

CONCEPTOS FISICO-QUIMICOS EN LA INTERPRETACION DEL
SISTEMA SUELO-PLANTA*

H.W. Fassbender**

LIBRERIA
27 JUL
IIAS

En el análisis del estado nutricional del suelo se usan métodos físicos, químicos, biológicos y microbiológicos. La manera de pensar de los edafólogos sobre el uso de métodos químicos en la evaluación de la disponibilidad de nutrientes vegetales ha pasado por una serie de etapas. Hasta hace poco se trató de determinar una parte de la reserva total de un nutrimento extrayéndolo con una sustancia extractora determinada esperando que tuviera el mismo poder de extracción que las raíces de una planta sana. Así se desarrollaron una serie de técnicas de extracción. Para obtener resultados aceptables las mismas debieron ser estrictamente estandarizadas; así por ejemplo, se debe mantener una determinada proporción suelo-solución extractora, tiempo de extracción, etc. Dentro de estos métodos se encuentran, entre otros, los de Olsen, Bray 1 y 2, Mehlich, Egner-Riehm para determinar el P disponible y los de Morgan, Peech, Carolina del Norte etc. para el K disponible. Los resultados de estos métodos pueden ser utilizados para caracterizar el estado de estos nutrimentos en los suelos y predecir aumentos de cosecha después del análisis de un grupo considerable de muestras de suelos.

-
- * Contribución preparada para el Simposium sobre Química Agrícola. X Congreso Latinoamericano de Química, San José, Costa Rica, 1969.
- ** Químico de Suelos. Asignado por FAO al Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas, Turrialba, Costa Rica, dentro del Proyecto 80 del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo.

y de la conducción de experimentos de campo para su calibrado. Sin embargo, estos métodos empíricos no permiten describir causalmente, científicamente, las relaciones suelo-planta. El avance en los conocimientos en la química de los fosfatos, del complejo de cambio, los iones cambiables que lo rodean, del mecanismo de absorción de iones, etc., han permitido desarrollar nuevas ideas basadas en la físico-química que facilitan la descripción de estas relaciones. Ellas serán objeto de su revisión en el presente artículo.

El Sistema Suelo-Planta como un Sistema Continuo

El crecimiento de las plantas exige el paso continuo de iones del sistema suelo a las raíces de las plantas. Los iones de la fase sólida, bien sea de las partículas cristalizadas o a partir de los coloides, pasan a la solución del suelo donde están en contacto con la superficie radical, penetran al espacio libre y pueden ser absorbidos por la planta y transportados a los tejidos donde se necesitan. La absorción de un elemento nutritivo (EN) por la planta a partir del suelo está presentada esquemáticamente de acuerdo a Fried y Broeshard (16) en la Figura 1.

Actualmente no se conocen todos los detalles de este sistema y son objeto de numerosas investigaciones.

De este esquema se puede deducir que desde el punto de vista de la descripción de la disponibilidad de nutrimentos, interesan dos parámetros: la actividad iónica de los diferentes elementos presentes en un momento dado en la solución



del suelo (parámetro de intensidad) y el segundo parámetro (de capacidad) el cual está representado por la reserva total de un elemento ligada a la fase sólida del suelo y su capacidad de reponer los iones en la solución del suelo cuando éstos son extraídos por las plantas o eluviados.

La derivación y aplicación de estos parámetros serán tratados en forma separada para los fosfatos, el potasio, calcio y magnesio, representando a los aniones y cationes utilizados por las plantas.

PARAMETROS DE INTENSIDAD ANIONICA (FOSFATOS)

a) Identificación de fosfatos inorgánicos del suelo

Los parámetros de intensidad de fosfatos que son utilizados para la identificación de los fosfatos del suelo y para describir en parte su disponibilidad se derivan de los productos de solubilidad de los diferentes fosfatos presentes en los suelos. Los trabajos sobre los productos de solubilidad de los fosfatos cálcicos del suelo de Aslyng (2) Clark y Peech (9) y de Schofield (32) marcaron el inicio de una nueva orientación en las ciencias del suelo. Estos autores han derivado los parámetros del potencial del fosfato monocálcico ($pH_2PO_4 + 0,5 pCa$) y del potencial cálcico ($pH - 0,5pCa$) y han establecido las siguientes relaciones para los diferentes fosfatos cálcicos que se presentan en el suelo:

- 1) $pH_2PO_4 + 0,5 pCa = (pH - 0,5pCa) - 0,66$ para el fosfato dicálcico
- 2) $pH_2PO_4 + 0,5pCa = 5/3 (pH - 0,5pCa) - 3,30$ para el fosfato octocálcico
- 3) $pH_2PO_4 + 0,5pCa = 7/3 (pH - 0,5pCa) - 4,70$ para el apatito hidroxidado.

La derivación de estos parámetros se ha basado como se indicó, en los productos de solubilidad de los diferentes fosfatos (ver Cuadro 1); así, por ejemplo, de acuerdo a la ley de acción de las masas, el producto de solubilidad del apatito hidroxido es (ver 35 pag. 40):

$$4) \quad 5pCa + 3pPO_4 + pOH = 57,5$$

Este se puede transformar en el potencial de fosfatos cálcicos en varios pasos: usando el producto iónico de la disociación del agua ($pOH = 13,96 - pH$) y la tercera constante de disociación del ácido fosfórico ($pPO_4 = 12,02 + pHPO_4 + pH$) se transforma en:

$$5) \quad 5pCa + 3pHPO_4 - 4pH = 7,48$$

Usando la segunda constante de disociación del ácido fosfórico

($pHPO_4 = 7,19 + pH_2PO_4 - pH$) se obtiene:

$$6) \quad 5pCa + 3pH_2PO_4 - 7pH = -14,09$$

Dividiendo toda la ecuación entre 3 se obtiene

$$7) \quad 5/3 pCa + pH_2PO_4 - 7/3 pH = -4,70$$

Esto se puede transformar en

$$8) \quad 3/6 pCa + pH_2PO_4 = 7/3 pH - 7/6 pCa - 4,70$$

Finalmente se obtiene

$$9) \quad 0,5pCa + pH_2PO_4 = 7/3 (pH - 0,5pCa) - 4,70$$

Esta formulación corresponde al potencial químico de fosfato de calcio de la apatita hidroxidada, como se indicó anteriormente.

Así se pueden derivar las isotermas de solubilidad para cada uno de los fosfatos presentes en el suelo a partir de sus productos de solubilidad y representadas

en un diagrama como el propuesto por Aslyng. Este permite identificar los fosfatos de calcio de los suelos y también los productos de transformación de fertilizantes fosfatados en los mismos (Ver Fig. 2)

Para los fosfatos de aluminio, cristalinos o amorfos, que se presentan preferentemente en suelos ácidos Lindsay, Peech y Clark (23) y Taylor y Gurney (31) proponen, por otro lado, las siguientes relaciones entre el potencial del ácido fosfórico ($pH + pH_2PO_4$) y el potencial aluminico ($pH - 0,33 pAl$):

$$10) \quad pH + pH_2PO_4 = 3 (pH - 0,33pAl) + 2,5 \text{ para el fosfato aluminico}$$

$$11) \quad pH + pH_2PO_4 = 3(pH - 0,33pAl) + 0,5 \text{ para el fosfato aluminico amorfo}$$

Lindsay y Moreno (23) han presentado un diagrama único de la solubilidad de los fosfatos que se presentan en el suelo como una función del pH_2PO_4 y el pH (Ver Fig. 3).

