed. Edit MacMillan. New York. 649 p.
- VOLK, N.J. 1934. The fixation of potash in difficultly available form in soil. Soil Sci. 37: 267-287.
- WEAR, J.I., y J.L. WHITE. 1951. Potassium fixation in clay minerals as related to crystal structure. Soil Sci. 71: 1-14.

## CALCIO MAGNESIO Y AZUFRE

Dentro de los elementos mayores, el calcio, magnesio y azufre integran un grupo denominado "elementos secundarios" en virtud de que, a pesar que las plantas lo requieren en altas cantidades, su deficiencia en los suelos es menos común. Por otra parte, estos elementos son adicionados al suelo en altas cantidades, ya sea como materiales de encalado (calcio y magnesio) o como mejoradores en suelos alcalinos (azufre y calcio).

## CALCIO Y MAGNESIO

En la Tabla 10.1 se dan las funciones, origen, cantidades y formas de calcio y magnesio.

TABLA 10.1 Algunas características de calcio y magnesio (Koray, 1968)

Características	Calcio	Magnesio
Fuentes	Plagioclasas, piroxenos, anfíboles, calcita, dolomita, apatita, yeso.	Olivinos, piroxenos, anfíboles, biotita, dolomita.
Formas en el suelo	1) Soluble 2) Intercambiable 3) En enrejado de minerales	1) Soluble 2) Intercambiable 3) En enrejado de minerales
Formas asimilables	Ca <sup>**</sup> soluble e intercambiable	Mg <sup>**</sup> soluble e intercambiable
Contenido en la corteza	3.6%	2.1%
Contenido en el suelo	0.1 - 20%	0.1 - 5%
Contenido en la planta	0.1 - 3.5%	0.05 - 0.7%
Funciones en la planta	Constituyente de la pared celular (pectato de calcio); importante en el metabolismo de N y B.	Es importante activador enzimático, constituyente de la molécula de clorofila.

Los mayores contenidos de calcio y magnesio corresponden a las regiones áridas, mientras que suelos altamente intemperizados de regiones húmedas pueden contener aún menores contenidos que los reportados en la Tabla.

Reacciones en el suelo. Ya han sido discutidas ampliamente en los capítulos de capacidad de intercambio catiónico y reacción del suelo.

#### Caracterización de formas asimilables

Las formas solubles de calcio y magnesio se extraen utilizando relaciones suelo: agua variables; la más utilizada es la pasta de saturación. Las formas intercambiables generalmente se extraen mediante desplazamiento con  $\text{AcoNH}_4$  1N a pH 7. A la extracción con  $\text{AcoNH}_4$  deben sustraerse las formas solubles para obtener las intercambiables.

La determinación cuantitativa puede hacerse flamométrica - mente o por titulación con EDTA (verseno) usando indicador de murexida para calcio y negro de eriocromo T para calcio más magnesio. El verseno forma complejos estables con el calcio a pH 12, mientras que a pH 9 los forma tanto con calcio como con magnesio; por esta razón las soluciones deben alcalinizarse con NaOH 6N y Buffer de  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ , para  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$  respectivamente. Se utiliza carbonato, para complejar algunos iones metálicos que interfieren.

#### AZUFRE

Sus deficiencias son poco comunes debido a la alta cantidad presente en la atmósfera de donde pasa al suelo incorporado por las llu

vias o a través de los residuos de las plantas que, se ha comprobado, son capaces de absorber foliarmente el  $\text{SO}_2$ . El azufre atmosférico proviene principalmente de industrias que utilizan el coke como combustible y de emanaciones volcánicas. Además, muchos fertilizantes comerciales que se aplican al suelo con el fin de suplir las necesidades de otros nutrientes como fósforo (super fosfato simple), potasio (sulfato de potasio), nitrógeno (sulfato de amonio) y varios sulfatos que contienen micro-elementos, lo llevan en altas proporciones, siendo en esta forma indirectamente aplicado al suelo.

Es de esperar que a medida que vaya cambiando el tipo de combustibles industriales y se incremente más el uso de fertilizantes fosfóricos más concentrados (superfosfato triple) que no contienen azufre, las deficiencias de este elemento comienzan a hacerse notar. En Colombia han sido comprobadas deficiencias de azufre en suelos de los Llanos Orientales.

El azufre es tomado del suelo por las plantas en forma de  $\text{SO}_4^{=}$  el cual, en el metabolismo vegetal, es reducido a  $\text{S}^{=}$  y  $\text{HS}^-$ , formas estas que son integrantes de amino-ácidos (cistina, cisteina, metionina) y proteínas. También es constituyente de la tiamina (vitamina  $\text{B}_1$ ), la biotina, coenzima A y aceites aromáticos (Corey, 1968; Conn, 1969). Las cantidades en la planta varían entre 0.05 y 1.5%.

La corteza terrestre contiene un 0.06% de azufre, el cual se encuentra como sulfuros, sulfatos y compuestos orgánicos (Tisdale y Nelson, 1968), siendo su origen principal varios sulfuros metálicos que se en

cuentran en las rocas ígneas, y las emanaciones volcánicas de azufre elemental, anhídrico sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ) y ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ); (Bruni, 1964). Los sulfuros más importantes son la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), gale<sup>na</sup> ( $\text{PbS}$ ) y blenda ( $\text{ZnS}$ ).

Como fuentes no ígneas se destacan los depósitos de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), especialmente en regiones áridas y el carbón mineral, el cual tiene en promedio 1.5% de azufre, ya sea en forma orgánica o como pirita (Bruni, 1964).

El azufre en el suelo se encuentra en forma orgánica (aminoácidos y proteínas) y mineral (sulfuros y sulfatos) en cantidades variables, correspondiendo las mayores cantidades a las regiones áridas. La proporción relativa de estas formas depende del clima y de las propiedades de los suelos; en zonas áridas predominan los sulfatos, mientras que en climas húmedos el azufre orgánico adquiere mayor importancia. Por otra parte, muchos suelos mal drenados contienen abundantes cantidades de sulfuros (piritas,  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Reacciones del azufre en el suelo. Las reacciones de este elemento en el suelo son complejas debido a sus varios estados de oxidación y a que existe tanto en forma orgánica como inorgánica. En la Figura 10.1 se esquematiza el "Ciclo del azufre" en el cual se aprecia el gran número de transformaciones que sufre este elemento.

Formas orgánicas. Las transformaciones orgánicas del azufre son similares

a las del nitrógeno. Cuando los residuos vegetales y animales se incorporan al suelo se inicia inmediatamente su descomposición, especialmente por acción de los microorganismos, los cuales efectúan la mineralización del azufre orgánico o lo convierten a otras formas orgánicas. En la Figura 10.2 (tomada de Burns, 1967) aparecen las principales transformaciones biológicas del azufre.

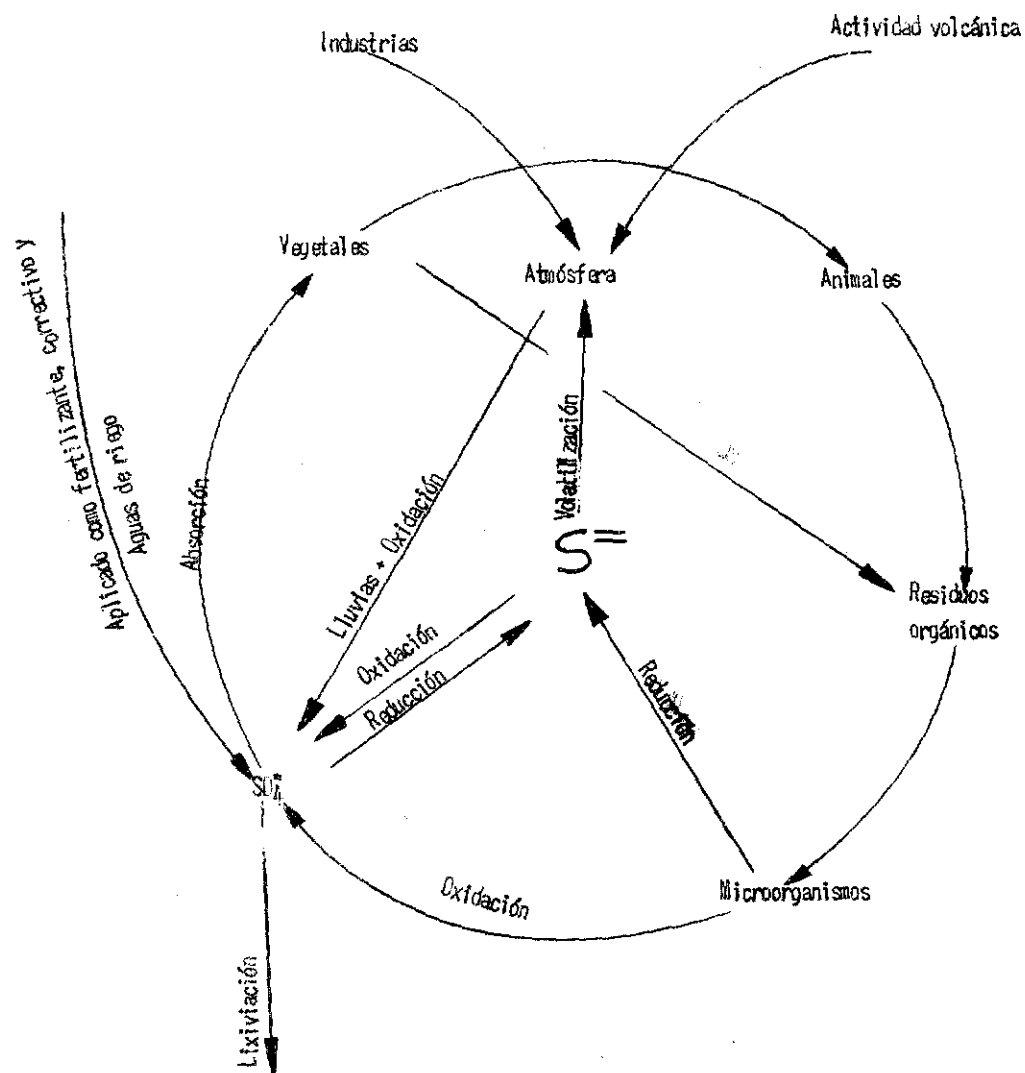


Figura 10.1.- "Ciclo del azufre"

