



Universidad Nacional del Sur

TESIS DE DOCTOR EN AGRONOMÍA

**EVIDENCIAS DE ACIDIFICACIÓN DE SUELOS
LOÉSSICOS AGRÍCOLAS DE ARGENTINA**

Laura Antonela ITURRI

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015

PREFACIO

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Agronomía, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Agronomía (UNS) y del Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP, CONICET-UNLPam) durante el período comprendido entre el 13 de julio de 2010 y el 13 de marzo de 2015 bajo la dirección del Dr. Daniel Eduardo BUSCHIAZZO y la co-dirección de la Dra. Nilda Mabel AMIOTTI.

.....

Laura Antonela ITURRI



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Postgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el / /, merced a la calificación de (.....).

AGRADECIMIENTOS

A:

Dr. Daniel BUSCHIAZZO, director de tesis y beca doctoral CONICET.

Dra. Nilda AMIOTTI, co-directora de tesis.

Dr. Martín DÍAZ-ZORITA, co-director de beca doctoral de CONICET.

CONICET y UNLPam, por financiar este estudio e Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa y Facultad de Agronomía de la UNLPam, por facilitar el lugar y los insumos para desarrollar este trabajo.

Universidad Nacional del Sur, por brindarme la posibilidad de optar al título de Doctor en Agronomía.

Autoridades y secretaria de Graduados Mercedes MILLER del Departamento de Agronomía de la UNS.

Dres. Juan GALANTINI y Pablo BOUZA y MSc. Roberto CASAS, evaluadores de la presente tesis, por el tiempo dedicado y los aportes realizados.

Dres. Miriam BARRACO, Octavio INGARAMO, Agustín SANZANO y Guillermo STUDDERTT, e Ing. Agr. Miguel BOXLER y Manuel FERRARI por su colaboración en el muestreo de los suelos estudiados.

Personal del Laboratorio de Suelos de la Facultad de Agronomía de la UNLPam, especialmente al técnico Abel PARODI.

A mis compañeros de trabajo.

A mi madre, mi abuela y muy especialmente a Sebastián.

A todos aquellos, que no menciono, pero que de alguna manera han colaborado en el presente trabajo.

ÍNDICE TEMÁTICO

	Pág.
PREFACIO	II
AGRADECIMIENTOS	III
ÍNDICE TEMÁTICO	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE ANEXOS	XV
ABREVIATURAS USADAS EN LA PRESENTE TESIS	XVI
RESUMEN	XVIII
SUMMARY	XXII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EL PROCESO DE ACIDIFICACIÓN DE LOS SUELOS	2
1.2. ANTECEDENTES DE ACIDIFICACIÓN EN ARGENTINA	3
1.3. MARCO TEÓRICO	7
1.3.1. El suelo como sistema anfótero	8
1.3.2. Origen de la acidez del suelo	9
1.3.3. Formas de pH del suelo y su clasificación	12
1.4. HIPÓTESIS	17
1.5. OBJETIVOS	18
1.5.1. Objetivo general	18
1.5.2. Objetivos específicos	18
2. MATERIALES & MÉTODOS	20
2.1. MUESTREO DE SUELOS	21
2.2. METODOLOGÍAS PARA VALIDAR LA HIPÓTESIS 1	26

2.2.1. Determinaciones analíticas	26
2.3. METODOLOGÍAS PARA VALIDAR LA HIPÓTESIS 2	27
2.3.1. Suelos analizados	27
2.3.2. Diseño experimental	28
2.3.3. Determinaciones analíticas	30
2.3.3.1. En los suelos	30
2.3.3.2. En la solución del suelo	30
2.3.3.3. En suelos sometidos a acidificación	31
2.4. METODOLOGÍAS PARA VALIDAR LA HIPÓTESIS 3	31
2.4.1. Suelos analizados	31
2.4.2. Determinaciones analíticas	32
2.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS	33
3. RESULTADOS	35
3.1. ESTADO ACTUAL DE ACIDIFICACIÓN DE SUELOS LOÉSSICOS AGRÍCOLAS DE ARGENTINA	36
3.1.1. Introducción	36
3.1.2. Materiales & métodos específicos	37
3.1.3. Resultados obtenidos para validar la hipótesis 1	39
3.2. TENDENCIAS FUTURAS DE ACIDIFICACIÓN DE SUELOS LOÉSSICOS AGRÍCOLAS DE ARGENTINA	62
3.2.1. Introducción	62
3.2.2. Materiales & métodos específicos	64
3.2.3. Resultados obtenidos para validar la hipótesis 2	65
3.2.3.1. Propiedades químicas y mineralógicas de los suelos acidificados in Vitro	65

3.2.3.2. Modelos matemáticos	88
3.3. MECANISMOS DE RESPUESTA DE LOS SUELOS LOÉSSICOS AGRÍCOLAS DE ARGENTINA A LA ACIDIFICACIÓN	103
3.3.1. Introducción	103
3.3.2. Materiales & métodos específicos	107
3.3.3. Resultados obtenidos para validar la hipótesis 3	108
3.3.3.1. Mineralogía de los suelos	108
3.3.3.2. Origen de la capacidad de intercambio catiónico de los suelos	118
4. DISCUSIÓN GENERAL. CONCLUSIONES.	125
4.1. DISCUSIÓN GENERAL	126
4.2. CONCLUSIONES	142
4.3. POSIBLES FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	144
5. BIBLIOGRAFÍA	146
6. ANEXOS	161

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Valores de pH del suelo y efectos sobre el suelo.	3
Tabla 2. Principales características y prácticas de manejo de los suelos estudiados.	24
Tabla 3. Principales características físicas y químicas de los horizontes superficiales de los suelos estudiados (no fertilizados).	25
Tabla 4. Valores medios de pH_W y pH_{KCl} de suelos no fertilizados (NF) y fertilizados (F).	42
Tabla 5. Composición mineral de la fracción arcilla de los suelos estudiados.	55
Tabla 6. Valores de pH de la condición de referencia y los tratamientos para cada suelo.	66
Tabla 7. Coeficientes de determinación (R^2) del pH en la condición de referencia ($pH_{inicial}$) y la capacidad <i>buffer</i> media ($\beta_{H^+ media}$) de todos los suelos, con contenidos de materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC), contenidos de carbonato (Carbonato), y fracciones texturales.	89
Tabla 8. Contenidos relativos y cristalinidad (C) de los minerales de arcilla acumulados en fracciones minerales de distinto tamaño de los suelos estudiados.	113
Tabla 9. Proporción, capacidad de intercambio catiónico absoluta (CIC_A) y contribución a la CIC total, de las fracciones minerales de distinto tamaño de los suelos estudiados.	120
Tabla 10. Síntesis del estado actual de algunas propiedades de tres	132

suelos fertilizados y no fertilizados con urea.

Tabla 11. Síntesis de las tendencias futuras de algunas propiedades de tres suelos sometidos a acidificación.

136

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Rangos de valores de mediana de pH del horizonte superficial (0 – 20 cm de profundidad) de suelos agrícolas de la región pampeana y extrapampeana. Interpolación realizada por el método Kriging. Tomado de Sainz Rozas <i>et al.</i> (2012).	4
Figura 2. Niveles de pH en suelos prístinos y agrícolas de la región pampeana. Tomado de Sainz Rozas <i>et al.</i> (2012).	5
Figura 3. Condición ácido-base de los suelos en relación a los estados de pedogénesis. Adaptado de Zapata Hernández (2006).	10
Figura 4. Variables físicas, químicas y biológicas que determinan el pH del suelo. Adaptado de Sposito (1981).	14
Figura 5. Representación esquemática de la curva de titulación de un suelo con una base. Se indican las diferentes fuentes de acidez presentes en un suelo que son neutralizadas durante la titulación. Adaptado de Zapata Hernández (2004).	15
Figura 6. Curva de titulación hipotética de un suelo calizo con un ácido fuerte. El pH desciende cuando se ha neutralizado la fuente que amortigua el pH. Adaptado de Porta Casanellas <i>et al.</i> (1999).	16
Figura 7. Ubicación de los suelos estudiados. Adaptado de Moscatelli & Puentes, 1998.	21
Figura 8. Esquema del procedimiento de simulación realizado sobre los 13 suelos estudiados.	29
Figura 9. a) pH_W y b) pH_{KCl} en función del cociente entre la precipitación media anual (PMA) y la temperatura media anual	40

(TMA) de suelos no fertilizados (NF) y fertilizados (F).

Figura 10. a) Capacidad de intercambio catiónico (CIC), b) porcentaje de saturación con bases (V) y contenidos de c) calcio, d) magnesio, e) potasio y f) sodio de los suelos estudiados. NF: no fertilizados; F: fertilizados. Los números identifican los suelos. * 46

Indican diferencias significativas ($p < 0,05$) en CIC, V y contenidos de calcio, magnesio, potasio y sodio entre tratamientos de fertilización dentro de cada sitio.

Figura 11. Contenidos de a) aluminio (Alo) b) manganeso (Mno) y c) hierro (Feo) de óxidos amorfos en los suelos estudiados. NF: no fertilizados; F: fertilizados. Los números identifican los suelos. 49

* Indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre tratamientos de fertilización dentro de cada sitio.

Figura 12. Contenidos de a) aluminio (Alos) b) manganeso (Mnos) y c) hierro (Feos) de óxidos cristalinos en los suelos estudiados. NF: no fertilizados; F: fertilizados. Los números identifican los suelos. * Indican diferencias significativas ($p < 0,05$) 51

entre tratamientos de fertilización dentro de cada sitio.

Figura 13. Cocientes a) Alo:Alos, b) Mno:Mnos, y c) Feo:Feos en los suelos estudiados. NF: no fertilizados; F: fertilizados. Los números identifican los suelos. * Indican diferencias significativas ($p < 0,05$) 53

Figura 14. Dendrograma obtenido del análisis de agrupamientos (ligamiento promedio ponderado) para los 13 suelos estudiados. 57

Figura 15. Análisis de componentes principales entre las 59

propiedades químicas y físicas de los suelos. NF: no fertilizados;
F: fertilizados. Los números identifican los suelos.

Figura 16. Curvas de neutralización de a) Haplustoles, b) Hapludol3s y, c) Argiudoles. Los números identifican los suelos. 68

Figura 17. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función de los años equivalentes de fertilización con 180 kg urea ha⁻¹ de a) Haplustoles, b) Hapludoles y c) Argiudoles. Los números identifican los suelos. 73

Figura 18. Variación de los cocientes $Al_o+Al_s:Al_{o_0}+Al_{s_0}$ en a) Haplustoles, b) Hapludoles y c) Argiudoles en función del aporte de H⁺ expresados como equivalentes a años de fertilización con urea. Los números identifican los suelos. 76

Figura 19. Variación de los cocientes $Mn_o+Mn_s:Mn_{o_0}+Mn_{s_0}$ en a) Haplustoles, b) Hapludoles y c) Argiudoles en función del aporte de H⁺ expresados como equivalentes a años de fertilización con urea. Los números identifican los suelos. 78

Figura 20. Variación de los cocientes $Fe_o+Fe_s:Fe_{o_0}+Fe_{s_0}$ en a) Haplustoles, b) Hapludoles y c) Argiudoles en función del aporte de H⁺ expresados como equivalentes a años de fertilización con urea. Los números identifican los suelos. 80

Figura 21. Variación de los cocientes $(Al_i + H^+)_i:(Al_i + H^+)_o$ en a) Haplustoles, b) Hapludoles y c) Argiudoles en función del aporte de H⁺ expresados como equivalentes a años de fertilización con urea. Los números identifican los suelos. 83

Figura 22. Espectros de difracción de rayos X de muestras de 87

arcillas orientadas naturales de un a) Haplustol Éntico (1), b) Hapludol Típico (3) y, c) Argiudol Típico (11). Los números a la izquierda de los difractogramas refieren, respectivamente, a 0, 30 y 50 años equivalentes de fertilización con 180 kg urea ha⁻¹.

Figura 23. Regresión lineal entre la capacidad *buffer* media (β_{H^+} media) y los contenidos de materia orgánica (MO) de los Haplustoles (n = 4). En todos los casos $\alpha = 0,05$. 91

Figura 24. Regresión lineal entre la capacidad *buffer* media (β_{H^+} media) y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de Haplustoles (n = 4). En todos los casos $\alpha = 0,05$. 92

Figura 25. Regresión lineal entre el contenido de arcilla y el pH_{inicial} para Argiudoles (n =6). En todos los casos $\alpha = 0,05$. 94

Figura 26. Regresiones lineales entre el contenido de arcilla y la capacidad *buffer* media (β_{H^+} media) para a) Haplustoles (n = 4) y b) Argiudoles (n =6). En todos los casos $\alpha = 0,05$. 95

Figura 27. Regresión lineal entre el contenido de limo y la capacidad *buffer* media (β_{H^+} media) para Haplustoles (n = 4). En todos los casos $\alpha = 0,05$. 96

Figura 28. Regresión lineal entre los valores de pH predichos por el modelo de acidificación y los valores de pH medidos sobre los suelos sometidos al proceso de acidificación. En todos los casos $\alpha = 0,05$. 99

Figura 29. Regresión lineal entre los valores de pH predichos por el modelo de acidificación y los valores de pH medidos sobre los suelos provenientes de los ensayos de siembra directa, fertilizados 100

con urea. En todos los casos $\alpha = 0,05$.

Figura 30. Vista general de la composición mineral de la fracción limo grueso ($20 \leq \emptyset \leq 50 \mu\text{m}$) de un suelo libre de vidrio volcánico (Hapludol Típico del sitio 7) con a) abundancia de granos de cuarzo observados con luz normal (LN) y b) luz polarizada (LP), y un suelo enriquecido en vidrio volcánico (Hapludol Típico del sitio 3) con c) cuarzo y vidrio volcánico observados con LN y d) LP.

109

Figura 31. Vista detallada de la composición mineral de la fracción limo grueso ($20 \leq \emptyset \leq 50 \mu\text{m}$) del Argiudol Típico del sitio 8, libre de vidrio volcánico con a) granos de cuarzo inalterados observados a la luz normal (LN) y b) luz polarizada (LP), del Hapludol Típico del sitio 3, enriquecido en vidrio volcánico con c) un vidrio altamente meteorizado observado a la LN y d) LP, y el Haplustol Éntico del sitio 1, enriquecido en vidrio volcánico con e) un vidrio volcánico vesicular parcialmente alterado en su parte interna superior (LN). Q: cuarzo; Alt: alterita; Anf: anfíbol.

111

Figura 32. Análisis de difracción de rayos X de la fracción arcilla fina ($aF, \emptyset < 0,2 \mu\text{m}$) del a) Hapludol Típico del sitio 7, libre de vidrio volcánico y del b) Haplustol Éntico del sitio 1, enriquecido en vidrio volcánico. I: illita; Q: cuarzo; los picos no identificados corresponden a sustancias usadas en el pretratamiento de las muestras.

117

Figura 33. CIC de las fracciones mineral y orgánica de los suelos estudiados. Los números encima de las barras son los cocientes entre la CIC_R y la CIC, es decir, la proporción entre la CIC de la fracción mineral y la aportada por la materia orgánica (MO). a:

119

arcilla; LF: limo fino; LM: limo medio; LG: limo grueso. Los números identifican los suelos.

ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
Figura A-1. Evolución del pH de los suelos en función del tiempo luego del agregado de soluciones con 0, 3024, 30240, 90720 y 151200 eq dm ⁻³ de H ⁺ que simularon una fertilización durante 0, 1, 10, 30 y 50 años con 180 kg ha ⁻¹ de urea. Los números en la parte superior de cada figura identifican los suelos.	162
Tabla A-1. Parámetros de las regresiones lineales (b= pendiente; a1, a2 y a3= ordenadas correspondientes a los tramos 1, 2 y 3 (0 a 8, 8 a 16 y 16 a 24 horas de agitación) entre pH y tiempo, para cada concentración creciente de protones en cada suelo.	164
Tabla A-2. Contenidos de Alo, Mno, Feo, Alos, Mnos, Feos, Al _i y H ⁺ _i de la condición de referencia y los tratamientos equivalentes a 1, 10, 30 y 50 años de fertilización con 180 kg ha ⁻¹ de urea, para cada suelo.	166
Tabla A-3. Contenidos de Alo y Alos y Feo y Feos en suelos libres y enriquecidos en vidrio volcánico.	174

ABREVIATURAS USADAS EN LA PRESENTE TESIS

NF	No fertilizado con urea
F	Fertilizado con urea
PMA	Precipitación media anual
TMA	Temperatura media anual
H ⁺	Protón / Ión hidrógeno
A	Arcilla
L	Limo
A	Arena
pH _w	pH actual (pH 1:2,5 suelo:agua)
pH _{KCl}	pH potencial (pH 1:2,5 suelo:KCl 1 eq dm ⁻³)
MO	Materia orgánica
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
V	Porcentaje de saturación con bases
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺	Calcio, magnesio, potasio y sodio intercambiables
Al _o , Mn _o , Fe _o	Óxidos amorfos de aluminio, manganeso y hierro
Al _{os} , Mn _{os} , Fe _{os}	Óxidos cristalinos de aluminio, manganeso y hierro
β _{H+}	Capacidad <i>buffer</i>
H ⁺ _i	Protones intercambiables
Al _i	Aluminio intercambiable
Al _i + H ⁺ _i	Acidez intercambiable
I	Illita
Sm	Esmectita
M	Montmorillonita
K	Caolinita

I/I-Sm	Interestratificados illita esmectita
Q	Cuarzo
F	Feldespato
C	Cristalinidad
B	Buena
R	Regular
M	Mala
Na	No analizado
0, 1, 10, 30 y 50	Años equivalentes de fertilización con 180 kg urea ha ⁻¹ año ⁻¹

RESUMEN

Los suelos loésicos agrícolas de Argentina muestran descensos de los valores de pH, aparentemente asociados con la fertilización nitrogenada. A fin de confirmar la magnitud de esos descensos, el origen de estas disminuciones y sus posibles efectos sobre otras propiedades edáficas, se analizaron diversas propiedades químicas y mineralógicas de Haplustoles, Hapludoles y Argiudoles, fertilizados (F) y no fertilizados (NF) con urea, que evolucionan sobre sedimentos loésicos. Acerca del primer interrogante, referido a cuál es el estado actual de los valores de pH de suelos F y NF de distintos ambientes edafoclimáticos, los resultados indicaron que el cociente “precipitación media anual : temperatura media anual” ($PMA TMA^{-1}$) explicó entre un 50 y un 72 % de la variabilidad de los valores de pH entre sitios. Esto confirmó que el clima es el principal factor responsable del pH de los suelos analizados: en ambientes más fríos y húmedos existen menores valores de pH. El cociente $PMA TMA^{-1}$, las dosis y el número de años de fertilización nitrogenada explicaron un 35 % de las disminuciones de pH actual (pH_w) y un 47 % de las de pH potencial (pH_{KCl}) entre tratamientos de fertilización.

Las diferencias entre pH_w y pH_{KCl} fueron mayores a 1 en todos los suelos analizados, lo que indica cierto grado de acidificación. Los tratamientos fertilizados presentaron valores de pH menores que los no fertilizados, alcanzando diferencias de 0,17 puntos para pH_w y 0,09 para pH_{KCl} . Sin embargo, los Argiudoles y algunos Hapludoles fueron los únicos en los cuales la fertilización con urea generó diferencias significativas de ambos valores de pH.

También se estudió la influencia de las disminuciones de pH sobre algunas propiedades químicas y mineralógicas de los suelos. Los resultados indicaron

que no existieron cambios de la capacidad de intercambio catiónico (CIC), el contenido de bases intercambiables y el porcentaje de saturación con bases (V) entre los tratamientos de fertilización. Tampoco existieron alteraciones en la cristalinidad de los filosilicatos acumulados en la fracción arcilla.

En varios suelos, los contenidos de óxidos amorfos de Al, Mn y Fe fueron mayores en los tratamientos F que en los NF, mientras que sus formas cristalinas presentaron tendencias inversas. Esto indicó un cierto grado de transformación de óxidos cristalinos en amorfos como consecuencia de la fertilización. Las sustancias alteradas por efecto de la disminución del pH no fueron adecuadamente identificadas en la presente tesis.

Con el objetivo de responder a la pregunta referida a cómo serían las tendencias futuras de los suelos si estos fueran sometidos a las tasas de fertilización más altas utilizadas en la actualidad, se realizó un estudio *in vitro*. Para ello se simuló la adición de cantidades de H⁺ equivalentes a las aportadas por una dosis constante de urea de 180 kg urea ha⁻¹ año⁻¹ durante 1, 10, 30 y 50 años. Los resultados indicaron que la adición de H⁺, en general, no modificó significativamente la CIC ni los contenidos de óxidos amorfos y cristalinos de Al, Mn y Fe. Sin embargo, sí generó alteraciones en los filosilicatos en los tratamientos más acidificados de los Hapludoles. Este efecto no fue tan pronunciado en los otros suelos, principalmente en los Argiudoles, en los cuales la presencia de sustancias *buffer* como la materia orgánica, carbonatos y fracciones finas (incluyendo el limo), disminuyó este efecto.

La capacidad *buffer* de los suelos fue explicada en un 78 % por las reacciones de intercambio catiónico y de disolución de minerales acumulados en las arcillas y limos. El pH que los suelos tendrían en el futuro si la fertilización con

urea continúa, a las dosis y frecuencias usadas en la actualidad, fue explicado en un 75 % por la capacidad de intercambio catiónico y los contenidos de materia orgánica, carbonato, arcilla y limo en conjunto y arcilla y limo separadamente. Los valores de pH de los suelos fueron predichos en un 75 % cuando el modelo se validó con los datos de pH obtenidos de las simulaciones y, en un 57 %, cuando el modelo se validó con los datos de pH medidos en los ensayos de siembra directa de larga duración.

Se demostró que la presencia de diferentes sustancias *buffer* estuvo íntimamente asociada con los procesos pedogenéticos particulares que ocurrieron en cada suelo. En suelos de ambientes húmedos (Argiudoles y algunos Hapludoles) las illitas litogénicas acumuladas en fracciones gruesas se habrían transformado en illitas de menor tamaño, acumuladas actualmente en arcillas y también limos. En suelos de ambientes más secos (Haplustoles y algunos Hapludoles), las illitas no fueron alteradas por la pedogénesis pero sí el vidrio volcánico, abundante en los materiales parentales, el que se habría transformado en esmectitas poco cristalizadas, acumuladas en las arcillas pero también el limo fino.

Se concluyó que si la fertilización con urea continuara a las tasas ensayadas en nuestro estudio *in vitro*, los Haplustoles serían los suelos menos afectados por acidificación. Esto es debido a sus contenidos elevados de carbonato, materia orgánica que actúan como sustancias *buffer*. A pesar de que la proporción de fracciones minerales finas (arcilla y limo) en los Haplustoles no es demasiado elevada, su mineralogía esmectítica les confiere una cierta capacidad *buffer* a estos suelos. Los Argiudoles son los suelos que cuentan con mejores mecanismos de neutralización de H^+ , dados por sus elevados contenidos

de materia orgánica y de arcillas y limos. Los Hapludoles serían los suelos con el mayor riesgo de acidificación debido a que presentan bajos contenidos de materia orgánica, carbonatos y de fracciones minerales finas.

Palabras clave: acidificación de suelos; urea; vidrio volcánico; mineralogía del suelo; capacidad *buffer*.

SUMMARY

Agricultural loessic soils of Argentina show pH decreases apparently linked with N-fertilization. Because of that some chemical- and mineralogical properties of urea-fertilized (F) and non fertilized (NF) Haplustols, Hapludols and Argiudols which evolves from loessic sediments, were analyzed. In relation to the first query, related with the status of pH values of F and NF soils, results indicated that between 50 to 72 % of pH values variability were explained by the ratio “mean annual precipitation:mean annual temperature” ($PMA\ TMA^{-1}$). This confirmed that climate is the main driving factor of soil pH: soils of moister and cooler sites show lower pH. The quotient $PMA\ TMA^{-1}$, doses and years of fertilization explained, respectively, 35 and 47 % of pH_w and pH_{KCl} decreases between fertilization treatments.

The difference between the actual- (pH_w) and the potential pH (pH_{KCl}) was higher than 1 in all the studied soils, indicating some degree of acidification. pH of fertilized soils were lower than those of non-fertilized soils, being these differences 0.17 and 0.09 for pH_w and pH_{KCl} , respectively. However, the Argiudols and some Hapludols were the only studied soils in which urea-fertilization caused significant differences in both pH values.

The influence of pH decreases on some chemical- and mineralogical properties were also studied. Results indicated that the cation exchange capacity (CEC), the content of exchangeable bases and the percent of base saturation were not different between fertilization treatments. Neither were detected alterations in the crystallinity of the phyllosilicates of the clay fraction.

Some fertilized soils showed higher contents of the amorphous Al, Mn and Fe oxides than in the non fertilized pairs, while the crystalline forms showed

opposite behaviours. This indicates certain degree of transformation of crystalline oxides into amorphous forms in association with fertilization. Substances altered by the pH decreases were not adequately identified in this study.

In order to answer the question of how will be the future trends of soils if they will be submitted to the highest urea-fertilization rates, an *in vitro* study was developed. This was based on the addition of equivalent amounts of H⁺ to those produced by a constant application of urea of 180 kg ha⁻¹ year⁻¹ during 1, 10, 30 and 50 years. Results indicated that mostly H⁺ additions did not modify CEC and contents of amorphous- and crystalline Al, Mn and Fe oxides. However, the most acidified treatments of the Hapludols showed decreases in the crystallinity of the phyllosilicates. This effect was not so pronounced in the other soils, mainly the Argiudols, in which the presence of buffer substances like organic matter-, and fine textural fractions- (including silts), decreased such effect.

Soil buffer capacity of all soils was explained in a 78 % by the exchange- and dissolution reactions of minerals accumulated in clays and silts. Soil pH in the future, if nitrogen fertilization continues, was explained in a 75 % by the cation exchange capacity and the contents of organic matter, free lime, clay and silt and clay and silt separately. Soil pH values were predicted in a 75 % when the multiple regression model were validated by data was obtained from the simulations *in vitro* and, in a 57 %, when the model were validated with data from the long story no till plots.

It was demonstrated that the presense of different buffer substances was closely linked with particular pedogenetic processes occurred in each soil. In soils of humid environments (Argiudols and some Hapludols) lithogenic illites, accumulated in coarse fractions, were transformed into smaller sized illites,

accumulating currently in clay but also in silt fractions. In soils from dryer environments (Haplustols and some Hapludols), illites were not altered by pedogenesis but they were the volcanic glasses, abundant in the parent material, which apparently were transformed into less crystallized smectites, accumulated mainly in clays but also in fine silts.

It was concluded that under urea-fertilization rates similar to those used in our *in vitro* study, Haplustols will be the less affected soils by acidification. This is because they content free lime- and organic matter that act as buffer substances. Though contents of fine mineral fractions (clay and silt) are not so high, their smectitic nature conferes also a relative high buffer capacity to these soils. Argiudols are the soils with better neutralizing mechanisms, due to their high organic matter-, clay- and silt contents. Hapludols are the soils with the highest risk to acidification because they contain low organic matter, free lime and fine textural fractions.

Keywords: soil acidification; urea; volcanic glass; soil mineralogy; buffer capacity.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. EL PROCESO DE ACIDIFICACIÓN DE LOS SUELOS

La acidificación es un proceso común de degradación de los suelos. Principalmente ocurre en suelos de regiones tropicales y subtropicales (Hulugalle, 2006; Eppinger & Fuge, 2009; Vendrame *et al.*, 2013) y en suelos de regiones altamente industrializadas debido a la lluvia ácida (Drever, 1997; Mather *et al.*, 2004).

Bajo condiciones naturales, la acidificación se asocia con la lixiviación de bases intercambiables por el agua de infiltración (Dubiková *et al.*, 2002). En sistemas agrícolas, la acidificación puede estar dada por el uso de fertilizantes nitrogenados (Haynes & Mokolobate, 2001) o por la extracción de bases realizada por los cultivos (Zhang *et al.*, 2009).

El pH del suelo puede tomar valores extremos entre 3 y 10, aunque los valores más frecuentes están comprendidos en el rango de 4 a 8, siendo los que oscilan entre 5,5 a 6,5 los más convenientes para el desarrollo de varios procesos químicos y biológicos, entre ellos la provisión de nutrientes para los cultivos (Porta Casanellas *et al.*, 1999; Drábek *et al.*, 2005; Stevens *et al.*, 2009). La Tabla 1 muestra, según Porta Casanellas *et al.* (1999), los efectos que distintos valores de pH pueden producir en el suelo.

Tabla 1. Valores de pH del suelo y efectos sobre el suelo.

Grado	Rango de pH	Efecto desencadenado
Neutro	7,3 – 6,6	Mínimos efectos tóxicos.
Ligero	6,5 – 6,1	Máxima disponibilidad de nutrientes.
Medio	6,0 – 5,6	Intervalo adecuado para la mayoría de los cultivos.
Fuerte	5,5 – 5,1	Deficiencia de Ca y/o Mg. Suelos sin carbonato cálcico. Escasa actividad bacteriana.
Muy fuerte	5,0 - 4,5	Solubilización de elementos fitotóxicos, como Fe y Mn. Problemas para la nodulación de las leguminosas.
Extremo	< 4,5	Posible toxicidad por Al. Desnaturalización de los filosilicatos. Condiciones muy desfavorables.

1.2. ANTECEDENTES DE ACIDIFICACIÓN EN ARGENTINA

Existen evidencias empíricas de disminución de los valores de pH de suelos agrícolas de Argentina (Vázquez, 2005). Sainz Rozas *et al.* (2012) en un estudio de suelos agrícolas de la región pampeana y extrapampeana, encontraron valores de pH comprendidos en el rango de 5,5 a 5,9 (Figura 1).

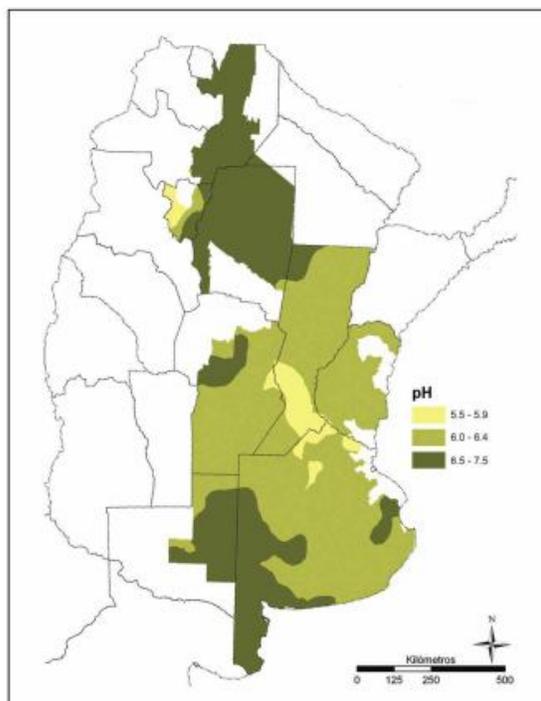


Figura 1. Rangos de valores de mediana de pH del horizonte superficial (0 – 20 cm de profundidad) de suelos agrícolas de la región pampeana y extrapampeana. Interpolación realizada por el método Kriging. Tomado de Sainz Rozas *et al.* (2012).

Algunos otros antecedentes fueron reportados por Sainz Rozas *et al.* (2012) en un estudio sobre los valores de pH de suelos agrícolas y prístinos de la región pampeana (Figura 2). Los valores de pH de suelos agrícolas fueron significativamente menores que los valores de pH de los mismos suelos en la condición prístina, indicando que la agricultura es una de las causas de las disminuciones en los valores de pH de los suelos.

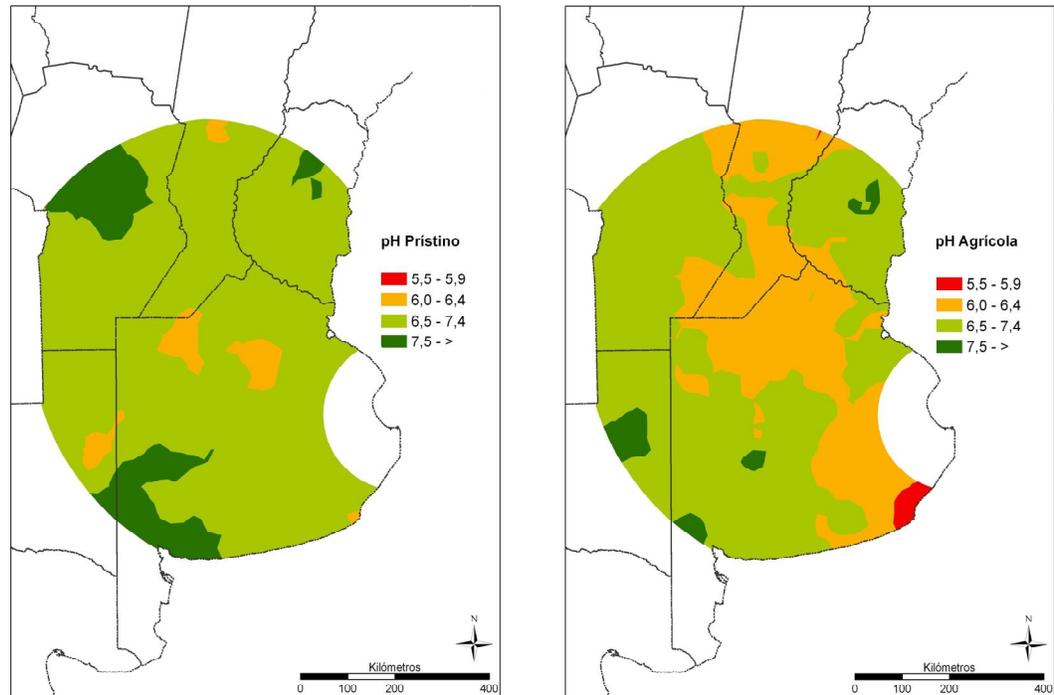


Figura 2. Niveles de pH en suelos prístinos y agrícolas de la región Pampeana. Tomado de Sainz Rozas *et al.* (2012).

Los menores valores de pH encontrados en los suelos agrícolas, comprendidos en el rango entre 5,50 y 5,90, fueron explicados por los autores en base a la mayor exportación de bases de este área respecto de otras regiones agrícolas (Cruzate & Casas, 2003) y a una prolongada historia de aplicación de fertilizantes nitrogenados.

Estudios realizados por Vázquez *et al.* (2000) mostraron que los fertilizantes amoniacales acidificaron algunos suelos agrícolas de la región pampeana. Fabrizzi *et al.* (1998) y Urricarriet & Lavado (1999) encontraron que el pH de un Argiudol Típico disminuyó entre 0,39 y 0,80 unidades luego de recibir fertilización con urea. Otros autores comprobaron el incremento de la productividad de los principales cultivos por la aplicación de enmiendas en suelos con pH menores a 5,00

(Gambaudo, 1998; García *et al.*, 2002) principalmente por mejoramiento de sus propiedades físicas.

Existe poca información acerca del proceso de acidificación en suelos de regiones templadas como producto de prácticas agrícolas como la fertilización. Este parece ser el caso de los Mollisoles agrícolas de Argentina que evolucionan sobre sedimentos loésicos, donde el uso de fertilizantes nitrogenados y el lixiviado de bases se ha incrementado en las últimas tres décadas (Cruzate & Casas, 2009). La extracción de bases por parte de los cultivos, sin la posterior reposición de nutrientes, conduce a una disminución en la saturación con bases del complejo de intercambio catiónico de los suelos y a su acidificación (Vázquez, 2005). Esta tendencia coincide con el incremento del uso de sistemas de labranza cero (Díaz-Zorita *et al.*, 2002), la cual requiere de la fertilización con nitrógeno (Buschiazzo *et al.*, 1996).

No obstante estos antecedentes, es aun un interrogante si la combinación de siembra directa y altos niveles de fertilización nitrogenada ha generado cambios en el pH y en algunas propiedades químicas y mineralógicas de los suelos loésicos agrícolas de Argentina. En este sentido, será necesario diferenciar el efecto natural del clima del efecto antrópico de los fertilizantes, o determinar si existen efectos combinados de ambos. A partir de esto último se generan dos nuevos interrogantes. El primero acerca de qué cambios generaría en el suelo la fertilización nitrogenada, sostenida en el tiempo a las distintas dosis aplicadas en la actualidad, y el segundo, acerca de cuáles son los mecanismos con los que cuentan los suelos loésicos agrícolas de Argentina, en función de su diferente composición (textura, contenidos de materia orgánica y de fracciones finas, arcilla y limo), ante la adición de H^+ , ya sean de origen ambiental o antrópico.

1.3. MARCO TEÓRICO

Los H^+ del suelo tienen diversos orígenes. La hidrólisis del dióxido de carbono (CO_2) proveniente de la respiración de los microorganismos, la hidrólisis de cationes metálicos y de los grupos ácidos de la materia orgánica, de los grupos OH^- de las láminas de aluminosilicatos y de los fertilizantes, son algunos ejemplos (Haynes & Mokolabate, 2001; Zapata Hernández, 2004). Asimismo, los suelos pueden incorporar H^+ provenientes de contaminantes como la lluvia ácida o los vertidos industriales (Cnossen *et al.*, 2009; Noyes *et al.*, 2009).

El pH es el parámetro químico más fácil de medir y el que mayor información provee sobre el estado del suelo. No obstante, las concentraciones de H^+ o de iones hidróxido (OH^-) no son la causa directa de los procesos que ocurren en el suelo. El pH es, entonces, un indicador indirecto del estado del sistema.

La acidificación es un proceso de degradación que afecta a los suelos, reduciendo el crecimiento vegetal (Malhi *et al.*, 1998) y algunos otros procesos biológicos como la fijación de nitrógeno (Wright, 1989). Los suelos ácidos son deficientes en bases intercambiables para el desarrollo de los cultivos (Darusman *et al.*, 1991; Dubiková *et al.*, 2002) y poseen altas concentraciones de sustancias fitotóxicas en la solución del suelo, principalmente compuestos activos de aluminio (Borůvka *et al.*, 2005; Drábek *et al.*, 2005), hierro (Hell & Stephan, 2003; Rust Neves *et al.*, 2009), o manganeso (Watmough *et al.*, 2007). Además, es sabido que un proceso intenso de acidificación del suelo puede ocasionar consecuencias irreversibles, como la desnaturalización de los filosilicatos. Esto último sucede a valores de pH inferiores a 5,2 (Zapata Hernández, 2004) y conduce a una mayor

acidificación del suelo dado que se libera Al^{3+} desde las estructuras cristalinas a la solución del suelo (Porta Casanellas *et al.*, 1999).

1.3.1. El suelo como sistema anfótero

Los conceptos de Brønsted-Lowry y Lewis son útiles para explicar el comportamiento del sistema suelo como aquel en el que ocurren procesos ácido-base y de adsorción, principalmente. Las reacciones de las arcillas y la materia orgánica, es decir de las diferentes fuentes de acidez del suelo, intervienen como fuentes de H^+ a la solución del suelo. De la aplicación del concepto de Brønsted-Lowry a los suelos, es que a los cationes intercambiables se los denomina bases de cambio. Según esta teoría, el suelo sería un ácido débil y para evaluar la fuerza ácida presente será necesario conocer el respectivo par conjugado. Por otro lado, los grupos alifáticos-COOH y aromáticos-OH, presentes en la materia orgánica y los grupos funcionales de las sustancias húmicas que tienen átomos de oxígeno y nitrógeno, son una base, porque pueden formar enlaces con algunos cationes metálicos.

Los grupos funcionales superficiales inorgánicos también son comunes en el suelo. Un ejemplo es el aluminio hidratado de los bordes de las láminas octaédricas de los aluminosilicatos del tipo 1:1 y 2:1. Estos sitios se caracterizan por su elevada reactividad con aniones orgánicos e inorgánicos o bases de Lewis (Sposito, 1989). Por ello, mediante la teoría de acidez de Lewis, es posible explicar la capacidad de adsorción de sustancias orgánicas e inorgánicas que tienen los suelos.

1.3.2. Origen de la acidez del suelo

La acidificación del suelo es un proceso espontáneo que tiene lugar durante la pedogénesis. La meteorización química de rocas y minerales produce la liberación de cationes potasio, sodio, calcio y magnesio (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , respectivamente) y el aumento concomitante de cationes aluminio, hierro y manganeso (Al^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+}) que pueden sufrir hidrólisis ácida. Durante este proceso, existe una liberación de silicio del suelo, en forma de hidróxido de silicio ($Si(OH)_4$). Este proceso de hidrólisis produce un pH edáfico de 4,2. Un pH más bajo se puede alcanzar naturalmente cuando se drenan suelos que contienen formas reducidas de azufre o cuando se descomponen restos orgánicos y se producen ácidos orgánicos de cadena corta (fenómenos no considerados en la presente tesis por no ser su ocurrencia predominante en los suelos estudiados). Igualmente, los suelos se pueden acidificar por el ingreso de ácidos derivados de procesos antrópicos como la lluvia ácida, la fertilización con sustancias de reacción ácida y por la lixiviación de K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en ambientes húmedos, entre otros (Figura 3).