Recientemente Ulrich y Khanna (36) han propuesto otro diagrama único de la solubilidad de los fosfatos del suelo. La solubilidad de los fosfatos de aluminio la expresan en función del potencial del ácido fosfórico como se indica arriba y han recalculado este parámetro igualmente para los fosfatos cálcicos presentes en el suelo. Las relaciones correspondientes son:

$$12) \quad pH + pH_2PO_4 = 2 (pH - 0,5pCa) - 0,53 \text{ para el fosfato dicálcico}$$

$$13) \quad pH + pH_2PO_4 = 8/3 (pH - 0,5pCa) - 3,26 \text{ para el fosfatos octocálcico}$$

$$14) \quad pH + pH_2PO_4 = 10/3 (pH - 0,5pCa) - 4,73 \text{ para la apatita hidroxidada}$$

La transición del pH - 0,5pCa a 1 pH - 0,33pAl en el diagrama lo logran a base de la correlación encontrada entre estos dos parámetros al analizar una gran cantidad de suelos.

En un trabajo reciente Fassbender et al (13) han evaluado el uso de los diferentes diagramas de solubilidad de fosfatos en aproximadamente 90 suelos de Centroamérica. Dio mejores resultados el uso del diagrama de Ulrich y Khanna (36) en el cual se utilizan las ecuaciones 10 a 14 para la representación de las isoterms de los diferentes fosfatos.

En la Figura 5 se observan tres grupos de suelos definidos. Bajo condiciones de pH - 0,5pCa mayores que 4,5 se localizan 30 de los suelos estudiados que presentan una solubilidad ordenable a la de la apatita hidroxidada y otros 4 suelos se aproximan en su solubilidad a la del fosfato dicálcico u octocálcico. Estos suelos presentan así un metabolismo típico de fosfatos de calcio.

Bajo condiciones de pH - 0,33pAl menores a 3,9 (equivalente a pH-0,5pCa 3,5), 15 de los suelos estudiados presentan una solubilidad que corresponde a la del fosfato de aluminio amorfo. En ninguno de los casos la solubilidad de los fosfatos de los suelos estudiados equivale a la de la variscita.

La presencia de estos fosfatos de aluminio amorfos se explica a través de las interacciones con minerales arcillosos amorfos, como el alofano, que son muy frecuentes en los suelos derivados de cenizas volcánicas y desde luego en suelos de América Central (8).

Estos resultados coinciden perfectamente con los resultados obtenidos al fraccionar los fosfatos inorgánicos en los suelos estudiados. Así los valores presentados por Fassbender et al (12) indican que las condiciones de neutralidad o alcalinidad en los suelos conducen a una predominancia de fosfatos cálcicos.

Por el contrario, en condiciones de acidez predominan fosfatos de hierro y aluminio.

b) Relación suelo-planta

Además de permitir la identificación de los fosfatos en el suelo, el potencial de fosfatos describe a los iones fosfato en la solución equilibrada del suelo. Se ha llegado a buenas correlaciones entre el parámetro de intensidad del potencial químico del fosfato monocálcico y la nutrición fosfatada de las plantas en suelos de climas templados (26, 35) así también como en condiciones de climas tropicales (13, 20, 27, 29). Indudablemente, los resultados obtenidos en los trópicos son de gran interés. Trabajando con suelos alcalinos de India, Ramamoorthy y Subramanian (27) encontraron un coeficiente altamente significativo ($r=0.77^{**}$) entre el potencial del fosfato monocálcico y la respuesta del arroz (Oriza sativa) a la fertilización, superando con este coeficiente a otros métodos de análisis de P estudiados (Bray 1, Olsen). Para condiciones de suelos de Uganda, Le Mare (20) obtuvo un coeficiente de correlación de $0,79^{***}$ entre la absorción de P por plantas de algodón (Gossypium sp.) y el potencial de fosfatos al considerar 30 suelos en estudio.

Salmón (29) por su parte consideró en un estudio a 26 suelos ácidos (pH entre 4, y 6,5) de Rodesia y 4 de Zambia y rye grass (Lolium sp) como planta indicadora,

encontrando una alta correlación ($r = 0,84***$) entre el contenido de P en las plantas y el logaritmo de la concentración de P en la solución equilibrada del suelo. Whyte y Haydock, trabajando con suelos australianos ligeramente ácidos y con alfalfa (Medicago sativa L) y frijol (Phaseolus latheroides L) encontraron que el potencial de fosfatos es comparable al método de Olsen, y ambos superiores a los de Truog y Morgan en la determinación de disponibilidad de P (37). En un estudio reciente Fassbender et al (13) han establecido la correlación entre el potencial de fosfatos ($\text{pH}_2\text{PO}_4 + 0,5\text{pCa}$) de suelos de Centroamérica y la absorción de P por plantas de tomate (Lycopersicum esculentem). Se encontró una correlación inversa altamente significativa (ver Figura 6) de acuerdo a la ecuación ($n = 67$).

$$15) \quad y \quad \text{mgP./maceta} = 381,164 - 52,512 \times \text{pH}_2\text{PO}_4 + 0,5\text{pCa} \quad r=0,801***$$

El uso único del parámetro de intensidad en el estudio de las relaciones suelo-planta trae obviamente algunas desventajas: no permite interpretar la capacidad del suelo para reponer en la solución de suelo a los iones fosfatos absorbidos por las plantas. Barrow (3) ha publicado recientemente un artículo interpretando las relaciones suelo-planta a base de la consideración de los parámetros de intensidad y capacidad y al tiempo de desarrollo de las plantas.

Así, al sembrar Bromus mollis en 42 suelos ácidos (pH CaCl_2 entre 4,2 y 5,5) australianos y obtener varias cosechas sucesivas encontró que las correlaciones entre el potencial de fosfatos ($\text{pH}_2^{\text{pH}} + 0,5\text{pCa}$) y la capacidad de reposición de P por el suelo ($\Delta Q/\Delta I$) calculado como $1/b$ según la ecuación $\Delta Q/\Delta I = 1,17 \times 10^{-2} (1-b/b)$ y la absorción de P por las plantas varían de acuerdo a las cosechas

realizadas a los 26,68,110,145 y 183 días de la siembra, respectivamente. La absorción progresiva de P por las plantas indicadoras Bromus mollis se puede describir como

$$16) \quad y = 0,0375 (t-21)(1-b)(8,92 + 0,0043 + \text{potencial})$$

mgP/maceta

donde (1-b) es el índice de la capacidad del suelo de suplir P y t es el tiempo desde la siembra.

PARAMETROS DE INTENSIDAD CATIONICA

a) Descripción de los cationes en la solución del suelo

Para la derivación de los parámetros de intensidad y capacidad catiónica se han considerado en detalle los conocimientos obtenidos, en los últimos años sobre el complejo de intercambio catiónico y los cationes cambiables que lo rodean, los cuales presentan un equilibrio con los cationes presentes en la solución equilibrada del suelo.

Actualmente la descripción de los fenómenos de intercambio catiónico está basada en el uso de las leyes de Donnan para membranas semipermeables (30,31,35). Suponiendo dos sistemas (solución interna y externa) separados por una membrana semipermeable, y que uno de ellos contiene un electrólito de elementos monovalentes (KCl), al establecerse el equilibrio se tienen en ambas soluciones concentraciones iguales de electrólitos:

$$17) \quad (K^+)_{i}(Cl^{-})_{i} = (K^+)_{e}(Cl^{-})_{e} \text{ o sea } \frac{(K^+)_{i}}{(K^+)_{e}} = \frac{(Cl^{-})_{e}}{(Cl^{-})_{i}}$$

Para un electrólito de elementos di- y monovalentes ($CaCl_2$) se tiene:

$$18) \quad (Ca^{2+})_i (Cl^-)_i^2 = (Ca^{2+})_e (Cl^-)_e^2 \quad \delta$$

$$19) \quad \frac{(Ca^{2+})_i}{(Ca^{2+})_e} = \frac{(Cl^-)_i^2}{(Cl^-)_e^2} \quad \delta \quad \frac{\sqrt{(Ca^{2+})_i}}{(Cl^-)_i} = \frac{\sqrt{(Ca^{2+})_e}}{(Cl^-)_e}$$