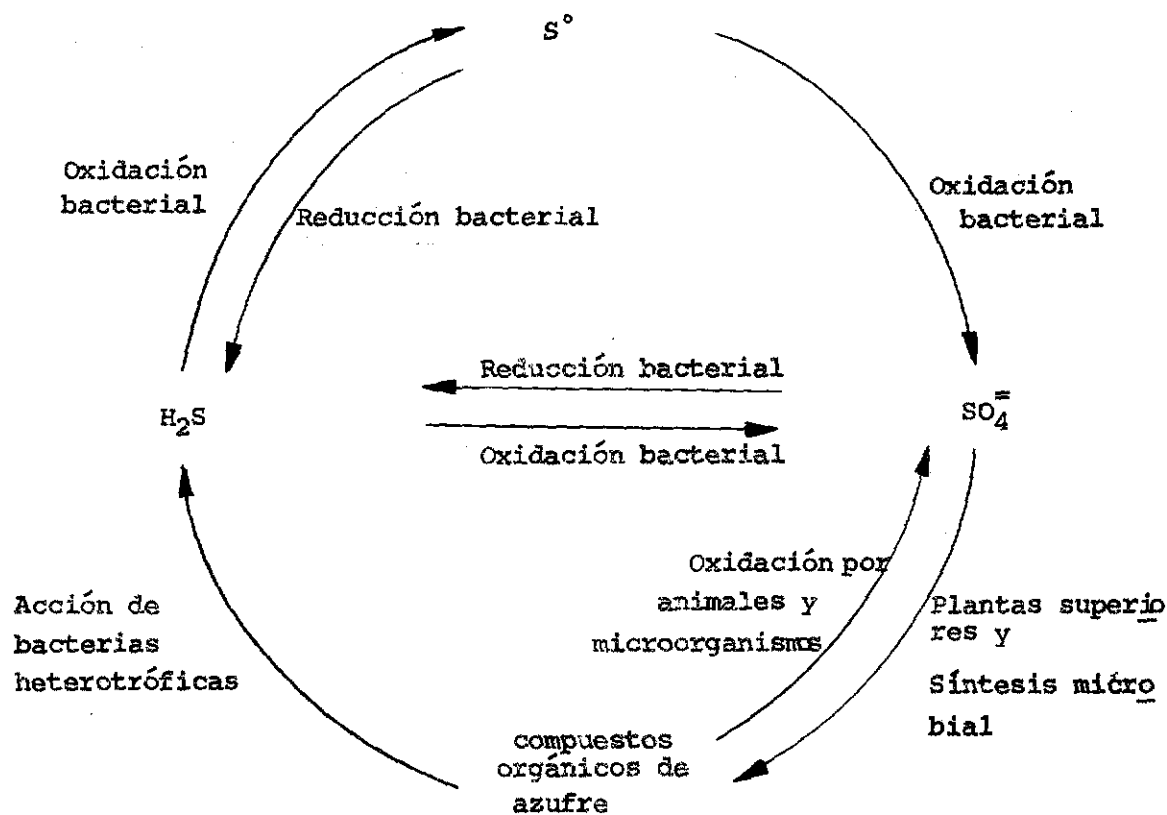
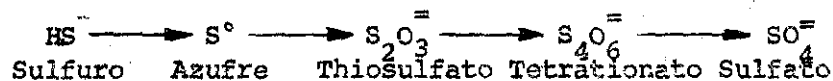


Figura 10.2.- Principales transformaciones biológicas del S en el suelo

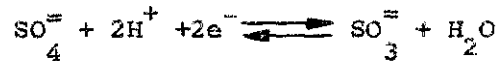
En el suelo han sido identificados muchos compuestos orgánicos de azufre pero los más importantes son algunas proteínas y los aminoácidos: cistina, cisteína y metionina, en los que el azufre se encuentra como  $HS^-$ . El producto final de la mineralización de estos compuestos depende de las condiciones del suelo, siendo el drenaje el factor más importante. En medios reducidos, por acción de bacterias anaerobias, se acumulan altas concentraciones de sulfuros y  $H_2S$ , mientras que en suelos bien aireados el producto final son los sulfatos ( $SO_4^{=}$ ), originados por la acción de organismos aeróbicos. La reacción ideal llevada a cabo por bacterias del género -

Thiobacillus en medios bien aireados es la siguiente: (Burns, 1967):



La cantidad de sulfatos producida depende no solo de las condiciones de aireación, sino también del contenido de azufre de los residuos orgánicos, del pH, temperatura y de la disponibilidad de otros nutrientes. Cuando se adiciona al suelo residuos de cosechas bajos en azufre ocurre una inmovilización temporal del elemento ya que las bacterias suplen sus necesidades con S del suelo, pudiéndose presentar deficiencias en los cultivos. Los efectos del pH, temperatura y humedad se discutirán más adelante al tratar los factores que afectan la oxidación de compuestos inorgánicos.

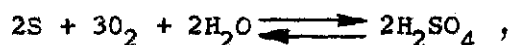
Formas Inorgánicas. Las formas inorgánicas de azufre en el suelo, son casi exclusivamente los sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ) y los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ); el predominio de una de estas formas depende del potencial de óxido-reducción, según se aprecia en las siguientes ecuaciones:



Aunque en algún grado estas transformaciones pueden realizarse inorgánicamente, los procesos biológicos, llevados a cabo por bacterias, especialmente del género Thiobacillus, algunos Ferrobacillus, actinomicetos, hongos y levaduras, revisten la mayor importancia.

## Factores que afectan la oxidación

- 1) Temperatura: el rango de temperatura para oxidaciones biológicas está entre 4 y 55°C, siendo muy baja cerca a los extremos. Los valores óptimos para la oxidación del azufre por organismos está entre 27 y 40°C (Burns, 1967)
- 2) Humedad: la oxidación del azufre es un proceso aeróbico que requiere la presencia de oxígeno, según se aprecia en la siguiente reacción:



En la cual azufre neutro pierde 6 electrones para transformarse en ión sulfato, en el que el azufre trabaja con valencia 6 positiva, mientras que el oxígeno se redujo desde 0 hasta menos 2.

En la Figura 10.3, tomada de Tisdale and Nelson 1968, se observa la producción de sulfatos a diferente tiempo y contenido de humedad; se aprecia que por debajo de capacidad de campo ocurre la mayor oxidación. Contenidos de humedad superiores a 0.3 atmósferas hacen que el proceso disminuya rápidamente debido al agotamiento del O<sub>2</sub> del suelo.

En suelos reducidos (mal drenados), por el contrario, los sulfatos son convertidos a sulfuros por acción de bacterias anaeróbicas. Estos organismos, a falta de oxígeno, utilizan compuestos oxidados (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, FeO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup>), como aceptores de electrones en su respiración; siendo reducidos los nitratos primero que los compuestos férricos, éstos primero que los mangánicos y por último los sulfatos. Por esta razón, la reducción de sulfatos no será importante en suelos que contengan altas cantidades de nitratos

y/o compuestos de hierro y manganeso.

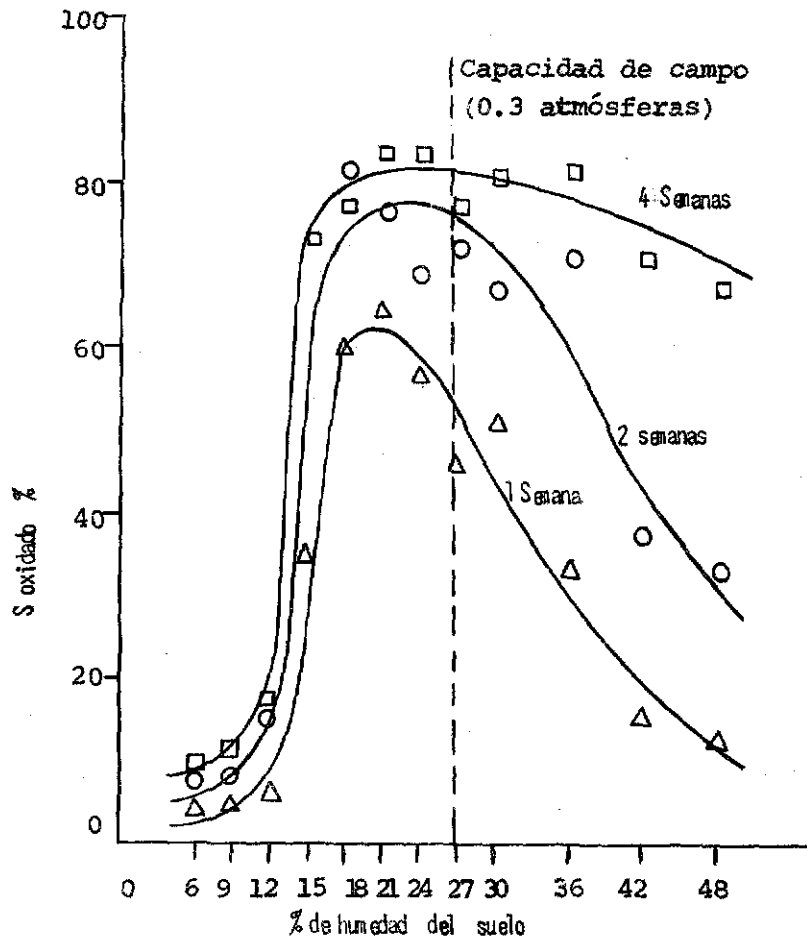


Figura 10.3.- Efecto de la humedad del suelo y tiempo de incubación en la producción de sulfatos.

