

## Artículo científico

## Dinámica abiótica del fósforo en suelos de Tucumán. Liberación y retención de fosfato

N. C. Molina\*, S. C. Prieto, F. A. Sosa y A. M. Plasencia

Cátedra de Edafología. Facultad de Agronomía y Zootecnia. Universidad Nacional de Tucumán.  
Universidad Nacional de Tucumán Av. Kirchner 1900. (4000) Tucumán, Argentina.

\*Autor de correspondencia: crismol7@gmail.com

### Resumen

Para evaluar la influencia de los procesos de disolución-precipitación y de adsorción-desorción de fósforo (P) sobre la liberación de este elemento a la solución de los suelos de las regiones Llanura Chacopampeana Sub-Húmeda Húmeda (LLCH), Llanura Deprimida (LLD) y Pedemonte (PD) de la provincia de Tucumán se analizaron muestras del horizonte superficial de cuatro suelos de cada región. Se determinó contenido de fósforo total (PTOT), P orgánico (PORG) y formas inorgánicas de P. Con los datos obtenidos en un experimento de adsorción de P en condiciones isotérmicas y abióticas se estimaron los parámetros de adsorción de la ecuación de Freundlich y el potencial de liberación de P (PLF). Con los parámetros de Freundlich se definieron la capacidad relativa de adsorción de P (A), el factor de afinidad del suelo (1/b), el P nativo adsorbido (Q<sub>0</sub>) y la capacidad buffer de fósforo (CBF). Las medias de PTOT y de la suma de formas inorgánicas (PINORG) resultaron menores en LLCH que en PD y LLD ( $p = 0,01$ ); las de A y CBF fueron mayores en PD que en LLD y LLCH ( $p = 0,01$ ), mientras que la de PLF fue mayor en LLD que en las otras dos regiones ( $p = 0,01$ ). Las variaciones de A, 1/b y CBF se asociaron a las variaciones de pH-agua y/o pH-KCl, porcentaje de bases intercambiables (V%) y porcentaje de Ca intercambiable (Cai%). Se ajustaron dos modelos de regresión que explicaron el 95% de las variaciones de PLF en función de las variaciones de PINORG y V% o Cai%.

**Palabras clave:** fósforo del suelo – disolución – adsorción – acidez – Ca intercambiable

### Abstract

The dissolution-precipitation and adsorption-desorption processes on phosphorus (P) released to the soil solution of the Chacopampeana Plain (LLCH), Flat Plain (LLD), and Piedmont (PD) regions in Tucuman, Argentina, was assessed. For that, four surface horizon samples from each region were analyzed. Total P (PTOT), organic P (PORG), and inorganic P forms were determined. Freundlich equation parameters and P release potential (PLF) were determined from the equilibrium data of an absorption experiment performed in isothermal and abiotic conditions. From the Freundlich parameters the relative adsorption capacity (A), surface affinity (1/b), native adsorbed P (Q<sub>0</sub>) and buffer capacity of P (CBF) were defined. PTOT and the sum of inorganic forms (PINORG) were greater in LLD, and PD than in LLCH ( $p = 0.01$ ); mean values of A and CBF were greater in PD than in LLCH and LLD ( $p = 0.01$ ), while PLF mean was higher in LLD than in the other two regions at the same level of significance. A, 1/b, and CBF variations were associated with the exchangeable base saturation (V%), exchangeable Ca (Cai%), pH-water and pH-KCl. Two regression models of PLF on PINORG and V% or Cai% that explained 95% of the observed PLF variations were also adjusted.

**Key words:** soil phosphorus – dissolution – adsorption – acidity – exchangeable Ca

### Introducción

La dinámica del P en los suelos involucra procesos abióticos y bióticos. Los primeros están dados por reacciones de disolución-precipitación y de adsorción-desorción que se producen sobre la superficie de ciertos sólidos, mientras que los segundos comprenden la mineralización-reorganización del fósforo orgánico y otros procesos en

que participan microorganismos y/o las raíces de las plantas que directa o indirectamente afectan la disolución-precipitación del P inorgánico.

Las reacciones de disolución-precipitación exclusivamente inorgánicas se rigen por los productos de solubilidad de los fosfatos presentes, por el pH, el  $p_e$  (- log actividad del electrón) de la solución y por la presencia de otros sólidos que liberan aniones y cationes (Karathanasis, 2002; Perzynski *et al.*, 2005). En sistemas controlados y asumiendo un  $p_e$  constante, a un pH dado, la solubilidad del fosfato menos soluble es el que controla el nivel de concentración de fosfato en la solución (Bolt y Bruggenwert, 1978, Olsen y

Recibido: 25 de marzo de 2013.

Aceptado: 06 de junio de 2013.

Publicado en línea: 03 de julio de 2013.

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

Khasawneh, 1980, Karathanasis, 2002). En los suelos el equilibrio de solubilidad de los fosfatos es mucho más complejo, difícil de establecer debido a que no se conoce exactamente la condición química de los fosfatos sólidos (Pierzynski *et al.*, 1990; Yong *et al.*, 1992; Karathanasis, 2002) y a que no se puede excluir la interferencia de reacciones de adsorción-desorción (Rietra *et al.*, 2001). En general se considera que las reacciones de adsorción-desorción de fosfato proporcionan una descripción más adecuada de la retención y liberación de P, ya que por su cinética se producen en plazos más cortos que las de disolución-precipitación (Frossard *et al.*, 2001); sin embargo, en suelos arenosos Zhang *et al.* (2002) encontraron que la disolución de P era la responsable de la liberación de P a la solución.

La retención de P por fenómenos de superficie se produce sobre materiales de carga superficial variable. La adsorción de P en minerales de carga variable que se suelen presentar en los suelos ha sido estudiada en minerales puros (Parfitt *et al.*, 1977; Parfitt, 1978, 1989; Sample *et al.*, 1980; Barrón *et al.*, 1988; Torrent *et al.*, 1990): cuando se agrega fosfato en solución a una suspensión de estos minerales, se produce una reacción rápida exotérmica de intercambio de ligandos con formación de un complejo fosfatado de superficie (Parfitt *et al.*, 1977; Parfitt, 1978, 1989; Torrent *et al.*, 1990); la formación de tal complejo de superficie ha sido confirmada por espectroscopia de rayos X (Martin y Smart, 1987). Los minerales más importantes en la adsorción-desorción de fosfato son los óxidos de Fe, cuya capacidad de adsorber varía según el tipo de óxido (Barrón *et al.*, 1988; Torrent *et al.*, 1990) y también según el grado de cristalización (Sims y Ellis, 1983). Las arcillas también pueden adsorber P, sobre todo las 1:1, pero su capacidad es menor (Parfitt, 1978); en las arcillas 2:1 la adsorción de P se debe en gran medida al recubrimiento de superficies de carga fija con óxidos amorfos, (Coleman *et al.*, 1960; Traina *et al.*, 1986). Cuando a las sustancias húmicas se les agrega iones Fe o Al en solución forman complejos órgano-metálicos en la superficie que pueden adsorber P (Bloom, 1981, Gerke, 1992).

En los suelos, la cantidad y tipo de óxidos de Fe y Al determina en gran medida la capacidad de adsorber P, aún en los suelos calcáreos (Parfitt, 1978; Ryan, *et al.*, 1984; Solís y Torrent, 1989). Las condiciones de oxidación-reducción del suelo influyen sobre la capacidad de sorber P y sobre su liberación a la solución, lo que fue atribuido a la reducción de Fe<sup>+3</sup> (Khalid, *et al.*, 1977; Sah *et al.*, 1989;) y a la elevación del pH generada por la respiración anaeróbica que afecta los sitios de adsorción (Pierzynski *et al.*, 2005).

Como parte de un estudio más amplio para identificar las causas de variabilidad de respuesta y de frecuencia de respuesta a la fertilización con P en caña de azúcar dentro y entre las tres principales regiones agroecológicas de Tucumán donde se practica el cultivo (Pérez Zamora 1999; Pérez Zamora *et al.*, 1997; Pérez Zamora *et al.*, 1999; Pérez Zamora *et al.*, 2000) se planteó investigar la influencia de distintos procesos abióticos en la dinámica del P en suelos agrícolas no fertilizados, desarrollados en diferentes materiales originales y con texturas variables de las regiones agroecológicas húmedas y sub-húmedas de Tucumán.

## Materiales y Métodos

### *Características del área*

En este estudio se incluyeron suelos de las tres regiones agroecológicas húmedas y sub-húmedas de la provincia de Tucumán, definidas por Zuccardi y Fadda (1985), que son las más importantes en el cultivo de caña de azúcar: la Llanura Chacopampeana Húmeda Sub-húmeda (LLCH), el Pedemonte Húmedo Per-húmedo (PD) y la Llanura Deprimida no salina (LLD).

