

# CLASES DE FOSFORO INORGANICO CAMBIABLE ISOTOPICAMENTE EN LOS SUELOS CALIZOS

## III. RELACION ENTRE EL FOSFORO CAMBIABLE ISOTOPICAMENTE EN FORMA LENTA Y EL CONTENIDO EN CARBONATO CALCICO DE LOS SUELOS CALIZOS.

por

P. DE ARAMBARRI (\*)

### S U M M A R Y

KINDS OF INORGANIC, ISOTOPICALLY EXCHANGEABLE PHOSPHORUS IN CALCAREOUS SOILS. III RELATION BETWEEN ISOTOPICALLY SLOWLY EXCHANGEABLE PHOSPHORUS AND THE CONTENTS IN CALCIUM CARBONATE OF CALCAREOUS SOILS

There is a positive correlation of 95 % significance between the fraction of the isotopically exchangeable phosphorus surface that exchange slowly and the calcium carbonate content of 47 calcareous soils.

This correlation improves when the soils studied have the same or similar kind of calcium carbonate. It is shown too, that the variable relating the carbonate content with the slowly exchangeable phosphate of the soils is the isotopically exchangeable phosphorus surface. There is also a dependence between the surface, kind and amount of calcium carbonate of the soil and its capacity to hold phosphates.

### I N T R O D U C C I Ó N

Siguiendo el método propuesto por Mc Auliffe (1) con las modificaciones señaladas en otro trabajo (2), se separó la fracción más lenta de todas las que componen el fósforo cambiable isotópicamente en los sue-

---

(\*) Dirección permanente: Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. C. S. I. C. Cortijo de Cuarto. Sevilla.

El autor se complace en manifestar su agradecimiento a la Rothamsted Experimental Station por su ayuda de toda clase y al C. S. I. C. y a la Ramsay Memorial Fellowships Trust por el apoyo económico, que hicieron posible la realización de este trabajo.

los calizos, al que nos referimos por  $P_0$  en lo que sigue. Esta fracción lenta emplea estadísticamente, para un conjunto de más de 50 suelos estudiados, treinta y una horas y veinticinco minutos en su tiempo medio de cambio y recibe el nombre de fósforo cambiante isotópicamente en forma lenta, y aquí la representaremos por  $P_1$  por brevedad.

Varios han sido los investigadores que han sugerido la existencia de una reacción entre las superficies de los carbonatos cálcico y los fosfatos de los suelos calizos. Entre estos investigadores cabe destacar a Mc George y col. (3), Buehrer (4) y Benne y col. (5).

Los fosfatos en contacto con las superficies del carbonato deben ser más básicos que los fosfatos dicálcicos y parece ser presentan una proporción del cociente  $Ca:P$  comprendidas entre 1,33 y 2,00.

Estos «hidroxilapatitos» deben incluir grupos carbonatos en superficies atrapadas en opinión de Hendricks y col. (6), y su superficie específica es considerable. Su solubilidad debe variar entre grandes límites, como lo demuestra el hecho de que para hidroxilapatitos en sistemas puros se hayan designado productos de solubilidad que varían en el orden  $10^{-45}$ , según Hayen y col. (7), y  $10^{-115}$ , según Clark (8).

En experimentos propios (9) se demostró que hidroxilapatitos y  $P_0$  han de estar en mutua relación, así como que la fracción lenta  $P_1$  se aloja directamente sobre ciertas superficies del suelo (10), sin haberse podido en estos trabajos producir una prueba directa acerca de cuáles eran estas superficies.

En este trabajo tratamos de encontrar cuáles son las superficies del suelo en relación con  $P_1$ .

#### EXPERIMENTAL Y CÁLCULO

Siguiendo el método de cálculo expuesto en otro trabajo (2) se calcula  $P_1$ , siendo este valor la diferencia existente entre el fósforo superficial cambiante isotópicamente de los suelos y el fósforo cambiante isotópicamente en forma rápida:

$$P_1 = P_t - \frac{(r. a. e.) r}{P_{ss}} - P_{ss} \quad (1)$$

en que  $(r. a. e.)_t$  es la razón de la actividad específica de los fosfatos rápidamente cambiables,  $P_{ss}$  el fósforo en solución en el tiempo cero del cambio isotópico y  $P_0$  el fósforo total superficial cambiante isotópicamente.