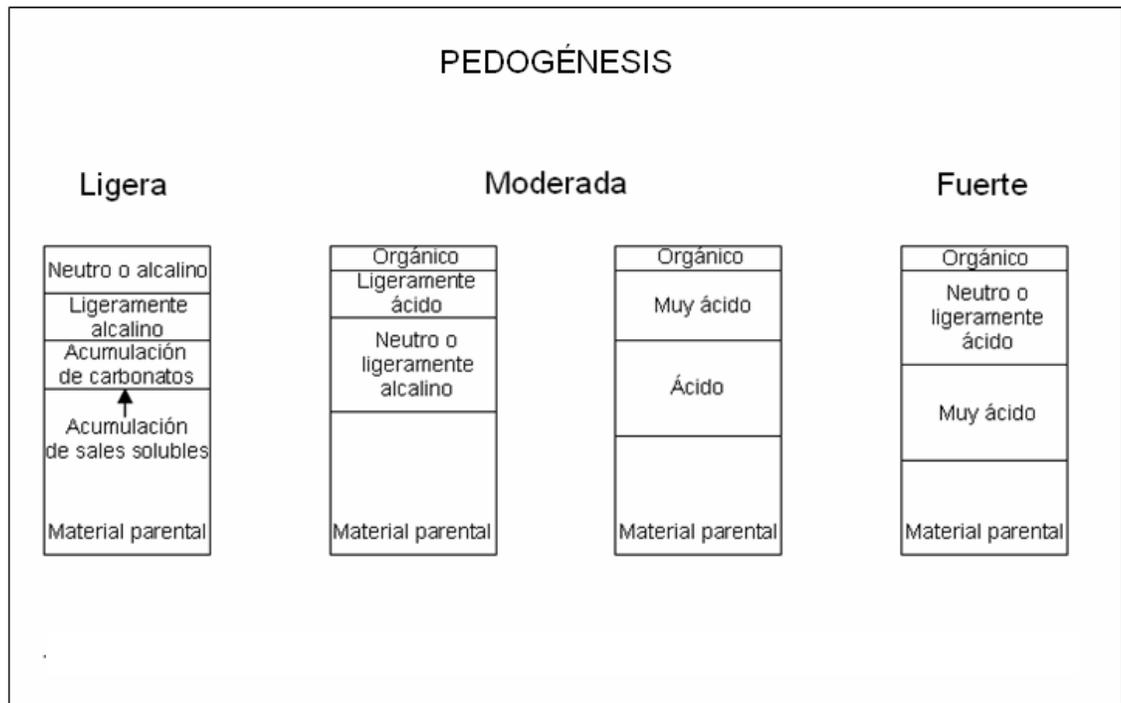


Figura 3. Condición ácido-base de los suelos en relación a los estados de pedogénesis. Adaptado de Zapata Hernández (2006).

De manera estrictamente química, la acidificación es consecuencia de la disminución de la capacidad neutralizante de acidez del suelo, como producto de una transferencia irreversible en un sistema abierto de H^+ desde la fase líquida hacia la sólida. La adición de bases al suelo le permite neutralizar los H^+ que llegan a la solución del suelo.

Los minerales que constituyen las rocas dejan de ser estables cuando son sometidos a condiciones diferentes a aquellas en las que se formaron. Los iones constitutivos de los minerales cambian a estados químicos más estables.

La disgregación de los minerales puede ocurrir por procesos físicos o biológicos, pero los mayores cambios son los ocasionados por procesos químicos como la exposición al agua, al oxígeno y a compuestos orgánicos. Las estructuras

cristalinas de los minerales son inestables en condiciones nuevas diferentes a las condiciones en las cuales se formaron. Por ello es que en las regiones tropicales y subtropicales, donde la precipitación excede la evapotranspiración, la acidez de los suelos se incrementaría con el tiempo. No obstante, este fenómeno no ha sido estudiado en profundidad en suelos de ambientes templados, con regímenes hídricos que fluctúan del húmedo al semiárido, es decir, ambientes como en los que evolucionan los suelos loésicos agrícolas de Argentina. Por lo tanto, en la presente tesis se estudiará la incidencia de las condiciones climáticas, precipitaciones y temperaturas medias anuales de cada sitio, como factor natural que contribuiría al descenso de los valores de pH de los suelos loésicos agrícolas de Argentina.

Por otro lado, hay procesos producto de la actividad humana que incrementan la acidez de los suelos. La nutrición vegetal, la fertilización y el drenaje de suelos con compuestos reducidos de azufre y la contaminación química por lluvia ácida, son algunos ejemplos. En la presente tesis nos referiremos sólo a la fertilización como factor de acidificación de los suelos, por ser el proceso producto de la actividad humana predominante en suelos loésicos agrícolas de Argentina.

Los fertilizantes nitrogenados que producen amonio (NH_4^+) tienen potencial acidificante del suelo. Entre los de uso más frecuente se encuentran la urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), el nitrato de amonio (NH_4NO_3) y el sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) (Cookson *et al.*, 2001; Menguel *et al.*, 2006; Baehtgen *et al.*, 2005). En Argentina el fertilizante más ampliamente usado es la urea (Montoya *et al.*, 1999; FAO, 2004; Díaz-Zorita, 2005). Durante el proceso de nitrificación del NH_4^+ del fertilizante a nitrato (NO_3^-) se liberan H^+ que pueden producir acidificación del suelo, como se muestra en las siguientes reacciones químicas:



El grado de acidez del fertilizante depende de la fuente de nitrógeno que se utiliza. Es conocido que el sulfato de amonio posee mayor efecto acidificante que el nitrato de amonio y la urea (Chien *et al.*, 2001). Sin embargo, no se puede generalizar sobre este efecto en todos los suelos, dado que la intensidad de la acidificación dependerá, a su vez, de la existencia de pérdida de NO_3^- por lixiviación, la cual conducirá a una mayor acidificación, ya que estimulará la nitrificación.

1.3.3. Formas de pH del suelo y su clasificación

Schofiel (1955) propuso que la presencia de un H^+ en la solución del suelo se relaciona con la energía libre en la fuente de H^+ . En un volumen pequeño de suelo, el equilibrio se consigue dentro del conjunto de H^+ de la solución y de las fuentes, manteniéndose el equilibrio entre ellos por difusión. Otras fuentes liberarán H^+ a la solución a razón de que la energía libre de los H^+ disminuya, reflejando el concepto de acidez de Brønsted-Lowry.

Del total de H^+ del suelo, parte se encuentra en la solución, representado por el pH, y otra en forma no disociada, representada por la capacidad neutralizante de basicidad. Desde el punto de vista metodológico, es posible relacionar la cantidad de H^+ , equivalente a la suma de sus diferentes fuentes con la actividad del H^+ en la solución o intensidad. El gradiente de la relación entre

intensidad y cantidad sería la medida de la capacidad amortiguadora o *buffer* de un suelo.

El grado de acidez de un suelo se puede clasificar a partir de la determinación analítica de los factores intensidad, cantidad y capacidad. El factor intensidad es representado por el pH del suelo. El factor cantidad es la capacidad neutralizante de acidez o alcalinidad y la capacidad neutralizante de basicidad o acidez de los suelos. El factor capacidad es la habilidad que tiene el suelo de resistir los cambios de pH cuando se le adicionan ácidos o bases. Este último depende del factor cantidad y varía según el factor intensidad.

El factor intensidad está definido por la concentración de H^+ en la solución del suelo o en la suspensión suelo:agua o suelo:solución sobre la que se realice su medición.

Las fuentes de H^+ son de diferente calidad dado que pueden provenir de diferentes procesos que actúan de manera independiente o en combinación con otros. Estos procesos son complejos e interrelacionados, como se indica en la Figura 4.

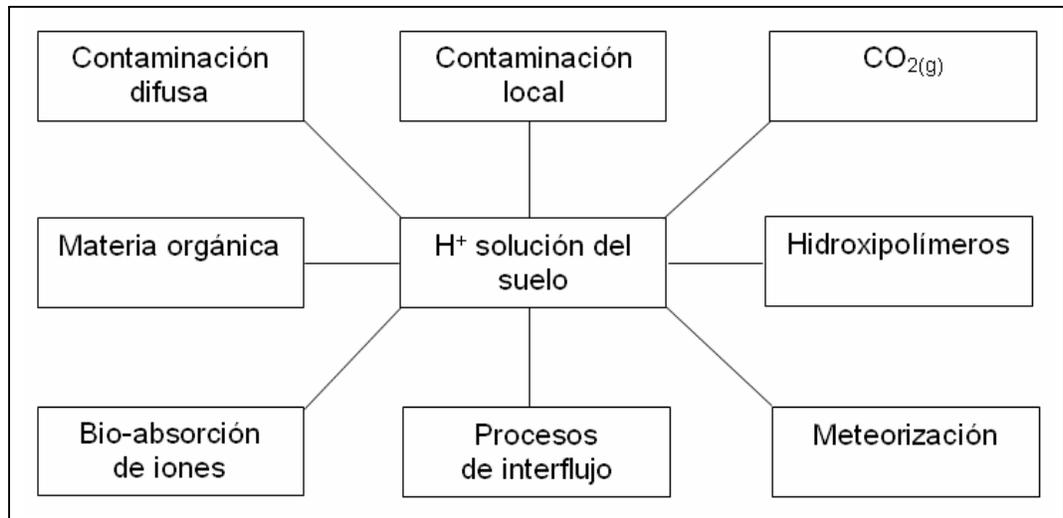


Figura 4. Variables físicas, químicas y biológicas que determinan el pH del suelo. Adaptado de Sposito (1981).

Cada uno de los procesos descriptos aporta H^+ a la solución del suelo con diferente energía. Sin embargo, el pH estará determinado por el de más energía, esto es, el caracterizado por una constante de acidez mayor. Cuando las fuentes más energéticas sean neutralizadas, se expresarán las demás fuentes de acidez.

La curva de titulación de la Figura 5 representa los rangos de pH de los suelos donde se presentan las diferentes fuentes de acidez que determinan el pH del suelo. Los valores más bajos de pH están dados por la presencia de ácidos fuertes. Los valores de pH algo mayores están dados por la hidrólisis de aluminio. La reacción del CO_2 en la solución del suelo es la responsable de un rango de pH un poco mayor y es la fuente que determina el pH del suelo cuando no existen otras fuentes de acidez de mayor energía.

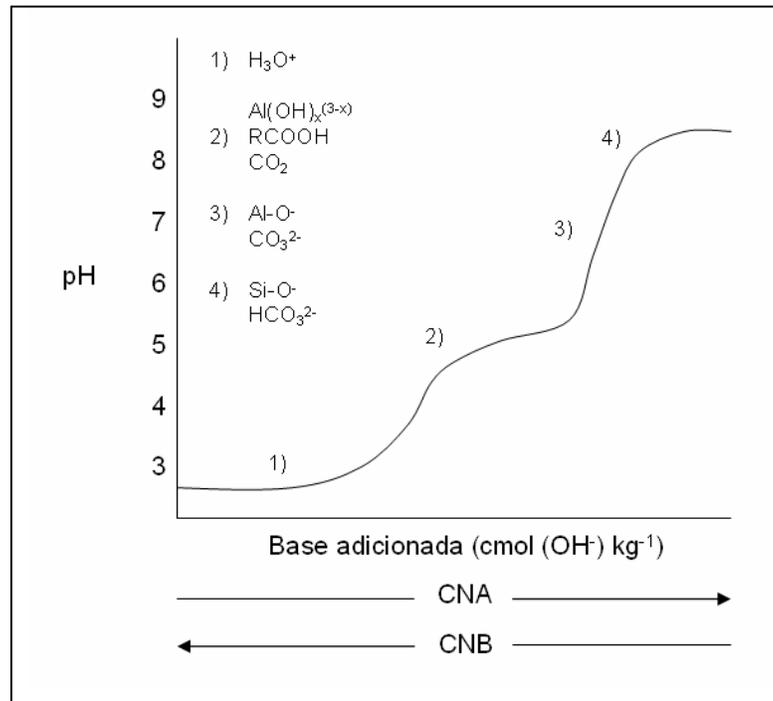


Figura 5. Representación esquemática de la curva de titulación de un suelo con una base. Se indican las diferentes fuentes de acidez presentes en un suelo que son neutralizadas durante la titulación. Adaptado de Zapata Hernández (2004).

El suelo está compuesto por sustancias orgánicas e inorgánicas, ácidos y bases que son fuentes o sumideros de H^+ . El factor cantidad comprende a todas aquellas fuentes de acidez que están asociadas a los cambios de pH del suelo y es expresado en relación a su masa. Todas las fuentes de acidez constituyen la acidez total.

El factor capacidad (β_{H^+}) es la habilidad del suelo para impedir cambios de pH cuando se le adiciona un ácido o una base. Corresponde a la relación entre el ΔnH^+ (factor cantidad) y el pH (factor intensidad) (Figura 6). También recibe el nombre de capacidad amortiguadora o *buffer* del suelo.

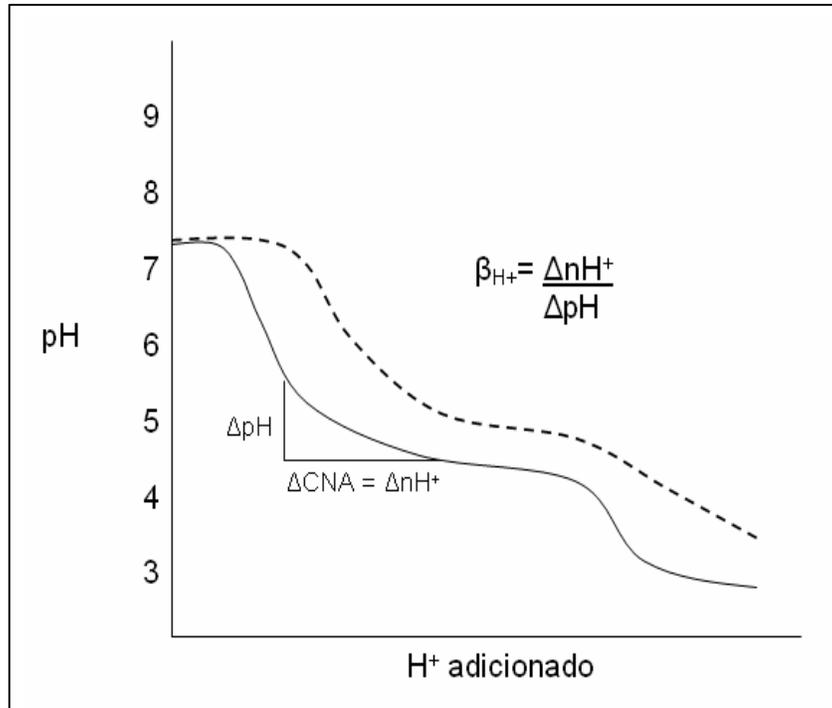


Figura 6. Curva de titulación hipotética de un suelo calizo con un ácido fuerte. El pH desciende cuando se ha neutralizado la fuente que amortigua el pH. Adaptado de Porta Casanellas *et al.* (1999).

La capacidad del suelo de resistir cambios de pH está dada por la habilidad de los pares conjugados ácido-base para transferir H^+ entre sí; pares que pueden estar tanto en solución como en la fase sólida. La capacidad amortiguadora de la solución resulta de la presencia de iones capaces de aceptar H^+ y OH^- . La fase sólida tiene diferentes mecanismos para aceptar H^+ y OH^- y así impedir cambios de pH. Algunos de estos mecanismos son la reacción con carbonatos, de intercambio de bases, la solubilización de hidróxidos de cationes metálicos e incluso la disolución de los aluminosilicatos, la cual es irreversible. Asimismo, los grupos funcionales ácido débil de la materia orgánica le confieren cierta capacidad amortiguadora al suelo.

Cuando un suelo o la fracción arcilla son saturados con un ácido, la forma de la curva de titulación es la que caracteriza a un ácido fuerte. Posteriormente, estos materiales se comportan como un ácido débil poliprótico. Este comportamiento denota una cierta condición de inestabilidad al saturar con H^+ el suelo o las arcillas. Es ampliamente conocido que, con el tiempo, las arcillas saturadas con H^+ se transforman en arcillas saturadas con Al^{3+} , proveniente de la disolución de su lámina octahédrica. Es el Al^{3+} intercambiable el que tiene una reacción de hidrólisis característica de un ácido débil. Estas reacciones pueden ser de horas o de años (Sparks, 2000).

Las reacciones de disolución de carbonatos, de intercambio catiónico, de disolución de hidróxidos de cationes metálicos y la hidrólisis de complejo órgano-metálicos, son rápidas. Por el contrario, es extremadamente lenta la disolución de los minerales primarios. Por lo anterior, es común considerar una capacidad *buffer* rápida y otra lenta.

1.4. HIPÓTESIS

Hipótesis 1

1.a. Los suelos loésicos agrícolas de Argentina sometidos a siembra directa y fertilización con urea, poseen valores de pH determinados tanto por el clima como por factores antrópicos.

1.b. Procesos naturales y/o antrópicos produjeron disminuciones de pH de los suelos agrícolas pampeanos que alteraron algunas propiedades químicas y mineralógicas de los suelos.

Hipótesis 2

La tendencia a acidificarse de los suelos loésicos agrícolas de Argentina en el futuro, puede ser calculada mediante modelos matemáticos que incluirán variables deducidas de etapas anteriores del estudio.

Hipótesis 3

Los suelos con mayor vulnerabilidad a ser degradados por acidificación serán los que poseen bajos contenidos de materia orgánica, texturas más gruesas y arcillas con predominancia de minerales illíticos por sobre los esmectíticos.

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo general

Estudiar los efectos que el clima y la fertilización con urea produjeron sobre el pH de suelos agrícolas de Argentina.

1.5.2. Objetivos específicos

1. Cuantificar la influencia relativa del clima y la fertilización con urea sobre el las disminuciones del pH de suelos agrícolas de Argentina.
2. Evaluar los efectos que las disminuciones del pH produjeron sobre otras propiedades químicas y mineralógicas de los suelos.

3. Desarrollar modelos de simulación de la evolución del pH de los suelos ante escenarios futuros de fertilización similares a los actuales.

4. Evaluar la susceptibilidad a acidificarse de suelos agrícolas de Argentina, considerando sus mecanismos de respuesta ante la adición de H^+ .

CAPÍTULO 2

Materiales & Métodos

2.1. MUESTREO DE SUELOS

Se tomaron, de manera aleatoria y por triplicado, muestras simples de suelo del horizonte superficial (0 - 20 cm) de áreas de 10 m² de superficie de 13 sitios agrícolas de Argentina (Figura 7).

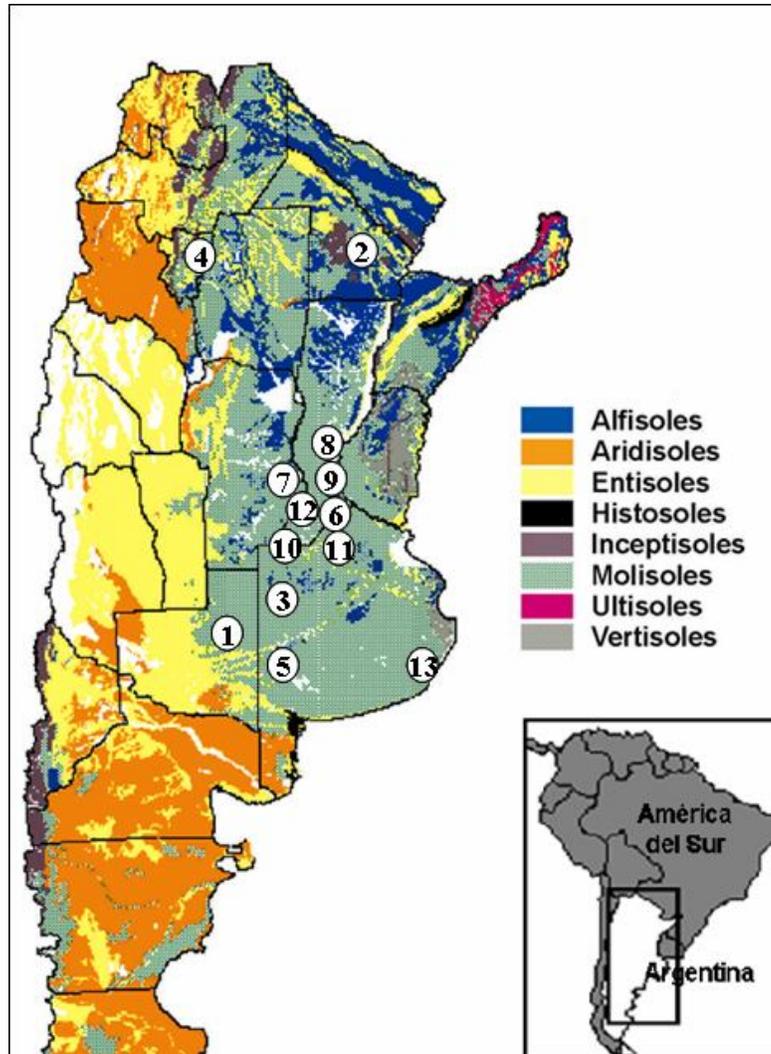


Figura 7. Ubicación de los suelos estudiados. Adaptado de Moscatelli & Puentes, 1998.

1: Haplustol Éntico; 2: Haplustol Óxico; 3: Hapludol Típico; 4: Haplustol Típico; 5: Haplustol Éntico; 6: Argiudol Típico; 7: Hapludol Típico; 8: Argiudol Típico; 9: Argiudol Ácuico; 10: Hapludol Típico; 11: Argiudol Típico; 12: Argiudol Típico; y 13: Argiudol Típico.

Todos los suelos estudiados se desarrollan sobre sedimentos loésicos del Pleistoceno y del Holoceno. Debido al relativo alto contenido de vidrio volcánico Tricart & Cailleux (1967) definieron al material parental de los suelos de la región Central de Argentina como eolocineritas. Estos materiales poseen predominancia de illitas en su fracción arcilla (Buschiazzo, 1988; Zárate, 2003) aunque poseen cantidades variables de vidrio volcánico producto de erupciones volcánicas frecuentes, ocurridas durante el Pleistoceno y el Holoceno (Teruggi, 1957). Uno de los eventos ocurrió en 1932 cuando el volcán Quizapú sedimentó una capa de ceniza de 10 cm de espesor, 1000 km de longitud y 30 a 50 km de ancho, en dirección oeste-este en la Pampa semiárida (Larsson, 1936). Fuera de la zona cordillerana, los contenidos más altos de vidrio volcánico se encuentran actualmente en suelos de la Pampa Semiárida Central (Hepper *et al.*, 2006).

La mineralogía del material parental de los suelos loésicos agrícolas de Argentina es cualitativa- pero no cuantitativamente homogénea. Esto se debe a que ha existido una sedimentación diferencial de materiales eólicos que fueron transportados por vientos de distintas velocidades, que sedimentaron cantidades variables de minerales de distintas densidades a distintas profundidades (Buschiazzo & Taylor, 1993). Esto generó que la mineralogía del horizonte C no esté estrictamente relacionada con la del horizonte A (Buschiazzo, 1988).

Todos los horizontes A muestreados pertenecieron a suelos del Orden de los Mollisoles, específicamente de los Grandes Grupos Haplustol, Hapludol y Argiudol. Los suelos se desarrollan sobre un amplio rango de condiciones climáticas, de regímenes de precipitaciones que varían del húmedo al semiárido y de régimen de temperatura térmico.

Los sitios de muestreo corresponden a parcelas experimentales de estaciones experimentales del Instituto Nacional de Tecnología Agrícola (INTA) o el Consorcio Regional de Experimentación Agrícola (CREA), en las cuales la agricultura se realiza con siembra directa.

En cada sitio se muestrearon suelos no fertilizados (NF) y fertilizados (F) con urea (46:0:0). Las condiciones de manejo fueron representativas de los sistemas agrícolas desarrollados en la región representada por cada sitio. Las principales características y prácticas de manejo de los suelos se presentan en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Principales características y prácticas de manejo de los suelos estudiados.

Sitio	Tipo de suelo ¹	Ubicación geográfica	PMA ² (mm)	TMA ² (°C)	Período de SD (años)	Secuencia de cultivos	Período de fertilización ³ (años)	Dosis de urea ³ (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)
1	Haplustol Éntico	S 36°30` O 64°00`	600	14,5	13	T/S	13	80
2	Haplustol Óxico	S 27°05` O 61°06`	951	20,8	5	S-Sg-Al-M	5	52
3	Hapludol Típico	S 34°51` O 62°45`	775	16,9	13	M-S-G-T	15	130
4	Haplustol Típico	S 26°49` O 64°51`	1000	19,3	20	T/S	20	100
5	Haplustol Éntico	S 32°43` O 60°60`	785	15,0	10	Av-S/T	12	130
6	Argiudol Típico	S 33°30` O 62°38`	900	16,9	5	M-T/S	9	171
7	Hapludol Típico	S 32°10` O 61°49`	863	16,0	7	M-T/S	9	171
8	Argiudol Típico	S 32°38` O 61°20`	850	15,0	5	M-T/S	9	171
9	Argiudol Ácuico	S 34°09` O 61°36`	850	15,0	9	M-T/S	9	171
10	Hapludol Típico	S 33°56` O 60°34`	908	15,8	6	M-T/S	9	171
11	Argiudol Típico	S 33°53` O 61°27`	989	16,4	8	T/S	8	120
12	Argiudol Típico	S 37°45` O 58°18`	1100	16,5	12	M-T/S	9	171
13	Argiudol Típico	S 26°49` O 64°51`	932	13,6	18	M-T/S	18	120

PMA: precipitación media anual; TMA: temperatura media anual; SD: siembra directa; M: maíz (*Zea Mays*); Al: algodón (*Gossypium hirsutum*); Av: avena (*Avena sativa*); S: soja (*Glycine max*); G: girasol (*Helianthus annuus*); Sg: sorgo (*Sorghum bicolor*); T: trigo (*Triticum aestivum*); ¹ Soil Survey Staff (1999). ² Servicio Meteorológico Nacional. ³ En suelos fertilizados.

Tabla 3. Principales características físicas y químicas de los horizontes superficiales de los suelos estudiados (no fertilizados).

Sitio	Granulometría			pH			MO	CIC _T	CaCO ₃	Al _o	Fe _o	Mn _o	Al _{os}	Mn _{os}	Fe _{os}
	Arcilla	Limo	Arena	pH _W	pH _{KCl}	ΔpH									
	(%)														
1	12,34	23,43	64,23	6,51	5,14	-1,37	2,52	19,35	1,18	1282	1903	179	4881	20254	19741
2	20,97	1,36	77,67	7,07	5,97	-1,10	2,89	24,28	1,44	756	396	472	3657	599	6087
3	12,54	22,75	64,71	6,50	5,16	-1,34	2,75	17,33	0,40	174	20	324	2120	465	208
4	19,42	57,39	23,19	5,84	5,32	-0,53	1,92	24,69	0,41	416	6	444	2099	607	91
5	21,32	31,82	46,86	6,08	5,38	-0,71	3,22	15,62	0,67	1861	1988	707	7933	49994	16226
6	20,83	70,01	9,16	5,80	4,66	-1,14	2,47	15,66	0,14	807	2545	607	3947	890	12217
7	17,04	34,18	48,78	6,17	4,96	-1,21	2,16	23,96	0,08	1042	1464	440	5806	2500	27422
8	28,45	63,71	7,84	6,03	4,90	-1,13	3,32	24,51	0,37	1141	1758	809	4229	1111	12077
9	25,33	63,41	11,26	6,11	4,98	-1,13	2,28	27,78	0,13	393	1638	828	11102	51874	11350
10	13,91	29,94	56,15	6,17	4,84	-1,33	1,73	19,59	0,59	1115	2972	711	4537	2220	17289
11	21,15	4,68	74,17	5,77	4,87	-0,90	3,04	26,89	0,44	1522	2358	330	6713	26616	17495
12	34,06	48,05	17,89	5,94	4,82	-1,12	3,40	28,23	0,60	2586	1885	589	13707	41609	17995
13	20,97	32,96	46,07	5,56	4,72	-0,83	5,26	17,99	0,95	1817	2780	491	7598	731	19025

MO: materia orgánica; CIC: capacidad de intercambio catiónico; CaCO₃: carbonato de calcio; Al_o: aluminio de óxidos amorfos; Fe_o: hierro de óxidos amorfos; Al_{os}: aluminio de óxidos cristalinos; Fe_{os}: hierro de óxidos cristalinos.

2.2. METODOLOGÍAS PARA VALIDAR LA HIPÓTESIS 1

2.2.1. Determinaciones analíticas

Las muestras de cada uno de los 13 suelos muestreados, fertilizados y no fertilizados con urea, de acuerdo a lo descrito en el punto 2.1 se secaron al aire y se tamizaron por 2 mm. Sobre las mismas se determinaron los siguientes parámetros:

- pH en agua (pH actual, pH_W) y pH en una solución 1 eq dm^{-3} de KCl (pH potencial, pH_{KCl}) (ambos en una relación suelo:líquido 1:2,5) (McLean, 1982). La carga eléctrica característica de los suelos se determinó por medio de la diferencia entre pH_{KCl} y pH_W (Mekaru & Uehara, 1972);
- carbono orgánico se determinó por digestión húmeda (Walkley & Black, 1934) a partir del cual se calculó el contenido de materia orgánica del suelo (MO);
- capacidad de intercambio catiónico (CIC) por saturación con un solución 1 eq dm^{-3} de acetato de amonio a pH 7 (Rhoades, 1982);
- contenido de las bases de intercambio Ca^{2+} y Mg^{2+} por valoración complejométrica frente a una solución 0,01 mol dm^{-3} de EDTA (Lanyion & Heald, 1982) y K^+ y Na^+ por fotometría de llama (Knudsen *et al.*, 1982) (a partir de estos datos se calculó el porcentaje de saturación de bases (V));
- Al, Mn y Fe de óxidos amorfos (Alo, Mno y Feo, respectivamente) se extrajeron en oscuridad con ácido oxálico mientras que Al, Mn y Fe de óxidos cristalinos (Alos, Mnos y Feos, respectivamente) se extrajeron por ebullición con ácido oxálico (Schlichting *et al.*, 1985). Se determinaron por

espectroscopia de absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin Elmer AA 1100.

Sobre muestras compuestas de todos los suelos, fertilizados y no fertilizados, se determinó la composición granulométrica por el método combinado de la pipeta de Robinson y el tamizado en húmedo (Gee & Bauder, 1986); se separaron las arcillas (partículas con un diámetro (ϕ) < 2 μm) por centrifugación y sifonado, sobre muestras de suelo libres de materia orgánica y previamente dispersadas con una solución al 1 % de hexametáfosfato de sodio. Los tiempos de sedimentación se seleccionaron de acuerdo a la metodología de Tanner & Jackson (1957).

La mineralogía de las arcillas se analizó por difracción de rayos X sobre muestras saturadas con Mg. Se usó para esta determinación un difractómetro Philips PANanalytical X'Pert PRO con anticátodo de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando a 45 kV y 40 mA. El intervalo angular se barrió entre 3° y $17^\circ 2\theta$ a $0,02^\circ 1,5 \text{ s}^{-1}$. La determinación semicuantitativa de los minerales presentes en la fracción arcilla se realizó por comparación de los espectros obtenidos a partir de muestras orientadas naturales, solvatadas con etilenglicol y calcinadas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas (Brown & Brindley, 1985).

2.3. METODOLOGÍAS PARA VALIDAR LA HIPÓTESIS 2

2.3.1. Suelos analizados

Se seleccionaron los suelos no fertilizados de los 13 sitios descritos en el punto 2.1.

2.3.2. Diseño experimental

Se realizaron simulaciones del proceso de acidificación *in vitro*. Con este propósito, 25 g de muestra compuesta de suelo seco y tamizado a través de una malla de 2 mm de apertura se puso en contacto con 75 mL de soluciones ácidas, preparadas a partir de una solución 0,1 eq dm⁻³ de HCl_(ac), las cuales contenían 3024, 30240, 90720 y 151200 eq H⁺ dm⁻³. Según Finck (1979), el agregado de estas soluciones a cada muestra de suelo, simuló los H⁺ aportados por la fertilización con 180 kg ha⁻¹ año⁻¹ de urea durante 1, 10, 30 y 50 años, respectivamente. La dosis anual de urea elegida para realizar este estudio fue 180 kg ha⁻¹, la dosis más elevada comúnmente aplicada en suelos loésicos agrícolas de Argentina (Díaz-Zorita, 2003; FAO; 2004) para reemplazar la extracción de nitrógeno por parte de los cultivos de cosecha.

La suspensión de suelo (1:2,5 suelo:líquido) se agitó a 150 r.p.m., a temperatura ambiente y oscuridad, en tres períodos de 8 horas cada uno hasta completar las 24 horas de agitación. Se realizó el mismo procedimiento sobre muestras de suelo en contacto con agua destilada (1:2,5 suelo:líquido) con el objetivo de representar una condición de referencia para cada suelo. Todos los procedimientos descritos anteriormente se realizaron por duplicado. La Figura 8 esquematiza los procedimientos.

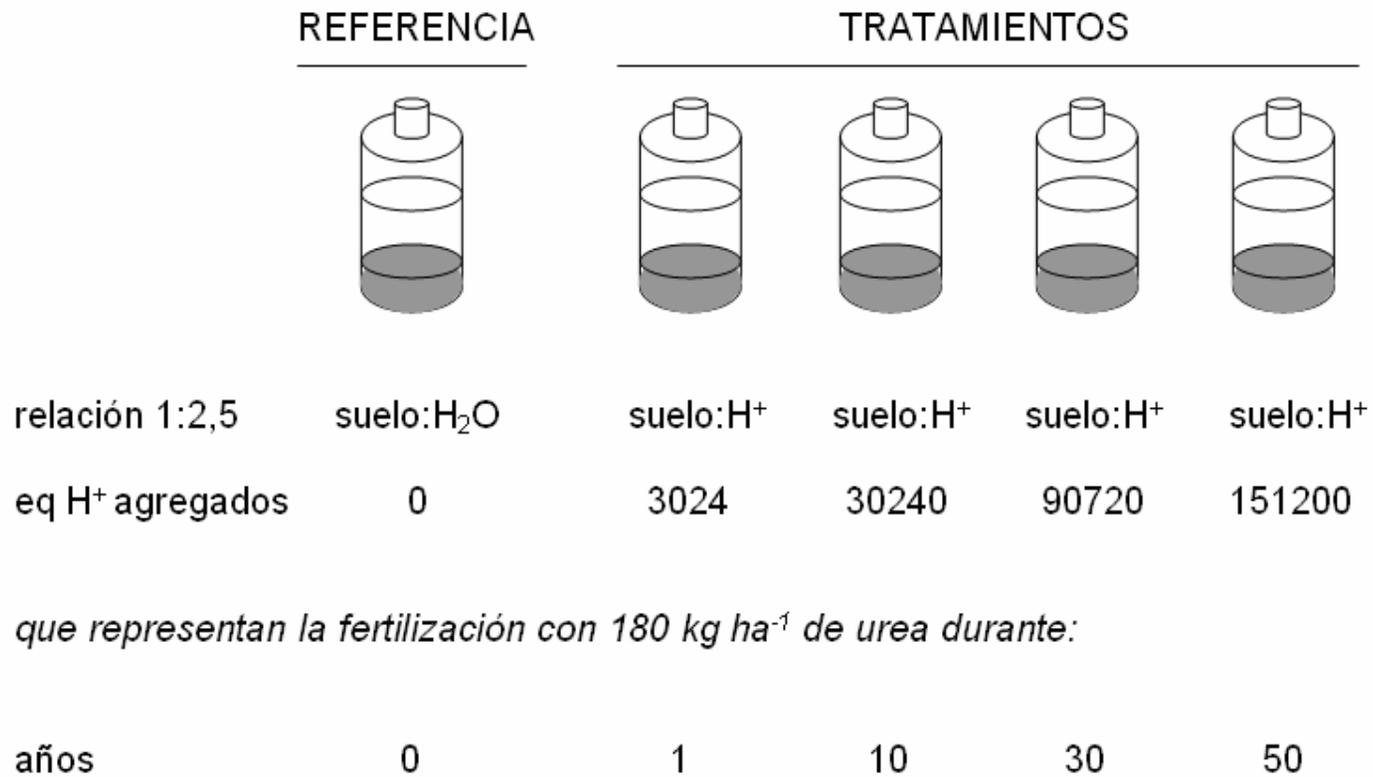


Figura 8. Esquema del procedimiento de simulación realizado sobre los 13 suelos estudiados.

2.3.3. Determinaciones analíticas

2.3.3.1. En los suelos

Con el propósito de determinar la capacidad *buffer* de cada suelo, se obtuvieron las curvas de neutralización por titulación potenciométrica frente a una solución 0,1 eq dm⁻³ de HCl_(ac) (McLean, 1982). La capacidad *buffer* de cada suelo (β_{H^+}), definida como la pendiente (cociente $\Delta n_{H^+}:\Delta pH$) de la curva de neutralización, se calculó posteriormente (Porta Casanellas *et al.*, 1999). Valores de la pendiente más altos y negativos indican una mayor capacidad amortiguadora de los suelos.

2.3.3.2. En la solución del suelo

Sobre cada suspensión de suelo, tanto en la condición de referencia como en los tratamientos, se midió el pH antes del comienzo del período de agitación de 24 horas y luego de cada 8 horas, a fines de controlar su evolución. En general, para todos los tratamientos, el pH aumentó ligeramente en el tiempo ante la adición de niveles crecientes de H⁺, no superando las variaciones el 5 % en el 80 % de las muestras, y no excediendo estas variaciones el 15 %. Asimismo, los valores de pH mostraron tendencias similares en función del tiempo en todos los suelos estudiados. Como resultado de este ensayo metodológico, se determinó que luego de 8 horas de agitación del suelo con la solución ácida, el pH se estabiliza y se mide (Figura A-1, Tabla A-1).

2.3.3.3. En suelos sometidos a acidificación

Luego de las simulaciones, cada muestra de suelo se dividió en dos submuestras: una de ellas se secó a 35 °C, para así impedir la desnaturalización de los filosilicatos por altas temperaturas, para el análisis de ciertas propiedades químicas y la otra submuestra permaneció en suspensión 1:2.5 suelo:líquido con el propósito de separar la fracción arcilla ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$) para su posterior análisis por difracción de rayos X.

Sobre las muestras de suelo secas a 35 °C se determinó la CIC y los contenidos de Al_o , Mn_o y Fe_o y Al_{os} , Mn_{os} y Fe_{os} . Todas las determinaciones anteriormente mencionadas se realizaron según lo detallado en 2.2.1. El aluminio intercambiable (Al_i) se extrajo según McLean (1982) usando una solución 1 eq dm^{-3} de KCl a pH 7. La acidez intercambiable, es decir, la acidez proveniente de protones y cationes aluminio ($\text{Al}_i + \text{H}^+_i$), se determinó siguiendo la misma extracción que para aluminio intercambiable, pero con la posterior titulación frente a una solución 0,01 eq dm^{-3} de NaOH (McLean, 1982). Los protones intercambiables (H^+_i) se calcularon por diferencia entre la acidez intercambiable y el aluminio intercambiable.

De cada suspensión 1:2,5 suelo:líquido, se separaron y concentraron las arcillas según el procedimiento detallado en 2.2.1.

2.4. METODOLOGÍAS PARA VALIDAR LA HIPÓTESIS 3

2.4.1. Suelos analizados

Se seleccionaron los tratamientos no fertilizados del Haplustol Éntico y el Hapludol Típico de los sitios 1 y 3, ambos enriquecidos con vidrio volcánico, y el

Hapludol Típico y el Argiudol Típico de los sitios 7 y 8, ambos libres de vidrio volcánico. Las principales características de los suelos se detallan en 2.1. y se presentan en las Tablas 2 y 3.

2.4.2. Determinaciones analíticas

Las muestras se acondicionaron según lo descrito en el punto 2.2.1.

Por triplicado se realizaron determinaciones de pH_W y pH_{KCl} , MO, CIC, Alo y Alos, y Feo y Feos, según los procedimientos descritos en 2.2.1.

Sobre muestras compuestas de cada suelo, se determinó la granulometría según 2.2.1.

Las arcillas (a , $\varnothing < 2 \mu m$) y las fracciones limo fino (LF, $2 \mu m < \varnothing < 10 \mu m$) y limo medio (LM, $10 \mu m < \varnothing < 20 \mu m$), se separaron y concentraron según lo detallado en 2.2.1. La fracción arena (A, $\varnothing < 50 \mu m$) se separó por tamizado en húmedo. La fracción limo grueso (LG, $20 < \varnothing < 50 \mu m$) se obtuvo como un remanente del procedimiento de separación de la fracción arena y su contenido se calculó con la Ec. [1]:

$$LG = Suelo - (a + LF + LM + A) \quad \text{Ec. [1]}$$

donde LG , LM , LF , a y A son, respectivamente, las masas de limo grueso, medio y fino, arcilla y arena, y $Suelo$ es la masa de la muestra de suelo. Todos los parámetros de la ecuación se expresan en gramos (g). Además, sobre otra fracción inferior a 2 mm de una muestra compuesta de cada suelo, se separó la fracción arcilla fina (aF , $\varnothing < 0,2 \mu m$) siguiendo el mismo procedimiento descrito para a , LF y LM .