El clima en todas ellas es cálido, con media anual de 19 °C, temperatura media del mes más cálido (enero) de 24 a 25 °C y del más frío (julio) de 12 a 12,5 °C, pero varía en el aspecto hídrico; aunque en las tres regiones las lluvias se concentran en verano y otoño y hay un período seco invierno-primaveral, el volumen de precipitaciones es diferente. En la LLCH el clima varía desde seco subhúmedo en el este, con media anual de precipitación de 700 mm, a subhúmedo en el oeste, con media de 1000 mm y evapotranspiración potencial de aproximadamente 1000 mm en toda el área. En el PD el clima es húmedo a per-húmedo, con media anual de precipitación de 1000 a 1200 mm y evapotranspiración potencial de aproximadamente 900 mm. En el sector de la Llanura Deprimida comprendido en este estudio (LLD) el clima es subhúmedo húmedo con media anual de precipitación de 1000 mm y evapotranspiración potencial de 900 a 1000 mm.

En lo referente a fisiografía y material original sobre el que se desarrollaron los suelos, Moscatelli *et al.* (2005) consideran que las tres regiones forman parte de la Llanura Chacopampeana, dentro de la cual el PD y la LLD (a los que identifican como Llanura Pedemontana y Llanura Intermedia, respectivamente) constituyen un sector diferenciado, vinculado a las Sierras Pampeanas correspondientes al Sistema del Aconquija, que en la vertiente oriental tienen una falda larga y extendida.

Según Zuccardi y Fadda (1972) la Llanura Cha-

copampeana es una amplia llanura que carece de una red de drenaje bien definida, con pendientes largas de bajo grado, que en el sector estudiado (LLCH) presenta suaves ondulaciones con pendientes moderadas y cortas. El material original de los suelos corresponde a depósitos cuaternarios continentales de sedimentos eólicos no consolidados, en algunos casos re-depositados por agua, de texturas finas (bastante homogéneas) con predominancia de la fracción limo y cantidades variables de arcilla y arena fina y muy fina. La composición mineralógica en las capas superficiales incluye, con magnitudes decrecientes, vidrio volcánico, cuarzo y feldespatos; en profundidad disminuye bruscamente el contenido de vidrio volcánico, concentrándose las proporciones de cuarzo y feldespato; los contenidos de micas son reducidos. Sayago *et al.* (1998) individualizan el loes de la Llanura Chacopampeana y de los Pedemontes conexos como loes subtropical, generado en areniscas, basaltos y series porfíricas de la región patagónica, con aportes de materiales cineríticos de origen volcánico. Este loes se diferencia del pampeano por su mayor carga de limo y arcilla y menor de arena, debido a una selección granulométrica espacial relacionada con la distancia al área de origen (Mücher, 1986, citado por Sayago *et al.*, 1998) pero con composición mineralógica y química que en términos generales coincide con la del loes pampeano.

De acuerdo a Moscatelli *et al.* (2005) la LLD se continúa hacia el este del PD sin un límite neto; en consecuencia, los materiales originales de ambas regiones provienen de las mismas fuentes. En el PD predominan netamente las arenas fluviales, encontrándose conglomerados y rodados sólo cerca del flanco de las sierras, pero también hay aportes de loes que están íntimamente mezclados

con los fluviales sin formar capas identificables. La composición mineralógica (Zuccardi y Fadda, 1972) refleja el origen predominantemente granítico de los materiales detríticos provenientes de las Sierras del Aconquija con 20 a 40 % de cuarzo, 20 a 30 % de feldespatos y 20 a 50 % de micas, pudiendo encontrarse 10 a 15 % de vidrios volcánicos. A pesar de que no se encontraron referencias sobre la presencia de minerales portadores de P en los materiales detríticos, Toselli y Rossi (1998) reconocieron una serie de intrusivos graníticos con presencia de apatitas en las Sierras del Aconquija, que son la fuente de origen de los mismos. De acuerdo a Zuccardi y Fadda (1985) la LLD forma parte de una amplia planicie aluvial de suaves ondulaciones y depresiones con pendientes inferiores a 0,5 %, que está recortada por una red hidrográfica densa, formada por ríos y arroyos provenientes del área montañosa (que previo paso por el PD, en esta zona adquieren curso divagante y meandriforme) y arroyos que nacen localmente. La textura de los materiales es heterogénea, desde moderadamente gruesa (franco arenosa) a moderadamente fina (franco arcilloso). La capa freática es no salina con nivel máximo de ascenso que fluctúa entre 30 y 100 cm y mínimo entre 60 y 200 cm; el nivel está fuertemente influenciado por el mesorelieve, la proximidad a cursos de agua y el volumen de las precipitaciones.

#### Suelos estudiados

Se trabajó con un total de 12 muestras del horizonte superficial extraídas de cuatro suelos, cultivados con caña de azúcar sin fertilización fosfórica, de la LLCH, la LLD y el PD. En la Tabla 1 se presentan las características de las muestras analizadas.

**Tabla 1:** Características de las muestras analizadas. ARC=arcilla; LIM=limo; ARE= arena; Ca, Mg, K y Na=cationes intercambiables; CICp= capacidad potencial de intercambio de cationes.

Procedencia	Prof.	ARC	LIM	ARE	CORG	pH	pH	Ca	Mg	K	Na	CICp
	(cm)		%		%	agua	KCl					cmolc.kg-1
Concepción	0-26	16,5	59,7	23,8	1,29	6,8	6,0	11,11	2,22	0,75	1,03	18,9
Luisiana	0-33	18,1	64,2	17,6	1,84	6,1	5,4	13,23	2,53	0,94	0,62	23,0
La Cruz	0-21	12,5	56,2	31,3	1,84	6,1	5,7	14,40	1,82	1,40	0,28	27,3
Macomitas	0-30	19,6	65,9	14,5	1,77	5,5	5,1	11,62	2,73	1,17	0,36	22,9
Oliver	0-20	17,7	67,7	14,6	2,09	6,0	5,1	13,53	2,38	1,14	0,34	24,4
4 Sauces	0-22	8,4	46,3	45,4	1,39	4,9	4,3	6,06	1,59	0,50	0,33	14,3
La Banda	0-28	16,0	48,4	35,6	1,34	6,3	5,3	11,11	3,43	0,99	0,49	18,7
Arcadia	0-20	12,8	39,5	47,7	1,10	5,2	4,7	9,60	2,42	0,57	0,29	17,7
El Churqui	0-37	7,4	24,8	67,8	1,52	4,7	4,0	5,45	1,41	0,36	0,26	14,1
Aguada Poniente	0-28	10,0	41,9	48,1	1,93	5,4	4,7	10,00	1,11	0,31	0,28	20,7
Potrerrillo	0-26	13,7	56,6	29,8	2,87	5,0	4,6	10,61	1,21	0,71	0,28	27,5
Providencia	0-27	2,4	23,8	73,9	1,35	4,6	4,1	4,55	0,91	0,27	0,24	14,3

### Metodología de laboratorio

**Isotermas de adsorción de P:** a 2 g de suelo tamizado por malla de 2 mm se agregó 50 mL de solución 0,01M de  $\text{CaCl}_2$  y concentración de P (como  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) variable entre 0 y 10 ppm de P, más 2 gotas de tolueno para generar condiciones abióticas. Se agitó 30 min por hora en agitador de vaivén a 180 ciclos/min durante 20 h a temperatura ambiente de  $24 \pm 1$  °C. Se centrifugó a 2000 rpm y se determinó la concentración final de equilibrio por la técnica de Murphy y Riley (Olsen y Sommers, 1982). La cantidad de fósforo adsorbido (Q) se calculó con la siguiente ecuación:

$$Q = (c_i - c_f) \times 50 / 2 \text{ (mg/L)} \quad (1)$$

siendo:  $c_i$  = concentración inicial y  $c_f$  = concentración final de equilibrio

**Concentración de fósforo en equilibrio (PSEo):** se definió como la concentración de P en solución al agitar el suelo con  $\text{CaCl}_2$  0,01 M sin agregado de P.

**Caracterización general de los suelos:** se hizo empleando la siguiente metodología: pH potenciométrico en agua (pH agua) y en KCl 1M (pH KCl) en relación suelo:agua o solución 2,5. Carbono oxidable (CORG): por el método de Walkley y Black (Nelson y Sommers, 1996). Capacidad potencial de intercambio de cationes y bases intercambiables por saturación con acetato de sodio 1N (pH 8,2) y desplazamiento con acetato de amonio 1N (pH 7) (Personal del Laboratorio de Salinidad de los EE UU, 1953). Fracciones granulométricas por el método de la pipeta (Personal del Laboratorio de Salinidad de los EE UU, 1953).