Una vez conocido cuantitativamente  $P_1$ , podemos conocer la velocidad  $R_1$  en mgr. P/hora con que cambia  $P_1$ , sin más que obtener gráficamente  $\frac{1}{2} t_1$  (o tiempo medio de cambio de  $P_1$ ), y llevando este valor a la fórmula

$$R_1 = \frac{(P_t) \cdot (P_{ss})}{(P_t) + (P_{ss})} \cdot \frac{0,693}{1/2 t_1} \quad (2)$$

Los métodos experimentales por los que se calculó el contenido en carbonato cálcico, arcilla, fósforo total y fósforo en solución de los suelos en estudios, se dan en otro trabajo anterior (11).

## RESULTADOS

En la tabla I se presentan los datos correspondientes a los valores de  $P_t$ ,  $R_t$  y  $1/2 t_t$  para los suelos estudiados.

TABLA I

Suelo n.º	$P_t$	$R_t$	$1/2 t_t$
A 6028	3,55		
A 6044	1,20		
A 6288	3,22		
A 6354	2,15		
A 6403	1,00		
A 6480	2,10	0,0035	27,35
A 6401	8,72	0,0970	25,20
A 8832	7,74	0,0200	46,05
A 8867	8,16	0,0210	40,00
Bu 25/1	2,34	0,0200	26,48
Bu 26/1	2,55	0,0230	26,75
Bu 27/1	2,08		
Bu 29/1	3,27		
Bu 33/1	2,91		
Bu 36/1	2,62		
Bu 39/1	2,44		
Bu 45/1	1,68		
Bu 50/1	4,32	0,0096	29,05
Bu 60/1	5,37		
Bu 61/1	4,69	0,0240	32,50
Bu 62/1	2,64		
Bu 74/1	6,22	0,0390	29,35
Bu 79/2	1,92		
Bu 89/1	3,14		
Bu 90/4B	1,64		
Bu 102/1	2,00		
Bu 102/3	5,97		
Bu 106/1	1,80		
Bu 109/1	2,47		
Bu 111/1	1,30		
Bu 114/1	9,11	0,0880	31,90
Bu 115/1	6,80		
C 17/4	0,59		
C 21/2	1,07		
C 30/1	6,28	0,0650	32,75

Suelo n.º	P <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	1/2 t <sub>1</sub>
C 42/5	0,71		
C 75/1	5,36	0,0082	26,40
C 78/3	1,15		
C 88/4	1,13		
C 116/1	2,53		
Ht 31/1	2,69	0,0130	32,25
Ht 39/1	6,59	0,0250	30,00
Ht 44/2	3,54		
Ht 56/1	2,30		
Ht 68/2	4,32		
Ht 81/3	1,83		
SE 1/1	1,14	0,0049	34,56
SE 2/1	1,51	0,0091	36,00
SE 3/1	1,12	0,0055	40,90
SE 4/1	0,39	0,0014	31,20
SE 5/1	0,84	0,0084	24,64
SE 6/1	0,88	0,0085	30,13
Y 171/1	3,60	0,0360	22,00

Dado que los fosfatos más básicos de los suelos calizos pueden encontrarse en relación con sus carbonatos (dada la mayor concentración de calcio que existe en las superficies de éstos), se buscó una relación directa entre los contenidos de P<sub>1</sub> y CO<sub>3</sub>Ca por ciento de los suelos.

Esta relación, aunque existente, es de baja significación desde el punto de vista estadístico.

