

# Relaciones suelo-fósforo en suelos derivados de cenizas volcánicas<sup>1</sup>

Pablo Alamos O.<sup>2</sup>, Harold Behrens Le Bas<sup>3</sup>, Edmundo Acevedo H.<sup>4</sup>,  
Ana López E.<sup>5</sup> y Teresa Palma D.<sup>6</sup>

## INTRODUCCION

Los suelos derivados de cenizas volcánicas constituyen una extensión importante de los suelos agrícolas chilenos. Están representados por los suelos de trumao, ñadi y rojos arcillosos, cubriendo una superficie de alrededor de cuatro millones de hectáreas entre los paralelos 35 y 43 latitud Sur.

El objetivo de este trabajo es estudiar la reacción suelo-fósforo en suelos chilenos provenientes de cenizas volcánicas, determinando la influencia de diferentes variables en esta reacción, tales como: acidez, ambiente, concentración del ion fosfato en solución y aluminio extractable de los suelos.

## REVISION DE LITERATURA

Los suelos de trumao, ñadi y rojos arcillosos según Besoain (3), derivan de cenizas volcánicas depositadas durante el Cuaternario y hasta nuestros días.

<sup>1</sup>Investigación realizada por Convenio entre el Departamento de Suelos de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Chile; el Laboratorio de Radioquímica de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, y el Instituto de Investigaciones Agropecuarias.

Parte de la tesis presentada por el Sr. Pablo Alamos O., para optar al título de Ingeniero Civil (2).

Los autores agradecen la colaboración del Dr. Carlos Andrade y del Sr. Claudio Silva, químicos del Laboratorio de Radioquímica de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Recepción manuscrito: 16 de mayo de 1967.

La experiencia en el cultivo de estos suelos ha puesto en evidencia desde hace años, que las abonaduras fosfatadas son indispensables para la obtención de cosechas económicas.

Esta observación ha sido ampliamente demostrada a través de experimentaciones de campo efectuadas por IANSA (6), Letelier (8) y Ministerio de Agricultura (10). Además, Urbina (14) en experiencias de laboratorio ha puesto de manifiesto la alta capacidad de estos suelos para retener los fosfatos en forma inaprovechable para las plantas<sup>7</sup>; la rapidez con que ocurre este proceso fue estudiada por Acevedo (1).

En suelos ácidos los investigadores Hemwall (4), Millar *et al.* (9), Olsen y Fried (11) y

<sup>2</sup>Ingeniero Civil. Laboratorio de Radioquímica, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

<sup>3</sup>Químico Ph. D., Laboratorio de Radioquímica, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

<sup>4</sup>Ingeniero Agrónomo. Profesor Auxiliar de la Cátedra de Suelos. Facultad de Agronomía, Universidad de Chile.

<sup>5</sup>Químico Investigador. Laboratorio de Radioquímica. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

<sup>6</sup>Químico Investigador. Laboratorio de Radioquímica. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

<sup>7</sup>Polle O., E. y Russi, E. Diferente capacidad de fijación de  $P_2O_5$  de tres suelos chilenos. Santiago, Chile. Departamento de Investigaciones Agrícolas. 1957. 10 p. (Informe mimeografiado).

Tisdale y Nelson (13), están de acuerdo en afirmar que los componentes del suelo de mayor participación en el proceso de fijación, son los compuestos de hierro y aluminio (óxidos e hidróxidos) y los minerales de arcilla, por cuanto pueden dar lugar, en primer término, a una absorción física del fósforo en su superficie para, posteriormente, formar compuestos estables del tipo fosfatos insolubles de hierro y aluminio.

El mecanismo de precipitación expuesto anteriormente se ve respaldado por observaciones al microscopio electrónico realizadas por Kittrick y Jackson (7). Ellos observaron que con el tiempo, las superficies de óxidos de Al y Fe en contacto con soluciones de fosfato desaparecen para formar una fase separada de hidroxifosfatos de Fe y Al.

Por otra parte, John B. Hemwall (5) presenta la hipótesis que el fósforo es fijado por los minerales de arcilla (caolinita y montmorillonita) al formar un compuesto altamente insoluble, reaccionando con el Al soluble que se origina a partir de las zonas de intercambio o de disociación de la red de los minerales de arcilla. Los resultados de su investigación indican que el fosfato de Al insoluble formado es variscita y que la velocidad de fijación depende de la velocidad con que la arcilla suministra Al soluble a la solución. En el caso del aluminio proveniente de la disociación del retículo, la reacción es relativamente lenta mientras que con el Al intercambiable, es muy rápida.

En arcillas del tipo alofán y haloisita, que son las que predominan en los suelos jóvenes derivados de cenizas volcánicas, Wada (15) concluyó que el fosfato de amonio reaccionaba rápidamente (tres semanas) para formar un fosfato de amonio insoluble (taranakita de amonio sustituida). La velocidad del fenómeno variaba de acuerdo a la acidez del medio, siendo menor a pH 7,0 que a pH 4,0.

