

RELACIONES ENTRE EL FOSFORO TOTAL
Y EL FOSFORO CAMBIABLE ISOTOPICAMENTE DE
CUATRO TIPOS DE SUELOS DE ANDALUCIA OCCIDENTAL.

por

Luis Madrid Sánchez del Villar

Trabajo presentado para aspirar
a la Revalida del Grado de Licen-
ciado en Ciencias (Sección de Quí-
micas).

Sevilla, Enero 1.965

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS

RELACIONES ENTRE EL FOSFORO TOTAL
Y EL FOSFORO CAMBIABLE ISOTOPICAMENTE DE
CUATRO TIPOS DE SUELOS DE ANDALUCIA OCCIDENTAL

por

Isaía Madrid Sánchez del Villar

Trabajo presentado para aspirar
a la Reválida del Grado de Licen-
ciatura en Ciencias (Sección de
Químicas)

Sevilla, Enero 1965

MI más sincero agradecimiento al profesor
Dr. D. Francisco González García y al Dr. D. Pablo
de Aramburuz y Cagalis.

SUMARIO

	Página
I. INTRODUCCION	1
II. DESCRIPCION DE LOS SUELOS	10
III. METODOS EXPERIMENTALES	18
Preparación de las muestras.....	18
Cambio isotópico	18
Determinación de radiactividad	21
Determinación del fósforo en las soluciones ..	25
Determinación del fósforo total en los suelos	28
Determinación de calcio	28
Determinación del contenido en carbonato cálcico de los suelos	30
Determinación del contenido en arcilla de los suelos	31
Determinación de pH en las suspensiones	32
IV. RESULTADOS Y DISCUSION	33
V. CONCLUSIONES	51

BIBLIOGRAFIA

I. INTRODUCCION

El fósforo es un elemento imprescindible en la nutrición vegetal. Por intervenir en todos los procesos metabólicos y de crecimiento en además, sin duda, el nutriente que condiciona en mayor grado el desarrollo de las cosechas mundiales.

El fósforo se asimila por las plantas, desde el suelo, principalmente en forma de ión $PO_4H_2^-$, único existente en las condiciones propias de las raíces. No está demostrado todavía si otras formas moleculares en que puede presentarse el fósforo, como fósforo ligado a radicales orgánicos, son asimiladas por las plantas, pero en cualquier caso y en ausencia de experimentos concretos que muestren lo contrario, se cree en la actualidad que la mayor parte de la nutrición fosfatada vegetal se realiza mediante la absorción por las raíces del ión monofosfato, presente en la solución de los suelos.

El ión monofosfato que se encuentra en la disolución del suelo cercano a las raíces de las plantas, proviene de la disolución o hidrólisis de ortofosfatos y fosfatos orgánicos ya existentes en el suelo o de los fertilizantes fosfatados recién incorporados al mismo.

Según esto, el fósforo natural y el añadido a los suelos pueden dividirse en dos grandes grupos: fósforo orgánico proveniente de la descomposición de las plantas e incorporación de abonos orgánicos y fósforo inorgánico presente en los minerales del suelo y en los fertilizantes.

El fósforo contenido en la materia orgánica puede representar hasta el 30% del fósforo total del suelo según Fuller y Mc George (1) y Greb(2). Los suelos españoles en general y éstos que estamos ahora en particular, tienen contenidos en materia orgánica

may pequeños, por lo que la contribución del fósforo orgánico al fósforo total debe ser pequeña también. Consideraremos en lo que sigue que todo el fósforo disponible para ser tomado por las plantas existente en estos suelos es fósforo que ya se encuentra, o es fácilmente convertible, en ión monofosfato.

La inmensa mayoría de los suelos poseen una dotación propia insuficiente de fósforo, como para nutrir con ella satisfactoriamente una cosecha anual. Por ello a todos los suelos de cultivo ha de añadirseles fertilizantes fosfatados en cantidad suficiente. Este hecho plantea el problema de estimar la cantidad de fertilizante que es necesario añadir para suministrar al suelo el nivel de fósforo disponible para la correcta nutrición vegetal o, en otros términos, la determinación de las dosis convenientes de fertilizantes fosfatados que deben incorporarse a cada suelo. La determinación de estas dosis no es un problema sencillo sino que se complica por la razón de que cada clase de suelo es capaz de retener, insolubilizándolo, proporciones diferentes del fósforo añadido, así como porque cada cultivo tiene exigencias distintas en fósforo. A estas circunstancias se suman los factores climáticos interfiriendo con su influencia en el desarrollo vegetal, disponibilidad de agua, etc., por lo que indirectamente repercuten también en la nutrición mineral y desde luego en la fosfatada de cada cosecha.

Por estas razones el primer problema que se ha tratado de resolver por los estudiosos de la química agrícola es el de encontrar un procedimiento que permita la determinación de la cantidad de fósforo inorgánico que un suelo determinado puede ceder a un cultivo. En principio este fósforo se llamó "fósforo asimilable de los suelos". El concepto asimilable supone sin embargo la existencia de una planta que asimile y como las necesidades

en fósforo de cada especie vegetal son diferentes la expresión "fósforo asimilable" no es un factor que dependa sólo del suelo. Por esta causa preferimos utilizar la denominación de "fósforo lábil" en el sentido de fácilmente disponible en el suelo, como propiedad intrínseca de éste.

El procedimiento más directo para determinar la dosis correcta de fertilización fosfatada para un suelo y cultivo dados es la experimentación en el campo. Para suelo y cultivo fijos, el resultado dependerá solamente de los factores climáticos y de las variantes utilizadas (dosis de abonado). Un número suficiente de experiencias permitirá la resolución del problema para cada suelo y cultivo.

No es posible sin embargo realizar experiencias para todos los suelos y cultivos, por lo que en la práctica es necesario recurrir a métodos de laboratorio.

Existe una gran cantidad de procedimientos para la "extracción" y determinación del fósforo lábil de los suelos. Los más usados consisten en extraer o llevar a disolución por procedimientos químicos apropiados, el fósforo más semejante posible al fósforo lábil o que daría a una cosecha cada suelo. Después esa cantidad de fósforo se determina desde la solución colorimétricamente.

La bondad del procedimiento está en la seguridad que tengamos de la equivalencia entre el fósforo extraído por el método de laboratorio en cuestión y el fósforo lábil real de un suelo, determinado por experiencias de campo. Que esta equivalencia no es fácil de encontrar lo prueba el hecho de que cada año se escriben varios trabajos en que se modifica un método antiguo o se propone otro enteramente nuevo de determinación de fósforo lábil. Los métodos químicos de laboratorio poseen la ventaja de ser más baratos y rápidos que las experiencias de campo.

Entre tanto método químico no es de extrañar que en 1936 Harvey (3) propusiera un método que utilizaba trazadores radiactivos, concretamente cambio isotópico con ^{32}P , para determinar la labilidad de compuestos fosfatados. Este procedimiento fue mejorado por Dr. Auliffe y col.(4), los cuales sentaron junto con McRay(5) la base teórica por la que se rigen todos los procedimientos que, habiéndose desarrollado posteriormente, usan trazadores radiactivos para estudiar problemas de fertilidad.

El uso de los trazadores radiactivos para estudiar este tipo de problemas ofrece una gran ventaja sobre otros métodos químicos que usan procedimientos de extracción para determinar el fósforo lábil de los suelos. Si el extractante químico usado fuera agua o una solución de concentración electrolítica similar a la correspondiente a la solución del suelo entonces no habría dificultades para encontrar la equivalencia entre el fósforo extraído y el fósforo lábil que realmente tiene el suelo. La dificultad estriba en el hecho de que un extractante de tal naturaleza extrae desde el suelo a la solución cantidades pequeñas de fósforo que son después difícilmente colorimetrables. Hay que recurrir por esto a extractantes con un cierto poder de disolución, no solo de "extracción", en el sentido restringido que se quisiera dar al concepto en determinaciones de fertilidad, con lo cual es difícil asegurar que la cantidad de fósforo colorimetrado corresponde directamente con la cantidad de fósforo lábil del suelo.

En los métodos que usan técnicas de cambio isotópico se usa un electrolito fuerte, por ejemplo HCl , que sea capaz de servir como medio a la desorción y adsorción de iones fosfatos desde las superficies del suelo hasta la solución, pero evitando cuidadosamente que se produzca algún fenómeno de disolución. En estas condiciones tendrá lugar una reacción unimolecular que pondrá de manifiesto

cuántas posiciones ocupadas por grupos fosfato, en la superficie del suelo, están en disposición de movilizarse y pasar a la solución. La medida de la cantidad de grupos fosfato capaces de esta movilización se hace a través de la medida del decrecimiento con el tiempo de la radiactividad de una solución en que existe suelo, con respecto a otra que poseyendo la misma cantidad exactamente de radiactividad no posee suelo alguno. La radiactividad añadida consiste en iones fosfato marcados con el isótopo radiactivo ^{32}P . En estas condiciones algunos de los fosfatos naturales, este es conteniendo sólo ^{31}P , fácilmente desalojables o lábiles de la superficie del suelo serán reemplazados unimolecularmente mediante una reacción de primer orden, por otros fosfatos que contengan ^{32}P . De esta forma y según la ley que rige estos procesos (6), se llegará a un estado de equilibrio en que todo reemplazamiento de un fosfato en la superficie del suelo se hace al azar y con igualdad de probabilidades por uno cualquiera de los isótopos ^{31}P y ^{32}P . En este caso se habrá llegado al equilibrio isotópico del medio, la radiactividad de la solución no decrecerá debido al paso de iones $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ al suelo y la entropía del conjunto será máxima. De esta forma y dada la igualdad química de los isótopos ^{31}P y ^{32}P , la única fuerza que se pone en juego es la labilidad propia de los fosfatos situados en las superficies de cada suelo, esto es, su tendencia a pasar a la solución. El cambio isotópico será más intenso cuanto más fósforo lábil exista en el suelo. El hecho de que exista poco fósforo en las soluciones no es obstáculo en este caso, pues la sensibilidad de los métodos radio-métricos permite su medida con gran exactitud.