Se buscó qué variable oculta relación P<sub>1</sub> y CO<sub>3</sub>Ca por ciento de los suelos y se encontró que la variable en cuestión es la cantidad de fósforo superficial que cambia isotópicamente en el suelo, de tal forma, que cuanto más carbonato cálcico haya en un suelo, para un determinado contenido de este suelo de fósforo superficial cambiante isotópicamente, existe más fósforo cambiante isotópicamente en forma lenta.

De esta forma se encontró una correlación positiva significativa entre P<sub>1</sub>/P<sub>s</sub> por ciento y CO<sub>3</sub>Ca por ciento, en que P<sub>s</sub> es el fósforo superficial cambiante del suelo y CO<sub>3</sub>Ca por ciento su contenido en carbonatos.

En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos.

La correlación hallada entre P<sub>1</sub>/P<sub>s</sub> por ciento y CO<sub>3</sub>Ca por ciento está representada por la ecuación

$$(P_1/P_s \%) = 47,6307 + 0,2607 (CO_3Ca \%) \quad (3)$$

## ESTUDIO ESTADÍSTICO

Se realizó con 38 grados de libertad entre las variables  $P_1/P_2$  por ciento y  $CO_2Ca$  por ciento. Todos los suelos resultaron ser significativos en menos de 5 por 100. La correlación hallada es 0,4028, siendo 0,3044 la correspondiente a los grados de libertad tenidos en cuenta.

- VALORES QUE NO SE TUVIERON EN CUENTA AL REALIZAR LA ESTADÍSTICA.
- SUELOS Bu 25, 50, 61, 74 y Hf 31 y 32
- × SUELOS Bu 26 y Hb, G 30 y 76 y V 171.

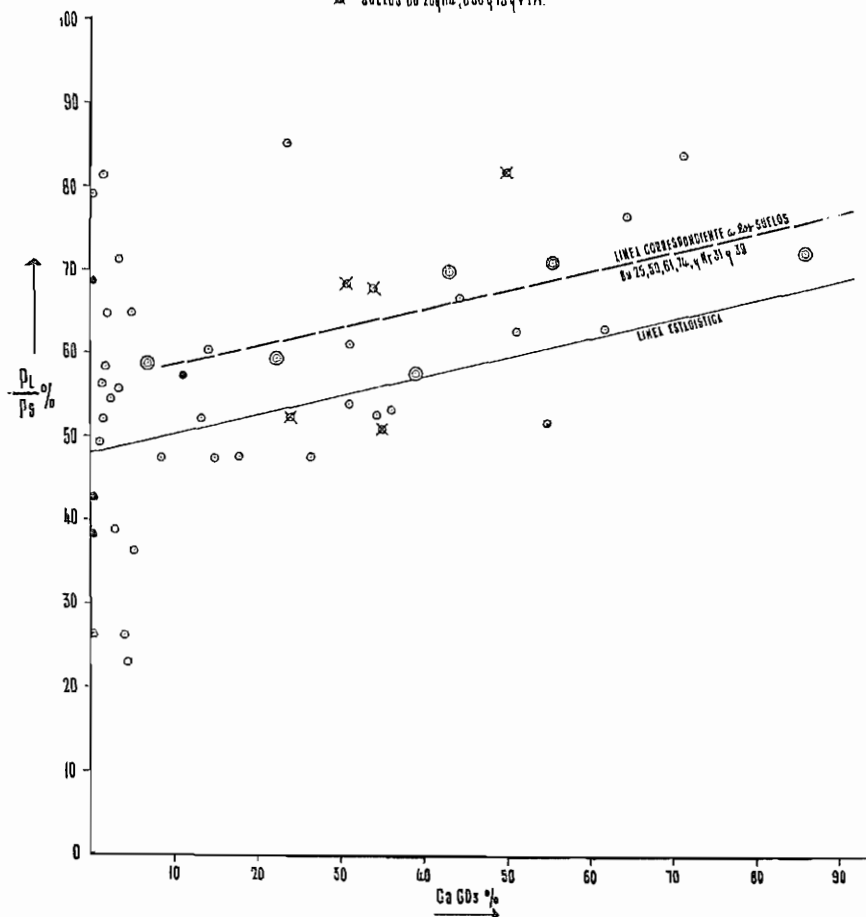


FIG. 1

En la figura 1 se incluyen 10 suelos representados en punto lleno, los cuales se sometieron a cambio isotópico, cuando el estudio estadístico se había realizado ya, por lo que se incluyen en la gráfica sólo con ánimo comparativo, pudiéndose observar que si se hubieran incluido en el análisis estadístico, se habría mejorado la correlación hallada.