Shapiro y Fried (12), han estudiado este problema desde el punto de vista cinético, concentrándose en el paso de fósforo desde el suelo a la solución. Desarrollaron una ecuación suponiendo un desplazamiento de primer orden del P adsorbido en el suelo, por el ion hidroxilo de la solución. Llegaron a la conclusión de que existen por lo menos dos formas en que el suelo libera P, una rápida inicial y otra posterior más lenta y prolongada.

## MATERIAL Y METODO

Se trabajó con las Series de Suelos Mirador, Osorno, Arrayán, Santa Bárbara y Nueva Braunau, todos ellos derivados de cenizas vol-

cánicas. Se agitaron muestras en soluciones de ortofosfato de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de concentraciones y acidez variables.

Las muestras de suelo fueron de 5 gramos y se agitaron en 200 cc. de soluciones de concentraciones equivalentes a 10-4,5-2,2-1 mg. de P/200 cc. La acidez a la cual se mantuvieron las soluciones durante la agitación fue la correspondiente a los valores de pH 3,0-4,5-7,0; estudiándose, además, el comportamiento de los suelos sin fijar esta variable.

En cada caso se extrajeron muestras de 10,5 cc. de la solución a diferentes tiempos de agitación (10-40-120-1740-7380 minutos) con el fin de determinar las características de la fijación del ion fosfato.

Las muestras se analizaron para determinar su contenido de fósforo empleando el método del desarrollo del color azul molibdofosfórico obtenido por reducción del heteropoliácido molibdofosfórico en medio sulfúrico.

## ELECCION DE LOS SUELOS Y CARACTERISTICAS.

Los suelos se seleccionaron de acuerdo a su contenido creciente de aluminio extractable a pH 4,8. En cada Serie se muestreó en los 30 primeros centímetros de un perfil representativo. Las características de mayor importancia desde el punto de vista de este estudio aparecen en el Cuadro 1.

## CONTROL DE LA ACIDEZ DEL MEDIO.

Según la experiencia realizada el pH de las soluciones se dejó libre o bien se fijó en los valores 3,0-4,5 y 7,0.

Los tampones utilizados para fijar el pH fueron los siguientes:

pH 3,0: Ortoftalato de potasio — ácido clorhídrico.

pH 4,5: Acetato de sodio — ácido acético.

pH 7,0: Bórax — ácido bórico.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### INFLUENCIA DEL ALUMINIO DE LOS SUELOS EN LA SORCION DEL ION ORTOFOSFATO.

Se observó la sorción del ion ortofosfato por los suelos a partir de las soluciones de ortofosfato de potasio, de diferente concentración inicial (Figura 1).

Al realizar un gráfico con los resultados obtenidos en diagramas logarítmicos de masa P en solución vs. tiempo, se puede observar que para una misma concentración inicial de la solución de ortofosfato, el traspaso de fósforo en solución al suelo es, a simple vista, mayor a medida que aumenta el contenido de alumi-

**Cuadro 1 — Variables de interés en el fenómeno de sorción de fósforo.**

SUELO	Fe SOLUBLE <sup>1</sup> ppm.	Al EXTRACTABLE <sup>2</sup> ppm. x 1/6	ARCILLA <sup>3</sup>		
			ARGILLA 1:1	ARGILLA ALOFAN 2:1	
Mirador	70,7	12,4	xxx	—	x
Osorno	59,7	36,3	xx	—	xx
Arrayán	34,0	49,1	—	—	xxx
S. Bárbara	52,5	51,7	xx	—	xx
N. Braunau	50,8	164,9	—	—	xxx

<sup>1</sup>Fierro: Colorimétricamente en forma de complejo ferroso con borofenantrolina.

<sup>2</sup>Aluminio: Variación del método del aluminón presentada por T. L. Yuan y J. A. Fiskell.

<sup>3</sup>Contribución del Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Russi, E.

<sup>4</sup>Abundante: xxx; Medio: xx; Bajo: x; Sin detectar: — (determinado mediante análisis químico, térmico diferencial, microfotografía electrónica y rayos X).

Zambrano, D. L.; Trujillo, Z. A. Estudio de la Composición mineralógica de la fracción fina (inferior a 2 μ) de cinco suelos derivados de ceniza volcánica. Departamento de Suelos, Facultad de Agronomía, Universidad de Chile (1966) (Informe mecanografiado).

nio extractable de los suelos considerados (Figura 2):

N. Braunau > S. Bárbara > Arrayán > Osorno > Mirador

Con el fin de cuantificar el efecto del aluminio se procedió a calcular la pendiente máxima de las distintas curvas y a compararla con el contenido de Al extractable a pH 4,8 de los suelos (Cuadro 2).

Entre el contenido de Al extractable a pH 4,8 y la pendiente máxima de las curvas sorción de fósforo vs. tiempo, existe una relación logarítmica del siguiente tipo:

$$\log(-K_1) = K^I \log Al + K^{II}$$

en que:

$K_1$  = Inclinación máxima de las curvas tipo de fijación.