**Fracciones de fósforo inorgánico:** se determinaron por una modificación de la técnica de Chang y Jackson (Kuo, 1996), agitando 1 g de suelo (2mm) colocado en tubo de centrifuga de polipropileno con 50 mL de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M durante 30 min; se centrifugó y decantó en matraz de 50 mL; en este paso se extrae el fosfato en solución y el muy débilmente retenido por fenómenos de adsorción (P-sol). Se agitó el residuo con 50 mL de  $\text{NH}_4\text{F}$  0,5M (pH 8,2) durante 1 h, se centrifugó y decantó en matraz de 100 mL, se lavó dos veces con 25 mL de solución saturada de NaCl decantándose en el mismo matraz; en este paso se extrae fosfatos ligados a Al (P-Al). Se agitó el residuo con 50 mL de NaOH 0,1 M durante 17 h, se centrifugó y decantó en matraz de 100 mL, se lavó dos veces con 25 mL de solución saturada de NaCl decantándose en el mismo matraz; en este paso se extrae fosfatos ligados a Fe (P-Fe). Se suspendió el residuo en 40 mL de citrato de Na 0,3M más 5 mL de  $\text{NaHCO}_3$  1M; se colocó

el tubo a baño de María regulado para mantener la suspensión a 85 °C; se agregó un gramo de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (ditionito de sodio), agitando energicamente por 1 min y luego ocasionalmente durante 15 min; se enfrió, centrifugó y decantó en matraz de 100 mL, lavando el residuo 2 veces con 25 mL de solución saturada de NaCl, decantándose en el mismo matraz; en este paso se liberan fosfatos ocluidos por óxidos de Fe (P-Ocl). Se agitó el residuo con 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25 M por 1 h, se centrifugó y decantó en matraz de 100 mL, se lavó dos veces con 25 mL de solución saturada de NaCl, decantándose en el mismo matraz; en este paso se disuelven los fosfatos de Ca (P-Ca). En alícuotas de los filtrados se determinó fósforo por espectrofotometría siguiendo la técnica de Murphy y Riley (Olsen y Sommers, 1982), excepto en el de P-Ocl, en el que se hizo burbujear aire durante 12 h, tomándose luego alícuotas a las que se agregó, en matraces de 25 mL, 5 ml de solución (a) y 10 mL del reactivo (b), se enrasó con agua y se leyó absorbancia a 882 nm en espectrofotómetro (Olsen y Sommers, 1982); la solución (a) se preparó disolviendo 50 g de paramolibdato de amonio en 500 mL de agua desmineralizada, se agregó 400 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 N, se enrasó y conservó en frasco plástico en refrigerador; el reactivo (b) se preparó en el día disolviendo 0,071 g de tartrato de Sn y K + 2,6 g de ácido ascórbico en 200 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N.

**Contenido total de fósforo (PTOT):** se determinó por digestión con ácidos nítrico y perclórico en bloque digestor de aluminio (Sommers y Nelson, 1972): a 0,2 g de suelo, molido hasta 0,5 mm, se agregó 5 ml de ácido nítrico concentrado y 3 ml de ácido perclórico al 70 % en tubos folin o graduados a 25 ml; se tapó con embudos de vidrio y se calentó en bloque digestor a 203 °C durante 75 min; se enfrió y enrasó con agua desmineralizada; la concentración de P se determinó por el método colorimétrico de Murphy y Riley (Olsen y Sommers, 1982).

**Fósforo orgánico (PORg):** se determinó por diferencia del P extraído mediante 16 h de agitación con 50 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M de 2 g de muestra calcinada en mufla a 550 °C y de 2 g de muestra no calcinada (Kuo 1996); la concentración de P se determinó por el método colorimétrico de Murphy y Riley (Olsen y Sommers, 1982).

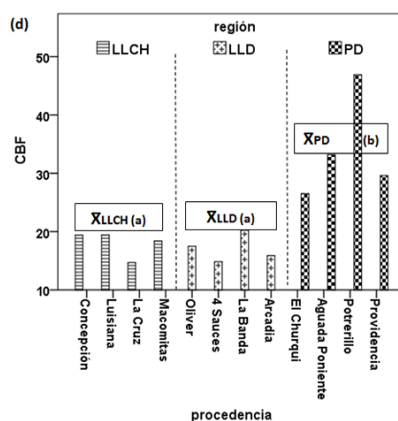
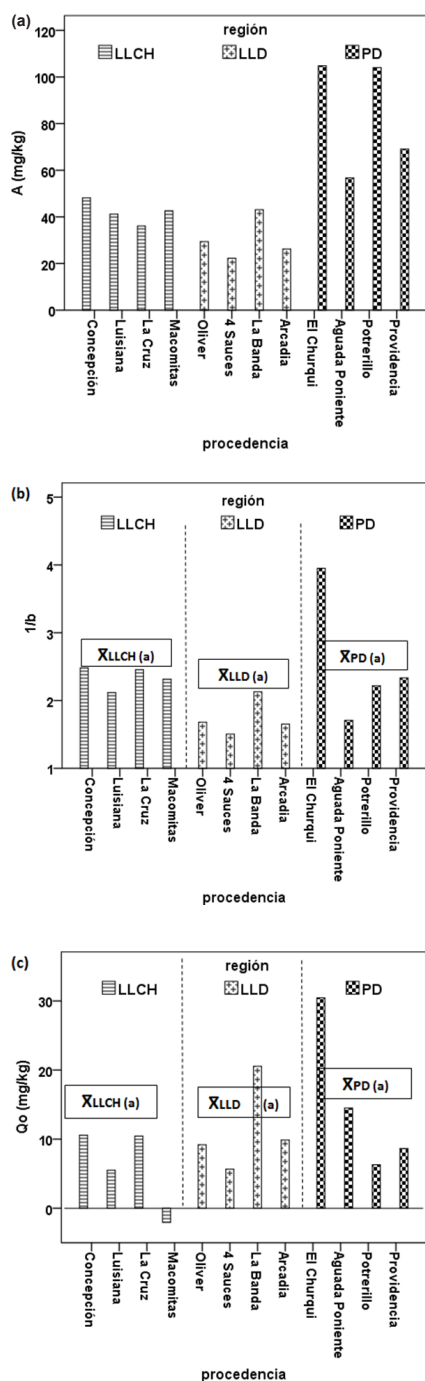
**Potencial de liberación de fósforo del suelo (PLF):** se definió como la cantidad neta de fósforo liberada por unidad de masa de suelo a una solución de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M durante 20 h agitando el suelo 30 min por hora, a 180 ciclos/min a temperatura de  $24 \pm 1$  °C; se calculó a partir de PSEo.

**Metodología estadística**

Se realizó análisis univariado y comparación de medias por test de Tukey con nivel de significación 5% y análisis de regresión simple y múltiple por ajuste de mínimos cuadrados (Mendenhall y Sincich, 1997).

**Resultados y Discusión**

En la Figura 1 se muestran las variables de adsorción obtenidas ajustando los datos experimentales con la ecuación de Freundlich modificada por Barrow (1978) (Ecuación 2) y el resultado de la comparación de medias entre regiones utilizando el test de Tukey al 5%.



**Fig. 1:** Parámetros de adsorción estimados por ajuste de la ecuación de Freundlich modificada por Barrow (1978) a los valores de concentración de equilibrio comprendidos entre 0 y 4 ppm de P. a) A, capacidad relativa de adsorción de fósforo; b) 1/b, factor de afinidad entre el fósforo y el suelo; c) Q<sub>o</sub>, fósforo nativo adsorbido y d) CBF, capacidad buffer de fosfato. Diferentes letras indican diferencias significativas en la comparación de medias entre regiones por el test de Tukey al nivel de 5%.

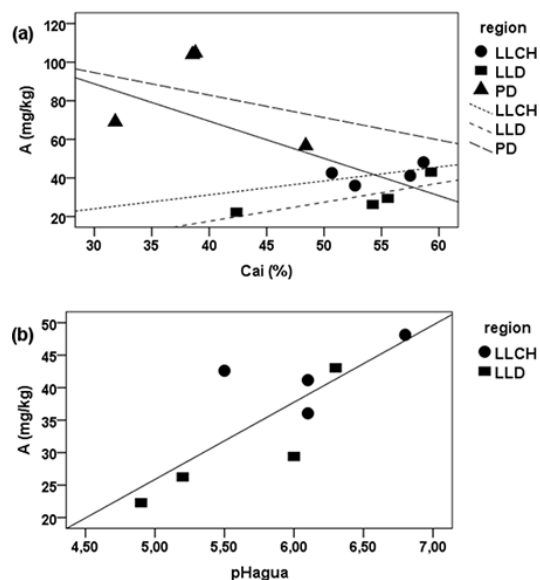
$$Q = A \times C_j^b + Q_0 \tag{2}$$

Las isotermas se ajustaron a los valores de concentración de equilibrio comprendidos entre 0 y 4 mg/L de P; este criterio se basó en que, de este modo, las curvas se ajustaban mejor a los datos experimentales en los rangos de valores bajos de concentración de equilibrio, y en que la concentración de fósforo en suelos no fertilizados se encuentra en el rango de 0,01 a 0,05 mg P/L (Kamprath y Watson, 1980)

Se considera que el parámetro A de la ecuación representa la capacidad relativa de adsorción de P; este valor varía como consecuencia de la absorción de P por las plantas, del agregado de fertilizantes y también del humedecimiento y secado del suelo (Figuroa y Molina 1981). La comparación de medias entre regiones indicó que la media de A de los suelos del PD era significativamente mayor que las de ambas llanuras (Figura 1a).