En la tabla II se presentan los datos estadísticos que relacionan las diferentes variables tenidas en cuenta en este trabajo.

TABLA II

Variable	Correlación	Estadística	Coefficiente de regresión	Error standar del coeficiente de regresión	Cuadrado mínimo residual
1,2	- 0,5856	$b_{7,1}$	0,2607	0,0974	0,0203
1,7	0,4028	$b_{8,1}$	0,2100	0,0984	0,0207
1,8	0,3309	$b_{9,1}$	- 0,1592	0,0838	0,0150
1,9	- 0,2983	$b_{7,1;2}$	0,1710	0,1191	0,0199
		$b_{8,1;2}$	0,1518	0,1220	0,0209
		$b_{9,1;2}$	0,0659	0,1014	0,0144

## CLAVE

Símbolo	Variable
1	$\text{CO}_3\text{Ca}$ %
2	Arcilla %
7	$P_1/P_s$ %
8	$P_1/P_d$ %
9	$P_1/(P_1-P_d)$ %

## DISCUSIÓN

Los valores de  $P_1$ ,  $R_1$  y  $\frac{1}{2} t_1$  concernientes a esta discusión aparecen en la tabla I.

El claro efecto de bloqueamiento de microporos que contienen fosfatos y la disminución conjunta de  $P_1$  que observamos en otro trabajo (10), juntamente con la evidencia producida ahora de la existencia de una relación entre  $P_1$  y  $\text{CO}_3\text{Ca}$  por ciento, es una prueba directa de que la fracción de fósforo relacionada con los carbonatos de los suelos, es un compuesto formado sobre la superficie de éstos y que cambia isotópicamente en forma lenta.

$P_1$  varía apreciablemente en cantidad absoluta de un suelo a otro, desde 9,11 mgr. por ciento para el suelo más rico, hasta 0,39 mgr. por ciento para el suelo peor dotado, lo que supone un incremento de 23,35 veces.

$R_1$  presenta también una gran variación. El error standard de la media del grupo de 21 suelos estudiados cinéticamente y de grupos sacados de estos 21 suelos, de los que conocemos una serie de propiedades de sus carbonatos, aparecen en la tabla III.

TABLA III

Suelos	Dato estadístico	$R_1$	$1/2 t_1$
Conjunto de 21 suelos	Suma ... ..	0,5331	655,46
	Media ... ..	0,0254	31,25
	Desviación standard ... ..	0,0260	5,50
	Error standard de la media...	0,0059	1,20
Suelos con carbonato cálcico tipo Lower y Upper Chalk.	Suma ... ..	0,1306	179,63
	Media ... ..	0,0218	29,90
	Desviación standard ... ..	0,0094	2,54
	Error standard de la media ...	0,0020	0,55
Suelos con diferentes tipos de carbonato cálcico.	Suma ... ..	0,2202	139,80
	Media ... ..	0,0441	27,95
	Desviación standard ... ..	0,0288	4,02
	Error standard de la media ...	0,0063	1,14
Suelos del valle del Guadalquivir.	Suma ... ..	0,0408	197,43
	Media ... ..	0,0068	32,87
	Desviación standard ... ..	0,0019	5,25
	Error standard de la media ...	0,0004	1,14

Así el grupo formado por los suelos Bu 25, 50, 61 y 74 y H 31 y 39 posee la misma clase de carbonato cálcico, chalk, en denominación inglesa, aunque unos corresponden a la formación Upper Chalk y otros a la Lower Chalk. El valor medio de  $R_1$  para estos seis suelos es 0,0218, con una desviación standard de 0,0094 y un error standard de la media de  $\pm 0,0020$ , menos de la mitad del error correspondiente a los 21 suelos en conjunto.