Al = Aluminio extractable a pH 4,8.

$K^I$  y  $K^{II}$  = Constantes.

Esta expresión en un gráfico doblemente logarítmico representa a una recta (Figura 3).

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL ION ORTOFOSFATADO EN SOLUCION EN EL FENOMENO DE FIJACION.

En la sorción del ion ortofosfato en función del tiempo para un mismo suelo, al disminuir las concentraciones iniciales de fósforo en solución aumentan las pendientes máximas de las curvas (Cuadro 2) (Figura 2).

A fin de valorar este efecto en cada suelo, se representaron los valores negativos de las pendientes máximas de cada curva (Cuadro 2) versus las concentraciones iniciales de ortofosfato empleadas. La relación existente entre

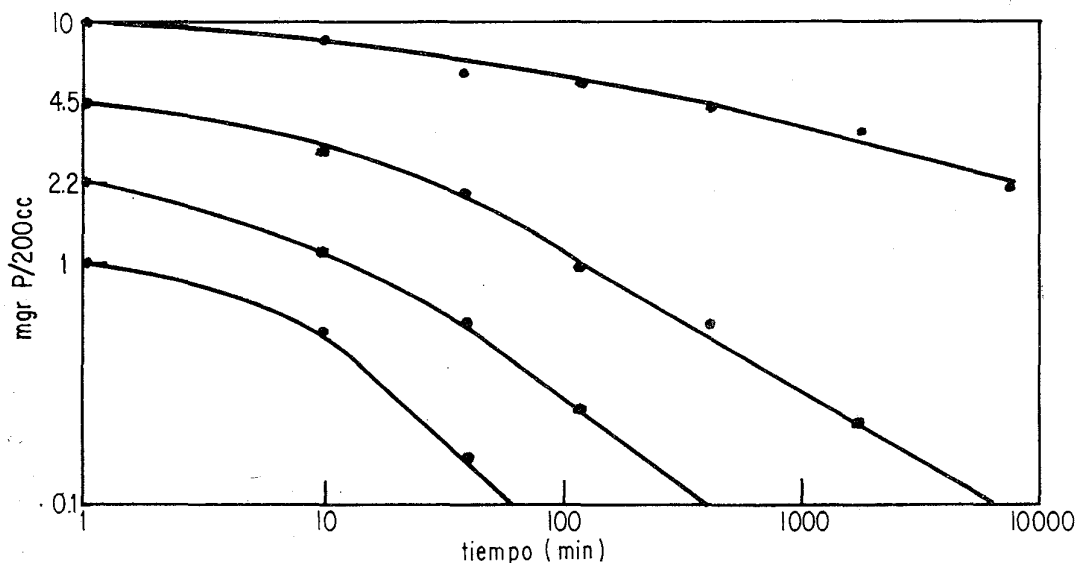


Figura 1: Sorción del ion Fosfato por suelo Sta. Barbara

Cuadro 2 — Pendiente máxima de sorción de fósforo en función del tiempo.

SUELOS	Al EXTRACTABLE ppm. x 1/6	PENDIENTE MAXIMA			
		CONCENTRACION INICIAL DE $KH_2PO_4$ (mg. - P/200 cc.)			
		10	4,5	2,2	1
Mirador	12,4	-0,067	-0,110	-0,225	-0,296
Osorno	36,3	-0,175	-0,337	-0,502	-0,625
Arrayán	49,1	-0,205	-0,435	-0,520	-0,620
Santa Bárbara	51,7	-0,262	-0,588	-0,750	-0,950
Nueva Braunau	164,9	-0,531	-1,113	-1,410	—