En un análisis exploratorio A correlacionó negativamente ( $p = 0,05$ ) con el porcentaje de calcio intercambiable (Cai %) (Figura 2a) y el porcentaje de saturación con bases (V %), pero los ajustes de regresión no eran buenos; analizando por regiones, se apreciaba que en el PD A tendía a disminuir al aumentar Cai %, resultado coincidente con los informados por Siradz (2009) para latosoles de Java y Moazed *et al.* (2010) para suelos altamente meteorizados del sur de Irán; por el contrario, en ambas llanuras A tendía a aumentar con los incrementos de Cai %, lo que está de acuerdo con lo reportado por Smillie *et al.* (1987) y Curtin *et al.* (1993) en suelos ligeramente ácidos y Agbenin (1996) en Alfisoles y Entisoles de

Nigeria quienes encontraron que la cantidad de P adsorbido era mayor cuanto mayor fuera  $C_{ai}$  %. Situaciones similares se observaron entre A y otras variables relacionadas a la acidez (pH agua, pH KCl, V %). Analizando las llanuras colectivamente se obtuvieron correlaciones positivas ( $p = 0,05$ ) entre A y ambas determinaciones de pH (Figura 2b). La explicación de estas correlaciones y tendencias se expondrá con posterioridad.



**Fig. 2:** Relación entre A y: a) porcentaje de Ca intercambiable ( $C_{ai}$  %); la línea de trazo continuo corresponde al conjunto de las tres regiones, las discontinuas a las distintas regiones; b) pHAgua en el conjunto de las dos llanuras (LLCH y LLD). \* significativo al nivel 0,05

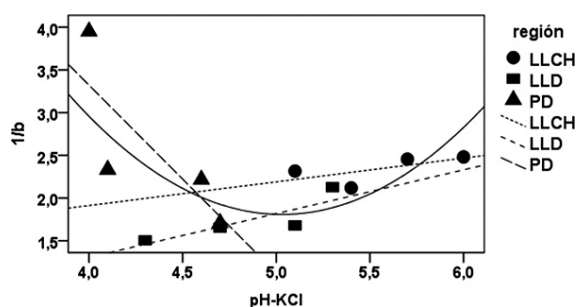
La capacidad de adsorber fosfatos, tiende a ser mayor en los suelos con un contenido relativamente alto de partículas de tamaño pequeño, que tienen gran superficie específica (McGechan y Lewis, 2002), pero en este estudio sólo se encontraron tendencias poco definidas al incremento de A con los incrementos de ARC dentro de cada región; su introducción, al igual que la de otras variables, en un análisis de regresión por pasos no mejoraba los ajustes obtenidos con  $C_{ai}$  % o V %.

Entre el coeficiente “b” de la ecuación y la pendiente inicial de la isoterma de adsorción existe una relación inversa, por lo que “b” está asociado inversamente a la afinidad entre el P y el suelo (Holdford, 1982); en nuestro análisis asumimos que  $1/b$  refleja la afinidad entre el suelo y el fósforo.

Este coeficiente (Figura 1b) presentó escasa variabilidad en LCH, mientras que dentro las otras regiones el rango de valores fue más amplio; las medias no diferían significativamente entre regiones.

Relacionando los valores de  $1/b$  del conjunto de datos con distintas características de los suelos no se encontró ninguna correlación significa-

tiva. Considerando separadamente las regiones se encontraron tendencias o correlaciones con las variables relacionadas a la acidez. En la Figura 3 se aprecia que en los suelos del PD tendía a disminuir con los incrementos de pH-KCl, mientras que en los de las llanuras LLD y LLCH tendía a aumentar. Analizando colectivamente los datos de ambas llanuras la regresión de  $1/b$  en pH-KCl explicaba 78 % de los incrementos de  $1/b$  observados por los incrementos de pH-KCl con una probabilidad superior a 99 % mientras que la de  $1/b$  en pH-agua explicaba 51 % y era sólo significativa.



**Fig. 3:** Relación entre el factor de afinidad del suelo por el fosfato ( $1/b$ ) y el pHKCl. Las líneas discontinuas representan las tendencias dentro de cada región y la línea continua el ajuste cuadrático – no significativo – para el conjunto de las tres regiones.

Estas tendencias o correlaciones indicaban que en los suelos del PD la afinidad, y por ende la energía con la que el suelo retenía el fosfato eran mayores cuanto menor fuera el pH-KCl, mientras que en los de LLD y LLCH el suelo retenía con más fuerza el fosfato cuanto mayor fuera el pH-KCl. El pH-KCl refleja la cantidad de  $H^+$  que potencialmente puede disociarse de la carga variable y se determina suspendiendo el suelo en KCl 1 M, (Sims, 1996); al suspender el suelo en una solución 1 M aumenta mucho la fuerza iónica, ya que normalmente la concentración total de la solución del suelo es aproximadamente 0,01 M; el incremento de la fuerza iónica hace variar la magnitud de la carga variable por disociación de  $H^+$  (Zelazny *et al.*, 1996). Siendo así, el pH-KCl está relacionado inversamente con la magnitud de la carga superficial positiva de los materiales de carga variable del suelo, que son los responsables de la adsorción directa de P.

Según Rietra (2001), la adsorción de  $PO_4$  sobre la superficie de óxidos en un sistema que contiene Ca incluye la co-adsorción de ambos. A pH bajos predomina la formación de complejos bidentados de nivel interno entre el  $PO_4$  y los iones metálicos de la superficie del sólido; estos complejos tienen una constante de afinidad muy alta; parte de la carga del fosfato se ubica en el plano superficial y el resto a mayor distancia, este remanente de carga explica la retención de Ca a pH bajo por

formación de complejos  $PO_4-Ca$ . A medida que aumenta el pH disminuye la participación de los complejos bidentados en la retención del P y aumenta la de complejos mono-dentados (también de nivel interno) de menor constante de afinidad; pero al elevarse el pH también aumenta la carga negativa de la superficie, que retiene Ca por atracción electrostática por formación de un complejo de nivel externo; el calcio así retenido se localiza en la parte más externa de la capa Stern y sólo 0,1 o 0,2 unidades de valencia del total de la carga del ion están comprometidas en la unión con la superficie, el resto de la carga se une al P formando complejos  $Ca-PO_4$  de nivel externo.

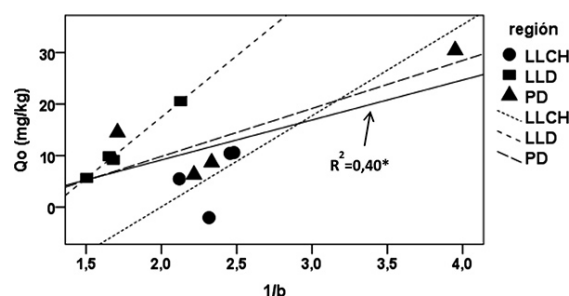
La constante de afinidad de estos complejos  $Ca-PO_4$  es considerablemente menor que la de los complejos bi y mono dentados de P ( $PO_4-Ca$ ), pero tiende a aumentar a medida que se eleva el pH por incremento de la carga electrostática negativa. Así, en los suelos del PD, al menos en El Churqui, la retención de P se produciría predominantemente sobre óxidos férricos (variable no determinada) con mayor participación de complejos bi y/o monodentados de nivel interno (retenidos con alta energía). En los suelos de la LLD de pH-KCl similares a los del PD (4 Saucos, Arcadia), pero con condiciones de drenaje restringido que no favorecen la presencia de óxidos férricos prevalecería la retención más débil del P, propia de complejos  $Ca-PO_4$  de nivel externo; en los suelos de mayor pH-KCl de esta región y de la LLCH la retención se daría también por formación de complejos  $Ca-PO_4$  cuya afinidad aumenta con el incremento del potencial electro-negativo de las superficies de carga variable que se produce a medida que sube el pH.

El fósforo nativo adsorbido ( $Q_0$ ) representa la cantidad de P ya adsorbido por el suelo al iniciar el experimento (Barrow,1978); corresponde al término constante obtenido al ajustar la isoterma con la Ecuación (1). Esta estimación del P nativo suele dar valores mayores que los determinados experimentalmente por extracción con resinas aniónicas ( $P_i$ ) aunque ambos valores están correlacionados y la inclusión de  $P_i$  como una constante experimental no produce mejoras estadísticamente significativas en el ajuste de la curva de

adsorción (Mendoza, 1991).

Según se aprecia en la Figura 1c, para Macomitas se estimó un valor negativo de  $Q_0$ , pero el valor 0 de este parámetro estaba comprendido dentro del intervalo de confianza, por lo que puede considerarse que esta muestra no contenía fósforo adsorbido al comenzar el experimento; la diferencia de medias entre regiones no fue estadísticamente significativa.

En un análisis de correlación exploratorio del conjunto de datos de las tres regiones  $Q_0$  sólo correlacionaba positiva y significativamente con  $1/b$  (Figura 4), lo que resultaba coherente con lo informado por Holdford, (1982), en el sentido que cuanto mayor fuera la afinidad del suelo por el P, mayor cantidad tendría retenida el suelo; también se aprecia que el ajuste para el conjunto no era bueno, pero la relación se mantiene en las tendencias registradas dentro de cada región.



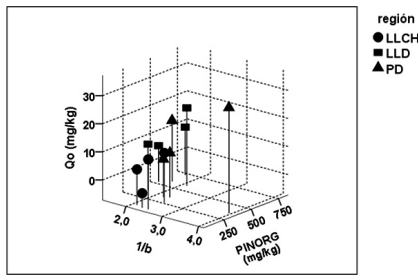
**Fig. 4:** Relación entre el fósforo nativo adsorbido ( $Q_0$ ) y el factor de afinidad del suelo por el fosfato ( $1/b$ ); la línea de trazo continuo corresponde al conjunto de las tres regiones, las discontinuas a las distintas regiones. \* significativo al nivel 0,05.

