

H_2PO_4

**La disponibilidad de fósforo evaluado por
el método de Olsen en suelos ácidos de Portugal:
significado agronómico y ambiental**

HPO_4

PO_3

Maria do Carmo Horta Monteiro

Universidad de Córdoba
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes

Tesis Doctoral

La disponibilidad de fósforo evaluada
por el método de Olsen en suelos ácidos
de Portugal: significado agronómico y ambiental

Director
José Torrent Castellet

Doctoranda
Maria do Carmo Simões Mendonça Horta Monteiro

Córdoba
2005

**Universidad de Córdoba
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes**

**La disponibilidad de fósforo evaluada
por el método de Olsen en suelos ácidos
de Portugal: significado agronómico y ambiental**

Tesis presentada por Maria do Carmo Simões Mendonça Horta Monteiro en cumplimiento de los requisitos necesarios para optar al grado de Doctor Ingeniero Agrónomo y dirigida por el Dr. José Torrent Castellet, Catedrático de Edafología de la E.T.S.I.A.M. de la Universidad de Córdoba,

El Director de la Tesis

La Doctoranda

José Torrent Castellet

**Maria do Carmo Simões Mendonça
Horta Monteiro**

**Córdoba
2005**

Agradecimientos

En las primeras páginas de esta tesis deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las personas e instituciones que han hecho posible su realización.

Al Departamento de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales de la E.T.S.I.A.M. de la Universidad de Córdoba por permitirme participar en su programa de doctorado y por la ayuda prestada en todo momento.

Al Dr. José Torrent Castellet por su confianza, plena dedicación en la dirección de esta tesis doctoral y desinteresada ayuda, así como por todo lo que de él he aprendido.

A los profesores Dra. María del Carmen del Campillo García, Dr. Vidal Barrón López de Torre, Dr. Miguel Ángel Parra Rincón y Dr. Luis Montealegre Contreras por sus enseñanzas, sus consejos y su ayuda.

A Mercedes Castro Serrano y María de los Ángeles Rey Losada por su cálida acogida, su disponibilidad y su inestimable colaboración en el trabajo de laboratorio.

A las compañeras de doctorado Isabel Díaz de la Torre, Estrella Cabello Luque y Nuria Galero Gil por hacer más llevadera la rutina diaria, por su estímulo y gran amabilidad.

Ao Ministerio da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior a atribuição da bolsa PRODEP (2002-2005) que possibilitou a realização deste doutoramento.

À Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco, Portugal por todas as facilidades concedidas durante a realização desta tese.

Ao Professor Doutor Francisco Lúcio Santos da Universidad de Évora e aos meus colegas e amigos Francisco Franco Frazão, João Belo Valente, João Oliveira Santos, João Pais Goulão, João Paulo Batista Carneiro e Maria Isabel Magalhães Martins a cedência de parte das amostras de solo que tornaram possível a realização deste trabalho.

Aos Serviços Gráficos do Instituto Politécnico de Castelo Branco o arranjo gráfico e a impressão da tese.

A todos mi sincero agradecimiento

Bem Hajam

Resumen

La utilización repetida en los países desarrollados de abonos fosfatados y de residuos orgánicos por encima de las necesidades en P de los cultivos ha llevado al enriquecimiento en fósforo (P) del suelo y aguas de escorrentía y drenaje. Así, la actual eutrofización acelerada de los sistemas acuáticos es atribuida en parte a la polución difusa en áreas agrícolas. Hasta ahora los métodos analíticos en uso son muy diversos y cuantifican el P del suelo con objetivos esencialmente agronómicos. Por ello es evidente la dificultad en comparar resultados y establecer las bases para un manejo agro-ambiental de este elemento. El objetivo último de la presente tesis era aportar información sobre la viabilidad del método de Olsen, método universalmente conocido, para ofrecer un índice de disponibilidad de P tanto agronómico como ambiental, haciendo de él una herramienta útil para predecir la desorción de P del suelo. Para ello se tomaron 32 suelos representativos de distintas áreas agrícolas de Portugal y se caracterizaron en sus propiedades básicas y formas de P. La dinámica de P de estos suelos fue también evaluada a través de experimentos de sorción a 6 días y de la cinética de desorción a largo plazo, que fue evaluada con resinas de intercambio aniónico en forma Cl^- . Se efectuaron también dos experimentos de desorción de P, uno con plantas cultivadas en macetas hasta agotamiento del suelo en P (para evaluar el P fitodisponible), y otro con un electrolito diluido a distintas relaciones suelo:disolución: 1:100, 1:1000 y 1:10000 y a largo plazo, simulando la transferencia de P al agua en distintos ambientes acuosos. Basicamente, en la relación 1:100 se simula el P transferido al agua de drenaje, en la 1:1000 al agua de escorrentía y en la 1:10000 a masas de agua superficial (lagos y ríos).

Los suelos seleccionados son en su mayoría ácidos (82%), de textura franco-arenosa, con bajo contenido en carbono orgánico (media de 10.3 g kg^{-1}), baja capacidad de intercambio cationico (media de $16.7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) y pobres en bases de cambio (media del PSB de 61%), propiedades típicas de las observadas en muchos de los suelos agrícolas portugueses. Contienen valores medios de Fe total y, en 70% de ellos predominan las formas de Fe cristalinas. Se observa también que el Fe y el Al presentes

en complejos organo-metálicos corresponden a la mitad de las formas consideradas no cristalinas de Fe y Al.

Los suelos presentan cantidades muy variables en P Olsen, desde 3 hasta 116 mg kg⁻¹ (media de 29 mg kg⁻¹). Su contenido en P litogénico es bajo. El abono fosfatado ha aumentado el contenido de P total del suelo, principalmente del P inorgánico y ha llevado también a un aumento del P en las fracciones más lábiles. Estos suelos poseen baja a media capacidad de sorción de fosfato y capacidad tampón. La sorción de fosfato ocurre fundamentalmente en las superficies de carga variable, es decir, superficies de minerales de Fe y Al de baja cristalinidad y en complejos organo-metálicos. Son las formas de Al activas (Al extraído con oxalato de amonio ácido) las que manifiestan más elevada capacidad de sorción. La expresión $[12.09(P\ Olsen/pH)]$ permite estimar el P nativo lábil del suelo.

Los suelos presentan una elevada capacidad de desorción de P por resina en las primeras 24 h, la cual corresponde en término medio a cerca de la mitad del P total desorbible. El P extraído por el método de Olsen y el desorbido por resinas están bien correlacionados y manifiestan un origen común: provienen mayormente del P adsorbido por cambio de ligando en la superficie de los minerales de Fe y Al de distinta cristalinidad y en partículas de carbonato de calcio, de complejos organo-metálicos y de fosfatos de relativamente alta solubilidad. La disolución de fosfatos, la difusión intra- e interagregados y alguna mineralización del P orgánico parecen contribuir a la desorción lenta.

El experimento con macetas confirmó que el método de Olsen permite cuantificar en esencia las formas lábiles fitodisponibles, siendo así una medida fiable del factor cantidad de P del suelo. El P orgánico parece constituir parte significativa del P fitodisponible en suelos con P Olsen <50 mg kg⁻¹. El método de Olsen tiende a infraestimar el P fitodisponible a medida que el suelo está más saturado en P. El punto de cambio (“change point”) en que la infraestimación se acentúa marcadamente es 53 mg kg⁻¹.

Existe una falta de proporcionalidad entre el P extraído por el reactivo de Olsen y por un electrolito diluido, lo que justifica la baja capacidad de ese método para predecir las pérdidas de P a medios acuosos. De hecho, la desorción de P en medios acuosos parece provenir mayormente de la disolución de fosfatos de calcio de origen edafogénico, principalmente a bajas relaciones suelo:disolución, y de un equilibrio entre desorción y readsorción. Sin embargo, el método de Olsen ayuda a predecir la cantidad de P desorbido en un electrolito diluido ($R^2 > 0.57$) si en una

regresión múltiple se incluyen algunas propiedades del suelo como el Fe_d , el Fe_{ox} y el Al_{ox} . Los resultados indican que la transferencia de P al agua parece estar controlada por un reparto de P entre formas adsorbidas y precipitadas. Cuando predominan las superficies adsorbentes la adsorción de P se ve favorecida frente a la precipitación de fosfatos. Así, las propiedades mineralógicas mencionadas, al estar relacionadas con ese reparto de P constituyen una referencia que distingue los suelos en su capacidad de desorber P. Las simulaciones realizadas indican que valores de P Olsen de 21 y de 57 $mg\ kg^{-1}$ corresponden respectivamente a los puntos de cambio en que se acentúan marcadamente las pérdidas de P a aguas de drenaje; y a aguas de escorrentía o en grandes masas de agua (ríos y lagos).

Summary

Mineral phosphorus (P) is an essential nutrient for both higher and aquatic plants. A total P concentration of 0.02–0.035 mg L⁻¹ can originate freshwater eutrophication. Surplus of phosphorus fertilization, in mineral and organic form, that exceeds plant uptake, leads to phosphorus accumulation in soil with increasing risk of P losses. Present day freshwater eutrophication is mainly attributed to non point source pollution from agricultural land.

Analytical methods for P soil evaluation are diverse and have mainly been used for agronomic purposes. Therefore, it is difficult to compare results and establish guide-lines aiming at a common policy to assess the risk of P loss in environmental and agronomic terms.

The aim of the present dissertation is to evaluate the capability of the worldwide-known Olsen method to estimate P availability for agronomic and environmental purposes. The Olsen method is further tested for its capability to predict P desorption from soil.

32 agricultural soils were used, chosen as characteristic of different Portuguese regions. The basic properties and P chemical forms of these soils were determined. Phosphorus dynamics was evaluated by both 6-day long sorption experiments and by desorption kinetics. The latter was determined by Cl⁻ form resin bag. Further P desorption experiments were carried out: a pot experiment with plants until exhaustion of soil P (to evaluate P phyto-availability); using a diluted electrolyte with different soil:solution ratios (1:100, 1:1000 and 1:10000) simulating P transfer from soil to drainage water (1:100), runoff water (1:1000) and freshwater (1:10000).

Results of basic properties show that these soils were acid (82%) with a sandy loam texture, low organic carbon (10.3 g kg⁻¹ average), low cation exchangeable capacity (16.7 cmol_c kg⁻¹ average) and low exchangeable cation content. All these properties are common to Portuguese soils. Furthermore, soils show medium levels for total iron (Fe) and the crystalline forms were the main Fe forms (70%). The Fe and Al (aluminium) bounds to organic matter were half of the poor crystalline forms of Fe and Al.

Olsen P levels presented great variability from 3 to 116 mg kg⁻¹ (29 mg kg⁻¹ average). The lithogenic P content was low. Phosphorus fertilization increased total

P content, mainly the inorganic P level and in particular its labile P inorganic fractions.

These soils also show low to medium sorption and buffer capacity for phosphate. Phosphate sorption occurs mainly on the variable charge surfaces, i.e. on mineral surfaces of poor Fe and Al crystalline forms and on metal-organic complexes. Active Al forms (extracted by acid ammonium oxalate) show the highest phosphate sorption capacity. The expression $[12.09(P_{Olsen}/pH)]$ allows estimation of native labile phosphorus.

In the first 24 h phosphorus desorption evaluated by the resin bag experiment is high and represents half of total phosphorus desorption. Olsen P and desorbable P with resin bag are well correlated and exhibit a common origin. Its main sources are P adsorbed on mineral surfaces (Fe and Al hydroxides), P adsorbed on metal-organic complexes, i.e. the Fe-P and Al-P, P adsorbed on CaCO_3 surfaces and also P from the dissolution of high soluble phosphates. Phosphate dissolution, diffusion within and between aggregates and also some P mineralization are the main contributors to slow desorption.

The pot experiment confirmed that Olsen method allows to quantify the phyto-available P forms, and could be used as an estimate for soil P quantity factor. In soils with Olsen P $<50\text{mg kg}^{-1}$ the organic P forms seem to be source of phyto-available P. The Olsen method gives an underestimation of phyto-available P as soil P saturation increases. A value of 53 mg kg^{-1} of Olsen P is the change point where this underestimation markedly increases.

There is a lack of proportionality between desorbed P by sodium bicarbonate-extractable P and by a dilute electrolyte. This fact justifies the low capacity to estimate P losses from soil to water by the Olsen method. P desorption from soil to water seems to be originated mainly from: on the one hand, calcium phosphates dissolution of edaphogenic origin, mostly at low soil:solution ratios; on the other hand, from an equilibrium between desorption and re-adsorption.

Nevertheless, the Olsen method could estimate the P desorbed to a dilute electrolyte ($R^2 > 0.57$) if some soil properties such as Fe_d , Fe_{ox} and Al_{ox} are included in a multiple regression model. Results show that P transfer from soil to water seems to be controlled by a partition of soil P between adsorbed and precipitated forms. In cases where the majority are adsorption surfaces P adsorption is favoured in relation to phosphate precipitation. As a result the above-mentioned mineralogical properties, which are related with the partition of soil P, allow soil differentiation according to its P desorption ability. Experiments suggest that Olsen P values of 21 and 57 mg kg^{-1} are the change points of these soils where P losses respectively increase from soil to drainage water, and from soil to runoff or freshwater.

Índice General

1	Introducción y objetivos	3
1.1	Introducción	3
1.2	Antecedentes	5
1.2.1	Dinámica del P en el suelo	5
1.2.1.1	Sorción	5
1.2.1.2	Modelos de complejación superficial	11
1.2.1.3	Desorción	15
1.2.2	Índices de disponibilidad de P	20
1.2.2.1	Índices de disponibilidad con significado agronómico	20
1.2.2.2	Índices de disponibilidad con significado ambiental	24
1.3	Objetivos	28
2	Materiales y métodos	31
2.1	Muestreo de suelos y preparación de muestras	31
2.2	Propiedades básicas de los suelos y formas de P	34
2.2.1	Propiedades físicas, químicas y mineralógicas	34
2.2.2	Formas y fraccionamiento de fósforo	35
2.2.3	Índices de disponibilidad de P	37
2.3	Curvas de sorción de P	37
2.4	Cinética de desorción de P	38
2.5	Medida del P disponible para las plantas	38
2.6	Liberación de P en medios acuosos	40
2.7	Tratamiento estadístico de los resultados	41
3	Resultados y discusión	45
3.1	Propiedades básicas de los suelos y formas de P	45
3.1.1	Propiedades básicas de los suelos	45
3.1.2	Formas de Fe y Al	50
3.1.3	Formas de P	55
3.1.4	Índices de disponibilidad de P	62
3.2	Curvas de sorción de P	65
3.2.1	Ajuste a las ecuaciones de sorción	65
3.2.2	Identificación de las superficies sorbentes de P	67
3.3	Cinética de desorción de P	74
3.4	Fitodisponibilidad de P	89
3.5	Desorción de P en medios acuosos	100
4	Conclusiones	127
5	Referencias	131