Por otra parte, la actividad de la población microbiana depende del contenido de materia orgánica, la cual es su fuente de energía; razón por la cual los procesos de reducción son más marcados a medida que aumenta el contenido orgánico.

En suelos bajos en materia orgánica y ricos en nitratos y compuestos férricos y mangánicos es poco probable que se reduzcan los sulfatos.

3) pH. El pH no tiene un efecto directo sobre la oxidación del azufre ya que la mayoría de los microorganismos responsables se adaptan a valores de pH entre 2 y 9 (Burns, 1967). El efecto depende del tipo de microorganismo involucrado; por ejemplo, el pH óptimo para el Thiobacillus thiooxidans está entre 2 y 3.5 mientras que para el T. novellus es entre 8 y 9. Sin embargo, se han encontrado respuestas, en producción de sulfatos, a aplicaciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (ver Figura 10.4), que han sido explicadas en base a la neutralización del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por los grupos  $\text{OH}^-$  y a la precipitación de  $\text{CaSO}_4$  debido al aumento de la actividad de calcio en solución (Burns, 1967).

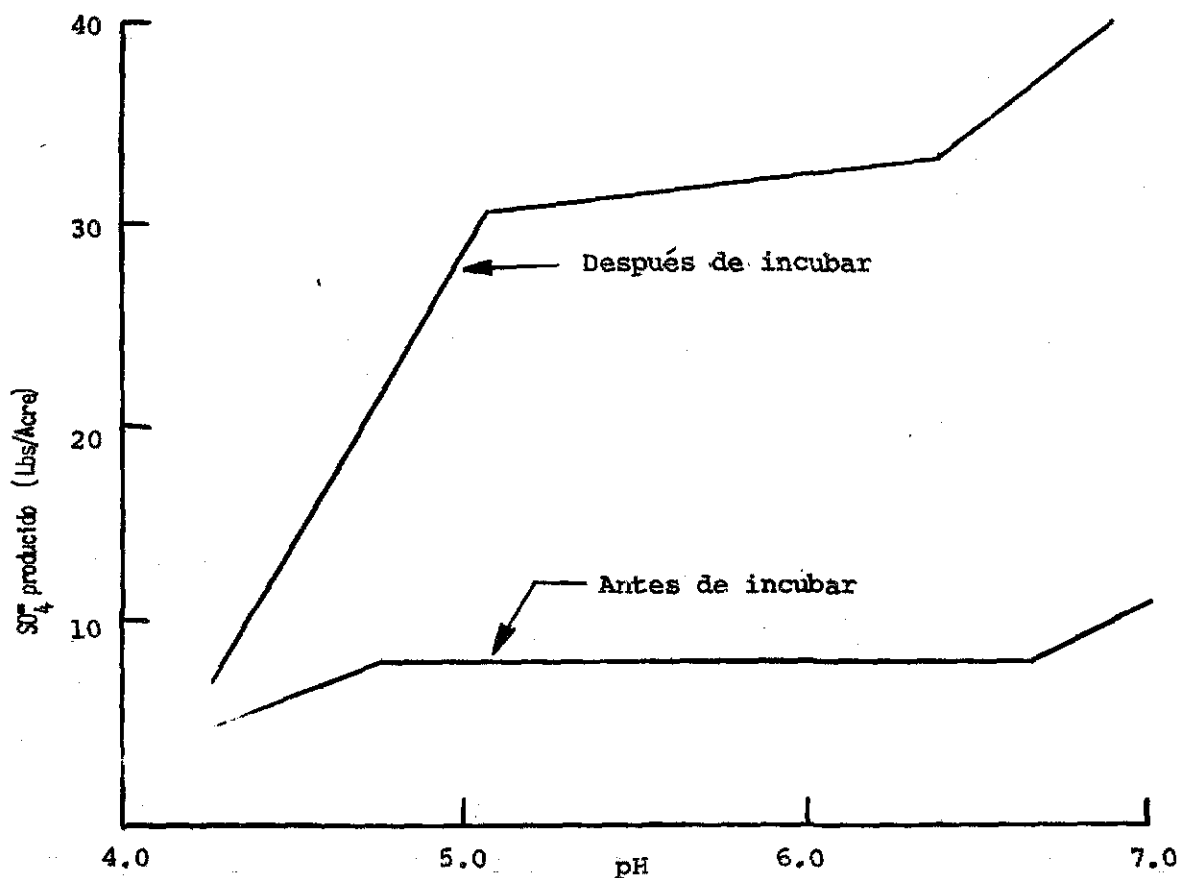


Figura 10.4.- Efectos del pH (obtenido por adiciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la producción de sulfatos. Nelson L.E. (1964).

### Adsorción de sulfatos

Aunque en menor grado, los sulfatos son adsorbidos por las superficies coloidales del suelo en forma similar y por los mismos mecanismos que lo son los fosfatos. Sin embargo, los sulfatos solo son adsorbidos a pH ácido; mientras que la adsorción del fósforo se realiza tanto en medios ácidos como alcalinos.

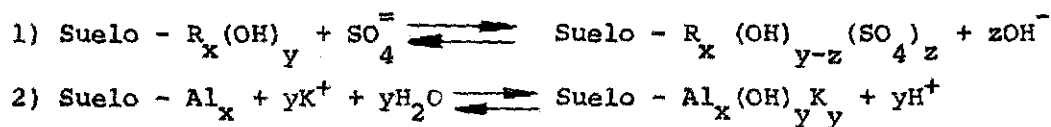
Los factores que favorecen la adsorción del sulfato son los mismos que inducen desarrollo de cargas positivas en el suelo (véase capítulo IV, Capacidad de intercambio aniónico) a bajos valores de pH; como son: la arcilla, especialmente de relación 1:1, los óxidos de hierro y aluminio y la materia orgánica. Además hay adsorción como resultado de la atracción entre los coloides y las sales; en este caso, el tipo de catión que satura el complejo de intercambio tiene importancia, (véase Figura 10.6).

En la Figura 10.5 se aprecia el efecto del pH, y concentración de sulfatos en la adsorción; obsérvese que a pH 6 la cantidad de sulfato adsorbido es mínima.

El efecto de la materia orgánica e hidróxidos de hierro y aluminio fue estudiado por Chao *et al* (1962). La Figura 10.7 muestra el efecto de la remoción de la materia orgánica y hierro en la adsorción de sulfatos. La remoción de hidróxidos de aluminio, aunque no se muestra, tuvo efectos similares.

Los mecanismos de adsorción por hidróxidos de hierro y aluminio han sido explicados en base a las siguientes reacciones (Tisdale y

Nelson, 1968), donde R son óxidos hidratados de hierro y aluminio.



El pH debe permanecer constante si ambas reacciones ocurren en el mismo grado o aumentará o disminuirá si domina la primera o la segunda, respectivamente.