Tras esta breve exposición de las diferentes formas de determinar el estado de fertilidad de los suelos respecto a su contenido en fósforo queremos indicar que la bibliografía acumulada

últimamente sobre este tema es tan extensa que nos limitamos aquí a indicar los trabajos monográficos más importantes sobre determinación de fósforo por métodos puramente químicos, Wild (7), Dean (8), y más recientemente Kurts (9), Green (10), y Newhall (11), y aquella en que se resumen los trabajos que usan trazadores radiactivos, Herbst (12), Dean (13), Hattingly (14), y Harbier (15), en la seguridad de que en sus bibliografías pueden encontrarse resumidos y compendiados todos los restantes.

El método de cambio isotópico empleado en este trabajo fue elaborado y descrito por Aramburri (16). Posteriormente este método fue refrendado por otros y demostró ser de una gran exactitud. El coeficiente de correlación encontrado entre el método empleado y el fósforo lábil de 37 suelos de características muy distintas es de + 0.938 (17).

Usándolo entonces en condiciones de determinar con una gran exactitud el contenido en fósforo lábil de un suelo.

Este conocimiento es de una gran importancia si se aplica a establecer la fertilidad del fósforo de los diferentes tipos de suelos de una región. Son varios los países europeos que están tratando actualmente de establecer el grado de fertilidad respecto al fósforo de sus suelos más representativos. Este trabajo es parte de un plan en el que piensan estudiarse sucesivamente diferentes tipos de suelos para establecer en qué margen varía su contenido en fósforo lábil.

El fósforo lábil de un suelo es una propiedad del mismo, en el sentido que da Jenny (18) a este concepto. Por tanto depende de otra serie de propiedades de los suelos, tales como sus agentes formadores, su contenido en fósforo total, etc.

Hace más de un siglo, Bay fue el primero en observar que al añadir a un suelo fósforo soluble éste se insolubilizaba de

7

tal forma que una cosecha cualquiera sembrada después de fertilizar el suelo no era capaz de extraer del mismo tanto fósforo como se le había añadido. A este fenómeno se le dio el nombre de fijación de los fosfatos.

Posteriormente se observó que el fósforo fijado un año era capaz de ser asimilado por cosechas posteriores. Se cambió el término "fijado" por "adsorbido", queriendo indicar de esta forma que no se llegaba a inmovilizar totalmente el fósforo añadido.

Estudiando el problema "in vitro" se observó que los fosfatos reaccionaban con los minerales constituyentes de las arcillas y con el carbonato cálcico, insolubilizándose o "adsorbiéndose" sobre sus superficies. Desde entonces se ha atribuido a estos constituyentes de los suelos calizos la responsabilidad de la adsorción de los fertilizantes fosfatados. De los trabajos realizados al respecto, se ha deducido que son el tamaño y la clase del material reaccionante los factores más importantes en la fijación de los fosfatos (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25).

Una vez adsorbido el fósforo sobre los componentes arcilla y carbonato cálcico del suelo, puede pasar de nuevo a la solución del suelo, desorbiéndose, y ser asimilado por las plantas.

A este respecto Arambarri ha encontrado que el fósforo adsorbido sobre la fracción arcilla (26) es más lábil que el fósforo adsorbido sobre el carbonato cálcico (27) y además que cuanto más arcilla o carbonato cálcico posee un suelo, más fósforo lábil se encuentra en relación o adsorbido sobre estas fracciones.

Según lo anterior, suelos que tengan idénticos agentes formadores, al crecer su contenido en fósforo total, poseerán más fósforo lábil. Este fósforo será tanto más lábil cuanto más arcilla posean estos suelos.

Se trata entonces de encontrar una serie de tipos distintos de suelos que posean una cantidad de fósforo total similar. Para ello deben elegirse una serie de tipos de suelos, o bien vírgenes todos ellos, lo cual no es sencillo, o suelos que hubieran recibido igual tratamiento agrícola, incluida fertilización. Estas últimas condiciones las reúnen los suelos, muy diferentes entre sí y bien definidos en cada caso, de una parcela de tierra de labor perteneciente a la finca "Mateo Pablo" del término de Alcalá de Guadaíra.

La distribución de los suelos tomados en la parcela "El Pozuelón" de esta finca, aparecen en la figura 1. Estos suelos se encuentran en una pendiente y su descripción se dará a continuación.

Apuntamos anteriormente que la cantidad de fósforo lábil que tiene un suelo depende de cuánto fósforo total posea el mismo. Así el fósforo total es el factor de "capacidad" del cual se deriva el fósforo lábil. Pero también dijimos cómo este fósforo lábil podía ser tanto más lábil cuando estaba en relación con las arcillas del suelo. Se introduce así un factor de "susceptibilidad" que afecta a la clase de fósforo lábil de un suelo. Ambos factores, aunque discutidos en cierto tiempo, son admitidos hoy plenamente gracias a los magníficos trabajos de Schofield (28).

En toda pendiente el suelo más próximo a la cima se encuentra desmenuado por la erosión, con lo que su contenido en arcilla es menor, pues esta fracción fina será la arrastrada más fácilmente. Las partes bajas de la loma recogerán esta arcilla, proveniente de las partes más altas, con lo que se diluirá su contenido en carbonato cálcico, siendo éste menor que en las partes altas. La loma de la finca "Mateo Pablo" de la que tomamos las muestras, nos permite, según esto, escoger varias mues-

II. DESCRIPCIÓN DE LOS SUELOS

Existe una estrecha relación entre la naturaleza de los materiales geológicos que forman el sustrato de una región y los suelos que sobre ellos se desarrollan.

El suelo es el resultado de la erosión y transformación de las rocas y sedimentos por una complicada sucesión de fenómenos físicos, químicos y biológicos determinados por los agentes externos, agua, aire, calor, plantas y animales que hemos llamado antes agentes formadores del suelo.

Un estudio de los suelos de la finca "Mateo Pablo", de los que tomamos las muestras en estudio, fue realizado con gran detenimiento por el G. E. B. A. C. (29). En él se expone como los suelos de esta finca se han desarrollado en general a partir de calizas del mioceno medio e inferior. Bajo estas calizas, en las laderas, aparecen margas constituidas fundamentalmente por arcillas amarillo-verdosas. Así pues, los terrenos de esta finca pertenecen en su totalidad a la serie terciaria.

Empezando por la zona más elevada de la colina en que tomamos las muestras encontramos un suelo definido como tipo "suelo rojo mediterráneo arenoso". Es un suelo de color rojo claro, suficientemente profundo, y con fuerte proporción de carbonato cálcico. Se tomaron tres muestras de este suelo, que aparecen designadas por Se-7, Se-8 y Se-9 en la figura 1 y a través de todo el trabajo. La descripción de un perfil de este suelo es la siguiente, según aparece en el estudio de la finca anteriormente citado (29):

Fig. 1

Profundidad
cm.

Observaciones.

0 - 30

Pardo rojizo, arenoso fino, calizo, aterroado, desmoronable, buena aireación y penetrabilidad. Se apelmaza más a partir de los 10 cm.

30 - 50

Rojo saldera, más compacto, limocarenoso, calizo, con abundantes puntos calizos, poroso, desmoronable con más dificultad.

50 - 100

Más claro, rosáceo, con frecuentes manchas blancas de calizas desmenuzable, migajoso formando gránulos fácilmente desmoronables.

100 -

Aparecen trocillos calizos cristalizados blancos, suelo amarillento.

Geología: Mioceno marino.

Topografía: Casi llana, en suave pendiente.

Drenaje: Bueno.

Tipo de suelo: Suelo rojo mediterráneo arenoso.

Las tres muestras poseen un bajo contenido en arcilla cercano al 16% según se puede ver en los datos de la tabla I. El contenido en carbonato cálcico presenta mayor variación desde 23,6% para la muestra Se-9 hasta 34,8% para la muestra Se-8. Los contenidos en fósforo total son de los más altos de todas las muestras estudiadas y, aunque bajos en general, puede decirse que estos suelos son los menos deficitarios. Desde el punto de vista de retención del fósforo aplicado como fertilizante estas tres muestras no debían ser las que poseyeran mayor contenido en fósforo total.

Es una circunstancia que parece sólo explicable si suponemos que este tipo de suelo ha sido más fertilizado que los restantes. Esto supone una contrariedad según se deduce de lo anteriormente expuesto. Dada la relativamente pequeña diferencia entre el fósforo total de todos los tipos de suelos en estudio, esperamos que no constituya una dificultad mayor en la interpretación de los resultados.

Los pH de estas muestras como en general de todos los suelos estudiados, son muy próximos a 7. Son pues suelos neutros.

Inmediatamente debajo de estos suelos se tomaron dos muestras denominadas Se-10 y Se-11 que corresponden a una xero-rendaina. Estos suelos forman áreas muy reducidas y de carácter distinto a las de los suelos colindantes. Pertenecen geológicamente al oligoceno y están formados sobre sustratos de piedra caliza, tesa, que aflora en varios casos. Son suelos muy superficiales.

La descripción de su perfil es la siguiente:

Profundidad cm.	Observaciones.
0 - 20	Grisáceo, muy claro, calizo, suelto con abundantes trozos de roca caliza.
20 --	Aparece la tesa, caliza.

Geología: Oligoceno.

Topografía: Ladera rápida.

Drenaje: medio.

Tipo de suelo: xero-rendaina.

Este suelo puede considerarse una excepción por su pequeña extensión, entre el resto de los estudiados. Es muy poco frecuente en

Es una circunstancia que parece sólo explicable si suponemos que este tipo de suelo ha sido más fertilizado que los restantes. Esto supone una contrariedad según se deduce de lo anteriormente expuesto. Dada la relativamente pequeña diferencia entre el fósforo total de todos los tipos de suelos en estudio, esperamos que no constituya una dificultad mayor en la interpretación de los resultados.

Los pH de estas muestras como en general de todos los suelos estudiados, son muy próximos a 7. Son pues suelos neutros.

Inmediatamente debajo de estos suelos se tomaron dos muestras denominadas Se-10 y Se-11 que corresponden a una xero-rendaina. Estos suelos forman áreas muy reducidas y de carácter distinto a las de los suelos colindantes. Pertenecen geológicamente al oligoceno y están formados sobre substratos de piedra caliza, tosa, que aflora en varios casos. Son suelos muy superficiales.

La descripción de su perfil es la siguiente:

Profundidad cm.	Observaciones.
0 - 20	Grisáceo, muy claro, calizo, suelto con abundantes trozos de roca caliza.
20 --	Aparece la tosa caliza.