El análisis mineralógico de las fracciones aF, a, LF, LM y LG se determinó de acuerdo a lo descrito en 2.2.1.

La mineralogía a grano suelto de la fracción limo grueso se determinó con un microscopio petrográfico Nikon Eclipse E400POL a través de la metodología de Carver (1971). Este procedimiento permitió determinar la naturaleza, morfología y estado de alteración de los minerales.

La CIC de las a, LF, LM y LG se determinó usando la metodología de Rhoades (1982), detallada anteriormente en 2.2.1. La capacidad de intercambio relativa de cada fracción mineral (CIC_R), es decir, la CIC de cada fracción mineral en relación con la CIC de la muestra de suelo, se calculó considerando una posible contribución de la fracción arena, usando la Ec. [2]:

$$CIC_R = (X \times CIC_A) \div 100 \quad \text{Ec. [2]}$$

siendo la CIC_A la capacidad de intercambio catiónico absoluta de cada fracción mineral. Tanto la CIC_R como la CIC_A se expresan en $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$; X es el porcentaje de cada fracción mineral en la totalidad de la muestra de suelo.

2.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Se realizaron análisis estadísticos de correlación, pruebas de comparación de medias (test t de Student a una cola y test de la diferencia mínima significativa (DMS)), análisis de la varianza simple (ANOVA), regresiones lineales simples y múltiples y análisis de la covarianza (ANCOVA). También se realizaron análisis matemáticos multivariados de agrupamientos o *Cluster* y de componentes principales (ACP).

En todos los casos, los análisis matemáticos y estadísticos se realizaron con un $\alpha = 0,05$ usando los programas Microsoft Excel/2003 e InfoStat/Profesional version 1.1 (Di Rienzo *et al.*, 2002).

CAPÍTULO 3

Resultados

3.1. ESTADO ACTUAL DE ACIDIFICACIÓN DE SUELOS LOÉSSICOS AGRÍCOLAS DE ARGENTINA^{*1}

3.1.1. Introducción

La acidificación afecta tanto al suelo como al crecimiento de las plantas (Malhi *et al.*, 1998). Los suelos ácidos son deficientes en bases intercambiables para el normal desarrollo de los cultivos (Darusman *et al.*, 1991; Dubiková *et al.*, 2002) y a su vez poseen concentraciones elevadas de sustancias fitotóxicas de Al, Mn y Fe en la solución del suelo (Hell & Stephan, 2003; Borůvka *et al.*, 2005; Watmough *et al.*, 2007; Rust Neves *et al.*, 2009).

La siembra directa es usada en los sistemas de producción agrícola de Argentina a lo largo de un amplio gradiente edafoclimático. Simultáneamente, el uso de fertilizantes en sistemas agrícolas, principalmente bajo siembra directa, ha aumentado drásticamente en Argentina en los últimos años (Montoya *et al.*, 1999; FAO, 2004; Díaz-Zorita, 2005). Como se mencionó previamente, el efecto de los fertilizantes, particularmente de la urea, en la acidificación del suelo ha sido escasamente estudiado en nuestro país, no obstante las evidencias empíricas presentadas por Fabrizzi *et al.* (1998), Urricarriet & Lavado (1999) y Vázquez (2005), detalladas en 1.2.

En Argentina, los suelos agrícolas se desarrollan bajo condiciones climáticas con regímenes de humedad que varían del húmedo al semiárido bajo régimen térmico. Los suelos loéssicos agrícolas pertenecen a diferentes Grandes

^{*1} Parte de los resultados aquí presentados fueron publicados en: Iturri, L.A.; Buschiazzi, D.E.; Díaz-Zorita M. 2011. Acidification evidences of no-till soils of the Central region of Argentina. *Ciencia del Suelo*. 29 (1), 13-19.

Grupos (US Soil Taxonomy) de Haplustoles, Hapludoles y Argiudoles (Moscatelli, 1990). Considerando esta variabilidad, puede asumirse que los suelos más desarrollados de ambientes húmedos presentarán menores valores de pH que los menos desarrollados de ambientes más secos. Sin embargo, no sólo el factor climático afectará la tendencia de los suelos a la acidificación, sino también el factor antrópico, es decir, la fertilización. Suelos de ambientes húmedos con mayor historia de fertilización con urea presentarán evidencias de acidificación más pronunciadas que los de ambientes más secos, con menor historia de fertilización. El objetivo del presente capítulo fue probar esta afirmación mediante el análisis de los valores de pH de suelos loésicos agrícolas bajo siembra directa, con y sin historia de fertilización con urea, de Argentina.

Hipótesis 1

1.a. Los suelos loésicos agrícolas de Argentina sometidos a siembra directa y fertilización con urea, poseen valores de pH determinados tanto por el clima como por factores antrópicos.

1.b. Procesos naturales y/o antrópicos produjeron disminuciones de pH de los suelos agrícolas pampeanos que alteraron algunas propiedades químicas y mineralógicas de los suelos.

3.1.2. Materiales & métodos específicos

Los procedimientos de muestreo y análisis de los suelos fueron descritos en 2.1 y 2.2.

Con el objetivo de evaluar el efecto de las condiciones climáticas en la reacción del suelo, los valores de pH, pH_W y pH_{KCl} , se relacionaron por regresión

lineal simple con el índice climático de Lang (Lang, 1920) (PMA TMA^{-1} , $\text{mm } ^\circ\text{C}^{-1}$) de cada sitio de estudio. Además, se realizó un ANCOVA para comparar las rectas de regresión ajustadas para los tratamientos NF y F.

Se realizaron regresiones lineales múltiples con el objetivo de explicar la contribución tanto de las condiciones climáticas como de la historia de fertilización, es decir, de la dosis y el período de fertilización con urea, a las disminuciones de los valores de pH_W y pH_{KCl} , en los tratamientos F respecto de los NF. Con este propósito, se definieron como variables independientes de la regresión al índice PMA TMA^{-1} (x_1) y la cantidad de equivalentes de H^+ agregados con la dosis de urea recibida por cada suelo (Tabla 2) multiplicado por el período de fertilización (años) (x_2 , $\text{eq H}^+ \times \text{años}$) (Tabla 2). Además, para cada análisis de regresión múltiple se definieron las siguientes variables dependientes:

$$\Delta \text{pH}_W = \text{pH}_{W;NF} - \text{pH}_{W;F}, \text{ y} \quad [\text{Eq. 3}]$$

$$\Delta \text{pH}_{\text{KCl}} = \text{pH}_{\text{KCl};NF} - \text{pH}_{\text{KCl};F} \quad [\text{Eq. 4}]$$

Se realizó un análisis de correlación entre todas las propiedades químicas del suelo medidas.

Se realizó un ANOVA simple con el objetivo de probar diferencias en las propiedades químicas del suelo determinadas entre tratamientos de fertilización, NF y F.

Análisis multivariados de agrupamientos o *Cluster* (método jerárquico aglomerativo de ligamiento promedio ponderado) y ACP se realizaron para analizar la asociación entre variables y para identificar poblaciones de suelo de acuerdo con su respuesta diferencial, determinada por las condiciones climáticas

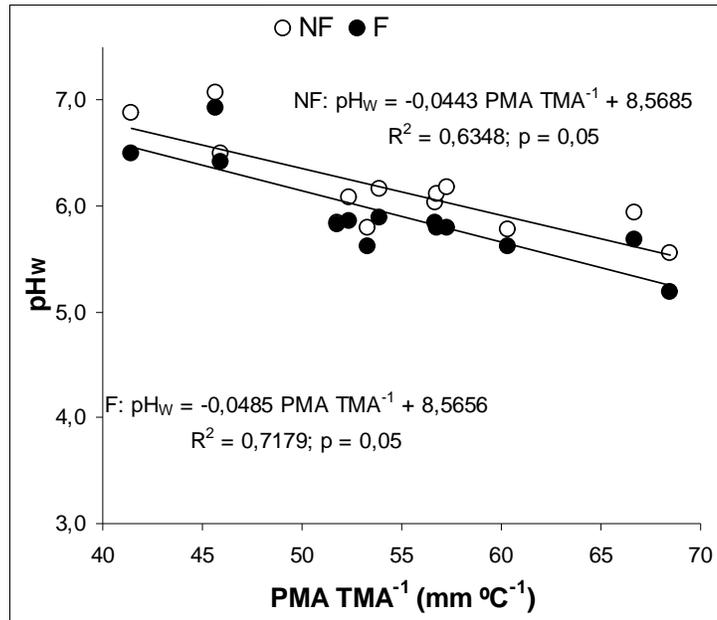
a partir de las cuales los suelos evolucionan y la historia de fertilización de cada suelo.

El α y los programas usados se detallaron en 2.5.

3.1.3. Resultados obtenidos para validar la hipótesis 1

El pH_W y el pH_{KCl} tanto para suelos NF como F se correlacionó negativamente con el índice PMA TMA^{-1} (Figura 9), el cual explicó entre un 50 y un 72 % de los cambios de los valores de pH. Estos resultados indican que el clima es el principal factor que incide en los valores de pH de los suelos agrícolas de Argentina: condiciones climáticas más húmedas y frías producen menores valores de pH.

a)



b)

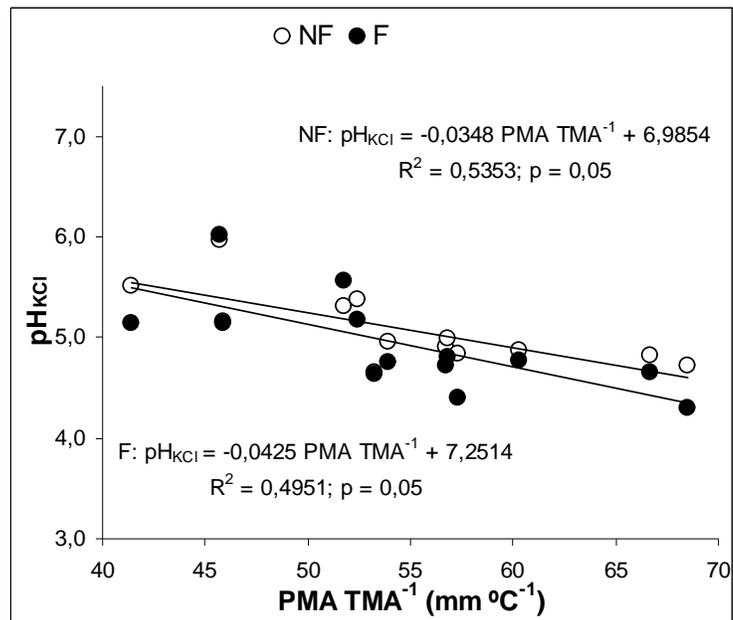


Figura 9. a) pH_W y b) pH_{KCl} en función del cociente entre la precipitación media anual (PMA) y la temperatura media anual (TMA) de suelos no fertilizados (NF) y fertilizados (F).

El ANCOVA para las regresiones de pH_W en función del índice PMA TMA^{-1} mostró que las rectas ajustadas presentaron pendientes similares ($p > 0,05$) y ordenadas diferentes ($p < 0,05$) entre los tratamientos NF y F. Estos resultados sugieren que la fertilización con urea estaría disminuyendo de forma similar el pH_W en todos los suelos.

Las rectas de regresión ajustadas para el pH_{KCl} en función del índice PMA TMA^{-1} mostraron pendientes diferentes ($p > 0,05$) y ordenadas similares ($p < 0,05$) entre los tratamientos NF y F, indicando que tanto las condiciones climáticas como la fertilización definieron los valores de pH_{KCl} .

Los valores de pH_W promediaron 6,14 en suelos NF y 5,97 en F, siendo, respectivamente, 6,43 y 6,47 en Haplustoles, 6,28 y 6,03 en Hapludoles y 5,88 y 5,62 en Argiudoles.

Los valores de pH_{KCl} promediaron 5,05 en suelos NF y 4,96 en F, siendo, respectivamente, 5,47 y 5,64 en Haplustoles, 4,98 y 4,76 en Hapludoles y, 4,82 y 4,64 en Argiudoles (Tabla 4).

Tabla 4. Valores medios de pH_W y pH_{KCl} de suelos no fertilizados (NF) y fertilizados (F).

Sitio	pH_W		pH_{KCl}	
	NF	F	NF	F
1	6,87 a, A	6,49 b, A	5,51 a, B	5,14 b, B
2	7,07 a, A	6,92 a, A	5,97 a, B	6,01 a, B
3	6,50 a, A	6,41 a, A	5,16 a, B	5,15 a, B
4	5,84 a, A	5,83 a, A	5,32 a, B	5,56 a, B
5	6,08 a, A	5,85 b, A	5,38 a, B	5,18 b, B
6	5,80 a, A	5,62 b, A	4,66 a, B	4,64 b, B
7	6,17 a, A	5,88 b, A	4,96 a, B	4,75 b, B
8	6,03 a, A	5,83 b, A	4,90 a, B	4,72 b, B
9	6,11 a, A	5,79 b, A	4,98 a, B	4,81 b, B
10	6,17 a, A	5,79 b, A	4,84 a, B	4,40 b, B
11	5,77 a, A	5,62 b, A	4,87 a, B	4,77 b, B
12	5,94 a, A	5,68 b, A	4,82 a, B	4,66 b, B
13	5,56 a, A	5,19 b, A	4,72 a, B	4,31 b, B

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$) en los valores de pH entre tratamientos de fertilización dentro de cada sitio. Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los tipos de pH dentro de cada sitio y tratamiento de fertilización.

Los valores medios de pH_W fueron significativamente mayores que los valores medios de pH_{KCl} ($p < 0,05$) en todos los suelos, indicando que ciertas cantidades de iones acidificantes están presentes en sus sitios de intercambio. Las diferencias entre el pH_W y el pH_{KCl} promediaron 1,09 en suelos NF y 1,01 en los F. Como las diferencias entre el pH_W y el pH_{KCl} fueron mayores a 1,00, es posible inferir que un proceso de acidificación está en progreso (Gandois *et al.*, 2011). No obstante, cuando los análisis se realizaron para cada tipo de suelo, los Hapludoles parecieron estar más afectados que Argiudoles y Haplustoles, dado que las diferencias entre el pH_W y el pH_{KCl} en Haplustoles fueron 0,96 y 0,83, 1,29 y 1,26 en Hapludoles, y 1,06 y 0,99 en Argiudoles, respectivamente para suelos NF y F. Este comportamiento diferencial entre tipos de suelo podría deberse a su

diferente composición: los Argiudoles contienen elevadas cantidades de arcilla y materia orgánica mientras que los Haplustoles presentaron ciertas cantidades de carbonato libre (Tabla 3). Estas sustancias y/o sistemas tienen capacidad neutralizante de la acidez debido a sus numerosas cargas fijas y/o variables, reaccionando ante la adición de H^+ provenientes tanto del agua de la lluvia como de la nitrificación del nitrógeno del fertilizante (Nätscher & Schwertmann, 1991; Süsser & Schwertmann, 1991). Estas sustancias y/o sistemas le conferirían a los suelos capacidad *buffer*, en virtud de su composición.

Los valores de pH_W de suelos NF y F difirieron, en promedio para todos los casos estudiados, en 0,17 puntos ($p < 0,05$), siendo dicha diferencia -0,44 en Haplustoles, 0,25 en Hapludoles y 0,26 en Argiudoles.

Los valores de pH_{KCl} difirieron en 0,09 puntos ($p < 0,05$) entre tratamientos NF y F, siendo estas diferencias -0,18 en Haplustoles, 0,22 en Hapludoles y 0,18 en Argiudoles.

Las diferencias entre pH_W y pH_{KCl} fueron mayores ($p < 0,05$) en los tratamientos NF que en los F tanto de Argiudoles como de algunos Hapludoles, pero similares en el Hapludol Típico del sitio 3 y en los Haplustoles. Cuando los tratamientos de fertilización se compararon, los resultados también mostraron que los Hapludoles estarían más acidificados que los Argiudoles y Haplustoles.

Las diferencias entre el pH_W y el pH_{KCl} en Haplustoles son próximas o mayores a 1. Esto indica que un débil proceso de acidificación está en progreso, a pesar de que presentaron un período de fertilización más corto y menores dosis de fertilización con urea que los demás suelos estudiados. Por otro lado, la fertilización repetida con urea está acelerando este proceso en Argiudoles y

Hapludoles. Resultados de otras partes del mundo también confirman esta tendencia (Asadi *et al.*, 2001; Ozgoz *et al.*, 2013).

Los análisis de regresión múltiple tendientes a explicar las disminuciones, tanto del pH_W y como del pH_{KCl} , entre tratamientos NF y F con las condiciones climáticas y la historia de fertilización (dosis y años de fertilización con urea) fueron significativos ($p < 0,05$), explicando un 35 % y un 47% de las disminuciones en el pH_W y en el pH_{KCl} , respectivamente. Las ecuaciones [5] y [6] muestran estas relaciones:

$$\Delta pH_W = -0,43 + 6,59 \cdot 10^{-6} \text{ eq } H^+ \times \text{años} + 0,008 \text{ PMA TMA}^{-1}$$

$$R^2_{\text{ajustado}} = 0,35; n = 78; p < 0,05 \quad \text{Eq. [5]}$$

$$\Delta pH_{KCl} = -0,55 + 4,18 \cdot 10^{-6} \text{ eq } H^+ \times \text{años} + 0,01 \text{ PMA TMA}^{-1}$$

$$R^2_{\text{ajustado}} = 0,47; n = 78; p < 0,05 \quad \text{Eq. [6]}$$

El delta, definido previamente en 3.1.2 a través de las ecuaciones 3 y 4, es decir, las disminuciones de pH que pudieran generar tanto las condiciones climáticas como la fertilización, toma valores positivos cuando el pH disminuye, indicando que en ese sentido aumenta la acidificación. Un valor de delta grande y positivo indica una mayor acidificación. De aquí que las ecuaciones [5] y [6] indican que, cuando las precipitaciones, la dosis y el período de fertilización aumentan y disminuye la temperatura, ambos tipos de pH disminuyen.

La CIC y el V fueron similares entre suelos NF (22,07 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y 63,20 %) y F (22,16 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y 60,29 %) ($p > 0,05$) (Figura 10). Tampoco se encontraron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre tratamientos de fertilización para los

contenidos de calcio, magnesio, potasio y sodio en la mayoría de los suelos estudiados (Figura 10). La ausencia de diferencias significativas entre los tratamientos NF y F no coincide con los menores valores de pH hallados, descritos y discutidos previamente, los cuáles indicaron cierto grado de acidificación en los suelos fertilizados. Tales inconsistencias pueden estar asociadas con las prácticas de manejo, variables y no registradas, llevadas a cabo antes del establecimiento de los ensayos. Vale la pena mencionar que, por ejemplo, el encalado, ha sido desde años una práctica frecuente en suelos ácidos de la región (Cruzate & Casas, 2002; Gelati & Vázquez, 2007; Millán *et al.*, 2010; Vázquez *et al.*, 2010).

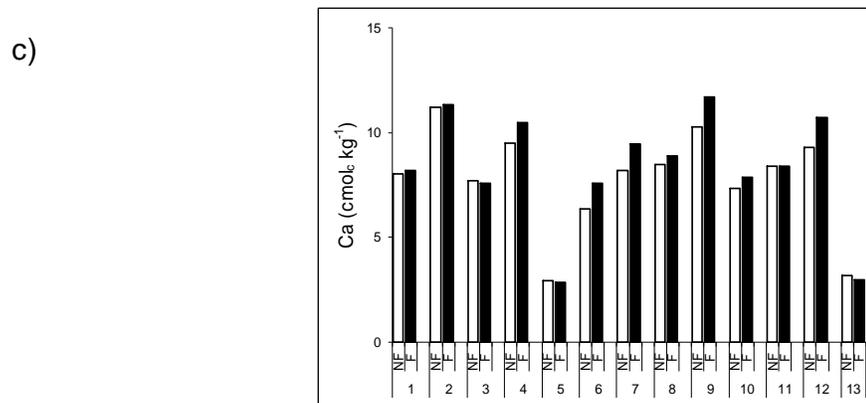
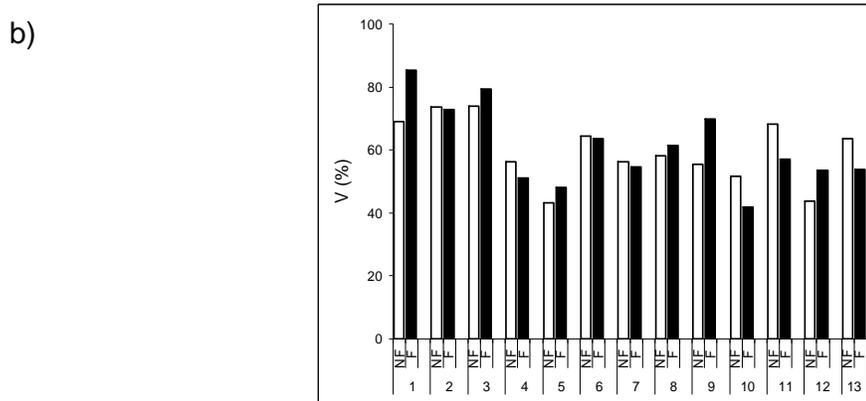
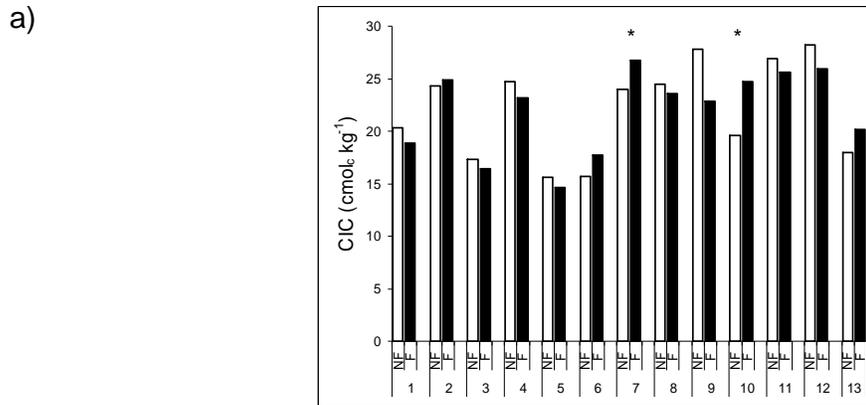
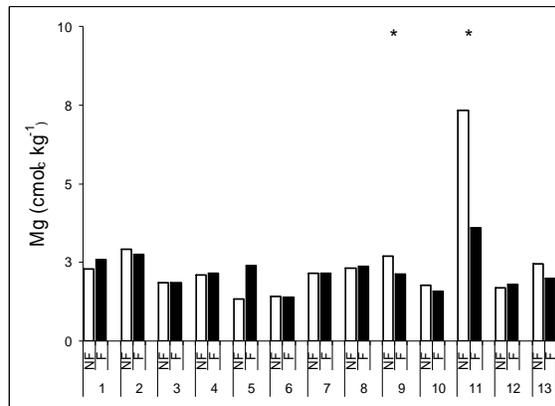


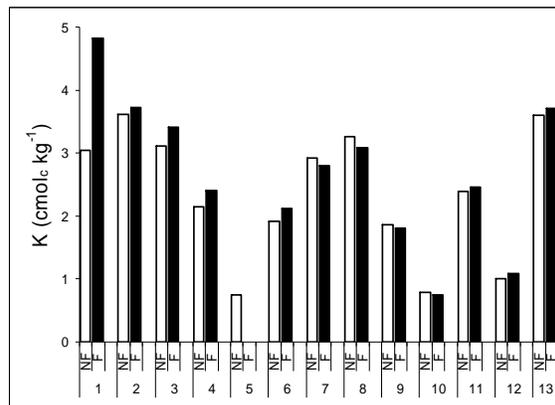
Figura 10. a) Capacidad de intercambio catiónico (CIC), b) porcentaje de saturación con bases (V) y contenidos de c) calcio, d) magnesio, e) potasio y f) sodio de los suelos estudiados. NF: no fertilizados; F: fertilizados. Los números identifican los suelos. * Indican diferencias significativas ($p < 0,05$) en CIC, V y contenidos de calcio, magnesio, potasio y sodio entre tratamientos de fertilización dentro de cada sitio.

Figura 10. (Cont.)

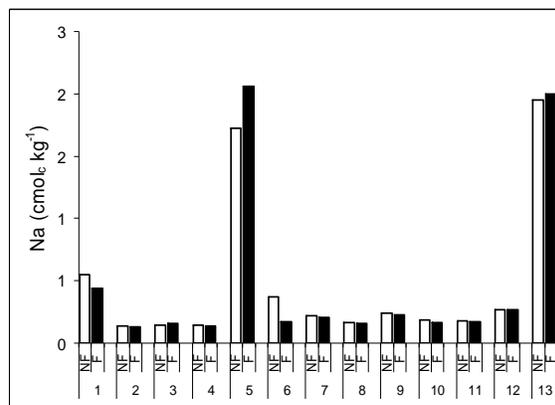
d)



e)



f)



Los valores medios de Al_o, Mn_o y Fe_o, que representan a los óxidos amorfos de estos elementos, fueron significativamente menores en los Haplustoles, Hapludoles y Argiudoles NF (1147,13, 533,19 y 1670,24 mg kg⁻¹,

respectivamente) que en los F (1212,10, 606,87 y 1790,22 mg kg⁻¹) (p < 0,05) (Figura 11).

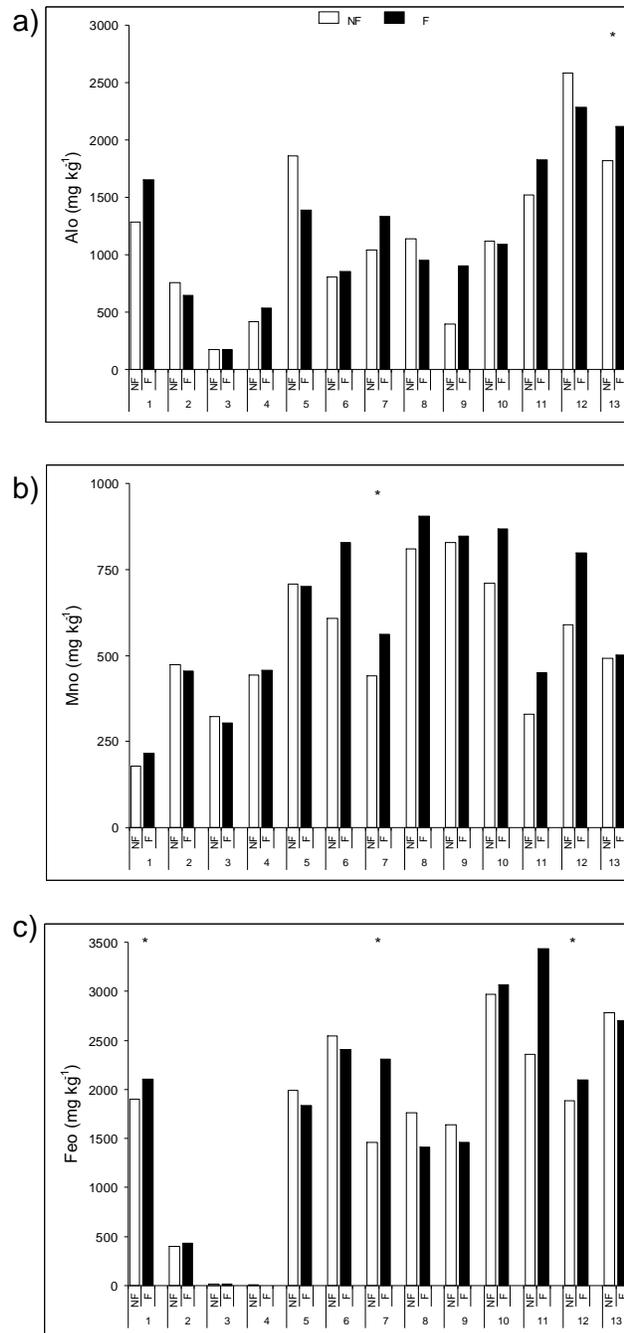


Figura 11. Contenidos de a) aluminio (Al) b) manganeso (Mn) y c) hierro (Fe) de óxidos amorfos en los suelos estudiados. NF: no fertilizados; F: fertilizados. Los números identifican los suelos. * Indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre tratamientos de fertilización dentro de cada sitio.

Por otro lado, los valores medios de Al₂O₃, MnO₂ y FeO, que representan a los óxidos cristalinos de estos elementos, fueron significativamente mayores en los Haplustoles, Hapludoles y Argiudoles NF (6025,23, 15343,83 y 13632,51 mg kg⁻¹, respectivamente) que en los F (5893,26, 15054,09 y 12855,92 mg kg⁻¹, respectivamente) ($p < 0,05$) (Figura 12). Los mayores contenidos medios de óxidos amorfos junto con los menores valores medios de óxidos cristalinos en suelos F que en los NF, sugerirían cierto grado de transformación debido a la fertilización.

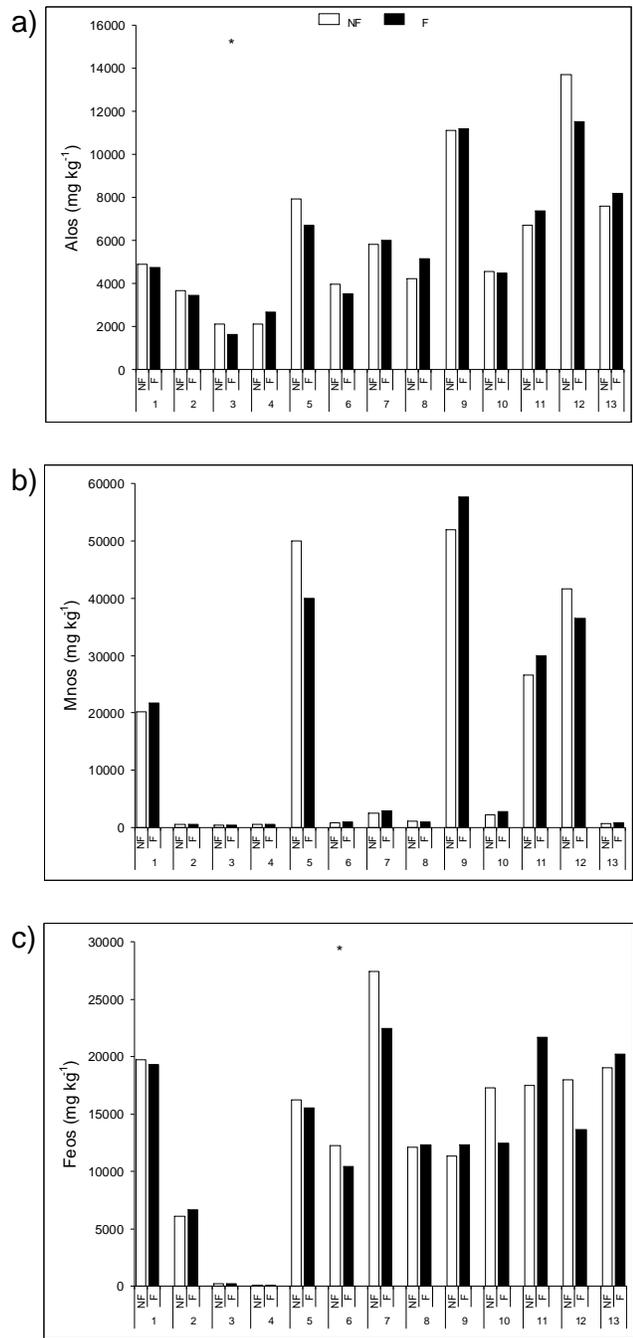


Figura 12. Contenidos de a) aluminio (Alos) b) manganeso (Mnos) y c) hierro (Feos) de óxidos cristalinos en los suelos estudiados. NF: no fertilizados; F: fertilizados. Los números identifican los suelos. * Indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre tratamientos de fertilización dentro de cada sitio.

Las mayores cantidades de óxidos amorfos de aluminio, manganeso y hierro y los menores pH de suelos fertilizados indicarían que la fertilización provocó disminuciones en los valores de pH de los suelos con el consecuente aumento de la forma amorfa en detrimento de la forma cristalina de óxidos de Al, Mn y Fe, lo cual concuerda con resultados de otros autores (Porta Casanellas *et al.*, 1999; Zapata Hernández, 2004). No obstante, son inconsistentes con la poca variación de CIC, V y los contenidos de bases intercambiables hallados en la presente tesis. Como se mencionó anteriormente, tales inconsistencias podrían ser debidas a efectos variables de prácticas de manejo previas, no registradas, realizadas antes del inicio de los ensayos.

Los cocientes $Al_o:Al_s$, $Mn_o:Mn_s$ y $Fe_o:Fe_s$ son índices de la tasa de cristalización de las arcillas: mayores valores indican una menor tasa de cristalización. Estos cocientes fueron mayores en la condición F que en la NF de algunos de los suelos estudiados ($p < 0,05$) (Figura 13).

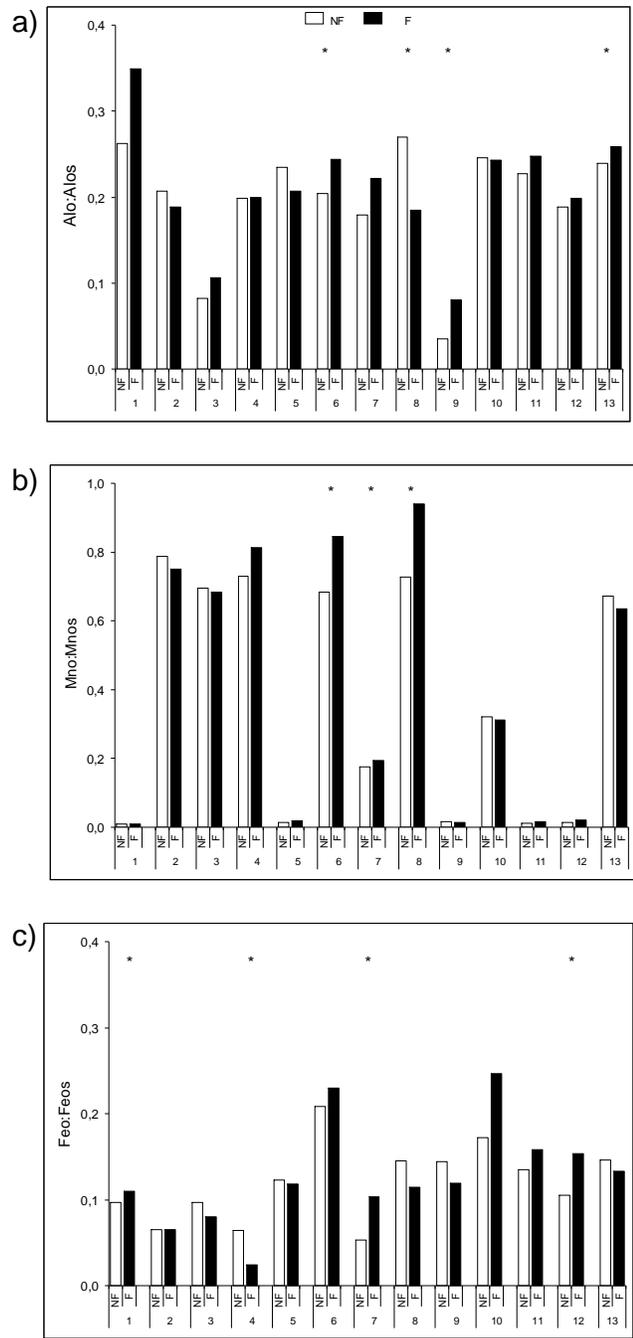


Figura 13. Cocientes a) Alb:Alos, b) Mno:Mnos, y c) Feo:Feos en los suelos estudiados. NF: no fertilizados; F: fertilizados. Los números identifican los suelos. * Indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre tratamientos de fertilización dentro de cada sitio.

Las diferencias significativas en la tasa de cristalización de los minerales de arcilla, no obstante las diferencias no significativas halladas para CIC, V y los contenidos de bases intercambiables, indicarían que cierto grado de transformación hallado en las estructuras minerales sería consecuencia de la fertilización con urea. Si bien algunos suelos no presentaron diferencias significativas en la tasa de cristalización de los minerales de arcilla, los suelos 6, 8, 9 y 13 presentaron mayores contenidos de Alo que de Alos, los suelos 6, 7 y 8 presentaron más Mno que Mnos y los suelos 1, 4, 7 y 12, más Feo que Feos. Como se mencionó anteriormente, esto se debería a la transformación de los minerales de arcilla debido a las disminuciones de pH que habría ocasionado la fertilización con urea, lo que concuerda con resultados obtenidos por autores de otras partes del mundo (Schwab *et al.*, 1989; Bouman *et al.*, 1995; Barak *et al.*, 1997).

La Tabla 5 muestra que la cristalinidad de las arcillas de los suelos estudiados no presentó tendencias definidas en función de la fertilización. Por ello puede concluirse que la fertilización con urea, a pesar de que produjo disminuciones en los valores de pH de los suelos y menores tasas de cristalización de los minerales de arcilla de suelos F que de los NF, no tuvo aún efectos sobre la cristalinidad de las arcillas de los suelos estudiados. Si esto hubiera ocurrido, la cristalinidad de los minerales de arcilla de los suelos fertilizados debería haber sido marcadamente inferior que la de los no fertilizados (McGahan *et al.*, 2003).

Tabla 5. Composición mineral de la fracción arcilla de los suelos estudiados.

Sitio	I		Sm		Interestratificados I-Sm		Cl		K		Impurezas	
	%	C	%	C	%	C	%	C	%	C		
1	NF	70	B	T	-	30	M	T	-	T	-	e: Q,F
	F	55	B	T	-	45	M	T	-	T	-	e: Q,F
2	NF	75	B	T	-	15	M	5	R	5	B	e: Q,F
	F	90	B	T	-	5	M	T	-	5	B	e: Q,F
3	NF	65	MB	5	M	20	M	5	R	5	B	e: Q,F
	F	40	B	10	M	50	M	T	-	T	-	e: Q,F
4	NF	80	B	T	-	15	M	T	-	5	B	e: Q,F
	F	75	B	T	-	20	M	T	-	5	B	e: Q
5	NF	45	B	25	M	30	M	T	-	T	-	e: Q,F
	F	55	B	15	M	20	M	5	R	5	B	e: Q,F
6	NF	75	B	T	-	15	M	5	R	5	B	e: Q,F
	F	65	B	5	M	15	M	5	R	10	B	e: Q,F
7	NF	65	B	T	-	30	M	5	R	T	-	e: Q,F
	F	65	B	5	M	20	M	5	R	5	B	e: Q,F
8	NF	75	B	5	M	10	M	-	-	10	B	e: Q,F
	F	80	B	T	-	15	M	T	-	5	B	e: Q,F
9	NF	65	B	T	-	25	M	5	R	5	B	e: Q,F
	F	70	B	T	-	20	M	5	R	5	B	e: Q,F
10	NF	75	B	T	-	15	M	5	R	5	B	e: Q,F
	F	75	B	T	-	15	M	5	R	5	B	e: Q,F
11	NF	75	B	T	-	20	M	T	-	5	B	e: Q,F
	F	65	B	5	M	25	M	T	-	5	B	e: Q,F
12	NF	75	B	T	-	20	M	T	-	5	B	a: Q
	F	95	MB	T	-	5	M	T	-	T	-	a: F,Q; e: Cli
13	NF	55	B	15	M	20	M	5	R	5	B	e: Q,F
	F	40	B	10	M	50	M	T	-	T	-	e: Q,F

I: illita; Sm: esmectita; I-Sm: interestratificado illita-esmectita; Cl: clorita; K: caolinita; Q: cuarzo; F: feldespato; C: cristalinidad; MB: muy buena; B: buena; R: regular; M: mala; T: trazas; e: escasa; a: abundante; -: cantidad por debajo del límite de detección de difractorómetro de rayos X; NF: no fertilizados; F: fertilizados.

En virtud de los resultados obtenidos, los minerales de arcilla no serían los minerales que estarían siendo afectados por la adición de H^+ provenientes de la fertilización con urea. Los efectos de las disminuciones de pH generadas por la fertilización nitrogenada estarían siendo registrados sobre otros minerales. Surge entonces el interrogante acerca de cuáles serían esos otros minerales que estarían actuando como sustancias y/o sistema con capacidad neutralizante de la acidez en los suelos estudiados. Buschiazzo (1988) y Nabel *et al.* (1999) comprobaron que el Fe presente en los materiales litogénicos podría estar reaccionando como sistema *buffer* ante la adición de H^+ , y los minerales de arcilla, entonces, tendrían un efecto secundario (Uehara & Gillman, 1980; Uehara & Gillman, 1981).