Índice de Figuras

Figura 1.1.	Representación esquemática de la interfase sólido-disolución. En la adsorción específica de iones, la capa libre de carga está dividida en dos partes. Los iones adsorbidos están ubicados en el plano de superficie (0) y orientados hasta el plano (1). Los pares de iones se localizan en el plano exterior (d).	14
Figura 2.1.	Ubicación de las zonas de muestreo de suelo	31
Figura 3.1.	Fósforo (%) en las distintas fracciones cuantificadas a través de la extracción secuencial.	59
Figura 3.2 (a-d)	Cinética de liberación de fósforo en función del tiempo según diversas ecuaciones cinéticas para el suelo CH-219.	76
Figura 3.3.	Relación entre la cantidad de fósforo desorbido a las 24 horas ($Q_{d24, h}$), estimada según las dos ecuaciones TMM, y el P liberado del depósito de desorción rápida Q_{1md} .	77
Figura 3.4	Cantidad total de fósforo desorbido frente al P Olsen. a- todos los suelos $n = 32$; b- Suelos con P Olsen $< 50 \text{ mg kg}^{-1}$ y sin los suelos con carbonatos, $n = 25$.	78
Figura 3.5 (a-i)	Diagramas de Aharoni-Sparks que representan la fracción de fósforo liberado respecto al máximo en función del ln del tiempo.	88
Figura 3.6.	Absorción acumulada de fósforo frente al P Olsen a lo largo de los dos o tres ciclos de cultivo en los distintos suelos.	91
Figura 3.7.	Fósforo disponible total para las plantas frente al P Olsen. a- Ajuste a la Ecuación [3.31] para todos los suelos; b- Ajuste a la Ecuación [3.34], para los suelos con P Olsen $< 50 \text{ mg kg}^{-1}$ y c- Ajuste al modelo “change point”, Ecuaciones [3.40] y [3.41].	96
Figura 3.8.	Relación entre la capacidad tampón de la desorción de P frente a la suma de la capacidad tampón a la sorción y del P orgánico (Ecuación [3.46]), para solos con P Olsen $< 50 \text{ mg kg}^{-1}$.	99
Figura 3.9.	Fósforo desorbido por el suelo a distintas relaciones suelo:disolución al largo del tiempo.	101
Figura 3.10.	Fósforo desorbido por el suelo a distintas relaciones suelo:disolución a corto (c) y a largo plazo (l).	105
Figura 3.11.	Fósforo desorbido a distintas relaciones suelo:disolución frente al P Olsen (en escala logarítmica). a- Cantidad de P desorbida a corto plazo para todos los suelos; b- Cantidad de P desorbida a corto plazo para los suelos con $P_{1:10000} > P_{1:1000}$; c- Cantidad de P desorbida a largo plazo para todos los suelos y d- Cantidad de P desorbida a largo plazo para los suelos con $P_{1:10000} > P_{1:1000}$.	111
Figura 3.12.	Fósforo desorbido a corto y largo plazo para distintas relaciones suelo:disolución frente al P Olsen, ajuste al modelo “change point”.	113
Figura 3.13.	Fósforo desorbido para distintas relaciones suelo:disolución a largo plazo frente al P Olsen ($n = 32$ y $n = 28$).	120

Índice de Tablas

Tabla 1.1	Distintos modelos de complejación (columnas) y electrostáticos (líneas).	12
Tabla 1.2.	Ejemplos de métodos agronómicos de cuantificación de P en el suelo.	23
Tabla 2.1.	Localización, clasificación y datos de base de los suelos muestreados.	32
Tabla 2.2.	Uso de los suelos muestreados.	33
Tabla 2.3.	Solución completa de Hoagland y Arnon (1950).	39
Tabla 3.1.	Distribución del tamaño de partícula y clases texturales de los suelos.	47
Tabla 3.2.	Propiedades químicas de los suelos.	48
Tabla 3.3.	Propiedades de intercambio catiónico de los suelos.	49
Tabla 3.4.	Hierro total y hierro y aluminio extraídos por disolución selectiva.	52
Tabla 3.5.	Fósforo extraíble por oxalato e hierro y aluminio extraíbles por oxalato y pirofosfato.	53
Tabla 3.6.	Relaciones entre formas de hierro y de fósforo en el suelo.	54
Tabla 3.7.	Fósforo total, inorgánico, orgánico y residual de los suelos.	58
Tabla 3.8.	Fracciones de fósforo obtenidas en la extracción secuencial.	60
Tabla 3.9	Relaciones entre formas de fósforo y entre éstas y algunas propiedades del suelo.	61
Tabla 3.10.	Índices de disponibilidad de fósforo.	63
Tabla 3.11.	Coefficientes de correlación de Pearson entre el P Olsen y distintas formas de fósforo y algunas constantes ($p < 0.001$).	64
Tabla 3.13.	Estimaciones de la cantidad de fósforo sorbido ($p < 0.001$) a una concentración de equilibrio de $0.097 \text{ mmol L}^{-1}$ (3 mg L^{-1} , Q_s).	66
Tabla 3.12.	Constantes de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich obtenidos en el primer ajuste de los datos.	68
Tabla 3.14.	Constantes de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich corregidas por la expresión $[Q_{ad} + 12.09(P \text{ Olsen} / pH)]$.	69
Tabla 3.15.	Capacidad tampón de los suelos a distintas concentraciones de fósforo en disolución y fósforo sorbido en equilibrio con una concentración de 0.2 mg L^{-1} .	70
Tabla 3.16.	Coefficientes de correlación de Pearson entre las constantes de sorción y propiedades del suelo y formas de fósforo.	71
Tabla 3.17.	Promedio del R^2 y SE^2 referentes a las ecuaciones cinéticas ajustadas a los datos de desorción de los suelos.	74
Tabla 3.18.	Constantes de las ecuaciones TMM ajustadas a los datos de desorción.	82
Tabla 3.19.	Constantes de la ecuación cinética de primer orden aparente y de la potencial ajustadas a los datos de desorción.	83
Tabla 3.20.	Constantes de las dos ecuaciones cinéticas de primer orden aparente ajustadas a los datos de desorción.	84
Tabla 3.21.	Constantes de la ecuación de Elovich ajustada a los datos de desorción.	85
Tabla 3.22.	Coefficientes de correlación de Pearson entre propiedades del suelo y constantes de desorción.	86

Tabla 3.23. Fósforo disponible total estimado (PDT), P Olsen, descenso de P Olsen (ΔP) y capacidad tampón de los suelos (CT_{ϕ}).	90
Tabla 3.24. Coeficientes de correlación de Pearson significativos.	94
Tabla 3.25. Ecuaciones de estimación ($p < 0.001$) del fósforo absorbido por las plantas (PDT, mg P kg^{-1} suelo).	95
Tabla 3.26. Capacidad tampón (L kg^{-1}) de la desorción de fosfato en sistemas acuosos a corto ($CT_{0.03c}$) y a largo ($CT_{0.03l}$) plazo.	116
Tabla 3.27. Coeficientes de correlación de Pearson significativos relativos a la cantidad de fósforo desorbida (mg kg^{-1}) en las distintas diluciones y capacidad tampón (L kg^{-1}) en desorción a corto y largo plazo.	119
Tabla 3.28. Ecuaciones de predicción de la cantidad de fósforo desorbida (mg kg^{-1}) a largo plazo por el suelo en un electrolito diluido.	121
Tabla 3.29. Ecuaciones lineales de predicción de la cantidad de fósforo absorbida (mg kg^{-1}) por las plantas en función del fósforo desorbido en un electrolito diluido a largo plazo.	122

Lista de abreviaturas

Ac	–	Arcilla
Ca _c	–	Calcio de cambio
CIC	–	Capacidad de intercambio catiónico
CICE	–	Capacidad de intercambio catiónico efectiva
CT	–	Capacidad tampón del suelo
CTF	–	Capacidad tampón del suelo calculada según la ecuación de Freundlich
ΔP	–	P Olsen inicial – P Olsen al final del experimento en macetas
MSF	–	Capacidad máxima de sorción de fosfato
PSB	–	Porcentaje de saturación en bases
PDT	–	Fosforo disponible para las plantas
GSF	–	Grado de saturación en fósforo
TMM	–	Ecuación tipo Michaelis-Menten usada en la cinética de desorción

Lista de subíndices

aa	–	Ácido acético-acetato de sodio
ad	–	Adsorbido
c	–	Corto plazo
ca	–	Citrato sódico-ácido ascórbico
cb	–	Citrato sódico-bicarbonato sódico
cc	–	Citrato sódico-ácido cítrico
d	–	Citrato sódico-bicarbonato sódico-ditionito sódico
des	–	Desorbido
f	–	Fraccionamiento
ft	–	Fraccionamiento total (suma de las distintas fracciones)
i	–	Inorgánico
l	–	Largo plazo
ll	–	Desorción lenta de fosfato según las ecuaciones TMM
lp	–	Desorción lenta de fosfato según las ecuaciones de primer orden aparente
max	–	Máximo
m	–	Valor medio
nat	–	Nativo

NaOH	–	Hidróxido sódico-cloruro sódico
o	–	Orgánico
ox	–	Oxalato de amonio-ácido oxálico
pc	–	Poco cristalino
p	–	Pirofosfato sódico
r	–	Residual
sust	–	Sustitución
t	–	Total
1:1a	–	Fósforo en disolución y en partículas < 0.45 mm
1:1b	–	Fósforo en disolución y en partículas < 0.023 mm
0.03	–	x mg P L ⁻¹
0.2	–	x mg P L ⁻¹
1	–	x mg P L ⁻¹
6	–	x mg P L ⁻¹
1md	–	Desorción máxima de fosfato a corto plazo según las ecuaciones TMM
2md	–	Desorción máxima de fosfato a largo plazo según las ecuaciones TMM
dtL	–	Desorción total de fosfato según las ecuaciones TMM
1dL	–	Tasa de desorción a corto plazo según las ecuaciones TMM
2dL	–	Tasa de desorción a largo plazo según las ecuaciones TMM

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1. Introducción y objetivos

1.1. Introducción

Los generalmente bajos niveles de fósforo (P) disponible en el suelo y, consecuentemente, la baja producción agrícola sufrieron un cambio a partir de 1843 con el inicio de la fabricación y comercialización de los abonos fosfatados. La utilización repetida de los mismos en los países desarrollados y, posteriormente, de residuos orgánicos de ganadería ha conducido al aumento del contenido en P del suelo y, paralelamente, al de la producción agrícola. En muchas áreas del globo, principalmente Europa y Norteamérica, este balance es ampliamente positivo (Newman, 1997), situándose los niveles de P en el suelo por encima de los requeridos por los cultivos y de los que son ambientalmente admisibles. De hecho, en Europa ha habido un descenso en las importaciones de P y en el consumo de fertilizantes desde 1986, pero a pesar de esto en el período entre 1986-1990, por ejemplo, sólo Europa fue responsable de la importación del 41% de P a nivel mundial (Beaton et al., 1995). Esta sobrefertilización origina durante un largo intervalo de tiempo, elevadas y continuas pérdidas de P por escorrentía o drenaje. Esto se debe a las elevadas concentraciones de P en la disolución cuando se satura la capacidad de sorción de fosfato de los suelos (del Campillo, 1999; Hooda et al., 2001). Así, la actual eutrofización acelerada de los sistemas acuáticos es atribuida, en parte, a la polución difusa causada por el P en aguas de escorrentía y drenaje en áreas agrícolas (Sharpley et al., 1994; Sharpley, 1995). Una concentración de P total tan baja como $0.02 - 0.035 \text{ mg L}^{-1}$ en aguas superficiales puede conducir a la eutrofización (Correll, 1998; OCDE, 1982) y contenidos $>0.05 \text{ mg L}^{-1}$ en aguas de escorrentía son ecológicamente indeseables, pues la eutrofización que pueden originar conduce al crecimiento exagerado de algas (tóxicas y no tóxicas), muerte de los peces y disminución de la calidad del agua para fines recreativos y de abastecimiento público (Golterman y Oude, 1991). Valores de P total de alrededor de 0.1 mg L^{-1} son actualmente utilizados en Europa y otros países como valor estándar de calidad del agua subterránea. Sin embargo la nueva Directiva Marco del Agua (n° 2000/60/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de Octubre de 2000) indica que los valores límite de P

en aguas superficiales deben ser fijados por los distintos Estados Miembros para posibilitar un buen estado trófico de sus aguas superficiales y un buen estado químico de las subterráneas, incluyéndose el fosfato en la lista de los principales contaminantes.

De este modo, para evitar las pérdidas de P del suelo a las aguas y gestionar agronómica y ambientalmente la fertilización fosfatada, la identificación de “niveles críticos” de P en el suelo es fundamental, además del uso de las buenas prácticas agrícolas que disminuyan la escorrentía y la erosión (Sharpley et al., 1994; Sims, 1998; Sims et al., 2000). En los EE. UU, estos niveles críticos fueron definidos como los valores límite de P en el suelo por encima de los cuales el riesgo de pérdida de P por escorrentía es superior al efecto positivo que tendrían sobre la producción (Sibbesen y Sharpley, 1998). Dichos niveles críticos de P en el suelo, ambientalmente aceptables, deben ser a la vez compatibles con una producción óptima. No obstante, esta gestión agroambiental del P es difícil en los suelos sobrefertilizados, pues la reducción de las pérdidas de P ($\text{kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) hasta valores ambientalmente adecuados puede llevar, a largo plazo, a contenidos en P biodisponible en el suelo inferiores a los requeridos por los cultivos, tal como señalaron del Campillo et al., (1999) y Koopmans et al., (2004a) para suelos ácidos y arenosos holandeses. Actualmente la elección de una adecuada gestión agroambiental se basa en: (1) modelos, como por ejemplo el *EPIC* (Erosion-Productivity Impact Calculator; Sharpley y Williams, 1990), el *CREAMS* (Chemical, Runoff, and Erosion from Agricultural Management Systems; Knisel, 1980) o el *GLEAMS* (Groundwater Loading Effects of Agriculture Management Systems; Shirmohammadi et al., 1998) o (2) la formulación de un “ÍNDICE” que posibilita la identificación de áreas vulnerables a la transferencia de P al agua como, por ejemplo, el desarrollado por Lemunyon y Gilbert (1993). Cualquiera de estos dos enfoques necesita de parámetros bien ajustados a condiciones reales de transferencia de nutrientes al agua.

En el intento de establecer niveles críticos de P, las metodologías utilizadas hasta ahora se basan esencialmente en relaciones entre el contenido de P en el suelo, evaluado por un método de uso agronómico, y el contenido de P en aguas de escorrentía o drenaje. Se establece así un valor por encima del cual el riesgo de pérdida de P es elevado, que puede ser bien un “change point” (Heckrath et al., 1995), o bien un nivel crítico en el Grado de Saturación en P — GSF (de Smet et al. 1996a; van der Zee et al., 1987; van der Zee y van Riemsdijk., 1988). Sin embargo, no se ha conseguido dar una respuesta aceptable para cualquier agro-ecosistema. Esto evidencia la importancia y urgencia en encontrar técnicas de análisis simples y habituales que evalúen con rigor la capacidad de liberación de P por el suelo. No existen, en realidad, muchos datos sobre la capacidad de un método “agronómico” para evaluar la desorción de P de

interés ambiental. El objetivo último de este trabajo es aportar información sobre la utilidad del método de Olsen para ofrecer un índice de disponibilidad de P tanto agronómico como ambiental haciendo de él una herramienta útil en la formulación de un índice de desorción de P.

1.2. Antecedentes

1.2.1. Dinámica del P en el suelo

La disponibilidad del P del suelo, tanto del punto de vista de la nutrición vegetal como de las pérdidas de P en disolución, está controlada fundamentalmente por el equilibrio que se establece entre la concentración de fosfato en la fase sólida (Q, factor “cantidad”) y la concentración de éste en la disolución (I, factor “intensidad”). La relación Q/I (factor “capacidad”) conlleva a un equilibrio dinámico entre el P presente en la fase sólida y el de la fase líquida del suelo. A medida que el P es removido de la disolución, por ejemplo, por absorción por las plantas, el factor capacidad es responsable del mantenimiento de una concentración adecuada de P en disolución a través de la desorción. Al revés, siempre que la concentración de P en disolución aumenta, debido por ejemplo al abonado, se establece un nuevo equilibrio, aumentando la cantidad de P asociado a la fase sólida a través del proceso de sorción. Las características de las superficies adsorbentes, cantidad y tipo, así como el pH y la concentración de otros cationes/aniones en la disolución, son los factores más relevantes en los procesos de sorción/desorción de fosfato (Bache, 1977; Beckett y White, 1964).