Para un sistema en el cual existen varios cationes, tanto en la fase interna como la externa, tal como en el complejo de intercambio del suelo, se establece de acuerdo a estas leyes la siguiente distribución:

$$20) \quad \frac{(H^+)_i}{(H^+)_e} = \frac{(K^+)_i}{(K^+)_e} = \frac{\sqrt{(Ca^{2+})_i}}{\sqrt{(Ca^{2+})_e}} = \frac{\sqrt{(Mg^{2+})_i}}{\sqrt{(Mg^{2+})_e}} = \frac{\sqrt[3]{(Al^{3+})_i}}{\sqrt[3]{(Al^{3+})_e}}$$

Estas ecuaciones indican que, en estado de equilibrio, los cocientes de las actividades son iguales para cada uno de los iones en la solución interna y externa. De esto se deriva que las proporciones de las actividades de dos iones diferentes en la solución interna son iguales a la proporción de las actividades de esos dos iones en la solución externa:

$$21) \quad \frac{(K^+)_i}{\sqrt{(Ca^{2+})_i}} = \frac{(K^+)_e}{\sqrt{(Ca^{2+})_e}}$$

Usando p como el logaritmo negativo de la actividad iónica se convierte la relación de los iones en la solución externa en el parámetro denominado potencial químico potasio-calcio:

$$pK - 0,5pCa$$

Otro grupo de autores han tratado de describir las reacciones del intercambio catiónico basándose en la termodinámica (38):

La termodinámica define el potencial químico de la siguiente manera:

$$22) \quad \mu = \mu_0 + RT \ln a$$

El potencial químico (μ) de un ión es la diferencia con su potencial normal (μ_0) determinado bajo condiciones definidas ($T = 298^\circ\text{C}$, $p = 1$ atmósfera); la influencia de la concentración de ese ión sobre el potencial químico se debe a la expresión logarítmica $RT \ln a$, en la cual R es la constante de los gases (1,986 cal/mol), T la temperatura absoluta y a la actividad iónica del ión en consideración.

Así, si se separan dos compartimentos por medio de una membrana, conteniendo ambos el mismo solvente pero en concentraciones desiguales de una sustancia existirá un traslado de iones desde la solución más concentrada a la menos concentrada hasta que las concentraciones sean iguales, o sea se ha establecido el equilibrio químico. El "trabajo" químico realizado se puede calcular en base a la diferencia de los potenciales químicos en la solución inicial y en la solución de equilibrio, así como de las cantidades de los iones que participan en la reacción.

Suponiendo esta situación para un sistema con dos concentraciones de potasio, separadas por una membrana, se tendría que la energía libre de trabajo producida por mol K difundido será igual a la diferencia del potencial químico entre la actividad en la solución de mayor concentración (a_{K_1}) y la de menor concentración (a_{K_2}):

$$23) \quad \Delta G = \mu_0 + RT \ln a_{K_1} - \mu_0 + RT \ln a_{K_2}$$

$$24) \quad \Delta G = RT \ln a_{K_1} - RT \ln a_{K_2}$$

$$25) \quad \Delta G = RT \ln \frac{a_{K_1}}{a_{K_2}}$$

Teniendo en el sistema un par de iones, por ejemplo Ca y K, la energía libre producida en el proceso de intercambio sería:

$$26) \quad \Delta G = RT \ln \frac{a_K}{\sqrt{a_{Ca}}}$$

RT resulta como una constante con un valor de 1364 si se considera el valor $R = 1,986 \text{ cal/mol y } ^\circ K = 298 (25^\circ C)$. Usando p como el logaritmo negativo de la actividad iónica, la ecuación se transforma en

$$27) \quad \Delta G = 1364 \log \frac{a_K}{\sqrt{a_{Ca}}} = 1364 (pK - 0,5pCa)$$

Así resulta una expresión similar al potencial potasio-cálcico tal como derivado anteriormente. (Ecuaciones 17 a 21)

En forma similar se ha derivado otros potenciales químicos como:

- | | | |
|-----|------------------------|------------------------------------|
| 28) | $pH - 0,5 pCa$ | Potencial cálcico |
| 29) | $pH - 0,33 pAl$ | potencial aluminico |
| 30) | $pK - 0,5 pCa$ | potencial potasio-calcio |
| 31) | $pK - 0,5 pMg$ | potencial potasio-magnésico |
| 32) | $pK - 0,5 p (Ca + Mg)$ | potencial potasio-calcio-magnésico |

Estos parámetros son utilizados para describir las relaciones de los elementos considerados en la solución equilibrada del suelo.

La determinación de los potenciales químicos es muy sencilla. Se prepara una pasta del suelo (por ejemplo, 50 g suelo y 50 ml H_2O) y se agita por 24 horas

para su equilibración. Se mide el pH, se centrifuga la suspensión, se determinan los elementos presentes en la solución equilibrada del suelo tales como K, Na, Ca, Mg, y en base a las concentraciones, se calculan las actividades y los potenciales químicos deseados, tomando en consideración las leyes de Debye-Hückel.

La actividad iónica es la concentración efectiva de soluciones (con una concentración mayor que 0.001 N) que resulta de la pérdida de movilidad debida a la atracción de los iones entre sí. Para calcular la actividad iónica se debe multiplicar la concentración determinada analíticamente (c) por un factor de corrección: el coeficiente de actividad (f); así, $a = f.c.$

El coeficiente de actividad iónica disminuye al concentrarse la solución y varía de acuerdo con la valencia y agua de hidratación de los iones. Se puede calcular de acuerdo a las leyes de Debye-Hückel:

$$33) \quad -\log f_i = A.z^2 \sqrt{I}$$

z es la valencia del elemento, A es una constante (0,51 a 25°C) e I es la fuerza de iones o sea la semisuma de las concentraciones de todos los iones presentes en la solución, de acuerdo a la fórmula:

$$34) \quad I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2 + c_{\mu} z_{\mu}^2 + \dots + c_n z_n^2)$$

El cálculo de las actividades iónicas y los potenciales químicos del suelo se ilustra a continuación con un ejemplo. Se preparó la pasta de un suelo (Ver suelo A₁ antes de la cosecha, en Fassbender y Laroche, 11) y se hicieron las siguientes determinaciones:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 4,25 \\ \text{Ca} &= 233 \text{ mg/l} = 0,580 \times 10^{-2} \text{ Mol/l} \\ \text{Mg} &= 147 \text{ mg/l} = 0,615 \times 10^{-2} \text{ Mol/l} \\ \text{K} &= 105 \text{ mg/l} = 0,260 \times 10^{-2} \text{ Mol/l} \end{aligned}$$

Aplicando la fórmula 34 para calcular la fuerza de iones, se tiene:

$$I_{\text{Ca}} = \frac{1}{2} (0,580 \times 10^{-2} \cdot 2^2) = 1,16 \times 10^{-2}$$

$$I_{\text{Mg}} = \frac{1}{2} (0,615 \times 10^{-2} \cdot 2^2) = 1,23 \times 10^{-2}$$

$$I_{\text{K}} = \frac{1}{2} (0,260 \times 10^{-2} \cdot 1^2) = 0,13 \times 10^{-2}$$

$$I_{\text{Cationes}} = 2,53 \times 10^{-2}$$

Se podrían considerar en este cálculo otros cationes presentes en la solución equilibrada del suelo (Na, Fe, Mn, etc...) pero sus concentraciones son muy bajas (del orden $\text{Mol} \times 10^{-5}$ a $\text{Mol} \times 10^{-8}$) y así no tienen mayor influencia sobre la fuerza total de iones; por ello se consideran aquí solamente los elementos de mayor concentración. Se considera que toda solución verdadera presenta una fuerza de iones igual correspondiente a los aniones y cationes; por ello, para el cálculo de la fuerza de iones total de la solución del suelo del ejemplo, se debe considerar una fuerza de iones aniónica (HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , R - COO^-) igual de $2,53 \times 10^{-2}$ Mol. Con ello se obtiene una fuerza de iones total (I total) de $5,26 \times 10^{-2}$.