Con el objetivo de obtener información de los suelos, de las variables y de su interacción, se aplicó un análisis de agrupamientos o *Cluster*. El análisis de agrupamientos tuvo como objetivo formar grupos de suelos de manera tal que los que pertenecen a un mismo grupo sean parecidos entre sí y distintos a los pertenecientes a los otros grupos. En dendrograma (Figura 14) mostró que los grupos se ordenaron en una gradación según su nivel de similitud.

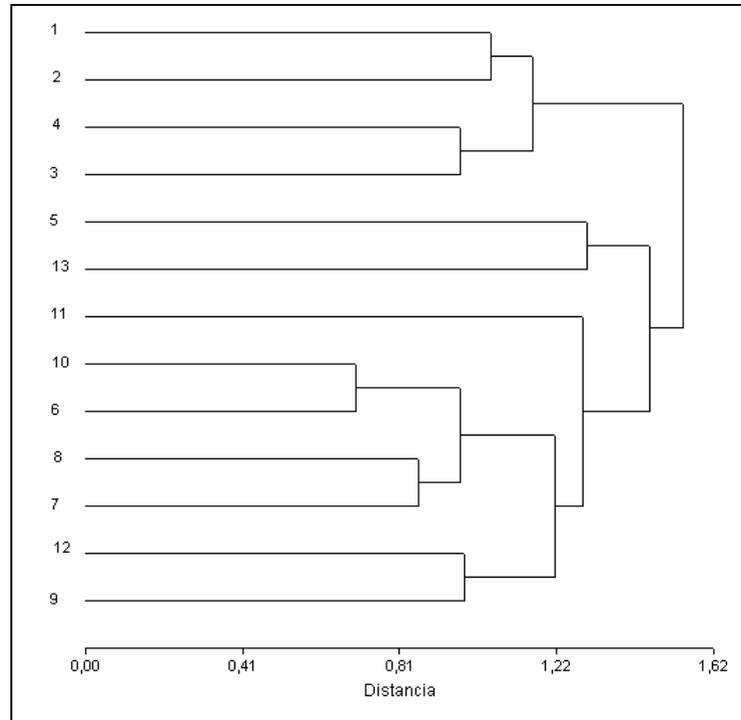


Figura 14. Dendrograma obtenido del análisis de agrupamientos (ligamiento promedio ponderado) para los 13 suelos estudiados.

Se comenzó con cada suelo formando un único grupo al cuál se le fueron asociando los dos suelos más parecidos. Así, se obtuvieron grupos hasta que todos los suelos estuvieron por debajo de un nivel parecido de similitud. Luego de representado el dendrograma, se recalcularon las distancias entre cada par de elementos de acuerdo al mismo, i.e. las distancias cofenéticas. Sin embargo, los resultados que se obtuvieron de este análisis no pueden usarse para formar grupos de suelos según las similitudes que comparten entre si. Esto último es debido a que la correlación cofenética, es decir, la correlación entre las distancias originales y las reconstruidas por el dendrograma, fue de 0,59. Anderberg (1973) establece que una correlación cofenética menor a 0,70 indica que las distancias representadas son diferentes de las originales. De aquí que los grupos resultantes

del análisis de agrupamientos no son válidos dado que la comparación de los ligamientos no se ajusta con las distancias originales entre los suelos. Por ello, se complementó el análisis multivariado exploratorio de *Cluster* con un ACP.

El ACP se aplicó como un método matemático de reducción de información o de detección de estructuras. Los resultados del ACP se representan en el *biplot* (Figura 15). El ACP reveló que las dos primeras componentes principales (CP 1 y CP 2) explicaron 56,8 % de la variación total de la información, es decir, 40,1 % y 26,6 % por la CP 1 y la CP 2, respectivamente. La CP 1 fue explicada principalmente por los autovectores positivos Limo, Mno, Arcilla y CIC, y también por los autovectores negativos MO, Arena, Alo, Feo y Feos. La CP 2 fue influenciada principalmente por los autovectores positivos pH_w, pH_{KCl} y V, y también por los autovectores negativos Alos y Mnos. En general, todas las variables fueron bien reconstruidas. El porcentaje de reconstrucción de cada variable estuvo por encima del 40 % y las variables menos reconstruidas, CIC y Mnos, fueron explicadas en un rango entre 20 y 30 %.

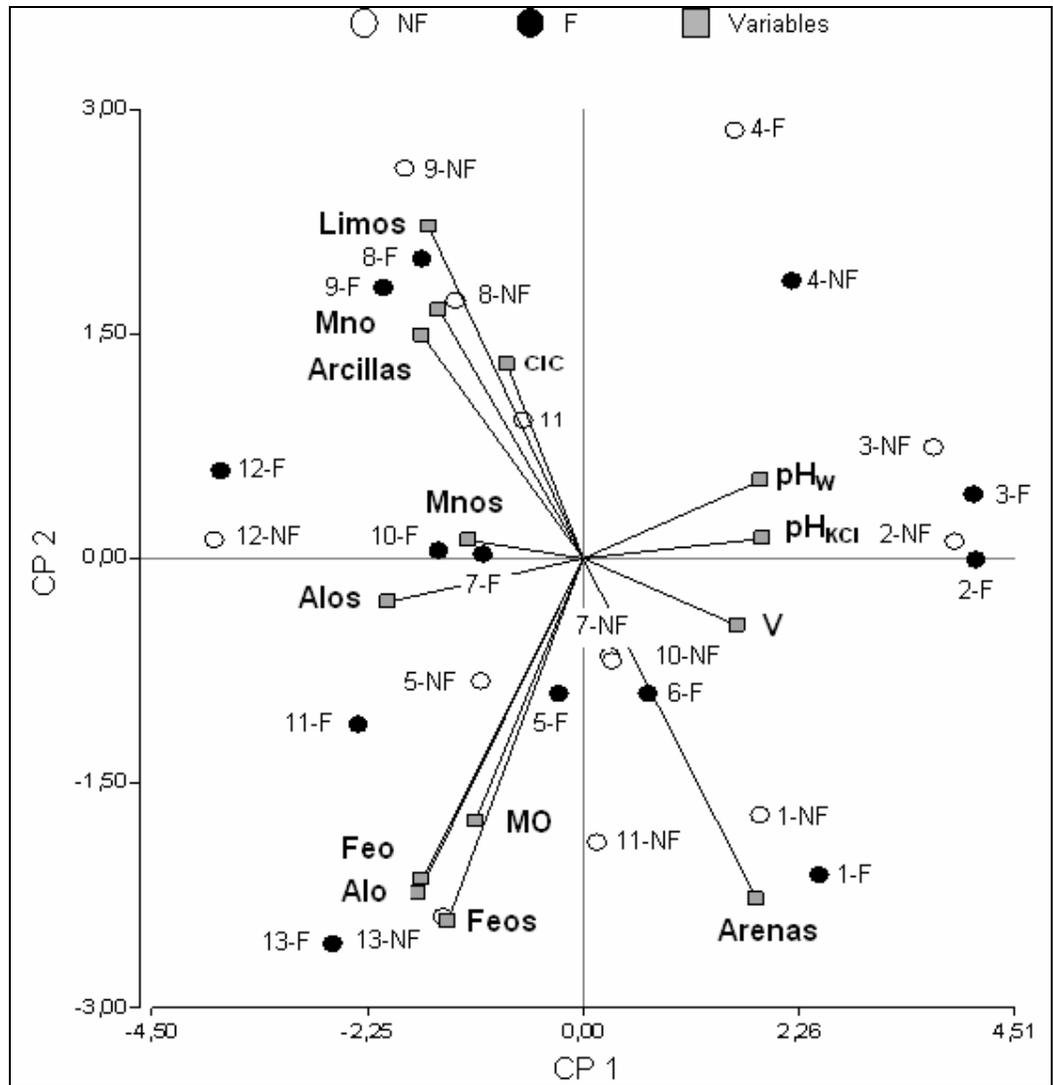


Figura 15. Análisis de componentes principales entre las propiedades químicas y físicas de los suelos. NF: no fertilizados; F: fertilizados. Los números identifican los suelos.

Tanto el pH_W como el pH_{KCl} se correlacionaron positivamente con V ($r = 0,58$ y $0,40$ respectivamente, $p < 0,05$) y negativamente con Feo ($r = -0,51$ y $-0,69$ respectivamente, $p < 0,05$) como se refleja tanto por los ángulos llanos o agudos entre las variables en el *biplot* (Figura 15).

Se definieron poblaciones de suelos, divididas fundamentalmente en Haplustoles, Hapludoles y Argiudoles. No obstante, los Hapludoles 3 y 10, presentaron en algunos casos comportamientos parecidos al grupo de los Haplustoles y Argiudoles, respectivamente. Esto último debido a que según el gradiente climático según el que se ordenan los Grandes Grupos de suelos estudiados, el Hapludol 3 evoluciona en un ambiente údico tendiente al ústico, i.e. menos pedogénesis, y el Hapludol 10, a un régimen de humedad údico, pero con mayor evolución. De forma más específica puede concluirse que los Haplustoles 1, 2 y 4 y el Hapludol 3 presentaron valores de pH por encima de la media, explicados fundamentalmente con elevados valores de V. El Haplustol 5 y los Hapludoles 7 y 10 presentaron valores de pH alrededor de la media. Los Argiudoles 6, 8, 9, 11, 12 y 13 presentaron valores de pH por debajo de la media y, a su vez, se definieron dos poblaciones de suelos, aquellos con elevada CIC asociada con las fracciones finas arcilla y limo, y aquellos con elevada CIC asociada con elevados contenidos de MO. Asimismo, los Argiudoles caracterizados por su alto contenido de MO, estuvieron asociados con elevados contenidos de óxidos amorfos y cristalinos de Al y de Fe, variables que a su vez estuvieron correlacionadas con la MO ($r = 0,60, 0,33, 0,39$ y $0,30$, respectivamente para Alo, Alos, Feo y Feos, $p < 0,05$).

Las poblaciones de suelos definidas por el ACP, i.e. Haplustoles, Hapludoles y Argiudoles, resultaron confiables dado que, en este caso, la correlación cofenética fue muy significativa e igual a 0,95. Es decir que las distancias representadas en el *biplot* se corresponden con las distancias originales que existen entre los individuos suelos.

Los resultados del ACP muestran que los suelos presentaron diferentes valores de pH dados por su diferente composición. Su diferente reacción ante la adición de H^+ provenientes del fertilizante, estuvo influenciada tanto por la dosis como por los años de fertilización, como así también por las sustancias y/o sistemas presentes con capacidad para neutralizar la acidez.

3.2. TENDENCIAS FUTURAS DE ACIDIFICACIÓN DE SUELOS LOÉSSICOS AGRÍCOLAS DE ARGENTINA

3.2.1. Introducción

Los fertilizantes nitrogenados son ampliamente usados en los sistemas agrícolas alrededor del mundo, particularmente en los suelos bajo siembra directa (Cookson *et al.*, 2001; Baehtgen *et al.*, 2005; Díaz-Zorita, 2005; Menguel *et al.*, 2006). Este es el caso de la urea en los suelos agrícolas de Argentina que evolucionan sobre sedimentos loésicos. Es aún un interrogante cómo evolucionarán las propiedades químicas y mineralógicas de los suelos loésicos agrícolas de Argentina si continúa el uso de fertilizantes a las tasas actuales.

La urea es el fertilizante nitrogenado de mayor uso en Argentina (Montoya *et al.*, 1999; Díaz-Zorita, 2005). Su uso se extendió a lo largo de las 34 millones de hectáreas cultivadas debido tanto a su elevada concentración de nitrógeno (46-0-0) (Finck, 1979) como a su relativo bajo costo. Por cada mol de NH_4^+ proveniente de cada N-amídico de la urea, son liberados dos moles de H^+ en el proceso de nitrificación (Chien *et al.*, 2001). Es conocido el mayor poder acidificante de otros fertilizantes nitrogenados, como el sulfato de amonio. No obstante, como la urea es el fertilizante nitrogenado más usado, a pesar de no ser el fertilizante nitrogenado de mayor índice de acidez, referimos la experimentación llevada a cabo en la presente tesis a este fertilizante. Sin embargo, los cálculos podrían ser extrapolados a cualquier otro fertilizante nitrogenado, considerando los H^+ generados en el proceso de nitrificación de la forma de nitrógeno presente en el fertilizante, según Fink (1976).

Como se mencionó previamente, el pH afecta directamente o indirectamente varias propiedades del suelo, influenciando el crecimiento vegetal (Malhi *et al.*, 1998). Como resultado de la acidificación, aparecen en el suelo algunos efectos perjudiciales, previamente detallados en 1.1 y 1.2. Se ha demostrado que la fertilización nitrogenada produce disminuciones en los valores de pH de los suelos, tanto en estudios de campo como de laboratorio (Gandois *et al.*, 2011; Jiménez Ballesta *et al.*, 1996; Kopittke *et al.*, 2012). No obstante, la mayoría de los estudios han sido desarrollados sobre suelos que se desarrollan en ambientes tropicales (Abreu *et al.*, 2003; Vendrame *et al.*, 2013) o forestales (Amiotti *et al.*, 2000).

En muchos estudios de suelos tropicales o forestales, la mineralogía define la acidez del suelo. Sin embargo, en los suelos agrícolas, el planteo es completamente opuesto. El interrogante consiste en si la continua adición de H^+ , producto de la fertilización con urea, podría afectar las propiedades químicas y la mineralogía de las arcillas de los suelos loésicos agrícolas de Argentina. Varios estudios han demostrado que los minerales de arcilla podrían cambiar en el corto plazo siendo capaces de registrar una rápida evolución (Turpault *et al.*, 2008). En este caso, los estudios a escala de laboratorio resultan necesarios para confirmar los mecanismos de amortiguación involucrados en cada tipo de suelo y así poder predecir su tendencia futura ante la adición de H^+ provenientes de los fertilizantes nitrogenados.

Se planteó simular, a través de la adición de H^+ , la acidificación generada por los fertilizantes nitrogenados, en particular, de la urea. En virtud de los diferentes mecanismos de respuesta con los que contarían los suelos ante la adición de H^+ , de acuerdo a su diferente composición, resulta necesario estudiar

in vitro el impacto de los H⁺ adicionados a Mollisoles agrícolas de Argentina, que evolucionan a partir de sedimentos loésicos, para determinar la tendencia futura de los suelos si la fertilización continua a las dosis y frecuencias de aplicación usadas en la actualidad.

Hipótesis 2

La tendencia a acidificarse de los suelos loésicos agrícolas de Argentina en el futuro, puede ser calculada mediante modelos matemáticos que incluirán variables deducidas de etapas anteriores del estudio.

3.2.2. Materiales & métodos específicos

Los procedimientos de muestreo y análisis de los suelos así como el diseño experimental fueron descritos en 2.1. y 2.3.

A fin de determinar cuáles serían las tendencias futuras de los suelos loésicos agrícolas de Argentina si la fertilización nitrogenada, particularmente con urea, continúa a las tasas usadas en la actualidad, se realizaron simulaciones del proceso de acidificación, detallado en 2.3. Se estudió cómo reaccionan las sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez presentes en los suelos, ante la adición de H⁺ provenientes de un ácido fuerte, el cual simuló la fertilización con 180 kg ha⁻¹ de urea durante 1, 10, 30 y 50 años, detallado en 2.3. Asimismo, se estudió la magnitud con que estas sustancias y/o sistemas contribuyen tanto al pH como a la capacidad *buffer* de los suelos. Esto último permitió desarrollar modelos matemáticos de la dinámica del proceso de acidificación. Los modelos matemáticos incluyeron variables deducidas de etapas anteriores del estudio y, además, con el objetivo de predecir el pH final de los

suelos, se incluyeron los H⁺ aportados por las simulaciones. La validación de los modelos se realizó a partir de los valores de pH de los suelos luego de ser sometidos a la acidificación *in vitro*, y además, a partir de los valores de pH de los suelos fertilizados con urea, presentados y discutidos en la Tabla 2.

Para probar diferencias significativas en los valores de pH entre la condición de referencia y los tratamientos y entre los tratamientos entre sí, dentro de cada suelo, se realizó un ANOVA simple y un test DMS. También se realizaron análisis de correlación y de regresión lineal simple y múltiple entre las variables estudiadas. El α y los programas usados se detallaron en 2.5.

3.2.3. Resultados obtenidos para validar la hipótesis 2

3.2.3.1. Propiedades químicas y mineralógicas de los suelos acidificados *in vitro*

Los valores de pH de todos los tratamientos de agregado de H⁺ fueron, en todos los suelos, menores ($p < 0,05$) al de la condición de referencia (suelo sin agregado de H⁺) (Tabla 6). A su vez, dentro de un mismo suelo, el pH de los tratamientos fue diferente entre sí ($p < 0,05$), a excepción del suelo 2 (Haplustol Óxico) y el 12 (Argiudol Típico), en los cuales el pH de los tratamientos correspondientes a 1, 10 y 30 años equivalentes de fertilización no se diferenciaron entre sí ($p > 0,05$) (Tabla 6). Las distintas magnitudes de las disminuciones en los valores de pH de los suelos, ante la adición de H⁺ simulando la fertilización con 180 kg ha⁻¹ año⁻¹ de urea, muestra las diferentes respuestas de los suelos ante los mismos niveles de H⁺ adicionados.

Tabla 6. Valores de pH de la condición de referencia y los tratamientos para cada suelo.

Suelo	0	1	10	30	50
	pH				
1	6,57 a	6,41 b	6,27 b	6,14 bc	4,87 c
2	6,56 a	6,59 b	6,37 b	6,23 b	5,35 c
3	6,23 a	6,15 b	5,98 bc	5,79 c	4,43 c
4	6,47 a	6,38 b	6,27 c	6,02 cd	4,38 d
5	6,17 a	6,11 b	5,96 bc	5,81 bc	4,77 c
6	5,90 a	5,86 b	5,53 c	5,25 d	3,81 d
7	6,03 a	6,00 b	5,75 bc	5,48 c	4,29 c
8	6,21 a	6,12 b	5,96 c	5,64 c	4,43 c
9	6,09 a	6,07 b	5,86 bc	5,62 c	4,29 c
10	6,14 a	6,06 b	5,74 c	5,44 d	3,97 d
11	6,00 a	5,92 b	5,73 bc	5,53 cd	4,27 d
12	6,10 a	6,17 b	6,16 b	5,94 b	4,71 c
13	5,82 a	5,76 b	5,49 bc	5,31 cd	4,33 d

0, 1, 10, 30, y 50 indican los años equivalentes de fertilización con 180 kg urea ha⁻¹ año⁻¹. Las letras minúsculas representan diferencias significativas en los valores de pH entre los tratamientos (condición de referencia y niveles crecientes de H⁺ agregados), dentro de cada suelo, de acuerdo con el test DMS ($\alpha = 0,05$).

Los suelos en la condición de referencia presentaron valores de pH significativamente diferentes ($p < 0,05$), siendo el pH inicial de Haplustoles (6,45) > Argiudoles (6,02) \approx Hapludoles (6,00). Probablemente, la presencia de carbonatos (Tabla 3) en los Haplustoles sea la responsable de un pH inicial mayor que en Hapludoles y Argiudoles (Buschiazzo, 1988).

La adición de H⁺ equivalentes a 1 año de fertilización disminuyó el pH en todos los suelos. Cuando se simuló la fertilización durante 10 y 30 años, todos los suelos disminuyeron significativamente su pH ($p < 0,05$) excepto los suelos 2 y 12, posiblemente, debido a características intrínsecas a su composición, como se profundizará en el capítulo 3.3. En el tratamiento equivalente a 50 años de fertilización, todos los suelos disminuyeron significativamente su pH ($p < 0,05$),

promediando 4,84 en Haplustoles, 4,23 en Hapludoles y 4,31 en Argiudoles, siendo estos valores diferentes entre sí ($p < 0,05$). Las diferentes respuestas de los suelos demuestran distintas capacidades neutralizantes.

A fin de determinar cómo las sustancias y/o sistemas neutralizadores de la acidez confieren capacidades *buffer* diferentes a cada suelo se desarrollaron curvas de neutralización para cada uno.

La Figura 16 muestra que, en todos los casos, los valores de pH permanecieron invariables hasta una cantidad definida de H^+ adicionados, por encima de la cual disminuyeron abruptamente.

La pendiente de la curva de neutralización de cada suelo representa su capacidad *buffer* media (β_{H^+} , eq $kg^{-1} pH^{-1}$). Valores más grandes y negativos de β_{H^+} indican una mayor capacidad de los suelos para resistir disminuciones en sus valores de pH ante la adición de los mismos niveles de H^+ . Dentro de cada curva se pueden distinguir cuatro valores diferentes de β_{H^+} para cada uno de los rangos de amortiguación, es decir, para aquellos niveles crecientes de H^+ adicionados que no generaron cambios en los valores de pH.

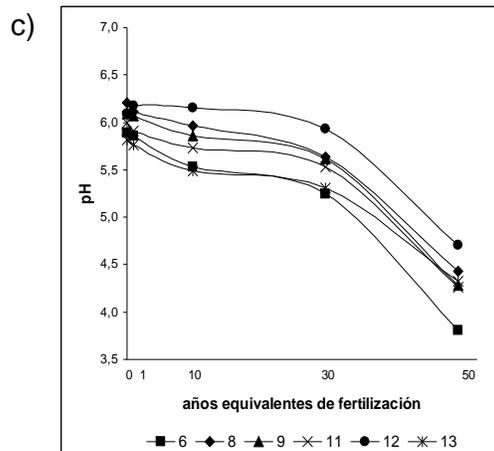
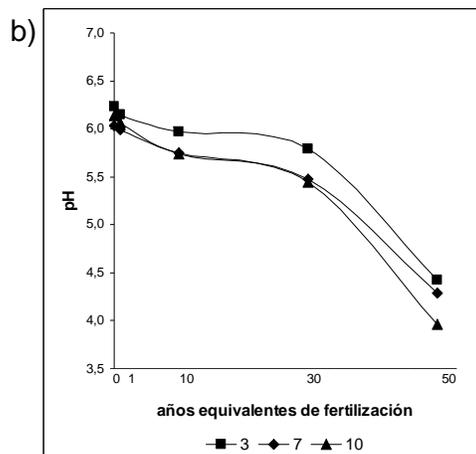
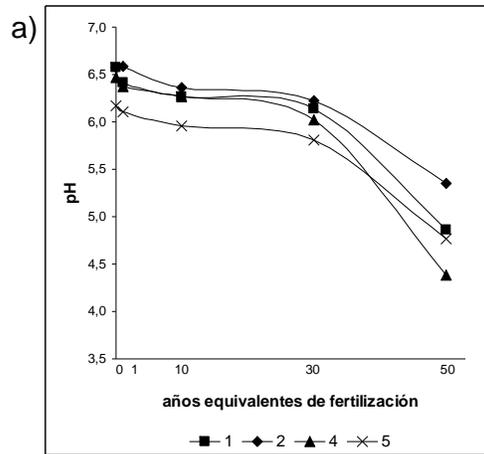


Figura 16. Curvas de neutralización de a) Haplustoles, b) Hapludoles y, c) Argiudoles. Los números identifican los suelos.

Los suelos estudiados presentaron diferencias significativas ($p > 0,05$) en su β_{H^+} media. La β_{H^+} osciló entre $-5,5 \cdot 10^5$ y $-5,1 \cdot 10^4$ eq $\text{kg}^{-1}\text{pH}^{-1}$, con una media de $-1,5 \cdot 10^5$ eq $\text{kg}^{-1}\text{pH}^{-1}$, para todos los suelos. La β_{H^+} media fue $-1,5 \cdot 10^5$ eq $\text{kg}^{-1}\text{pH}^{-1}$ para Haplustoles, $-1,1 \cdot 10^5$ eq $\text{kg}^{-1}\text{pH}^{-1}$ para Hapludoles y $-1,8 \cdot 10^5$ eq $\text{kg}^{-1}\text{pH}^{-1}$ para Argiudoles, es decir que la β_{H^+} media se ordenó en la secuencia Argiudoles > Haplustoles > Hapludoles. De acuerdo con la composición de los suelos (Tabla 3), los Argiudoles son los suelos con los mayores contenidos de materia orgánica y fracciones finas, arcilla y limo. Los Haplustoles, no obstante sus menores contenidos de materia orgánica y fracciones finas, arcilla y limo (Tabla 3), que los Argiudoles, son los que, por la presencia de carbonato libre (Tabla 3), y posiblemente por la calidad de sus minerales de arcilla, poseen alta capacidad *buffer*. Los Hapludoles, son suelos con menores contenidos de materia orgánica y fracciones finas que Argiudoles y Haplustoles (Tabla 3) y, entonces, son los que poseen menos capacidad para resistir cambios de pH.

También fueron significativas ($p > 0,05$) las diferencias de β_{H^+} , entre todos los suelos estudiados, de los tramos de las curvas de neutralización comprendidos entre 0 y 1, 1 y 10, 10 y 30 y 30 y 50 años equivalentes de fertilización (Figura 16). Es decir que en los cuatro tramos de las curvas de neutralización los suelos reaccionaron de manera diferente a la misma cantidad de H^+ adicionados, en virtud de sus diferentes mecanismos de respuesta tal como se discutirá en 3.3.

Para el tramo de la curva de neutralización equivalente al período comprendido entre 0 y 1 año de fertilización, la β_{H^+} se ordenó Haplustoles ($3,1 \cdot 10^4$ eq $\text{kg}^{-1} \text{pH}^{-1}$) > β_{H^+} Argiudoles ($1,0 \cdot 10^4$ eq $\text{kg}^{-1} \text{pH}^{-1}$) > β_{H^+} Hapludoles ($-3,3 \cdot 10^4$ eq $\text{kg}^{-1} \text{pH}^{-1}$). La mayor β_{H^+} de los Haplustoles que de Argiudoles y Hapludoles

estaría determinada por la reacción del carbonato libre. Esta sustancia estuvo presente en los Haplustoles. La presencia de carbonato libre en los suelos define una reacción rápida frente a la adición de H^+ , como ha sido definida por Sparks (2000), y determina valores de pH inicial en los suelos de entre 6,5 y 7, aproximadamente.

Para el tramo de la curva de neutralización equivalente a la fertilización durante un período comprendido entre 1 y 10 años la β_{H^+} se ordenó en la secuencia Argiudoles ($-4,1 \cdot 10^4 \text{ eq kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$) > β_{H^+} Haplustoles ($-1,9 \cdot 10^4 \text{ eq kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$) > β_{H^+} Hapludoles ($-1,2 \cdot 10^4 \text{ eq kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$). La mayor β_{H^+} de los Argiudoles que de Haplustoles y Hapludoles está dada por las reacciones de intercambio catiónico y de disolución de complejo órgano - metálicos, como definen otros autores (Vázquez *et al.*, 2009; Weaver *et al.*, 2004; Zapata Hernández, 2004). Este comportamiento diferencial de los suelos obedece a los mayores contenidos de materia orgánica y de fracciones finas, arcilla y limo, en los Argiudoles que en Haplustoles y Hapludoles, los cuales contribuirían en mayor proporción a la CIC de estos suelos.

Para los niveles de H^+ adicionados, correspondientes al período 10 – 30 años equivalentes de fertilización con $180 \text{ kg urea ha}^{-1}$, de la curva de neutralización la β_{H^+} se ordenó Haplustoles ($-3,9 \cdot 10^4 \text{ eq kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$) > β_{H^+} Argiudoles ($-2,6 \cdot 10^4 \text{ eq kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$) \approx β_{H^+} Hapludoles ($-2,5 \cdot 10^4 \text{ eq kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$). Es decir, las diferencias en la β_{H^+} de los suelos fueron significativas ($p < 0,05$), entre Haplustoles y los otros dos Grandes Grupos de suelos estudiados, pero similar en Argiudoles y Hapludoles ($p > 0,05$). Es decir que, para una fertilización equivalente a 180 kg ha^{-1} de urea durante un período comprendido entre 10 y 30 años, los Argiudoles y Hapludoles se comportarían de manera similar.

Posiblemente, la mayor β_{H^+} de los Haplustoles que de Argiudoles y Hapludoles en este tramo de la curva, se deba a la diferente composición de sus fracciones finas, particularmente de la fracción arcilla. Esto es porque la cinética de la reacción de los minerales de arcilla, es lenta, como reportaron Porta Casanellas *et al.* (1999); Sparks (2000) y Zapata Hernández (2004).

Para el último tramo de la curva de neutralización, el equivalente a la fertilización durante un período de entre 30 y 50 años, la β_{H^+} se ordenó en la secuencia Haplustoles ($-5,3 \cdot 10^4 \text{ eq kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$) $>$ β_{H^+} Argiudoles ($-4,9 \cdot 10^4 \text{ eq kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$) $>$ β_{H^+} Hapludoles ($-4,5 \cdot 10^4 \text{ eq kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$). La mayor β_{H^+} de los Haplustoles responde a las mismas sustancias y/o sistemas con capacidad para neutralizar la adición de H^+ que los mencionados para el período comprendido entre 10 y 30 años de fertilización, es decir, las fracciones finas, arcilla y limo. La mayor β_{H^+} de Argiudoles que de Hapludoles también tendría su origen en la composición cuantitativa de sus fracciones finas, arcilla y limo. Posiblemente, las cargas negativas presentes en los minerales de arcilla de los Argiudoles aún no hayan sido totalmente ocupadas por los H^+ adicionados. Por el contrario, dichos sitios de intercambio hayan sido saturados por H^+ en los Hapludoles.

En todos los suelos estudiados tiene lugar una reacción de disolución del CO_2 en la solución del suelo, la que es responsable de los rangos de pH próximos a 6,00 y es la fuente que determina el pH del suelo cuando no prevalecen otras fuentes con capacidad neutralizante de la acidez con mayor energía (Zapata Hernández, 2004). El comportamiento de los Hapludoles ante la adición de niveles crecientes de H^+ obedece en parte al sistema CO_2/H_2O .

Ante la adición de H^+ la CIC de los suelos podría modificarse debido a la desnaturalización de las estructuras minerales (Barak *et al.*, 1997; McGahan *et*

al., 2003). La CIC de la condición de referencia de los Haplustoles y Argiudoles osciló entre 15 y 30 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. En los Hapludoles fue algo menor, con valores entre 15 y 20 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Figura 16), posiblemente debido a su textura más gruesa. La CIC de los Haplustoles decreció hasta alrededor de 3 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ con una adición de H^+ equivalente a 1 año de fertilización. Luego continuó decreciendo en los tratamientos de mayor acidificación, con disminuciones promedio para los cuatro tratamientos de hasta 5,80 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Haplustol Óxico del sitio 2). La CIC de los Hapludoles y Argiudoles permaneció constante, a excepción del suelo 11 donde se incrementó, en promedio para todos los tratamientos, 2,23 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Figura 17).

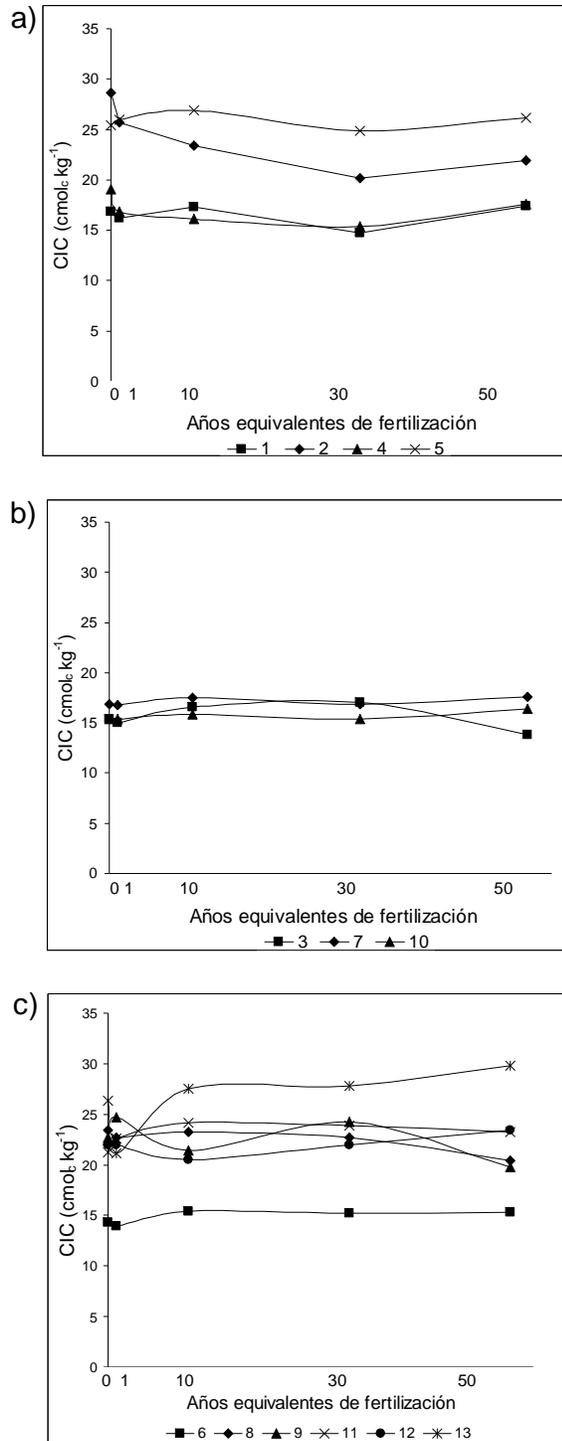


Figura 17. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función de los años equivalentes de fertilización con 180 kg urea ha⁻¹ de a) Haplustoles, b) Hapludoles y c) Argiudoles. Los números identifican los suelos.

La adición de H^+ también podría generar el aumento de la forma amorfa y la disminución de la forma cristalina de los óxidos de Al, Mn y Fe (Hell & Stephan, 2003; Dràbek *et al.*, 2005 y Rust Neves *et al.*, 2009). Los contenidos de Al_0 , Mn_0 y Fe_0 y los de Al_{0s} , Mn_{0s} y Fe_{0s} variaron ampliamente entre suelos (Tabla A-2). Los contenidos de los óxidos amorfos de Al, Mn y Fe variaron entre 227,98 y 1821,39, 186,27 y 6206,63 y 261,75 y 3856,41 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente. Los contenidos de sus formas cristalinas lo hicieron entre 2490,57 y 16880,79, 253,02 y 994,46 y 213,56 y 3096,04, respectivamente. No obstante, no existieron tendencias definidas en función de los H^+ agregados.

Como se mencionó anteriormente, el contenido de óxidos amorfos de Al, Mn y Fe aumentaría conforme disminuye el contenido de la forma cristalina de estos elementos, debido a la disminución de los valores de pH. Por ello, los cocientes entre las formas amorfas y cristalinas de los óxidos en cada uno de los tratamientos de acidificación respecto de las formas amorfas y cristalinas de los óxidos de la condición de referencia (esto es, $Al_0+Al_{0s}:Al_0+Al_{0s}$, $Mn_0+Mn_{0s}:Mn_0+Mn_{0s}$ y $Fe_0+Fe_{0s}:Fe_0+Fe_{0s}$) podrían utilizarse como índices del grado de deterioro de las estructuras cristalinas de los minerales.

El cociente $Al_0+Al_{0s}:Al_0+Al_{0s}$ permaneció constante ante el agregado de H^+ en casi todos los suelos. Excepciones a esta tendencia fueron el Haplustol Éntico 5, el Hapludol Típico 10 y el Argiudol Típico 12, donde el índice $Al_0+Al_{0s}:Al_0+Al_{0s}$, aumentó 1,5, 2,5 y 0,5 veces con la adición de niveles crecientes de H^+ (Figura 18 y Tabla A-2), indicando el enriquecimiento en óxidos de Al, tanto en sus formas amorfas como cristalinas, en el tratamiento equivalente a 50 años de fertilización respecto a la condición de referencia. Este cociente

permaneció constante en los demás suelos, es decir que la acidificación no generó cambios en las estructuras cristalinas de estos óxidos.

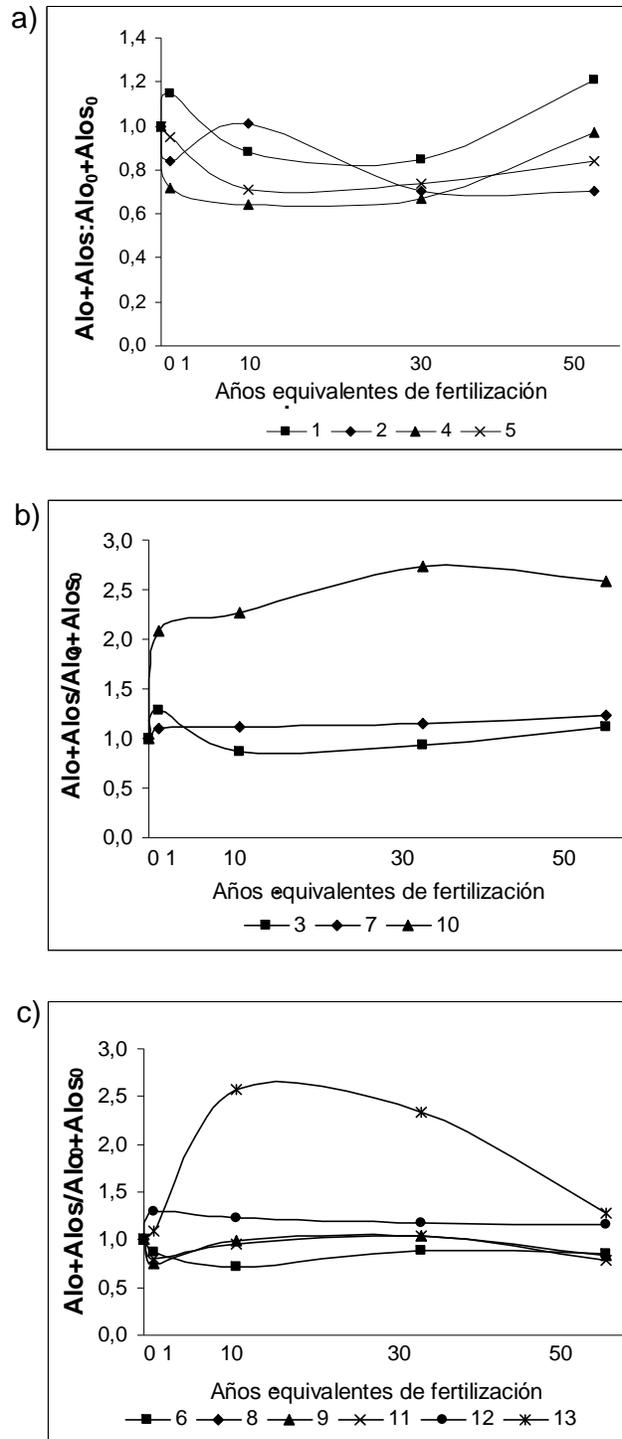


Figura 18. Variación de los cocientes $AlO+AlOs:AlO_0+AlOs_0$ en a) Haplustoles, b) Hapludoles y c) Argiudoles en función del aporte de H^+ expresados como equivalentes a años de fertilización con urea. Los números identifican los suelos.

El cociente $MnO+MnOs:MnO_0+MnOs_0$ (Figura 19) permaneció constante ante la adición de cantidades crecientes de H^+ en casi todos los suelos. Sin embargo, en el Haplustol Típico 4 el índice $MnO+MnOs:MnO_0+MnOs_0$ aumentó 4 veces y en el Haplustol Éntico 5 y el Argiudol Típico 6, 7 veces, con la adición de niveles crecientes de H^+ . Debido al agregado de H^+ se deterioraron las estructuras cristalinas de estos óxidos con el consecuente aumento de su forma amorfa.