1.2.1.1. Sorción

Los mecanismos de retención de ortofosfato por la fase sólida del suelo son reacciones de adsorción/precipitación que incluyen (i) adsorción no específica (o de esfera externa) que es debida mayormente a interacciones electrostáticas, (ii) adsorción aniónica específica por cambio de ligando (o de esfera interna con formación de complejos de superficie mono- o bidentados, Figura 1.1), (iii) precipitación sobre la superficie adsorbente y (iv) precipitación mayoritariamente en forma de fosfatos poco cristalinos de Fe, Al, Ca y otros elementos. (Parfitt et al., 1975; Ryden et al., 1977a; Sanyal y Datta, 1991; Schwertmann y Taylor, 1989; Torrent et al., 1992). Esta retención puede ocurrir en diversas superficies minerales pertenecientes a óxidos e hidróxidos de Fe y Al, bordes de los minerales de la arcilla, capas (octaédricas) de Al, polímeros

hidroxialumínicos, calcita y otras. La adsorción no específica ocurre fundamentalmente, en los grupos reactivos de superficie $-\text{MeOH}_2$ mientras que la adsorción específica suele ocurrir en grupos $-\text{MeOH}$, por cambio de ligando, con formación de complejos mono o bidentados (enlace a uno o dos OH que, a su vez, pueden estar mono- o dicoordinados con el ión metálico, formando complejos mono- o binucleares, Figura 1.1a). Hay algunos trabajos que evidencian por métodos instrumentales adecuados estas conclusiones. Por ejemplo, Kim y Kirkpatrick (2004), utilizando técnicas de resonancia magnética nuclear observaron que la sorción de fosfato sugerida por los espectros de la boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) y el $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocurría a través de (i) precipitación del ortofosfato residual, (ii) adsorción de fosfato en la superficie formando complejos de esfera interna, y (iii) precipitación, en la superficie, de fosfatos de Al. Borggard et al. (2004 a) mostraron la formación de un complejo de superficie binuclear entre el fosfato y la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) mientras que con la ferrihidrita ($\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{OH})_9$) o con el óxido de Al ($\text{Al}(\text{OH})_3$) el fosfato parece formar un complejo mononuclear.

También los complejos húmicos con átomos de Fe y Al poseen capacidad para retener el fosfato a través de reacciones de adsorción por cambio de ligando entre los iones fosfato y los grupos hidroxilo (Gerke y Hermann, 1992) como se puede apreciar en la Figura 1.1b

Debido, en parte, a que las superficies adsorbentes del suelo poseen en general baja densidad de carga eléctrica positiva, la capacidad de adsorción de aniones de los suelos es relativamente baja, con valores de 1 al 5% de la capacidad de intercambio catiónico. Sin embargo, la adsorción de fosfato se caracteriza también por la selectividad de las superficies adsorbentes para este anión (adsorción aniónica específica) y por estar influenciada por los factores que condicionan el desarrollo de las cargas eléctricas positivas: el pH (efecto del protón como determinante del potencial eléctrico de las superficies adsorbentes) y la concentración del electrolito (a mayor concentración menor valor absoluto del potencial eléctrico) (Barrow, 1999; Bolt, 1976; Hingston et al., 1972; Ryden et al., 1977c). Elevados valores de pH, baja superficie específica de los minerales de arcilla y baja concentración de fosfato en disolución conducen así a una baja adsorción (Lin et al., 1983).

La capacidad máxima de sorción de fosfato está relacionada en términos generales con la superficie específica del suelo (Olsen y Watanabe, 1957). De hecho, la capacidad de sorción de los óxidos de Fe depende esencialmente de su superficie específica y se sitúa entre 1.5 y 3.5 $\mu\text{mol P m}^{-2}$ (Torrent, 1997). La goethita parece poseer una mayor capacidad de sorción de P (210 $\mu\text{mol g}^{-1}$), que la hematites de similar superficie específica (170 $\mu\text{mol g}^{-1}$ a pH 3.5) (Parfitt et al., 1975).

En los minerales de la arcilla cristalinos (silicatos), la sorción está relacionada con la proporción de la superficie específica correspondiente a los grupos reactivos Fe/Al-OH en las caras y bordes; así, la caolinita normalmente adsorbe más fosfato por unidad de superficie que los minerales 2:1.

La retención de fosfato en los carbonatos puede ocurrir a través de adsorción específica o precipitación superficial de fosfatos de Ca y presenta valores de $\sim 0.15 \mu\text{mol P m}^{-2}$. Sin embargo en los suelos calcáreos, y a semejanza de lo que ocurre en suelos no calcáreos, la sorción parece estar mayoritariamente relacionada con los óxidos de Fe siempre que el contenido de los mismos no sea muy bajo (Kuo y Lotse, 1972; Matar et al., 1992; Solis y Torrent, 1989b).

Recordemos que con el término sorción de fosfato se designa la transferencia de P de la fase líquida a la fase sólida con independencia del proceso que ocurra (adsorción o precipitación). La adsorción suele ocurrir cuando la concentración de P en la disolución del suelo es baja ($< 10 - 100 \mu\text{M}$) mientras la precipitación en fosfatos de distinta solubilidad ocurre para el rango milimolar a molar, como suele darse alrededor de los gránulos de fertilizante (Sanyal y Datta, 1991; van Riemsdijk y Lyklema, 1980 a, b). La retención de P en el suelo debe ser entendida como un “continuum” entre reacciones superficiales de adsorción y de precipitación. Frossard et al. (1995) señalan acertadamente que es la concentración de P en la disolución la que controla la cantidad de fosfato sorbido, mientras que es el producto de solubilidad del compuesto menos soluble de la fase sólida el que controla la disolución de las especies precipitadas y la concentración de fosfato en disolución.

Se admite así que hay una gradual transición entre formas de fosfato adsorbidas y precipitadas. El progresivo enriquecimiento de la disolución del suelo con fosfato y la consiguiente saturación de la superficie de los óxidos con complejos binucleares puede conducir a la formación de partículas discretas de fosfato de Fe sobre la superficie de los óxidos (Torrent, 1997). Sólo en ambientes con una muy elevada concentración de fosfato, como pasa alrededor de los gránulos de fertilizantes, ocurre la precipitación del fosfato directamente en la disolución del suelo. En suelos ácidos predominarán, entre otros, los fosfatos de Fe y Al formados por disolución de las respectivas fases sólidas (como por ejemplo fosfatos del tipo de la strengita $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_2]$ o variscita $[\text{AlH}_2\text{PO}_4(\text{OH})_2]$) y en suelos calcáreos los fosfatos de calcio (Lindsay, 1979; Sample et al., 1986). La disponibilidad de las formas precipitadas está controlada lógicamente por su producto de solubilidad y el pH. Sin embargo, algunos trabajos indican que la cuando el P es añadido al suelo hay un reparto entre formas adsorbidas y precipitadas que es fuertemente influido por el contenido en óxidos de Fe de la fase sólida. Así,

Castro y Torrent (1998) indican que en suelos calcáreos la adsorción de fosfato en óxidos de Fe ocasiona una disminución de las formas precipitadas, debido en principio a una menor concentración de P en la disolución del suelo. También Giesler et al. (2005) señalan que en suelos ricos en materia orgánica, ocurría principalmente la precipitación del P añadido cuando dominaban el Fe y el Al en complejos organo-metálicos mientras cuando eran las formas minerales de Fe y Al que dominaban ocurría principalmente la adsorción de P.

Curvas de sorción

Las curvas Q/I han sido utilizadas para (i) ayudar a identificar los constituyentes del suelo involucrados en la sorción, (ii) cuantificar las necesidades de abonado fosfatado para una producción óptima, y (iii) obtener información acerca de la naturaleza del proceso de sorción.

En los experimentos de sorción, la cantidad de P removida, tal como se ha dicho, de la disolución tras la adición de una determinada cantidad de P es considerada la “cantidad” de P, Q_{ad} que generalmente se expresa en mmol kg^{-1} o mg kg^{-1} . Tal como se ha dicho, las curvas Q/I relacionan la cantidad sorbida por unidad de masa del suelo, con la concentración de P en disolución, C (en mmol L^{-1} o mg L^{-1}), para una temperatura del experimento constante (Fox y Kamprath, 1970); por este motivo son también denominadas isotermas de sorción. Las curvas Q/I expresan, en resumen, el equilibrio existente entre el P sorbido (Q , factor “cantidad”) y el P en disolución (I , factor “intensidad”) en un determinado intervalo de concentración de P en disolución. La capacidad tampón (CT) del suelo para el fosfato es el valor de $[dQ_{ad}/dC]_C$, o sea, la pendiente de la curva Q/I para un determinado valor de C , o el cambio en la cantidad de P adsorbido por cada unidad de cambio de concentración de P en la disolución del suelo (Bache, 1977; Holford y Mattingly, 1976a). Tiene generalmente un valor máximo cuando C tiende a 0. A pesar de que la CT varía con su posición en la curva Q/I, o sea, con el valor de C , su valor para una determinada C (por ejemplo 0.2 ó 1 mg L^{-1}) permite comparar distintos suelos a efectos de la nutrición vegetal (0.2 mg L^{-1} , Olsen y Khasawneh, 1986) o de riesgo de pérdidas de P a aguas de escorrentía o drenaje (1 mg L^{-1}). La capacidad tampón del suelo tiene un significado práctico importante. Es ella la que indica la posibilidad de mantener una concentración adecuada de P en disolución a lo largo del ciclo vegetativo mientras las plantas lo absorben. Así, a la hora de estimar las necesidades de abonado fosfatado y compatibilizar esa aplicación con el riesgo de pérdida de P, es importante considerar, además del contenido de P del suelo la capacidad tampón del mismo (Holford y Mattingly, 1976a y 1979; Kuo, 1991).

Descripción de la sorción

La descripción de la sorción está basada en la ecuación: $Q_{ad} = f(C)$, que traduce la existencia de un equilibrio entre Q_{ad} y C . Por este motivo, esta relación puede ser descrita por una función matemática, siendo las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich las más utilizadas.

La isoterma de adsorción de Langmuir se expresa usualmente como:

$$Q_{ad} = (KQ_{max}C)/(1+KC) \quad [1.1]$$

Siendo Q_{max} (mmol kg⁻¹ o mg kg⁻¹) la cantidad máxima de P adsorbido, K (L mg⁻¹) una constante relacionada con la energía de la adsorción y Q_{ad} y C con el significado referido anteriormente.

Esta ecuación fue inicialmente desarrollada para describir la adsorción de gases en superficies sólidas y obedece a tres postulados: (1) la energía de adsorción es constante, lo cual implica sitios de adsorción de características iguales, y nula interacción entre las moléculas/iones adsorbidos, (2) la adsorción es localizada, es decir sin traslación de las moléculas adsorbidas en el plano de la superficie adsorbente, y (3) la cantidad máxima adsorbida corresponde a una capa monomolecular. Aunque la sorción de fosfato en los suelos no obedezca a estos postulados, existe un buen ajuste de los datos a la ecuación de Langmuir dentro de un determinado intervalo de valores (Olsen y Khasawneh, 1986). Para concentraciones de equilibrio superiores a 15 mg L⁻¹ la linealidad observada en la representación gráfica de $[Q_{ad}/C]$ frente al C no ocurre, lo que significa que la energía de sorción no es constante y es función de la cantidad sorbida. Por otra parte, no hay un valor máximo de sorción claramente definido. La observación de esta falta de linealidad a lo largo de un amplio intervalo de valores de C , se explica por la posible existencia de distintos sitios de adsorción, cada uno con diferentes reactividades (Sanyal y Data, 1991). Por esto, varios investigadores han utilizado una doble ecuación de Langmuir, es decir:

$$Q_{ad} = (K^1Q_{max}^1C^1)/(1+K^1C^1) + [(K^2Q_{max}^2C^2)/(1+K^2C^2)] \quad [1.2]$$

en la caracterización de sitios distintos de sorción correspondientes cada uno a una determinada energía K y una Q_{max} (Holford et al., 1974a). Veith y Sposito (1977) recuerdan, sin embargo, que los parámetros de la ecuación de Langmuir no permiten por sí solos una interpretación sobre las reacciones de retención de P (adsorción o precipitación).

Otra ecuación utilizada es la de Freundlich:

$$Q_{ad} = AC^b \quad [1.3]$$

En la cual, A (mmol kg^{-1} o mg kg^{-1}) y b son constantes y Q_{ad} y C tienen el mismo significado que anteriormente. Esta isoterma presupone que la energía de adsorción decrece exponencialmente con el aumento de la saturación de la superficie adsorbente, lo que parece estar más cerca de la realidad que el primer postulado de la ecuación de Langmuir. No obstante su buen ajuste a los datos experimentales en rangos relativamente amplios, su forma matemática no permite calcular la sorción máxima de fosfato.

En forma logarítmica, la ecuación de Freundlich, suele presentar linealidad en un intervalo de concentración en disolución de 0.1 a 100 μM de P, el intervalo más importante para la nutrición vegetal (Olsen y Khasawneh, 1986). El valor de A de esta ecuación está relacionada con los sitios disponibles para la sorción y, en términos prácticos, corresponde a la cantidad de P sorbida en equilibrio con una concentración unitaria de P (generalmente 1mg de P L^{-1}).

Un ajuste más riguroso de los datos experimentales a la ecuación de Freundlich se consigue cuando se contabiliza el P nativo lábil (Q_{nat}) sorbido previamente por el suelo (Barrow, 1978; Fitter y Sutton, 1975; Olsen y Watanabe, 1957):

$$Q_{\text{ad}} + Q_{\text{nat}} = AC \quad [1.4]$$

Es decir, el Q_{ad} total es igual al P adsorbido durante el experimento más el P nativo lábil adsorbido anteriormente por el suelo.

Otra ecuación también utilizada en trabajos de sorción es la de Temkin:

$$Q_{\text{ad}} = K_1 \ln(K_2 C) \quad [1.5]$$

La sorción de fosfato por los suelos es un proceso rápido, de modo que, en general, un porcentaje $>95\%$ del P añadido en cantidades pequeñas (inferiores a la capacidad de sorción) es sorbido en los primeros 6 días. Tras esta primera fase, el descenso de la concentración de P en disolución debido a la sorción “lenta”, está relacionado con: (i) la difusión lenta de fosfato en los micro y mesoporos, (ii) la formación de complejos binucleares a partir de los mononucleares formados inicialmente y la consecuente reordenación de los iones fosfato sobre las superficies adsorbentes, (iii) la sorción de fosfato a través de intercambio con otros iones competidores adsorbidos, como son los iones silicato y los orgánicos como el oxalato y malato, y (iv) la precipitación (Barrow, 1983; Hingston et al., 1974; Ryden et al., 1977b; Torrent, 1997; Willet et al., 1988; van Riemsdijk y Haan, 1981).

Para describir la cinética de sorción, la ecuación de Freundlich modificada (Barrow y Shaw, 1975) ofrece buenos resultados y ha sido así una de las más utilizadas (Barrow, 1980; Torrent, 1987; Torrent et al., 1992 y 1994):

$$Q_{ad} = AC^b t^d \quad [1.6]$$

La representación gráfica de $\log Q - \log C$ resulta en un conjunto de líneas paralelas de pendiente b y con espaciamiento igual a $\log t$, lo que evidencia la sorción lenta (Torrent, 1997).

1.2.1.2. Modelos de complejación superficial

Los modelos de complejación superficial son utilizados para describir y predecir la adsorción de iones en las superficies activas de la fase sólida del suelo.

La teoría de la complejación superficial fue desarrollada desde 1960 y se basa en que la adsorción de un ión en una superficie es una combinación de una reacción química y de interacciones electrostáticas (Dzombak y Morel, 1990). Las partículas coloidales, minerales y orgánicas del suelo presentan carga eléctrica en la superficie y una elevada superficie específica, características que aumentan su reactividad química. Así, los hidróxidos de Fe y de Al presentan una carga eléctrica variable con el pH debida a la adsorción o desorción de protones en los grupos reactivos de superficie, lo que posibilita la adsorción específica de iones, que es una propiedad importante de estas superficies. La carga eléctrica superficial de estas partículas origina además una diferencia de potencial eléctrico entre la superficie del hidróxido y la disolución del suelo, que también influye fuertemente en la adsorción de cationes y de aniones. La adsorción de iones en superficies con carga eléctrica puede ser descrita a través de la combinación de un modelo electrostático de la interfase (zona de contacto entre la superficie del hidróxido y la doble capa difusa) y de un modelo de complejación superficial (Tabla 1.1). Con el modelo electrostático la concentración de los iones cerca de la superficie puede ser calculada y, con ese valor se calcula el equilibrio químico de la reacción con los grupos reactivos de la superficie. Los modelos presentados en la Tabla 1.1 son los principales modelos que han sido utilizados en trabajos de adsorción iónica con hidróxidos de Fe y de Al puros. La reacción de los iones fosfato con la superficie es descrita por una ecuación de masa corregida por un factor coulombico que incluye los efectos electrostáticos: $\exp(\Delta Z F \Psi / RT)$, siendo ΔZ igual al cambio de carga en el plano de adsorción, F la constante de Faraday, Ψ el potencial eléctrico de superficie, R la constante de los gases y T la temperatura. En el modelo más simple, el de la doble capa difusa, la relación entre la carga de superficie y el potencial es derivada de la teoría propuesta por Gouy y Chapman en la cual para valores bajos del Ψ , la carga de superficie $\sigma (\text{Cm}^{-2}) = 2.5 I^{1/2} \Psi$, sendo I la fuerza iónica de la disolución.