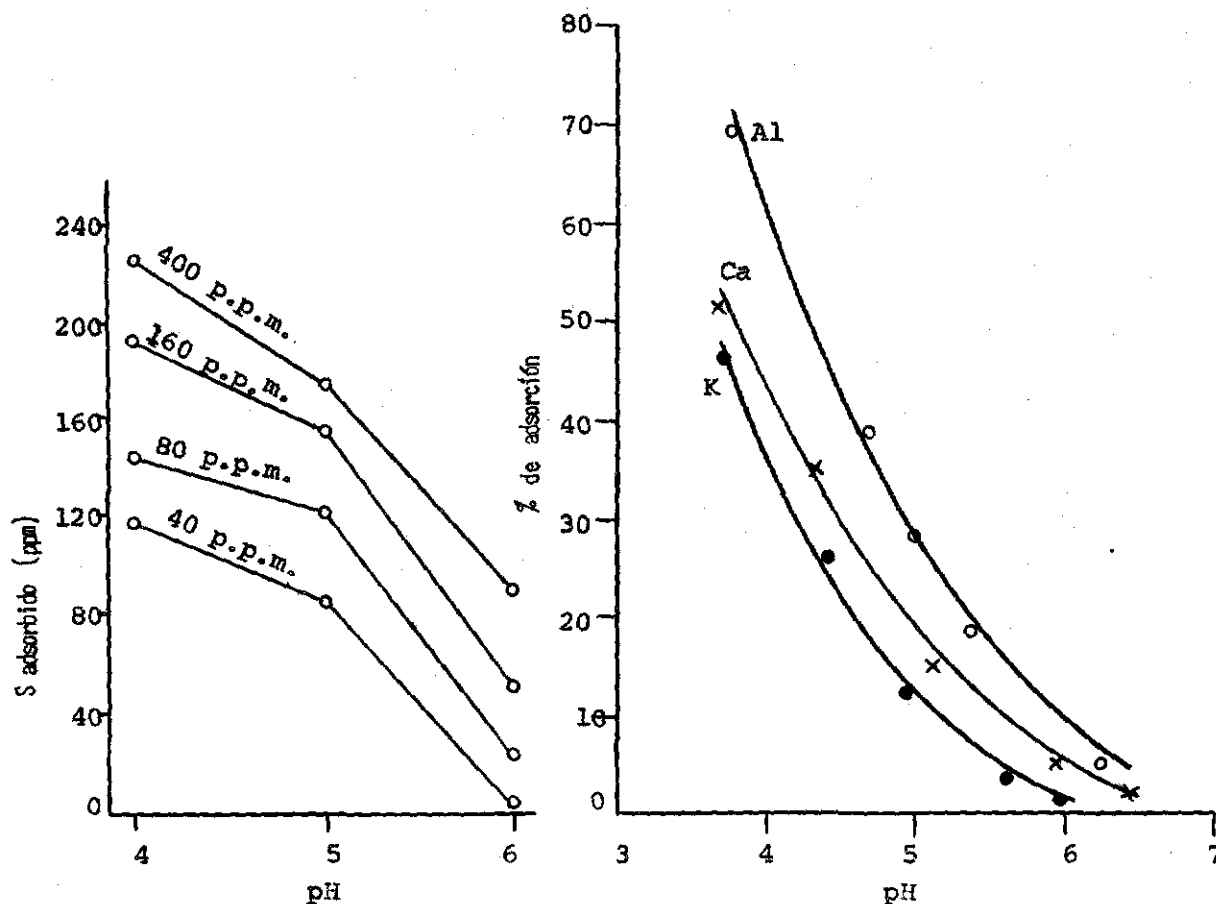


Figura 10.5.- Efecto del pH y concentración de sulfatos en la adsorción (Kamprath, 1956)

Figura 10.6.- Efecto de la clase de cationes int. en adsorción (Chao, 1963).

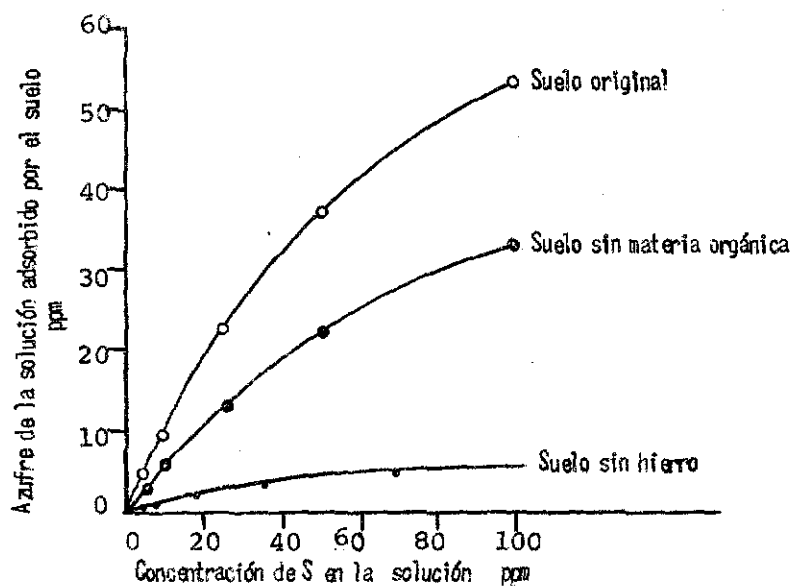


Figura 10.7.- Efecto de la remoción de M.O. y Fe en adsorción de  $\text{SO}_4^{\equiv}$  (Chao et al, 1962).

#### Determinación de sulfatos

La extracción de los sulfatos del suelo generalmente se realiza con agua (pasta de saturación). Para la determinación cuantitativa de  $\text{SO}_4^{\equiv}$  en solución se precipitan ya sea como  $\text{CaSO}_4$  en medio acetona-agua o como  $\text{BaSO}_4$  en agua.

Cuando se usa el método del  $\text{CaSO}_4$  es necesario lavar el precipitado para eliminar otras sales y redissolver en agua el  $\text{CaSO}_4$  para medir la conductividad eléctrica, con la cual se consigue la concentración de  $\text{SO}_4^{\equiv}$ , por interpolación en una curva de conductividad-vs-concentración de  $\text{SO}_4^{\equiv}$  preparada de antemano. También puede medirse la turbidez en un colorímetro. El método del  $\text{BaSO}_4$  también tiene dos alternativas: a) pesar el precipitado formado al adicionar un exceso de  $\text{BaCl}_2$  a la solución problema; y b) precipitar los  $\text{SO}_4^{\equiv}$  con una cantidad conocida de Ba y determinación del exceso de Ba por titulación con verseno o por flamometría o absorción atómica.

## BIBLIOGRAFIA

- BRUNI, G. 1964. Química Inorgánica. 12 ed. Edit. Uteha. Barcelona. 438p.
- BURNS, G.R. 1967. Oxidation of sulphur in soils. The sulphur Institute. Tech. Bull. 13: 41 p.
- CONN, E., y P.K. STUMPF. 1962. Bioquímica Fundamental. 2a. ed. Edit. Li mu sa, México. 479 p.
- COREY, R. 1968. Química de suelos. Escuela Nacional de Agricultura. Co le gio de Post Graduados. Chapingo, México. 165 p. (Mimeografiado).
- CHAO, T.T., M.E. HARVARD and S.C. FANG. 1962. Soil constituents and pro p er t i e s in the adsorption of sulfate ions. Soil Sci. 94: 276-283.
- \_\_\_\_\_. 1963. Cationic effects on sulfate adsorption by soils. Soil S c i . Soc. Amer. Proc. 27: 35-38.
- KAMPRATH, E.J., W. NELSON y J.W. FITS. 1956. The effect of pH, sulfate and phosphate concentrations on the adsorptions of sulfate by soils. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20: 463-466.
- NELSON, L.E. 1964. The effect of pH on the acetate-soluble sulphur con t e n t of a Mayhew soil in Mississippi before and after incubation. Soil S c i . Soc. Amer. Proc. 28: 290-291.
- TISDALE, S.L., and WERNER, L.N. 1968. Soil Fertility and Fertilizers . 2a. ed. Edit. MacMillan. New York. 694 p.

ELEMENTOS MENORES

INTRODUCCION

Elementos menores, microelementos u oligoelementos se llama a un grupo de elementos esenciales que las plantas requieren en muy pequeñas cantidades. Estos elementos son: Fe, Mn, Cu, Zn, B, Mo y Cl. En el presente capítulo se tratarán algunos aspectos importantes que afectan su disponibilidad, haciendo caso omiso del cloro, el cual ha sido menos estudiado debido tal vez, a que su deficiencia no se ha reportado. En la Tabla 11.1 se resumen algunas características importantes de los microelementos.

TABLA 11.1 Forma asimilable, contenido en plantas y funciones de los microelementos (Corey, 1968; Conn, 1969).

Elemento	Forma asimilable	Contenido en plantas (ppm)	Funciones en las plantas
Fe	Fe <sup>++</sup>	10-1.500	Producción de clorofila; activador enzimático; citocromos
Mn	Mn <sup>++</sup>	5-1.500	Importante en fotosíntesis; activador enzimático
Cu	Cu <sup>++</sup>	2-75	Activador enzimático
Zn	Zn <sup>++</sup>	3-150	En formación de clorofila; activador de enzimas
B	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	10-150	División celular; transformación de azúcares; constituyentes de la pared celular
Mo	MoO <sub>4</sub> <sup>==</sup>	0.01-100	Esencial en el metabolismo del nitrógeno.

## ABUNDANCIA DE LOS MICROELEMENTOS

En la Tabla 11.2, se dan las cantidades de elementos menores en la corteza terrestre, rocas y suelos y en la Tabla 11.3 (tomada de Mitchell, 1963), aparecen los elementos constituyentes de varios minerales.

TABLA 11.2 Abundancia de micronutrientes (tomada de Konrad, 1972)

Elemento	ppm en:						
	La corteza Terrestre	Rocas ígneas		Rocas sedimentarias			Suelos
		granitos	basaltos	calcáreas	areniscas	lutitas	
Fe	56.000	27.000	86.000	3.800	9.800	47.000	10.000-100.000
Mn	920	400	1.500	1.100	10 - 100	850	20 - 3.000
Cu	55	10	100	4	30	45	10 - 80
Zn	70	40	100	20	16	95	10 - 300
B	10	15	5	20	35	100	7 - 80
Mo	1.5	2	1	0.4	0.2	2.6	0.2 - 10

TABLA 11.3 Ocurrencia de elementos menores en varios minerales

Mineral	C o n s t i t u y e n t e s	
	Mayores	Menores
Olivino	Si, Mg, Fe	Mn, Zn, Cu, Mo
Granate	Si, Ca, Mg, Fe, Al	Mn
Augita	Si, Mg, Fe, Al, Ca	Mn, Zn, Cu
Hornblenda	Si, Mg, Fe, Al, Ca	Mn, Zn, Cu
Biotita	Si, Mg, Fe, Al, K	Mn, Zn, Cu
Anortita	Si, Ca, Al	Cu, Mn
Andesita	Si, Ca, Na, Al,	Cu, Mn
Oligoclasa	Si, Ca, Na, Al	Cu,
Albita	Si, Na, Al,	Cu,
Ortoclasa	Si, K, Al,	Cu,
Magnetita	Fe,	Zn,
Turmalina	Si, Ca, Mg, Fe, B, Al	-
Cuarzo	Si,	-
Illita - clorita	Si, Al, Mg, Fe, K,	Mn, Cu, Zn,
Montmorillonita	Si, Al, Mg,	Mo, B,
Caolinita	Si, Al,	-
Calcita	Ca,	Mn,

A excepción del hierro que es constituyente principal de la mayoría de los silicatos, los demás elementos menores se encuentran co

no accesorios en los minerales. Su presencia se explica en base a su tamaño iónico (véase Tabla 3.3 capítulo III), el cual permite que estos elementos puedan sustituir isomórficamente a los elementos principales en los minerales.