Geología: Oligoceno.

Topografía: Ladera rápida.

Drenaje: medio.

Tipo de suelo: Xero-rendaina.

Este suelo puede considerarse una excepción por su pequeña extensión, entre el resto de los estudiados. Es muy poco frecuente en

esta finca, aunque en otras localidades próximas alcanza extensiones muy grandes. El contenido en arcilla de estas dos muestras es bajo, similar al del suelo anterior. Sus contenidos en carbonato cálcico son poco elevados, más siendo suelos fuertemente calizos, al nos referimos a los contenidos de carbonato cálcico frecuentes en este tipo de suelo. El contenido medio de fósforo total es de unos 51 mg.P/100g. de suelo, inferior al de los suelos anteriores.

A continuación se tomaron dos muestras de otro suelo caracterizado como "Lehm margoso bético". Las muestras tomadas se designan por Se-12 y Se-13. Un perfil de este suelo puede definirse como sigue:

Profundidad en cm.	Observaciones.
0 - 35	Color pardo kaki, granular, calizo, agrietado, arcilloso, estructura compacta.
35 - 110	Color pardo kaki, más plástico, calizo con puntas y vetillas de carbonato cálcico, fractura poliédrica, con zonas amarillentas muy arcillosas y manchas de óxido de hierro reducido que son más frecuentes con la profundidad.

Geología: Mioceno marino inferior (fase de margas)

Topografía: Ladera.

Drenaje: Externo medio, interno malo.

Tipo de suelo: Lehm margoso bético.

Este tipo de suelo por su naturaleza y caracteres morfológicos tiene un gran interés desde el punto de vista agrícola, aun -

que por su pesantez son frecuentemente difíciles de trabajar. Las dos muestras poseen un alto contenido en fracción arcilla, próximo al 40%. El contenido en carbonato cálcico es algo elevado para lo que corresponde a este tipo de suelos. Los contenidos en fósforo total son iguales a los de los otros tipos de suelos estudiados, salvo el primero de los reseñados, el suelo rojo mediterráneo arenoso, que ya dijimos era el más alto de todos.

Por último, tomamos dos muestras de un cuarto tipo de suelo que puede calificarse como una tierra negra andaluza. En este trabajo se denominan estas muestras por Se-14 y Se-15 y se encuentran situadas en la zona más baja, casi llana, de la ladera.

Este tipo de suelo se encuentra siempre en depresiones y posiblemente se formaron a últimos del terciario en el cambio de régimen marítimo a lacustre. Son suelos desarrollados en circunstancias reducidas y en su formación influyen los arrastres pluviales de las alturas próximas. La descripción de su perfil es como sigue:

Profundidad
cm.

0 - 50

Observaciones.

Color gris oscuro, aterronado, salizo, con puntitos de carbonato cálcico, algo compacto, granular, desmoronable, con cierta dificultad. Existe alguna tosa superficial.

50 - 110

Más oscuro, con trocillos y trozos alados de caliza blanca y amarillenta, más plástico, textura arenocarcilosa, más clara con la profundidad y mayor contenido en carbonato cálcico.

Geología: Mioceno marino.

Topografía: Zona más llana en loma de suave pendiente.

Drenaje: Medio.

Tipo de suelo: Tierra negra andaluza sobre roca caliza.

Las dos muestras estudiadas poseen contenidos muy dispares de arcilla. Esto no puede deberse sino a que la zona de la muestra 98-15 ha recibido más arrastres de su zona inmediatamente superior. Sus contenidos en carbonato cálcico y fósforo total son similares a los de las muestras de los otros tipos de suelos salvo las correspondientes al suelo rojo mediterráneo arcilloso.

XII. METODOS EXPERIMENTALES

Preparación de las muestras. -

Los suelos se secaron al aire y se molieron para su tratamiento posterior, hasta un tamaño máximo de partículas determinado por el tamiz número 20 del sistema A. F. N. O. R., correspondiente a una abertura de malla de 0,362 mm. Después se almacenaron para su uso.

Las determinaciones que se habrían de realizar en estas muestras serían las de fósforo total (P_T), contenido en arcilla, porcentaje de carbonato cálcico, calcio en solución y fósforo lábil (P_L), el cual se divide a su vez en dos fracciones: fósforo cambiabile rápidamente (P_R) y fósforo cambiabile lentamente (P_L).

Cambio isotópico. -

Partes alícuotas de 0,5 g. de suelo, pesadas con una exactitud de ± 1 mg., se colocaron en frascos de vidrio, a los que se añadieron 100 ml. de una solución $2 \cdot 10^{-2}$ N de cloruro potásico. Para evitar desarrollo microbiológico se añadieron unas gotas de cloroformo. A continuación, los frascos se pusieron en un agitador de 60 vibraciones por minuto, y todo ello en un termostato a 30°C. La agitación es suficientemente enérgica como para que todo el suelo esté en suspensión, lográndose así un medio semi-homogéneo.

La concentración de la solución empleada para suspender el suelo posee una fuerza iónica suficientemente grande como para evitar cualquier efecto de fuerza iónica debido a otros electrolitos presentes en los suelos, ya que en estas condiciones los iones en solución del suelo no suelen pasar de una concentración

10^{-4} M. Como se dijo anteriormente, el cloruro potásico es un electrolito "inerte" respecto a la solución del suelo, pues no altera grandemente su estructura interna y permite, por otra parte, una perfecta difusión de los iones fosfato y una buena realización del cambio isotópico. Además no tiene efecto depresivo sobre el potencial de fósforo del suelo, por lo que este fósforo pasa en suficiente cantidad a la solución, pudiéndose determinar colorimétricamente.

El pH de esta solución medio es aproximadamente de 5,12.

Los frascos, antes de añadirles el isótopo radiactivo, se mantienen 48 horas en agitación, para que la mayoría del fósforo capaz de pasar a la solución se encuentre en ella antes del marcado, por lo que la variación del contenido en fósforo de las soluciones durante el subsiguiente cambio isotópico es muy pequeña. De esta forma se logra que el medio en que se realiza el cambio isotópico sea lo más estable posible.

Después de esta agitación previa se añaden 0,5 ml. de solución conteniendo de 1 a 2 μ g de ^{32}P y alrededor de 0,05 μ g de ^{31}P como máximo, para no alterar apreciablemente la concentración en ^{31}P del medio.

El tiempo de agitación fué al rango de 200 horas, para tener la seguridad de que todo cambio apreciable en el equilibrio isotópico se produjo antes de finalizar el experimento.

Conociendo el fósforo en solución una vez alcanzado el equilibrio (es decir, después de las 200 horas de agitación) y el cociente de la radiactividad de la solución en el equilibrio y a tiempo cero, podemos calcular P_0 , fósforo total lábil, mediante la fórmula:

$$P_0 = \left[\frac{^{31}\text{P}_{\text{eq}}}{I_t} \right]_{\infty} \quad (1)$$

Llamando P_{ss} al fósforo en solución, y F_0 el cociente entre la radiactividad en un tiempo dado de la solución y la radiactividad a tiempo cero. El subíndice expresa tiempo, representando en este caso el tiempo de equilibrio.

Una vez conocido F_0 , interesa averiguar las diferentes fracciones de fósforo que forman este fósforo total lábil. A dichas fracciones las llamamos fósforo cambiante rápidamente (P_T), fósforo cambiante lentamente (P_L) y fósforo en solución (P_{ss}), de tal forma que:

$$P_0 = P_T + P_L + P_{ss} \quad (2)$$

Para determinar estas fracciones de fósforo usamos dos métodos, uno muy detallado y otro más simplificado (30):

a) El primer método estudia la distribución de radiactividad entre el suelo y la solución, y el fósforo en solución, a diferentes tiempos, concretamente al cabo de $\frac{1}{2}$, 3, 5, 15, 24, 48, 120 y 240 horas desde el momento del marcado. Para ello se ponen en agitación ocho frascos conteniendo porciones alícuotas de 0,5 g. de un mismo suelo, retirando cada uno al cabo del tiempo que le corresponde, y centrifugándolas a unas 15.000 revoluciones por minuto durante cinco minutos. Las soluciones claras se almacenan, para determinaciones posteriores de ^{32}P , ^{31}P y calcio, y con el suelo húmedo se hacen determinaciones de pH.

b) El segundo procedimiento es mucho menos laborioso en el cálculo y experimentalmente, aunque no da una idea tan precisa como el anterior de la evolución respecto al tiempo. En este método sólo se hacen determinaciones duplicadas a 15 y 240 horas, y puede determinarse el fósforo lábil, así como las fracciones P_T y P_L con bastante exactitud, con gran ahorro de tiempo y material, respecto del método anterior.

Determinación de radiactividad. →

Las soluciones se marcan con suficiente ^{32}P para que el aparato de medida registre un número grande de cuentas. No tiene mayor importancia la cantidad en sí de ^{32}P añadida, ya que se va a comparar con unas soluciones patrón. Si es imprescindible, naturalmente, que estos patrones tengan exactamente la misma radiactividad que los problemas.

Las soluciones patrón se preparan añadiendo a 100 ml. de cloruro potásico $2 \cdot 10^{-2}$ g, sin suelo, la misma actividad que a los problemas. Estas soluciones deberán contener una cantidad de ^{31}P similar a la que se supone tendrán las soluciones del suelo, y se conservan en frascos iguales a los usados para los problemas. De esta forma, cualquier fenómeno de adsorción isotópica en las paredes de los frascos, o de otra índole no controlable, influirá de igual forma en el patrón y en el problema.

Las soluciones patrón nos indicarán cuánto fósforo radiactivo existía en los problemas antes de comenzar el cambio isotópico, radiactividad a tiempo cero, y si se marcaron y contaron al mismo tiempo que los problemas, nos indicarán por diferencia cuánto ^{32}P ha tomado el suelo. Este método tiene la ventaja de corregir automáticamente la caída de actividad del isótopo en las soluciones con el tiempo. El isótopo que nos ocupa tiene una vida media de 14,5 días, lo que permite su uso en experiencias bastante largas. Su desintegración se realiza por emisión de partículas β^- de energía 1,71 M. e. v., suficiente para registrarlas en tubos Geiger - Müller incluso de pared gruesa de vidrio.