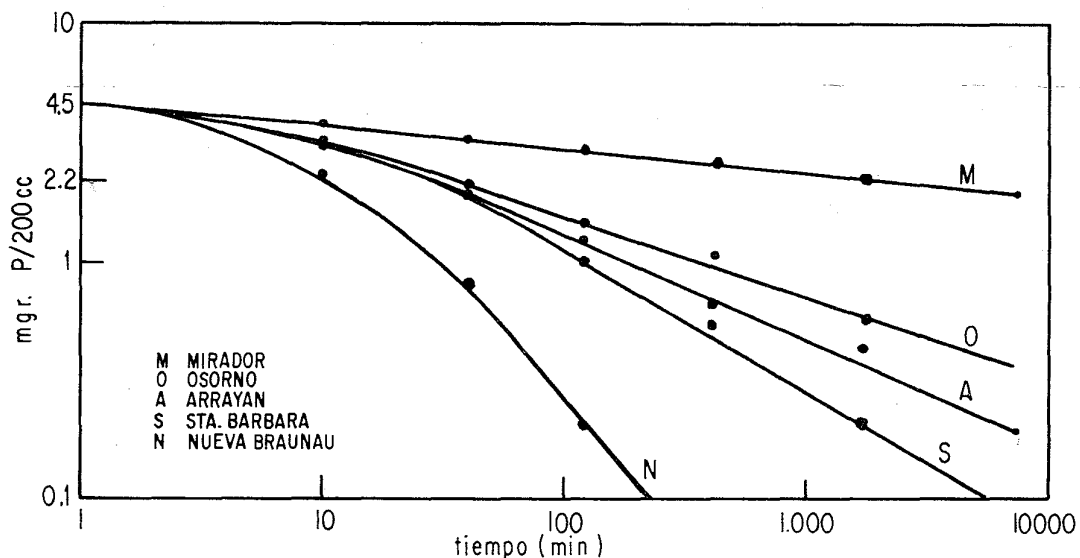


Figura 2.- Influencia del Aluminio en la fijación del ion Fosfato

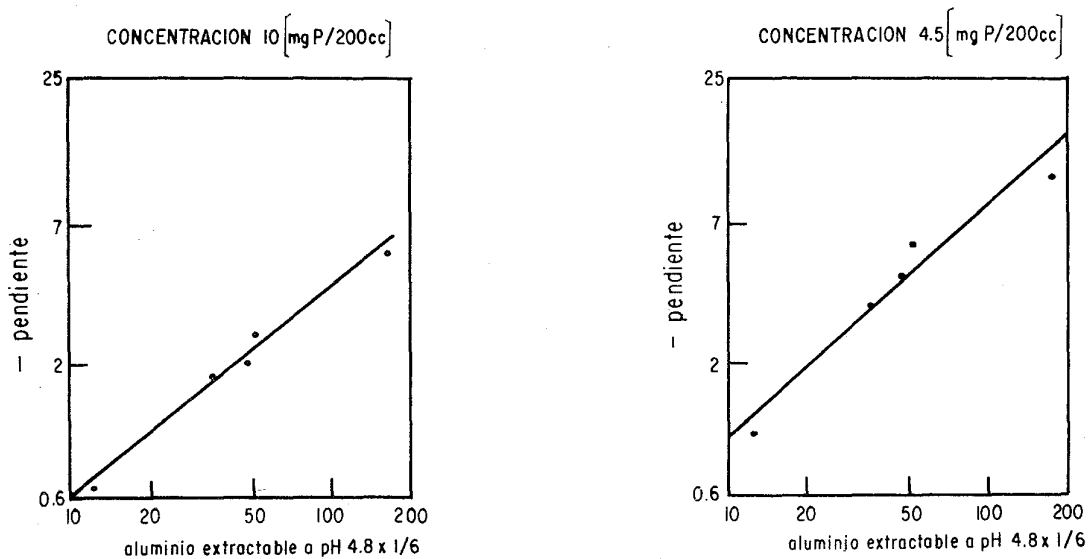


Figura 3.- Influencia del Aluminio extractable a pH 4.8 de los suelos

estas dos variables es semilogarítmica (Figura 4) y se ajusta a la siguiente expresión:

$$-K_1 = K^{III} \text{Log}(P) + K^{IV}$$

en que:

$K_1$  = Pendiente máxima de las curvas tipo de fijación.

$P$  = Concentración de fósforo/200 cc. de solución.

$K^{III}$  y  $K^{IV}$  = constantes.

Los valores obtenidos para  $K^{III}$  y  $K^{IV}$  en los diferentes suelos aparecen en el Cuadro 3.

**Cuadro 3 — Relación entre la pendiente máxima de sorción de P en función del tiempo y la concentración inicial de P en solución.**

SUELO	$K^{III}$	$K^{IV}$
Mirador	-0,487	0,296
Osorno	-0,912	0,637
Ayrayán	-0,798	0,645
Santa Bárbara	-1,351	0,974
Nueva Braunau	-2,739	1,932

Ahora bien, la cantidad sorbida en función de la concentración inicial de P en solución para un determinado tiempo de agitación, se ajusta a la isoterma de adsorción de Freundlich (Figura 5) para el caso de concentraciones medias de P en solución, es decir, 1-2,2-4,5 mg. P/200 cc. Para concentraciones de 10 mg. P/200 cc., esta ley no se sigue.

La expresión utilizada fue:

$$\log x/m = n \log y + K.$$

$x/m$  = Fósforo sorbido por unidad de masas.

$K$  = Constante

$n$  = Constante

$y$  = Concentración inicial de P (mg. P/200 cc.).

El hecho de que la concentración de 10 mg. P/200 cc. escape a esta ley, puede deberse a que ésta es válida para estados de equilibrio y, probablemente, este estado no se había alcanzado aún en el caso de las concentraciones mencionadas.

Otra explicación sería que la expresión utilizada se dedujo para concentraciones intermedias de P en solución y los 10 mg. de P/200 cc. escapan de este límite de validez.

#### INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DEL MEDIO EN EL FENOMENO DE FIJACION DEL ION ORTOFOSFATO.

Se estudió la sorción del ion ortofosfato por los suelos a partir de soluciones de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (2 mg. P/200 cc.) en que se fijó la acidez en pH 3,0-4,5-7,0 mediante soluciones tampón.