La presencia de cobre en olivino, augita y hornblenda se explica por la sustitución de  $\text{Ca}^{++}$  (1.06 Å) por  $\text{Cu}^+$  (0.96 Å) o  $\text{Fe}^{++}$  (0.83 Å) por  $\text{Cu}^{++}$  (0.83 Å); y en las plagioclasas  $\text{Cu}^+$  por  $\text{Na}^+$  (0.98 Å). El  $\text{Mn}^{++}$  (0.91 Å) sustituye al  $\text{Ca}^{++}$  en plagioclasas y posiblemente a  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  en ferromagnesianos. El  $\text{Zn}^{++}$  presente en olivinos, augita, hornblenda y biotita obedece a sustituciones de  $\text{Mg}^{++}$  y  $\text{Fe}^{++}$  por este elemento.

El mismo fenómeno explica la presencia de algunos microelementos en arcillas 2:1; mientras que su ausencia en minerales de relación 1:1, obedece a que éstos no tienen sustituciones isomórficas.

Para entender la diferencia en contenido de microelementos en las rocas ígneas (Tabla 11.2), es necesario recordar que el granito es una roca ácida, constituida principalmente por cuarzo y feldespatos potásicos, con menores cantidades de plagioclasa, mica y hornblenda; mientras que el basalto es de carácter básico, constituido por olivina, augita (píroxenos) y plagioclasas.

El contenido de elementos menores en rocas sedimentarias y metamórficas, varía mucho dependiendo de los minerales originarios.

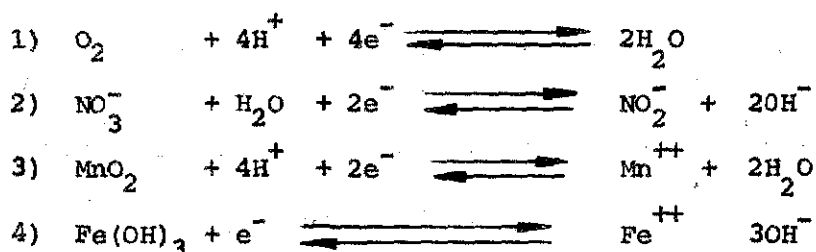
## REACCIONES GENERALES QUE CONTROLAN LA DISPONIBILIDAD DE MICROELEMENTOS

La solubilidad de los microelementos está controlada por un gran número de reacciones, las cuales describen el comportamiento de to dos o algunos de ellos. Las más importantes son: a) reacciones redox; b) formación de complejos orgánicos; c) precipitación; d) adsorción superfi cial y e) reacciones biológicas.

### Reacciones redox

La disponibilidad de algunos microelementos especialmente hierro y manganeso, está controlada en gran parte por las reacciones de óxido-reducción. Las formas solubles y a la vez disponibles de estos ele mentos son las reducidas ( $Fe^{++}$  y  $Mn^{++}$ ); mientras que las formas oxidadas ( $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$  y  $Mn^{+4}$ ) son insolubles. De esta manera los procesos que causan oxidación, disminuyen la disponibilidad del hierro y manganeso, mientras que la reducción la aumenta.

En el suelo, la óxido-reducción está controlada por la hu medad y la aireación. Cuando la aireación es buena, la descomposición de materia orgánica es llevada a cabo por organismos aeróbicos, los que uti lizan el  $O_2$  atmosférico como aceptor de electrones en su respiración; es decir, mientras que la materia orgánica se oxida, el  $O_2$  se reduce. En sue los mal aireados (mal drenados), a falta de  $O_2$ , los electrones producidos en la oxidación de la materia orgánica, deben ser aceptados por compuestos que se encuentren oxidados, los cuales se reducen. Las siguientes reaccio nes redox ilustran este hecho.



La primera reacción ocurre en suelos aireados, mientras que las otras se llevan a efecto a medida que el  $\text{O}_2$  del suelo se agota como resultado de su desplazamiento por el agua, sucediendo la segunda antes que la tercera y por último la cuarta; de manera que la reducción del hierro no será importante mientras en el suelo haya abundantes cantidades de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{MnO}_2$ .

Es importante recalcar que para llevarse a efecto la reducción, se requiere no solo que el suelo esté saturado, sino que contenga materia orgánica de fácil descomposición. Muchos suelos, a pesar de estar inundados, permanecen oxidados debido a su bajo contenido de materia orgánica. Por otra parte, la oxidación en suelos aireados será mayor entre los agregados, donde el  $\text{O}_2$  puede penetrar por los macroporos, que dentro de agregados, debido a que éstos tienen una alta proporción de microporos que permanecen saturados con agua.

### Complejos orgánicos

La materia orgánica tiene habilidad para formar combinaciones estables con iones metálicos. Numerosos compuestos forman parte en estas reacciones, como los ácidos húmicos y fúlvicos y sustancias bioquímicas

cas individuales. Los microelementos involucrados son principalmente Cu, Zn, Fe y Mn, y el B (boratos complejos con azúcares simples).

Los compuestos orgánicos que forman complejos estables con iones en el suelo, pueden ser separados en dos grupos:

1) Compuestos bioquímicos que se encuentran presentes en organismos vivos. A este grupo pertenecen los ácidos orgánicos, polifenoles, aminoácidos, péptidos, proteínas y polisacáridos. Se ha reportado un gran número de ácidos orgánicos en el suelo (acético, oxálico, acrílico, propiónico, láctico, butírico, fumárico, esteárico, oléico, etc), pero los más efectivos en formar quelatos son los di y tri carboxílicos. Los aminoácidos y proteínas poseen varios grupos funcionales ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SH}$ ) capaces de quelatar iones. Algunos tipos de quelatos formados por ácidos orgánicos aparecen en la Figura 11.1.

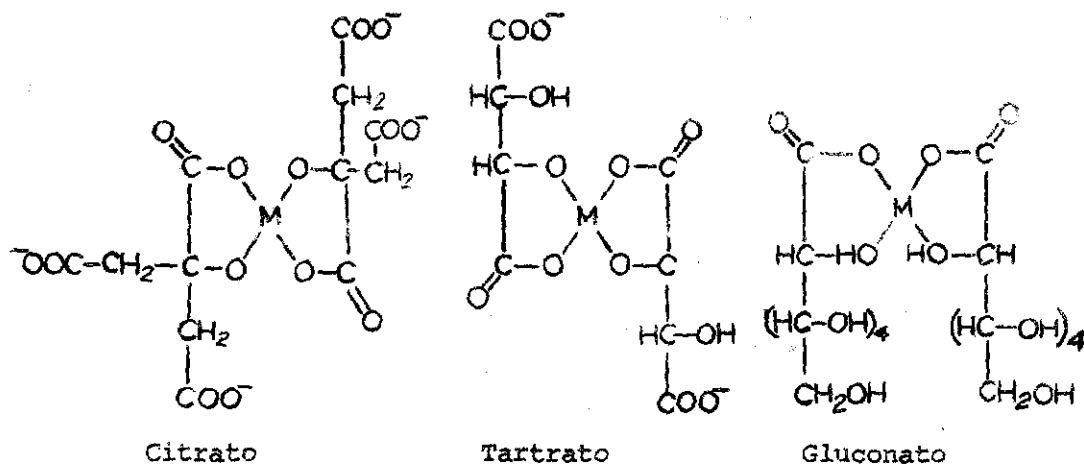


Figura 11.1.- Estructura de quelatos orgánicos. (Stevenson, 1972).

2) Una serie de polímeros complejos formados por reacciones de síntesis secundaria. Este grupo incluye los ácidos húmicos y fúlvicos. En la Figura 11.2 se muestra esquemáticamente la formación de complejos metálicos con ácidos húmicos y otros en que intervienen tanto el coloide orgánico como el mineral.

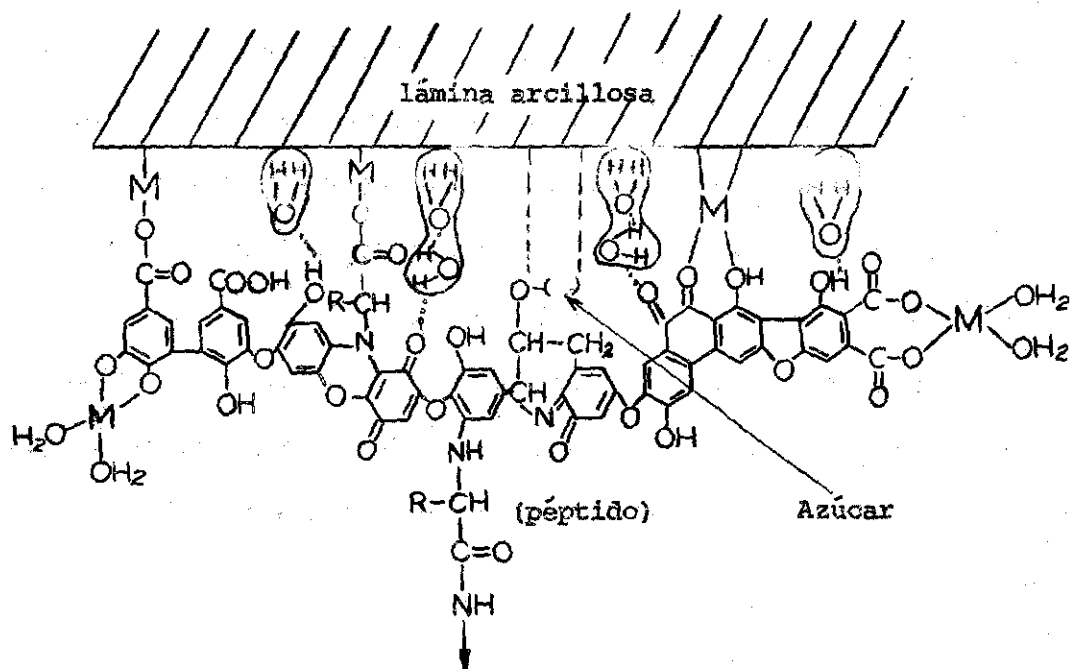


Figura 11.2.- Complejos formados con ácidos húmicos y arcillas (Stevenson, 1972).