El problema cuya radiactividad hemos de medir se coloca en un tubo Geiger - Müller, tipo M-6 para líquidos de la casa 20th Century Electronics Ltd., conectado al aparato de registro. Este

consta de un amplificador de corriente de tipo F300A, un escalas tipo 1006X y una unidad de prueba tipo H553B, fabricados por Dynatron Radio Ltd.

Como operación previa para familiarizarnos con los métodos en que se usa material radiactivo, preparamos soluciones que contuvieran $3 \mu\text{e}$ de ^{32}P aproximadamente por ml. de solución, diluyendo las concentradas que envía la Junta de Energía Nuclear. Con estas soluciones se prepararon triplicados que sirvieron para darnos seguridad en las operaciones de marcado. Se consiguieron de esta forma marcar soluciones que poseían actividades correspondientes a 20.194 cuentas por minuto (c. p. m.) con una desviación standard para tres repeticiones de sólo $\pm 0,41\%$.

A continuación, y con objeto de dominar el uso del contador, se determinó el "plateau" de un tubo Geiger - Müller. Para ello se fue aumentando el voltaje de operación de un tubo Geiger - Müller M-8 de la 20th Century Electronics Ltd. desde 1040 voltios hasta 1.430 voltios. Se observa estudiando las cuentas registradas para diferentes voltajes según aparecen en la tabla II, que la pendiente del "plateau" es de 0,34 cuentas por voltio y que el voltaje de trabajo del tubo empleado son 1.340 voltios.

En casos en que el número de cuentas registrado sea grande, hay que corregir las cuentas perdidas a causa del "tiempo muerto" del tubo, tiempo que necesita el gas enrarecido que llena el tubo (en este caso un compuesto orgánico) para su recuperación, después de que el paso de una partícula radiactiva haya originado su descarga. Este tiempo es variable de un tubo a otro e incluso en un mismo tubo, pero se puede estimar del orden de $3 \cdot 10^{-4}$ seg. para este tipo de tubos. Es difícil conocer en cada caso el tiempo muerto o tiempo de recuperación necesario para que cada tubo esté en condiciones de registrar la llegada de otra partí-

Tabla II

Determinación del "plateau"
de un tubo Geiger - Miller

<u>Voltaje aplicado</u>	<u>C. P. M.</u>
1.040	12.949
1.080	13.367
1.120	13.674
1.160	13.815
1.200	13.866
1.240	13.891
1.280	13.923
1.320	13.936
1.360	14.153
1.400	14.680
1.480	16.670

"Plateau" entre 1.200 v. y 1.320 v. Pendiente: 0,34 cuentas/v.

Voltaje de trabajo: 1.240 v.

$$\xi = \frac{\sqrt{N} \cdot 100}{N} \quad (4)$$

Aún es necesaria otra corrección, la llamada radiactividad de fondo, que es el número de cuentas que registra el aparato debidas a la radiactividad propia del laboratorio y a la radiación cara procedente de los rayos cósmicos. Será un número que habrá que restar al total, aunque su valor normalmente es pequeño, de unas 15 a 30 c. p. m. en nuestro caso, variando de un día a otro.

Determinación del fósforo en las soluciones. -

El fósforo en las soluciones lo hemos determinado por el método de Truog - Myer (31). Previamente, y con objeto de familiarizarnos con la técnica colorimétrica, hemos estudiado la variación del color con el tiempo, para diversas concentraciones de fósforo. Aprendimos este estudio porque este método colorimétrico era el menos exacto y más delicado de todos los que íbamos a emplear. Con este método puedan determinarse con una precisión del $\pm 2\%$ concentraciones tan bajas como 3 γ de P/100 ml. de solución, lo que arroja un error absoluto muy pequeño en la determinación total, pero un error relativo grande para cada medida si éstas no se hacen con absoluta confianza en el manejo. Por otra parte el color, una vez desarrollado, varía con el tiempo, lo que obliga a intercalar lecturas y adiciones de cloruro estannoso si no queremos hacer excesivamente largo el proceso. Todo ello requiere como expondremos al hablar del método un buen conocimiento de la técnica a emplear.

Se prepararon soluciones por triplicado con distintas concentraciones de fósforo. Estas soluciones se colorimetraron a tiempos que oscilaron entre 0 y 25 minutos, después de haber añadido

cula radiactiva. Por ello es necesario que los contadores de radiactividad posean un dispositivo que ofrezca una solución a esta deficiencia de los tubos. Este dispositivo se conoce con el nombre de unidad de prueba.

La unidad de prueba cumple dos funciones. La primera es de corrección del tiempo muerto, por medio de un tubo multivibrador que desconecta automáticamente después de cada descarga el tubo Geiger - Miller por un periodo de tiempo ligeramente superior a su propio tiempo muerto, exactamente $4 \cdot 10^{-6}$ seg.

Durante el tiempo que el tubo Geiger - Miller está descargado, habrá un cierto número de partículas β^- que no se registrarán, pero este número de cuentas perdidas no dependen ya más que de la actividad del problema, según la fórmula

$$N = N_0 \cdot \frac{t}{1 + N_0 t} \quad (5)$$

En la cual, N_0 representa las cuentas por segundo marcadas por el aparato; t , el tiempo muerto, en nuestro caso de $4 \cdot 10^{-6}$ seg.; y N , el número de cuentas reales.

La segunda misión de la unidad de prueba es aislar las pulsaciones procedentes del tubo Geiger - Miller, superpuestas a la corriente continua a que éste está sometido, dentro de la unidad oscalar.

Puesto que el proceso de las desintegraciones es un fenómeno que ocurre al azar, estará gobernado por la ley de los grandes números. El tiempo de medición habrá de escogerse de tal forma que el número total de cuentas tenga el error máximo permisible en cada caso. El valor probable de las desviación standard de las cuentas registradas es la raíz cuadrada del número de desintegraciones ocurridas, y el porcentaje de error será:

el redactor, y los valores medios de estos triplicados son los que aparecen en la tabla III.

En estos valores se comprueba que el color tiene estabilidad entre los diez y doce minutos después de añadido el cloruro estannoso. De aquí que la lectura de cada problema en las operaciones sucesivas se haga justamente diez minutos después de añadir el reactivo redactor.

La descripción del método la hacemos a continuación.

Reactivos: A) 25 g. de molibdato amónico se disuelven en 200 ml. de agua destilada, calentada a 60°C, y se deja enfriar. 200 ml. de ácido sulfúrico concentrado se llevan a 300 ml. con agua destilada, se enfría y se añade lentamente y agitando la solución de molibdato, tras lo cual se deja enfriar la mezcla, enrasando a continuación hasta un litro. El reactivo debe guardarse al abrigo de la luz.

B) 5 ml. de ClH concentrado se añaden a 1,25 g. de cloruro estannoso dihidratado; una vez disueltos, se enrasa hasta 50 ml. con agua destilada. Este reactivo es estable durante una semana aproximadamente.

Operación: A una porción alícuota de problema se añaden 4 ml. del reactivo A, enrasando a continuación hasta 100 ml. con agua destilada. A continuación se añaden 0,4 ml. de la solución B, leyendo el color azul producido a los 10 minutos.

El método es de una gran precisión, teniendo además la ventaja de que se puede determinar fósforo en márgenes muy amplios, ya que para cantidades pequeñas, en que el color es pobre, se pueden usar cubetas más largas, 4 cm., puesto que la extinción depende, no sólo de la concentración de fósforo, sino también de la distancia que recorre el rayo de luz a través del líquido coloreado. Se emplean cubetas cortas, de hasta 0,5 cm., para colo-

Tabla III

Determinación de la estabilidad del color en la determinación de fósforo con cloruro estannoso

Tiempo (min.)	Extinciones				
	0%	5%	10%	15%	20%
0	19,4	25,6	35,9	48,4	66,0
2	19,4	27,6	36,6	50,7	74,6
4	19,5	28,1	36,9	51,9	76,8
6	19,5	28,3	37,3	52,6	78,1
8	19,5	28,4	37,6	52,8	78,6
10	19,6	28,6	37,9	52,9	80,1
12	19,6	28,6	37,9	53,0	80,2
14	19,6	28,7	37,9	53,0	80,9
16	19,6	28,9	38,0	53,2	81,7
25	19,7	29,1	38,1	53,4	82,3

Los valores dados de las extinciones son las medias de los triplicados colorimetrados.

rimetrar soluciones del orden de 100 y 2/100 ml.

Para concentraciones muy bajas de fósforo, es preferible emplear otro reactivo reductor, preparado a partir del anterior, diluyéndolo diez veces con $\text{ClH } 5\%$ (p/v). En este caso se usan 0,25 ml. de reductor para cada problema, y la estabilidad del color se alcanza a los 15 minutos.

El colorímetro usado en esta determinación es uno fabricado por Hilger, tipo Spekker, usando para las lecturas el filtro rojo número 8.

Determinación del fósforo total en los suelos. -

Para ello utilizamos el método de digestión con ácido persulfúrico sugerido por Hanson (32). Una muestra de 1 g. aproximadamente de suelo se trata con 10 ml. de ácido persulfúrico del 70% calentando en baño de arena moderadamente durante media hora, y fuertemente durante hora y media. Se deja enfriar, se diluye con 20 ml. de agua destilada, se calienta fuertemente durante media hora más y se filtra a continuación, lavando el matraz Kjeldahl y el residuo con agua hirviendo. El filtrado y los lavados se llevan a 250 ml., tomando de aquí la porción que convenga, según el contenido en fósforo que se espera tenga el suelo considerado.

Esta porción se trata con 25 ml. de reactivo vanadato - molibdato, llevando el total hasta 100 ml. con agua destilada. El color amarillo se desarrolla hasta intensidad máxima en un plazo de una hora, pero luego permanece constante durante días, si los matraces se guardan convenientemente de la luz.

La colorimetría de estas soluciones se realiza en el mismo colorímetro descrito en el apartado anterior, con filtro violeta número 1.

Diluyendo convenientemente la solución original o variando el tamaño de las cubetas puede determinarse fósforo total en los

sucesos prácticamente en cualquier margen.

Los resultados de estas determinaciones se expresan en la tabla I bajo el encabezado de fósforo total, P_2 .

La preparación del reactivo se realiza a partir de las soluciones siguientes:

Solución A: 40 g. de molibdato amónico se disuelven en 500 ml. de agua destilada calentada a 50°C .