Con este valor se pueden calcular los coeficientes de actividad iónica para los elementos monovalentes y divalentes utilizando la fórmula 33; para el ejemplo resultan $f_1 = 0,81$ y $f_2 = 0,43$.

Así se pueden calcular las actividades iónicas de:

$$a_{Ca} = 0,580 \times 10^{-2} \cdot 0,43 = 0,25 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$a_{Mg} = 0,615 \times 10^{-2} \cdot 0,43 = 0,26 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$a_K = 0,260 \times 10^{-2} \cdot 0,81 = 0,21 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

Usando p minúscula para indicar el logaritmo negativo de las actividades iónicas se llega a los siguientes potenciales:

$$pCa = 2,60$$

$$pMg = 2,58$$

$$pK = 2,68$$

b) Relación suelo-planta

Se han obtenido buenas correlaciones entre los potenciales químicos catiónicos y la absorción de los mismos por diferentes plantas indicadoras, tanto en suelos de áreas de clima templado (10, 17, 18, 28, 39) como en suelos de áreas de clima tropical (1, 4, 5, 6, 11, 21, 22, 34). Así, Tinker (34) encontró que la cosecha de palma africana fertilizada con potasio es proporcional al valor $pK - [0.5 (pCa + pMg) + 0.33 pAl]$ en suelos de Nigeria. Por su parte Acquaye et al encontraron una correlación significativa ($r = -0,60^*$) entre el valor $pK - 0,5 p (Ca + Mg)$ y la absorción de K por plantas indicadoras en suelos de Ghana (1, Ver Cuadro 2). Recientemente Le Roux y Sumner publicaron valores de coeficiente de correlación de 0.78 *** entre la cosecha de mijo japonés (Setaria sp) y el valor $pK - 0.5 p (Ca + Mg)$ en suelos de Sudáfrica (21, 22). Los resultados obtenidos por Barrow et al (5,6) en suelos australianos utilizando trébol subterráneo (Trifolium subterraneum) son hasta cierto punto contradictorios. Se encontró que el valor $pK - 0,5p (Ca + Mg)$ presenta buenas correlaciones con una primera cosecha ($r_{K_0} = 0.676$ ***, $r_{K_{100}} = 0.748$ ***) ; los valores del potencial potasio-calcio-magnesiano en cambio no fueron estadísticamente significa-

tivos para la segunda cosecha (Ver Cuadro 3). Asimismo, no se encontró un correlación significativa con la absorción de K por las plantas.

Fassbender y Laroche (11) establecieron correlaciones entre diferentes potenciales químicos de cationes de muestras de suelos tomadas antes y después del período vegetativo de plantas de tomate (Lycopersicum esculentum) y la absorción de K, Ca y Mg por los mismos. En los resultados se puede observar que las muestras de suelo tomadas antes de la siembra presentan mejores correlaciones que las tomadas después de la siembra y que las correlaciones son altamente significativas (Ver Cuadro 4).

PARAMETROS DE CAPACIDAD CATIONICA

a) Descripción del suelo

La determinación física-química de la capacidad del suelo de reponer los iones absorbidos por la planta, lixiviados a través del suelo, ha sido desarrollada hace unos pocos años. Los primeros trabajos al respecto han sido publicados después de 1962 y en este campo son necesarios aún gran cantidad de estudios, tanto en suelos de regiones de clima templado como suelos de áreas tropicales. Sin embargo, se considera conveniente revisar los principios en que se basa y los resultados obtenidos hasta ahora.

Los primeros trabajos realizados en esta área son los de Beckett (7) de Inglaterra; más recientemente se han publicado trabajos de Barrow (4) de Australia, Acquaye et al de Ghana (1) y Le Roux y Sumner de Sudáfrica (21, 22).

La metodología de la determinación de la capacidad (Q) y su relación con la intensidad (Q/I) está basada en equilibrar varias muestras de suelo con soluciones de concretación conocida de K y Ca (Ca Cl₂ 0,001 N a 0,01 N y K Cl 0,001 N a 0,01 N) y después de su equilibración se determinan la desorción de K provocada por concentraciones ascendentes de Ca y la fijación de K al ofrecerse concentraciones ascendentes de K al suelo. La intensidad o potencial químico pK - 0,5 (Ca + Mg), determinado como se explica anteriormente, se expresa sin emplear su logaritmo negativo como

$$\frac{a_K}{\sqrt{a_{Ca} + a_{Mg}}} = AR_0$$

que es llamada relación inicial de actividades iónicas (activity ratio) y constituye, en una representación gráfica (Figura 7), el valor $\Delta K = 0$; es decir, aquel punto natural del suelo donde no se produce fijación ni desorción de K.

Los valores $\frac{a_K}{\sqrt{a_{Ca} + a_{Mg}}}$ correspondientes a las demás equilibraciones realizadas se

calculan utilizando los criterios anteriormente expuestos. Además se calculan los valores ΔK , ΔCa o ΔMg , o sea la desorción o adsorción de estos elementos expresándolos como meq/100 g suelo. Finalmente se representan en un sistema de coordenadas los valores AR y ΔK , ΔCa o ΔMg respectivos (Ver Figura 7).

De acuerdo a las características de los suelos, los valores AR y ΔK guardan cierta proporcionalidad en forma de una isoterma cuya inclinación representa a la constante de Gapon. Por interpolación se calcula el valor Δ para AR = 0,

obteniéndose así la cantidad de K inmediatamente disponible. Por otro lado, la inclinación de la isoterma y su forma permiten interpretar la capacidad tampón del potencial potásico (Potencial buffering capacity) (Ver Figura 4). Las relaciones Q/I varían grandemente entre suelos, especialmente de acuerdo a las características de sus partículas coloidales. Así, la isoterma Q/I es una recta para la mayor parte de los suelos; sin embargo, en suelos ilíticos presenta una curvatura típica (Figura 8) sin llegar a cortar la absisa. Esto se explica debido a la capacidad de las ilitas de fijar específicamente K. Así se producen desorciones cada vez más limitadas de K laminar con una disminución del valor AR y la correspondiente variación de ΔK . Algunos autores (7, 14, 15) interpretan a través de este fenómeno la diferente localización del K cambiante clasificándolo como superficial (planar), esquinero (edge), e interlaminar (interlattice).

b) Relación suelo-planta

Actualmente se hace mucho hincapié en la determinación de los parámetros de intensidad y capacidad para establecer sus relaciones y al mismo tiempo asociarlos con el desarrollo de las plantas. Así, Barrow (4) encontró un coeficiente de correlación 0,542 al asociar $\Delta Q/\Delta I$ con la absorción total de K en varias cosechas de trébol subterráneo (Trifolium subterraneum). Una correlación múltiple, considerando los valores $pK-0.5(pCa + Mg)$ y $\Delta Q/\Delta I$, dio aun una correlación mucho más alta ($r = 0,943^{***}$). Esto indica que la consideración de ambos parámetros combinados permite una mejor descripción del sistema suelo-planta.

Por su parte, Acquaye et al (1) encontraron suelos de Ghana una correlación en la capacidad tampón del potencial potásico (Potencial buffering capacity PCB,K)

y la absorción de K por las plantas ($r = 0,77 **$) más o menos similar que al considerar sólo el potencial químico ($r = 0.79 **$).