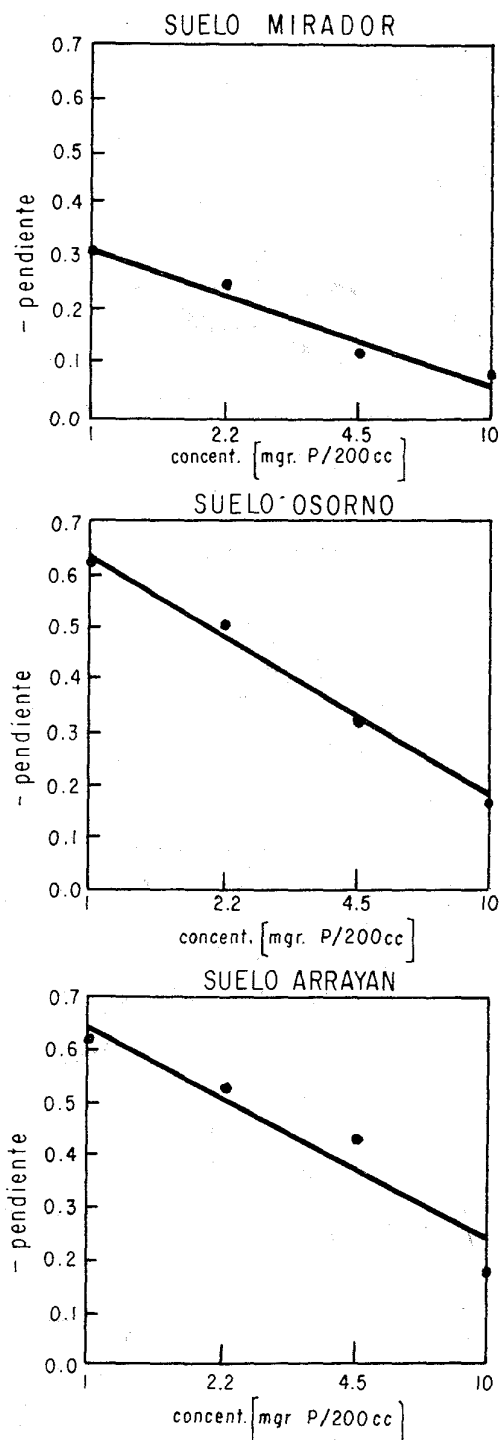


Figura 4.- Influencia de la concentración de la solución de ortofosfato de Potasio.

Se determinaron las pendientes máximas de sorción de P en función del tiempo para los diferentes pH del medio (Cuadro 4) y luego se compararon los valores negativos de estas pendientes con la acidez a la que se trabajó en las experiencias respectivas.

En el ensayo estudiado no se observa una ley que condicione el comportamiento de la sorción con la acidez; sin embargo, hay una relación entre sorción y acidez del medio, notándose que en los suelos Mirador, Osorno y Nueva Braunau, la sorción del ion fosfato fue máxima a pH 4,5; en cambio, en los suelos Arrayán y Santa Bárbara el máximo de sorción se obtuvo a pH 3,0. En todos los suelos la sorción mínima observada se presentó a pH 7,0 (Figura 6).

En la figura 7 se puede observar una comparación de la reacción suelo-solución a pH libre con los datos obtenidos fijando la acidez.

Cuadro 4 — Influencia del pH en la sorción del ion fosfato.

SUELOS	PENDIENTES MAXIMAS			
	pH 3,0	pH 4,5	pH 7,0	pH LIBRE
Mirador	-0,312	-0,368	-0,155	-0,269
Osorno	-0,587	-0,585	-0,267	-0,625
Arrayán	-0,972	-0,640	-0,263	-0,620
Santa Bárbara	-1,040	-0,530	-0,273	-0,950
Nueva Braunau	-0,533	-0,701	-0,476	—

POSIBLE MECANISMO QUE RIGE LA FIJACION DEL ION FOSFATADO.

Shapiro y Fried (12), derivaron una ecuación cinética para el paso del ion fosfato desde