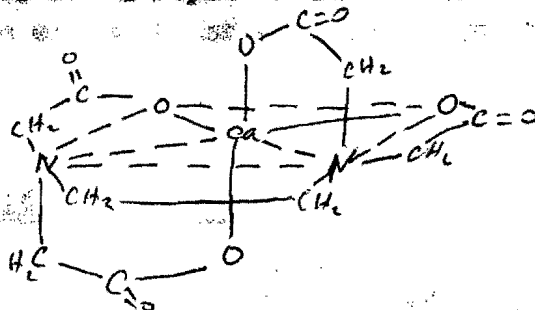
Solución B: 2,00 g. de vanadato amónico se disuelven en 500 ml. de agua destilada hirviendo. Enfriar, y añadir 200 ml. de ácido nítrico concentrado.

Enfriar ambas soluciones y añadir A sobre B, completando a continuación hasta dos litros con agua destilada. La solución resultante es estable indefinidamente, si se guarda de la luz directa.

Determinación de calcio.

El calcio lo determinamos en las soluciones centrifugadas después de cada tiempo de agitación. El método es volumétrico, y se basa en el poder de quelación con respecto al calcio del ión E. D. T. A.

Este quelato se ha representado de la forma



y su constante de estabilidad fué dada por Garini y Martell (33).

Esta volumetría es un método de retroceso. A 10 ml. de pro -

blesa se le añaden 2,5 ml. de solución de KOH aproximadamente 1 N, diluyendo con unas 10 ml. de agua destilada. Después se añaden 3 ml. de E. D. T. A. exactamente 0,01 N, y tres gotas del indicador fluorescente calcein, con lo que el problema adquiere un color salmón. Con microbureta se añade una solución 0,01 N en Cl_2Ca , hasta color verde fluorescente, debido a un ligero exceso de calcio en la solución.

Los reactivos usados son los siguientes:

Solución 0,01 N de cloruro cálcico de factor conocido.

Solución exactamente 0,01 N de E. D. T. A. (etileno-diamino-tetra-acetato disódico deshidratado).

Solución aproximadamente 1 N de KOH.

Solución indicador Calcein, preparada disolviendo 1 g. del indicador fluorescente metálico calcein, fabricado por Hopkin & Williams Ltd. en acetato sódico (2 g. en 150 ml. de agua), se agita y se deja estar una noche. A la mañana siguiente se añade ClH 1 N gota a gota hasta formación de un precipitado permanente. A este precipitado se añaden 2 g. de carbón activo y el conjunto se filtra a la trompa con papel Daren número 610d. El filtrado se lleva a 250 ml. con agua. La solución resultante es indefinidamente estable si se guarda de la luz, y una porción de ella diluida diez veces constituye el indicador y ha de ser preparada cada día que se use.

Determinación del contenido en carbonato cálcico de los suelos. -

Se emplean 10 g. de suelo conteniendo hasta 30 % de carbonato cálcico. Se añade ClH 1N hasta que una nueva adición no produce despreñamiento de gases. Estos gases se recogen sobre una

columna líquida que no disuelva CO_2 ; una diferencia de nivel proporcional a la cantidad de CO_2 originado, con las correcciones debidas a la presión y temperatura indica el porcentaje de carbonato del suelo.

En suelos con más del 30% de carbonato cálcico la cantidad de partida oscila entre dos y cinco gramos.

Estas determinaciones fueron realizadas en el Centro de Edafología y Biología Aplicada de Cuarto por el Dr. Roque Romero, a quien estamos muy agradecidos, y los resultados aparecen en la tabla I expresados como CO_2/Ca %.

Determinación del contenido en arcilla de los suelos. -

10 g. de suelo se hierven con agua oxigenada de 20 vol. hasta que la efervescencia cesa, lo que indica eliminación total de la materia orgánica, y se añaden 4 ml. de ClH 1 N por cada 1 % de carbonato cálcico que el suelo contenga. En estas condiciones se deja el suelo en reposo 24 horas, para estar seguros de que todo el carbonato ha sido destruido.

El suelo así tratado se lava con 125 ml. de ClH 0,2 N y con agua hasta filtrados libres de cloruros.

El suelo se pasa a una botella de agitación con 5,5 ml. de nitrato concentrado, completando hasta 500 ml. con agua destilada. Se agita durante una noche, después de lo cual se deja en reposo durante 5 horas, al cabo de las cuales se toma con pipeta una muestra de 20 ml. a una profundidad desde el nivel del líquido de 6,25 cm. 1

La pipeta se descarga en una cápsula. El contenido de ésta se calienta después hasta sequedad, primero en baño de arena y después en estufa hasta peso constante. La fracción en peso del total

que representa el residuo seco, descartados carbonatos, nos da el porcentaje de arcilla en el suelo. Los valores obtenidos aparecen en la tabla I como arcilla %.

Estas determinaciones fueron realizadas además por el Dr. Romero, por el método del hidrómetro de cadena. Usó como dispersante 10 ml. de solución preparada disolviendo 37,7 g. de metafosfato sódico y 7,43 g. de carbonato sódico en un litro de agua destilada.

Por estos métodos y al eliminar el carbonato cálcico de los suelos antes de determinar su contenido en arcilla, los resultados obtenidos son de una gran concordancia.

Determinación de pH en las suspensiones. -

De cada frasco en que se ha realizado el cambio isotópico se retiraron por centrifugación hasta 75 ml. de solución en los que se determinó ^{31}P , ^{32}P y calcio, como se ha indicado anteriormente. La fracción restante de 25 ml. con los 0,5 g. de suelo se reúnen en un vasito de precipitado y en él se determina el pH de la suspensión resultante. La medida la realizamos un minuto después de introducir los electrodos en la suspensión. Durante este tiempo mantuvimos en agitación el problema mediante un lento movimiento de rotación del vaso.

El aparato empleado para estas medidas es un Beckman modelo 8509.

Los electrodos son uno de salmuri y otro de vidrio, ambos fabricados asimismo por Beckman.

La solución tampón empleada para el calibrado del aparato tiene un pH de 7,00 y se prepara con 60 ml. de la solución A y 940 ml. de solución B1

Solución A: Borax 0,05 N.

Solución B1: Ácido bórico 0,20 N.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

En las tablas IV, V y VI aparecen los resultados experimentales de 6 suelos estudiados por el primer procedimiento de cambio isotópico en la sección de métodos experimentales

En ellos aparecen para cada suelo el número del experimento realizado, el tiempo de agitación en horas de cada experimento, el pH de cada suspensión y las concentraciones de calcio (milicoles /100 ml.), de ^{45}Ca (γ p/100 ml.), de ^{32}P (c.p.m.), así como la radiactividad de los patrones con que se confrontó cada experimento. A continuación se da el cociente de actividades (f_2) de cada experimento respecto a su patrón correspondiente y la actividad específica (A.E.) de cada caso.

Se ha escogido un suelo al menos de cada clase para hacer este tipo de cambio isotópico. En las tablas correspondientes se observa que la actividad específica sufre una disminución regular al aumentar el tiempo del cambio isotópico para cada suelo. La actividad específica disminuye 3 veces en valor para los suelos Se - 7, Se - 8 y Se - 10 y aproximadamente dos veces para los suelos Se - 9, Se - 12 y Se - 14. Observando la variación, a través de los diferentes tiempos de agitación, de la actividad específica, ha sido posible concluir que los suelos más arenosos correspondientes a las muestras Se - 7, Se - 8, Se - 9 y Se - 10 cambian más lentamente en conjunto, que los suelos más pesados Se - 12 y Se - 14.

Los suelos más ligeros son los que tienen más carbonato cálcico, Tabla I, con una media de 29,9%. Estos suelos son los que poseen menos arcilla con un valor medio de 15,6%. Debido a ello solo el 34,7% de su ídforo labil se moviliza rápidamente. En el otro

Table IV

N.º. suelo	N.º. experimento	Tiempo agitación(h)	pH	Ca millimol/100ml	C.P.R. patrón	C.P.R. patrón	p/100ml	ft	A.e.
50-7	1	4	8,34	0,041	16,055	23,523	4,0	0,683	0,1707
	2	3	8,45	0,048	15,136	"	5,4	0,644	0,1193
	3	5	-	0,051	15,202	"	6,0	0,647	0,1079
	4	18	-	0,039	12,812	"	-	0,546	-
	5	24	-	0,049	10,407	"	4,8	0,442	0,0960
	6	48	-	0,016	6,570	15,256	3,4	0,387	0,1139
	7	120	8,52	0,016	7,250	"	5,4	0,414	0,0767
	8	240	8,10	0,050	2,341	11,475	6,8	0,204	0,0300
50-8	9	4	8,73	0,014	10,079	17,490	3,4	0,576	0,1894
	10	3	8,25	0,014	7,576	"	3,2	0,433	0,1253
	11	5	-	0,042	4,153	11,475	4,0	0,353	0,0882
	12	19	-	0,044	2,885	"	3,8	0,246	0,0647
	13	24	-	0,018	5,109	17,490	3,0	0,292	0,0730
	14	48	-	0,018	4,730	"	4,6	0,270	0,0750
	15	120	8,20	0,024	2,452	"	2,8	0,140	0,0500
	16	264	8,10	0,060	1,747	11,475	3,8	0,149	0,0392

Tabla V

Nº. suelo	Nº. experimento	Tiempo agitación(h)	pH	Ca milimol/100ml	C.P.M. patrón	31P/100ml	P	A.O.
20-9	17	3½	8,10	0,044	8,481	11,496	4,6	0,737
	18	5	8,20	0,040	6,863	"	4,0	0,597
	19	18½	-	0,044	6,783	"	4,8	0,590
	20	24	-	0,040	5,899	"	3,8	0,513
	21	48	-	0,042	5,501	"	4,0	0,479
	22	120	8,30	0,041	4,832	"	4,0	0,421
	23	240	8,30	0,046	3,973	"	4,0	0,345
	24				0,046	1,557	4,0	0,315
20-10	25	3	8,20	0,042	7,029	11,075	2,0	0,637
	26	5	-	0,040	4,453	8,527	2,4	0,522
	27	18	-	0,037	3,288	7,495	3,0	0,441
	28	24	-	0,041	2,879	"	2,8	0,386
	29	48	-	0,039	2,577	"	3,0	0,345
	30	121	8,22	0,038	2,109	8,527	3,4	0,255
	31	264	8,30	0,038	1,944	"	-	0,234
	32				0,049	1,329	4,2	0,239