Los principales efectos de los agentes complejantes son:

- Mantener en solución, en forma de complejos solubles, micronutrientes que de otra forma se precipitarían en compuestos insolubles.
- Transformar micronutrientes de la fase sólida a formas solubles, aumentando su disponibilidad.
- Servir como vehículos para el movimiento de micronutrientes hacia la raíz.

- d) Atacar rocas y minerales en el proceso intempérico, aumentando el contenido de microelementos en el suelo.
- e) Convertir en formas no asimilables, algunos microelementos que se encuentran en el suelo o son aplicados como fertilizantes.
- f) Complejos orgánicos solubles pueden servir como agentes para que algunos micronutrientes se lixivien.

#### Estabilidad de complejos orgánicos

La estabilidad de los complejos no ha sido bien establecida, pero se sabe que depende de la clase de agente complejante, de los grupos funcionales involucrados en el enlace, de la clase de ión complejado y del pH.

Los complejos se forman como resultado de la disociación de iones  $H^+$ , de los grupos responsables de este fenómeno ( $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2 + H$ ), quedando el metal atrapado por las cargas negativas que se originan.

Si se representan los agentes complejantes por la fórmula  $R-H$  y los metales quelatados por  $M$ , puede escribirse la siguiente ecuación general de complejamiento:



de la cual se deduce que la estabilidad del complejo ( $R-M$ ) formado, amenta a medida que los iones  $H^+$  originados se eliminan del sistema; o sea , que aumenta con aumentos del pH. Estudios de estabilidad de complejos formados por varios cationes con compuestos orgánicos, han sido realizados pero no se puede enunciar una serie única que describa el comportamiento en

todos los suelos. En forma general, la estabilidad sigue el siguiente orden:  $\text{Cu}^{++} > \text{Zn}^{++} > \text{Fe}^{++} > \text{Mn}^{++}$ , establecido por Iving-William (citado por Stevenson, 1972). Variaciones a esta serie han sido encontradas por otros autores, dependiendo de los compuestos orgánicos estudiados y del pH.

### Reacciones de precipitación

La formación de precipitados insolubles es uno de los fenómenos que más afecta la disponibilidad de los micronutrientes. Estos precipitados incluyen óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos y molibdatos.

En la Tabla 11.4, se encuentran algunos compuestos presentes en suelos, que contienen microelementos, así como el logaritmo negativo de sus productos de solubilidad ( $\text{p}^{\text{kps}}$ ). Estos valores indican la alta insolubilidad que presentan la mayoría de los compuestos. Como ejemplo: - obsérvese el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  con  $\text{p}^{\text{kps}}$  de 37.2; este valor indica que cuando  $(\text{Fe}^{+++}) \cdot (\text{OH})^3$  es mayor de  $10^{-37.2}$  el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se precipita.

Las relaciones entre solubilidad y producto de solubilidad, fueron discutidas en el capítulo I, donde puede verse además la Tabla 1.6 con los productos de solubilidad de otros compuestos. La solubilidad relativa a los fosfatos de hierro fue también discutida en el capítulo VIII.

TABLA 11.4 Potenciales de los productos de solubilidad (-Log Ps) de compuestos que contienen elementos menores

Sistema	$p^{kps}$
$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{+++} + 3OH^-$	37.2
$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{++} + 2OH^-$	14.0
$FeCO_3 \rightleftharpoons Fe^{++} + CO_3^{=}$	10.7
$Mn(OH)_2 \rightleftharpoons Mn^{++} + 2OH^-$	13.0
$Mn(OH)_3 \rightleftharpoons Mn^{+++} + 3OH^-$	36.0
$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{++} + 2OH^-$	18.6
$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons CuOH^- + OH^-$	6.7
$CuCO_3 \rightleftharpoons Cu^{++} + CO_3^{=}$	9.2
$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$	16.5
$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnOH^- + OH^-$	6.9
$ZnCO_3 \rightleftharpoons Zn^{++} + CO_3^{=}$	10.8
$Zn_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Zn^{++} + 2PO_4^{=}$	32.0
$H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+$	9.24*
$H_2MoO_4 \rightleftharpoons HMoO_4^- + H^+$	1.8*
$HMoO_4 \rightleftharpoons MoO_4^{=} + H^+$	4.1*

\*Logaritmo negativo de la constante de disociación.

Las Figuras 11.3 a 11.8 (tomadas de Lindsay, 1972), muestran la relación entre el pH y la solubilidad de los microelementos en varios compuestos y en el suelo. En algunos casos, se ha incluido la solubi

lidad de los carbonatos a dos presiones de  $\text{CO}_2$ , con el fin de mostrar que a mayor presión de gas carbónico (mayor  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), hay mayor disolución de carbonatos. Las unidades en la escala vertical se dan en  $-\log$  de la concentración (aunque algunas veces corresponde a  $-\log$  de la actividad), valor que entre más alto, indica una menor concentración del elemento en solución.

Las gráficas pueden obtenerse a partir de los productos de solubilidad. Un ejemplo es el siguiente: el  $-\log$  del  $P_s$  ( $P^{kps}$ ) del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  es 37.2, o sea que:

$$P_s = (\text{Fe}^{+++}) \cdot (\text{OH}^-)^3 = 10^{-37.2}$$

tomando logaritmos negativos:

$$-\log P_s = -\log (\text{Fe}^{+++}) - \log (\text{OH}^-)^3$$

$$P^{kps} = P^{\text{Fe}} + 3P^{\text{OH}}$$

$$= P^{\text{Fe}} + 3(14 - \text{pH})$$

$$= P^{\text{Fe}} + 42 - 3 \text{ pH}$$

$$P^{\text{Fe}} = P^{kps} - 42 + 3 \text{ pH}$$

$$= 37.2 - 42 + 3 \text{ pH}$$

$$= 3 \text{ pH} - 4.8$$

$P^{\text{Fe}} = 3 \text{ pH} - 4.8$
--------------------------------------

Con esta ecuación pueden hallarse los valores de  $P^{\text{Fe}}$  para todos los valores de la escala pH.

Cuando se dispone de los valores de  $\text{pK}$  ( $-\log K$ ) de las constantes de disociación, como en el caso del ácido bórico y molibídico