Los modelos de complejación superficial aquí presentados describen el perfil del potencial electrostático y difieren en cuanto a la descripción de la interfase (Figura 1.1).

El hecho de que en la interfase de los hidróxidos (sólido/líquido) los diversos grupos reactivos de superficie (O(H) y OH(H)) presenten distintas constantes de afinidad (K), ocasiona distinto comportamiento (reactividad) para la adsorción. Esto es debido fundamentalmente a que el valor de K está relacionado con la estructura del cristal, o sea, con los enlaces estructurales a los iones metálicos del hidróxido (en coordinación simple, doble o triple) y distancia, Me-H del enlace (Venema, 1996b), También el lugar donde ocurre la adsorción, en el plano de la superficie o en un plano intermedio entre la superficie y la doble capa difusa, y las características electroestáticas de este plano son fundamentalmente las consideraciones que distinguen unos de otros modelos.

Tabla 1.1 Distintos modelos de complejación (columnas) y electroestáticos (líneas) (Venema et al., 1996a).

Modelo de interfase	Modelo de complejación		
	Sin "sitios" en la superficie	Con "sitios" en la superficie	
	${}^1\Psi_0 = [RT/F(\log(e))] \times (\text{PCZ} - \text{pH})$	Con 1 valor de pK • $\text{MeOH}^{-1/2} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MeOH}^{+1/2}$ pK ₁	Con 2 valores de pK • $\text{MeO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MeOH}^0$ pK _{H1} • $\text{MeOH}^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MeOH}^+$ pK _{H2}
Doble capa difusa de			Modelo exclusivamente difusión (PDM)
Doble capa difusa + una capa libre de carga	Modelo Nerstiano de Stern (NSM)	Modelo básico de Stern	
Doble capa difusa + dos capas libres de carga		Modelo de tres planos (TLM)	Modelo de tres capas (TPM)

1- Ψ_0 = potencial alrededor de la superficie; R- constante de los gases; T-temperatura; F- la constante de Faraday; log (e) » 0.43 y PZC = pH del punto de carga cero.

En el modelo NSM (Bolt y van Riemsdijk, 1982) no son necesarios "sitios" en la superficie del hidróxido para describir la carga eléctrica de superficie. Esta es distribuida uniformemente. La capa de Stern es necesaria para obtener una adecuada descripción del comportamiento de la carga superficial y de la adsorción iónica. El potencial de superficie está relacionado con el pH de la disolución. En este modelo los iones adsorbidos están localizados en un plano separado de la superficie por la capa de Stern. En el modelo BSM son considerados dos planos electroestáticos separados por una

capa de Stern vacía con una determinada capacidad (C_{Stern}). La carga de los protones se localiza en el plano superficial el hidróxido y los iones adsorbidos específicamente se pueden colocar en el plano de la superficie o en el plano de Stern. El modelo TPM (Hiemstra et al., 1989) que consiste en la introducción de un plano electroestático extra en el modelo BSM ofrece la posibilidad de colocar el ión adsorbido entre los dos planos y el valor de la capacidad de la capa exterior no es fijo. El modelo TLM (Dzombak y Morel, 1990) es algo semejante a éste pero contempla dos constantes de protonación superficial (2 valores de pK), una baja capacidad fija en la capa libre de carga exterior ($C_2 = 0.2 \text{ F m}^{-2}$) y la presencia de pares de iones entre los dos planos libres de carga. Por último, el modelo PDM, que también contempla 2 valores de pK , necesita, para obtener resultados adecuados, parámetros que son físicamente improbables de acuerdo con los conocimientos actuales sobre la estructura de los hidróxidos, como por ejemplo de la goethita, y de los datos de adsorción. Últimamente, el MUSIC (Multiple Site Complexation, Hiemstra et al., 1989a) que es un modelo TPM (Tabla 1.1) y, más recientemente, el CD-MUSIC (Charge Distribution; Hiemstra et al., 1989b; Venema, 1996c) ofrecen buenos resultados. El modelo MUSIC fue desarrollado a partir del modelo de doble capa difusa (DDL, en el cual los iones se encuentran concentrados para compensar la carga de superficie, Figura 1.1) que fue extendido con dos capas de Stern libres de carga. Este modelo unifica el modelo clásico de 2 valores de pK y de 1 valor de pK , siendo ambos, casos particulares de este modelo. Así, toma en consideración la carga de superficie de cada grupo reactivo atribuyendo a cada uno la respectiva constante de afinidad (K). El modelo CD-MUSIC admite que la carga de los iones adsorbidos es distribuida sobre los dos planos interiores (superficie del hidróxido y el plano intermedio, Figura 1.1). Esta distribución no es simétrica introduciéndose en los cálculos un parámetro f que indica la fracción de la carga del ión adsorbido que es distribuida sobre la superficie del hidróxido. La adsorción de fosfato, en estos dos últimos modelos es descrita como una adsorción aniónica específica con formación de un complejo de superficie bidentado y binuclear (Figura 1.1), con grupos reactivos que pueden poseer distinta constante de afinidad (con carga negativa, $-1/2$, modelo 1 valor de pK , y/o también con grupos reactivos con carga 0, modelo 2 valores de pK). Este complejo se sitúa en un plano intermedio entre la superficie del hidróxido y la doble capa difusa.

Aunque los modelos de complejación superficial, en especial el MUSIC y el CD-MUSIC (Hiemstra et al., 1989b; Hiemstra et al., 1996) describen con relativa aproximación la adsorción de iones en hidróxidos puros, es necesario conocer un conjunto de parámetros acerca de su estructura, distribución de carga y constantes de protonación de los grupos reactivos, lo que hace que su uso sea limitado en sistemas complejos como el suelo.

1.2.1.3. Desorción

La desorción puede ser definida como el proceso inverso a la sorción, es decir, el paso a la disolución del suelo de las moléculas/iones previamente sorbidos por la fase sólida. Se observa en general, un efecto de histéresis en el proceso de sorción/desorción de P, atribuido a una aparente irreversibilidad de la sorción. Esta irreversibilidad se atribuye a la sorción lenta, de modo que no se alcanza el equilibrio en la sorción (Barrow, 1983; Barrow 1985; Fox y Kamprath, 1970). Una consecuencia práctica de esta histéresis es que la utilización de curvas Q/I (sorción) como criterio para la fertilización fosfatada conduce a una sobrestimación de la capacidad del suelo en rellenar la disolución del suelo a partir del P sorbido. Se observa sistemáticamente que para el mismo valor de concentración de P en disolución, la cantidad de P sorbido es mayor para la isoterma de desorción que para la de sorción (Okajima et al, 1983). Aun así, ésta es una cuestión cinética dado que, para un tiempo suficientemente largo, las isotermas de sorción y desorción tienden hacia una única curva (Madrid y Posner, 1979). En todo caso, el aumento del pH, la presencia de aniones orgánicos y el grado de saturación en P son factores que favorecen la desorción de P (Cabrera et al., 1981; He et al., 1994; Kafkafi et al., 1988).

Como método para estudiar la desorción y evaluar la biodisponibilidad de P Amer et al., (1955) propusieron la utilización de resinas de intercambio aniónico saturadas con ión cloruro. El fundamento del método consiste en que la resina actúa como un sumidero para el fosfato, manteniendo baja su concentración en disolución y simulando así la absorción de este ión por las plantas. La adsorción de P por la resina es proporcional al gradiente de su concentración en la disolución, y la cantidad de P adsorbido y la velocidad de sorción pueden ser consideradas, respectivamente, como las correspondientes cantidades de P desorbida y la tasa de desorción de fosfato del suelo.

A pesar de que esta metodología haya sido la más utilizada en los estudios cinéticos de desorción, también se han utilizado otras metodologías para estimar la cantidad de P desorbible por lo suelos como son, (1) los extractantes aniónicos, con OH^- , F^- , C_2O_4^- y EDTA^- que actúan como aniones acomplejantes sustituyendo el P sorbido; esta metodología fue utilizada, entre otros por Kuo y Lotse (1974a, b), (2) los experimentos con plantas (Delgado y Torrent, 1996), ya que de hecho, la cantidad de P absorbido por las plantas corresponde al P desorbible biodisponible, (3) el agua o electrolitos diluidos a distintas relaciones suelo:agua (Delgado y Torrent, 1999; Sharpley, 1981; Yli-Halla, 2002) simulando la desorción en distintos ambientes acuosos, y (4) el intercambio isotópico (Olsen y Dean, 1965).

El intercambio isotópico es considerado como una técnica de referencia, por su elegancia conceptual en la cuantificación del P lábil del suelo. Esta fracción lábil es definida usualmente como el P que está en disolución más el que puede ser desorbido y pasar a la disolución en un período de tiempo hasta 24 horas. No obstante este valor de P lábil varía con el procedimiento analítico utilizado, como por ejemplo con el electrolito de soporte y tiempo de extracción, como es señalado por Morel y Torrent, (1997). Esta técnica, se basa en el intercambio homoiónico entre el $^{32}\text{PO}_4$ radiactivo introducido en la disolución y el $^{31}\text{PO}_4$ localizado en la fase sólida del suelo ($^{31}\text{PO}_4$ cambio + $^{32}\text{PO}_4$ disolución \rightleftharpoons $^{32}\text{PO}_4$ cambio + $^{31}\text{PO}_4$ disolución). Cuando los iones $^{32}\text{PO}_4$ son introducidos en una suspensión suelo:disolución que está en equilibrio, la actividad específica del ión fosfato en la disolución [$^{32}\text{PO}_4/^{31}\text{PO}_4$] es igual, en cualquier momento del período de intercambio, a la actividad específica del fosfato de cambio situado en la fase sólida:

$$R_t/10C_p = (R_0 - R_t)/(E_p - 10C_p) \quad [1.7]$$

En esta ecuación, R_0 es la radiactividad total introducida (MBq), R_t la radiactividad que permanece en la solución tras t minutos de intercambio, C_p la concentración de P en solución (mg L^{-1}), E_p es el P de intercambio isotópico (mg kg^{-1}), también llamado valor de E (calculado al final de 48 horas de equilibrio). El factor 10, representa la razón suelo:disolución (1:10) de forma que $10C_p$ representa la transformación de las unidades de concentración de P en la disolución (mg L^{-1}) en mg kg^{-1} . Fardeau et al., (1985) demostraron que hay un descenso de la radiactividad con el tiempo de intercambio. Así se concluye que todo el P isotópicamente intercambiable presente en la fase sólida puede sufrir desorción a la disolución del suelo (Ecuación [1.8]), y ser por tanto biodisponible (Barrow, 1983). De este modo, el P del suelo no pertenece a dos stocks, uno de P disponible y otro de P no disponible, sino que todo el P es disponible a lo largo del tiempo pero con velocidades de intercambio distintas:

$$E_p = 10C_p / A, \quad \text{con } A = R_1/R_0 [t + (R_1/R_0)^{1/n}]^{-n} + R_\infty/R_0 \quad [1.8]$$

Donde R_1 es la cantidad de radioactividad que permanece en la disolución tras 1 minuto de intercambio isotópico, R_∞ tras un período infinito y n un factor experimental que varía entre 0 y 0.5.

Otra forma de determinar el P de intercambio isotópico es calcular el valor de L (Larsen, 1967) por medición en la planta, al final del ciclo vegetativo, de la actividad del $^{32}\text{PO}_4$ que es añadido al suelo antes de la siembra.

Cinética de desorción

Aunque la cinética química se refiere *sensu stricto* al estudio de la velocidad de las reacciones químicas y procesos moleculares, considerando que el transporte no es limitante (Gardiner, 1969), en la cinética de desorción de P en los suelos no ocurren sólo reacciones químicas sino también procesos de difusión y/o otros fenómenos de transporte microscópicos.

La desorción de P se debe a reacciones que se pueden clasificar en rápidas y lentas. En las reacciones rápidas, los procesos de transporte en la fase líquida son los que mayoritariamente determinan la tasa de la reacción e incluyen (i) transporte en la disolución del suelo, (ii) transporte a través de la película líquida en la interfase sólido-líquido, y (iii) transporte en el líquido presente en los macroporos y espacios entre las partículas de la fase sólida. Para explicar los mecanismos de las reacciones rápidas, se utilizan las ecuaciones de Fick o la de Nernst-Planck, en las cuales, la difusión en medio líquido determina la velocidad de desorción.

Por otro lado, una reacción es lenta cuando su cinética está asociada con una determinada energía de activación. En este caso, los procesos que ocurren en la fase sólida, y que determinan la tasa, son procesos de transporte activados, como (i) difusión del sorbato en la superficie del sólido, (ii) difusión del sorbato ocluido en los microporos, (iii) difusión en el interior de la partícula sólida, e (iv) interacciones químicas.

En los experimentos de desorción, la agitación de la suspensión suelo + resina + disolución impide que el proceso de difusión en medio líquido sea limitante. Por tanto, la cinética de desorción está controlada fundamentalmente por las reacciones lentas. Para describir la cinética de la misma, se han utilizado principalmente modelos simples de naturaleza empírica (Aharoni et al., 1991; Aharoni y Sparks, 1991; Sparks, 1989), algunos de los cuales se describen a continuación.

Ecuaciones de la cinética de desorción

Una de las más simples, la potencial, tiene la forma:

$$Q_{\text{des}} = K_d t^v \quad [1.9]$$

y es, en esencia, una ecuación de tipo Freundlich modificada, donde K_d y v son constantes y $v < 1$. Q_{des} (en mmol kg^{-1} ó mg kg^{-1}) es la cantidad de sorbato desorbido (sorbido) a tiempo t . K_d corresponde a una tasa de desorción inicial (en el tiempo unitario) y v es el parámetro de la velocidad de desorción.

Cuando $v = 0.5$, la ecuación coincide con la de difusión parabólica, que opera cuando la desorción es controlada mayoritariamente por fenómenos de difusión intrapartícula.

La ecuación potencial ha sido muy utilizada para describir tanto la cinética de desorción como la de sorción de P (Barrow y Shaw, 1975; Elkhatib y Hern, 1988; Evans y Jurinak, 1976; Torrent, 1987;).

También se utiliza la ecuación:

$$Q_{des} = K_d C_0 t^{1/d} \quad [1.10]$$

adaptada de la Freundlich, admitiendo que el exponente es independiente de la concentración y K no lo es, fue utilizada por Kuo y Lotse (1974a, b), en el estudio de la cinética de desorción y adsorción de P en hematites, gibsita y sedimentos.

La ecuación de Elovich, que se expresa como:

$$Q_{des} = (1/Y)\ln(XY) + 1/Y\ln(t + t_0) \quad [1.11]$$

Se basa en que la energía de activación de la sorción aumenta linealmente con la proporción de la superficie sólida cubierta con P. En ella X, Y y t_0 son constantes y, usualmente, t_0 es suficientemente pequeño en el intervalo de aplicación de la ecuación de forma que puede ser ignorado. X representa la velocidad inicial de desorción.

Esta ecuación ha sido utilizada para describir las velocidades de diversas reacciones químicas en el suelo (Chien et al., 1980a, b; Torrent, 1987), y para describir la disolución de apatito por Chien y Clayton (1980). No es aplicable, sin embargo, en todas las situaciones, pues, hay veces en que una parte considerable del P es desorbido a una velocidad superior o inferior a la descrita por la ecuación (que indica una velocidad logarítmicamente uniforme). De hecho, la desorción se inicia generalmente con una tasa mayor y sigue a una tasa intermedia, completándose a una tasa más lenta (Polyzopoulos et al., 1986).