Tabla VI

Nº. suelo	Nº. experimento	tiempo agitación(h)	pH milimol/100ml	O.P.N.	O.P.P. patrón	31°/100ml	Σ	A.c.
50-12	41	1	8,05	4,337	8,527	3,0	0,508	0,1693
	42	3	8,05	3,223	7,495	4,1	0,378	0,0922
	43	5	-	2,581	"	2,4	0,346	0,1442
	44	18	-	1,931	"	1,8	0,258	0,1434
	45	24	-	"	"	"	-	-
	46	47	-	1,547	7,495	3,0	0,207	0,0591
	47	119	8,15	1,092	5,554	5,8	0,197	0,0940
	48	240	8,40	212	1,349	2,0	0,157	0,0785
50-14	57	1	8,60	11,377	20,237	4,4	0,562	0,128
	58	3	8,40	9,348	"	4,4	0,462	0,105
	59	5	-	8,749	"	4,4	0,433	0,098
	60	18	-	7,829	"	4,6	0,387	0,094
	61	234	-	7,913	"	5,0	0,391	0,078
	62	48	-	7,258	"	4,6	0,358	0,078
	63	1154	8,64	1,314	4,718	3,6	0,278	0,077
	88	217	8,42	1,415	7,308	3,6	0,194	0,054

extremo los suelos Se- 13 y Se- 14 son los mas pesados con una media de 24% de carbono edáfico y 28,7% de contenido en arcilla. Como consecuencia de ello hasta un 54,5% de su fósforo lábil se moviliza rápidamente confirmando plenamente que los suelos que poseen mas arcilla poseen mayor proporción de fósforo lábil rápidamente movilizable.

Del estudio del tiempo que necesita para cambiar 1 mg. de P_2 velocidad de cambio, se deduce que es mucho mas rápido el cambio isotópico para los suelos ligeros, Se- 7, Se- 8, Se- 9 y Se- 10, que para los suelos pesados Se- 13 y Se- 14. Este factor de la velocidad de cambio es además independiente de la cantidad absoluta de fósforo lábil que tenga un suelo y sólo depende de la variación en el tiempo de la actividad específica de las muestras estudiadas.

Al realizar este tipo de cambio isotópico con una muestra al menos de cada tipo de suelo estamos seguros de haber investigado al máximo detalle la forma propia en que se realiza el cambio isotópico en cada caso.

En las tablas VII, VIII y IX aparecen todos los datos experimentales correspondientes a los nueve suelos estudiados durante el segundo procedimiento de cambio isotópico. Se hicieron duplicados de cada experimento en cada tiempo de agitación.

En este caso no se puede calcular la variación con el tiempo de la actividad específica de la solución por lo que estas tablas acaban con el cálculo del cociente de actividades f_2 .

En total se han realizado mas de setenta agitaciones de muestras distintas durante tiempos que llegan hasta las 270 horas. Estos tiempos tan largos de agitación fueron necesarios para aquellos suelos en los que el cambio isotópico mostraba que el fósforo lábil se moviliza mas lentamente. Solo en el caso del suelo Se- 15 el tiempo largo de agitación baja de las 200 horas y esto de-

Table VII

No. suelo	experimento	tiempo agitación(h)	Ca milimol/100ml	3'P/100ml	C.P.M. patrón	C.P.M. patrón	ft	
50-7	81	18	8,06	0,045	5,4	4,866	9,134	0,533
	82	216	8,30	0,054	6,0	2,874	7,308	0,393
50-8	12	19	-	0,044	3,8	2,885	11,633	0,846
	16	264	8,10	0,060	3,8	1,747	"	0,149
50-9	20	184	-	0,040	3,8	5,899	11,496	0,513
	24	240	8,30	0,046	4,0	1,557	4,843	0,315

50-7: P₀₅ = 1,08mg/100g. P₀₅ = 3,05. P₀₅ = 1,97. P₀₅ = 0,95. P₀₅ = 1,02.
 50-8: P₀₅ = 0,76. P₀₅ = 5,10. P₀₅ = 4,34. P₀₅ = 2,33. P₀₅ = 2,01.
 50-9: P₀₅ = 0,76. P₀₅ = 2,54. P₀₅ = 1,78. P₀₅ = 0,72. P₀₅ = 1,06.

Tabla VIII

Nº. suelo	Nº. experimento	Tiempo agitación(h)	pH	Ca milimol/100ml	31P/100ml	c.p.m.	c.p.m. patrón	ft
Se-10	29	18	8.40	0.041	3.9	2.879	7.495	0.386
			8.30	0.049	4.2	1.329	5.554	0.239
Se-11	89	18	8.40	0.048	2.0	3.056	11.081	0.276
			8.40	0.049	3.0	4.152	"	0.374
			8.35	0.053	1.6	1.018	7.308	0.139
			8.40	0.052	1.4	1.021	"	0.140
Se-12	44	18	-	0.051	1.8	1.931	7.495	0.258
			8.40	0.052	2.0	212	1.349	0.157

Se-10: P_{100g} 0.60 mg/100g. P_{100g} 3.52. P_{100g} 2.92. P_{100g} 0.95. P_{100g} 1.97.
 Se-11: P_{100g} 0.50 " P_{100g} 2.14. P_{100g} 1.64. P_{100g} 1.04. P_{100g} 0.60.
 Se-12: P_{100g} 0.36 " P_{100g} 2.17. P_{100g} 1.81. P_{100g} 1.04. P_{100g} 0.77.

Tabla IX

Nº. suelo	Nº. experimento	tiempo agitación(h)	Ca miliel/100ml	31P/100ml	o.p.m. página	o.p.m. página	ft
Se-13	91	18	0.42	0.070	1.8	2.101	0.197
	92	26	0.40	0.070	1.2	1.296	0.122
	93	213	0.20	0.057	0.5	4.03	0.055
	96	213	0.26	0.056	0.5	4.64	0.054
Se-14	93	19	0.46	0.056	3.8	3.819	0.358
	94	19	0.50	0.060	3.8	4.014	0.377
	97	217	0.34	0.066	2.8	1.415	0.194
	98	217	0.42	0.060	3.6	2.921	0.400
Se-15	99	18	0.20	0.064	2.8	1.887	0.257
	100	18	0.15	0.066	2.0	1.832	0.249
	95	141	0.10	0.075	1.0	2.16	0.029
	96	141	0.24	0.071	2.4	1.347	0.283

Se-13: P₁₀₀ = 0.30 mg/100g. P₂₀₀ = 2.69. P₄₀₀ = 1.39.
 Se-14: P₁₀₀ = 0.76. P₂₀₀ = 2.15. P₄₀₀ = 1.39.
 Se-15: P₁₀₀ = 0.38. P₂₀₀ = 2.62. P₄₀₀ = 2.24. P₁₀₀₀ = 1.12. P₁₀₀₀ = 1.12.

dado a haber comprobado antes por el estudio de la muestra Se-14 correspondiente a otra toma del mismo suelo, que en este caso el cambio isotópico transcurre rápidamente.

A partir de los datos del cociente de las actividades del problema y la solución patrón, I_2 , y del fósforo en solución, $^{31}P/100$ ml., hemos calculado para todos los suelos

a) la cantidad de fósforo lábil P_0 . Se obtiene que todos estos suelos poseen un contenido en fósforo lábil bajo. Este hecho está plenamente justificado dado el pequeño contenido en fósforo total que poseen los suelos.

b) la cantidad de fósforo lábil presente en la superficie de los sólidos, P_s . Esta cantidad es similar a P_0 y sólo se diferencia de ella por la cantidad P_{ss} o fósforo en la solución del suelo al iniciar el experimento. Esta cantidad P_{ss} se halla extrapolando los datos experimentales de fósforo en solución, $^{31}P/100$ ml., y representa el fósforo que realiza cambio isotópico instantáneamente.

c) las fracciones en que puede dividirse P_s según que esté situado en superficie del suelo que cedan su fósforo más o menos rápidamente. Estas fracciones son P_2 o fósforo cambiante isotópicamente en forma rápida y P_1 o fósforo cambiante isotópicamente en forma lenta. Del estudio de la actividad específica, A. E., de los suelos Se-7, Se-8, Se-9, Se-10, Se-12 y Se-14 y según otros trabajos anteriores (26), (27), se vio, como indicamos anteriormente, que los suelos más arcillosos poseen una mayor proporción de su fósforo lábil capaz de movilizarse rápidamente. Esta fracción está íntimamente relacionada con P_{ss} lo mismo que la parte menos fácilmente movilizable, está relacionada con P_1 .

Los datos correspondientes a P_{ss} , P_0 , P_s , P_2 y P_1 para todos los suelos se encuentran en la tabla I.

Table I

No. case	P_{22}	P_0	P_1	P_2	P_1	P_0/P_0	P_2/P_0	P_1/P_0
Sc-7	1.00	1.87	3.05	0.95	1.02	0.0425	0.482	0.517
Sc-8	0.78	4.34	5.10	2.33	2.01	0.0523	0.536	0.438
Sc-9	0.78	1.70	2.54	0.72	1.08	0.0407	0.405	0.585
Sc-10	0.60	2.92	3.52	0.95	1.57	0.0538	0.325	0.674
Sc-11	0.50	1.64	2.14	1.04	0.80	0.0575	0.634	0.365
Sc-12	0.36	1.51	2.17	1.04	0.77	0.0473	0.574	0.425
Sc-13	0.30	-	1.60	1.59	-	0.0320	-	-
Sc-14	0.76	1.39	2.15	1.31	0.03	0.0428	0.942	0.058
Sc-15	0.38	2.24	2.62	1.12	1.12	0.0570	0.500	0.500

Del estudio de estos datos puede deducirse lo siguiente:
 Aquellos suelos que poseen más fósforo total poseen más fósforo labil. Esta afirmación se encuentra firmemente sustentada por los datos obtenidos. Asimismo, si observamos con detenimiento la relación $P_L = P_T$, fósforo labil - fósforo total, encontramos que para cada clase de suelo P_L y P_T están ligados de una forma uniforme. P_L es el factor de "cantidad" del que se deriva mediante una función compuesta el contenido en fósforo labil de los suelos. Esta función compuesta está condicionada en cada caso por la clase de suelo. Así vemos que para los suelos arenosos Se - 7, Se - 8 y Se - 9, que son los de menor fertilidad potencial de todos los estudiados en este trabajo, hace falta un contenido de fósforo total de 62,4 mg./100 g. suelo, para disponer de un fósforo labil en el suelo que ascienda a solo dos 2,54 mg. P/100 g. suelo. Otros suelos reconocidos en la práctica como más fértiles necesitan menos fósforo total para poseer casi el mismo contenido en fósforo labil. Tal es el caso del suelo Se - 12 que pose 2,17 mg. P/100 g. suelo, de fósforo labil proveniente de solo 45,9 mg. P/100 g. suelo de fósforo total.