Actualmente se están orientando estos estudios de tal manera de analizar estos parámetros en el transcurso del período vegetativo de plantas experimentales e incluyendo esta variable en la interpretación de los resultados. No hay duda de que falta mucho que investigar en esta área, que parece muy promisoría para las ciencias del suelo. El desarrollo de modelos adecuados desde el punto de vista edafológico-fisiológico y su interpretación matemática con el uso de computación en regresiones simples o múltiples, abre nuevas puertas a una descripción real y causal del sistema suelo-planta.



LITERATURA

1. ACQUAYE, D.K., MacCLEAN, A.J. y RICE, H.M. Potential and capacity of potassium in some soils of Ghana. *Soil Sc.* 103, 79-89, 1967.
2. ASLYNG, H.C. Lime and phosphate potentials of soils, the solubility and availability of phosphates. *Royal Vet. Agr. Coll. Copenhagen Yearbook* 1954, pp.1-50 (1954).
3. BARROW, N.J. Relationships between uptake of phosphorus by plants and the phosphorus potential and buffering capacity of the soil - an attempt to test Schofield's hypothesis. *Soil Sci.* 104, 99-105 (1967).
4. _____ . Nutrient potential and capacity II Relationships between potassium potential and buffering capacity and the supply of potassium to plants. *Aus. J. Agric. Res.* 17, 849-61, 1966.
5. _____ , ASHER, C.J. y OZANNE, P.G. Nutrient potential and capacity. III Minimum value of potassium potential for availability to frifolium subterraneum in soil and volution culturc. *Aus. J. Agric. Res.* 18, 55-62, 1962.
6. _____ , OZANNE, P.G. y SAAW, T.C. Nutrient potential and capacity. I The concepts of nutrient potential and their application to soil potassium and phosphorus. *Aus. J. Agric. Res.* 16, 61-76, 1965.
7. BECKETT, P.H.T. Studies on soil potassium. I. Confirmation of the ratio law: Measurement of potassium potential. *J. Soil Sci.* 15, 1-9 (1964). Studies on soil potassium. II. The immediate Q/I relations of labile potassium. *J. Soil Sci.* 15, 9-24 (1964).
8. BORNEMISZA, E. Minerales de arcilla en suelos centroamericanos y Panamá. *Turrialba* 19, 1969 (en imprenta).
9. CLARK, J.S. and PEECH, M. Solubility criteria for the existence of calcium and aluminum-bound phosphate in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 19, 171-174 (1955).
10. CRNOGORAC, S. Ueber die Anwendbarkeit der Barbitursäure-polymethin-Methode zur Bestimmung des Magnesiums im Boden and Pflanze insbesondere zur Ermittlung des Mg-Potentials. *Dr. Agr. thesis*, 78 pp, Göttingen (1964).

11. FASSBENDER, H.W. y LAROCHE, L.A. The nutrient potential of soil and the proportions of K: Ca: Mg in tomato plants. Plant and soil 28, 431-41, 1968.
12. _____, MULLER, L. y BALERDI. Estudio del fósforo en suelos de América Central. II Formas y sus relaciones con las plantas. Turrialba 18, 333-47, 1968.
13. _____, ROLDAN, S.A. Physikalisch chemische Interpretation der Phosphatformen und ihre Beziehungen zur Pflanze in Böden Zentralamerikas. Enviado a Geoderma para su publicación. 1969.
14. EHLERS, W., MEYER, B. y ULRICH, B. Die Kalium-Austausch Kurve des Bodens. Kalibriefe 4-39. 1967.
15. _____, GEBHARDT, H. y MEYER, B. Untersuchungen über Position-Spezifische Bindung des Kaliums in Illit, Kaolinit, Montmorillonit und Humus. Z. Pflanz. Bodenkunde 119, 173-86, 1968.
16. FRIED, M. y BROESHART, H. The soil-plant system in relation to inorganic nutrition. Academic Press. New York. 358 p. (1967).
17. GOUGH, N.A. y BEATON, J.D. Influence of phosphorus source and soil moisture on the solubility of phosphorus. J. Sci. Food Agric. 14, 224-227 (1963).
18. HENZE, R. Vergleichende Betrachtungen der Erträge des Göttinger E. Feldes und der Zustandsgrößen Nährstoffpotential und Nährstoffvorrat des Bodens. Z. Pflanzenernähr, Düng. Bodenkunde 103, 9-21 (1963).
19. HOVLAND, D. y CALDWELL, A.C. Potassium and magnesium relationship in soils and plants. Soil Sci. 89, 92-96 (1960).
20. LE MARE, P.H. Observations on the phosphate potential of some tropical soils. 7th. Inter. Congress of Soil Sci. Madison, Wisc. USA, IV 75 (1960).
21. LEROUX, J. y SUMNER, M.E. Labile potassium in soils I. Factors affecting the quantity-intensity parameters. Soil Sci. 106, 35-41, 1968.
22. _____. II Effect of fertilization and nutrient uptake on due potassium status of Soils. Soil Sci. 106, 331-337, 1968.
23. LINDSAY, W.L. y MORENO, E.C. Phosphate phase equilibrium in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24, 177-182 (1960).



24. LINDSAY, W.L., PEECH, M. y CLARK, J.S. Solubility criteria for the existence of variscite in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 23, 357-360 (1959).
25. MATTINGLY G.E.C. y TALIBUDEEN, O. Progress in the chemistry of fertilizer and soil phosphorus. In Grayson M. y Griffith E.J. Topics in phosphorus chemistry. New York. Interscience Vol 4, pp.157-290, 1967.
26. MOSER, U.S., SUTHERLAND, W.H. y BLACK, C.A. Evaluation of laboratory indexes of absorption of soil phosphorus by plants. Plant and Soil 10, 356-374 (1959).
27. RAMA MOORTHY, B. y SUBRAMANIAN, T.R. Phosphate potential and phosphate ion activity in soils with special reference to phosphate availability. 7th. Inter. Congress of Soil Sci. Madison, Wisc. USA, IV 74 (1960).
28. SALA FEIGENBAUM y HAGIN, I. Evolution of methods for determining available soil potassium based on potassium uptake by plants. J. Soil Sci. 18, 197-203, 1967.
29. SALMON, R.C. Relations between intensity level and quantity of soil phosphate and its availability. Soil Sci. 101, 450-454 (1966).
30. SCHEFFER, F., ULRICH, B. y LISANTI, L.A. Nährstoffpotentiale zur Charakterisierung des Nährmediums von Pflanzen. Proc. IV Simposio Intern. Agrochim. 444-464 (1962).
31. SHOFIELD, R.K. A ratio law governing the equilibrium of cations in the soil solution. Proc. IIIrd. Inter. Congr. Applied. Chem. 3, 257-261 (1947).
32. _____, y TAYLOR, A.W. Measurement of the activities of bases in soils. J. Soil Sci. 6, 137-146 (1955).
33. TAYLOR, A.W. y GURNEY, E.L. Solubility of amorphous aluminum phosphate. Soil Sci. 93, 241-245 (1962).
34. TINKER, P.B. Studies on soil potassium. III. Cations activity ratios in acid Nigerian soils. J. Soil Sci. 15, 24-35 (1964).
35. ULRICH, B. Die Wechselbeziehungen von Boden und Pflanze in physikalisch-chemischer Betrachtung. Enke Verlag. Stuttgart, 114 p. (1961).
36. _____, y KHANNA, P.K. Schofield'sche Potentiale und Phosphatformen in Böden. Geoderma (en imprenta)(1969).

37. WHITE, R.E. y HAYDOCK, K.P. An evaluation of the phosphate potential Troug , Olsen and Morgan Methods for measuring the availability of soil phosphate. Aus. J. Soil Res. 5, 215-24, 1967.
38. WOODRUFF, C.M. Cation activities in the soil solution and energies of cation exchange. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 19, 98-99 (1955).
39. _____ . The energies of replacement of calcium by potassium in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 19, 167-171 (1955).