La ecuación de primer orden aparente tiene la forma:

$$Q_{des}/Q_{\infty} = 1 - \beta \exp(-\alpha t) \quad [1.12]$$

Donde β y α son constantes. Esta ecuación, al contrario que la de Elovich permite calcular Q_{∞} , esto es, la cantidad desorbida (sorbida) cuando $t \rightarrow \infty$.

En realidad, muchas reacciones de desorción (sorción) dependen del sorbato y del sorbente presentes en el sistema y son, por tanto, de segundo orden. Sin embargo, si el sorbato presente ocurre en cantidad sustancialmente menor que el número de sitios de sorción, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del sorbato y la reacción ocurre como si fuera de primer orden. Por este motivo se denomina como de "primer orden aparente".

Amer et al. (1955) y Evans y Jurinak (1976), utilizaron en sus estudios de desorción de P la suma de tres de estas ecuaciones, aunque no son necesariamente las mejores para describir la desorción en todos los casos.

En las reacciones lentas se observa frecuentemente que la representación gráfica de la recíproca de la tasa de desorción, $Z = (dQ_{des}/dt)^{-1}$, frente al tiempo tiene forma de S. De este modo, la cinética se puede explicar a través de una secuencia de ecuaciones simples, cada una de ellas válida para un determinado intervalo: la ecuación potencial al inicio (desorción controlada esencialmente por difusión intrapartícula), la ecuación de Elovich en el intervalo de tiempo posterior y, al final, la ecuación de primer orden aparente (cinética controlada mayoritariamente por procesos de transporte en la fase sólida). Los gráficos así obtenidos ayudan a comprender si la tasa de la reacción está determinada mayoritariamente por un proceso de difusión en medio homogéneo, lo que significa superficies de desorción con energía de activación semejante (forma en S más pronunciada), o bien en medio heterogéneo (forma en S con una zona lineal más pronunciada) (Aharoni y Sparks, 1991).

El hecho de que el proceso de desorción responda no sólo a reacciones químicas sino también a procesos de transporte de moléculas o de iones, además de la existencia habitual de interacciones químicas entre la fase sólida y el sorbato que globalmente afectan a la cinética, dificulta la interpretación de los resultados. Son estos los principales motivos que conducen a que no exista normalmente una relación consistente entre los coeficientes cinéticos de la ecuación que presenta el mejor ajuste y las propiedades físicas, químicas y mineralógicas del sistema suelo-disolución (Aharoni et al., 1991). No obstante, y con estas limitaciones, la cinética de desorción permite evaluar hasta cierto punto la capacidad, tasa y, con restricciones, la naturaleza de la desorción del P en el suelo.

1.2.2. Índices de disponibilidad de P

1.2.2.1. Índices de disponibilidad con significado agronómico

La medida del P disponible para los cultivos ha sido el principal objetivo de los métodos de laboratorio utilizados hasta ahora en los análisis de P del suelo. Existen actualmente numerosos métodos de extracción. Tunney et al. (1998) señalaron que hay alrededor de veinte métodos, y sólo en Europa, están en uso diez métodos distintos. Este hecho ha llevado a no poca confusión y diversas dificultades cuando se comparan resultados y se pretende adoptar una estrategia común de gestión agro-ambiental del P del suelo. Por otra parte, Neyrud y Lischer (2003) y Kleinman et al. (2001) presentaron datos sobre la elevada variabilidad entre laboratorios en los resultados para un mismo método. En ese estudio, el método de Olsen era el que presentaba la mayor variabilidad

(CV = 0.22). Por ello Nair et al. (1984) concluyeron que solamente procedimientos analíticos comunes y un cumplimiento riguroso del protocolo del método pueden arrojar resultados comparables. Recordemos además que, para un mismo método y en distintos países, las clases de fertilidad y, consecuentemente, las dosis recomendadas de fertilización fosfatada varían (Sibbesen y Sharpley, 1998; Tunney et al., 1998).

En la Tabla 1.2 y Categoría A se listan algunos métodos oficiales de extracción usados como base de recomendaciones agronómicas. Su fundamento se basa en la utilización de extractantes químicos que posean, en principio, una capacidad de extracción de P similar o "proporcional" a la de las raíces de las plantas. No obstante, la cantidad de P absorbida, excluyendo los factores inherentes a la propia planta, depende de los factores cantidad, intensidad y capacidad de los suelos, así como de la cinética de desorción de P. Por este motivo, un método químico, por sí solo, no consigue integrar el conjunto de estos factores, siendo ésta la principal razón de la existencia de una tan gran diversidad de métodos analíticos. Los métodos analíticos han sido elegidos, en principio, por demostrar una buena correlación con las extracciones de los cultivos y producción y calibrados en clases de fertilidad válidas para determinadas condiciones edafo-climáticas. De hecho, cada método extrae, con mayor o menor eficacia, determinadas formas de P del suelo a través de distintas reacciones químicas (Menon et al., 1988): (1) solubilización de fosfatos de Ca, Fe, Al y otros cationes por ácidos diluidos (métodos de Bray, Dyer, Truog, Mehlich y Egnér et al.), (2) precipitación o complejación de los cationes que fijan el P, como el Ca, Fe y Al, junto con la desorción de P de las superficies de carbonato de calcio o de hidróxidos de Fe y Al a través del uso de aniones como el acetato (Morgan y Mehlich), fluoruro (Bray y Mehlich) y lactato (Egnér et al.), e (3) hidrólisis del enlace entre el P y el catión fijador (Olsen et al.). El pH y los iones presentes en el extractante determinan, por tanto, las formas y cantidad de P extraído.

Dentro de los métodos de la Categoría A, los que utilizan extractantes ácidos (BrayI, Dyer, Truog, Mehlich y Egnér et al.) suelen ser usados en suelos ácidos.

Por otro lado, el método de Olsen et al. (1954) aunque haya sido desarrollado para un grupo de suelos con características químicas y físicas muy distintas, ha sido habitualmente usado en suelos neutros y alcalinos. Como señalaron Menon et al. (1988), Lin et al. (1991), Kleinman et al. (2001) y Bah et al. (2003), este método es más independiente del tipo de suelo que los basados en extractantes ácidos y es adecuado para la evaluación del P biodisponible, tanto en suelos calcáreos como en suelos ácidos medianamente meteorizados. Es también el método analítico más conocido y más utilizado estando actualmente en uso en

Australia, Canadá, Dinamarca, España, Escocia, Francia, Grecia, Inglaterra, Italia, Norteamérica y Nueva Zelanda, entre otros países (Matar y Torrent, 1992; Sibbesen y Sharpley, 1998; Tunney et al., 2003).

En cuanto a la naturaleza del P sorbido extraído por NaHCO_3 (método de Olsen - P Olsen), Ryden y Syers (1977) sugirieron que en suelos calcáreos parte del P cuantificado corresponde fundamentalmente a fosfato adsorbido no específicamente, mientras en suelos no calcáreos cuantifica también una fracción del P sorbido específicamente. El método de Olsen extrae las formas de P asociadas a la fase sólida en complejos con el Ca, o con el Fe o Al y los fosfatos cálcicos más solubles. De hecho, en suelos ácidos y neutros, al ser el pH de la solución extractante (8.5) superior al de la disolución del suelo hay alguna remoción del P por cambio de ligando con el OH^- . En los suelos calcáreos, el pH de la disolución del suelo y de la solución extractora son parecidos, lo que ocasiona solamente una remoción del P adsorbido no específicamente por sustitución por HCO_3^- . Por otra parte, hay solubilización de los fosfatos cálcicos más lábiles, por liberación del P, que sigue a la formación de CaCO_3 entre los iones Ca^{2+} presentes en la disolución del suelo y los iones $\text{CO}_3^{=}$ provenientes de la protólisis del HCO_3^- (Santos, 1996). Así, el método de Olsen debido a la acción conjunta de los iones HCO_3^- y OH^- desorbe P a partir del CaCO_3 y de las superficies de los hidróxidos de Fe y Al. Sin embargo, en suelos francamente meteorizados y con el P fuertemente asociado a hidróxidos de Fe y Al, suelos en que las interacciones biológicas (exudación de ácidos orgánicos, micorrizas, entre otras; Marschner, 1995) son importantes en la adquisición de P por los cultivos, los métodos con extractantes ácidos como el de Truog y el de Bray I parecen cuantificar con más fidelidad el P desorbible de esas superficies como sugirieron Hedley et al. (1995). El método de Olsen parece pues cuantificar el P lábil (P en disolución, factor intensidad y parte del P asociado a la fase sólida, factor cantidad), en distintos grupos de suelos, y está, también, relacionado con la capacidad tampón (factor capacidad, Barrow y Shaw, 1976c; Kuo, 1991), constituyendo así una medida fiable del P biodisponible.

En la Categoría B de la Tabla 1.2 se listan los métodos que, a pesar de su reconocida utilidad agronómica, no tienen hasta ahora clases de fertilidad atribuidas, y por lo tanto, no son oficialmente utilizados como métodos soporte de recomendaciones agronómicas. El P cuantificado por extracción con resina (en gránulos o membranas), bandas de papel impregnadas con óxidos de Fe o goethita, es decir, con superficies que tienen gran afinidad para el fosfato y son así sumideros "infinitos", ofrecen buenas correlaciones con el P extraído por los cultivos y son

además generalmente independientes del tipo de suelo. El P Olsen ha demostrado una elevada correlación ($r = 0.94$) con el P cuantificado en bandas de papel impregnadas con óxidos de Fe (Kleiman et al., 2001) y con resinas ($R^2 = 0.85$, Kuo y Jellum, 1994).

La electro-ultrafiltración (EUF) está relacionada con la biodisponibilidad de P a corto y medio plazo, pero su utilidad parece ser buena únicamente en grupos de suelos con propiedades similares. Así, Delgado (1996) no encontró correlación significativa entre el P biodisponible y el P cuantificado por EUF para un tiempo de 30 min, posiblemente por dificultades analíticas en el proceso de extracción, concretamente cambios en el gradiente de presión. Todos estos métodos además de sus elevadas correlaciones con las extracciones también permiten cuantificar en el mismo extracto otros nutrientes. Necesitan todavía mejorar en algunos procedimientos analíticos y ser calibrados para la atribución de clases de fertilidad hasta que puedan ser usados de forma habitual.

El fraccionamiento de P, además de permitir su cuantificación, permite principalmente asociar el P a determinadas fases sólidas del suelo. El método de la dilución isotópica requiere equipamiento sofisticado, y a pesar de no poderse considerar como un método de rutina, es universalmente utilizado en investigación por su elevado rigor en la cuantificación del P lábil, como se ha comentado anteriormente, y en la evaluación de la dinámica de P en el sistema suelo-planta o suelo-agua.

Mientras los métodos anteriores (Categorías A y B) se relacionan básicamente con el factor cantidad (P sorbido) los métodos de la Categoría C están más decantados hacia una medida del factor intensidad (P en disolución). El P cuantificado en una disolución acuosa (muy utilizado en Holanda; Sissingh, 1971), aunque independiente del tipo de suelo, presenta valores normalmente bajos, lo que hace al método inadecuado en suelos pobres en P. Por ejemplo, Bingham (1962) citó el valor de 1.6 mg kg^{-1} como un nivel elevado de P en el suelo. Este método utiliza una elevada dilución del suelo, y por eso, se causa la disolución de fosfatos de calcio y desorción de P, obteniéndose valores bajos pero bien relacionados con el P en disolución (factor intensidad). Además de su significado agronómico, se observa que el P desorbido por agua o en CaCl_2 para las relaciones suelo:disolución en la Tabla 1.2, es decir 1:5, está también relacionado con la cantidad de P disuelto, liberado por el suelo, y presente en el agua de escorrentía o drenaje sub-superficial como demostraron McDowell y Sharpley (2001) y Hesketh y Brooks (2000) respectivamente.

Capítulo 1

Tabla 1.2. Ejemplos de métodos agronómicos de cuantificación de P en el suelo.

Método	Extractante	Suelo:disolución y tiempo	Referencia
A			
Olsen	0.5 M NaHCO ₃ pH 8.5	1:20 ; 30 min	Olsen et al. (1954)
Colwell	0.5 M NaHCO ₃ pH 8.5	1:100; 16 h	Colwell (1963)
Bray I	0.025 M HCl + 0.03 M NH ₄ F (suelos ácidos)	1:7; 1 min	Bray y Kurtz (1945)
Bray II	0.10 M HCl + 0.03 M NH ₄ F (suelos neutros y alcalinos)	1:7; 40 sec	Bray y Kurtz (1945)
Dyer	2% ácido cítrico pH 2		Dyer (1894)
Truog	0.002 M H ₂ SO ₄ tamponado a pH 3 con (NH ₄) ₂ SO ₄	1:200; 30 min	Truog (1930)
Morgan y Morgan modificado	0.5 M HOAc + 0.7 M NaOAc pH 4.8; 1.25 M NH ₄ OAc + 0.03 M NH ₄ F pH 4.8	6:30, 30 min 5:25, 15min	Morgan (1941) McIntosh (1969)
Mehlich-3	0.2 M NH ₄ Cl + 0.2 M HOAc + 0.015 M NH ₄ F + 0.012 M HCl pH 2.5		Mehlich (1984)
Egnér-Riehm	3.5 M lactato de amonio + ácido acético, pH 3.75	1 :20, 120 min	Egnér et al (1960)
B			
Fraccionamiento de P			Chang y Jakson (1957); Hedley et al (1982); Ruiz et al (1997).
Resinas o membranas de intercambio iónico	1 - aniónica, 2 - aniónica+catiónica, y 3 - membranas aniónica+catiónica		Amer et al ¹ . (1955); Saunders ¹ (1964); Van Raij ² (1986); Saggar et al ³ (1990); Fernandes y Coutinho ³ (1997).
Bandas de papel impregnadas con óxidos de Fe			Van der Zee et al. (1987); Menon et al. (1988); Lin et al. (1991).
Goethita			Delgado (1996).
Electro-ultra- filtración (EUF)			Neméth (1979, 1985).
Dilución isotópica ³² P			Olsen y Dean, 1965
C			
P _{H₂O}	H ₂ O	1:20 (v/v), 22h + 1:60 60 min; 1:5, 30 min	Bingham (1962); Sissingh (1971); McDowell y Sharpley (2001).
P _{CaCl₂}	0.01 M CaCl ₂	1:5, 30 min	Schofield (1955).

1.2.2.2. Índices de disponibilidad con significado ambiental

El conocimiento del riesgo de pérdida de P y, en concreto, de la cantidad de P que un suelo puede liberar al agua de escorrentía o drenaje, es fundamental a la hora de estimar el efecto, sobre los sistemas acuáticos (ríos y embalses) y agua subterránea, de ciertas prácticas agrícolas, como son el abonado, la incorporación de correctivos orgánicos y el laboreo (Withers y Lord, 2002).

La evaluación de la capacidad de desorción del P del suelo al agua en distintos ambientes, se puede efectuar en laboratorio (Delgado y Torrent, 1999; Sharpley et al. 1981a; Torrent y Delgado, 2001; Yli-Halla, 2002). Se utilizan para tal varias relaciones suelo:disolución, simulando lo que podrá ocurrir en la naturaleza en sistemas más diluidos como cursos de agua o embalses (relaciones elevadas como por ejemplo 1:10000), en agua de escorrentía (1:1000) o drenaje (1:100) y en equilibrio con la disolución del suelo (1:1). La cantidad de P que un suelo puede liberar al agua, en general, está relacionada no sólo con la cantidad sorbida, sino, y fundamentalmente, con la saturación en P de las superficies sorbentes (Nair et al., 2004). De hecho, en suelos saturados (sobrefertilizados) el P se encuentra retenido con menor energía, lo que aumenta la capacidad de liberación y transferencia de P de la fase sólida del suelo al agua (del Campillo et al. 1999; Leinwerber et al., 1999). No obstante, la relación suelo:disolución y el tiempo de desorción demostraron también influir significativa y positivamente en la cantidad de P desorbida de acuerdo con la siguiente expresión (Sharpley et al. 1981b; Sharpley y Ahuja, 1983; Torrent y Delgado, 2001):

$$P_{des} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = KP_0 W^{at} b \quad [1.13]$$

K, a y b son constantes características del suelo, P_0 la cantidad en P que el suelo tiene y se considera disponible, W es la relación agua:suelo y t el tiempo de desorción.