Para poner mejor de relieve lo dicho anteriormente hemos calculado la cantidad de fósforo labil que se origina a partir de los suelos Se - 9 y Se - 12 suponiendo que ambos tienen el mismo contenido en fósforo total. Haciendo el cálculo propuesto y expresándolo en porcentajes encontramos que el suelo más fértil, Se - 12 posee 16,5% más fósforo labil que el suelo Se - 9, menos fértil.

Según se comentó previamente y se deduce de los datos de la Tabla I los contenidos en fósforo total de los suelos Se - 7, Se - 8 Se - 9 y Se - 10 son más elevados que los correspondientes valores de los otros suelos. Esto dificulta una comparación rigurosa de los valores de P_T para los diferentes tipos de suelos. Dada la fuerte relación existente entre los valores de P_L y P_T hemos creído que

podía estimarse el contenido de fósforo labil de todos los suelos suponiendo que todos posean por ejemplo 50 mg. P/100 g. suelo. Los datos obtenidos aparecen en la Tabla XI. En esta tabla se dan los valores medios de P_1 y P_2 y P_0/P_1 para cada clase de suelo y junto a ello los valores de P_0 y P_0/P_1 calculados, para clase de suelo suponiendo que todos tuvieran un valor medio de 50 mg. P/100 g. suelo. El valor P_0/P_1 expresa el contenido en fósforo labil de cada suelo por unidad de contenido en fósforo total. Se observa que los valores calculados para P_0/P_1 son distintos para cada clase de suelo. Estos valores son la media de tres muestras en el caso de los suelos rojos mediterráneos arenosos y medios de dos muestras para cada uno de los restantes tipos de suelos. Esto quiere decir que los valores obtenidos no son definitivos en forma alguna dada la pequeña población de muestras usadas en el estudio. Sin embargo, el acuerdo existente entre los resultados obtenidos y la fertilidad potencial que la práctica asigna a cada una de las clases de los suelos estudiados, pone de manifiesto la bondad del método usado.

Así los datos de la Tabla XI nos dicen que si todos los suelos estudiados poseyeran 50 mg. P/100 g. suelo el suelo rojo mediterráneo arenoso representado por las muestras Se - 7, Se - 8 y Se - 9 sólo poseen un valor del cociente P_0/P_1 de 0,0340; la xero-réndina representada por las muestras Se - 10 y Se - 11 poseen un valor del cociente P_0/P_1 de 0,0372 superior al anterior; como corresponde a su mayor fertilidad; el Lehm margoso básico representado por las muestras Se - 12 y Se - 13 poseen un valor para el cociente P_0/P_1 de 0,0607. Este valor quizás sea pequeño si tenemos en cuenta que el valor correspondiente al fósforo labil P_0 del suelo Se - 13 es anormalmente bajo y solo aproximado. El suelo Se - 13

Tabla XI

Nº. suelo	Valores medios experimentales	Valores medios calculados	
Sc-7, Sc-8, Sc-9	P_t	71,9	50,0
	P_o	3,58	2,46
	P_o/P_t	0,0485	0,0340
Sc-10, Sc-11	P_t	61,2	50,0
	P_o	2,83	2,31
	P_o/P_t	0,0458	0,0372
Sc-12, Sc-13	P_t	48,4	50,0
	P_o	1,83	1,88
	P_o/P_t	0,0401	0,0407
Sc-12	P_t	45,9	50,0
	P_o	2,17	2,38
	P_o/P_t	0,0473	0,0515
Sc-14, Sc-15	P_t	47,7	50,0
	P_o	2,38	2,50
	P_o/P_t	0,0500	0,0524

ha presentado la dificultad de dar a la solución después de 213 horas de agitación un valor de sólo 0,1 mg. P/100 g. suelo, menor que el valor correspondiente a las 18 horas de agitación como se deduce de los valores de la tabla IX. Este resultado es anormal y solo puede explicarse suponiendo que la muestra analizada ha adsorbido fósforo de su propia solución. Cualquiera que sea el motivo, el caso es que en estas circunstancias hay poca seguridad y no contamos fundamento teórico para asignar un valor concreto al tanto encontrado para el fósforo labil de este suelo. Por esto indicamos en la tabla X que el valor de P_0 1,08 para el suelo Se - 13 es sólo aproximado. Si sólo tenemos en cuenta el valor obtenido para el suelo Se - 13 el cociente P_0/P_t sube en el cálculo anterior hasta un valor de 0,0515. Tanto este valor como el obtenido a partir de los datos del fósforo labil de las dos muestras Se 12 y Se - 13 es grande como corresponde a la alta fertilidad de este tipo de suelos por último el valor del cociente P_0/P_t de la tierra negra representada por las muestras Se - 14 y Se - 15 es 0,0526, superior a todas las anteriores, que calificaría las tierras negras como las más fértiles, con respecto a su capacidad de suministrar fósforo, de todas las aquí estudiadas.

La fig. 2 representa de una forma convencional la fertilidad comparativa, respecto a su facilidad para ceder fósforo, de los cuatro tipos de suelos estudiados y resume en forma gráfica lo dicho anteriormente. En esta figura aparece de puntas el valor de P_0/P_t correspondiente a la muestra Se - 13.

En la tabla X aparecen así mismo los valores del fósforo cambiante isotópicamente situado en la superficie del suelo, P_s . Este valor es parecido al P_0 y la diferencia entre ambos nos da P_{s0} fósforo en la solución del suelo al tiempo cero del cambio

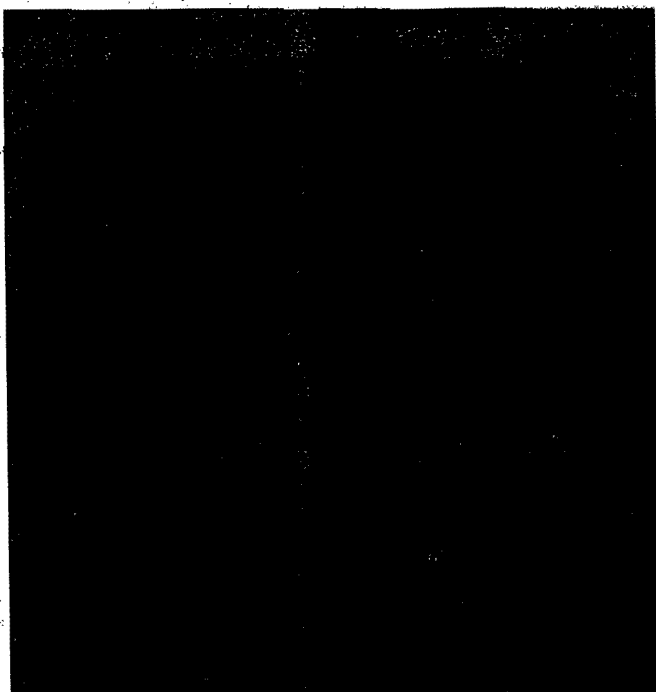


Fig. 2

isotópico o fósforo que cambiaría isotópicamente de forma instantánea. Se observa del estudio de los valores de P_{25} de la Tabla I que estos suelos poseen una cantidad muy pequeña de fósforo en la solución del suelo. Esto se debe al ^{contenido} deficitario de P_2 de estos suelos. Puede sacarse una conclusión de estos datos. Los suelos más arenosos, muestras No - 7, 8, 9, 10 y 11 son los que poseen valores más altos de P_{25} . Esto se explica fácilmente si pensamos que cuanto menos superficie adsorbente posea un suelo menos evolucionarán los fosfatos a ellos añadidos, y este es precisamente el caso de los suelos arenosos.

En la Tabla I aparecen los datos del fósforo cambiante isotópicamente en forma rápida P_2 y en forma lenta P_1 . Estos dos valores son fracciones del fósforo labil de los suelos, según indicamos anteriormente y están relacionadas con las superficies de los suelos. P_2 cambia isotópicamente con más rapidez que P_1 y por tanto estará menos retenido por el suelo. Los suelos calizos retienen a un fosfato soluble originando fosfatos cálcicos cada vez

mas básicas. Aquellas superficies de los suelos que posean una actividad alta de iones calcio, como las superficies de carbonato cálcico, originaran fosfatos poco solubles y por tanto cambiables isotópicamente en forma lenta. Otras superficies que posean menor actividad de iones calcio, como las arcillas de los suelos calizos, originaran fosfatos cambiables isotópicamente en forma rápida.

Por ser tanto P_2 como P_1 partes del fósforo superficial P_2 damos en la Tabla X los valores de las fracciones $P_2/P_2 + P_1$ y $P_1/P_2 + P_1$ que indicarán respectivamente la cantidad de fósforo cambiable isotópicamente en forma rápida y lenta que tiene cada suelo por unidad de fósforo superficial. Los suelos estudiados según sean mas pesados o mas arenosos poseen cantidades distintas de arcilla y carbonato cálcico. Hemos hallado la media de estas cantidades para las muestras de cada tipo de suelo. Los resultados aparecen en la Tabla XII comparados con las medias de los cocientes $P_2/P_2 + P_1$ y $P_1/P_2 + P_1$. Se suena en deduce que cuanto mas carbonato cálcico posea un tipo de suelo, mayor es el valor del cociente $P_1/P_2 + P_1$. También es cierto que los valores medios para cada tipo de suelos de su contenido en arcilla y de $P_2/P_2 + P_1$ crecen paralelamente. Estas relaciones lineales ponen de manifiesto que el fósforo cambiable isotópicamente en forma rápida P_2 se asienta sobre la superficie de la fracción arcilla de los suelos, y que P_1 y carbonato cálcico están también relacionados.