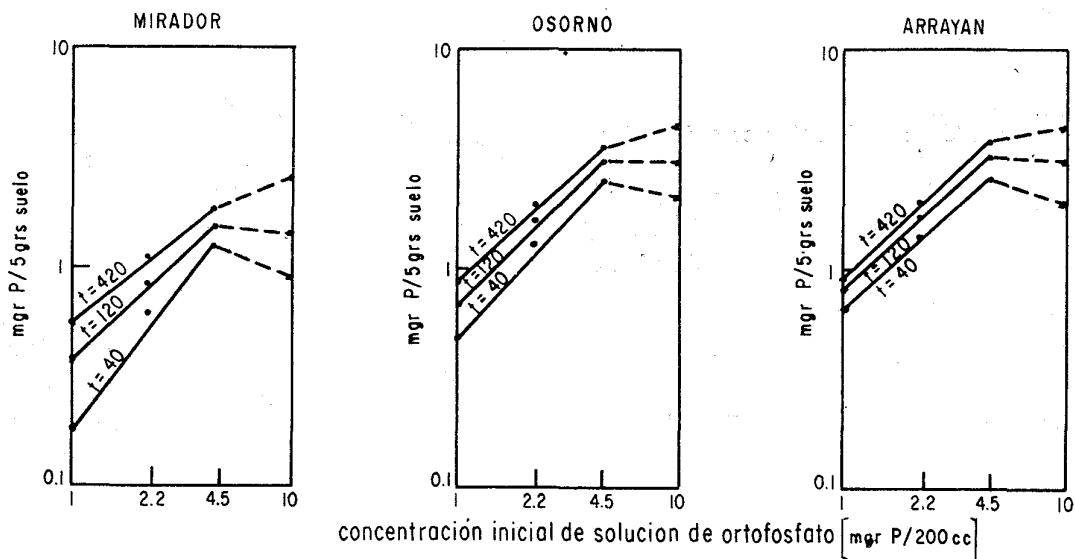


Figura 5- Isothermas de Adsorción de Freundlich

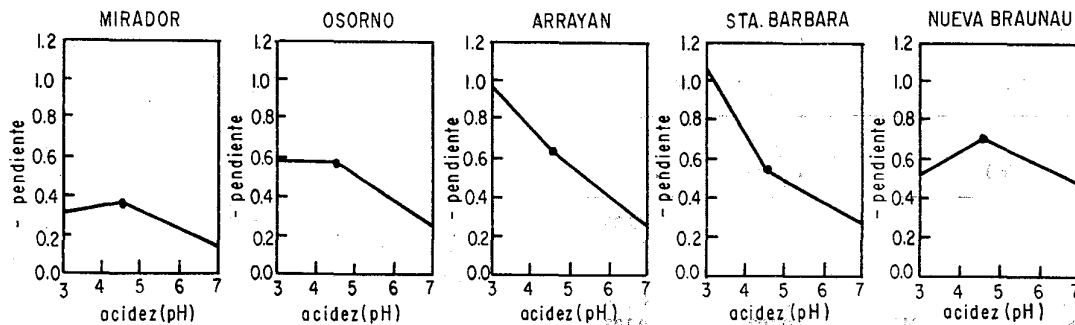


Figura 6- Influencia de la acidez en la fijación del ion fosfato

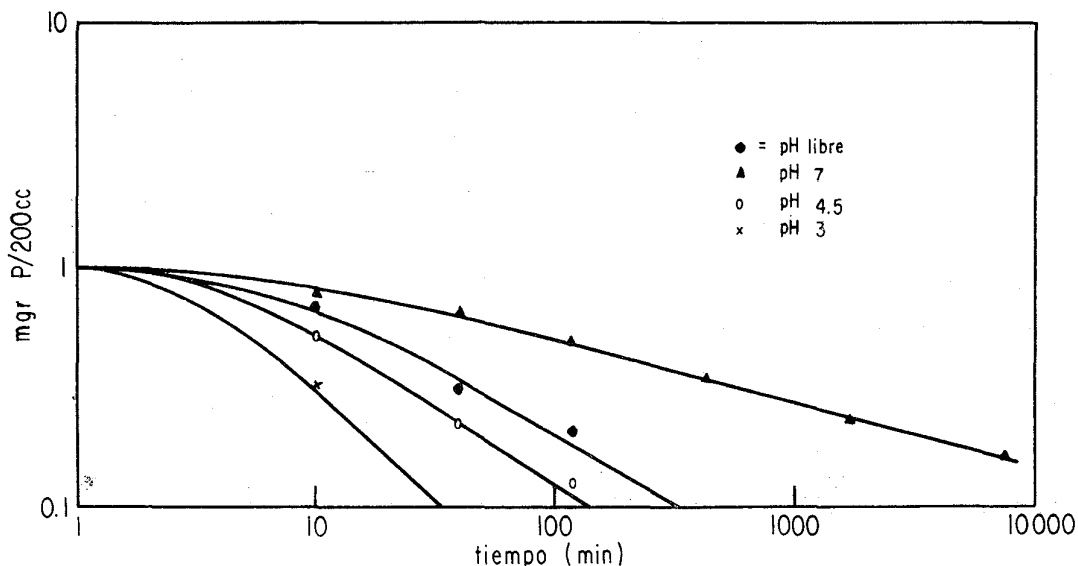


Figura 7.- Influencia de la acidez de la sorción del ion Fosfato por el suelo Arrayan

el suelo a la solución, suponiendo un desplazamiento del fósforo del suelo por el ion hidroxilo de la solución.

Basado en este mismo supuesto, se derivó una ecuación cinética para el proceso inverso, es decir, para el paso del ion ortofosfato desde la solución al suelo. La expresión obtenida es del siguiente tipo:

$$\log \frac{dC_p}{dt} = mt + n$$

En que:

- $C_p$  = Concentración de P en solución.  
 $t$  = Tiempo.  
 $m, n$  = Constantes.