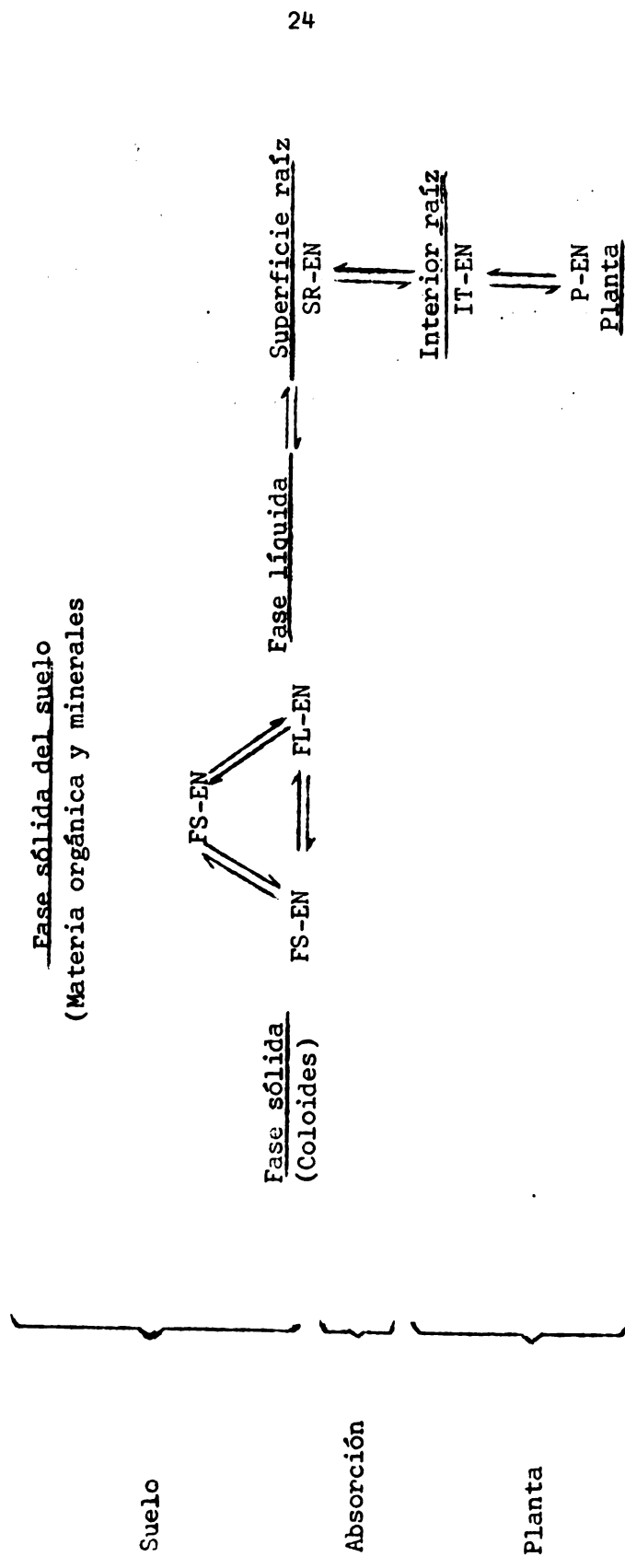
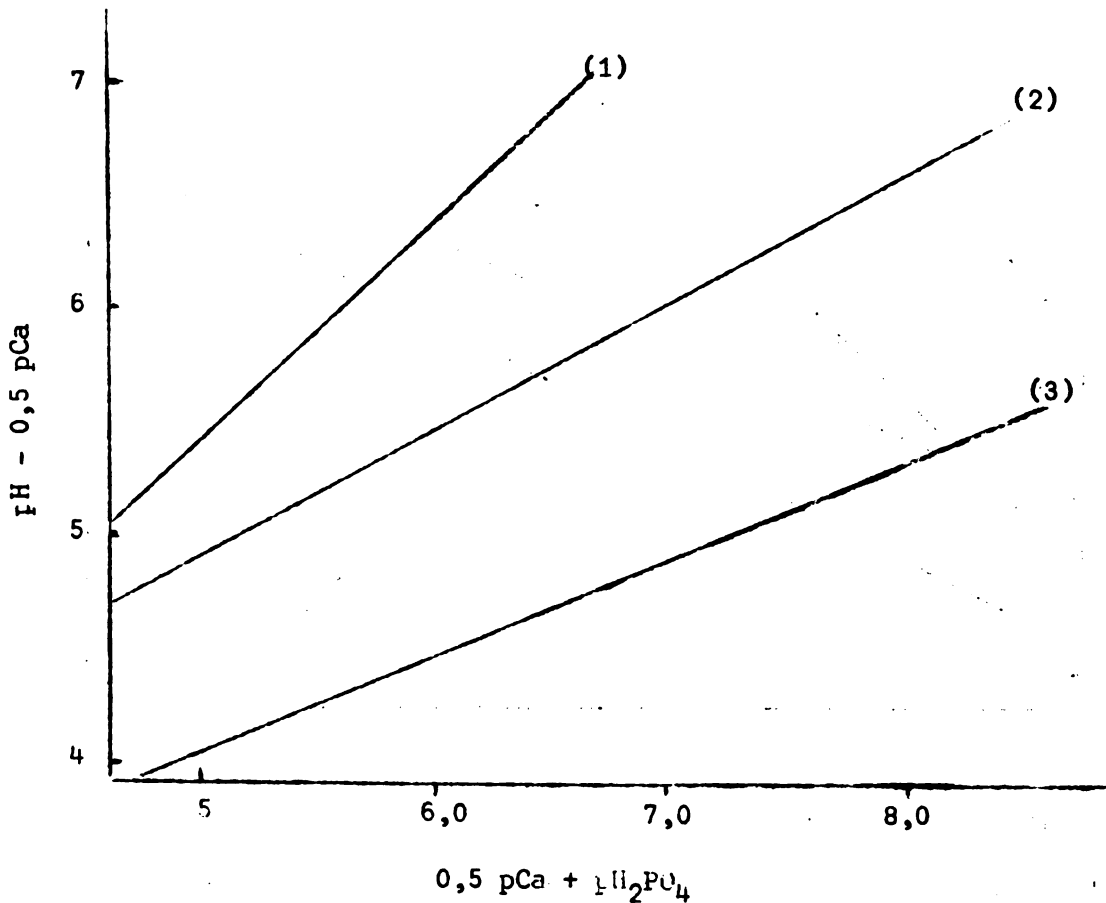


Figura 1. El sistema suelo-planta como un continuo. (Paso continuo de un elemento nutritivo (EN) según FRIED, M. y BROESARD, H., 1967.