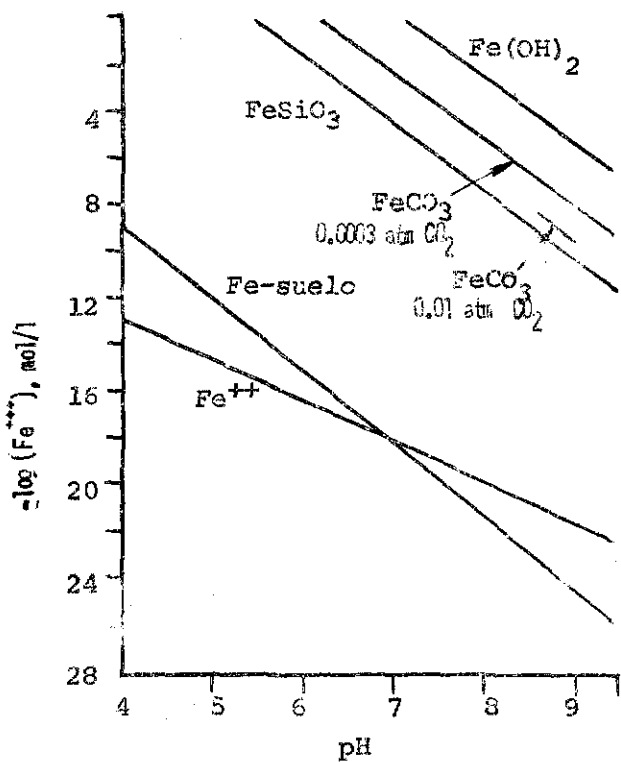


Figura 11.3.- Solubilidad de compuestos de hierro

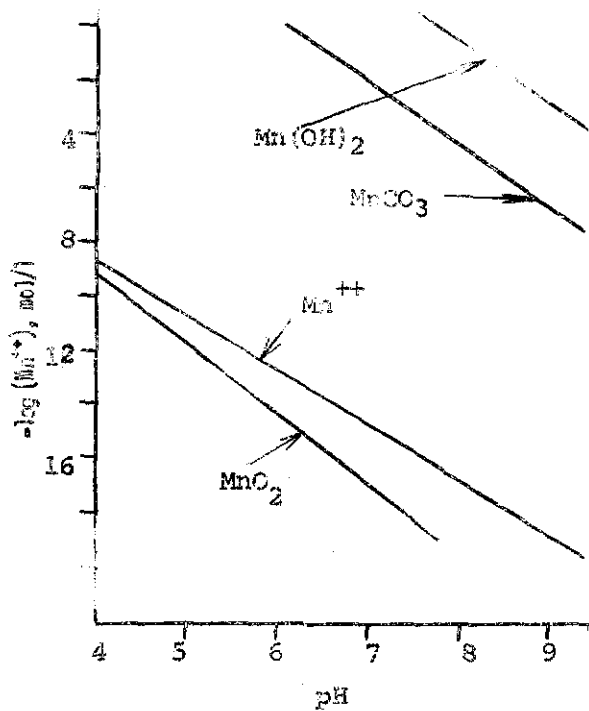


Figura 11.4.- Solubilidad de compuestos de manganeso

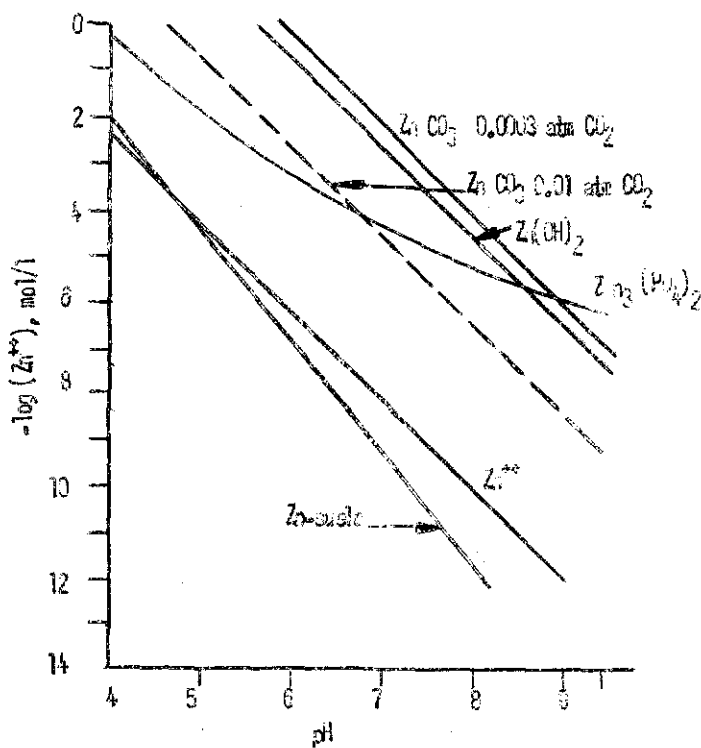


Figura 11.5.- Solubilidad de compuestos de zinc

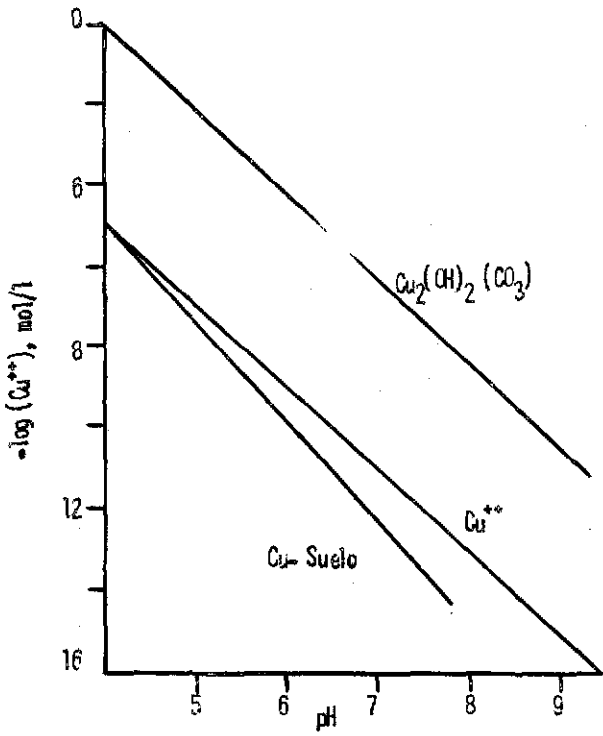


Figura 11.6.- Solubilidad de compuestos de cobre

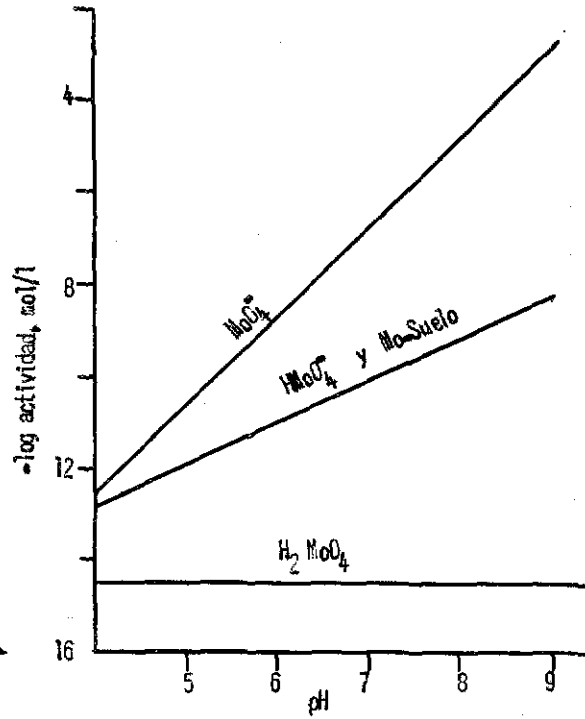


Figura 11.7.- Solubilidad de compuestos de molibdeno

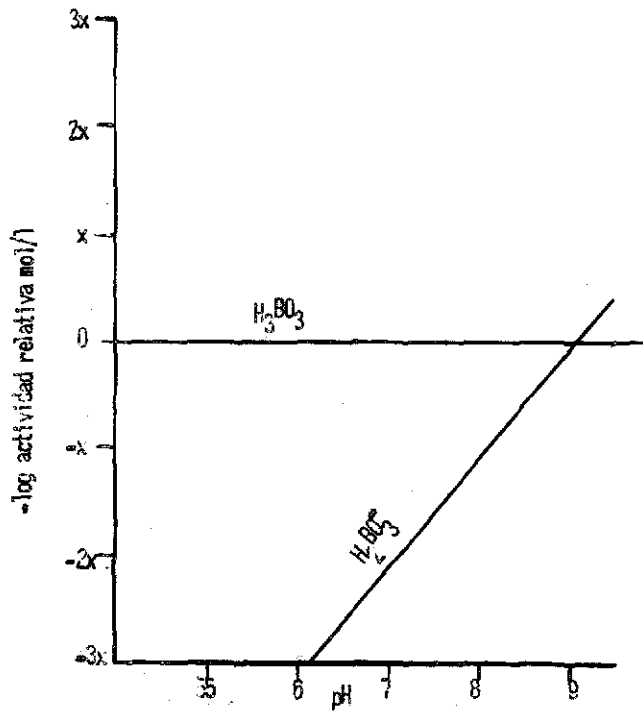


Figura 11.8.- Solubilidad de compuestos de boro

(Tabla 11.4), puede hallarse la proporción relativa de las formas disociadas y sin disociar a diferentes valores de pH, con las fórmulas vistas en el capítulo I para el pH de electrolitos débiles.

Además de las reacciones de precipitación, que disminuyen la concentración de microelementos en solución, la mayoría de éstos pueden insolubilizarse, al coprecipitar con compuestos como  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , quedando en esta forma atrapados (ocluídos) dentro de las fases sólidas formadas. Como la precipitación de estos compuestos aumenta con el pH, la disminución de la disponibilidad de microelementos causada por este fenómeno, sigue la misma tendencia.

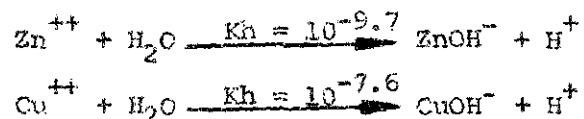
#### Adsorción superficial

El estudio de la adsorción de micronutrientes, presenta dificultad por no poderse evitar que ocurran simultáneamente reacciones de precipitación y complejamiento. Las isoterms de adsorción de Freundlich y Langmuir, describen la adsorción de micronutrientes solo en determinadas condiciones experimentales.

Como las fuerzas que causan adsorción, son las mismas responsables de las capacidades de intercambio catiónico y aniónico, la adsorción de los cationes aumenta con el pH, mientras que la de aniones disminuye. Sin embargo, el boro ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) es un caso particular que no cumple esta regla general.

Se ha encontrado que la mayor adsorción de cobre y zinc

por montmorillonita, ocurre a pH neutro o alcalino; los cuales son adsorbidos principalmente en las formas  $\text{CuOH}^+$  y  $\text{ZnOH}^+$ , presentes a pH altos, según se deduce de sus constantes de hidrólisis ( $K_h$ ):



Las ecuaciones anteriores, muestran la dependencia de las formas hidrolizadas de cobre y zinc con el pH y por lo tanto, la adsorción de estos cationes con este mismo factor; se ve además, que a pH bajo debe ser más adsorbido el cobre que el zinc, ya que el  $pK_h$  es menor.

Por otra parte, se ha encontrado que el  $\text{Zn}^{++}$  puede penetrar a los sitios libres (sin Al) de los octaedros de montmorillonita, causando una disminución en la CIC; o sustituye al  $\text{Mg}^{++}$  en arcillas con capa trioctaédrica (Boyd, 1972).