Para el grupo de seis suelos españoles, SE 1, 2, 3, 4, 5 y 6, todos ellos pertenecientes al valle del Guadalquivir, la media de  $R_1$  es 0,0068 con una desviación standard de 0,00191 y un error standard en la media pequeñísimo, de sólo  $\pm 0,0004$ .

El grupo de suelos Bu 26 y 114, C 30 y 25 y Y 121, poseen todos diferentes clases de carbonato cálcico. Estas clases son según el Soil Survey of England and Wales, respectivamente, chalk marl, Portland Limestone, coral ray and coralline colite, lake marl y Magnesian Limes-

tonc. La media de  $R_1$  para este grupo es 0,0441, con una desviación standard de 0,0288 y un error standard de la media de  $\pm 0,0063$ , superiores incluso al del conjunto de los 21 suelos, demostrando así la gran heterogeneidad de este grupo.

Se advierte además que entre un grupo de suelos con propiedades similares para sus carbonatos y otro en el que estas propiedades difieren grandemente, se puede establecer esta diferencia sin más que hallar la desviación standard de la velocidad con que se movilizan los respectivos fosfatos relacionados con sus carbonatos.

En la figura 1 se señalan con doble círculo los valores correspondientes de  $P_1/P_s$  por ciento:  $\text{CO}_3\text{Ca}$  por ciento para el grupo de suelos Bu 25, 60, 61 y 74 y H 31 y 39 que, como hemos dicho, poseen carbonato cálcico de la misma naturaleza. Se observa que estos suelos determinan una línea, de trazos no continuos en la figura 1, prácticamente paralela a la obtenida para el conjunto de los 47 suelos estudiados estadísticamente.

El efecto de la clase de carbonato cálcico se manifiesta también por el hecho de que los suelos del grupo Bu 25, 60, 61 y 74 y H 31 y 39, no se reparten al azar a ambos lados de la línea que mejor representa el conjunto de los 47 suelos de la figura, como lo hacen los suelos de carbonato cálcico heterogéneo que componen el grupo Bu 26 y 114, C 30 y 75, y Y 121.

El tiempo medio  $\frac{1}{2} t_1$ , que necesita  $P_1$  para cambiar, es para los 21 suelos estudiados cinéticamente,  $31,25 \pm 1,2$  horas. Para los seis suelos Bu 25, 60, 61 y 74 y H 31 y 39, es  $29,90 \pm 0,55$  horas; para los seis suelos españoles SE 1, 2, 3, 4, 5 y 6, es  $32,87 \pm 1,14$ , y para los suelos heterogéneos Bu 26 y 114, C 30 y 75 y Y 171,  $27,95 \pm 1,14$ . Vuelve a ponerse, pues, de manifiesto la gran homogeneidad de propiedades cinéticas del fósforo cambiante lentamente en relación con los carbonatos de los suelos que poseen igual clase de carbonato cálcico.

Se estudió estadísticamente, tabla III, la posible influencia de la correlación  $\text{CO}_3\text{Ca} \% : - A \%$ , que presentan estos suelos sobre la correlación  $P_1/P_s \% : \text{CO}_3\text{Ca} \%$ . No se mejora la correlación  $P_1/P_s \% : \text{CO}_3\text{Ca} \%$  al mantener constante la influencia de la proporción entre  $\text{CO}_3\text{Ca} \%$  y  $A \%$  de los suelos, de lo que se deduce que la cantidad de fósforo relacionado con los carbonatos es función, a su vez, del equilibrio carbonato cálcico-arcilla presente en el suelo.