Esta expresión permite cuantificar las pérdidas de P al agua, conociendo el valor de los exponentes a y b, específicos lógicamente para distintos grupos de suelos.

La existencia de una relación entre el contenido en P del suelo y la concentración en P del agua de escorrentía o drenaje ha llevado a que se hayan intentado establecer niveles críticos de P en el suelo con significado ambiental. Así, se ha evaluado el riesgo de pérdidas de P a través de (1) relaciones entre el P cuantificado por un método agronómico y la concentración en P en el agua de drenaje, obteniéndose un valor crítico llamado "change point" (Heckrath et al. 1995), o (2) un valor crítico para el grado de saturación en fósforo, GSF, o sea, de la relación entre el P sorbido por el suelo y su capacidad máxima de sorción (de Smet et al, 1996a, b; van der Zee et al. 1987; van der Zee y van der Riemsdijk, 1988).

El "change point" es cuantificado a través de una curva Q/I "invertida" que relaciona un método agronómico (factor cantidad) con la concentración de P en las aguas de escorrentía o de drenaje (factor intensidad). Recordemos que el P_{H_2O} o P_{CaCl_2} están relacionados con las pérdidas de P para las aguas de escorrentía o drenaje respectivamente, y son normalmente utilizados cuando faltan los valores reales. Esta relación Q/I se describe, en general, bien a través de una ecuación cuadrática. No obstante, en la determinación del "change point" se usan dos relaciones lineales de pendiente significativamente distinta. El "change point" es el valor del método agronómico correspondiente al punto de inflexión entre esas dos relaciones lineales e indica que para valores superiores a él el riesgo de pérdida de P es significativamente más elevado por cada unidad de incremento en P del suelo (factor capacidad). El "change point" indica, pues, que la capacidad de sorción de P por el suelo fue excedida, y en consecuencia, aumenta significativamente la desorción de P. El "change point" permite así identificar una cantidad de P evaluada por un método agronómico con un riesgo potencial de liberación de P, confiriendo de este modo un significado ambiental a estos métodos. El método de Olsen y el de Mehlich-3 han sido los más utilizados (McDowell et al., 2001; McDowell y Sharpley, 2001). Sin embargo, su evaluación y utilidad agro-ambiental presentan varias limitaciones, como son: (1) cuando la relación suelo:disolución es elevada y/o es pequeño el intervalo de valores de P de los suelos, las relaciones Q/I son lineales y no hay identificación del "change point" (Koopmans et al., 2002), (2) amplios intervalos de valores de P en el suelo pueden conducir a la obtención de más de un valor de "change point" (Sharpley et al., 2004), (3) en general, el valor del indicador agronómico correspondiente al "change point" es excesivo, y es frecuente que el valor de P en disolución correspondiente al "change point" es superior al valor admisible en términos ecológicos para la calidad del agua (0.1 mg L^{-1}) (McDowell et al., 2000). Por otro lado, no siempre existe correlación entre el método agronómico y la cantidad de P (kg ha^{-1}) perdido a sistemas acuáticos ($R^2 = 0.18$), tal como fue señalado por Pote et al., (1996). Esto se debe, principalmente, a la gran variabilidad del volumen de agua de escorrentía generado en distintas condiciones edafoclimáticas (Andraski et al., 1985; Sharpley et al., 1978). Además, las pérdidas de P (kg ha^{-1}) de una cuenca a los ríos y embalses están, fuertemente influenciadas por el contenido en P del área adyacente a los cursos de agua (Sharpley et al., 1999). No obstante, Leinweber et al., (1999) encontraron expresa por una ecuación exponencial, la relación entre las pérdidas de P (por ha y año) y la concentración en P del agua de drenaje en suelos sobrefertilizados y con distinta textura en Alemania.

El GSF calculado como (van der Zee et al. 1987; van der Zee y van Riemsdijk, 1986; van der Zee y van der Riemsdijk, 1988):

$$\text{GSF (\%)} = (\text{P}_{\text{ox}} / 0.5(\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}})) \text{ (mmol kg}^{-1}\text{)} \quad [1.14]$$

permite identificar un nivel de saturación en P por encima del cual las pérdidas de P originan niveles de este elemento en el agua considerado indeseable en términos ecológicos:

Existe una correlación significativa entre el grado de saturación en P y el P desorbido y soluble en el agua de drenaje. Este índice fue inicialmente desarrollado para los suelos ácidos y arenosos holandeses, en los cuales los óxidos - hidróxidos de Fe y Al poco cristalinos son las principales superficies adsorbentes de P. Valores superiores a 25% (Beauchemin y Simard, 1999; De Smet et al, 1996a; van der Zee et al., 1990) indican riesgo elevado de pérdida de P por escorrentía o drenaje respecto al valor estándar de calidad del agua subterránea de 0.1 mg L⁻¹ (Brewsman y Silva, 1992; de Smet et al, 1996b). Este enfoque tiene también algunas limitaciones como que el valor del nivel crítico de GSF varía también con otras características del suelo. Así, es conveniente agrupar los suelos con características semejantes en pH, procesos pedogenéticos y textura e identificar para cada grupo los respectivos "niveles críticos" (Beauchemin y Simard, 1999). Otra limitación es la utilización para todos los suelos del valor 0.5 como factor de saturación lo que conduce en algunos casos a su sobrestimación (Beck et al., 2004); algunos investigadores aconsejan por esto que, en el cálculo del GSF se omita ese factor, tampoco es correcto admitir que los óxidos poco cristalinos de (Fe_{ox} y Al_{ox}) son las únicas y mejores variables explicativas en la predicción de la capacidad de sorción de P en todos los suelos, como mostró Hooda?? (2000) en suelos calcáreos y Borggaard (2004b) para un conjunto diversificado de suelos no calcáreos. Este ultimo investigador sugirió en esos suelos el uso de la siguiente ecuación en el cálculo de la capacidad de adsorción de fosfato (Pcalc):

$$\text{Pcalc (mmol kg}^{-1}\text{)} = 0.22\text{Al}_{\text{ox}} + 0.12\text{Fe}_{\text{ox}} + 0.02 (\text{Fe}_d - \text{Fe}_{\text{ox}}) \quad R^2 = 0.82 \quad [1.15]$$

Hooda et al. (2001) encontraron que un valor de P Olsen de 85 mg kg⁻¹ corresponde a un GSF de 25%, (valor límite en términos ambientales) en los suelos por ellos estudiados, e indicaron 70 mg kg⁻¹ como un valor considerado excesivo para todos los cultivos. Así, estos dos enfoques no consiguen dar una respuesta universalmente aceptable para predecir la capacidad potencial de liberación de P. Esto se debe, fundamentalmente, a que la transferencia de P del suelo al agua depende de factores edáficos pero, cuando se pretende contabilizar la cantidad transferida por escorrentía o erosión se depende también de factores climáticos y topográficos (Grant et al., 2004; Sharpley et al. 1996) y, si es por drenaje, depende además, de los procesos dominantes en el transporte

del agua en el suelo y de las características del subsuelo (Djodjic, 2004).

Hasta ahora, los métodos agronómicos no han sido demasiado usados en su capacidad de predecir la desorción de P al agua. Con excepción de los de Olsen y de Mehlich que han demostrado el poder cuantificar la transferencia de P a las aguas de drenaje y de escorrentía. La utilidad del método depende de las características del suelo (como por ejemplo el contenido en Al y C_o) y de su capacidad tampón como señalaron Beck et al. (2004) y Fortune et al. (2004). Es decir, para que un método agronómico sea capaz de predecir la transferencia de P al agua es necesario que traduzca la influencia de los factores edáficos en la desorción de P. En esta línea, el método de Olsen evidencia diferencias significativas en las pérdidas de P en suelos con características distintas (Turner et al., 2004) y es sensible a la capacidad tampón de los suelos (Barrow y Shaw, 1976c?).

De esta forma, la evaluación de la capacidad del método de Olsen, método universalmente conocido, en estimar la desorción de P tanto para las plantas como para el agua como única variable predictiva o en conjunto con otras propiedades del suelo, hará de él un índice de disponibilidad de P con significado agro-ambiental.

1.3. Objetivos

De acuerdo con las consideraciones anteriores, en este trabajo se evalúa pues la utilidad del método de Olsen para predecir la desorción de fosfato con interés agronómico y ambiental.

Para cumplir con este objetivo se realizarán dos experimentos, (1) con cultivos sucesivos hasta agotamiento del P del suelo, para evaluar el significado agronómico del método de Olsen y (2) con suelo suspendido en un electrolito diluido a distintas relaciones suelo:disolución y a largo plazo. Con éste experimento se pretende caracterizar el comportamiento del método de Olsen en la desorción de fosfato frente al que puede ocurrir en los sistemas acuosos. Además, y para conocer con detalle la dinámica del P y su relación con las propiedades físicas y químicas se evaluaron los suelos en sus propiedades básicas, formas químicas de P y se caracterizó la sorción y la cinética de desorción del fosfato.

Al final se establecieron las relaciones entre el P cuantificado por el método de Olsen y el P desorbido (a las plantas y al electrolito diluido) para el conjunto de los suelos ácidos estudiado y representativo de los suelos agrícolas Portugueses. Dichas relaciones ayudarán en la calibración agro-ambiental del método de Olsen.

Capítulo 2
Materiales y métodos

2. Materiales y métodos

2.1. Muestreo de suelos y preparación de muestras

Se seleccionaron treinta y dos suelos representativos de unidades edafológicas importantes del Portugal Continental. Todos eran suelos agrícolas, con cultivos e intensidad de uso distinto. Se les selecciono por sus distintos niveles de P disponible. En las tablas 2.1 y 2.2 se indica la clasificación del suelo (FAO, 1994), el material parental sobre el que se ha formado y, siempre que ha sido posible, una breve descripción de los cultivos y de las prácticas de fertilización.

Los suelos recogidos pertenecen a tres zonas con clima mediterráneo (Fig. 2.1) pero con algunas diferencias principalmente en lo que concierne a la cantidad total y distribución anual de la precipitación.



Figura 2.1- Ubicación de las zonas de muestreo de suelo

Tabla 2.1. Localización, clasificación y datos de base de los suelos muestreados

Suelo	Región	Coordenadas	Clasificación FAO	Material parental	R ^a	T ^b
					mm	°C
CH-201	Alentejo	38°00'N 7°17'W	Vertisol eútrico	Dioritas o gabros	606	16.1
CH-202	Alentejo	37°56'N 7°21'W	Vertisol eútrico	Dioritas o gabros	606	16.1
CH-203	Alentejo	38°00'N 7°17'W	Vertisol eútrico	Basaltos, doleritas, rocas eruptivas básicas	606	16.1
CH-204	Alentejo	37°54'N 7°18'W	Litosol eútrico	Esquistos o grauvacas	606	16.1
CH-205	Alentejo	38°10'N 7°00'W	Cambisol eútrico	Areniscas poco consolidadas	606	16.1
CH-206	Alentejo	38°13'N 7°21'W	Luvisol háplico	Granodioritas	606	16.1
CH-207	Alentejo	38°07'N 7°07'W	Cambisol eútrico	Rocas Microfiricas claras??	606	16.1
CH-208	Alentejo	37°55'N 7°21'W	Luvisol háplico	Esquistos o grauvacas	606	16.1
CH-209	Alentejo	38°06'N 7°00'W	Regosol eútrico	Arenas	606	16.1
CH-210	Alentejo	37°58'N 7°11'W	Luvisol crómico	Depósitos ligados a rañas	606	16.1
CH-211	Alentejo	37°59'N 7°10'W	Luvisol vértico	Margas/calizas margosas	606	16.1
CH-212	Alentejo	38°12'N 7°00'W	Cambisol eútrico	Areniscas	606	16.1
CH-213	Alentejo	37°45'N 7°35'W	Luvisol crómico	Esquistos	606	16.1
CH-214	Beira Interior	39°49'N 7°20'W	Fluvisol dístico	Aluvial-coluvial	827	15.6
CH-215	Beira Interior	39°49'N 7°22'W	Cambisol dístico	Granitos	827	15.6
CH-216	Beira Interior	39°53'N 7°30'W	Cambisol dístico	Granitos	827	15.6
CH-217	Alentejo	38°10'N 7°50'W	Fluvisol eútrico	Aluvial	606	16.1
CH-218	Alentejo	38°11'N 7°25'W	Luvisol crómico	Areniscas	606	16.1
CH-219	Beira Interior	39°60'N 7°21'W	Luvisol crómico	Areniscas	827	15.6
CH-220	Beira Interior	39°60'N 7°21'W	Luvisol (20-40cm)	Areniscas	827	15.6
CH-221	Beira Interior	39°51'N 7°25'W	Cambisol dístico	Granitos	827	15.6
CH-222	Beira Interior	39°51'N 7°25'W	Cambisol (5-15cm)	Granitos	827	15.6
CH-223	Beira Interior	39°58'N 7°20'W	Cambisol eútrico	Areniscas	827	15.6
CH-224	Beira litoral	40°19'N 8°40'W	Regosol eútrico	Arenas	914	14.6
CH-225	Beira Litoral	40°10'N 8°32'W	Cambisol vértico	Rocas Sedimentarias	914	14.6
CH-226	Beira Litoral	40°10'N 8°32'W	Cambisol (40-50cm)	Rocas Sedimentarias	914	14.6
CH-227	Beira Litoral	40°05'N 8°31'W	Cambisol eútrico	Rocas Sedimentarias	914	14.6
CH-228	Beira Litoral	40°05'N 8°31'W	Cambisol (40-50cm)	Rocas Sedimentarias	914	14.6
CH-229	Beira Litoral	40°18'N 8°39'W	Regosol dístico	Arenas	914	14.6
CH-230	Beira Litoral	40°14'N 8°28'W	Fluvisol eútrico	Aluvial	979	14.9
CH-231	Beira Interior	40°06'N 7°30'W	Cambisol dístico	Granitos	750	14.1
CH-232	Beira Interior	39°58'N 7°08'W	Cambisol crómico	Esquistos y grauvacas	714	15.3

a- Precipitación anual; b- Temperatura media anual , medias del período 1931-60 (Serviço Metereológico Nacional, 1970)

Tabla 2.2 Uso de los suelos muestreados^a

Suelo	Cultivos	Laboreo	regadío/ secano	pastoreo	abonos orgánicos	kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹	Prof. muestreo cm
CH-214	^b Avena - maíz forrajero o sorgo	Sí	regadío	ovejas	Cada 10 años	60 año ⁻¹	0 – 20
CH-215	Avena y veza - <i>Vigna unguiculata</i> / / barbecho _(n)	Sí	secano	ovejas	No	10 (Avena)	0 – 20
CH-216	centeno / <i>Vigna unguiculata</i> / / barbecho _(n)	Sí	secano	ovejas	No	10 cada 5 años	0 – 20
CH-217	Trigo - girasol	Sí	regadío	vacas	No	40 año ⁻¹	0 – 20
CH-218	Trigo - barbecho _(n)	Sí	secano	vacas	No	40 año ⁻¹	0 – 20
CH-219	Avena - maíz forrajero	Sí	regadío	vacas	No	50 año ⁻¹	0 – 20
CH-220	–	–	–	–	–	–	20 – 40
CH-221	Olivo y pastizal natural mejorado	No	secano	ovejas	No	–	0 – 5
CH-222	–	–	–	–	–	–	5 – 15
CH-223	Alcornoque y avena	Sí	secano	vacas	No	15 año ⁻¹	0 – 20
CH-224	Hortícolas - maíz	No	regadío	no	Compost	30 año ⁻¹	0 – 20
CH-225	Hortícolas - maíz	Sí	regadío	no	Estiércol de ovino deshidratado	50 año ⁻¹	0 – 20
CH-226	–	–	–	–	–	–	40 – 50
CH-227	Ray-grass y trébol - - maíz forrajero	Sí	regadío	vacas	Efluente bovino	40 año ⁻¹	0 – 20
CH-228	–	–	–	–	–	–	40 – 50
CH-229	Mezcla forrajera gramíneas - maíz	Sí	regadío	no	Estiércol de ovino deshidratado	30 año ⁻¹	0 – 20
CH-230	Maíz grano	Sí	regadío	no	No	40 año ⁻¹	0 – 20
CH-231	Centeno para pastoreo	No	secano	ovejas	No	10 cada 5 años	0 – 20
CH-232	Alcornoque y pastizal natural	No	secano	vacas	No	–	0 – 20

a- Para los suelos CH-201 hasta el CH-213 la profundidad de muestro fue de 0 – 20cm y otros datos base no se conocen; b- Las rayas inclinadas separan años y las horizontales cultivos en el mismo año.