Química de Suelos
H.W. Fassbender
Página 235

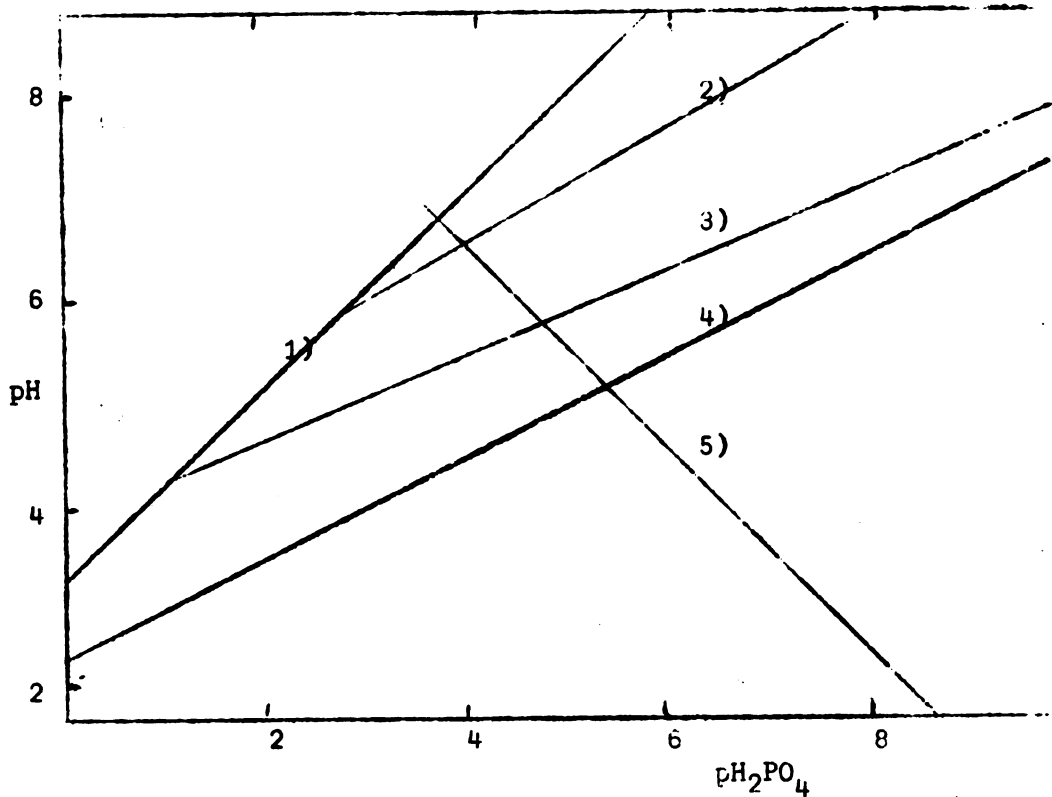
Figura 48. Diagrama de solubilidad de fosfatos de calcio
en función de pH - 0,5 pCa,
según ASLYNG, 1954



Fórmulas utilizadas:

- 1) $\text{pH}_2\text{PO}_4 + 0,5 \text{ pCa} = (\text{pH} - 0,5 \text{ pCa}) - 0,66$ para el fosfato dicálcico
- 2) $\text{pH}_2\text{PO}_4 + 0,5 \text{ pCa} = 5/3 (\text{pH} - 0,5 \text{ pCa}) - 3,3$ para el fosfato octocálcico
- 3) $\text{pH}_2\text{PO}_4 + 0,5 \text{ pCa} = 7/3 (\text{pH} - 0,5 \text{ pCa}) - 4,70$ para el apatito hidroxidado

Figura 49. Diagrama de solubilidad de los fosfatos del suelo
Según LINDSAY y MORENO, 1960

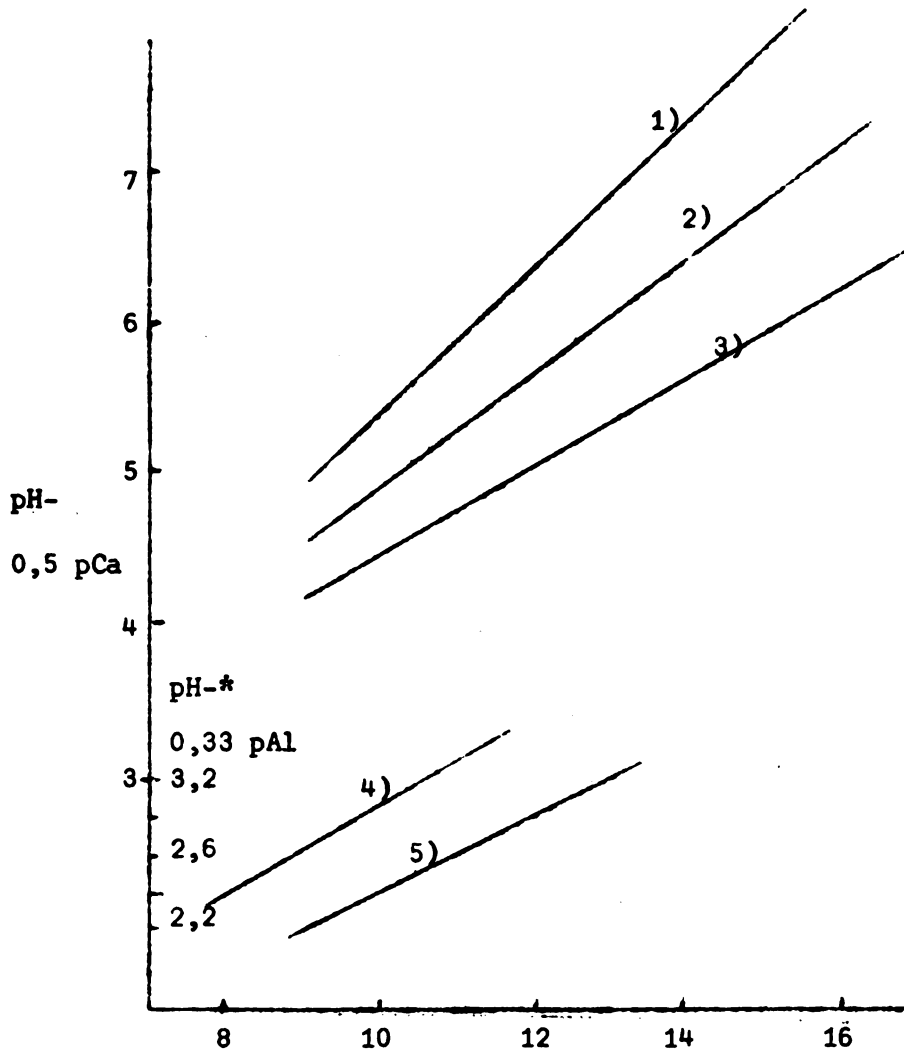


Fórmulas utilizadas:

- 1) $\text{pH}_2\text{PO}_4 = \text{pH} - 3,14$, para fosfato dicálcico dihidratado
- 2) $\text{pH}_2\text{PO}_4 = 5/3 \text{ pH} - 7,22$, para fosfato octocálcico
- 3) $\text{pH}_2\text{PO}_4 = 7/3 \text{ pH} - 9,40$, para apatito hidroxidado
- 4) $\text{pH}_2\text{PO}_4 = 2 \text{ pH} - 5,18$, para apatito fluorado
- 5) $\text{pH}_2\text{PO}_4 = 10,7 - \text{pH}$, para fosfato aluminico

Figura 50.

Diagrama de solubilidad de los fosfatos del suelo
Según ULRICH, B. y KHANNA, P.K., 1969



Fórmulas utilizadas:

- 1) $\text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = 2(\text{pH} - 0,5 \text{ pCa}) - 0,53$, para fosfato dicálcico
- 2) $\text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = 8/3 (\text{pH} - 0,5 \text{ pCa}) + 3,26$, para fosfato octacálcico
- 3) $\text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = 10/3 (\text{pH} - 0,5 \text{ pCa}) - 4,70$, para apatito hidroxidado
- 4) $\text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = 3(\text{pH} - 0,33 \text{ pAl}) + 2,50$, para fosfato aluminico cristalino
- 5) $\text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = 3(\text{pH} - 0,33 \text{ pAl}) + 0,50$, para fosfato aluminico amorfo

* $\text{pH} - 0,33 \text{ pAl} = 1,371 + 0,614 (\text{pH} - 0,5 \text{ pCa})$; $r = 0,925^{***}$, $n = 126$

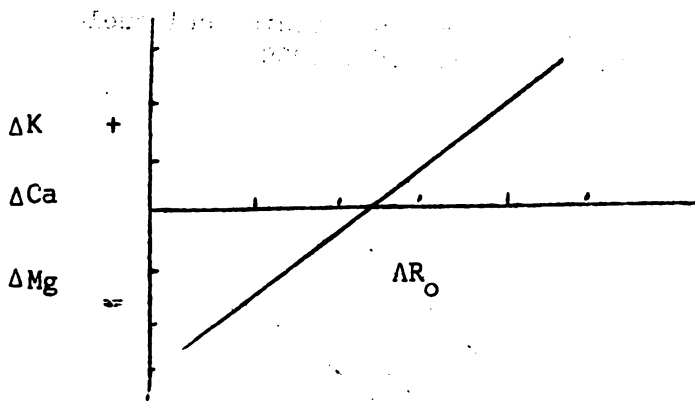


Figura 1. Principio de la determinación de la relación Q/I (Beckett (4))