Para estudiar el mecanismo planteado, se agitaron muestras de los suelos Mirador, Osorno y Arrayán en soluciones de ortofosfato de potasio de concentraciones iniciales de 2,2 mgr. P/200 cc. (Cuadro 5).

Cuadro 5 – Sorción de fósforo por el suelo.

TIEMPO (min.)	$(dC_p/dt) \times 10^8$		
	MIRADOR	OSORNO	ARRAYAN
5	36.000	86.000	89.000
25	8.266	14.633	16.300
80	3.222	4.437	4.262
245	0.873	0.880	0.753
1080	0.244	0.108	0.106
4560	0.041	0.010	0.007

Para que se cumpla el supuesto planteamiento, la graficación en escala semilogarítmica de las variables debería dar una recta.

Este gráfico se presenta para el suelo Osorno en la Figura 8, en la que se puede apreciar que una cinética como la planteada es problemática.

Se podría pensar en una serie de rectas superpuestas cuya influencia simultánea da la curva experimental; sin embargo al realizar la descomposición de la curva en las rectas correspondientes, se observa que el número de rectas obtenidas varía fundamentalmente de acuerdo al criterio de descomposición que se utilice. Esto hace que cualquiera determinación que se tome al respecto sea arbitraria y, en consecuencia, se decidió descartar la hipótesis planteada.

## CONCLUSIONES

—La sorción del ion ortofosfato en este tipo de suelos, a partir de un tiempo inicial variable, sigue una ley del siguiente tipo:

$$\log (m_0 - m_t) = K_1 \log t + K_2$$

- $m_0$  = masa inicial de fósforo en solución.  
 $m_t$  = masa de fósforo sorbida por el suelo.  
 $t$  = tiempo.  
 $K_1$  y  $K_2$  = constantes.

—A mayor aluminio extractable a pH 4,8 presente en los suelos, corresponde una sor-

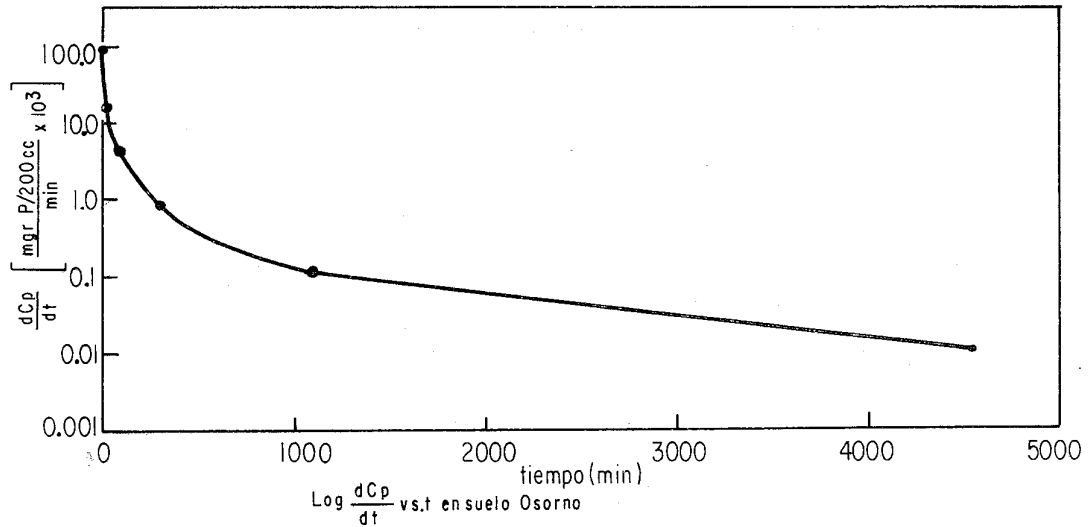


Figura 8.- Concentración inicial de ion Fosfato 2.2 mgr P/200cc

ción más alta del ion ortofosfato. Esto está relacionado íntimamente con el tipo de arcilla predominante, correspondiendo a las arcillas amorfas una mayor cantidad de Al extractable.

La ley que sigue la influencia del aluminio en la sorción del fósforo para el rango estudiado, es del siguiente tipo:

$$\log (-K_1) = K^I \log (Al) + K^{II}$$

$K_1$  = pendiente de las rectas sorción de P vs. tiempo.

Al = Aluminio extractable a pH 4,8 del suelo.

$K^I$  y  $K^{II}$  = constantes.

—La sorción de fósforo se ve influida por la concentración inicial de fósforo en solución.

En el rango estudiado rige la siguiente relación:

$$-K_1 = K^{III} \log (P) + K^{IV}$$

$K_1$  = pendiente de las rectas sorción de P vs. tiempo.

P = concentración inicial de P en solución.

$K^{III}$  y  $K^{IV}$  = constantes.

—La magnitud de fósforo sorbido para un determinado tiempo se puede estimar por la isoterma de adsorción de Freundlich en el rango de concentraciones intermedias.