Un grupo de suelos fueron recogidos en el Alentejo (zona 1), con valores de precipitación total entre 500 y 600 mm y 50 - 75 días de precipitación al año, otro en la Beira Interior (zona 2), con 700 y 800 mm y 50 - 75 días de precipitación y, por último, otro en la Beira Litoral (zona 3), con 800 y 1000 mm y 75 - 100 días de precipitación (Serviço Meteorológico Nacional, 1970). Las características climáticas condicionan los sistemas agrícolas predominantes en las distintas regiones. De este modo, en el Alentejo y Beira Interior predominan los sistemas extensivos y en la Beira Litoral sistemas agrícolas más intensivos. Sin embargo, algunos suelos recogidos en el Alentejo al pertenecer al perímetro de riego del embalse del Alqueva sufrirán una intensificación agrícola por cambio a regadío.

En las zonas seleccionadas se tomaron unos 15 kg del horizonte superficial (A_p) que se secaron al aire, molieron y tamizaron hasta tamaño menor de 2 mm.

En cuatro de los suelos muestreados se recogió también una muestra sub-superficial (Tabla 2.2).

2.2. Propiedades básicas de los suelos y formas de P

2.2.1. Propiedades físicas, químicas y mineralógicas

La distribución de tamaño de partícula se determinó por el método de la pipeta, después de dispersar las muestras con hexametáfosfato sódico. Para contenidos de materia orgánica en el suelo superiores al 1% se efectuó la eliminación de la misma con una disolución de hipoclorito sódico.

El carbono orgánico se determinó por combustión seca, en un auto-analizador CHN EuroVector EA3000 (EuroVector S.p.A., Milán, Italia) corrigiendo por la presencia de CaCO_3 en los suelos calcáreos. El contenido en CaCO_3 equivalente se determinó por pérdida gravimétrica de CO_2 (van Wesemael, 1955), usando 2 g de suelo y 8 mL de HCl 6 M. El CaCO_3 activo equivalente (caliza activa) se determinó por el método de Drouineau (1942) mediante reacción con una disolución de oxalato amónico neutro. El pH se determinó potenciométricamente en una suspensión de suelo:agua 1:2.5 y en KCl 0.1 M para la misma relación. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) y los cationes intercambiables se determinaron usando acetato de amonio 1 M a pH 7.0. En el extracto, el Ca y el Mg fueron analizados por espectrofotometría de absorción atómica en llama aire - acetileno y el K y el Na por emisión de llama. El Al cambiante fue determinado tras extracción con KCl 1 M, por espectrofotometría

de absorción atómica en llama de óxido nitroso-acetileno.

Distintas formas de Fe se extrayeron con (i) citrato - bicarbonato (Fe_{cb}) (ii) citrato - ácido cítrico (Fe_{ca}) (iii) citrato - ascorbato (Fe_{ca}) y (iv) citrato -bicarbonato - ditionito (Fe_d). Las determinaciones se hicieron en los extractos obtenidos durante la extracción secuencial del fósforo (Ruiz et al., 1997), como se detalla en el Apartado 2.1.3. Las tres primeras fracciones estiman las cantidades de hierro en óxidos y parte de los silicatos no cristalinos, y la última en óxidos cristalinos. El citrato-bicarbonato también extrae parte del Fe asociado a compuestos orgánicos (complejos organometálicos). El Al extraído por citrato - bicarbonato - ditionito (Al_d) corresponde al Al presente en óxidos de Fe cristalinos.

El Fe y el Al solubles en oxalato amónico ácido (Fe_{ox} y Al_{ox}) se determinaron según Schwertmann (1964). Esta determinación cuantifica esencialmente el Al y el Fe en óxidos y silicatos no cristalinos y en complejos orgánicos.

Las cantidades de Fe y Al específicamente ligados a complejos orgánicos (Fe_p y Al_p) se estimaron por extracción con pirofosfato sódico (Kalra y Maynard, 1991; Loeppert e Inskeep, 1996). El Fe se cuantificó por el método colorimétrico de la ortofenantrolina (Jackson, 1969), modificado en los extractos de oxalato amónico por elevación del pH del tampón acetato a 5.5 y ampliación del tiempo de desarrollo del color a tres horas. El Al se determinó por espectrofotometría de absorción atómica en llama de óxido nitroso - acetileno.

2.2.2. Formas y fraccionamiento de fósforo

El contenido total de fósforo (P) se determinó por digestión de 200 mg de suelo finamente molido en una mezcla de ácidos perclórico y nítrico a 453 K durante 24 h (hasta color blanco). Se añadieron al digerido 50 mL de agua, centrifugándose a una aceleración de $\sim 9000 \text{ m s}^{-2}$ y cuantificándose el P total por colorimetría según el método de Murphy y Riley (1962). Para la determinación de P inorgánico (P_i) se digirió una muestra de 1 g de suelo con 25 mL de H_2SO_4 0.5 M agitando durante 16 h. El P se determinó por colorimetría tras la centrifugación de la suspensión a $\sim 9000 \text{ m s}^{-2}$. El P orgánico (P_o) se estimó por combustión de 1 g de suelo durante 1 h a 823 K, que después de enfriar se analizó para P inorgánico como se ha descrito anteriormente. La diferencia entre el resultado obtenido y el P inorgánico en la muestra original se consideró como el P orgánico. El llamado P "residual" (P_r) se consideró como la diferencia entre el P total y la suma de P orgánico e inorgánico.

Se determinó el P soluble en oxalato amónico ácido (P_{ox}) y se cuantificó según Murphy y Riley (1962). Sin embargo, como el ion oxalato acompleja el molibdato e interfiere en la formación del complejo fosfo-molibdato responsable del color, se añadió, antes del reactivo mixto, una cantidad suficiente de Mo (disolución de molibdato 0.17 M en igual cantidad que la porción de oxalato) que acomplejara al oxalato presente (Wolf y Baker, 1990).

Se realizó también un fraccionamiento secuencial de P siguiendo el esquema de Ruiz et al. (1997). En esta extracción se usa: (i) NaOH 0.1 M + NaCl 1 M (P_{NaOH}) para extraer el P no ocluido asociado a compuestos de Fe y Al poco cristalinos y asociado a complejos organo-metálicos, (ii) citrato sódico 0.267 M + bicarbonato sódico 0.111 M (P_{cb}) para extraer el P readsorbido en la operación anterior y el P lábil en los fosfatos de calcio pedogénicos más solubles, (iii) citrato sódico 0.2 M + ácido cítrico 0.2 M a pH 6.0 (P_{cc}) para extraer el P asociado al carbonato de calcio pedogénico, (iv) citrato sódico 0.2 M + ácido ascórbico a pH 6.0 (P_{ca}) para extraer el P ocluido en óxidos de Fe poco cristalinos, (v) citrato sódico 0.267 M + bicarbonato sódico 0.111 M + ditionito sódico (P_d) para extraer el P ocluido en los óxidos de Fe cristalinos (Mehra y Jackson, 1960), (vi) ácido acético 1 M + acetato sódico a pH 4.0 (P_{aa}) para extraer fosfatos de Ca pedogénicos de menor solubilidad y, finalmente, (vii) HCl 1 M (P_{HCl}) para extraer los fosfatos de Ca litogénicos, que presentan baja solubilidad (normalmente apatito litogénico). Todas las extracciones se realizaron usando un agitador de vaivén a una frecuencia de 2.5 Hz. El P en los extractos se analizó siguiendo el método de Murphy y Riley (1962). Dado que el ión citrato reacciona con el molibdato, limitando así el desarrollo del color, fue necesario enriquecer el reactivo A (molibdato de amonio + tartrato de antimonio y potasio) con más molibdato amónico, a razón de 1.7 g por cada 100 mL de reactivo A, previamente a la adición de ácido ascórbico. También, para evitar interferencias, los extractos con ditionito se oxidaron borboteando aire en un tubo con 10 mL de extracto, con un flujo de $\sim 1 \text{ mL s}^{-1}$, durante 6 horas.

En los dos primeros extractos (de NaOH y citrato - bicarbonato) se determinó el P total en disolución siguiendo el método del persulfato de potasio y usando 10 mL del extracto del fraccionamiento. Se consideró el P orgánico (P_{oNaOH} y P_{ocb}) en los extractos como la diferencia entre el P total y el P determinado directamente según Murphy y Riley (1962).

2.2.3. Índices de disponibilidad de P

Se determinaron los siguientes índices de disponibilidad del P: (i) P Olsen (Olsen et al., 1954); (ii) P extraíble con agua (concretamente el P reactivo al molibdato presente en el extracto 1:1), y (iii) P según Egnér et al. (1960).

En la determinación del P Olsen, se utilizó el método descrito por Olsen et al. (1954), pero sin utilizar carbono activo y centrifugándose el extracto a una aceleración de $\sim 9000 \text{ m s}^{-2}$ durante unos 10 minutos.

En la determinación del P soluble en agua se utilizó una relación suelo:agua 1:1 (p/v) equilibrándose durante 6 días, con 30 min de agitación y a una frecuencia de 2.5 Hz cada día. Se determinó el P en el extracto tras centrifugación a una aceleración de $\sim 9000 \text{ m s}^{-2}$ durante 10 minutos (P en solución y en partículas $< 0.45 \mu\text{m}$, $P_{1:1a}$) y tras centrifugación a $\sim 1.04 \times 10^5 \text{ m s}^{-2}$ durante 15 minutos (P en disolución y en partículas $< 0.023 \mu\text{m}$, designado como $P_{1:1b}$), por colorimetría según Murphy y Riley (1962). Se efectuó también la cuantificación de P por el método de Egnér et al. (1960), por ser el método oficial en Portugal y así posibilitar la asignación de los suelos a clases de fertilidad.

2.3. Curvas de sorción de P

Para cada suelo, se construyó una curva de sorción (curva Q/I) a 6 días según un método parecido al de Fox y Kamprath (1970), usándose como electrolito soporte una disolución de CaCl_2 , $2 \times 10^{-3} \text{ M}$. Se colocaron 3 g de suelo en 30 mL de dicha solución con distintas concentraciones de P, de forma que no se excedieran los 5 mg P L^{-1} en la solución en equilibrio. La suspensión se agitó durante 30 min cada día durante 6 días en agitador de vaivén a una frecuencia de 2.5 Hz y a una temperatura constante de 25 °C. A los 6 días se centrifugó la suspensión a $\sim 1.04 \times 10^5 \text{ m s}^{-2}$ durante 15 minutos y se analizó el sobrenadante mediante el método de Murphy y Riley (1962).

En la descripción de la adsorción se utilizaron las ecuaciones de Langmuir [1.1] y la de Freundlich: [1.3] (Apartado 1.2.1.1). La capacidad tampón del suelo se calculó utilizando la derivada de la ecuación de Freundlich para una concentración de equilibrio de: (i) 0.2 mg L^{-1} , (ii) 1 mg L^{-1} y, (iii) correspondiente al valor de $P_{1:1b}$.

2.4. Cinética de desorción de P

Se estudió la cinética de desorción de P utilizando como sumidero de fosfato una resina de intercambio aniónico en forma C^+ . La resina empleada fue Dowex 1×4 (malla de 20 - 50). Se hizo una prueba preliminar de desorción a 24 horas con la finalidad de conocer la cantidad necesaria de cada suelo para liberar aproximadamente $5 \mu\text{g P g}^{-1}$ suelo. De acuerdo con las cantidades de P desorbidas tras 24 horas se calculó el peso de suelo; cuando no fue posible seguir este criterio se tomaron cantidades de suelo de 0.2 o 6 g como mínimo o máximo, respectivamente.

La cinética de desorción de P se caracterizó según una metodología similar a la de Delgado y Torrent (1997). El suelo se colocó en un frasco de polietileno de 120 mL, añadiéndose 100 mL de CaCl_2 $2 \times 10^{-3} M$ y una bolsita de nylon con 2.2 g de resina y manteniéndose la suspensión en agitación rotatoria (1.3 Hz) a 25 °C. La bolsa de resina con el fosfato adsorbido se sustituyó por otra regenerada previamente a tiempos preestablecidos, que fueron los correspondientes a potencias de base 2.3 (1, 2.3, 5.29, 12.17, 27.98, 64.36, 148.04, 340.5, 783.1 y 1801.2 horas).

Para liberar el P adsorbido por la resina, se hicieron tres lavados de 20 minutos cada uno con HCl 0.25 M, agitándose en agitador de vaivén a 1.3 Hz. El volumen final de los lavados fue de 100 mL y la concentración del P desorbido se determinó en esta disolución por el método de Murphy y Riley (1962).

Para regenerar la resina se lavó dos veces con HCl 0.5 M y dos veces con NaCl al 10% durante 30 minutos por lavado y agitándose a 1.3 Hz en agitador de vaivén, dejándola posteriormente en agua desionizada que se cambió periódicamente hasta que el pH se estabilizó a 5.5.

2.5. Medida del P disponible para las plantas

La disponibilidad de P para las plantas se estudió cultivando en primero lugar col china (*Brassica pekinensis* cv. Kasumi) en pequeñas macetas troncocónicas de polietileno, de 6 cm de altura y 5.5 cm de diámetro mayor recubiertas de papel metálico. Este experimento se realizó en cámara de crecimiento con luz, temperatura y riego controlados. La radiación fotosintéticamente activa en la cámara fue de $85 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, con 16 horas de luz de tubos fluorescentes y 26 °C de día y 18 °C de noche. El riego se efectuó con agua desionizada hasta capacidad de campo y la disolución nutritiva utilizada fue la de Hoagland (Tabla 2.3) pero a $\frac{1}{2}$ de la concentración en nitrógeno y sin fósforo.

La cantidad de solución nutritiva se calculó en base a una concentración de 3% de nitrógeno en la materia seca y una producción de 1.5 g de materia seca.

Se efectuó un segundo experimento a continuación, con los mismos suelos y usando centeno (*Secale cereale* L.). Las condiciones de cultivo fueron semejantes, con una temperatura de 24 °C durante el día y de 15 °C por la noche. En los suelos con contenido de P Olsen superior a 10 mg kg⁻¹ se hizo un nuevo cultivo con trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench) siguiéndose la metodología adoptada anteriormente. Los ciclos de cultivo fueron siempre de 30 días. Estas especies fueron seleccionadas por su elevada capacidad de extracción de P y adaptación a condiciones edáficas desfavorables (Dechassa et al., 2003; Nanzyo et al, 2002).

Tabla 2.3. Solución completa de Hoagland y Arnon (1950).

Compuesto	Solución madre	Solución final
	M	M
Ca (NO ₃) ₂ × 4H ₂ O	0.5	0.005
KNO ₃	0.5	0.005
MgSO ₄ 7H ₂ O	0.5	0.002
KH ₂ PO ₄	0.5	0.001
KCl	0.05	5 × 10 ⁻⁵
H ₃ BO ₃	0.025	5 × 10 ⁻⁶
MnSO ₄	0.00175	1.75 × 10 ⁻⁶
ZnSO ₄	0.002	2 × 10 ⁻⁶
CuSO ₄ 5H ₂ O	0.0005	0.5 × 10 ⁻⁶
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O	5 × 10 ⁻⁵	0.05 × 10 ⁻⁶

Al finalizar cada cultivo se cortaron las plantas, se retiraron las raíces y se secaron a 65 °C hasta peso constante, pesándose la materia seca producida. Previa digestión con HNO₃ - HClO₄ se determinó el contenido de P en la parte aérea y en las raíces. La cantidad de P extraído fue calculada tras la sustracción del P en la semilla de la cantidad total absorbida. También, después de cada cultivo, la mezcla arena + suelo se secó al aire, se homogenizó y finalmente se determinó en ella el P disponible por el método de Olsen et al. (1954).