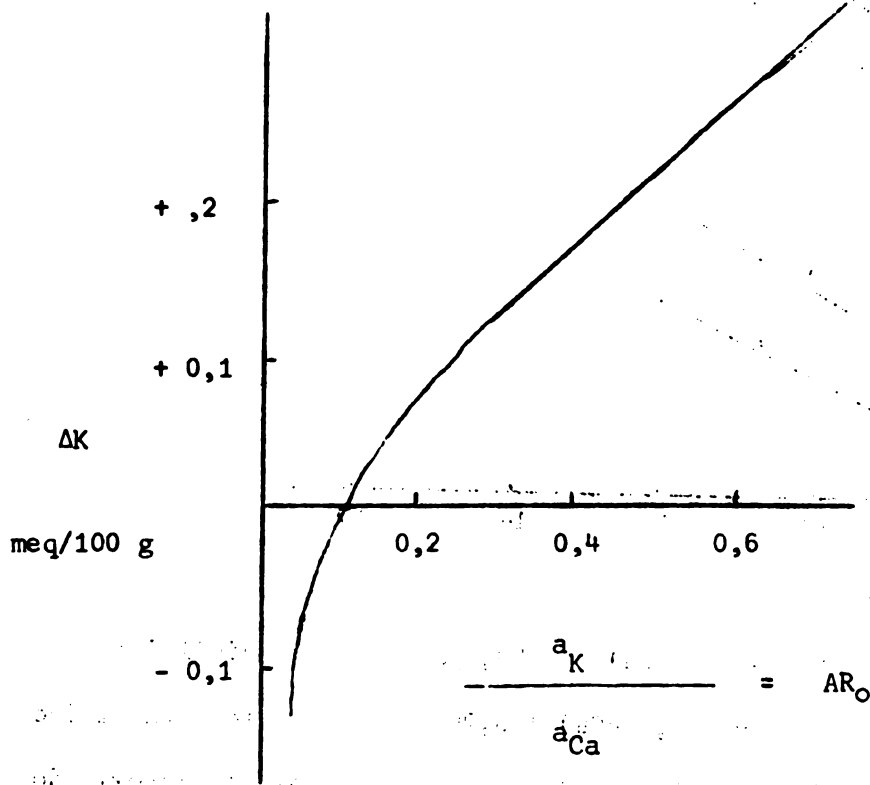


Figura 2. Relación Q/I para un suelo ilítico (Adaptado de Beckett (4))

Cuadro 58 Productos de solubilidad de algunos ortofosfatos presentes en suelos
25°C^{1/}.

Fosfato	Fórmula	pK	Relación Cación/P
Monocálcico anhidro	$\text{Ca} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	2,03	1:2
Monocálcico hidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,14	1:2
Dicalcico anhidro	Ca HPO_4	6,66	1:1
Dicalcico dihidratado	$\text{Ca HOP}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,56	1:1
Dimagnésico	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5,82	1:1
Octacalcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2 (\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	46,90-47,90	4:3
Apatita idroxidada	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$	111,82-115,00	5:3
Apatita fluorada	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{F}_2$	120,86	5:3
Alumínico (variscita)	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,5 22,5	1:1
Férrico (estregnita)	$\text{Fe PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35,35	1:1
Alumínico cálcico	$\text{Ca Al H} (\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39,0	-
Alumínico potásico	$\text{KAl}_2 (\text{PO}_4)_2 \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55,1	-
Tarakanita potásica	$\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5 (\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	178,7	8:13
Tarakanita amónica	$\text{H}_6(\text{NH}_4)_3 \text{Al}_5 (\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	175,5	8:13

^{1/} Según Mattingly, G.E.C. y Talibudeen O., y Ulrich

Cuadro 1 Coeficientes de correlación (r) entre el potencial $pK-0.5p(Ca + Mg)$ y la capacidad tampón del potencial con otras medidas de $K^{1/}$.

Medidas	$pK - 1/2p$ (Ca + Mg)	Medidas	PCB ^k
K cambiable	-0,67**	K_1 (N HNO_3)	+0,72**
K saturación	-0,60*	$K_n + K_1$	+0,60*
K_n (0.1 N HNO_3)	-0,66**	"Step" K (N HNO_3)	+0,75**
K, 1 . 0.01N HCl	-0,71*	$K_n +$ Step K	+0,72*
K, 5 , 0.01N HCl	-0,62*	K fijado	+0,90***
K, 10 0.01N HCl	-0,62*	absorción de K cambiable por plantas	+0,77**
Absorción total de K por plantas	-0,60*		
Absorción de K cambiable por plantas	-0,79**		

*, **, *** Significancia a los niveles 5, 1 y 0,1 por ciento respectivamente

1/ Según Acquaye, A.D. et al, 1967.

Cuadro 3 Ecuaciones de las regresiones entre el logaritmo de la relación catiónica en plantas y el potencial químico de los nutrientes antes y después del período vegetativo 1/.

X (suelo)	Y (Planta)	Ecuaciones de regresión 1) antes de la siembra 2) después de la siembra	Coeficiente de correlación (r)
pMg - pCa	log Mg/Ca	1. $y = 0,593x_1 - 0,095$ 2. $y = 0,746x_2 - 0,086$	0,98** 0,70**
pK - 0.5pCa	log K/Ca	1. $y = 1,709 - 0,939x_1$ 2. $y = 0,603 - 0,250x_2$	-0,96** -0,94**
pK - 0.5pMg	log K/Mg	1. $y = 1,122 - 0,451x_1$ 2. $y = 0,840 - 0,215x_2$	-0,65* -0,48
pK - 0.5p(Ca + Mg)	log K/Ca + Mg	1. $y = 3,000 - 0,875x_1$ 2. $y = 1,294 - 0,228x_2$	-0,93** -0,53
ΔpK	log K	$y = 2,765 + 0,087x$	0,50
ΔpCa	log Ca	$y = 2,390 + 0,755x$	0,61*
ΔpMg	log Mg	$y = 1,970 + 1,357x$	0,88**

** Significante al nivel < 1% , * al < 5%

1/ Fassbender H.W. y Laroche, F.A. 1968.

Cuadro 2 Correlaciones simples y múltiples entre el contenido porcentual de K y la absorción total de K en trébol subterráneo (Trifolium subterraneum) y las variables indicadas^{1/}.

	Primera cosecha % K en plantas		Segunda cosecha % K en plantas		Cosecha total absorción K
	Ko	K100	Ko	K100	Ko
$\Delta GK, CaMg$	0,676***	0,748***	0,406	0,402	0,301
$\Delta Q/\Delta I$	0,039	0,624**	0,421	0,173	0,542**
$\Delta GK, CaMg$ y $\Delta Q/\Delta I$ †	0,868***	0,784***	0,914***	0,911***	0,943***
G agotamiento	0,817***	0,621**	0,756***	0,557**	0,668***
K cambiable	0,730***	0,031	0,952***	0,547**	0,979***
% saturación por K	0,681***	0,449*	0,721***	0,534*	0,611**
K cambiable y % saturación por K	0,783***	0,450*	0,964***	0,763**	0,987***
K soluble en HNO_3	0,496*	-	0,770***	-	0,817***

* Significativo al 5%, ** Significativo al 1% y *** Significativo al 0.1%

† Regresiones logarítmicas

^{1/} De Barrow, N.J. 1966.