También fueron relacionados con el contenido en carbonato cálcico,  $\text{CO}_3\text{Ca}$  por ciento de los suelos, una serie de cocientes que expresan diferentes participaciones del fósforo cambiante isotópicamente. Las relaciones  $P_1/P_s \% : \text{CO}_3\text{Ca} \%$  y  $P_1/P_s - P_1 \% : \text{CO}_3\text{Ca} \%$  (en que  $P_s$  es el fósforo total cambiante isotópicamente del suelo, relacionado con  $P_1$ , como se indica en la ecuación (I), y el cual incluye otros fosfatos más rápidamente cambiables que  $P_1$ ) resultaron ser significativas, según aparece en la tabla II.



El índice de correlación es mayor para  $P_s/P_o$  % :  $CO_3Ca$  % que para  $P_1/P_o-P_1$  % :  $CO_3Ca$  % y a su vez ambos son menores que el correspondiente para  $P_1/P_1$  % :  $CO_3Ca$  %. Esto indica que al relacionarse el contenido en carbonato cálcico de los suelos con fracciones del fósforo cambiabile que realicen el cambio cada vez más rápidamente (expresadas por las diferencias entre  $P_o$  y  $P_o-P_1$ ), la significación de la correlación es peor. Esta conclusión refuerza en forma indirecta las demostraciones directas anteriores, que señalaban a las fracciones lentas como a las relacionadas con los contenidos en carbonato cálcico de los suelos.

## RESUMEN

Se establece la existencia de una correlación positiva significativa en un 95 % entre la fracción del fósforo superficial cambiabile isotópicamente en forma lenta y el contenido en carbonato cálcico por 100 de los 47 suelos calizos estudiados. Esta correlación se hace más significativa cuando los suelos estudiados poseen clases similares de carbonato cálcico. Además se demuestra como es el fósforo superficial cambiabile isotópicamente la variable que mejor liga el contenido en carbonato cálcico de los suelos con los fosfatos lentamente cambiabiles que se asientan sobre estos carbonatos, así como una dependencia entre las superficies, clases y cantidad de carbonato cálcico del suelo y su capacidad para albergar en ellas fósforo.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) MAC AULIFFE, C. D.; HALL, N. S.; DEAN, L. A., y HENDRICKS, S. B. 1947. Exchange reactions between phosphates and soil: hydroxylic surfaces of soil minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 12; 119-22.
- (2) ARAMBARRI, P. 1960. Cambio isotópico de fósforo en suelos calizos: justificación y cálculo. *An. Edaf. y Fis. Veg.* t. XVIII; 613-28.
- (3) MC GEORGE, W. T. 1942. Studies on plant food availability in alkaline-calcareous soils: seedling test and soil analysis. *Arizona. Agr. Expt. Sta. Tech. Bull.* 94.
- (4) BUEHRER, T. F. 1932. The physico-chemical relations hips of soil phosphates. *Arizona. Agr. Expt. Sta. Tech. Bull.* 42.
- (5) BENNE, E. J.; PERKINS, A. T., y KING, H. H. 1936. The effect of calcium ions and reaction upon solubility of phosphorus. *Soil Sci.* 42; 29-38.
- (6) HENDRICKS, S. B., y FRY, W. H. 1930. The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids. *Soil Sci.* 29; 457-80.
- (7) HAYEK, E. MÜLLNER, F., y EDLLER, K. 1951. Hydroxiapatiten. *Monstsh. Chem.* 82; 959-69.
- (8) CLARK, J. S. 1955. Reactions between solid calcium carbonate and orthophosphate solutions. *Can. J. Chem.* 33; 1696.
- (9) ARAMBARRI, P., y TALIBUDEEN, O. 1959. Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils. Parte II. The effect of base saturation with sodium and calcium in non-calcareous soils. *Plant and soil.* 11; 356-63.
- (10) — — 1959. Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils. Parte I. The effect of low concentrations of organic anions. *Plant and Soil.* 11; 343-54.
- (11) ARAMBARRI, P. Clases de fósforo inorgánico cambiabile isotópicamente en los suelos calizos. Parte I. Relación entre el fósforo total y el fósforo total cambiabile isotópicamente.