En la Tabla 2 se resumen los parámetros relevantes del modelo que se obtuvo por regresión por pasos; los cambios de  $R^2$  indicaban que el factor determinante más importante de la cantidad de P adsorbido nativo (el que tenían los suelos antes de empezar el experimento) era el contenido de PINORG, siguiéndole, en orden de importancia, la afinidad por el fósforo y el pH-agua del suelo.

En la Figura 5 se representa la distribución de  $Q_0$  en función de las dos variables más determinantes; este resultado reafirma el efecto de la condición de acidez en la retención de fosfato por parte de estos suelos, tanto de forma directa como indirecta, por la influencia sobre  $1/b$  ya discutida.

**Tabla 2.** Ecuaciones, coeficientes de determinación y significación estadística del modelo ajustado mediante regresión por pasos para  $Q_0$ , usando como posibles variables explicativas PTOT, PINORG, PORG, P-Sol, P-Al, P-Fe, P-Ocl, P-Ca, ARC, CORG, V%, Cai%, pH-agua y  $1/b$ . \*\* indica altamente significativo ( $p = 0,01$ ) y \* significativo ( $p = 0,05$ ).

Modelo de regresión de $Q_0$ en $1/b$ , PINORG y pH-agua	R2	Cambio R2	Significación del cambio
$Q_0 = -6,35 + 7,76^* 1/b$	0,368	0,368	0,037
$Q_0 = -24,46^{***} + 11,229^{**} 1/b + 0,03^{**} PINORG$	0,726	0,408	0,003
$Q_0 = -56,71^{**} + 12,97^{**} 1/b + 0,036^{**} PINORG + 4,59^* pH-agua$	0,894	0,118	0,017



**Fig. 5:** Diagrama tridimensional de puntos del fósforo nativo ( $Q_0$ ) en función del contenido de fósforo inorgánico PINORG y el factor de afinidad del suelo por el fosfato ( $1/b$ ).

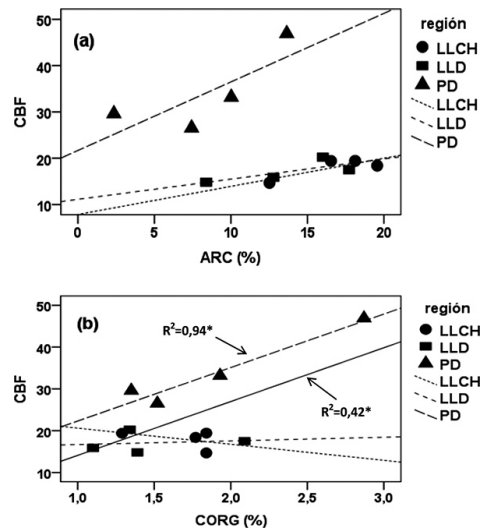
La capacidad reguladora o capacidad “buffer” de fósforo (CBF) corresponde a la pendiente (primera derivada de  $Q$  respecto a  $c$ ) de la isoterma de adsorción a una concentración dada. Se calculó para una concentración de equilibrio igual a 1 mg/L, de acuerdo a la Ecuación 3.

$$CBF = A \times b \quad (3)$$

Este criterio fue una solución de compromiso para reflejar mejor la CBF intrínseca de los suelos a concentraciones bajas, que son las que registran normalmente en los suelos en condiciones de campo, ya que a concentraciones de equilibrio inferiores a 1 mg/L este parámetro está muy influenciado por el P nativo adsorbido ( $Q_0$ ) (Mendoza, 1991). La comparación de medias entre regiones (Figura 1d) indicó que la CBF media de los suelos del PD era significativamente mayor ( $p = 0,01$ ) que las de ambas llanuras, cuyas medias no diferían entre sí. La CBF representa la capacidad del sistema para mantener el nivel de concentración de fósforo de la solución cuando se producen cambios en la misma, liberando o tomando P a/o desde la solución; en nuestro experimento CBF reflejó la capacidad del suelo para amortiguar los cambios de concentración producidos por el agregado de P a la solución.

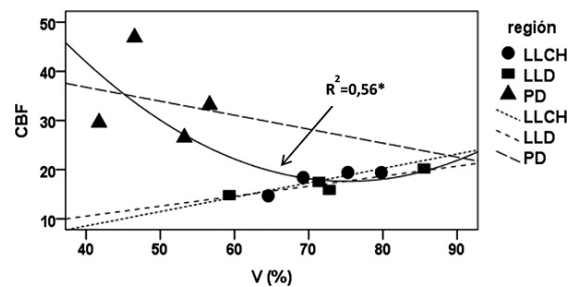
La comparación de medias entre regiones indicó que la media de CBF de los suelos del PD era significativamente mayor ( $p = 0,01$ ) que las de ambas llanuras (Figura 1d). En las tres regiones CBF presentaba tendencia a aumentar con el contenido de ARC (Figura 6a), lo que estaba de acuerdo con lo que en general indica la bibliografía (McGechan y Lewis, 2002); no obstante la posición de las líneas respecto al eje x (ordenada al origen) indicaba que a un determinado contenido de ARC, en los suelos del PD correspondía una CBF mayor que en los suelos de ambas llanuras, cuyos datos en conjunto presentaban correlación significativa con ARC %. Este resultado se atribuyó a que en todos los suelos la CBF era mayor cuanto mayor fuese el contenido de partículas finas (ARC), mientras que la variable que explicaría la diferencia de ordenada al origen (no de-

terminada en este estudio) podría ser el contenido de óxidos de Fe y Al, que adsorben más P que las arcillas silicatadas, y/o el tipo de óxido, tanto por naturaleza química como cristalográfica (Barrón *et al.*, 1988; Torrent *et al.*, 1990).



**Fig. 6:** Relación entre la capacidad amortiguadora de fosfato del suelo (CBF) y: a) el contenido de arcilla (ARC%); b) el contenido de C orgánico (CORG). La línea de trazo continuo representa la ecuación ajustada para el conjunto de las tres regiones, las de trazo discontinuo representan las relaciones dentro de cada región. \* significativo al nivel 0,05.

La CBF correlacionó en forma positiva ( $p = 0,01$ ) con CORG (Figura 6b), pero analizando por regiones sólo en los suelos del PD la CBF aumentó linealmente con los incrementos de CORG; correlación que fue estadísticamente altamente significativa ( $p = 0,01$ ). Este resultado puede explicarse de manera similar a lo anterior, ya que los complejos de sustancias húmicas con Fe y Al pueden adsorber P (Bloom, 1981, Gerke, 1992). Para el conjunto de las tres regiones V %, Cai %, Mg % y Ca + Mg % correlacionaron negativamente con CBF; en la Figura 7 se muestra el diagrama de dispersión de CBF en función de V %, los ajustes para cada región y el ajuste cuadrático estadísticamente significativo del conjunto.

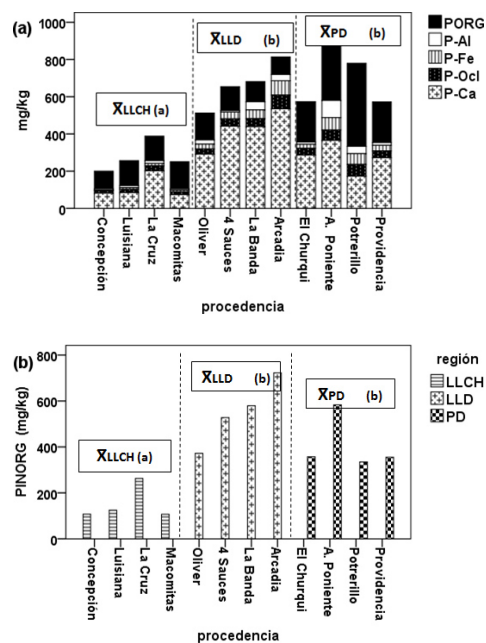


**Fig. 7:** Relación entre la capacidad amortiguadora de fosfato del suelo (CBF) y el porcentaje de saturación con bases; las líneas de trazo discontinuo representan la tendencia en las distintas regiones; la línea de trazo continuo corresponde al modelo cuadrático ajustado para el conjunto de las tres regiones. \* significativo al nivel 0,05.

Todos estos resultados son coherentes con la explicación dada al analizar 1/b, ya que reflejan el efecto de las variables relativas a la acidez sobre A y 1/b; también son coherentes con la ecuación de estimación de la proporción del P agregado como fertilizante que permanece lábil (PSP) después de incubar suelos ligeramente meteorizados incluida en los modelos de simulación GLEAMS (*groundwater effects of agricultural management systems*) editado por Knisel (1993) e ICECREAM (Simes *et al.*, 1998) (citados por McGechan y Lewis, 2002); en ambos modelos la estimación se basa en las variables V % y pH-agua. La retención o liberación de P por los sólidos del suelo es el resultado de un conjunto de procesos bióticos y abióticos (Frossard *et al.*, 2001) que tienen como nexo el P en solución; dado que nuestro experimento se desarrolló en medio abiótico, por agregado de tolueno, se consideró que tanto el PSEo como el PLF son el resultado del balance entre las reacciones de adsorción-desorción y las que involucran la disolución-precipitación de fosfatos sólidos sin la intervención de agentes biológicos.