Se aprecia al comparar los valores de P_2 y P_1 con los correspondientes de calcio en solución de las Tablas VII, VIII y IX que la labilidad del fósforo de estos suelos es independiente de la cantidad de calcio movilizable en cada suelo por el medio en que se hace el cambio isotópico. Los suelos que tienen mas calcio en solución son los mas pesados. Este calcio debe provenir de las arcillas de estos suelos, por ser similares los conteni-

Tabla III

Nº. muestra	Valores medios experimentales	
Se-7, Se-8, Se-9	CO ₂ Ca	29,7
	P ₁ /P ₂	0,515
	arcilla	15,8
	P _r /P _s	0,474
Se-10, Se-11	CO ₂ Ca	26,4
	P ₁ /P ₂	0,520
	arcilla	16,2
	P _r /P _s	0,479
Se-14, Se-15	CO ₂ Ca	25,6
	P ₁ /P ₂	0,501
	arcilla	34,9
	P _r /P _s	0,684

dos en carbonato cálcico de todos ellos. Sin embargo, con estos suelos los que poseen mayor fósforo labil en relación con las arcillas P_2 , según se mostró anteriormente. Esto muestra que P_2 es una propiedad de las superficies y de la "presión" del calcio en ellas, pero no de su concentración. Lo mismo podría decirse respecto al contenido en calcio y carbonato cálcico de los suelos estudiados. Los suelos mas ligeros son los que poseen mas carbonato cálcico y una P_1 relacionada con el, a pesar de poseer menos calcio en solución.

V. CONCLUSION

Existe una gran relación entre el fósforo total y el fósforo labil para cada clase de suelo. Al comparar diferentes clases de suelos la influencia del fósforo total sobre el fósforo labil se superpone a otras propiedades, de tal forma que los valores obtenidos son erráticos. Pero si calculamos el fósforo labil correspondiente a cada suelo para una cantidad fija de por ej. 50 mg. $P_2/100$ g. suelo, vuelve a mostrarse la influencia de la clase de suelo sobre la relación fósforo total - fósforo labil.

Mas claro aún se muestra la influencia de la clase de suelo sobre la cantidad de fósforo labil originada a partir de una determinada cantidad de fósforo total, cuando hallamos el cociente P_2/P_1 . Este cociente lo hemos llamado fertilidad fosfatada potencial de un suelo. Expresa cuanto fósforo labil es capaz de dar una muestra de un suelo particular por unidad de su fósforo total. Al hallar el valor medio de P_2/P_1 para todas las muestras de cada tipo de suelo estudiado observamos que se puede establecer una relación directa entre el valor P_2/P_1 de cada suelo y la fertilidad que en la práctica se reconoce a los suelos de cada tipo. Esta relación obtenida con medias resultantes del estudio de un número reducido de muestras para cada suelo, puede ser de un interés grande por lo que se piensa ampliar este trabajo en este sentido, en el futuro.

Se obtuvo la cantidad de fósforo superficialeslabile isotópicamente P_2 y se fraccionó esta cantidad en sus componentes cambiables isotópicamente a distinta velocidad P_3 y P_1 .

Estas magnitudes se encuentran en estrecha relación con los contenidos en arcilla y carbonato cálcico de los suelos estudiados. Cuando hallamos la media del fósforo superficial que cambia rápidamente P_1/P_2 en las distintas muestras de cada tipo de suelo encontramos que cuanto más pesado sea un suelo mayor cantidad de fósforo, expresado como P_1/P_2 tiene el suelo. Esto muestra a que el fósforo más fácilmente cambiante se encuentra ligado con la fracción arcilla de los suelos. Este fósforo no depende de la cantidad de calcio que exista en el medio en que se realiza el cambio isotópico sino de la superficie, la de las arcillas, sobre la que se asienta.

Algo parecido puede decirse al comparar el cociente P_1/P_2 fósforo superficial que cambia lentamente, y el contenido en carbonato cálcico de los suelos estudiados. Los valores medios para los contenidos en carbonato cálcico de las muestras de cada tipo de suelos presentan una relación casi lineal con los valores correspondientes del cociente P_1/P_2 .

Estas relaciones sólo pueden establecerse con seguridad absoluta cuando son resultado de un número grande de observaciones. El hecho de que con el limitado número de muestras estudiadas se obtengan valores concordantes con los datos obtenidos en otras investigaciones para mayores poblaciones, demuestra la bondad de los datos obtenidos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) FULLER, W. R. y Mc. DONNER, W. T. 1.951. Phosphate in calcareous Arizona soils. II. Organic phosphorus content. Soil Sci. J. 48-50.
- 2) CHES, D. E. 1.952. Organic phosphorus in calcareous Colorado soils. Master's thesis. Colorado Agricultural and Mechanical College. Fort Collins, Colorado.
- 3) HEVESTY, G., LINDERTON-LANG, K. y OLSEN, G. 1.938. Atomic dynamics of plant growth. Nature. 137, 66-7.
- 4) MAULIFFE, HALL, H. W., DEAN, L. A. y HENRICHES, S. R. 1.947. Exchange reactions between phosphate and soil hydroxylic surfaces of soil minerals. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 12, 119-22.
- 5) MCKAY, H. 1938. Kinetics of exchange reactions. Nature 142, 937.
- 6) GLASSTONE, S., LAIDLER, K. J., y LINDSAY, R. 1941. The theory of rate processes. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York.
- 7) WILD, A. 1950. The retention the phosphates by soils. J. Soil Sci. 1, 221-28.
- 8) DEAN, L. A. 1949. Fixation of soil phosphorus. Advanc. Agron. 1, 391-411.
- 9) KURTZ, L. T. 1953. Inorganic phosphorus in and neutral soils. Soil and Fertilizer Phosphorus in Crop Nutrition. Agronomy vol. IV. Editado por W. H. Pierre. Academic Press Inc. Publishers. New York.
- 10) OLSEN, S. R. 1953. Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. Soil and Fertilizer Phosphorus in Crop Nutrition. Agronomy vol. IV. Editado por W. H. Pierre. Academic Press Inc. Publishers. New York.
- 11) HENWALL, J. R. 1937. The fixation of phosphorus by soils. Advanc. Agron. 2, 95-113.
- 12) HERBST, W. 1953. Radio-phosphor in der landwirtschaftlichen Forstung. Phosphorkurs. 13, 232-36.
- 13) DEAN, L. A. 1955. Applications of radioactivity to the study of soil and fertilizers. Proc. Int. Conf. Atomic Energy (Ginebra). 12, 69-97.

- 14) HATTINGLY, G.E.G. 1957. The use of the isotope ^{32}P in re-
cent work on soil and fertilizer phosphorus.
Soil and Fertilizers, 20, 69-83.
- 15) BARBIER, G. 1950. Introduction a l'etude des phosphates de
sol. Trans. sixth Int. Congr. Soil Sci.
2, 287-302.
- 16) ARAMBARRI, P. 1950. Cambio isotópico de fósforo en suelos
calizos: justificación y cálculo. An. Edaf.
y Fit. Veg. XVIII, 613-22.
- 17) TALIEHUKEN, G. y HATTINGLY, G. 1950. Report of the Rothamsted
Experimental Station. Pag. 261.
- 18) JENNY, H. 1941. Factors of soil formation. McGraw-Hill Book
Company, Inc. New York.
- 19) PERKINS, A.T. y KING, H.H. 1943. Phosphate fixation by soil
minerals. Soil Sci. Soc. Amer. Proc.
13, 99-101.
- 20) FRIPAT, J.J., GASTOURE, H.G. y VAN GORPENELLE, G. 1954.
Les groupes hydroxyles des surfaces de la
kaolinite et sa capacité d'échange ionique.
V Cong. Int. de Ciencia del Suelo.
Leopoldville, 2, 401-22.
- 21) KLECHKOVSKII, V.M. y ZHENDITSKAYA, G.N. 1951. Fijación de
fósforo por arcillas. Doklady Akad. Nauk
SSSR. 78, 843-6.
- 22) WEY, R. 1955. Etude de la retention des anions phosphoriques
par les argiles: montmorillonite et kaolinite.
Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Strasbourg.
- 23) BOISCHOT, P., COPPENET, M. HERBERT, J. 1949. Fixation de
l'ion phosphorique sur les sables calcaires de
sols. Ann. Agron. 1, 103-12.
- 24) OLSEN, S. R., y NAKANISHI, F.S. 1957. A method to determine a
phosphorus adsorption maximum of soils as
measured by the langmuir isotherm. Soil Sci.
Soc. Amer. Proc. 21, 144-9.
- 25) TALIEHUKEN, G., y ARAMBARRI, P. 1964. The influence of the
amount and the origin of calcium carbonates
on the isotopically exchangeable phosphate
in calcareous soils. J. Agric. Sci. 52, 93-7.
- 26) ARAMBARRI, P. 1964. Clases de fósforo inorgánico cambiabile
isotópicamente en los suelos calizos(II).
An. Edaf. y Agrob. XXIII, 11-23.
- 27) ARAMBARRI, P. 1964. Clases de fósforo inorgánico cambiabile
isotópicamente en los suelos calizos(III).
An. Edaf. y Agrob. XXIII, 183-91.

- 28) SCHIFFIELD, R.K. 1955. Can a precise meaning be given to "Available" soil phosphorus? *Soil and Fertilizers*, 18, 573-8.
- 29) CENTRO DE EDAFOLOGIA Y BIOLOGIA APLICADA DE CUARTO, C. S. I. C. Septiembre 1961. Estudio edafológico-agrícola de los suelos de la finca "El Pablo".
- 30) ARANBARRI, P. 1960. Clases de fósforo inorgánico cambiante isotópicamente en los suelos calizos. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Sevilla.
- 31) THUGG, E. y MEYER, A.H. 1929. Improvements in the Deniges colorimetric method for phosphorus and arsenic. *Indust. Engng. Chem. (Anal. ed.)* 1, 136.
- 32) HANSON, W.C. 1950. The photometric determination of phosphorus in fertilizers with the phospho-vanado-molybdate complex. *J. Sci. Food Agr.* 1, 172-3
- 33) GARINI, F.F., y HARTILL, A.E. 1953. The effect of the potassium chloride on the equilibrium between ethylene-diamine-tetra-acetate and calcium ions. *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 5745-9.