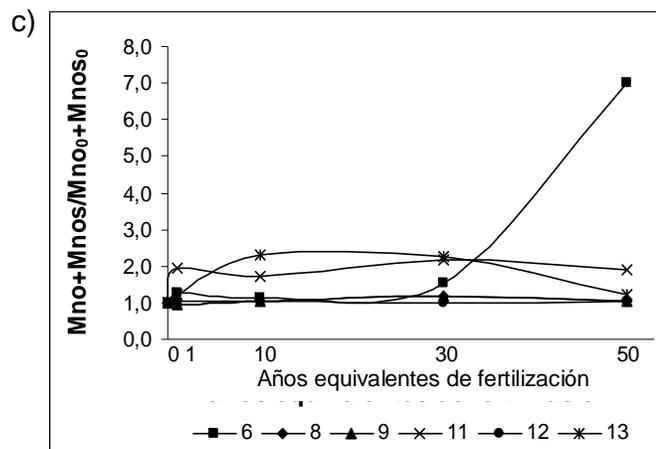
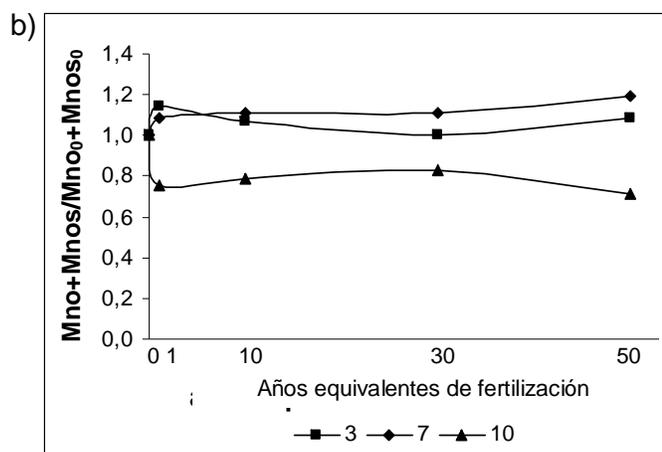
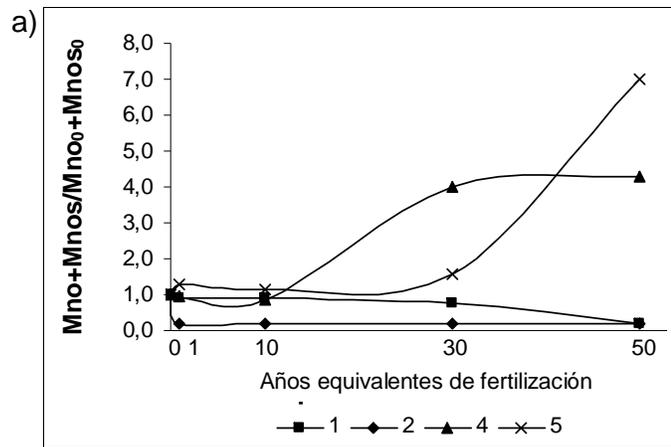


Figura 19. Variación de los cocientes $MnO+Mnos:MnO_0+Mnos_0$ en a) Haplustoles, b) Hapludoles y c) Argiudoles en función del aporte de H^+ expresados como equivalentes a años de fertilización con urea. Los números identifican los suelos.

El cociente $\text{Feo}+\text{Feos}:\text{Feo}_0+\text{Feos}_0$ (Figura 20) permaneció constante ante la adición de H^+ en casi todos los suelos estudiados. No obstante, el índice $\text{Feo}+\text{Feos}:\text{Feo}_0+\text{Feos}_0$ aumentó 3 veces en el Haplustol Éntico 5 y 1,4 veces en el Hapludol Típico 7. Por el contrario, en el Haplustol Típico 4, el cociente $\text{Feo}+\text{Feos}:\text{Feo}_0+\text{Feos}_0$ disminuyó 1,5 veces con la adición de niveles crecientes de H^+ . La adición de H^+ generó el aumento de la forma amorfa en detrimento de la forma cristalina de los óxidos de Fe.

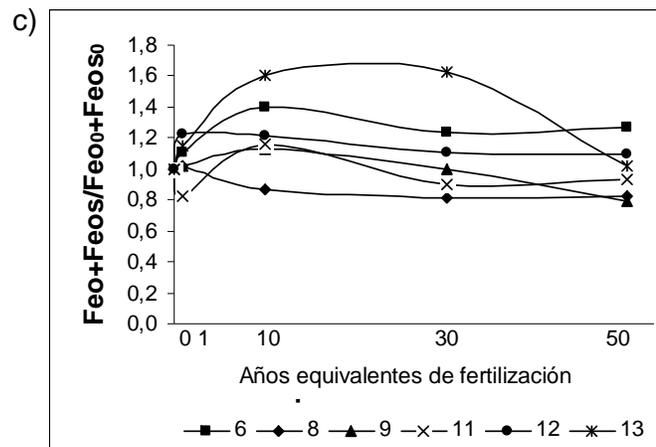
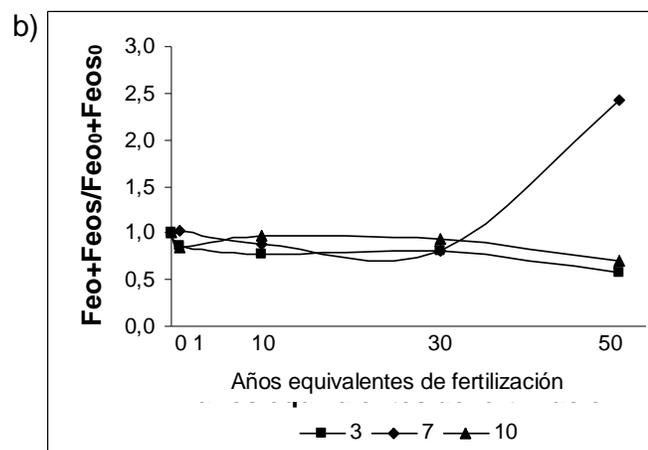
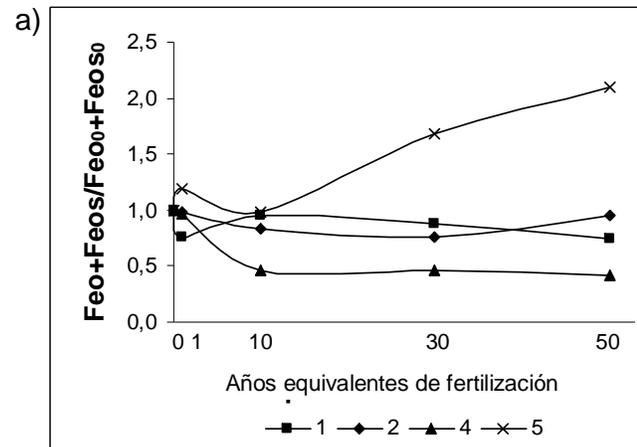


Figura 20. Variación de los cocientes $Feo+Feos:Feo_0+Feos_0$ en a) Haplustoles, b) Hapludoles y c) Argiudoles en función del aporte de H^+ expresados como equivalentes a años de fertilización con urea. Los números identifican los suelos.

Es de destacar el comportamiento del suelo 13, en el que los cocientes $Al_o+Al_{os}:Al_{o_0}+Al_{os_0}$, $Mn_o+Mn_{os}:Mn_{o_0}+Mn_{os_0}$ y $Fe_o+Fe_{os}:Fe_{o_0}+Fe_{os_0}$ aumentaron inicialmente con el agregado de H^+ equivalentes a 1, 10 y 30 años de fertilización para luego regresar a sus valores iniciales en el tratamiento de mayor acidificación (equivalente a 50 años de acidificación) (Figuras 18, 19 y 20). El Al, Mn y Fe de óxidos amorfos y cristalinos del suelo 13 podría haberse transformado totalmente luego de la adición de una dada concentración de H^+ equivalentes a 50 años de fertilización con $180 \text{ kg ha}^{-1} \text{ años}^{-1}$ de urea (Uehara & Gillaman, 1981; Sposito, 1989). No obstante, no existen elementos de juicio que permitan explicar dicha tendencia.

Los resultados obtenidos permiten concluir que, salvo algunas excepciones, en general no existieron ni aumentos de los contenidos de óxidos de Al, Mn y Fe amorfos ni disminuciones de los cristalinos ante la adición de niveles crecientes de H^+ . Los únicos suelos que presentaron incrementos de la forma amorfa conforme disminuyeron las cristalinas fueron el Haplustol Éntico del sitio 5 y el Hapludol Típico del sitio 7. Los resultados del Haplustol Éntico 5 no fueron consistentes con sus contenidos en sustancias y/o sistemas con capacidad para neutralizar la acidez dado que este suelo posee elevados contenidos de materia orgánica y relativamente abundantes fracciones finas (Tabla 3). Por el contrario, el comportamiento diferencial del Hapludol Típico 7 se debería a su diferente composición. Los resultados encontrados para este suelo concuerdan con la ausencia de mecanismos de respuesta a la adición de H^+ , de acuerdo con sus bajos contenidos de materia orgánica y fracciones finas, arcilla y limos.

El análisis de los contenidos de Al intercambiable (Al_i) y de protones intercambiables (H^+_i) separadamente no mostró tendencias definidas en función de los H^+ adicionados (Tabla A-2).

La acidez intercambiable ($Al_i + H^+_i$) es una medida de la cantidad de iones acidificantes presentes en los sitios de intercambio del suelo. Este parámetro osciló entre 0,3 y 1,0 $cmol_c\ kg^{-1}$ en Haplustoles, 0,4 y 1,2 $cmol_c\ kg^{-1}$ en Hapludoles y 0,3 y 1,1 $cmol_c\ kg^{-1}$ en Argiudoles (Figura 21), no mostrando, por ende, tendencias definidas entre tipos de suelos. Los resultados muestran que la cantidad de iones acidificantes ocupando los sitios de intercambio de los distintos suelos fue similar para los mismos niveles de H^+ adicionados.

El contenido de $Al_i + H^+_i$ aumentaría junto con los niveles de H^+ agregados. Por ello, el cociente entre el contenido de $Al_i + H^+_i$ de los tratamientos y el $Al_i + H^+_i$ en la condición de referencia ($(Al_i + H^+_i)_0$), podría usarse como índice del grado de saturación de los sitios de intercambio con iones acidificantes. El cociente $(Al_i + H^+_i):(Al_i + H^+_i)_0$, mostró tendencias diferentes entre suelos.

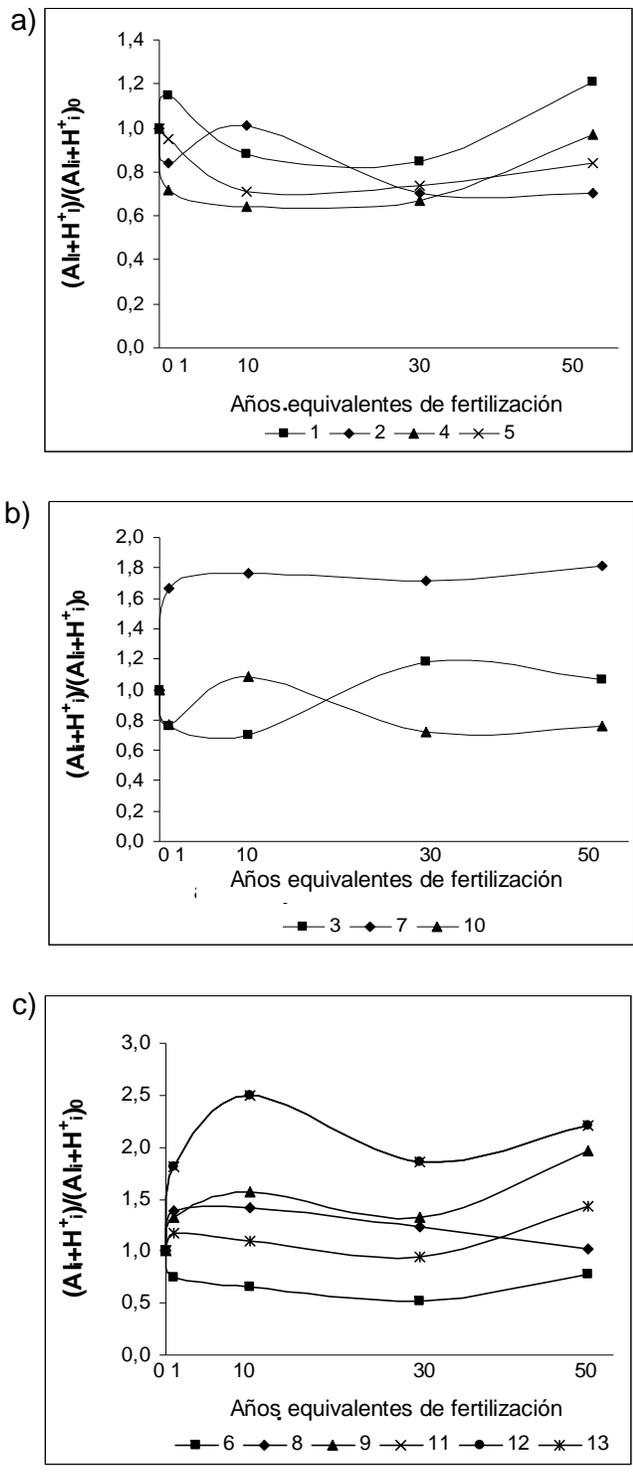


Figura 21. Variación de los cocientes $(Al_i + H^+_i):(Al_i + H^+_i)_0$ en a) Haplustoles, b) Hapludoles y c) Argiudoles en función del aporte de H^+ expresados como equivalentes a años de fertilización con urea. Los números identifican los suelos.

En Haplustoles, el cociente $(Al_i + H^+_i):(Al_i + H^+_i)_0$ disminuyó con los niveles más bajos de H^+ adicionados, equivalentes a 1, 10 y 30 años de fertilización, para luego alcanzar los valores de la condición de referencia. El Hapludol Típico 7 exhibió un enriquecimiento de su acidez intercambiable respecto de la condición de referencia de 1,7 veces con el tratamiento equivalente a 1 año de fertilización, para luego permanecer constante en los tratamientos equivalentes a mayores períodos de fertilización. En los Argiudoles 9, 11, 12 y 13 el cociente $(Al_i + H^+_i):(Al_i + H^+_i)_0$ aumentó entre 1,5 y 2,5 veces en los tratamientos equivalentes a mayores períodos de fertilización con respecto de la condición de referencia.

El comportamiento del índice $(Al_i + H^+_i):(Al_i + H^+_i)_0$ fue diferente entre suelos. Los Argiudoles son los suelos donde el cociente $(Al_i + H^+_i):(Al_i + H^+_i)_0$ más aumentó con los niveles crecientes de H^+ adicionados. Sin embargo, de acuerdo con su composición, los Argiudoles son los suelos con más sustancias con capacidad neutralizante de la acidez (Tabla 3), a pesar de ser los suelos con los menores valores de pH. Como se mencionó anteriormente (Tabla 3), el Hapludol Típico 7, por su composición, es el suelo con menos sustancias y/ o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez. Por ello, es el suelo donde la adición de niveles crecientes de H^+ generó el enriquecimiento de la acidez intercambiable, respecto de la condición de referencia. Los Haplustoles, no mostraron un enriquecimiento de la acidez intercambiable respecto de la condición de referencia. En los Haplustoles la presencia de sustancias y/o sistemas con alta capacidad neutralizante de la acidez (Tabla 3), permitirían que no se modifique la cantidad de cationes intercambiables.

El análisis de difracción de rayos X de las arcillas de los suelos sometidos a las simulaciones de la acidificación *in vitro* también fue consistente con los resultados hallados y descritos previamente. En la fracción arcilla del Haplustol Ético analizado (1) predominó la illita (I) y la montmorillonita (M), ambas pobremente cristalizadas, y materiales amorfos (Figura 22). Luego de la simulación de 30 y 50 años equivalentes de fertilización, se mantuvo el predominio de la illita pobremente cristalizada. Tanto en la condición de referencia como cuando se simularon 30 y 50 años de fertilización equivalente, los minerales de arcilla del Haplustol Ético 1 estuvieron pobremente cristalizados. Solamente en el tratamiento de 50 años de fertilización se detectó una menor cristalinidad lo que habla a favor de una cierta desnaturalización de las arcillas ante el incremento de H^+ .

Las arcillas del Hapludol Típico analizado (3) poseían illita, y en forma subordinada, caolinita (K). Con el agregado de H^+ equivalente a 30 años de fertilización se observaron illita y caolinita menos cristalizadas que en la condición de referencia. Con 50 años de fertilización equivalente, las reflexiones de los difractogramas fueron amplias y sinuosas, poniendo de manifiesto la degradación de su estructura cristalina, aún cuando la cristalinidad de este suelo era originalmente muy pobre.

La fracción arcilla del Argiudol Típico (11) mostró predominancia de illita con cantidades subordinadas de caolinita y minerales amorfos. Luego de la simulación de 30 años de fertilización, se mantuvo la presencia, clara pero escasa, de illita y caolinita, y con 50 años de fertilización equivalente, predominó la illita con cantidades trazas de caolinita y abundante material amorfo. Las reflexiones extremadamente agudas detectadas a 5,57, 3,54 y 2,88 Å podrían

deberse a la presencia de ciertos tipos de fosfatos de hierro y aluminio, los cuales precipitan en medio ácido, posiblemente como producto del pretratamiento de la muestra (Dixon & Weed, 1985).

Los niveles crecientes de H^+ que recibieron los suelos no modificaron la cristalinidad de los minerales de arcilla de los Argiudoles cuando se simularon 30 años equivalentes de fertilización. No obstante, la menor magnitud de los picos del difractograma correspondiente a 50 años, denotan una menor cristalinidad de los minerales.

En todos los suelos se reconocieron cuarzo (Q) y feldespato (F) como impurezas, siendo sus reflexiones más intensas en la fracción arcilla de los suelos que recibieron mayores niveles de H^+ tendientes a simular la fertilización. Posiblemente, las reflexiones más intensas corresponden a un enriquecimiento en cuarzo y feldespato ligado con las menores reflexiones de minerales de arcilla en el tratamiento más acidificante.

De los suelos analizados, solamente los Hapludoles mostraron una clara pérdida de cristalinidad de los minerales de arcilla en los tratamientos correspondientes tanto a 30 como a 50 años de fertilización. Los Haplustoles y Argiudoles solamente exhibieron cambios en su cristalinidad cuando fueron sometidos a 50 años de fertilización equivalente, es decir, con los mayores niveles de H^+ adicionados (Figura 21).

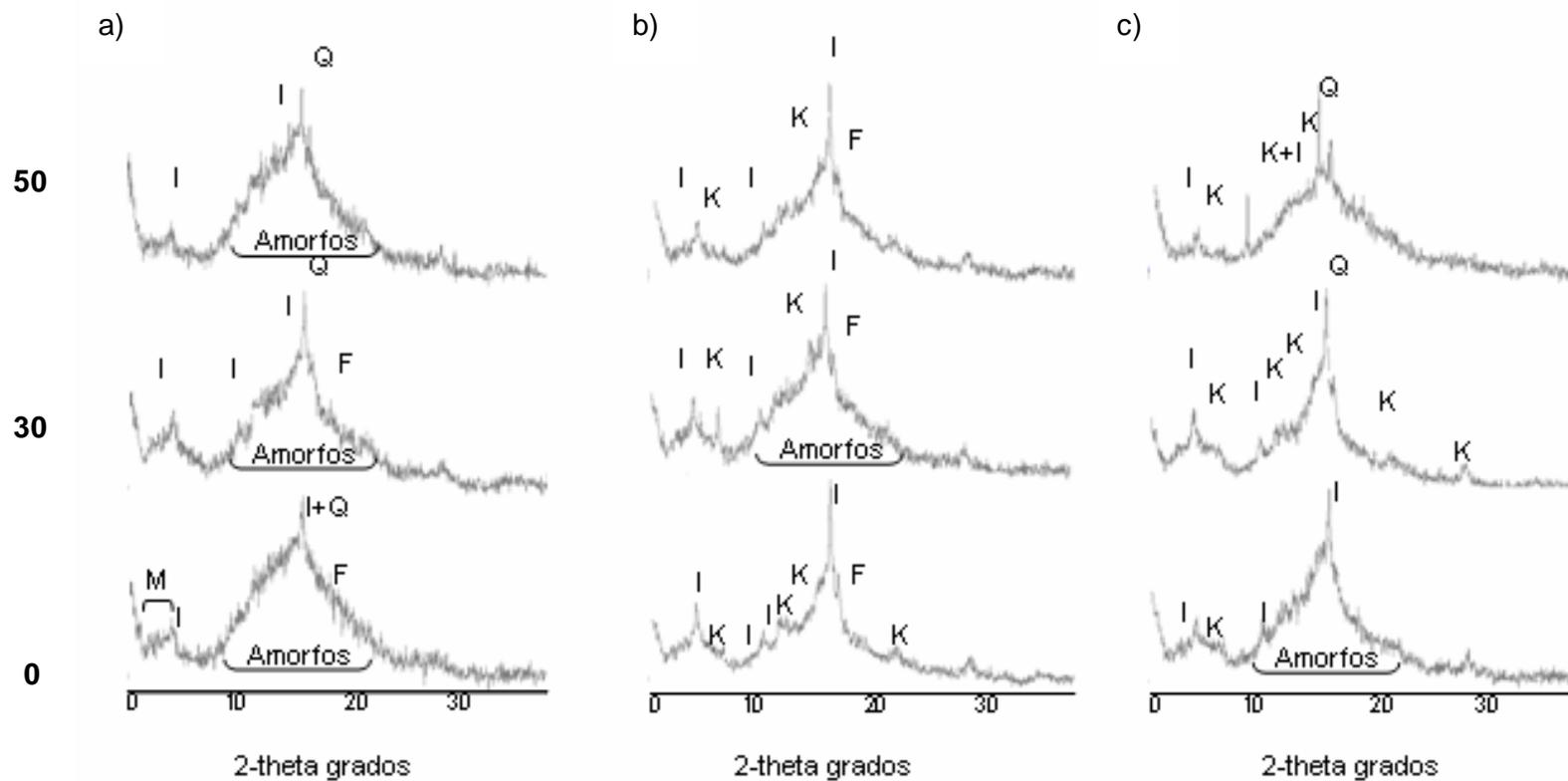


Figura 22. Espectros de difracción de rayos X de muestras de arcillas orientadas naturales de un a) Haplustol Ético (1), b) Hapludol Típico (3) y, c) Argiudol Típico (11). Los números a la izquierda de los difractogramas refieren, respectivamente, a 0, 30 y 50 años equivalentes de fertilización con $180 \text{ kg urea ha}^{-1}$. I: illita; K: caolinita; F: feldespato; Q: cuarzo.

3.2.3.2. Modelos matemáticos

Los resultados presentados y discutidos hasta ahora muestran que los suelos reaccionan de manera diferente ante la adición de H^+ de acuerdo a su diferente composición. Por ello, resultó pertinente analizar cuáles son los parámetros edáficos que explican las diferentes resistencias de los suelos a mantener valores de pH ante la adición creciente de H^+ . En la Tabla 7 se muestran los análisis de regresión entre el pH de la condición de referencia ($pH_{inicial}$) y la capacidad *buffer* media ($\beta_{H^+ \text{ media}}$) de todos los suelos con distintos parámetros edáficos.

Tabla 7. Coeficientes de determinación (R^2) del pH en la condición de referencia ($pH_{inicial}$) y la capacidad *buffer* media ($\beta_{H^+ \text{ media}}$) de todos los suelos, con contenidos de materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC), contenidos de carbonato (Carbonato), y fracciones texturales.

		R^2					
Suelo	n	MO	CIC	Carbonato	Arcilla + Limo	Arcilla	Limo
$pH_{inicial}$							
Todos	13	0,1946	0,0066	0,2926	0,0996	0,0633	0,0857
Haplustoles	5	0,3406	0,0684	0,3360	0,1752	0,2554	0,1170
Hapludoles	3	0,3414	0,8035 *	0,4136	0,9439 *	0,1752	0,9999 *
Argiudoles	6	0,2154	0,0204	0,1348	0,1737	0,9439 *	0,0880
$\beta_{H^+ \text{ media}}$							
Todos	13	0,011	0,0248	0,0020	0,0681	0,4737	0,2416
Haplustoles	5	0,5269 *	0,6766 *	0,0566	0,2071	0,9448 *	0,7850 *
Hapludoles	3	0,9865 *	0,0771	0,0172	0,2311	0,0375	0,0170
Argiudoles	6	0,0061	0,0004	0,0178	0,0519	0,7425 *	0,2738

Los * indican diferencias significativas ($p < 0,05$). MO: materia orgánica; CIC: capacidad de intercambio catiónico; Carbonato: carbonato de calcio.

La MO no se correlacionó significativamente ($p > 0,05$) con el $pH_{inicial}$ (Tabla 7), tanto cuando se consideraron todos los suelos en forma conjunta como cuando se consideró cada suelo en forma independiente. Dado que la cantidad de material humificado está relacionada con la textura del suelo, cuanto mayor es el contenido de fracciones minerales finas, arcilla y limo, mayor es la proporción de materiales humificados (Galantini *et al.*, 2004). Por ello, en la presente tesis, al considerar la MO total de los suelos, se incluiría una fuente adicional de variación que explicaría las bajas relaciones halladas. No obstante, otros autores han encontrado que existen relaciones significativas entre el pH y la materia orgánica total de los suelos (Hevia *et al.*, 2003). Por lo tanto, las bajas correlaciones halladas se deberían a que se realizaron sobre pocos suelos y de distintos

ambientes, con diferentes niveles de materia orgánica en sus horizontes superficiales.

La regresión entre MO y $\beta_{H^+ \text{ media}}$ de todos los suelos tampoco fue significativa ($p > 0,05$). Por el contrario fueron significativas ($p < 0,05$) las correlaciones entre los contenidos de MO y la $\beta_{H^+ \text{ media}}$ de Haplustoles (Figura 23) y Hapludoles, pero no para los Argiudoles. La MO que tiene una mayor relación con el pH y la $\beta_{H^+ \text{ media}}$ será el material humificado. A pesar de que los Hapludoles poseen contenidos medios de MO menores que los Haplustoles y los Argiudoles (Tabla 3), las cargas variables de la MO de Haplustoles y Hapludoles explican, en parte, su $\beta_{H^+ \text{ media}}$. Sin embargo, dado que la regresión para Hapludoles se ajusta con $n = 3$, la significancia de la regresión podría estar siendo sobrestimada para estos suelos.

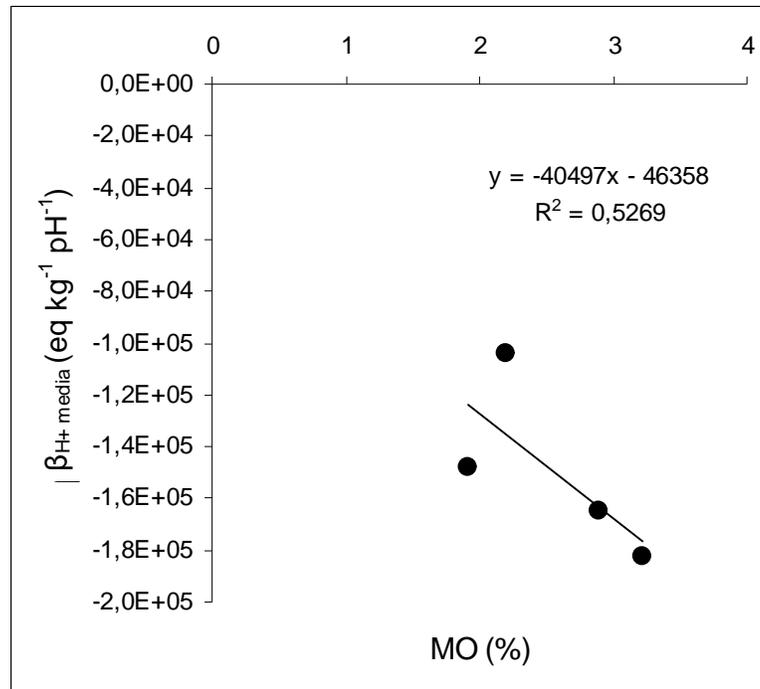


Figura 23. Regresión lineal entre la capacidad *buffer* media ($\beta_{H^+ \text{ media}}$) y los contenidos de materia orgánica (MO) de los Haplustoles ($n = 4$). En todos los casos $\alpha = 0,05$.

CIC y pH_{inicial} no se correlacionaron entre sí cuando el análisis de regresión se realizó para todos los suelos ($p > 0,05$), aunque existió una tendencia negativa ($p < 0,05$) para los Hapludoles (Tabla 7). Sin embargo, esta correlación no sería confiable por el hecho de que se ajustó con $n = 3$.

La CIC y $\beta_{H^+ \text{ media}}$ no se correlacionaron entre sí en Hapludoles ni Argiudoles. Solamente existió una correlación entre ambas variables en los Haplustoles ($p < 0,05$) (Figura 24). Esto se debería a la diferente composición de los Haplustoles respecto de Hapludoles y Argiudoles. A pesar de que los Haplustoles poseen menor proporción de fracciones inorgánicas finas que Hapludoles y Argiudoles, los contenidos de arcilla y limo explican un 68 % de la

variabilidad de $\beta_{H^+ \text{ media}}$. Por otro lado, no obstante su proporción, la contribución de la CIC a la $\beta_{H^+ \text{ media}}$ de los suelos estaría dada por la calidad de los minerales de arcilla de estos suelos.

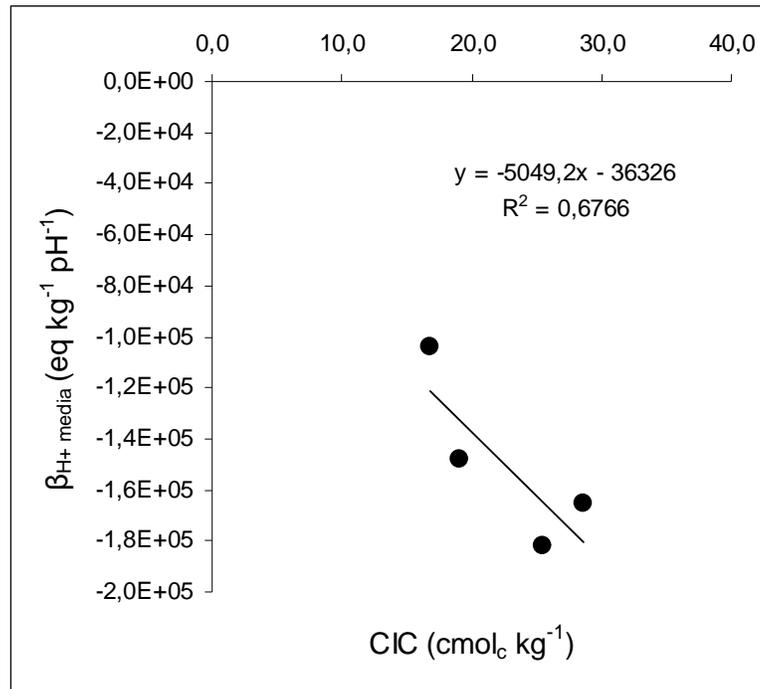


Figura 24. Regresión lineal entre la capacidad *buffer* media ($\beta_{H^+ \text{ media}}$) y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de Haplustoles (n = 4). En todos los casos $\alpha = 0,05$.

Los contenidos de carbonato de calcio y pH_{inicial} no se correlacionaron significativamente ($p > 0,05$) al considerar todos los suelos en conjunto ni cada uno por separado. Si bien los Haplustoles poseen relativamente mayores contenidos de carbonato que Hapludoles y Argiudoles (Tabla 3), todos los suelos poseen contenidos de carbonato bajos, próximos o inferiores al 1 %.

Asimismo, los contenidos de carbonato de calcio y $\beta_{H^+ \text{ media}}$ tampoco se correlacionaron entre sí ($p > 0,05$) ni considerando todos los suelos en su conjunto ni por separado, en forma similar a lo sucedido con pH_{inicial} . Esto pudo estar debido a que los suelos presentaron contenidos de carbonato bajos y similares entre si. No obstante, Yong *et al.* (1990) señalan que la presencia de carbonato de calcio le confiere a las illitas una capacidad de amortiguación superior a la de la illita en estado natural e incluso a la de las esmectitas, aumentando su capacidad de adsorción.

Los contenidos de arcilla + limo y el pH_{inicial} no se correlacionaron entre sí ($p > 0,05$) cuando se consideraron todos los suelos en su conjunto. Solamente los Hapludoles mostraron una correlación significativa entre ambas variables ($p < 0,05$). Dada la cantidad escasa de la fracción arcilla de los Hapludoles (Tabla 3), la significancia de la regresión estaría influenciada por el contenido de limo en estos suelos, como se discutirá más adelante. La abundancia de fracciones finas arcilla y limo en Argiudoles no explicaron su pH_{inicial} . Posiblemente, dada la reacción de cinética lenta característica de los minerales de arcilla ante la adición de H^+ (Sparks, 2000), las fracciones arcilla + limo no explicarían el menor pH_{inicial} de los Argiudoles que de Hapludoles y Haplustoles.

No fueron significativas ($p > 0,05$) las regresiones lineales entre el contenido de arcilla + limo y la $\beta_{H^+ \text{ media}}$ de todos los suelos, ni tampoco para Haplustoles, Hapludoles y Argiudoles. Del análisis conjunto de los contenidos de arcilla + limo no puede explicarse la magnitud del aporte de estas sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez presentes en los suelos, aspecto que será analizado en 3.3.

Cuando se realizaron los análisis de regresión entre el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ y la β_{H^+} media con los contenidos de arcilla y de limo, por separado, los resultados explicaron algunas tendencias no existentes cuando el análisis se realizó en conjunto. No obstante no fueron significativas ($p > 0,05$) las regresiones entre el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ y el contenido de arcilla para todos los suelos ($p > 0,05$), para los Haplustoles y para los Hapludoles, estas se ajustaron significativamente para Argiudoles ($p < 0,05$) (Figura 25). El $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de los Argiudoles está explicado en un 52 % por las reacciones de intercambio catiónico que establecen sus minerales de arcilla (Porta Casanellas *et al.*, 1999; Zapata Hernández, 2004), abundantes y de mineralogía illítica, como se demostrará en 3.3.

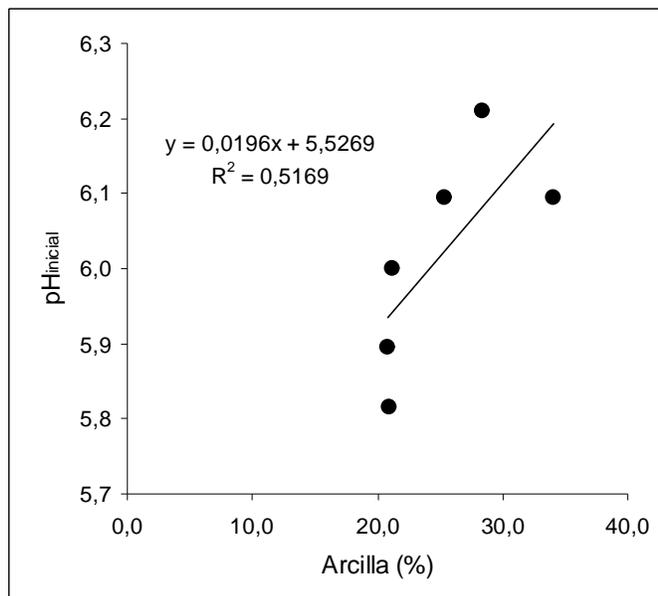


Figura 25. Regresión lineal entre el contenido de arcilla y el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para Argiudoles ($n = 6$). En todos los casos $\alpha = 0,05$.

No fueron significativas ($p > 0,05$) las regresiones lineales entre los contenidos de arcilla y la $\beta_{H^+ \text{ media}}$ para todos los suelos y para los Hapludoles. Sí lo fueron para Haplustoles y Argiudoles (Figura 25). Esto se debería a la calidad de los minerales de arcilla presentes en estos suelos no obstante su proporción. Los minerales predominantemente esmectíticos presentes en los Haplustoles, a pesar de su baja proporción, explicarían en un 94 % la $\beta_{H^+ \text{ media}}$ de estos suelos. La cantidad de minerales de arcilla presentes en los Argiudoles, aunque de mineralogía illítica, explicarían su $\beta_{H^+ \text{ media}}$, en un 74 %, no obstante esto, es importante destacar que la significancia de la regresión está ampliamente influenciada por la elevada β_{H^+} del Argiudol Típico 12.

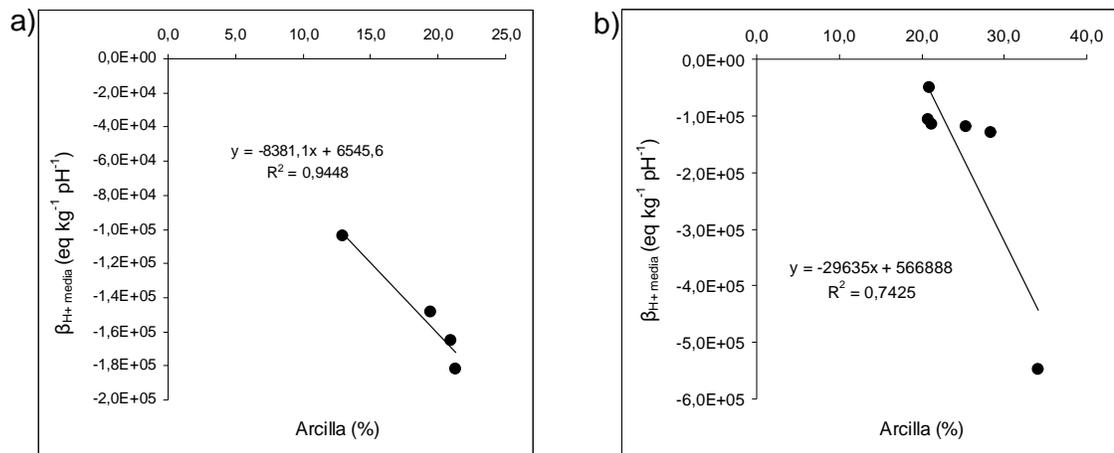


Figura 26. Regresiones lineales entre el contenido de arcilla y la capacidad *buffer* media ($\beta_{H^+ \text{ media}}$) para a) Haplustoles (n = 4) y b) Argiudoles (n = 6). En todos los casos $\alpha = 0,05$.

Los contenidos de limo y $\text{pH}_{\text{inicial}}$ se correlacionaron solamente en Hapludoles ($p < 0,05$). No obstante, la regresión se ajustó con $n = 3$, por lo que perdería fiabilidad.

Los contenidos de limo y $\beta_{\text{H}^+ \text{ media}}$ se correlacionaron solamente en Haplustoles ($p < 0,05$) (Figura 27) explicando un 79 % de la $\beta_{\text{H}^+ \text{ media}}$ de estos suelos. Posiblemente, la calidad de los minerales de arcilla que predominarían en estos suelos, illitas y esmectitas, sea la responsable de la elevada magnitud de contribución de la fracción limo a la $\beta_{\text{H}^+ \text{ media}}$.

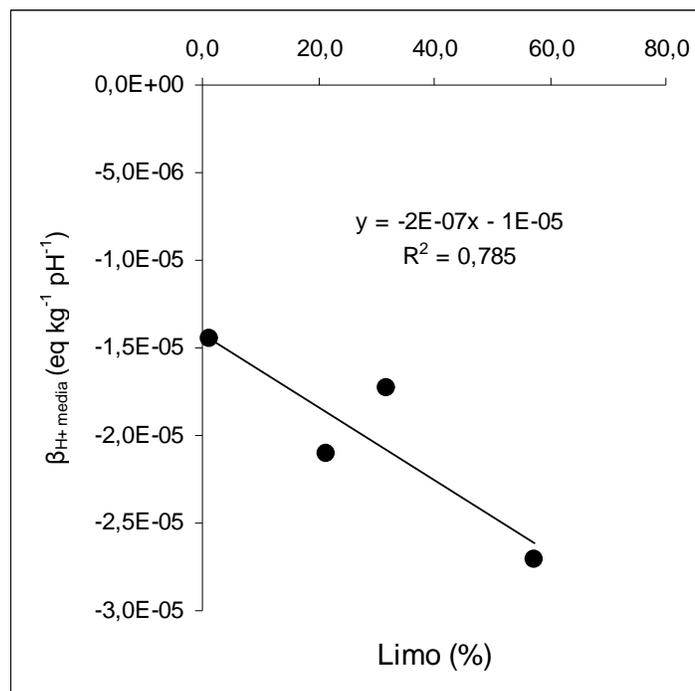


Figura 27. Regresión lineal entre el contenido de limo y la capacidad *buffer* media ($\beta_{\text{H}^+ \text{ media}}$) para Haplustoles ($n = 4$). En todos los casos $\alpha = 0,05$.

Con el objetivo de obtener modelos matemáticos que permitan calcular la tendencia de los suelos loésicos agrícolas de Argentina a la acidificación, se

realizaron regresiones lineales múltiples. Las regresiones lineales múltiples explicaron la influencia de variables deducidas de etapas anteriores del estudio, tales como MO, CIC, la presencia de carbonato de calcio, de arcilla + limo y de arcilla y limo, como variables independientes, sobre $pH_{inicial}$ y la $\beta_{H^+ media}$, variables dependientes, de todos los suelos (Eq. [7] y [8]):

$$pH_{inicial} = 6,19 - 0,21 MO + 0,01 CIC + 0,46 carbonato + 0,001 a + l + 0,001 a + 0,0004 l$$

$$R^2_{ajustado} = 0,7527; n = 13; p < 0,05 \quad \text{Eq. [7]}$$

$$B_{H^+ media} = -1,9 \cdot 10^4 + 2,1 \cdot 10^4 MO + 1,9 \cdot 10^4 CIC - 1,3 \cdot 10^5 carbonato - 2,8 \cdot 10^4 a + l + 3,0 \cdot 10^4 a + 3,0 \cdot 10^4 l$$

$$R^2_{ajustado} = 0,7827; n = 13; p < 0,05 \quad \text{Eq. [8]}$$

siendo $pH_{inicial}$, el pH de los suelos en la condición de referencia, $B_{H^+ media}$ la capacidad *buffer* media, expresado en $eq \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$; MO el contenido de materia orgánica, en porcentaje; CIC la capacidad de intercambio catiónico, en $cmol_c \text{ kg}^{-1}$; *carbonato* el contenido de carbonato de calcio, en porcentaje; *a+l* los contenidos de arcilla y limo, en porcentaje; *a* el contenido de arcilla, en porcentaje; y, *l* el contenido de limo, en porcentaje.