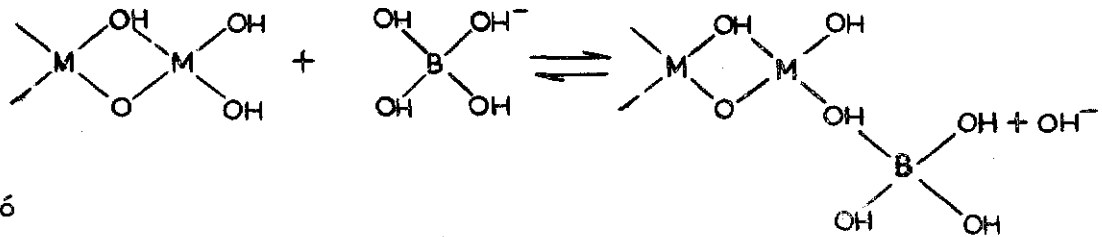
La mayor dificultad para el estudio de reacciones de adsorción, la presentan el hierro y el manganeso, por formar precipitados insolubles de óxidos, hidróxidos y fosfatos. Estos compuestos son a la vez los que controlan su solubilidad y por lo tanto, la disponibilidad para las plantas, especialmente en suelos bien aireados. Es de esperarse que a medida que aumenten las condiciones reductoras se presente una mayor adsorción de los iones  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Mn}^{++}$ .

El boro se encuentra en el suelo como  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , cuya disociación en  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  solamente es importante a pH superior a 9. A pH más ácido

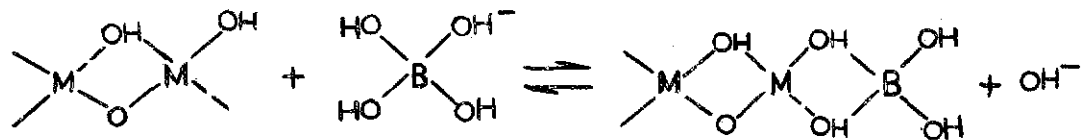
se encuentra como  $B(OH)_4^-$ , que es la forma iónica adsorbida por los coloides del suelo.

La fijación de boro se realiza a través de la formación de compuestos complejos, por uniones de los grupos OH de hidróxidos de hierro, aluminio y arcillas, con moléculas de boro; siendo el  $Al(OH)_3$  uno de los compuestos más adsorbentes. Entre las arcillas, aquellas con estructura micácea como vermiculita, tienen una mayor habilidad para adsorber boro, siendo en general: vermiculita > caolinita > montmorillonita. La adsorción de  $B(OH)_4^-$  por los coloides minerales puede ser descrito por las siguientes reacciones (Boyd, 1972):

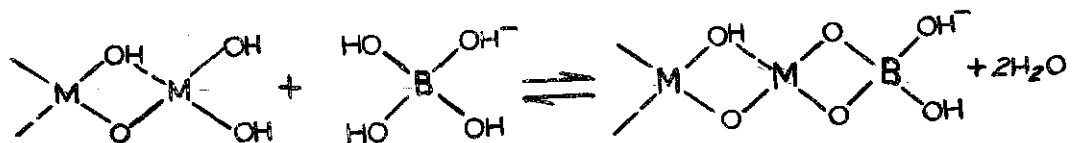
1) Cambio de ión borato por ión hidróxilo,



ó



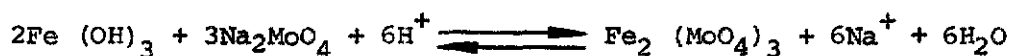
2) Por eliminación de agua:



El pH al cual se presenta la máxima adsorción de boro, varía de acuerdo al tipo de coloide responsable, siendo: 5.5 a 7 para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 7 para  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; y 8 a 9 para  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y arcillas; (Boyd, 1972).

La adsorción de molibdeno ( $\text{MoO}_4^{=}$ ) se realiza en general por los mismos mecanismos que la adsorción de fosfatos. Sin embargo, el Mo solamente es retenido a valores bajos de pH, mientras que el fósforo lo es también en medios alcalinos.

La adsorción de Mo puede ser debida al establecimiento de enlaces covalentes entre los iones molibdato y los hidróxidos superficiales de los coloides; o por intercambio entre  $\text{MoO}_4^{=}$  y  $\text{OH}^-$ . Posteriormente se presenta una precipitación de molibdatos de hierro, de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta ecuación pone de manifiesto el requisito del medio ácido para la fijación del molibdeno.

Los coloides inorgánicos varían en su habilidad para adsorber molibdeno; siendo en general el orden: óxidos de hierro > óxidos de aluminio > halloysita > nontronita > caolinita; según Jones (citado por Boyd, 1972).

### Reacciones biológicas

Los microorganismos desempeñan un papel fundamental en la

disponibilidad de los micronutrientes, ya que gran parte de las reacciones de precipitación, óxido-reducción y complejamiento discutidas anteriormente, son llevadas a cabo a través de procesos microbiológicos.

Alexander (citado por Corey, 1968), enumera las siguientes formas como los microorganismos afectan la disponibilidad de los micronutrientes:

- a) Liberación de iones inorgánicos durante la descomposición de la materia orgánica.
- b) Inmovilización consecuente a la incorporación en las estructuras microbianas.
- c) Oxidación, casi siempre hasta formas menos aprovechables.
- d) Reducción de las formas oxidadas cuando la difusión de oxígeno es limitada.
- e) Cambios en el valor del pH y/o potencial de óxido-reducción; afectando la forma y solubilidad de los microelementos.

De lo expuesto hasta aquí se puede concluir, que muchas reacciones controlan la disponibilidad de los microelementos (ver Figura 11.6 tomada de Corey, 1968). La fuente original de los microelementos son las rocas ígneas, y en estas hay en general, mayor contenido en las básicas que en las ácidas.

La disponibilidad de hierro y manganeso está afectada ante todo por reacciones de precipitación, reacciones redox y en menor grado por formación de complejos; mientras que estos últimos controlan principalmente



principalmente la disponibilidad de cobre y zinc. La adsorción superficial es un fenómeno que afecta a todos los microelementos, pero la disponibilidad de boro y molibdeno es la que más está controlada por este fenómeno.

Todos los factores discutidos tienden a disminuir la disponibilidad de Fe, Mn, Cu, Zn y B a medida que el pH sube, mientras que la disponibilidad de Mo se incrementa en el mismo sentido. El efecto del pH sobre la disponibilidad de nutrientes fue discutido más ampliamente en el capítulo V.

#### CARACTERIZACION DE LAS FORMAS DISPONIBLES DE LOS MICROELEMENTOS

Hasta la fecha es relativamente poco lo que se conoce sobre métodos de extracción de microelementos y su correlación con los requerimientos de los diversos cultivos. Esto se debe no solo al número limitado de investigaciones, sino a la dificultad que presenta su estudio, sobre todo por los límites tan estrechos entre deficiencia y toxicidad que presentan algunos.

En la Tabla 11.5 (tomado de Cox y Kamprath, 1972), se dan los extractantes más utilizados para la determinación de microelementos, así como valores críticos para considerarlos deficientes y factores que afectan su disponibilidad. Debe tenerse presente que factores tan importantes como clima y cultivo no están incluidos.

TABLA 11.5 Métodos de análisis, factores del suelo que afectan su interpretación y límites críticos en los niveles de micronutrientes

Elemento	Factores		Método	Niveles críticos ppm
	Principales	Probables		
B	Textura, pH	calcáreo	H <sub>2</sub> O caliente	0.1-0.7
Cu		M.O., Fe	NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> pH(4.8)	0.2
			0.5M EDTA	0.75
			0.43N HNO <sub>3</sub>	3-4
			Ensayos biológicos	2-3
Fe		pH, calcáreo	NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (pH 4.8)	2
			DTPA+CaCl <sub>2</sub> (pH 7.3)	2.5-4.5
Mn	pH	M.O.	0.05N HCl+0.025N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5-9
			0.1N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> y 3N NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	15-20
			Hidroquinona+NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	25-65
			H <sub>2</sub> O	2
Mo	pH	Fe, P, S	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (pH 3.3)	0.04-0.2
Zn	pH, calcáreo	P	0.1N HCl	1.0 -7.5
			Dithizona+NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.3 -2.3
			EDTA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.4 -3.0
			DTPA+CaCl <sub>2</sub> (pH 7.3)	0.5 -1.0

## BIBLIOGRAFIA

- BOYD, G.E., and B.D. KNEZEK. 1972. Adsorption reactions of Micronutrients in soils. In micronutrients in Agriculture. Soil Sci. Soc. of Amer. - Madison, Wisconsin.
- CONN, E., y P.K. STUMPF. 1962. Bicquímica Fundamental. 2a. ed. Edit. Limusa. México. 479 p.
- COREY, R. 1968. Química de suelos. Escuela Nacional de Agricultura. Colegio de Post Graduados. Chapingo, México. 165 p. (Mimeografiado).
- \_\_\_\_\_. (S.f.). Química de los Elementos menores. Escuela Nacional de Agricultura. Colegio de Post Graduados. Chapingo, México. 100 p. (Mimeografiado).
- COX, F.R., and E.J. KAMPRATH. 1972. Micronutrients soils tests. In Micronutrients in Agriculture. Soil Sci. Soc. of Amer. Madison, Wisconsin. pp 7-36.
- KONRAD, B.K. 1972. Geochemistry of micronutrients. In micronutrients in Agriculture. Soil Sci. Soc. of Amer. Madison, Wisconsin. pp 7-36
- LINDSAY, W.L. 1972. Inorganic phase; equilibria of micronutrients in - soils. In micronutrients in Agriculture. Soil Sci. Soc. of Amer. Madison, Wisconsin.
- MITCHELL, R.L. 1963. Elementos Trazas. In F.E. Bear. Química del suelo. Edit. Interciencia. Madrid. pp 302-340.
- STEVENSON, F.J., and M.S. ARDAKANI. 1972. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In micronutrients in Agriculture. Soil Sci. Soc. of Amer. Madison, Wisconsin.