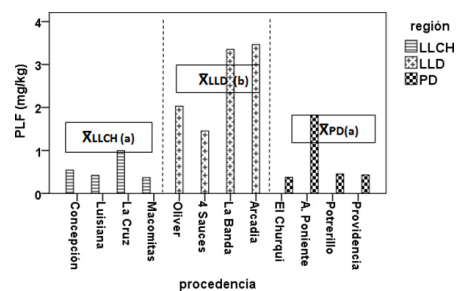
En la Figura 8a se muestra el contenido de PT de todas las muestras y su distribución en las distintas formas (PORG, P-AL, P-Fe-, P-Ocl y P-Ca); se omite P-Sol por sus bajos valores y en la Figura 8b el contenido de PINORG y el resultado de la comparación de medias entre regiones. Los menores contenidos tanto de PT como de PINORG de LLCH, respecto a LLD y PD, reflejaron las diferencias de riqueza en P de los materiales originales. En todas las muestras, la forma inorgánica predominante era el P-Ca, aunque en Potrerillo sólo representó el 52 % del PINORG. Respecto al porcentaje de PTOT de cada una de las formas inorgánicas, sólo la media de P-Fe % fue significativamente menor en LLCH que en LLD y PD, que no difirieron entre sí.

La media de PORG % fue significativamente menor en LLD que en LLCH y PD, que no difirieron entre sí; en LLCH los valores individuales fluctuaron entre 33 y 56 %, en LLD entre 10 y 29 % y en el PD entre 30 y 61 %. Los elevados porcentajes de LLCH y PD obedecen al transporte biológico de P hacia el horizonte superficial donde se acumula como PORG (Molina, 2005; Molina, 2009), mientras que los bajos porcentajes en LLD obedecen a que el P transportado por vía biológica al horizonte superficial y depositado como PORG se distribuye homogéneamente por todo el perfil del suelo, debido a que en condiciones anaeróbicas los compuestos orgánicos de P tienen gran movilidad (Molina, 2005).



**Fig. 8:** Contenido de fósforo de las muestras analizadas: a) fósforo total discriminado por formas químicas y comparación de medias de PTOT entre regiones; b) fósforo inorgánico (PINORG) y comparación de medias entre regiones. Letras diferentes indican diferencias significativas al nivel 0,05.

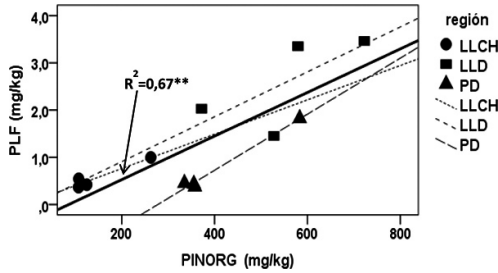
Los valores más altos de PLF se registraron en la LLD cuya media fue mayor que la de las otras regiones; la diferencia con la media de LLCH fue altamente significativa y significativa con la de PD; entre PD y LLCH la diferencia no fue significativa (Figura 9).



**Fig. 9:** Potencial de liberación de fósforo (PLF) de las muestras analizadas y comparación de media entre regiones; letras diferentes indican diferencias significativas al nivel 0,05.

Correlacionando PLF con PTOT, PORG, las formas de fósforo inorgánico individuales, PINORG y los parámetros de adsorción ajustados con los datos experimentales (A, Q<sub>0</sub>, 1/b y CBF) para el conjunto de suelos se encontró correlaciones positivas altamente significativas con PINORG (Figura 10) y P-Ca y significativa con PTOT. Analizando por regiones, en la LLCH la mayor correlación correspondía a P-Ca, en el PD a PINORG y en la LLD correspondió a P-Al + P-Fe. Estos resultados indicaron que PLF aumentaba con los incrementos de los contenidos de las formas inorgánicas, aunque en las distintas

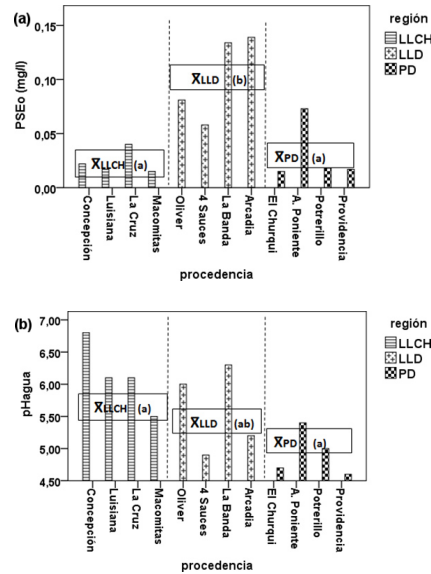
regiones variara la incidencia de ciertas formas en particular; se interpretó que lo anterior reflejaba un efecto neto de procesos de disolución de P inorgánico. El PLF tendía a disminuir con los incrementos de A, 1/b o CBF; a pesar de que estas tendencias no fueron estadísticamente significativa se puede interpretar que la capacidad del suelo para adsorber y su afinidad con el fosfato restringieron el nivel de concentración de la solución.



**Fig. 10:** Relación entre el potencial de liberación de fósforo del suelo (PLF) y el contenido de fósforo inorgánico (PINORG); las líneas de trazo discontinuo representan la tendencia en las distintas regiones; la línea de trazo continuo corresponde al modelo ajustado para el conjunto de las tres regiones. \*\*significativo al nivel 0,01.

Para averiguar qué características del suelo incidían sobre la magnitud de PLD se hizo un análisis de regresión por pasos en el que se incluyeron como posibles variables explicativas PINORG, ARC, CORG, V %, Cai %, pH-agua, pH-KCl, A, Qo, 1/b, y CBF. En la Tabla 3 se resumen las ecuaciones de ajuste y los parámetros relevantes de los modelos de regresión de PLF en PINORG y V % o Cai %; ambos modelos se ajustan bien a los datos y tienen prácticamente la misma significación estadística, lo que se explica por la alta correlación positiva existente entre V % y Cai % ( $R = 0,96^{**}$ ). De acuerdo a estos modelos el factor de mayor incidencia en las variaciones de PLF fue PINORG, cuyos incrementos explicaron el 67 % de la variabilidad de PLF, mientras que los incrementos de V % o Cai % explicaron un 29 % y 28 % adicional, respectivamente. El fósforo liberado a la solución durante el experimento provino de la disolución de fosfatos inorgánicos, pero el efecto neto de la disolución fue mayor cuanto mayor fueron V % y/o el Cai %;

En la Figura 11a se muestran los valores de PSEo y en la Figura 11b los valores de pH-agua de todas las muestras; los pH-agua más bajos se registraron en el PD, cuya media fue significativamente menor que la de la LLC; la media de LLD no difirió estadísticamente con la de la LLCH ni con la de PD. Todos los valores de PSEo se ubicaron por debajo de las líneas de equilibrio de los diagramas de solubilidad de los fosfatos sólidos que pueden encontrarse en el rango de pH de los suelos que analizamos. En estas situaciones los fosfatos sólidos tienden a disolverse, mientras que las reacciones de adsorción-desorción controlan el nivel de concentración de la solución (Karathanasis, 2002). En el análisis y discusión de los parámetros de adsorción antecedentes se estableció que A, 1/b y CBF variaron significativamente con las variaciones de la condición de acidez de los suelos (expresadas por pH-agua y/o pH-KCl y/o V %) y con las variaciones de Cai %; tanto la acidez como el Cai % son determinantes de la capacidad del suelo para adsorber fosfato y de la naturaleza y energía de la unión fosfato-carga superficial de las partículas del suelo (Rieth *et al.*, 2001).



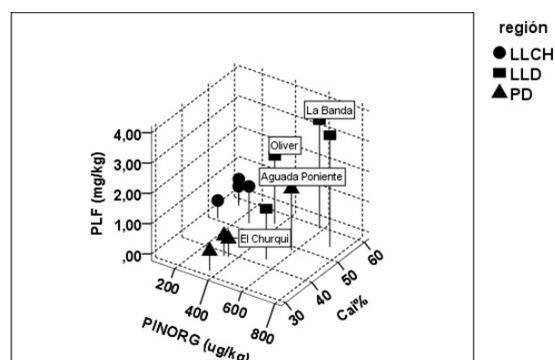
**Fig. 11:** Potencial de liberación de fósforo (PLF) de las muestras analizadas y comparación de media entre regiones; letras diferentes indican diferencias significativas al nivel 0,05.

**Tabla 3:** Ecuaciones, coeficientes de determinación y significación estadística de los mejores modelos ajustados mediante regresión por pasos para PLF, usando como posibles variables explicativas PINORG, ARC, CORG, V%, Ca%, pH-agua, pH-KCl, A, Qo, 1/b, y CBF; \*\* indica altamente significativo ( $p = 0,01$ ).