Los parámetros que más explicaron el $pH_{inicial}$ de los suelos fueron MO (negativamente) y la presencia de carbonato libre (positivamente), mientras que CIC, arcilla + limo, arcilla y limo fueron los que mejor explicaron la $\beta_{H^+ media}$ de los suelos, en consistencia con los resultados obtenidos de los análisis de regresión simple presentados y discutidos previamente en el presente capítulo.

El $pH_{inicial}$ de los suelos está dado por las reacciones de intercambio catiónico de la MO y de disolución de los carbonatos, de cinética rápida. Es decir,

a menores contenidos de MO y mayor presencia de carbonato de calcio libre, mayores son los valores de $pH_{inicial}$ de los suelos. Por ello los mayores valores de $pH_{inicial}$ de Haplustoles que de Hapludoles y de Argiudoles, tal como se mencionó previamente en el presente capítulo.

La $\beta_{H^+ media}$ fue definida por reacciones de intercambio catiónico y disolución de minerales, de cinética más lenta, de las fracciones minerales arcilla y limo. Es decir, mayores contenidos de fracciones finas, arcilla y limo, y de mejor calidad, esto es con predominancia de minerales del tipo 2:1 por sobre los amorfos y de tipo 1:1, mayor es la $\beta_{H^+ media}$ de los suelos. Esto es consistente con la mayor $\beta_{H^+ media}$ de Haplustoles y Argiudoles que de Hapludoles.

Asimismo, se realizó una regresión lineal múltiple para predecir el pH final (pH_{final}) de los suelos luego del agregado de H^+ , provenientes de la fertilización. La regresión lineal múltiple explicó, al igual que en las ecuaciones 7 y 8, la influencia de la MO, la CIC, la presencia de carbonato de calcio, de arcilla + limo y de arcilla y limo, así como también de los H^+ adicionados, como variables independientes, sobre el pH final de todos los suelos (Eq. [9]):

$$pH_{final} = 6,19 - 0,21 MO + 0,01 CIC + 0,46 carbonato + 0,001a + l + 0,001a + 0,0004l - 2,4510^{-8} H^+$$

$$R^2_{ajustado} = 0,7553; n = 65; p < 0,05 \quad \text{Eq. [9]}$$

donde pH_{final} es el pH de los suelos luego de la adición de H^+ adicionados simulando la fertilización nitrogenada, en eq H^+ ; MO el contenido de materia orgánica, en porcentaje; CIC la capacidad de intercambio catiónico, en $cmol_c kg^{-1}$; $carbonato$ el contenido de carbonato de calcio, en porcentaje; $a+l$ los contenidos

de arcilla y limo, en porcentaje; a el contenido de arcilla, en porcentaje; y , l el contenido de limo, en porcentaje.

El modelo de regresión múltiple desarrollado para estimar el pH final de los suelos, se desarrolló considerando los H^+ adicionados en todos los tratamientos de acidificación realizados a través de las simulaciones *in vitro*, para todos los suelos.

Con el objetivo de validar la hipótesis 2, se realizó la validación del modelo para estimar el pH final de los suelos si la fertilización con urea continúa a las dosis y frecuencias usadas en la actualidad. En primer lugar, el modelo se validó con los datos de pH obtenidos de las simulaciones (3.2), explicando un 75 % de las variaciones de pH. La Figura 28 muestra la correlación entre los valores de pH predichos por el modelo y los valores de pH medidos luego de las simulaciones:

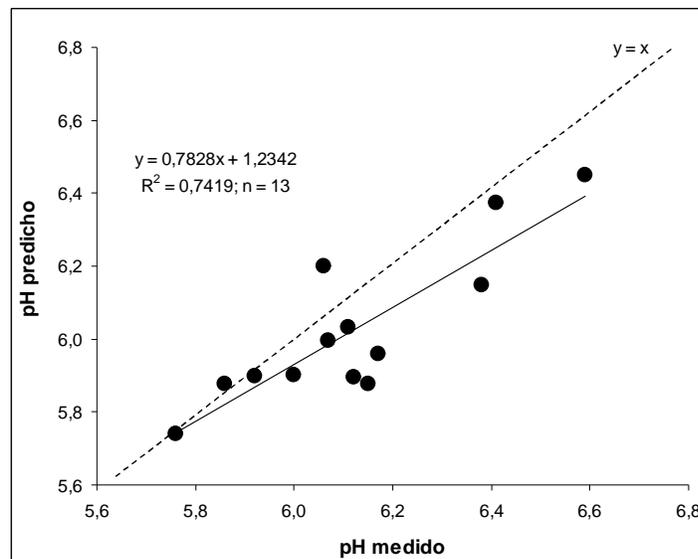


Figura 28. Regresión lineal entre los valores de pH predichos por el modelo de acidificación y los valores de pH medidos sobre los suelos sometidos al proceso de acidificación. En todos los casos $\alpha = 0,05$.

En segundo lugar, el modelo se validó con los datos de pH medidos en los ensayos de siembra directa de larga duración presentados en 3.1, explicando, en este caso, un 57 % de las variaciones de pH. La Figura 29 muestra la correlación entre los valores de pH predichos por el modelo y los valores de pH medidos en los ensayos de siembra directa, fertilizados con urea:

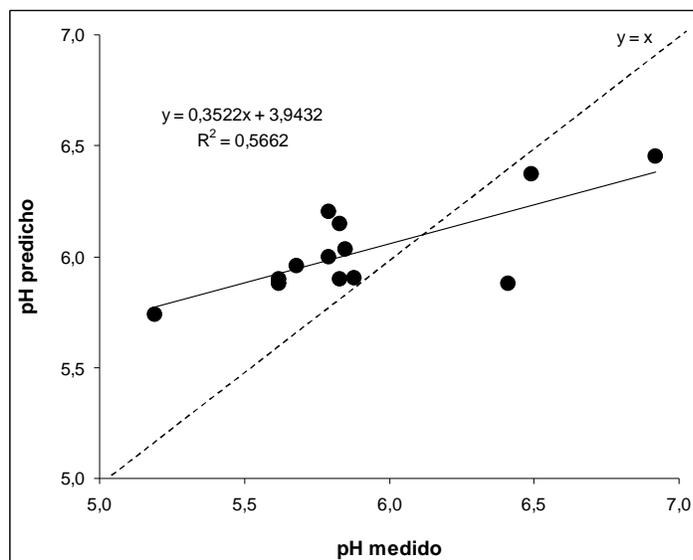


Figura 29. Regresión lineal entre los valores de pH predichos por el modelo de acidificación y los valores de pH medidos sobre los suelos provenientes de los ensayos de siembra directa, fertilizados con urea. En todos los casos $\alpha = 0,05$.

Los valores de pH fueron predichos en un 75 % por el modelo (Eq. 9) cuando la validación se realizó sobre los valores de pH medidos sobre los suelos luego de ser sometidos al proceso de acidificación *in vitro*. Sin embargo, cuando el modelo se validó frente a los valores de pH medidos sobre los suelos fertilizados con urea de los ensayos de larga duración, los valores de pH fueron

predichos en un 57 % por el modelo. De esto último se obtiene como resultado que, a valores bajos de pH medidos, el modelo sobrestima los efectos de la adición de H^+ , mientras que, a valores más altos, los subestima (Figura 29). Esto no ocurrió cuando el modelo se validó con los datos obtenidos de las simulaciones del proceso de acidificación, obteniendo un muy buen ajuste. No obstante, el modelo también subestimó los valores de pH predichos cuando los valores de pH medidos fueron altos (Figura 28). Posiblemente, otros efectos, no contemplados por el modelo desarrollado a partir de las simulaciones *in vitro*, como la incorporación de H^+ provenientes de las precipitaciones (3.1), contribuirían al proceso de acidificación.

Prácticas de manejo que disminuyan los contenidos de materia orgánica de los suelos afectarían en mayor magnitud a los Argiudoles. Por un lado, generarían un aumento del pH pero por otro, disminuirían las cargas variables asociadas y, por lo tanto, parte de los sitios disponibles para que tengan lugar las reacciones de intercambio catiónico. Por lo tanto, las prácticas de manejo que afecten los niveles de materia orgánica de estos suelos, disminuirían su capacidad *buffer*.

La fertilización continua a las dosis y frecuencias usadas en la actualidad afectarían, en primer lugar, a los Hapludoles, ya que son los que poseen menos mecanismos para resistir cambios en sus propiedades químicas y mineralógicas ante la adición de H^+ , dados sus bajos contenidos de materia orgánica y sus texturas más gruesas (Tabla 3).

Luego de los Hapludoles, los Argiudoles serían los suelos con tendencia a ser degradados química y mineralógicamente por fertilización. Los Argiudoles son los suelos más acidificados en la actualidad y, a su vez, son los suelos que presentaron diferencias significativas en sus valores de pH entre tratamientos de

fertilización, como se demostró en 3.1. No obstante esto, los Argiudoles serían los suelos con más mecanismos para resistir disminuciones en sus valores de pH ante la adición de H^+ , dados por su abundancia de materia orgánica y fracciones finas (Tabla 3).

Por último, los suelos menos susceptibles a la acidificación serían los Haplustoles. Esto es debido a que los Haplustoles serían los suelos que, por un lado, menos aplicación de urea recibirán en el futuro (Tabla 2) y que, por otro lado, aquellos que cuentan con la presencia de carbonato (Tabla 3) y con contenidos relativamente altos de materia orgánica (Tabla 3).

3.3. MECANISMOS DE RESPUESTA DE LOS SUELOS LOÉSSICOS AGRÍCOLAS DE ARGENTINA A LA ACIDIFICACIÓN^{*2}

3.3.1. Introducción

Los resultados presentados y discutidos en 3.1 indican que existe una acidificación incipiente en los suelos loésicos agrícolas de Argentina. El clima sería el factor determinante de los valores de pH de los suelos. La fertilización aceleraría este fenómeno en los suelos que recibieron las mayores dosis de urea durante períodos de tiempo más prolongados. Por otro lado, los resultados presentados y discutidos en 3.2 indican que los suelos, de acuerdo con su composición, reaccionan de manera diferente ante la adición de H⁺ provenientes de los fertilizantes. Por ello, resultó pertinente estudiar en detalle, en función de la composición del material parental, cuáles son las sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez, en función de la evolución de los suelos. Por lo tanto se plantea el interrogante acerca de cuáles serían los mecanismos de respuesta de los suelos loésicos agrícolas de Argentina, a las disminuciones de pH que pudieran producirse en un futuro. Las distintas respuestas de los suelos ante disminuciones en sus valores de pH, obedecerían a que aquellos suelos con bajos contenidos de materia orgánica y/o de textura gruesa y/o con predominio de minerales illíticos por sobre los esmectíticos en sus fracciones minerales más finas, arcilla y limo, serían más susceptibles a degradarse química y

^{*2} Parte de los resultados aquí presentados fueron publicados en: Iturri, L.A. & Buschiazzo, D.E. 2014. Cation exchange capacity and mineralogy of loess soils with different amounts of volcanic ash. CATENA. 121, 81-87. DOI: 10.1016/j.catena.2014.04.021

mineralógicamente por acidificación. Para ello, se estudió el origen de las cargas superficiales, considerando la contribución tanto de la fracción orgánica como de la mineral a la CIC total de los suelos, y la contribución, tanto cualitativa como cuantitativa, de las fracciones finas, arcilla y limo, a la CIC.

Los suelos agrícolas de Argentina son principalmente Haplustoles, Hapludoles y Argiudoles que evolucionan a partir de sedimentos loésicos. Los Haplustoles están caracterizados por poseer ciertas cantidades de vidrio volcánico en el material parental (Hepper *et al.*, 2006), de carbonato libre (Buschiazzo, 1988) y, entre las arcillas, esmectitas pobremente cristalizadas, con trazas de caolinita (Scoppa, 1976; Camilión, 1993). Los Argiudoles contienen elevados contenidos de arcilla y materia orgánica (Díaz-Zorita & Buschiazzo, 2006), siendo sus minerales de arcilla, illitas con trazas de caolinita (González Bonorino, 1966). Sobre la base de su composición, dado su elevado contenido de arcilla y materia orgánica, los Argiudoles serían suelos con una menor susceptibilidad a la acidificación que aquellos menos desarrollados, como los Haplustoles y Hapludoles.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una de las propiedades edáficas más importantes asociadas con la fertilidad del suelo (Martel *et al.*, 1978; Thompson *et al.*, 1989). Los contenidos de materia orgánica, junto con la cantidad y el tipo de arcillas, definen la CIC. Es conocido que los minerales 1:1 poseen menores CIC que los 2:1 y que, entre los minerales 2:1, las illitas contribuyen menos a la CIC que las esmectitas (Martín-García *et al.*, 1999; Peinemann *et al.*, 2000). Esto último estaría asociado a la composición, tanto cualitativa como cuantitativa, de los suelos de acuerdo con su diferente evolución a partir del

material parental, como así también, al tipo o composición de ese material parental.

Menos atención ha sido otorgada a la contribución de las fracciones de mayor tamaño que las arcillas a la CIC. Esto es un interrogante en los suelos agrícolas loésicos de Argentina, dado que las fracciones limo muestran cierta capacidad de adsorción de cationes. Morrás (1995) encontró que los limos de la región Chaqueña de Argentina tienen una CIC que varía de 8 a 23 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, mientras que Peinemann *et al.* (2000), para Haplustoles Énticos y Hapludoles Típicos de la Pampa semiárida, encontró que los limos poseen una CIC de entre 6,5 a 7,1 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, en parte debida a la presencia de pseudolimos. Thompson *et al.* (1989) encontraron resultados similares para Mollisoles y Alfisoles de Estados Unidos, en donde las fracciones limo presentaron una CIC de entre 2 a 29 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

El origen de las propiedades electroestáticas de los limos de estos suelos parece estar relacionada con su mineralogía. A pesar de que los sedimentos loésicos del Pleistoceno y del Holoceno sobre los cuales se desarrollan los suelos son mineralógicamente homogéneos, siendo las illitas los minerales predominantes (Buschiazzo, 1988; Imbellone & Teruggi, 1993; Zárate, 2003), las cantidades variables de vidrio volcánico mezclado con los sedimentos loésicos, pueden modificar tal homogeneidad.

La presencia de vidrio volcánico parece definir la mineralogía de la fracción arcilla de los suelos loésicos agrícolas de Argentina: los suelos libres de vidrio volcánico contienen illitas con trazas de caolinita. (González Bonorino, 1965, 1966; Nabel *et al.*, 1999). Zárate & Blasi (1991) y Camilión (1993) argumentan

sobre una posible transformación del vidrio volcánico en nuevas especies minerales sin definir en cuáles.

El comportamiento diferencial de los suelos libres o enriquecidos en vidrio volcánico fue detectado por Buschiazzo *et al.* (1998) y Urioste *et al.* (2006) a través de su diferente capacidad de adsorción de P: los suelos enriquecidos en vidrio volcánico mostraron una adsorción de P mucho mayor que los suelos libres de vidrio volcánico. Los autores atribuyeron tales diferencias a la presencia de minerales con elevada capacidad de adsorción de P en los suelos enriquecidos en vidrio volcánico de la Pampa semiárida, producida aparentemente, por la transformación del vidrio volcánico.

Es aún un interrogante en qué medida las illitas litogénicas o los vidrios volcánicos, originalmente acumulados en las fracciones minerales de tamaño mayor que los limos, se transformaron en especies minerales nuevas y cómo estas transformaciones afectaron la CIC de las arcillas y los limos en cada tipo de suelos. Es sabido que, bajo condiciones húmedas, las illitas pueden disminuir su tamaño, acumulándose en fracciones más finas cambiando escasamente su estructura cristalográfica. En ambientes secos, por otro lado, las illitas permanecen mayormente inalteradas (Dahlgren *et al.*, 2004; Hepper *et al.*, 2006).

Es sabido que los vidrios volcánicos se transforman rápidamente en especies minerales nuevas como óxidos amorfos, alofano o incluso esmectitas, dependiendo de las condiciones ambientales (Shoji *et al.*, 1993; Dubroeuq *et al.*, 1998; Georgoulis & Moustakas, 2010).

Si la transformación de illitas y de vidrios volcánicos ocurrió en los suelos loésicos agrícolas de Argentina, la contribución relativa de los limos a la CIC debería ser mayor en suelos libres de vidrio volcánico que en los suelos

enriquecidos en vidrio volcánico, debido a la mayor presencia de illitas en los limos. Lo contrario es esperado en los suelos enriquecidos en vidrio volcánico, en los cuales los nuevos minerales formados son principalmente acumulados en la fracción arcilla.

En virtud de lo mencionado anteriormente, se plantea determinar la mineralogía de las fracciones minerales de diferente tamaño en suelos con diferentes contenidos de vidrio volcánico y establecer cómo la composición mineralógica afecta la CIC de las fracciones minerales de diferente tamaño. La susceptibilidad de los suelos a la acidificación se evaluará por comparación de la contribución diferencial de las fracciones orgánica y mineral a la CIC, como así también por la proporción y mineralogía de las fracciones finas, arcilla y limo, en relación con su contribución a la CIC total de los suelos.

Hipótesis 3

Los suelos con mayor vulnerabilidad a ser degradados por acidificación serán los que poseen bajos contenidos de materia orgánica, texturas más gruesas y arcillas con predominancia de minerales illíticos por sobre los esmectíticos.

3.3.2. Materiales & métodos específicos

Los procedimientos de muestreo y análisis de los suelos ya fueron descritos en 2.1 y 2.4.

La comparación de las propiedades químicas entre suelos enriquecidos y suelos libres de vidrio volcánico se realizó a través del test *t* de Student para muestras independientes. El α y los programas usados se detallaron en 2.5.

3.3.3. Resultados obtenidos para validar la hipótesis 3

3.3.3.1. Mineralogía de los suelos

La Figura 30 muestra que la fracción limo grueso del Haplustol Éntico del sitio 1 y del Hapludol Típico del sitio 3, ambos enriquecidos en vidrio volcánico, contiene cuarzo y vidrio volcánico. La misma fracción mineral del Hapludol Típico del sitio 7 y el Argiudol Típico del sitio 8, ambos libres de vidrio volcánico, contiene solo cuarzo.

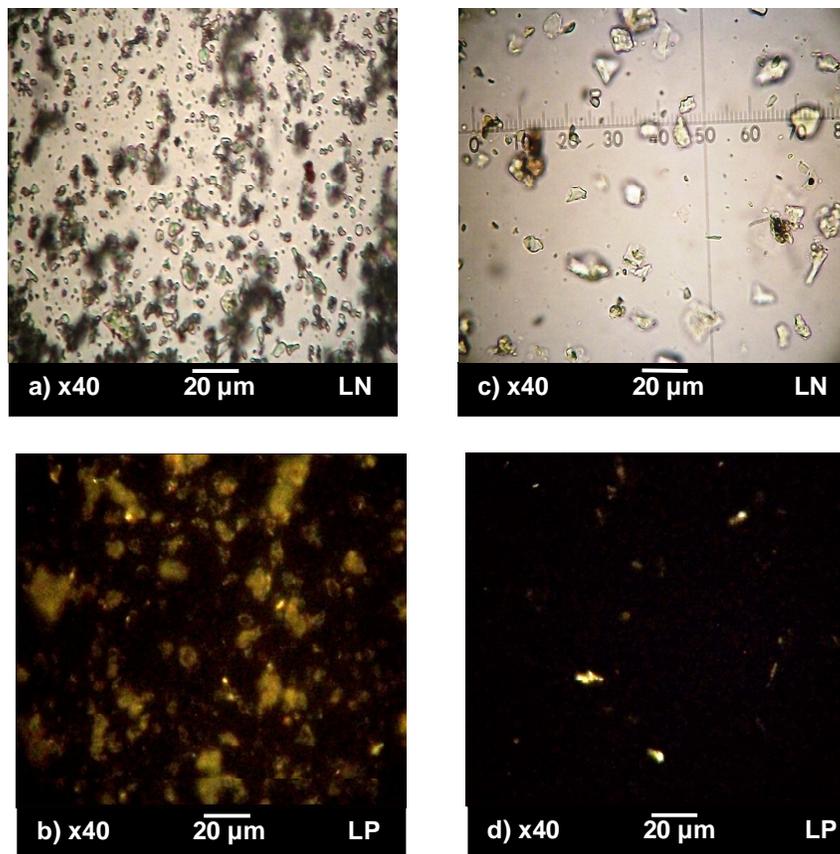


Figura 30. Vista general de la composición mineral de la fracción limo grueso ($20 \leq \emptyset \leq 50 \mu\text{m}$) de un suelo libre de vidrio volcánico (Hapludol Típico del sitio 7) con a) abundancia de granos de cuarzo observados con luz normal (LN) y b) luz polarizada (LP), y un suelo enriquecido en vidrio volcánico (Haplustol Éntico del sitio 1) con c) cuarzo y vidrio volcánico observados con LN y d) LP.

La fracción limo grueso contiene, teóricamente, los minerales litogénicos, es decir, aquellos heredados del material parental. Los resultados de la Figura 30 indican que el vidrio volcánico está solamente presente en Haplustoles y Hapludoles de la Pampa semiárida y ausentes en Hapludoles y Argiudoles de la Pampa húmeda. Es aún un interrogante si los vidrios volcánicos estaban

originalmente también presentes en suelos de la Pampa Húmeda y, actualmente, no se detectan debido a su completa meteorización bajo las condiciones más húmedas de la región, o bien, debido a la mayor edad de los suelos asociados con ambientes más estables. Ha sido ampliamente reportado que los vidrios volcánicos están ausentes, o su contenido es muy bajo, en el material parental de los suelos de la Pampa Húmeda (Larsson, 1939; Teruggi, 1957; Imbellone & Camilión, 1993; Zárate & Blasi, 1993, Hepper *et al.*, 2006). Asimismo, no obstante las numerosas evidencias de que la mayoría de los minerales se originaron en Los Andes, Morrás (1999) sugiere que ha habido una contribución de materiales desde otras fuentes y que estos serían los sedimentos que actúan como materiales constitutivos de los horizontes superficiales en los Argiudoles y algunos Hapludoles del norte de la región Pampeana, reforzando la teoría acerca de la ausencia de vidrio volcánico en el material parental de estos suelos.

En el Hapludol Típico del sitio 3 se detectaron altos contenidos de vidrio volcánico. En la Figura 31 se observa un ejemplar de este mineral que es representativo de la mayoría de los encontrados en esta muestra, el que se encuentra altamente meteorizado, con numerosas estructuras vesiculares de diferentes tamaños y distinto grado de degradación de sus bordes.

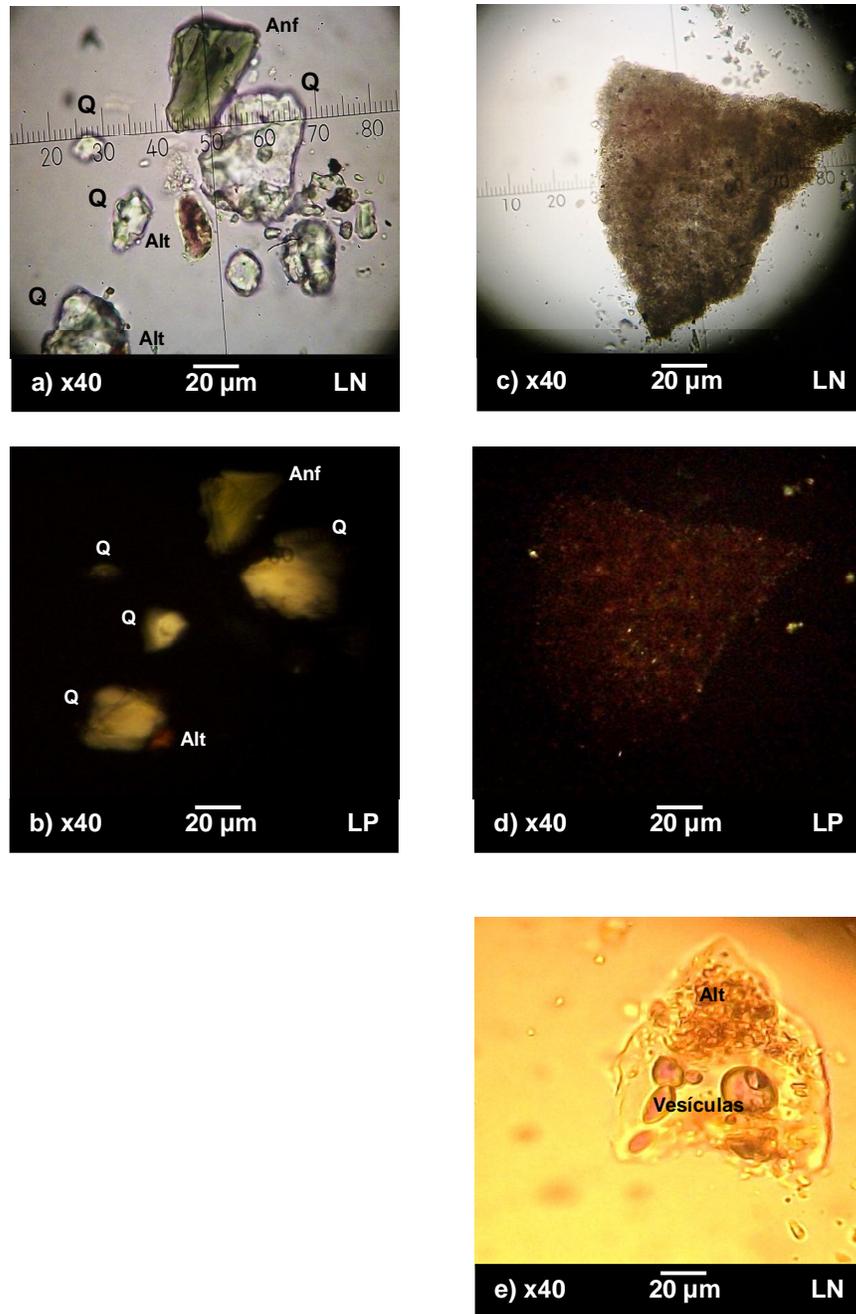


Figura 31. Vista detallada de la composición mineral de la fracción limo grueso ($20 \leq \varnothing \leq 50 \mu\text{m}$) del Argiudol Típico del sitio 8, libre de vidrio volcánico con a) granos de cuarzo inalterados observados a la luz normal (LN) y b) luz polarizada (LP), del Hapludol Típico del sitio 3, enriquecido en vidrio volcánico con c) un vidrio altamente meteorizado observado a la LN y d) LP, y el Haplustol Éntico del

sitio 1, enriquecido en vidrio volcánico con e) un vidrio volcánico vesicular parcialmente alterado en su parte interna superior (LN). Q: cuarzo; Alt: alterita; Anf: anfíbol.

Los granos de cuarzo, tanto de suelos enriquecidos como libres de vidrio volcánico, no mostraron signos de meteorización (Figura 31). Algunos están unidos entre sí, posiblemente por mecanismos físicos, actuando los espacios entre cada grano como sitios para la deposición de materiales coloidales. Tal efecto puede observarse en la alterita adherida a un grano de cuarzo de la Figura 31.a.

Las observaciones con microscopio petrográfico no permitieron detectar minerales illíticos, ya que no son detectables con esta metodología. No obstante, este mineral, de buen estado de cristalización, pudo identificarse mediante análisis de difracción de rayos X (Tabla 8), en la fracción limo de todos los suelos, lo que confirma su presencia en los materiales parentales y su carácter litogenético.

Tabla 8. Contenidos relativos y cristalinidad (C) de los minerales de arcilla acumulados en fracciones minerales de distinto tamaño de los suelos estudiados.

Suelo	Fracción	Illitas		Esmectitas		Interestratificados	
		%	C	%	C	%	C
<i>Con vidrio volcánico</i>							
1	a	40	R	10	R	50	M
	LF	60	R	10	R	25	M
	LM	70	B	5	R	20	M
	LG	65	B	T	-	15	M
3	a	40	R	10	R	50	M
	LF	80	B	T	-	20	M
	LM	70	B	T	-	20	M
	LG	70	B	T	-	20	M
<i>Sin vidrio volcánico</i>							
7	a	60	R	10	R	15	M
	LF	75	B	T	-	15	M
	LM	80	B	T	-	5	M
	LG	85	B	T	-	5	M
8	a	65	B	5	R	25	M
	LF	85	B	T	-	5	M
	LM	95	B	T	-	5	M
	LG	95	B	T	-	5	M

B: buena; R: regular; M: mala; T: trazas. Los números identifican los suelos.

Los contenidos de illita de la fracción limo fueron mayores en el Hapludol Típico del sitio 7 y en el Argiudol Típico del sitio 8, ambos suelos libres de vidrio volcánico (contenidos de illita de entre 75 y 95 %) que en el Haplustol Éntico del sitio 1 y en el Hapludol Típico del sitio 3, enriquecidos en vidrio volcánico (contenidos de illita de entre 60 y 80 %). La menor cantidad de illitas detectadas en los limos del Haplustol y el Hapludol enriquecidos en ceniza volcánica puede estar asociada con la mayor proporción de vidrio volcánico en estos suelos. La menor cantidad relativa de illita en los limos del Haplustol y el Hapludol en relación con el Argiudol, estuvo dada por la presencia de vidrio volcánico en el material parental de estos suelos y su ausencia en el Argiudol.

La Tabla 8 muestra que la fracción arcilla de todos los suelos contiene illitas y esmectitas pobremente cristalizadas. La proporción de esmectitas es mayor en el Haplustol Éntico del sitio 1 enriquecido en vidrio volcánico (contenido de esmectita de 10 %) que en el Argiudol Típico del sitio 8, libre de vidrio volcánico (contenido de esmectita de 5 %). Lo opuesto ocurrió con las illitas (40 % y 62,5 %, respectivamente). Las illitas de la fracción arcilla también están inalteradas.

La mayor proporción de esmectitas en los suelos enriquecidos en vidrio volcánico pudo haber sido producida por la meteorización del vidrio volcánico. Las cenizas volcánicas se transforman en óxidos amorfos en muchos suelos (Vidales *et al.*, 1985; Prudêncio *et al.*, 2002; Georgoulas & Moustakas, 2010). Esto parece no haber sucedido en el Haplustol y el Hapludol enriquecidos en vidrio volcánico, dado que los cocientes $Al_0:Al_3$ y $Fe_0:Fe_3$, índices de las cantidades relativas de óxidos amorfos en relación al contenido de óxidos cristalinos de aluminio y hierro, no fueron diferentes ($p > 0,05$) a los del Hapludol y el Argiudol libres de vidrio volcánico (Tabla A-3). Estos resultados coinciden con los de Hepper *et al.* (2006), quienes encontraron que los suelos de la Pampa semiárida enriquecidos en ceniza volcánica no contienen alofanos, y con los de Parfitt & Kimble (1989) quienes hallaron que los componentes no cristalinos están raramente presentes en suelos bajo regímenes hídricos ústico, xérico o arídico debido a la lixiviación restringida de sílice. Singer *et al.* (2004) en un estudio de suelos volcánicos bajo condiciones semiáridas, encontraron que la ausencia de alofano y de óxidos amorfos se atribuye a un período seco extendido y a la mayor edad del material parental.

Los elevados y negativos valores de ΔpH , i.e. la diferencia entre el pH_{KCl} ($\text{pH } 1:2,5 \text{ suelo:KCl } 1 \text{ mol dm}^{-3}$) y el pH_{W} ($\text{pH } 1:2,5 \text{ suelo:agua}$) ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{W}}$), que indica la predominancia de cargas superficiales positivas o negativas (Tabla 3), demostró que tanto los suelos enriquecidos como los libres de vidrio volcánico poseen únicamente cargas superficiales negativas (Mekaru & Uehara, 1972) y que las cargas positivas superficiales no están presentes. Esto también significa que aquellas sustancias como el alofano o la caolinita, los cuales están positivamente cargados, tampoco están presentes en las muestras analizadas.

Los menores valores de ΔpH encontrados en suelos enriquecidos en vidrio volcánico que en los libres de vidrio volcánico ($p < 0,05$) probablemente se debieron a la presencia de carbonato libre en el *topsoil* de las muestras de suelo de la Pampa semiárida (Buschiazzo, 1988) (Tabla 3).

Las esmectitas de la fracción arcilla, tanto del Haplustol como del Hapludol enriquecidos, como del Hapludol o del Argiudol libres de ceniza volcánica, estaban pobremente cristalizadas. Por el contrario, las illitas de la misma fracción mineral de los suelos libres de vidrio volcánico tendieron a estar mejor cristalizadas que en aquellos enriquecidos en vidrio volcánico. La mejor cristalinidad de las illitas de los suelos libres de vidrio volcánico puede ser un índice de la transformación de las illitas litogénicas en illitas de un tamaño menor, las cuales permanecen cristalográficamente inalteradas, acumulándose preferentemente en la fracción arcilla de los suelos libres de ceniza volcánica bajo condiciones más húmedas, que en los suelos enriquecidos en vidrio volcánico, bajo condiciones más secas. Esto coincide con resultados de González Bonorino (1965, 1966); Zárate & Blasi, (1991) y Camilión (1993), quienes indicaron que la pedogénesis solo cambia el tamaño de las illitas de regiones húmedas de la

región Pampeana, transformándose en especies de menor tamaño, sin sufrir cambios cristalográficos.

La transformación de illitas litogénicas en illitas más finas por pedogénesis en suelos de la Pampa húmeda ha sido mencionada por varios autores (González Bonorino, 1965, 1966; Zárate & Blasi, 1991; Camilión, 1993). La Figura 32 muestra que la fracción arcilla fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) de los suelos libres de vidrio volcánico está dominada por illitas, mientras que la misma fracción mineral de los suelos enriquecidos en vidrio volcánico no muestra reflexiones para ningún mineral de arcilla. Posiblemente, la incipiente pedogénesis no acumuló esmectitas en la fracción arcilla fina de los suelos enriquecidos en vidrio volcánico.

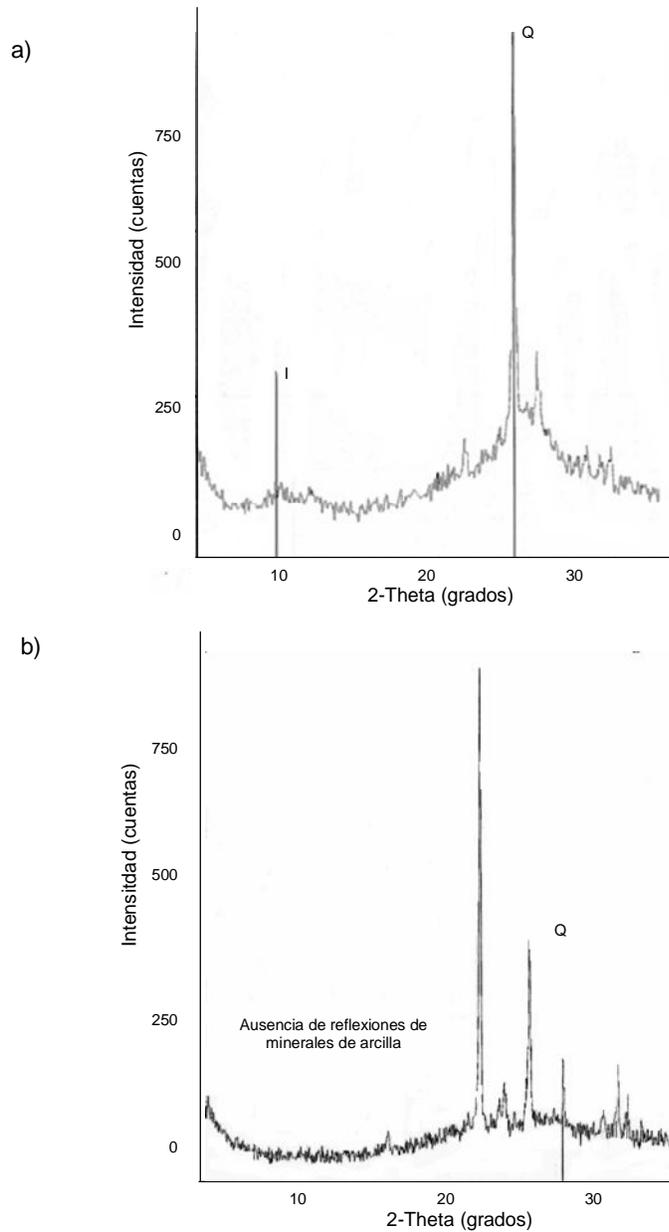


Figura 32. Análisis de difracción de rayos X de la fracción arcilla fina (aF, $\phi < 0,2 \mu\text{m}$) del a) Hapludol Típico del sitio 7, libre de vidrio volcánico y del b) Haplustol Éntico del sitio 1, enriquecido en vidrio volcánico. I: illita; Q: cuarzo; los picos no identificados corresponden a sustancias usadas en el pretratamiento de las muestras.

3.3.3.2. Origen de la capacidad de intercambio catiónico de los suelos

La CIC fue significativamente mayor en el Hapludol Típico y el Argiudol Típico libres de vidrio volcánico (en promedio $24,24 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) que en el Haplustol Éntico y el Hapludol Típico enriquecidos en vidrio volcánico (en promedio, $18,34 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) (Tabla 3). Esto coincide con el predominio de fracciones más finas de los suelos libres de vidrio volcánico y no con sus contenidos de materia orgánica, los cuales son bastante similares entre los suelos libres (Hapludol Típico 7 y Argiudol Típico 8) y suelos enriquecidos en vidrio volcánico (Haplustol Éntico 1 y Hapludol Típico 3). Los suelos con bajos contenidos de materia orgánica presentarían una mayor tendencia a la acidificación debido a la menor CIC. No obstante, no se detectaron tendencias definidas de la CIC de la fracción orgánica dados los similares contenidos de materia orgánica de los cuatro suelos seleccionados para este estudio. Sin embargo, cuando se analizaron los contenidos de materia orgánica de todos los suelos estudiados, los Argiudoles fueron los suelos que poseyeron los contenidos más altos (Tabla 3).

La Figura 33 muestra que la CIC de las fracciones minerales (excluyendo el efecto de los contenidos de la materia orgánica) fue menor en los suelos enriquecidos (en promedio de ambos suelos: $9,50 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) que en los libres de vidrio volcánico (en promedio de ambos suelos: $15,07 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$). Estas diferencias coinciden con la mayor cantidad de arcillas de suelos libres de vidrio volcánico, principalmente el Argiudol Típico (Tabla 3). No obstante, la contribución relativa de toda la fracción mineral (a, LF, LM y LG) a la CIC total fue similar en todos los suelos, promediando un 54 % de la CIC total.

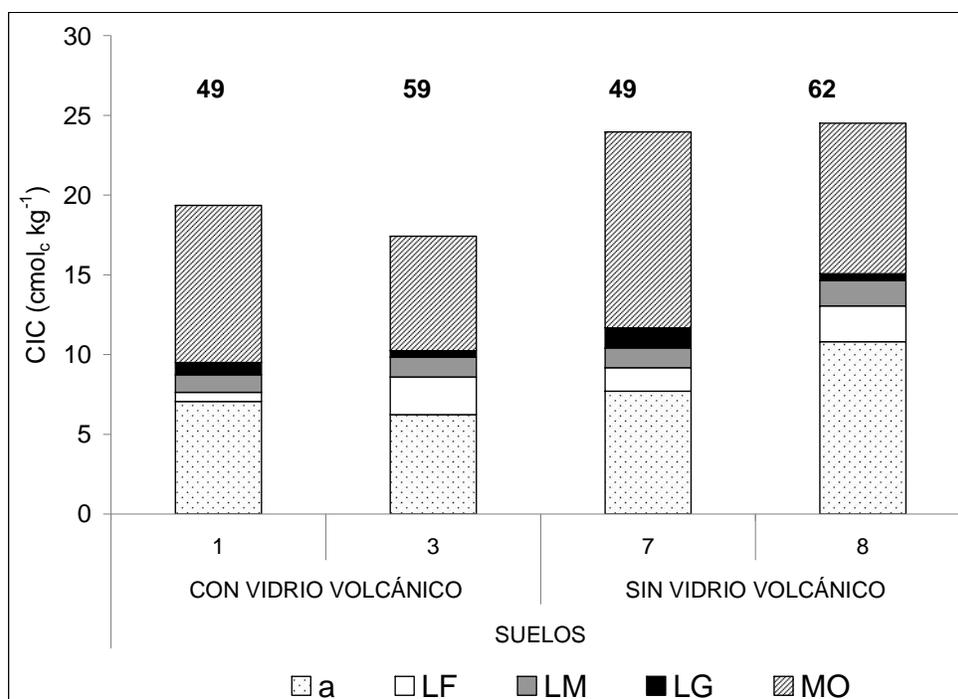


Figura 33. CIC de las fracciones mineral y orgánica de los suelos estudiados. Los números encima de las barras son los cocientes entre la CIC_R y la CIC, es decir, la proporción entre la CIC de la fracción mineral y la aportada por la materia orgánica (MO). a: arcilla; LF: limo fino; LM: limo medio; LG: limo grueso. Los números identifican los suelos.