—Desde pH 7, la sorción aumenta a medida que baja la acidez, hasta un cierto valor crítico de pH bajo el cual la sorción disminuye nuevamente.

—La hipótesis derivada de los postulados de Shapiro y Fried no se cumple en este tipo de suelos para las condiciones de la experiencia, o por lo menos no es el único mecanismo que opera en la sorción de fósforo.

### RESUMEN

Se estudió la sorción de fósforo por diferentes suelos chilenos de origen volcánico, agitando muestras de estos suelos en soluciones de ortofosfato de potasio.

Se encuentra que los postulados de Shapiro y Fried no se ajustan a los resultados obtenidos. Se presenta, en cambio, una ecuación básica que permite analizar la influencia de algunas de las variables que influyen en el fenómeno:

$$\log (P) \text{ sol.} = K_1 \log t + K_2$$

$K_1$  y  $K_2$  = constantes.



La constante  $K_1$  está relacionada con el contenido de Al extractable a pH 4,8 de los suelos según:

$$\log (-K_1) = K^I \log Al + K^{II}$$

$K^I$  y  $K^{II}$  = constantes.

Con el contenido inicial de P en solución de acuerdo a la siguiente expresión:

$$-K_1 = K^{III} \log P + K^{IV}$$

$K^{III}$  y  $K^{IV}$  = constantes.

Se realizan experiencias destinadas a determinar la influencia de la acidez del medio en el fenómeno de sorción, como también para determinar el rango de validez de la isoterma de adsorción de Freundlich.

### SUMMARY

Phosphate sorcion, by different volcanic chilean soils have been studied by stirring samples of these soils in potassium with phosphate solutions.

It is found that Shapiro and Fried postulates are not adjusted to the results obtained. Instead, a basic equation, which permits to analyze the influence of some of the variables influencing the phenomenon appears:

$$\log (P) \text{ sol.} = K_1 \log t + K_2$$

$K_1, K_2$  = constants.

The constant  $K_1$  is related to the content of extractable Al to pH 4,8 of the soils, according to:

$$\log (-K_1) = K^I \log Al + K^{II}$$

$K^I$  and  $K^{II}$  = constants.

With the initial content of P solution in accordance to the following expression:

$$-K_1 = K^{III} \log P + K^{IV}$$

$K^{III}$  and  $K^{IV}$  = constants.

Experiments to determine the influence of the acidity of the media in the sorcion process were carried out as well as to determine the validity range of the Freundlich adsorción isoterma.

### LITERATURA CITADA

1. ACEVEDO H., E. Determinación radioquímica de la fijación e intercambio de fosfato en el horizonte Ap. de la Serie Trumao Osorno. Tesis Ing. Agr. Santiago. Universidad de Chile. 1964. 60 p. (mimeografiado).
2. ALAMOS O., P. Fijación de fósforo en suelos chilenos. Tesis Ingeniero Civil, Santiago. Universidad de Chile. 1966. 66 p. (mimeografiado).
3. BESOAIN M., E. Volcanic ash soils of Chile. Roma. FAO. Report Nº 14. 1965. pp. 92-93.
4. HEMWALL J., B. The fixation of phosphorous by soils. Advances in Agronomy Nº 9. 1957. pp. 95-112.
5. ———. The role of soil clay minerals in phosphorous fixation. Soil Sci. 83 (2): 101-108. 1957.
6. INDUSTRIA AZUCARERA NACIONAL S. A. Investigación agronómica. 1962-63. Santiago, Chile. Departamento Estudios. Sección Estudios Agronómicos. 309 p. 1963.
7. KITTRICK J., A. and JACKSON, M. L. Rate of phosphate reaction with soil minerals and electron

- microscopé observation on the reaction mechanism. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 19: 292-295. 1955.
8. LETELIER A., E., *et al.* Cien ensayos N.P.K. en trigo. Santiago, Chile. Departamento de Investigaciones Agrícolas. Boletín Técnico N° 9. 1961. 43 p.
9. MILLAR C., E., TURK L., M. and FOTH M., D. *Fundamentals of soil science.* John Wiley and sons. 1958. 526 p.
10. CHILE. MINISTERIO DE AGRICULTURA. Siete años de investigación agrícola. 1950. 342 p.
11. OLSEN S., R. and FRIED, M. Soil phosphorous and fertility. *U.S.D.A. Yearbook of Agriculture.* 1957. 605 p.
12. SHAPIRO R., E. and FRIED, M. Relative release and retentiveness of soil phosphates. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 23 (3): 195-198. 1959.
13. TISDALE S., L. and NELSON W., L. *Soil fertility and fertilizers.* Mcmillan. 1956. 430 p.
14. URBINA A., ANGELA. Relaciones entre algunas características físicas y químicas de los suelos derivados de cenizas volcánicas. *Agricultura Técnica. (Chile).* 25 (1): 9-18. 1965.
15. WADA, K. Reaction of phosphate with allophan and halloysite. *Soil Sci.* 87 (6): 325. 1959.