	R <sup>2</sup>	Cambio R <sup>2</sup>	Significación del cambio
Modelo de regresión de PLF en PINORG y V%			
PLF = -0,396 + 0,005**PINORG	0,668	0,668	<b>0,001</b>
PLF = -3,415**+ 0,005**PINORG + 0,046**V%	0,953	<b>0,286</b>	<b>0,000</b>
Modelo de regresión de PLF en PINORG y Ca%			
PLF = -0,396 + 0,005**PINORG	0,668	0,668	<b>0,001</b>
PLF = -3,767** + 0,005**PINORG + 0,067**Ca%	0,948	0,280	<b>0,000</b>

En la LLCH los bajos valores de PLF son atribuibles a los bajos valores de PINORG, ligados a la pobreza de P del material original, mientras que el control ejercido por adsorción tuvo poca importancia (Figura 12); esto explicaría la alta frecuencia de respuesta a la fertilización observada en la LLCH (Pérez Zamora, 1997; 1999; 2000). En las muestras de la LLD y el PD, con material original del mismo origen, el control ejercido por las reacción de adsorción sería más relevante y dependiente del Cai % y/o de la acidez; así se explicaría que La Banda y Aguada Poniente, con contenidos de PINORG muy similares, tuvieran valores de PLF muy distintos; la misma explicación cabe para Oliver y El Churqui (Figura 12) aunque también cabría un posible efecto de las condiciones restringidas de aireación sobre la solubilidad de los fosfatos férricos y/o la cantidad y calidad de óxidos férricos. La respuesta ocasional a la fertilización fosfórica que observaron otros investigadores en el PD (Pérez Zamora 1997; 1999; 2000) se explicaría por la capacidad, relativamente grande, para adsorber P de algunos suelos y la alta energía con que lo retienen debido a condiciones de alta acidez y bajo Cai %. Esta última explicación debe extrapolarse con cautela a las situaciones de campo, porque en este estudio se excluyó la contribución de los agentes biológicos a la liberación de P para las plantas. En primer lugar, el PLF, al igual que el resultado de cualquier índice de disponibilidad de P (Bray1, Bray 2, Olsen, etc.) sólo toma en cuenta el aporte del PINORG (Molina, 2005); en el terreno las raíces y los microorganismos liberan P asimilable a partir del PORG por la producción de fosfatasa (Lalande *et al.*, 1998; Chapuis-Lardy *et al.*, 2001; Richardson y Simpson, 2011; Bünemann *et al.*, 2011) este factor puede tener gran relevancia en suelos como El Churqui, Providencia o Potrerillo que tienen bajos contenidos de PINORG pero altos de PORG, sobre todo Potrerillo, donde PORG supera a PINORG (Figura 8a); este factor también podría explicar la falta de respuesta a la fertilización observada en limoneros en algunos suelos del PD donde se registraron valores bajos de Bray 1 o Bray 2 (Ing. Francisco Sosa, comunicación personal). Por otra parte, la actividad biológica también contribuye a la disolución de PINORG en condiciones de pH y/o potencial redox no favorables para ello. Esta acción de las raíces o microorganismos tiene lugar sobre todo en la rizósfera por exudación de ácidos orgánicos y/o sustancias que secuestran los iones metálicos que se liberan al disolverse los correspondientes fosfatos, con lo que las reacciones se desplazan en el sentido de los productos (Dakora y Phillips, 2002; Marschner *et al.*, 2010; Shen *et al.*, 2011;

Hinsinger *et al.*, 2003); el incremento de la actividad biológica en la rizósfera también puede promover la reducción del  $Fe^{+3}$  con la consiguiente movilización de fosfato (Chacon, *et al.*, 2006; Peretvashko y Sposito, 2005).



**Fig. 12:** Diagrama tridimensional de dispersión de puntos del potencial de liberación de fósforo (PLF) en función del contenido de fósforo inorgánico PINORG y el porcentaje de Ca intercambiable (Cai%).

## Conclusiones

La afinidad por el P (1/b) y la cantidad de fósforo nativo adsorbido ( $Q_0$ ) no difieren significativamente entre regiones, mientras que los parámetros relacionados a la capacidad de adsorber P (A y CBF) son significativamente mayores en los suelos del PD que en los de las llanuras LLP y LLD; las variaciones de todos estos parámetros se asocian a las condiciones de acidez y/o al Cai % del suelo y, posiblemente, a las condiciones redox. El PLF depende principalmente del contenido de PINORG de las muestras, pero está condicionado además por la acidez y/o el Cai % que inciden sobre la capacidad de retener fosfatos y la energía o tenacidad con que lo retienen. Asimismo, el fósforo que tienen almacenado los suelos como  $Q_0$  depende principalmente del contenido de PINORG pero la acidez restringe directa o indirectamente su magnitud. La extrapolación de estos resultados para interpretar o predecir respuesta a la fertilización en el terreno debe hacerse con precaución, atendiendo a la posible incidencia de los agentes biológicos, que fueron expresamente excluidos en este estudio y a que el contenido de PINORG y sus diferencias de medias entre regiones no se corresponden con los de PORG y PTOT.

## Referencias

- Abrams, M.M. y Jarrell, W.M. 1992. Bioavailability index for phosphorus using ion exchange resin impregnated membranes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 1532-1537.
- Agbenin, J.O. 1995. Phosphorus sorption by three cultivated savanna alfisols as influenced by pH. *Fertilizer Research* 44: 107-112

- Barrón, V., Herruzo, M. y Torrent, J. 1988. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. *Soil Sci. Am. J.* 52: 647-651.
- Barrow, N.J. 1978. The description of phosphate adsorption relationships. *J. Soil Sci.* 29: 447 – 462.
- Bloom, P.R. 1981. Phosphorus adsorption by an aluminum-peat complex. *Soil Sci. Am. J.* 45:267-272.
- Bolt, G.H. y Bruggenwert, M.G.M. 1978. *Soil Chemistry A. Basic Elements. 5 A Serie Developments in Soil Science.* Elsevier. Amsterdam. 281 pp.
- Bünemann, E.K., Prusisz, B. y Ehlers, K. 2011. Characterization of Phosphorus Forms in Soil Microorganisms. *Soil Biology* 100: 37-57
- Chacon, N., Whendee, Silver, L., Dubinski, E.A. y Cusak, D. 2006. Iron reduction and soil phosphorus solubilization in humid tropical forests soils: the roles of labile carbon pools and an electron shuttle compound. *Biogeochemistry* 78: 67-84
- Chapuis-Lardy, L., Brossard, M. y Quiquampoix, H. 2001. Assessing organic phosphorus status of Cerrado oxisols (Brazil) using  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy and phosphomonoesterase activity measurement. *Can. J. of Soil Science*, 2001, 81: 591-601.
- Coleman, N.T., Thorus, J.T. y Jackson, W.A. 1960. Phosphate sorption reactions that involve exchangeable Al. *Soil Sci.* 90: 1-7.
- Curtin, D., Syers, J.K. y Bolan, N.S. 1993. Phosphate sorption by soil in relation to exchangeable cation composition and pH. *Austr. J. of Soil Res.* 31: 137 - 149
- Dakora, F.D. y Phillips, D.A. 2002. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. *Plant and Soils* 245:35-47.
- Figueroa, L.R. y N.C. Molina. 1981. Estudio de los factores que determinan los desplazamientos de las isothermas de sorción de fósforo. *Rev. Agron. del N.O. Argent.* XVII: 31 - 41.
- Frossard, E., Brossard, M., Hedley, M.J. y Metherell, A. 2001. Reactions Controlling the Cycling of P in Soils. In: Tiessen, H. (editor). *SCOPE 54 Phosphorus in the Global Environment - Transfers, Cycles and Management*, 480 pp. ([www.icsu-scope.org/downloadpubs/SCOPE54](http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/SCOPE54))
- Gerke, J. 1992. Orthophosphate and organic phosphate in the soil solution of four sandy soils in relation to pH. Evidence for humic-Fe-(Al)-phosphate complexes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 23:601-612.
- H. Moazed, Y. Hoseini, A.A. Naseri and F. Abbasi, 2010. Determining Phosphorus Adsorption Isotherm in Soil and its Relation to Soil Characteristics. *International Journal of Soil Science*, 5: 131-139.
- Hinsinger, P., Plassard, C., Tang, C. y Jaillard, B. 2003. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. *Plant and Soil*: 248: 43-59
- Holdford, L.C.R. 1982. The comparative significance and utility of the Freundlich and Langmuir parameters for characterizing sorption and plant availability of phosphate in soils. *Austr. J. Soil Res.* 20: 233-242
- Kamprath, E.J. y Watson, M.E. 1980. Conventional soil and tissue test for assessing the phosphorus status of soils. En: Sample, E.C. and Kamprath, E.J. (Ed.) *The Role of Phosphorus in Agriculture.* Am. Soc. Agron., Madison, Wisconsin. pp. 433-469.
- Karathanasis, A. D. 2002. Mineral equilibria in environmental soil systems. En Dixon, J. B.; Schulze, D. G. (ed.) *Soil mineralogy with environmental applications.* Soil Science Society of America Book Series No.7: 109-151
- Khalid, R.A., Patrick, W.H., Jr. y Delaune, R.D. 1977. Phosphorus sorption characteristics of flooded soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 301-305.
- Kuo, S. 1996. Phosphorus; p. 833-867. En D.L. Sparks *et al* (ed) *Methods of Soil Analysis - Part 3.* Soil Sci. Soc. of Am. Book Series N°5. SSSA, Madison, U.S.A. Mad. Wis.
- Lalande, R., Gagnon, B. y Simard, R.R. 1998. Microbial biomass C and alkaline phosphatase activity in two compost amended soils. *Can. J. of Soil Science*, 1998, 78: 581-587.
- Marschner, P., Growley, D. y Rengel, Z. 2010. Interactions between rhizosphere microorganisms and plant governing iron and phosphorus availability. *Proceedings 19th Congress of Soil Science: Soil solutions for a changing world*; Brisbane, Australia. <http://hdl.handle.net/2440/64524>
- Martin, R.R. y Smart, R.S.C. 1987. X-ray photoelectron studies of anion adsorption of goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 54-56.
- McGechan, M.B. y Lewis, D.R. 2002. Sorption of phosphorus by soils. Part 1: Principles, equations and models. *Biosystems Engineering* 82: 1-24
- Mendenhall, W. y Sincich, T. 1997. *Probabilidad y Estadística para Ingeniería y Ciencias.* Prentice Hall. México, pp. 1182.
- Mendoza, R. 1991. Efecto del fósforo nativo adsorbido en el suelo sobre la medida de la capacidad "buffer" de fosfato. *Turrialba* 41: 350-358.
- Molina, N. Cristina. 2005. Estudio de los contenidos, formas y dinámica del fósforo en relación al grado de disponibilidad en suelos del área cañera de Tucumán. Pp 200. Trabajo de tesis. Inédito.
- Molina, N.C., 2009. Verification of conceptual models of phosphorus, clay, sand and organic carbon distribution in ABt sola. *Geoderma* 150: 396-403
- Moscatelli, G., Godagnone, R.E., Salazar Lea Plaza, J.C., Nakama, V. y Cuenca, M.A. 2005. Estudio de suelos para la reconversión del sector agropecuario Departamentos de: Famaillá, Monteros, Simoca y Chicligasta, Provincia de Tucumán. Ed INTA Buenos Aires. 134 p.
- Mücher, H.J. 1986. Aspects of loess and loess-derived slope deposits: an experimental and micromorphological approach. *Fysisch Geografisch en Bodemkundig Laboratorium. Universiteit van Amsterdam.*
- Nelson, D.W. y Sommers, L.E. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. pp. 961-1010. En D.L. Sparks *et al* (ed) *Methods of Soil Analysis - Part 3.* Soil Sci. Soc. of Am. Book Series N°5. SSSA, Madison, U.S.A. Mad. Wis.
- Olsen, S.R. y Khasawneh, F.E. 1980. Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. En Khasawneh, F.E. *et al* (Ed.) *The Role of Phosphorus in Agriculture.* Am. Soc. Agron., Madison, Wisconsin. pp. 545-557.
- Olsen, S.R. y L.E. Sommers. 1982. Phosphorus p 403-430. In A.L. Page *et al* (ed) - *Methods of Soil Anal-*

- ysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy N°5, Mad. Wi.
- Parfitt, R.L. 1978. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.* 30: 1-50.
- Parfitt, R.L. 1989. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.*, 40, 359-369.
- Parfitt, R.L., Fraser, A.R., Russell, J.D. y Farmer, V.C. 1977. Adsorption on hydrous oxides. II. Oxalate, benzoate and phosphate on gibbsite. *J. Soil Sci.*, 28, 40-47.
- Peretvazhko, T. y Sposito, G. 2005. Iron(III) reduction and phosphorous solubilization in humid tropical forest soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:3643-3652.
- Pérez Zamora, F. 1999. Los suelos y el uso de los fertilizantes en la caña de azúcar para la provincia de Tucumán – Argentina. Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias Agrícolas. INICA – Cuba. 140 pp.
- Pérez Zamora, F., R. Villegas, J. Scandaliaris y A. Menéndez. 1997. Consideraciones sobre fertilizantes para la caña de azúcar. Guía práctica para su uso en Tucumán. Publicación Especial N° 13. EEAOC. 12pp.
- Pérez Zamora, F., J. Scandaliaris, R. Villegas, A. Menéndez y M. Morandini. 1999. Criterios modernos para la fertilización de la caña de azúcar en Tucumán. Publicación especial N°14. EEAOC.
- Pérez Zamora, F., J. Scandaliaris, R. Villegas y G.S. Fadda. 2000. Efecto de la fertilización fosfórica sobre los niveles productivos de la caña de azúcar en Tucumán. *Actas XVII Congr. Argent. de la Ciencia del Suelo.* Mar del Plata.
- Personal del Laboratorio de Salinidad de Los Estados Unidos de América. 1973. Ed. L.A. Richards. Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Editorial Limusa, México D.F., México.
- Pierzynski, G.M., McDowell, R.W. y Sims, J.T. 2005. Chemistry, cycling, and potential movement of inorganic phosphorus in soils. p. 53-86. En J.T. Sims, and A.N. Sharpley (ed.) *Phosphorus: Agriculture and the environment.* ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI.
- Richardson, A.E., Simpson, R.J. 2011. Soil Microorganisms Mediating Phosphorus Availability Update on Microbial Phosphorus. *Plant Physiology* 156: 989-996
- Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T. y van Riemsdijk, W.H. 2001. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3369-3374
- Ryan, J., Curtin, D. y Chemma, M.A. 1984. Significance of iron oxides and calcium carbonate particle size in phosphate sorption by calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*: 48, 74-76.
- Sah, R.N., Mikkelsen, D.S. y Hafez, A.A. 1989. Phosphorus behavior in flooded-drained soils. II. Iron transformation and phosphorus sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 1723-1729.
- Sample, E.C., Soper, R.J. y Racz, G.J. 1980. Reactions of phosphate fertilizers in soils. En: Khasawneh, F.E. *et al* (Ed.) *The Role of Phosphorus in Agriculture.*
- Sayago, J.M., Powel, J.E., Collantes, M.M. y Neder, L. del V. 1998. Cuaternario. pp. 11-138. En Gianfrancisco, M., Puchulu, M.E., Duarango de Cabrera, J. y G.F. Aceñolaza (Editores) *Geología de Tucumán.* Public. Esp. Colegio de Graduados Cs. Geol. Tuc.
- Shen, J., Yuan, L., Zhang, J., Li, H., Bai, Z., Chen, X., Zhang, W. y Zhang, F. 2011. Phosphorus Dynamics: From Soil to Plant 1. *Plant Physiology* 156: 997-1005
- Sims, J.T. 1996. Lime requirement. pp. 491-515. En D.L. Sparks *et al* (ed) *Methods of Soil Analysis - Part 3.* Soil Sci. Soc. of Am. Book Series N°5. Mad. Wis.
- Sims, J.T. y Ellis, B.G. 1983. Changes in phosphorus adsorption associated with aging of aluminum hydroxide suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 912-916.
- Siradz, S.A. 2009. Phosphorus Sorption Characteristics of Red Soils from Lampung, West- and Central Java. *Journal of Tropical Soils* 14: 25-31
- Smillie, G.W., D. Curtin, Y Syers, J.K. 1987. Influence of exchangeable calcium on phosphate retention by weakly acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:1169-1172.
- Solís, P. y Torrent, J. 1989. Phosphate sorption by calcareous Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 456-459.
- Sommers, L.E., and D.W. Nelson. 1972. Determination of total phosphorus in soils: A rapid perchloric acid digestion procedure. *Soil Sci. Soc. Am.* 36: 902-904.
- Torrent, J., Barron, V. y Schwertmann, U. 1990. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 1007-1012.
- Toselli, A.J. y Rossi, J.N. 1998. El basamento metamórfico-ígneo de las Sierras Pampeanas de la Provincia de Tucumán. pp 47-56. En Gianfrancisco, M., Puchulu, M.E., Duarango de Cabrera, J. y G.F. Aceñolaza (Editores) *Geología de Tucumán.* Public. Esp. Colegio de Graduados Cs. Geol. Tuc.
- Traina, S.J., Sposito, G., Hesterberg, D. y Kafkafi, U. 1986. Effects of ionic strength, calcium and citrate on orthophosphate solubility in an acidic montmorillonitic soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 623-627.
- Yong, F., Bohn, H.L., Brito, J. and Prenzel, J. 1992. Solid activities of aluminum phosphate and hydroxide in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 59-62.
- Zelazny, L.W., He, L. y Vanwormhoudt, A. 1996. Charge analysis of soils and anion exchange. pp. 1231-1253. En D.L. Sparks *et al* (ed) *Methods of Soil Analysis - Part 3.* Soil Sci. Soc. of Am. Book Series N°5. Mad. Wis.
- Zhang, M. K., He, Z. L., Calvert, D. V., Stoffella, P. J., Li, Y.C. y Lamb, E.M. 2002. Release potential of phosphorus in Florida sandy soils in relation to phosphorus fractions and adsorption capacity. *J. Environ. Health*, A37: 793-809
- Zuccardi, R.B y Fadda, G.S. 1972. Mapa de reconocimiento de suelos de la provincia de Tucumán. Public. Esp. N° 3. F.A.Z., U.N.T. 99p.
- Zuccardi, R.B. y Fadda, G.S. 1985. Bosquejo Agrológico de la Provincia de Tucumán. *Miscelanea* N° 86. F.A.Z., U.N.T. 63p.