La CIC de las fracciones limo (LF, LM y LG) fue similar en el Haplustol y el Hapludol enriquecidos en vidrio volcánico (18 % de la CIC total y 32 % de la CIC mineral, en promedio para ambos suelos) y en el Hapludol y el Argiudol libres de vidrio volcánico (17 % de la CIC total y 31 % de la CIC mineral, en promedio para ambos suelos) (Tabla 9).

Tabla 9. Proporción, capacidad de intercambio catiónico absoluta (CIC_A) y contribución a la CIC total, de las fracciones minerales de distinto tamaño de los suelos estudiados.

Suelo	Fracción textural	Proporción de la fracción textural	CIC	Contribución A CIC _T
		(%)	(cmol _c kg ⁻¹)	(%)
<i>Con vidrio volcánico</i>				
1	a	12,34	57,21	38,64
	LF	7,55	7,51	2,95
	LM	5,07	21,74	5,73
	LG	8,86	8,70	4,01
3	a	12,54	49,69	35,77
	LF	8,87	26,68	13,58
	LM	7,31	16,98	7,12
	LG	6,58	6,09	2,03
<i>Sin vidrio volcánico</i>				
7	a	17,04	45,22	32,16
	LF	6,66	22,00	6,12
	LM	8,96	13,89	5,19
	LG	18,56	6,79	5,26
8	a	28,45	37,96	44,06
	LF	23,76	9,44	9,15
	LM	27,07	5,94	6,56
	LG	12,88	3,25	1,71

a: arcilla; LF: limo fino; LM: limo medio; LG: limo grueso. CIC_T = Capacidad de intercambio catiónico total. Los números identifican los suelos.

El LF contribuyó entre 3 y 14 % a la CIC de todo el suelo y entre 6 y 23 % a la CIC mineral (Tabla 9). Esta contribución se ordenó en la secuencia Hapludol Típico del sitio 3 (CEC_R = 2,37 cmol_c kg⁻¹) > Argiudol Típico del sitio 8 (2,24 cmol_c kg⁻¹) > Hapludol Típico del sitio 7 (1,47 cmol_c kg⁻¹) > Haplustol Ético del sitio 1 (0,57 cmol_c kg⁻¹), siendo los valores medios 1,47 y 1,86 cmol_c kg⁻¹ para los suelos

enriquecidos y los libres de vidrio volcánico, respectivamente. No obstante, tales valores no fueron diferentes entre sí ($p > 0,05$).

La contribución relativa del LF a la CIC en el Hapludol Típico del sitio 3 puede ser atribuida a su composición mineralógica, basada principalmente en esmectitas e interestratificados illita-esmectita. El Argiudol Típico del sitio 8 mostró menor CIC que la esperada para su elevado contenido de LF, probablemente debido a la naturaleza illítica de esta fracción.

En el Hapludol Típico del sitio 7 y en el Haplustol Éntico del sitio 1, la baja contribución relativa del LF a la CIC parece ser resultado de la baja proporción de dicha fracción mineral (7 y 8 %, respectivamente) (Tabla 7) y, en el Hapludol Típico del sitio 7, además, de su mineralogía illítica.

La contribución del LM y del LG a la CIC de los suelos fue similar y relativamente baja en todos los suelos: entre 5 y 7 % y entre 2 y 5 %, respectivamente (Tabla 9). Además, la contribución del LM y del LG a la CIC mineral fue, respectivamente, entre 11 y 12 % y entre 3 y 11 %.

La contribución de las arcillas a la CIC total fue bastante similar en suelos enriquecidos y en suelos libres de vidrio volcánico (36 y 38 %, respectivamente) (Tabla 9). Las arcillas también contribuyeron de manera similar a la CIC mineral de ambos tipos de suelos (68 y 69 %, respectivamente).

Las fracciones finas de los suelos explicaron entre un 49 % y un 62 % de la CIC. No obstante, la contribución relativa de los limos a la CIC fue relativamente alta en todos los suelos. Esto permite inferir que las propiedades electroquímicas de la fracción mineral de los suelos estudiados no son solamente definidas por las arcillas, sino que también por los limos.

A pesar de las contribuciones similares de la fracción mineral a la CIC en todos los suelos estudiados, el origen de las cargas superficiales negativas parece ser diferente en cada tipo de suelo: en los enriquecidos en vidrio volcánico (Haplustol Éntico 1 y Hapludol Típico 3) la CIC parece estar relacionada con la presencia de minerales illita y esmectita (Tabla 8). Aún cuando la cantidad de esmectitas es relativamente baja en estos suelos (5 – 10 %), su contribución a la CIC total del suelo es relativamente alta (Borchardt, 1985). Por el contrario, en los suelos libres de vidrio volcánico (Hapludol Típico 7 y Argiudol Típico 8) la CIC parece estar relacionada con la elevada proporción de fracciones finas dentro de sus componentes minerales, principalmente arcillas y limos (Tablas 3 y 5) más que con la presencia de illitas, que aportan relativamente pocas cargas superficiales negativas (Borchardt, 1985).

El limo total contribuyó, en promedio de todos los suelos estudiados, 17 % a la CIC total. Los valores de CIC encontrados aquí son algo menores a aquellos hallados por Morrás (1995), Asadu *et al.* (1997) y Soares *et al.* (2005) pero bastante similares a los encontrados por Peinemann *et al.* (2000). Las diferencias pueden estar relacionadas con el tipo de suelo y las fracciones de suelo analizadas en cada caso: Morrás (1995), Asadu *et al.* (1997), y Soares *et al.* (2005) analizaron la fracción limo cuyo diámetro de partícula está comprendido entre 2 y 20 μm , mientras que Peinemann *et al.* (2000), analizó toda la fracción limo (partículas cuyo diámetro está comprendido entre 2 y 50 μm).

El LF contribuyó alrededor de 43 % a la CIC de toda la fracción limo tanto en los suelos enriquecidos como en los suelos libres de vidrio volcánico. La sumatoria de la contribución del LF y el LM (fracciones con un diámetro de 2 a 20 μm) fue 79 %. Estos resultados indican que tanto la fracción LF como la LM son

las que más contribuyeron a la CIC. Por lo tanto, en los estudios relacionados con la química de los suelos loésicos agrícolas de Argentina no resulta necesario analizar separadamente las fracciones limo según su tamaño de partícula.

Puede concluirse que la presencia o ausencia de vidrio volcánico en los suelos agrícolas de Argentina estudiados no afectó la contribución relativa a la CIC, pero si al origen de dicha contribución: en los suelos libres de vidrio volcánico estuvo más relacionado con la cantidad de fracciones minerales de tamaño fino mientras que en los suelos enriquecidos en vidrio volcánico, con la mayor cantidad de minerales de arcilla negativamente cargados.

Los suelos con predominio de minerales amorfos / interestratificados illita-esmectita en la fracciones finas por sobre los de tipo 2:1 serán más susceptibles a ser degradados por acidificación. Dada su menor proporción de cargas eléctricas por unidad de superficie de los minerales 1:1 respecto de los 2:1, suelos enriquecidos en minerales 1:1 resultarán más susceptibles a ser degradados químicamente. Los Haplustoles, con abundancia de minerales esmectíticos provenientes de la meteorización del vidrio volcánico serán menos vulnerables a la acidificación que los suelos con predominio de minerales de naturaleza illítica, como los Argiudoles y Hapludoles.

Las arcillas son la principal fracción mineral responsable de la CIC de los suelos enriquecidos en ceniza volcánica, el Haplustol Éntico y el Hapludol Típico de los sitios 1 y 3. A su vez, tanto las arcillas como los limos son la fracción mineral responsable de la CIC en los suelos libres de ceniza volcánica, el Hapludol Típico y el Argiudol Típico de los sitios 7 y 8. Por ello, fenómenos de degradación, como la erosión eólica o la hídrica, los cuales, es sabido, decrecen los contenidos de ambas fracciones minerales en los suelos (Aimar, 2002;

Buschiazzo et al., 2007), afectarán relativamente más la CIC de los suelos libres de vidrio volcánico que la de los suelos enriquecidos en vidrio volcánico de Argentina. Disminuciones porcentuales similares en los contenidos de materia orgánica en el horizonte A afectarán a ambos tipos de suelos de manera relativamente similar, aunque este efecto sería algo menos importante en los Argiudoles, por ser los suelos con los contenidos más altos de materia orgánica.

Los suelos más susceptibles a la acidificación, por ser suelos con predominio de fracción arena asociados a bajas cantidades de materia orgánica y arcillas 2:1, serán los Hapludoles. Los Argiudoles son los suelos más acidificados en el presente, tal como se discutió en 3.1, pero serían algo menos susceptibles a ser degradados por acidificación que los Hapludoles, debido a sus contenidos elevados de fracciones finas, no obstante su mineralogía illítica, y materia orgánica. Los Haplustoles enriquecidos en cenizas volcánicas que evolucionan a minerales esmectíticos, presentarán una mayor resistencia a la degradación, dada la calidad de minerales de arcilla presentes en sus fracciones finas.

CAPÍTULO 4

Discusión general. Conclusiones.

4.1. DISCUSIÓN GENERAL

Los interrogantes principales de la presente tesis se refieren a cuál es el estado actual, las tendencias futuras y los mecanismos de respuesta de suelos fertilizados con nitrógeno, ante los efectos sobre el pH que tendría la incorporación de H^+ a partir de estos fertilizantes.

En cuanto el primer interrogante, referido al estado actual del pH de los suelos estudiados, pudo comprobarse que las condiciones climáticas (cociente entre la precipitación media anual y la temperatura media anual de cada sitio, PMA/TMA^{-1}) explicaron un 60 % de variabilidad del pH (pH_W y el pH_{KCl}) de los horizontes A, tanto fertilizados como no fertilizados: los valores de pH disminuyeron con el aumento de este cociente (Tabla 10). Los resultados obtenidos validaron la hipótesis 1 que planteaba que las condiciones climáticas determinan los valores de pH de los suelos.

Los valores de pH_W difirieron de los de pH_{KCl} en más de 1 punto en todos los suelos analizados, lo que es índice de la existencia de un proceso generalizado de acidificación en todos ellos. Estas diferencias fueron mayores en suelos de ambientes secos, menos desarrollados, con contenidos más bajos de materia orgánica que en los suelos más desarrollados de ambientes húmedos. Esto indica que la acidificación ha sido más importante en suelos con menos sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez (Tabla 10). Sin embargo, los valores absolutos de pH de estos suelos, comprendidos entre 6,5 y 7,0 aun en los casos fertilizados, no representan riesgos para el desarrollo de las plantas ni la desnaturalización de arcillas.

En general, suelos con una mayor historia de fertilización nitrogenada (mayores dosis de urea y / o períodos de fertilización más prolongados),

especialmente los Argiudoles, presentaron diferencias significativas en sus valores de pH entre la condición no fertilizada y la fertilizada, que aquellos que recibieron menores dosis en un período de tiempo menor (Tabla 10). Estos resultados confirmaron lo propuesto en la hipótesis 1, que expresaba que la fertilización modifica el pH de los suelos.

Las muestras de suelo analizadas en este estudio provenían de parcelas experimentales de ensayos de larga duración y no respondieron a un muestreo efectuado sobre un diseño experimental dispuesto para llevar adelante esta experiencia. Esto produjo que tanto los períodos como las dosis de fertilización fueran disímiles entre sitios. De hecho, los períodos de fertilización variaron entre 5 a 20 años y las dosis oscilaron entre 52 a 171 kg urea ha⁻¹. Por otro lado, historias previas diferentes de los suelos, no registradas al inicio de los ensayos de larga duración (por ejemplo encalados, fertilizaciones, diferentes secuencias de cultivos o rotaciones, entre otros) podrían haber modificado los efectos posteriores de la fertilización sobre la reacción del suelo.

Aun cuando existieron estas limitantes metodológicas, los resultados alcanzados fueron confiables porque, incluso con las bajas dosis de urea aplicadas y la corta historia de fertilización de algunos suelos, las diferencias halladas en algunas variables, por ejemplo el pH, fueron significativas. Asimismo, nuestros resultados profundizan y hacen extensivo a los suelos agrícolas de la región Central de Argentina, los resultados hallados en experiencias preliminares por Fabrizio *et al.* (1998), Urricarriet & Lavado (1999) y Vázquez (2005). En tal sentido, estos autores comprobaron que la fertilización nitrogenada con urea disminuye el pH de algunos suelos agrícolas del sudeste bonaerense, en

magnitudes similares a las halladas en la presente tesis para los suelos agrícolas de la región Central de Argentina.

Un análisis de regresión múltiple, realizado con el objetivo de evaluar el efecto conjunto de los factores naturales y antrópicos sobre los valores de pH de los suelos, permitió corroborar la validez de la hipótesis 1, que propone que los valores de pH de suelos loésicos agrícolas de Argentina bajo siembra directa y fertilizados con urea, están determinados tanto por el clima como por factores antrópicos, es decir, por la fertilización.

Los valores medios de pH (pH_W) hallados en suelos de ambientes más húmedos se encontraban entre 5,00 y 6,00, pudiendo afectar la actividad microbiana y el crecimiento de cultivos sensibles, inclusive en suelos no fertilizados. En los suelos fertilizados con urea este efecto fue aún mayor.

En suelos de ambientes secos, si bien la acidificación fue relativamente mayor, los valores medios de pH, comprendidos entre 6,00 y 7,00, no llegaron a niveles de acidez como para producir efectos desfavorables sobre los cultivos y las propiedades edáficas.

En definitiva, los valores de pH de los suelos analizados están ligados a procesos naturales de acidificación, particularmente climáticos, y a efectos antrópicos, particularmente la fertilización nitrogenada.

Este efecto conjunto de factores naturales y antrópicos sobre los cambios de pH pudo confirmarse por medio de una regresión múltiple que correlacionó las disminuciones de pH_W y pH_{KCl} producidas por la fertilización con las condiciones climáticas (expresadas a través del cociente $PMA \ TMA^{-1}$) y la historia de fertilización (expresada por el equivalente de H^+ recibidos en base a la dosis y los años de fertilización con urea de cada suelo). Las disminuciones de los valores de

pH fueron explicadas en un 35 % para pH_W y en un 47 % para pH_{KCl} , entre tratamientos de fertilización. Esto significa que mayores dosis, períodos de fertilización con urea y precipitaciones, y menores temperaturas medias anuales, son responsables de las disminuciones en de los valores de pH de los suelos estudiados.

Las evidencias encontradas indican que existen ciertas disminuciones de los valores de pH, tanto en suelos no fertilizados como fertilizados. Por ello, se planteó el interrogante referido a si estas disminuciones habrían afectado otras propiedades químicas y mineralógicas de los suelos.

Se pudo comprobar que la capacidad de intercambio catiónico (CIC), el contenido de bases intercambiables y el porcentaje de saturación con bases no fueron, en general, diferentes entre las condiciones fertilizadas y no fertilizadas (Tabla 10). Esto significa que las disminuciones de pH halladas no se acompañaron de alteraciones de estas propiedades químicas. Es conocido que, en general, bajos contenidos de bases de intercambio coinciden con menores valores de pH (Sposito, 2000; Zapata Hernández, 2004). Esos autores mencionan que bajos contenidos de bases de intercambio pueden deberse a diversos procesos como la lixiviación natural por agua de lluvia, o a su desplazamiento de los sitios de intercambio por el incremento de H^+ provenientes de la fertilización nitrogenada. No obstante, en este estudio, las disminuciones de pH no obedecieron a lo mencionado previamente, dado que no existieron diferencias en las propiedades químicas asociadas con este fenómeno entre tratamientos de fertilización.

Cuando el pH desciende, los contenidos de óxidos amorfos de Al, Mn y Fe (Al_o , Mn_o y Fe_o) aumentan conforme disminuyen los contenidos de la forma

cristalina (Alos, Mnos y Feos). Valores de pH inferiores a 6,0 - 6,5, explicarían el aumento de los óxidos amorfos de aluminio, manganeso y hierro, en detrimento de sus formas cristalinas, encontrados. Los contenidos de Alo, Mno y Feo fueron mayores en los tratamientos fertilizados que en los no fertilizados de algunos Hapludoles y Argiudoles. Por el contrario, los contenidos de Alos, Mnos y Feos fueron mayores en la condición no fertilizada que en la fertilizada de algunos suelos. Este aumento de las formas amorfas conforme disminuye la forma cristalina de óxidos de Al, Mn y Fe, es un índice de cierto grado de transformación de las estructuras minerales. Por lo tanto, estos resultados indican que existiría un cierto grado de transformación de las estructuras minerales, producto de las disminuciones de pH.

Asimismo, se analizó la tasa de cristalización de óxidos amorfos y cristalinos de Al, Mn y Fe, es decir, los cocientes Alo:Alos, Mno:Mnos y Feo:Feos. En coincidencia con lo hallado para los valores absolutos de óxidos amorfos y cristalinos de Al, Mn y Fe, se encontró que los cocientes fueron mayores en el tratamiento fertilizado que en el no fertilizado, en algunos suelos (Tabla 10).

Además, la fertilización con urea podría haber deteriorado las estructuras cristalinas de los minerales de arcilla. Esto fue determinado por medio del análisis de difracción de rayos X de las arcillas de suelos no fertilizados y fertilizados con urea. Los resultados de este análisis no detectaron diferencias en el estado cristalino de las arcillas debido a la fertilización (Tabla 10).

Los suelos loésicos agrícolas de Argentina presentaron evidencias de acidificación, dadas por las disminuciones de pH halladas, y algunos de sus efectos esperables. Sin embargo, no existieron tendencias definidas entre suelos ni entre tratamientos de fertilización, en cuanto a cambios que pudieran

producirse en las propiedades químicas. Asimismo, los minerales de arcilla de los suelos no fertilizados y fertilizados con urea no presentaron diferencias en su estado cristalino. Sin embargo, en algunos suelos se encontraron evidencias de alteración de los óxidos amorfos y cristalinos de Al, Mn y Fe, lo cual es un índice de un cierto efecto de la fertilización con urea sobre otros materiales distintos a los minerales de arcilla. Es decir, que algún otro material podría haber sido alterado, debido a la fertilización nitrogenada. Ciertos óxidos de Fe, presentes de manera abundante en los materiales litogénicos de los suelos estudiados (Buschiazzo, 1988; Nabel *et al.*, 1999), podrían estar reaccionando ante la adición de H⁺, previo a la reacción de desnaturalización de arcillas. Esto coincide con resultados obtenidos por Schwab *et al.* (1989), Bouman *et al.* (1995), Barak *et al.* (1997) en suelos de otros lugares del mundo. Asimismo, los suelos donde se registraron cambios en la tasa de cristalización de óxidos de Al, Mn y Fe son aquellos que recibieron mayores dosis de urea durante períodos de tiempo más prolongados.

Los resultados indican, por ende, una acidificación incipiente de los suelos loésicos agrícolas de Argentina y algunos de sus efectos mensurables sobre otras propiedades químicas y mineralógicas.

Tabla 10. Síntesis del estado actual de algunas propiedades de tres suelos fertilizados y no fertilizados con urea.

Gran Grupo	Haplustol		Hapludol		Argiudol	
	NF	F	NF	F	NF	F
<i>Estado actual de la acidificación</i>			<		<	
pH _w ; pH _{KCl}	=	=	>	+ -	>	+ -
CIC	=	=	>	+ -	<	= =
Bases intercambiables:						
Ca; Mg, Na	=	=	=	= =	=	= =
K	=	=	>	= =	<	= =
V	=	=	>	= =	>	= =
Tasa de cristalización:						
Al _o :Al _s	=	=	=	- +	=	- +
Mn _o :Mn _s	=	=	>	- +	>	- +
Fe _o :Fe _s	-	+	<	- +	<	- +
Cristalinidad de los minerales de arcilla:						
I	=	=	na	= =	na	= =
I/I-Sm	=	=	na	= =	na	= =

NF: no fertilizado; F: fertilizado; + / -: indican tendencias positivas y negativas de la característica analizada; =: no cambio; CIC: capacidad de intercambio catiónico; V: porcentaje de saturación con bases; Al_o, Mn_o y Fe_o: óxidos amorfos de Al, Mn y Fe; Al_s, Mn_s y Fe_s: óxidos cristalinos de Al, Mn y Fe; I: illita; Sm: esmectita; I/I-Sm: interestratificado illita-esmectita; na: no analizado.

El siguiente interrogante planteado en la presente tesis fue cuál sería la tendencia futura de los suelos si la fertilización con urea se mantuviera en dosis y frecuencias similares a las más comúnmente utilizadas en la actualidad, de alrededor de 180 kg ha⁻¹ año⁻¹. Para ello, se simuló *in vitro* la adición de H⁺ provenientes de esa cantidad de fertilizante durante 1, 10, 30 y 50 años.

En general, los valores de pH de los suelos disminuyeron significativamente conforme aumentaron los niveles de H⁺ adicionados (Tabla 11). De las curvas de neutralización obtenidas para Haplustoles, Hapludoles y

Argiudoles se encontró que los suelos reaccionan de diferente manera ante la adición de H^+ . Esto se confirmó mediante las diferencias significativas halladas en las capacidades *buffer* medias de los suelos, obtenidas por cálculo de la pendiente de la curva de neutralización de cada suelo, que confirman la presencia de diferentes mecanismos de respuesta ante la adición de H^+ .

Se esperaba que las disminuciones en los valores de pH de los suelos por adición de H^+ , generaran disminuciones en la capacidad de intercambio catiónico de los suelos y el incremento de las formas amorfas en detrimento de las cristalinas de los óxidos de Al, Mn y Fe, dado que, como se explicó anteriormente, a valores de pH ácidos, aumenta la solubilidad de estos elementos y su liberación desde las estructuras cristalinas a la solución del suelo. Sin embargo, la adición de H^+ no generó diferencias significativas en la mayoría de las propiedades químicas y mineralógicas de los suelos (Tabla 11). Se encontró que, incluso, ante la simulación de fertilizaciones de muy largo plazo, de entre 30 y 50 años, en general, no se modificó la capacidad de intercambio catiónico de los suelos ni los contenidos de óxidos amorfos y cristalinos de Al, Mn y Fe. Solamente la acidez intercambiable del Hapludol Típico del sitio 7 y de algunos Argiudoles se incrementó por el aumento de H^+ en el medio.

El análisis de difracción de rayos X sobre la fracción arcilla, tanto de los suelos que no recibieron como en los que recibieron H^+ simulando fertilizaciones futuras, solamente mostró evidencias de un aumento de los minerales amorfos en los tratamientos más acidificados de los Hapludoles (Tabla 11). La estructura cristalina de los minerales de arcilla de Haplustoles y Argiudoles no se degradaría significativamente si la fertilización continúa a las tasas actuales. Esto es debido a que en Haplustoles y Argiudoles, la disminución de la cristalinidad de sus

minerales de arcilla sólo se hizo evidente luego de la simulación de 50 años de fertilización equivalente.

Las simulaciones *in vitro* del proceso de acidificación, se realizaron con el objetivo de validar la hipótesis 2, que plantea que la tendencia a la acidificación de los suelos loésicos agrícolas de Argentina en el futuro podría estimarse a través de modelos matemáticos. Los resultados obtenidos de las simulaciones, junto con las regresiones lineales, simples y múltiples, realizadas sobre los datos resultantes de estas, permitieron validar esta hipótesis. Los mayores valores de pH inicial de los Haplustoles están dados por la reacción de disolución de los carbonatos, de cinética rápida. Esto es porque, a pesar de sus bajos contenidos, los Haplustoles presentaron mayores contenidos de carbonato que Hapludoles y Argiudoles. Por otro lado, la capacidad *buffer* media de los suelos está explicada por las reacciones de intercambio catiónico y disolución de minerales, de cinética más lenta, de las fracciones minerales arcilla y limo. Es decir, mayores contenidos de fracciones finas, arcilla y limo, y de mejor calidad, es decir, con predominancia de minerales del tipo 2:1 por sobre los amorfos y de tipo 1:1, mayor es la capacidad *buffer* media de los suelos.

El pH en el futuro de los suelos loésicos agrícolas de Argentina, si la fertilización con urea continúa, a las dosis y frecuencias usadas en la actualidad, fue explicado en un 75 % por el modelo de regresión múltiple desarrollado en función de la capacidad de intercambio catiónico y los contenidos de materia orgánica, carbonato, arcilla y limo en conjunto y arcilla y limo separadamente, así como también por los H⁺ adicionados simulando la adición de 180 kg ha⁻¹ de urea durante 1, 10, 30 y 50 años. Los valores de pH de los suelos en el futuro fueron predichos en un 75 % y en un 57 %, respectivamente, cuando el modelo se

validó con los datos de pH obtenidos de las simulaciones y cuando el modelo se validó con los datos de pH medidos en los ensayos de siembra directa de larga duración. A valores bajos de pH medidos, el modelo validado con los datos obtenidos de las mediciones a campo, sobrestima los efectos de la adición de H^+ , mientras que, a valores más altos, subestima ese efecto, tanto cuando el modelo se validó con los datos obtenidos de las mediciones realizadas en los ensayos de siembra directa de larga duración como de las simulaciones *in vitro*. Otros efectos, no contemplados por el modelo, como la incorporación de H^+ provenientes de las precipitaciones, contribuirían al proceso de acidificación de los suelos estudiados.

El comportamiento diferencial de los suelos al agregado de H^+ estaría asociado con las distintas sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez que poseen (Tabla 11).

Tabla 11. Síntesis de las tendencias futuras de algunas propiedades de tres suelos sometidos a acidificación.

Gran Grupo	Haplustol	Hapludol	Argiudol
<i>Tendencia a la acidificación</i>		<	>
<i>Mecanismos de respuesta a la acidificación a cargo de:</i>			
Materia orgánica	+	-	++
Arcilla	+	-	++
Limo	+	-	++
Arcilla+limo	++	-	++
CaCO ₃ libre	+	-	-
<i>Tendencias con acidificación creciente de:</i>			
CIC	-	--	---
Bases intercambiables:			
Ca	-	--	--
Mg	-	-	-
K	-	-	-
Na	-	-	-
Acidez intercambiable:			
Al intercambiable	++	+	++
H ⁺ intercambiables	++	+	++
Óxidos amorfos:			
Alo	+++	+	++
Mno	+++	+	++
Feo	+++	+	++
Óxidos cristalinos:			
Alos	-	---	--
Mnos	--	---	-
Feos	-	-	-
Cristalinidad de los minerales de arcilla:			
I	=	-	=
I/I-Sm	=	-	=

+, ++ y +++ / -, -- y ---: indican tendencias progresivamente más positivas o más negativas de la característica analizada; =: no cambio; CIC: capacidad de intercambio catiónico; Alo, Mno y Feo: óxidos amorfos; Alos, Mnos y Feos: óxidos cristalinos; I: illita; I/I-Sm: interestratificado illita-esmectita.

Las sustancias *buffer* actuantes en estos suelos pueden ser de origen mineral u orgánico. Entre las de origen mineral, se cuentan el tipo y la cantidad de arcillas, las sustancias inorgánicas más reactivas encontradas normalmente en los suelos. La mineralogía de las arcillas aparenta ser homogénea en los suelos estudiados (Zárate & Blasi, 1991; Camilión, 1993; Zárate, 2003). Sin embargo, se consideró que el vidrio volcánico puede producir diferencias mineralógicas. Este material, producto de las erupciones volcánicas ocurridas en la cordillera de Los Andes y su posterior transporte por vientos de diferentes energías, forma parte en cantidades variables de los sedimentos de tipo loésico en el material parental. Por ello, resultó indispensable evaluar si los diferentes contenidos de vidrio volcánico en los horizontes superficiales afectarían la proporción de cargas superficiales modificando la capacidad neutralizante de la acidez de los suelos.

El primer paso fue analizar la composición de las fracciones limo grueso, donde teóricamente se acumulan los minerales litogénicos que darán génesis a las arcillas secundarias. Se comprobó que las fracciones limo grueso de suelos de la Pampa Húmeda de la Región Central de Argentina libres de vidrio volcánico, Argiudoles y Hapludoles, estuvieron dominadas por granos de cuarzo bien preservados e illitas bien cristalizadas. La ausencia de evidencias de vidrio volcánico en los horizontes superficiales de estos suelos es aún un interrogante pudiendo vincularse a su completa meteorización en ambientes más húmedos, como proponen Zárate & Blasi (1993), Iriondo y Kröhling (1996) e Iriondo (1997), o bien al aporte de sedimentos provenientes de diferentes fuentes, como sugieren Morrás (1999) y Nabel *et al.* (1999). Los primeros autores plantean que el material parental de los suelos posee un único origen y una composición mineralógica

relativamente homogénea. No obstante, Morrás (1999) y Nabel *et al.* (1999) plantean que dicho paradigma, que aún hoy continúa siendo aceptado, debería ser cambiado a aquel que plantea que el material parental tiene orígenes múltiples y una composición mineralógica heterogénea, dado que las fuentes de procedencia de los sedimentos serían no solo los Andes sino también las sierras Pampeanas o el Escudo Brasileño.

En los suelos de la Pampa Semiárida enriquecidos en vidrio volcánico, Haplustoles y Hapludoles, se hallaron cuarzo y vidrio volcánico degradado en sus fracciones limo grueso. Las illitas litogénicas más gruesas se transformaron en illitas de menor tamaño en los suelos libres de vidrio volcánico de ambientes más húmedos, como resultado de la pedogénesis, dada la presencia de illita acumulada en la fracción arcilla fina de estos suelos, como muestran los análisis mineralógicos de difracción de rayos X. Estas illitas se acumularon en las fracciones finas, arcilla y limo. En los suelos enriquecidos en vidrio volcánico de ambientes más secos, las illitas no fueron alteradas, dado que no se hallaron evidencias de su presencia en la fracción arcilla fina de estos suelos. No obstante, la pedogénesis alteró el vidrio volcánico a minerales esmectíticos poco cristalizados, los cuáles fueron acumulados en la fracción arcilla de estos suelos.

Las illitas de la fracciones arcilla y limo de suelos libres de vidrio volcánico presentaron una baja contribución a la capacidad de intercambio catiónico total. Por otro lado, las esmectitas pobremente cristalizadas de los suelos enriquecidos en vidrio volcánico presentaron una elevada contribución a la capacidad de intercambio catiónico.

Los Haplustoles, con predominio de minerales esmectíticos provenientes, aparentemente, de la meteorización del vidrio volcánico, presentarán una menor

susceptibilidad a ser degradados química y mineralógicamente por acidificación que los suelos con predominio de illita, Argiudoles y Hapludoles. Esto es debido a la mayor proporción de cargas negativas por unidad de superficie de los minerales esmectitíficos que de los illíticos, los cuáles le confieren más sitios de intercambio.

A su vez, los Argiudoles resultarían suelos menos susceptibles a la acidificación que los Hapludoles. Los Argiudoles son los suelos que cuentan con más sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez, dados por sus contenidos elevados de materia orgánica y fracciones finas, arcilla y limo, no obstante su mineralogía illítica, con menos cargas negativas por unidad de superficie y, por ende, menos sitios disponibles para el intercambio de cationes.

De acuerdo a lo mencionado previamente, los suelos más vulnerables a la adición de H^+ provenientes del proceso de nitrificación de los fertilizantes nitrogenados, serían los Hapludoles, por ser suelos de textura gruesa y con bajos contenidos tanto de materia orgánica como de arcillas del tipo 2:1.

La capacidad de intercambio catiónico se estudió para evaluar la contribución no sólo cualitativa, sino también cuantitativa, de las fracciones finas, arcilla y limo. La capacidad de intercambio catiónico de los suelos libres de vidrio volcánico, Argiudoles y algunos Hapludoles, fue mayor que la de los enriquecidos en este material, Haplustoles y algunos Hapludoles.

No se detectaron tendencias definidas de la CIC en función de los contenidos de materia orgánica de los suelos libres y enriquecidos en vidrio volcánico. Esto es porque la contribución de la materia orgánica a la capacidad de intercambio catiónico del suelo fue similar y promedió 46 % para todos los suelos. Esto coincidió con el predominio de fracciones finas, arcilla y limo, de los suelos libres de ceniza volcánica, especialmente de los Argiudoles, y no con sus

contenidos de materia orgánica del suelo, los cuales son bastante mayores en Argiudoles que en Haplustoles y Hapludoles.

Los suelos de textura gruesa poseen menores contenidos de sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez, debido a su menor proporción de fracciones finas, arcilla y limo. La fracción mineral de los suelos (partículas con un diámetro medio inferior a 50 μm), explicó un 54 % de la capacidad de intercambio catiónico total del suelo. Asimismo, la contribución relativa de los limos a la capacidad de intercambio catiónico fue relativamente alta en todos los suelos, en promedio, 17 %. Por lo tanto, las propiedades electroquímicas de la fracción mineral de los suelos loésicos agrícolas de Argentina no están solamente definidas por las arcillas sino también por el limo, principalmente aquel con un tamaño de partícula comprendido entre 2 y 20 μm . Por ello, suelos con predominio de fracciones finas en su composición textural resultarán menos susceptibles a ser degradados química y mineralógicamente por acidificación, dado su mayor aporte a la capacidad de intercambio catiónico.

En virtud de estos resultados, puede concluirse que la presencia de cantidades variables de vidrio volcánico presente en el material parental, modificó el origen pero no la magnitud de las sustancias y/ o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez, presentes en los suelos loésicos agrícolas de Argentina. El origen de la contribución de las fracciones finas, particularmente de las arcillas, a la capacidad de intercambio catiónico de los suelos, fue modificado debido a la aparente transformación del vidrio volcánico en esmectitas. Sin embargo, la presencia o ausencia de vidrio volcánico no determinó la magnitud del aporte de las fracciones finas a la capacidad de intercambio catiónico de los

suelos, dado que éstas contribuyeron de manera similar tanto en suelos libres como enriquecidos en ceniza volcánica.

Los resultados validaron la hipótesis 3 dado que al estudiar la vulnerabilidad de los suelos a ser degradados por acidificación, los más susceptibles serán los que poseen bajos contenidos de materia orgánica, texturas gruesas y arcillas con predominancia de minerales illíticos por sobre los esmectíticos.

Si la fertilización nitrogenada, particularmente con urea, continuara a las dosis y frecuencias usadas en la actualidad, los Hapludoles serían los más afectados. Estos serían los suelos con menor capacidad para resistir cambios de pH ante la adición de H^+ , dado sus bajos contenidos de materia orgánica, su textura gruesa y la predominancia de minerales illíticos en sus fracciones finas.

Si bien los Argiudoles son los suelos más acidificados en la actualidad, son los que a su vez poseen más mecanismos para resistir disminuciones de pH ante la adición de H^+ . Estos mecanismos están asociados con sus elevados contenidos de materia orgánica y fracciones finas, arcilla y limo.

Los Haplustoles son los suelos que menos aplicación de urea reciben en la práctica actualmente y, probablemente, si continúan las tendencias actuales, sean los suelos que menos urea recibirán en el futuro. Por otro lado, son suelos con presencia de carbonato y con minerales esmectíticos en su fracción arcilla, y con contenidos relativamente elevados de materia orgánica. Por ello, resultaron ser, de los suelos estudiados, los que presentaron el menor riesgo de acidificación.

En general, en la presente tesis, no existieron limitaciones metodológicas. No obstante, resulta importante aclarar que los procedimientos de simulación experimentados en la presente tesis y desarrollados en 3.2, son parcialmente

representativos de las dosis de fertilizante nitrogenado que podrían recibir los suelos en un futuro. Posiblemente, los Haplustoles nunca recibirán 180 kg de urea $\text{ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, por lo que las reacciones generadas por la adición de niveles de H^+ simulando esta cantidad de fertilizante, han sido demasiado agresivas y poco representativas de las condiciones reales a las que pueden ser sometidos estos suelos en el futuro. Sin embargo, esto no incide de manera significativa en las conclusiones, dado que los Haplustoles resultaron ser suelos con mecanismos de respuesta ante la adición de H^+ .

Por otra parte, las simulaciones se realizaron adicionando H^+ provenientes de la disociación de un ácido fuerte y no de fertilizantes. Por ello, la cinética de las reacciones de neutralización de H^+ no fueron estrictamente las mismas que sucederían ante la adición de un fertilizante nitrogenado. En caso de que las simulaciones hubieran sido realizadas con soluciones preparadas a partir de fertilizantes nitrogenados, por un lado, las reacciones hubieran sido de cinética más lenta, dada la naturaleza de los grupos funcionales presentes en dichas sustancias y, por otro lado, las disminuciones en los valores de pH hubieran sido algo menores que las alcanzadas cuando se adicionó un ácido fuerte.

4.2. CONCLUSIONES

- Los valores de pH de los suelos de ambientes húmedos oscilaron entre 5,00 y 6,00, mientras que los de ambientes más secos, entre 6,00 y 7,00.
- Los valores de pH de suelos de ambientes húmedos son suficientemente bajos como para afectar el normal desarrollo de cultivos sensibles y la actividad microbiana.

- Los valores de pH de suelos de ambientes secos no comprometen el normal desarrollo de los cultivos y la actividad biológica.
- Los valores de pH actual y potencial de los suelos disminuyeron a medida que se incrementó el cociente “precipitación media anual: temperatura media anual”, el que explicó un 60 % de la variabilidad de ambos valores de pH. Mayores dosis y períodos de fertilización con urea, junto con las precipitaciones y la temperatura media anual explicaron 35 % y 47 % de las disminuciones del pH_W y del pH_{KCl} , respectivamente.
- Diferencias entre pH_W y pH_{KCl} mayores a 1 en todos los suelos estudiados indican cierto grado de acidificación en ambas condiciones de fertilización.
- Los Argiudoles mostraron menores valores de pH en suelos fertilizados que en los no fertilizados, de acuerdo con su mayor historia y dosis de fertilización nitrogenada con urea, lo que indica cierto efecto antrópico sobre los valores de pH.
- Las disminuciones del pH produjeron alteraciones de algunos minerales no identificados de Al, Mn y Fe y no de los filosilicatos.
- Los suelos con abundancia de sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez, como carbonato libre, materia orgánica y fracciones finas, arcilla y limo, tendrán menor tendencia a acidificarse en el futuro si la fertilización con urea continua a las dosis y frecuencias actuales.
- Fue posible desarrollar modelos de regresión lineal múltiple para calcular la tendencia de los suelos loésicos agrícolas de Argentina a la acidificación. Estos modelos tuvieron como variables independientes a la capacidad de intercambio catiónico, y los contenidos de materia orgánica, carbonato, arcilla, limo y arcilla y limo en forma conjunta.

- Los Haplustoles y Hapludoles de ambientes más secos presentaron abundancia de vidrio volcánico mientras que su presencia no fue detectada en los Argiudoles y Hapludoles de ambientes más húmedos.
- Las fracciones limo grueso de los suelos libres de vidrio volcánico estuvieron dominadas por granos de cuarzo bien preservados e illitas bien cristalizadas. El vidrio volcánico, cuando estuvo presente, se encontraba parcialmente alterado.
- Los minerales esmectíticos de los Haplustoles, aparentemente provenientes de la meteorización del vidrio volcánico, poseen mayor capacidad neutralizante de la acidez que la de los minerales illíticos de Hapludoles y Argiudoles. Esto se debe a la mayor proporción de cargas negativas de los minerales esmectíticos que los illíticos.
- Los Argiudoles son los suelos más acidificados en la actualidad y en los cuales la fertilización generó mayores diferencias en los valores de pH. No obstante, son los suelos con más sustancias con capacidad neutralizante de la acidez, por sus elevados contenidos de materia orgánica y fracciones finas, arcilla y limo.
- Los Hapludoles son los suelos con menor cantidad de sustancias *buffer* y, por lo tanto, los más susceptibles a ser degradados por acidificación en el corto plazo.

4.3. POSIBLES FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Se sugiere desarrollar/aplicar los siguientes temas en trabajos futuros de investigación relacionados con la acidificación del suelo:

- Determinar qué especies minerales se han alterado por el incremento de H^+ , considerando que se manifestaron cambios en las estructuras cristalinas y amorfas de óxidos de Fe y Al, pero no en la de los filosilicatos.
- Evaluar con más detalle el origen de las cargas que presentan fracciones del limo, el que, se pudo comprobar, posee cierta capacidad de intercambio catiónico y propiedades electroquímicas similares a las partículas de diámetro inferior a $2 \mu m$ en los suelos estudiados.
- Cuantificar el grado de meteorización del vidrio volcánico y su posible transformación en minerales del tipo 2:1.
- Validar la existencia de carbonatos libres en los suelos analizados, considerando que su presencia puede afectar la clasificación actualmente vigente en los mapas de suelos.

CAPÍTULO 5

Bibliografía

- Abreu, C.H.; Murakoa, T.; Lavorante, A.F. 2003. Relationship between acidity and chemical properties of Brazilian soils. *Scientia agricola*. 60(2):337-343.
- Amiotti, N.M.; Zalba, P.; Sánchez, L.F.; Peinemann, N. 2000. The impact of songle trees on properties of loess-derived grassland soils in Argentina. *Ecology*. 81:3283-3290.
- Anderberg, M.R. 1973. Cluster analysis for applications. Academic press. Nueva York, USA.
- Asadi, H.; Raeisvandi, A.; Rabiei, B.; Ghadiri, H. 2012. Effect of land use and topography on soil properties and agronomic productivity on calcareous soils of a semiarid region, Iran. *Land Degradation & Development*. 23(5):496-504.
- Asadu, C.L.A.; Diels, J.; Vanlauwe, B. 1997. A comparison of the contributions of clay, silt and organic matter to the effective CEC of soils of Subsaharan Africa. *Soil Science*. 162 (11):785-794.
- Barak, P.; Jobe, B.O.; Krueger, A.R.; Peterson, L.A.; Laird, D.A. 1997. Effects of long-term soil acidification due to nitrogen fertilizer input in Wisconsin. *Plant and Soil*. 197:61-69.
- Borchardt, G. 1985. Montmorillonite and other smectite minerals. En: Dixon, J.B.; Weed, S.B.; Kittrick, J.A.; Milford, M.H.; White, J.I. (Eds). *Minerals in soil environments*. Vol. 1. 1era edn. P. 293-330. Soil science society of America. Madison, USA.
- Borůvka, L., Mládková, L., Drábek, O. 2005. Factors controlling spatial distribution of soil acidification and Al forms in forest soil. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 99(9):1796-1806.

- Bouman, O.T.; Curtin, D.; Campbell, C.A.; Biederbeck, V.O.; Ukrainetz, H. 1995. Soil acidification from long-term use of anhydrous ammonia and urea. Soil science society of America journal. 59:1488-1494.
- Brown, G.; Brindley, G.W. 1985. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. En: Brindley, G.W.; Brown, G. (Eds). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Vol. 1. 1era edn. P. 305-360. Mineralogical Society. Londres, Inglaterra.
- Buschiazzo, D.E. 1988. Estudio sobre la tosca. Parte II: evidencias de un movimiento descendente del carbonato en base a la interpretación de características micromorfológicas. Ciencia del suelo. 6:44-48.
- Buschiazzo, D.E.; Hevia, G.G.; Hepper, E.N.; Stahr, K.; Papenfuß, K. 1998. Contents and weathering state of volcanic ashes and their effects on phosphate sorption in soils of the semiarid pampa of Argentina. Arid Soil Research and Rehabilitation. 12:15-17.
- Buschiazzo, D.E.; Panigatti, J.L.; Babinec, F. 1996. Labranzas en la región semiárida Argentina. INTA. Anguil, Argentina.
- Buschiazzo, D.E.; Abascal, S.A.; Zobeck, T. 2007. Wind erosion in tillage systems in the semiarid Pampa of Argentina. Journal of arid environments. 69:29-39.
- Buschiazzo, D.E.; Taylor, V. 1993. Efectos de la erosión eólica sobre algunas propiedades de suelos de la región Semiárida Pampeana Argentina. Ciencia del Suelo. 10:46-53.
- Camilión, M.C. 1993. Clay mineral composition of pampean loess (Argentina). Quaternary International. 1:27-31.
- Carver, R.E. 1971. Procedures in sedimentology. P. 653. Wiley-Interscience. Nueva York, USA.

- Chien, S.H.; Gearhart, M.M.; Collamer, D.J. 2001. Los fertilizantes nitrogenados y la acidificación del suelo. [http://: www.elsitioagrícola.com](http://www.elsitioagrícola.com). 13-diciembre-2013.
- Crossen, I.; Harris, M.J.; Arnold, N.F.; Yiğit, E. 2009. Modeled effect of changes in the CO₂ concentration on the middle and upper atmosphere: sensitivity to gravity wave parameterization. *Journal of atmospheric and solar-terrestrial physics*. 71:1484-1496.
- Cruzate, G.A.; Casas, R. 2003. Extracción de nutrientes en la agricultura argentina. *Informaciones agronómicas*. 44:21-26
- Dahlgren, R.A.; Saigusa, M.; Ugolini, F.C. 2004. The nature, properties and management of volcanic soils. *Advances in agronomy*. 82:113-182.
- Darusman, L.R.; Stone, D.A.; Whitney, K.A.; Long, J.H. 1991. Soil properties after twenty years of fertilization with different nitrogen sources. *Soil science society of America journal*. 55:1097-1100.
- Di Rienzo, J.A.; Balzarini, M.; Casanoves, F.; González, L.; Tablada, M.; Robledo, C.W. 2002. Infostat/Profesional version 1.1.
- Díaz-Zorita, M. 2005. Cambios en el uso de pesticidas y fertilizantes. *Ciencia hoy*. 28-29.
- Díaz-Zorita, M.; Buschiazzo, D.E. 2006. Soils of the Pampas. En: Lal, R. (Ed.). *Encyclopedia of Soil Science*. R. Lal (Ed.). Marcel Dekker, Inc. Nueva York, USA.
- Díaz-Zorita, M. 2003. Nutrición mineral y fertilización. En: Díaz-Zorita, M. y Duarte, G. (Ed.). *Manual práctico para el cultivo de girasol*. Hemisferio Sur. Buenos Aires, Argentina.
- Díaz-Zorita, M.; Duarte, G.A.; Grove, J.H. 2002. A review of no-till systems and

soil management for sustainable crop production in the subhumid and semiarid Pampas of Argentina. *Soil and tillage research*. 65:1-18.

Dixon, J.B.; Weed, S.B.; Kittrick, J.A.; Milford, M.H.; White, J.I. (Eds). *Minerals in soil environments*. Vol. 1. 1era edn. P. 293-330. Soil science society of America. Madison, USA.

Drábek, O., Mládková, L., Borůvka, L., Szakova, J., Nikodem, A., Nemecek, K. 2005. Comparison of water-soluble and exchangeable forms of Al in acid forest soils. *Journal of inorganic biochemistry*. 99:1788-1795.

Drever, J.I. 1997. *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. 3era edn. Prentice-Hall, Inc.. Nueva Jersey, USA.

Dubiková, M.; Cambier, P.; Šucha, V.; Čaplovičová, M. 2002. Experimental soil acidification. *Applied geochemistry*. 17:245-257.

Dubroeuq, D.; Geissert, D.; Quantin, P. 1998. Weathering and soil forming processes under semi-arid conditions in two Mexican volcanic ash soils. *Geoderma*. 86:99-122.

Eppinger, R.G.; Fuge, R. 2009. Natural low-pH environments unaffected by human activity. *Applied geochemistry*. 24:189-190.

Fabrizzi, K.; Picone, L.; Berardo, A.; García, F. 1998. Efecto de la fertilización nitrogenada y fosfatada en las propiedades químicas de un Argiudol Típico. *Ciencia del Suelo*. 16:71-76.

FAO. 2004. *Uso de fertilizantes por cultivo en Argentina*. Servicio de manejo de las tierras y de la nutrición de las plantas. Dirección de fomento de aguas y tierras. Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación. Roma, Italia.

Finck, A. 1979. *Dünger und Düngung. Grundlagen, Anleitung zur Düngung der*

Kulturpflanzen. Verlag Chemie. Weinheim.

- Galantini, J.A.; Senesi, N.; Brunetti, G.; Rosell, R. 2004. Influence of texture on organic matter distribution and quality and nitrogen and sulphur status in semiarid Pampean grassland soils of Argentina. *Geoderma*. 123:143-152.
- Gambaudo, S. 1998. Encalado de suelos ácidos para la producción de alfalfa. Fertilizar número especial pasturas. INTA. Buenos Aires, Argentina.
- Gandois, L.; Perrin, A.S.; Probst, A. 2011. Impact of nitrogenous fertiliser-induced proton release on cultivated soils with contrasting carbonate contents: A column experiment. *Geochimica et cosmochimica acta*. 75:1185-1198.
- García, F.; Micucci, F.; Rubio, G.; Rufo, M.; Davedere, I. 2002. Fertilización de forrajes en la región pampeana. Una revisión de los avances de la fertilización de pasturas, pastizales y verdeos. Instituto de la Potasa y el Fósforo – INPOFOS Cono Sur; Potash and Phosphate Institute (PPI); Potash and Phosphate Institute of Canada (PPIC).
- Gee, G.W.; Bauder, J.W. 1986. Particle-size analysis. En: Klute, A. (Ed). *Methods of soil analysis. Part 1-Physical and mineralogical methods. Vol.1. 2da edn.* P. 383-411. Soil science society of America. Madison, USA.
- Gelati, P.; Vázquez, M.E. 2008. Extracción agrícola de bases en el N de la provincial de Buenos Aires, Argentina: costo de su remediación e implicancias económicas. *Revista de la red iberoamericana de economía ecológica*. 7:117-129.
- Georgoulas, F.A.; Moustakas, N.K. 2010. Exploration of soils developing on volcanic materials on the island of Milos, Greece. *Catena*. 81:41-53.
- González Bonorino, F. 1965. Mineralogía de las fracciones arcilla y limo del Pampeano en el área de la ciudad de Buenos Aires y su significado

estratigráfico y sedimentológico. Asociación geológica Argentina. XX(1):67-148.

González Bonorino, F. 1966. Soil clay mineralogy of the Pampa plains. *Journal of sedimentary petrology*. 36(4):1026-1035.

Haynes, R.J., Mokolobate, M.S. 2001. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutrient cycling in agroecosystems*. 59:47-63.

Hell, R.; Stephan, U.V. 2003. Iron uptake, trafficking and homeostasis in plants. *Planta*. 216:541-551.

Hepper, E.N.; Buschiazzo, D.E.; Hevia, G.G.; Urioste, A.M.; Antón, L. 2006. Clay mineralogy, cation exchange capacity and specific surface area of loess soils with different volcanic ash contents. *Geoderma*. 135:216-223.

Hevia, G.G.; Buschiazzo, D.E.; Hepper, E.N.; Urioste, A.M.; Antón, E.L. 2003. Organic matter in size fractions of soils of the semiarid Argentina. Effects of climate, soil texture and management. *Geoderma*. 116:265-277.

Hulugalle, N.R. 1992. Amelioration of a highly degraded tropical Alfisol by planting. Changes in soil physical and chemical properties. *Land degradation and development*. 3:141-152.

Imbellone, P.A.; Camilión, C. 1993. Characterization of a buried tephra layer in soils of Argentina. *Pedologie*. XXXVIII:155-171.

Imbellone, P.A.; Teruggi, M. 1993. Paleosols in loess deposits of the Argentine Pampas. *Quaternary international*. 17:49-55.

Iriondo, M. 1997. Models for deposition of loess and loesoid sediments in the Upper Quaternary of South America. *Journal of south american earth*

sciences. 10:71-79.

- Iriondo, M. Kröhling, D. 1996. Los sedimentos eólicos del noreste de la llanura pampeana (cuaternario superior). Actas del XIII congreso geológico argentino. P. 27-48. Vol. IV. Buenos Aires, Argentina.
- Knudsen, D.; Peterson, G.A.; Pratt, P.F. 1982. Lithium, sodium and potassium. En: Page, A.L.; Millar, R.H.; Keeney, D.R. (Eds.) Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. 2da edn. American society of agronomy – Soil science society of America. Madison, USA.
- Lang, R. 1920. Verwitterung und Bodenbildung als Einführung in die Bodenkunde. Schweitzerbart'sche Verlag. Trillas. Stuttgart, Alemania.
- Lanyon, L.E.; Heald, W.R. 1982. Magnesium, calcium, strontium and barium. En: Page, A.L.; Millar, R.H.; Keeney, D.R. (Eds.) Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. 2da edn. American society of agronomy – Soil science society of America. Madison, USA.
- Larsson, W. 1936. Vulkanische asche vom Ausbruch des chilenischen Vulkans Quizapú (1932), in Argentinien gesammelt. Eine studie über äolische differentiation. Bulletin geologischen institutes. 26:27-52.
- Malhi, S.S.; Nyborg, M; Harapiak, JT. 1998. Effect of long-term N fertilizer-induced acidification and liming on micronutrients in soil and bromegrass hay. Soil and tillage research. 48:91-101.
- Martel, Y.A.; De kimpe, C.R.; Laverdie, M.R. 1978. Cation exchange capacity of clay-rich soils in relation to organic matter, mineral composition and surface area. Soil science society of América journal. 42:764-767.

- Martín-García, J.M.; Delgado, G.; Párraga, J.F.; Gámiz, E.; Delgado, R. 1999. Chemical, mineralogical and (micro)morphological study of coarse fragments in Mediterranean Red Soils. *Geoderma*. 90:23-47.
- Mather, T.A.; Allen, A.G.; Davison, B.M.; Pyle, D.M. 2004. Nitric acid from volcanoes. *Earth planetary science letters*. 218:17-30.
- McLean, E.O. 1982. Soil pH and lime requirement. En: Page, A.L.; Miller, R.H.; Keeney, D.R. (Ed). *Methods of soil analysis. Part 2-Chemical and microbiological properties. Vol.1. 2nd edn. P.199-224. Soil science society of America. Madison, USA.*
- McGahan, D.G.; Southard, R.J.; Zaoski, R.J. 2003. Mineralogical comparison of agriculturally acidified and naturally acidic soils. *Geoderma*. 114:355-368.
- Mekaru, T.; Uehara, G. 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Soil science society of America journal proceedings*. 36:296-300.
- Millán, G.; Vázquez, M.; Terminiello, A.; Santos Sbuscio, G. 2010. Efecto de las enmiendas básicas sobre el complejo de cambio en algunos suelos ácidos de la región Pampeana. *Ciencia del suelo*. 28(2):131-140.
- Montoya, J.C.; Bono, A.A.; Suárez, A.; Darwich, N.A.; Babinec, F.J. 1999. Cambios en el contenido de fósforo asimilable en suelos del este de la provincia de La Pampa, Argentina. *Ciencia del suelo*. 17(1):45-58.
- Morrás, H.J.M. 1995. Mineralogy and cation exchange capacity of the fine silt fraction in two soils from the southern Chaco Region (Argentina). *Geoderma*. 64:281-295.
- Morrás, H.J.M. 1999. Geochemical differentiation of Quaternary sediments from the Pampean region based on soil phosphorus contents as detected in the early 20th century. *Quaternary international*. 62:57-67.

- Moscatelli, G. 1990. Atlas de Suelos de la República Argentina. Escala 1:500000 y 1:1000000. Tomo I y II. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca. INTA. Centro de Investigaciones de Recursos Naturales. Buenos Aires, Argentina.
- Moscatelli, G.; Puentes, M.I. 1998. Suelos argentinos. En: Conti, M. (Ed.) Principios de edafología con énfasis en suelos argentinos. 11 edn. Orientación gráfica editora. Buenos Aires, Argentina.
- Nabel, P.E.; Morrás, H.J.M.; Petersen, N.; Zech, W. 1999. Correlation of magnetic and lithologic features of soils and Quaternary sediments from the Undulating Pampa, Argentina. South american earth sciences. 12:311-323.
- Nätscher, L.; Schwertmann, U. 1991. Proton buffering in organic horizons of acid forest soils. Geoderma. 48:93-106.
- Noyes, P.D.; McElwee, M.K.; Miller, H.D.; Clark, B.W.; Van Tiem, L.A.; Walcott, K.C.; Erwin, K.N.; Levin, E.D. 2009. The toxicology of climate change: environmental contaminants in a warming world. Environment international. 35:971-986.
- Ozgoz, E.; Gunal, H.; Acir, N.; Gokmen, F.; Birol, M.; Budak, M. 2013. Soil quality and spatial variability of land use effects in a Typic Haplustoll. Land degradation & development. 24(3):277-286.
- Parfitt, R.L.; Kimble, J.M. 1989. Conditions for formation of allophane in soils. Soil science society of America journal. 53:971-977.
- Peinemann, N.; Amiotti, N.M.; Zalba, P.; Villamil, M.B. 2000. Minerales de arcilla en fracciones limo de horizontes superficiales de suelos de diferente mineralogía. Ciencia del suelo. 18(1): 69-72.

- Porta Casanellas, J.; López-Acevedo Requerín, M.; Roquero De Laburu, C. 1999. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. España. Mundi-Prensa.
- Prudêncio, M.I.; Sequeira Braga, M.A.; Paquet, H.; Waerenborgh, J.C.; Pereira, L.C.J.; Gouveia, M.A. 2002. Clay mineral assemblages in weathered basalt profiles from central and southern Portugal: climatic significance. *Catena*. 49:77-89.
- Rhoades, J.D. 1982. Cation exchange capacity. En: Page, A.L.; Miller, R.H.; Keeney, D.R. (eds). *Methods of soil analysis. Part 2-Chemical and microbiological properties. Vol.1. 2da edn. P.149-157. Soil science society of America. Madison, USA.*
- Rust Neves, N.; Oliva, M.A.; da Cruz Centeno, D.; Cosata, A.C.; Ferreira Ribas, R.; Gusmão Pereira, E. 2009. Photosynthesis and oxidative stress in the restinga plant species *Eugenia uniflora* L. exposed to simulated acid rain and iron ore dust deposition: Potencial use in environmental risk assesment. *Science of the total environment*. 407:3740-3745.
- Schlichting, E.; Blume, H.P.; Stahr, K. 1985. *Bodenkundliches Praktikum*. Paul Parey. Stuttgart, Alemania.
- Schwab, A.P.; Ransom, M.D.; Owensby, C.E. 1989. Exchange properties of an Argiustoll: effects of long-term ammonium nitrate fertilization. *Soil science society of America journal*. 53:1412-1417.
- Scoppa, C. 1976. La mineralogía de los suelos de la llanura pampeana en la interpretación de su génesis y distribución. *Actas VII reunión argentina de la ciencia del suelo IDIA*. 33:659-673.
- Servicio meteorológico nacional. [http:// www.smn.gov.ar](http://www.smn.gov.ar). 13-agosto-2014.

- Shoji, S.; Nanzyo, M.; Dahlgren, R. 1993. Volcanic ash soils. Genesis. properties and utilization. En Soil science. Vol. 21. Elsevier. Amsterdam, Netherlands.
- Singer, A.; Zarei, M.; Lange, F.M.; Stahr, K. 2004. Halloysite characteristics and formation in the northern Golan Heights. Geoderma. 123:279-295.
- Soares, M.R.; Alleoni, L.R.F.; Vidal-Torrado, P.; Cooper, M. 2005. Mineralogy and ion exchange properties of the particle size fractions of some Brazilian soils in tropical humid areas. Geoderma. 125:355-367.
- Soil Survey Staff. 1999. Soil Taxonomy: a Basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Agriculture handbook number 346, United State Department of Agriculture and Natural Resources Conservation Service. 2da edn. Government printing office. Washington, USA.
- Stevens, C.J.; Dise, N.B.; Gowing, D.J. 2009. Regional trends in soil acidification and exchangeable metal concentrations in relation to acid deposition rates. Environmental pollution. 157:313–319.
- Süsser, P.; Schwertmann, U. 1991. Proton buffering in mineral horizons of some acid forest soils. Geoderma. 49:63-76.
- Tanner, C.B.; Jackson, M.L. 1947. Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration. Soil science society proceedings. 60-65.
- Teruggi, ME. 1957. The nature and origin of Argentina loess. Journal of sedimentary petrology. 27:322-332.
- Thompson, M.L.; Zhang, H.; Kazemi, M.; Sandor, J.A. 1989. Contribution of organic matter to cation exchange capacity and specific surface area of fractionated soil material. Soil Science. 148:250-257.

- Tricart, J.; Cailleux, André. 1967. Le modelé des régions périglaciaires. Traité de géomorphologie. 2da edn. SEDES. París, Francia.
- Uehara, G.; Gillman, G. P. 1980. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview press. Boulder, CO.
- Uehara, G.; Gillman, G. P. 1981. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals. Soil science society of America journal. J. 44:250-252.
- Urioste, A.M.; Hevia, G.G.; Hepper, E.N.; Anton, L.E.; Bono, A.A.; Buschiazzo, D.E. 2006. Cultivation effects on the distribution of organic carbon, total nitrogen and phosphorus in soils of the semiarid region of Argentinian Pampas. Geoderma. 136:621-630.
- Urricariet, S.; Lavado, R.S. 1999. Indicadores de deterioro en suelos de La Pampa ondulada. Ciencia del suelo. 17(1):37-44.
- Vázquez, M.; Terminiello, A.; Casciani, A.; Millán, G.; Gelati, P.; Guillino, F.; García Díaz, J.; Kostiria, J.; García, M. 2010. Influencia el agregado de enmiendas básicas sobre la producción de alfalfa (*Medicago sativa* L.) en ámbitos templados argentinos. Ciencia del suelo. 28(2):141-154.
- Vázquez, M.V.; Vasco, D.A.; Hernández-Luis, F.; Grandoso, D.; Lemus, M.; Benjumea, D.M.; Arbelo, C.D. 2009. Electrokinetic study of buffer capacity of some soils from Tenerife. Comparison with a volumetric technique. Geoderma. 148:261-266.
- Vázquez, M.E. 2005. Acidez del suelo. En: Marbán, L.; Ratto, S.E. (eds). Tecnologías en análisis de suelos. Vol.1. 1era edn. P. 71-88. Asociación argentina de la ciencia del suelo. Buenos Aires, Argentina.

- Vázquez, M.E. 2005. Calcio y Magnesio. Acidez y alcalinidad de los suelos. En Echeverría, H.; García, F. (eds). Fertilidad de los suelos y fertilización de cultivos. INTA. Buenos Aires, Argentina.
- Vázquez, M.E.; Baridon, E.; Lanfranco, J.; Malagrina, G. 2000. Evaluación de la potencialidad de la problemática de acidez en la región norte de la provincia de Buenos Aires. Actas XVII Congreso argentino de la ciencia del suelos. Mar del Plata, Argentina.
- Vendrame, P.R.S.; Brito, O.R.; Martins, E.S.; Quantin, C.; Guimarães, M.F.; Becquer, T. 2013. Acidity control in latosols under long-term pastures in the Cerrado region, Brazil. *Soil Research*. 51:253-261.
- Vidales, J.L.M.; Sanz, J.L.; Guijarro, J.; Hoyos, M.A.; Casas, J. 1985. Smectite origins in the volcanic soils of the Calatrava region (central Spain). 5th meeting of the European clay groups. Praga, República Checa.
- Walkley, A.; Black, I.A.. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil science*. 37:29-38.
- Watmough, S.A.; Eimers, M.C.; Dillon, P.J. 2007. Manganese cycling in central Ontario forest: response to soil acidification. *Applied geochemistry*. 22:1241-1247.
- Weaver, A.R.; Kissel, D.E.; Chen, F.; West, L.T.; Adkins, W.; Rickman, D.; Luwall, J.C. 2004. Mapping soil pH buffering capacity of selected fields in the coastal plain. *Soil science society of America journal*. 68: 662-668.
- Wright, R. 1989. Soil aluminium toxicity and plant growth. *Communications in soil science and plant analysis*. 20:479-497.

- Yong, R.N.; Warkentin, B.P.; Phadungchewit, Y.; Galvez, R. 1990. Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water, air and soil pollution*. 53:53-67.
- Zapata Hernández, R.D. 2004. *Química de la acidez del suelo*. Medellín, Colombia.
- Zapata Hernández, R.D. 2006. *Química de los procesos pedogenéticos*. Medellín, Colombia.
- Zárate, M.A. 2003. Loess of South America. *Quaternary Science Reviews*. 22, 1987-2006.
- Zárate, M.A.; Blasi, A. 1991. Late Pleistocene and Holocene deposits of the southeastern Buenos Aires province, Argentina. *Geojournal*. 24(2):211-220.
- Zárate, M.A.; Blasi, A. 1993. Late Pleistocene-Holocene eolian deposits of the southern Buenos Aires Province, Argentina: a preliminary model. *Quaternary international*. 17:15-20.
- Zhang, H.M.; Wang, B.R.; Xu, M.G.; Fan, T.L. 2009. Crop yield and soil response to long-term fertilization on a red soil in southern China. *Pedosphere*. 19(2):199-207.

CAPÍTULO 6

Anexos

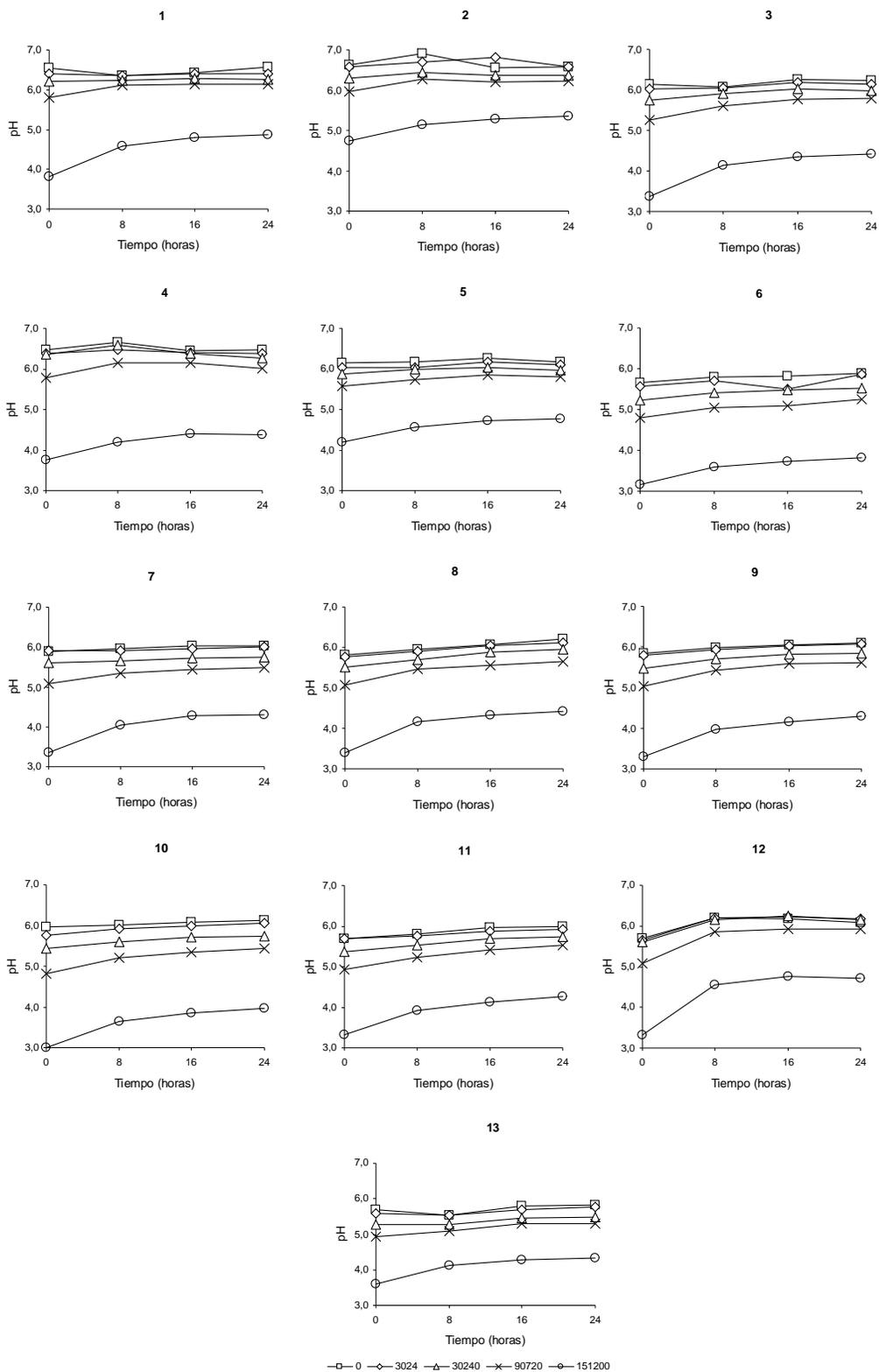


Figura A-1. Evolución del pH de los suelos en función del tiempo luego del agregado de soluciones con 0, 3024, 30240, 90720 y 151200 eq dm⁻³ de H⁺ que

simularon una fertilización durante 0, 1, 10, 30 y 50 años con 180 kg ha^{-1} de urea.
Los números en la parte superior de cada figura identifican los suelos.

Tabla A-1. Parámetros de las regresiones lineales (b = pendiente; a_1 , a_2 y a_3 = ordenadas correspondientes a los tramos 1, 2 y 3 (0 a 8, 8 a 16 y 16 a 24 horas de agitación) entre pH y tiempo, para cada concentración creciente de protones en cada suelo.

Suelo	Parámetro	eq H ⁺				
		0	3024	30240	90720	151200
1	$b = \text{pH}_0$	6,54	6,395	6,22	5,805	3,82
	$a_1 = (\text{pH}_8 - \text{pH}_0)/(8-0)$	-0,023	-0,006	0,002	0,04	0,094
	$a_2 = (\text{pH}_{16} - \text{pH}_8)/(16-8)$	0,01	0,008	0,007	0,002	0,027
	$a_3 = (\text{pH}_{24} - \text{pH}_{16})/(24-16)$	0,017	0,001	-0,003	-0,001	0,01
2	$b = \text{pH}_0$	6,62	6,58	6,29	5,97	4,73
	a_1	0,037	0,014	0,019	0,039	0,051
	a_2	-0,044	0,016	-0,008	-0,011	0,018
	a_3	0,002	-0,029	-0,001	0,004	0,008
3	$b = \text{pH}_0$	6,15	6,02	5,76	5,26	3,38
	a_1	-0,009	0,005	0,019	0,044	0,097
	a_2	0,021	0,016	0,013	0,019	0,026
	a_3	-0,002	-0,004	-0,005	0,003	0,008
4	$b = \text{pH}_0$	6,48	6,39	6,37	5,78	3,76
	a_1	0,021	0,011	0,029	0,045	0,054
	a_2	-0,025	-0,009	-0,028	0,003	0,026
	a_3	0,002	-0,003	-0,013	-0,018	-0,002
5	$b = \text{pH}_0$	6,16	6,04	5,89	5,58	4,2
	a_1	0,001	0	0,013	0,021	0,047
	a_2	0,013	0,017	0,005	0,013	0,02
	a_3	-0,013	-0,008	-0,009	-0,004	0,004
6	$b = \text{pH}_0$	5,65	5,58	5,24	4,81	3,16
	a_1	0,017	0,016	0,021	0,03	0,053
	a_2	0,003	-0,026	0,009	0,005	0,019
	a_3	0,011	0,046	0,007	0,021	0,009
7	$b = \text{pH}_0$	5,9	5,92	5,6	5,09	3,35
	a_1	0,009	-0,001	0,006	0,032	0,086
	a_2	0,007	0,008	0,009	0,013	0,031
	a_3	0,001	0,003	0,003	0,005	0,002
8	$b = \text{pH}_0$	5,81	5,78	5,52	5,06	3,39
	a_1	0,018	0,018	0,023	0,05	0,098
	a_2	0,016	0,017	0,024	0,013	0,021
	a_3	0,016	0,008	0,009	0,01	0,012

Tabla A-1 (Cont.)

Suelo	Parámetro	eq H ⁺				
		0	3024	30240	90720	151200
9	b=pH ₀	5,86	5,81	5,47	5,03	3,3
	a ₁	0,016	0,018	0,029	0,049	0,086
	a ₂	0,009	0,011	0,016	0,02	0,023
	a ₃	0,004	0,004	0,004	0,004	0,015
10	b=pH ₀	5,97	5,77	5,45	4,82	3,01
	a ₁	0,005	0,02	0,02	0,049	0,079
	a ₂	0,009	0,009	0,013	0,016	0,027
	a ₃	0,006	0,007	0,004	0,013	0,014
11	b=pH ₀	5,7	5,69	5,37	4,92	3,32
	a ₁	0,013	0,01	0,019	0,04	0,076
	a ₂	0,019	0,014	0,02	0,023	0,023
	a ₃	0,006	0,004	0,006	0,013	0,019
12	b=pH ₀	5,7	5,65	5,61	5,08	3,32
	a ₁	0,064	0,068	0,069	0,098	0,154
	a ₂	-0,003	0,004	0,01	0,009	0,028
	a ₃	-0,011	-0,007	-0,011	0	-0,007
13	b=pH ₀	5,7	5,58	5,28	4,93	3,61
	a ₁	-0,021	-0,007	0	0,021	0,064
	a ₂	0,033	0,023	0,024	0,025	0,019
	a ₃	0,003	0,007	0,002	0,002	0,007

El agregado de soluciones con 0, 3024, 30240, 90720 y 151200 eq dm⁻³ de H⁺ simularon una fertilización durante 0, 1, 10, 30 y 50 años con 180 kg ha⁻¹ de urea. Los números en la parte superior de cada figura identifican los suelos.

Tabla A-2. Contenidos de Alo, Mno, Feo, Alos, Mnos, Feos, Al_i y H⁺_i de la condición de referencia y los tratamientos equivalentes a 1, 10, 30 y 50 años de fertilización con 180 kg ha⁻¹ de urea, para cada suelo.

Suelo	Años equivalentes de fertilización				
	0	1	10	30	50
Alo					
mg kg ⁻¹					
1	1585,76	1787,88	1800,00	1800,00	2133,33
2	275,00	525,00	275,00	261,90	24,27
3	303,74	866,34	1051,40	1113,86	1102,94
4	745,19	509,71	637,25	469,26	619,05
5	1286,41	1659,09	1286,41	1782,18	1617,16
6	455,97	469,26	601,85	469,26	469,26
7	792,88	650,00	625,00	464,74	321,78
8	532,41	563,73	808,82	771,03	793,27
9	542,45	303,74	547,62	569,31	575,00
10	315,53	1075,00	1325,00	1485,85	1485,85
11	1215,60	1004,67	1286,41	1250,00	1075,00
12	767,33	775,00	519,80	745,19	775,00
13	1059,19	1122,11	1122,11	1300,00	1111,11

Alo: aluminio de óxidos amorfos.

Tabla A-2 (Cont.).

Suelo	Años equivalentes de fertilización				
	0	1	10	30	50
	Mno				
	mg kg ⁻¹				
1	4687,93	4422,08	4292,86	3400,00	297,14
2	3478,07	350,00	378,51	304,09	288,71
3	259,35	260,61	259,35	212,87	265,06
4	376,60	346,19	329,19	2957,93	3155,56
5	258,16	271,58	245,91	329,56	3348,66
6	5851,15	6215,75	6092,59	671,20	684,14
7	267,75	240,22	241,67	233,12	228,55
8	5455,25	5966,78	6211,87	6181,20	6573,18
9	592,51	620,72	608,73	679,59	678,06
10	264,56	185,10	177,53	224,65	203,21
11	415,39	387,76	393,01	403,33	399,75
12	363,90	365,35	361,73	370,28	376,32
13	155,87	214,64	202,26	209,64	214,29

Mno: manganeso de óxidos amorfos.

Tabla A-2 (Cont.).

Suelo	Años equivalentes de fertilización				
	0	1	10	30	50
	Feo				
	mg kg ⁻¹				
1	3834,63	2522,88	3815,44	3345,64	2808,72
2	309,01	331,53	245,95	242,81	269,40
3	2907,23	2382,22	2248,64	2083,19	1306,09
4	327,44	326,25	298,77	203,80	232,76
5	2522,46	2701,78	2340,99	3844,11	3578,31
6	1655,01	1786,91	2223,02	2163,54	2079,85
7	364,08	633,62	402,02	194,79	2480,94
8	2213,71	2231,24	1893,17	1750,99	1635,72
9	1442,20	1858,42	1784,35	1570,50	1298,85
10	2097,98	1476,64	2598,13	2318,82	1657,56
11	1526,19	1161,67	1751,20	1216,72	962,62
12	1418,25	1657,66	1507,45	1507,28	1545,05
13	3628,55	4209,58	3412,19	3815,44	3510,33

Feo: hierro de óxidos amorfos.

Tabla A-2 (Cont.).

Suelo	Años equivalentes de fertilización				
	0	1	10	30	50
	Alos				
	mg kg ⁻¹				
1	12091,50	9640,52	9000,00	10256,41	10158,73
2	2995,05	2451,46	2451,46	2694,17	3089,62
3	12850,47	15931,37	10416,67	11250,00	13480,39
4	3761,68	3357,14	3286,16	3543,69	4232,03
5	13078,70	16863,21	12379,81	13993,71	21253,82
6	2458,75	2788,16	3407,74	2107,84	2983,33
7	4791,67	4232,03	3415,03	4501,56	4441,75
8	4825,00	5325,00	5210,28	5393,52	5841,35
9	4879,81	3808,41	4825,00	5024,75	3995,10
10	4275,70	8490,10	9075,00	11075,00	10367,65
11	9975,25	7995,05	9387,25	10325,00	7747,52
12	3490,10	4775,00	4727,72	4232,67	4191,18
13	6190,48	6790,12	17592,59	15615,62	8147,32

Alos: aluminio de óxidos cristalinos.

Tabla A-2 (Cont.).

Suelo	Años equivalentes de fertilización				
	0	1	10	30	50
	Mnos				
	mg kg ⁻¹				
1	772,76	623,95	657,86	771,63	708,16
2	581,03	478,20	418,58	412,20	514,32
3	351,13	434,87	392,53	400,71	396,36
4	489,01	469,09	432,08	489,97	549,24
5	381,83	541,50	483,93	667,79	1126,15
6	847,30	826,79	976,39	839,00	875,78
7	600,64	568,85	477,34	459,19	412,89
8	903,06	933,61	828,40	861,88	985,84
9	849,63	734,94	903,06	1023,38	849,95
10	379,28	300,78	326,52	306,31	255,74
11	75,76	570,81	451,33	657,32	523,30
12	526,75	580,26	559,32	496,35	549,54
13	359,52	405,75	986,11	953,02	407,21

Mnos: manganeso de óxidos cristalinos.

Tabla A-2 (Cont.).

Suelo	Años equivalentes de fertilización				
	0	1	10	30	50
	Feos				
	mg kg ⁻¹				
1	1722,27	1705,82	1437,92	1527,81	1337,49
2	528,94	496,81	448,70	396,22	533,74
3	795,02	801,09	616,77	901,01	850,44
4	558,22	530,24	115,89	202,96	141,57
5	1073,04	1556,16	1204,17	2211,28	3966,81
6	271,00	336,37	475,29	226,08	359,91
7	1361,49	1134,63	1113,51	1202,47	1718,56
8	1137,93	1195,40	1009,78	973,82	1121,79
9	1149,43	794,93	1137,93	1012,86	749,38
10	1520,03	1586,93	925,23	1042,06	884,19
11	869,81	800,41	1021,62	948,60	1263,07
12	1032,47	1358,11	1478,46	1210,86	1132,75
13	1097,79	1207,12	4189,97	3895,34	1283,86

Feos: hierro de óxidos cristalinos.

Tabla A-2 (Cont.).

Suelo	Años equivalentes de fertilización				
	0	1	10	30	50
	Al _i				
	cmol _c kg ⁻¹				
1	0,66	0,00	0,67	0,67	0,00
2	0,00	0,65	0,00	0,66	0,00
3	0,22	0,22	1,33	0,22	0,00
4	1,12	0,37	0,37	0,37	0,36
5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	1,10	0,37	1,09	1,09	1,10
7	0,22	0,22	0,22	0,00	0,22
8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66
9	0,67	0,66	0,66	0,36	0,37
10	0,22	0,22	0,00	0,00	0,00
11	0,65	0,67	0,67	0,67	0,00
12	0,00	1,09	1,09	0,37	0,36
13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67

Al_i: aluminio intercambiable.

Tabla A-2 (Cont.).

Suelo	Años equivalentes de fertilización				
	0	1	10	30	50
H ⁺ _i					
cmol _c kg ⁻¹					
1	0,06	0,69	0,14	0,16	0,73
2	0,52	0,21	0,53	0,29	0,37
3	0,42	0,27	0,88	0,54	0,68
4	0,63	0,02	0,06	0,04	0,11
5	1,05	0,28	0,83	0,58	0,57
6	0,58	0,02	0,74	0,82	0,69
7	0,19	0,46	0,50	0,70	0,52
8	0,51	0,70	0,72	0,63	0,14
9	0,34	0,22	0,14	0,08	0,28
10	0,66	0,69	1,09	1,15	1,10
11	0,09	0,10	0,13	0,14	0,56
12	0,30	0,53	0,32	0,20	0,31
13	0,76	0,90	0,84	0,72	0,43

H⁺_i: protones intercambiables.

0, 1, 10, 30 y 50 representan los años equivalentes de fertilización con 180 kg ha⁻¹ de urea y equivalen a 3024, 30240, 90720 y 151200 eq H⁺ dm⁻³ adicionados.

Los números identifican los suelos.

Tabla A-3. Contenidos de Alo y Alos y Feo y Feos en suelos libres y enriquecidos en vidrio volcánico.

Suelo	Alo mg kg ⁻¹	Feo	Alos	Feos
<i>Con vidrio volcánico</i>				
1	1281,73	1903,45	4880,59	19740,50
3	173,87	20,04	2119,93	208,11
<i>Sin vidrio volcánico</i>				
7	1041,85	1463,60	5805,96	27421,88
8	1141,36	1758,16	4228,94	12077,46

Alo: aluminio de óxidos amorfos; Feo: hierro de óxidos amorfos; Alos: aluminio de óxidos cristalinos; Feos: hierro de óxidos cristalinos.