En las macetas se colocó una mezcla de 150 g de arena tratada más una cierta cantidad del suelo correspondiente. Esta cantidad se calculó admitiendo que las plantas pueden absorber unas cinco veces la cantidad de P Olsen (Delgado, 1996) y la concentración media en P de las plantas es de 2 g kg⁻¹. De este modo y siendo Q la cantidad "base" de suelo, es decir, la que aportaría una cantidad de P suficiente

para la planta se usaron las siguientes cantidades de cada suelo: Q, 3Q, 2Q, 1.5Q, 0.75Q y 0.5Q. Cuando el valor de P Olsen era muy bajo no era posible hacer la serie completa y la cantidad máxima de suelo que se utilizó fue de 58.4 g. Con la mezcla arena + suelo se pretendió, además de tener un volumen de sustrato adecuado, utilizar una cantidad reducida de suelo de forma a que se pudiera observar el agotamiento en P del suelo en un corto intervalo de tiempo y por tanto el cambio del P Olsen debido a la extracción por las plantas. La arena utilizada en el experimento se tamizó a >0.2 y <0.5 mm previamente y se eliminó la arcilla por lavados sucesivos con agua corriente, con una disolución de NaCl al 10% y por fin con agua desionizada. Al final se tamizó de nuevo por el tamiz de 0.2 mm. Para confirmar la ausencia de contaminación por P se realizó una extracción con bicarbonato sódico a pH 8.5 (Olsen et al., 1954).

En el segundo y tercer experimento (con centeno y trigo sarraceno) se añadió la cantidad de arena necesaria para completar el peso de 150 g y además, en algunas macetas, una determinada cantidad de suelo para colocar de nuevo el nivel de P Olsen a una serie de valores distintos y con cantidades de suelo razonables. Se admitió que el valor de P Olsen final de la mezcla sería el promedio ponderado del P Olsen del suelo original añadido y del de la maceta.

2.6. Liberación de P en medios acuosos

El potencial de liberación de P en sistemas acuosos en condiciones estáticas se evaluó simulando lo que puede ocurrir en los sistemas acuáticos naturales. Se utilizaron, para ello, tres relaciones suelo:disolución (1:100, 1:1000 y 1:10000). Como disolución se usó CaCl_2 2×10^{-3} M que puede ser una aproximación a los electrolitos que se pueden encontrar en ambientes naturales (sistemas acuáticos y disolución del suelo). El suelo, finamente molido, y la disolución se colocaron en frascos de polietileno que se agitaron por vaivén a 2 Hz durante 30 min en los dos primeros días y una vez por semana durante 2 min. El muestreo se hizo, después de agitar por 2 min, tomándose con una jeringa, 2 mL (1:100), 4 mL (1:1000) ó 6 mL (1:10000). Se tomó la primera muestra de la suspensión a los 14 días la segunda a los 29 días, después, a intervalos de treinta días hasta los 180 días y, finalmente, a los 218 días. Esta muestra fue centrifugada a $\sim 1.04 \times 10^5$ m s⁻² durante 15 min determinándose el P en disolución (Murphy y Riley, 1962).

2.7. Tratamiento estadístico de los resultados

Para el tratamiento estadístico de los resultados se utilizó el programa STATISTIX 7 (Analytical Software, 2000) en la obtención de los coeficientes de correlación de Pearson, en el análisis de regresión y en ajuste de los datos a modelos lineales. En el ajuste de los modelos no lineales se utilizaron los programas CURVE EXPERT 1.3 (www.ebicom.net/~dhyams/cvxpt.htm) y COPLOT (CoHort Software, 1995). Se utilizaron los niveles críticos de significación de $p < 0.05$ (*), $p < 0.01$ (**) y $p < 0.001$ (***)).

Capítulo 3
Resultados y discusión

3. Resultados y discusión

3.1. Propiedades básicas de los suelos y formas de P

3.1.1. Propiedades básicas de los suelos

Los suelos estudiados, al pertenecer a unidades edafológicas distintas, presentan características también distintas, unas dependientes directamente del material parental y procesos edafológicos y otras que reflejan más el uso del suelo (Tablas 2.1 y 2.2).

Los treinta y dos suelos recogidos pertenecen a seis unidades edafológicas representativas de los suelos agrícolas de Portugal: Fluvisoles (3), Regosoles (3) Litosoles (1), Vertisoles (3), Luvisoles (8) y Cambisoles (14). La textura varía de arcillosa (CH-202, Vertisol) a arenosa (CH-209, 224 y 229, Regosoles), siendo la clase textural más frecuente la franco-arenosa (Tabla 3.1). El contenido en carbono orgánico presenta valores entre 1.7 y 30.5 g kg⁻¹ (Tabla 3.2). Los contenidos en carbono orgánico en los suelos del Portugal Continental son usualmente bajos, debido fundamentalmente a la elevada tasa de mineralización que ocurre en el clima mediterráneo. Solo cuatro suelos presentan contenidos de materia orgánica medios (CH-210, 221, 225, 228 y 230) debidos al aporte continuo de abonos orgánicos y, en el caso del suelo CH-221, a su uso como pastizal natural mejorado sin laboreo. Se destaca el valor más elevado en Co del suelo CH-228, horizonte subsuperficial del suelo CH-227, debido a la adición de elevadas cantidades de purín de bovino y su migración en el perfil del suelo (Tablas 3.2 y 2.2).

El pH (H₂O) oscila entre 4.9 y 8.0, y el pH (KCl) entre 3.4 y 6.7. Estos valores reflejan principalmente las características del material parental del suelo. En algunos casos los suelos con material parental de características ácidas presentan valores de pH alrededor del 5.8 (poco ácido) debido al encalado. En cuanto al pH, los suelos se pueden agrupar en:

- (a) Suelos poco o moderadamente alcalinos: CH-201, 202, 211 (9%).
- (b) Suelos neutros: CH-203, 210 y 227 (9%).

- (c) Suelos ácidos: CH-204, 205, 206, 207, 208, 209, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 228, 229, 230, 231,232 (82%).

Los suelos CH-201 y 202 son algo calcáreos y el CH-211 es moderadamente calcáreo con una relación caliza activa /caliza total de 0.32.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) oscila entre 0.8 y 74.3 cmolc kg⁻¹ (Tabla 3.3). Solamente once de los suelos tienen una buena CIC si se toma como intervalo de referencia 18 - 35 cmolc kg⁻¹ (Costa, 1973).

El coeficiente de correlación CIC - arcilla es muy significativo ($r = 0.88$; $p < 0.001$) mientras que la correlación CIC - Co no es significativa. Este dato para el conjunto de los suelos se puede explicar por el hecho de que, la mayoría de los suelos, presentan contenidos bajos de carbono orgánico o bien éste no está relacionado con la fracción que tiene efecto sobre la CIC. De hecho, del C orgánico en el suelo solamente la fracción humificada, es decir, la fracción coloidal, desarrolla cargas eléctricas. Para esclarecer este hecho se debería lógicamente cuantificar la fracción humificada. Sin embargo, la inclusión del Co en una regresión múltiple mejora significativamente ($p < 0.001$) la predicción de la CIC:

$$\text{CIC (cmolc kg}^{-1}\text{)} = 2.8 + 1.04\text{Ac (\%)} \quad R^2 = 0.782 \quad n = 32 \quad [3.1]$$

$$\begin{aligned} \text{CIC (cmolc kg}^{-1}\text{)} = & -2.4 + 4.97 \text{C}_o \text{ (\%)} + \\ & + 1.04 \text{Ac (\%)} \quad R^2_{aj} = 0.820 \quad n = 32 \quad [3.2] \end{aligned}$$

Un ejemplo de la influencia del C orgánico en la CIC lo da la muestra CH-228 (horizonte sub-superficial) cuya CIC es más elevada que la del correspondiente horizonte superficial (CH-227) debido probablemente a su mayor contenido en C_o, ya que, el contenido en arcilla es similar.

La composición porcentual de los cationes de cambio difiere también de unos suelos a otros, reflejando así las características del material parental. El porcentaje de saturación de bases (PSB) oscila entre el 21 y el 100%, siendo este último valor el de los suelos con carbonatos. Un valor de PSB de 60-80% indica generalmente buenas condiciones de fertilidad del suelo. En esta situación tenemos sólo quince de los suelos. Once de ellos presentan un PSB <50%, lo que indica una elevada proporción en cationes de carácter ácido en el complejo de cambio. La diferencia entre los valores de la CIC y de la CICE (calculada como la suma de los cationes de cambio) nos indica el desarrollo de carga eléctrica negativa con el aumento del pH. En catorce suelos el valor de la CICE es sólo la mitad o un tercio del valor de la CIC, lo que significa que, en estos

Tabla 3.1. Distribución del tamaño de partícula y clases texturales de los suelos.

Suelo	%			Clase textural
	Arcilla	Limo	Arena	
CH-201	32 (0.2) ^a	19 (0.6)	50 (1.9)	Franco-arcillosa
CH-202	57 (3.5)	24 (5.2)	21 (0.9)	Arcillosa
CH-203	28 (0.8)	13 (0.8)	59 (0.4)	Franco-arcillo-arenosa
CH-204	12 (0.9)	23 (1.3)	64 (0.6)	Franca
CH-205	8 (1.2)	13 (1.2)	79 (0.4)	Franco-arenosa
CH-206	10 (0.6)	8 (0.6)	82 (0.2)	Franco-arenosa
CH-207	5 (1.6)	10 (1.3)	85 (1.1)	Arenoso-franca
CH-208	36 (1.9)	27 (1.7)	38 (2.1)	Franco-arcillo-limosa
CH-209	3 (1.6)	3 (0.1)	95 (0.4)	Arenosa
CH-210	17 (3.3)	28 (5.7)	54 (0.9)	Franca
CH-211	31 (0.2)	25 (1.3)	45 (0.8)	Franco-arcillosa
CH-212	17 (1.1)	8 (0.1)	74 (0.2)	Franco-arenosa
CH-213	22 (1.1)	22 (1.6)	54 (0.0)	Franca
CH-214	8 (1.7)	17 (3.3)	74 (0.2)	Franco-arenosa
CH-215	8 (0.4)	17 (0.1)	74 (1.2)	Franco-arenosa
CH-216	7 (0.5)	18 (0.1)	76 (0.5)	Franco-arenosa
CH-217	14 (0.7)	23 (1.3)	64 (0.5)	Franca
CH-218	7 (1.3)	9 (1.2)	84 (0.9)	Franco-arenosa
CH-219	5 (0.3)	10 (1.3)	85 (0.8)	Arenoso-Franca
CH-220	7 (0.4)	10 (0.4)	83 (0.2)	Franco-arenosa
CH-221	4 (1.7)	12 (2.5)	83 (1.8)	Franco-arenosa
CH-222	7 (3.3)	11 (2.7)	81 (0.7)	Franco-arenosa
CH-223	6 (1.3)	10 (1.7)	85 (0.7)	Arenoso-franca
CH-224	0.2 (0.2)	0.3 (0.3)	99.7 (0.2)	Arenosa
CH-225	12 (0.7)	21 (0.0)	64 (0.0)	Franca
CH-226	6 (1.5)	28 (0.7)	64 (0.8)	Franco-limosa
CH-227	12 (0.2)	18 (1.1)	68 (0.7)	Franco-arenosa
CH-228	11 (4.4)	26 (5.8)	60 (0.4)	Franca
CH-229	3 (0.1)	3 (1.3)	93 (0.1)	Arenosa
CH-230	15 (0.9)	45 (2.9)	39 (0.0)	Franco-limosa
CH-231	5 (0.3)	11 (0.6)	83 (0.9)	Arenoso-franca
CH-232	14 (0.8)	46 (1.5)	41 (0.5)	Franco-limosa
Media	13	17	69	
s	12	10	19	
CV ^b (%)	88	60	27	

a- media $n = 2$ (\pm desviación típica, s); b- coeficiente de variación.

Tabla 3.2. Propiedades químicas de los suelos.

Suelo	C _o	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	CE _{1:5} ^c	Carbonatos ^d	Caliza activa ^d
	g kg ⁻¹			dS m ⁻¹	g kg ⁻¹	
CH-201	10.6 (1.7) ^a	7.9 (0.07)	6.7 (0.07)	0.13 (0.001)	61 (3)	–
CH-202	6.6 (0.9)	8.0 (0.07)	6.6 (0.07)	0.10 (0.001)	26 (1)	–
CH-203	6.5 (1.1)	6.7 (0.14)	5.4 (0.14)	0.05 (0.000)	–	–
CH-204	12.3 (1.3)	5.4 (0.28)	4.7 (0.14)	0.08 (0.001)	–	–
CH-205	7.0 (1.1)	6.3 (0.07)	5.6 (0.07)	0.06 (0.003)	–	–
CH-206	6.0 (0.1)	6.4 (0.14)	5.4 (0.07)	0.06 (0.003)	–	–
CH-207	7.4 (0.0)	5.0 (0.00)	4.0 (0.07)	0.04 (0.001)	–	–
CH-208	9.0 (1.5)	6.0 (0.00)	5.1 (0.07)	0.05 (0.001)	–	–
CH-209	5.1 (1.2)	5.0 (0.00)	4.2 (0.00)	0.05 (0.004)	–	–
CH-210	20.7 (1.7)	7.1 (0.21)	6.4 (0.14)	0.13 (0.003)	–	–
CH-211	7.9 (1.4)	8.0 (0.07)	7.0 (0.00)	0.13 (0.001)	165 (4)	53 (3)
CH-212	11.7 (1.6)	6.3 (0.00)	5.3 (0.07)	0.07 (0.001)	–	–
CH-213	6.9 (1.6)	5.2 (0.00)	4.4 (0.00)	0.11 (0.004)	–	–
CH-214	9.3 (1.8)	5.8 (0.07)	4.8 (0.07)	0.03 (0.000)	–	–
CH-215	6.0 (0.7)	5.2 (0.00)	4.0 (0.07)	0.02 (0.001)	–	–
CH-216	6.4 (1.6)	5.0 (0.07)	3.8 (0.00)	0.02 (0.001)	–	–
CH-217	9.3 (1.7)	5.9 (0.00)	4.3 (0.00)	0.02 (0.001)	–	–
CH-218	7.3 (0.3)	4.9 (0.00)	3.7 (0.07)	0.02 (0.001)	–	–
CH-219	5.3 (0.2)	5.3 (0.00)	4.0 (0.00)	0.02 (0.000)	–	–
CH-220	1.7 (0.0)	5.6 (0.00)	4.2 (0.07)	0.01 (0.000)	–	–
CH-221	21.1 (1.9)	5.7 (0.00)	5.1 (0.00)	0.04 (0.001)	–	–
CH-222	10.4 (0.9)	5.9 (0.00)	4.8 (0.00)	0.02 (0.001)	–	–
CH-223	12.7 (2.1)	5.6 (0.00)	4.6 (0.00)	0.06 (0.003)	–	–
CH-224	2.2 (0.3)	6.3 (0.00)	5.5 (0.07)	0.01 (0.001)	–	–
CH-225	30.5 (4.8)	5.7 (0.07)	5.1 (0.07)	0.07 (0.002)	–	–
CH-226	16.6 (2.6)	6.0 (0.07)	5.4 (0.00)	0.05 (0.000)	–	–
CH-227	15.5 (1.6)	6.8 (0.07)	6.2 (0.10)	0.08 (0.001)	–	–
CH-228	19.7 (1.7)	6.5 (0.21)	5.8 (0.14)	0.07 (0.001)	–	–
CH-229	12.1 (0.1)	5.6 (0.00)	5.3 (0.00)	0.04 (0.003)	–	–
CH-230	16.7 (1.8)	5.6 (0.00)	5.3 (0.00)	0.16 (0.005)	–	–
CH-231	4.7 (0.5)	5.3 (0.14)	3.7 (0.14)	0.01 (0.001)	–	–
CH-232	4.5 (1.1)	5.4 (0.07)	3.4 (0.14)	0.01 (0.001)	–	–
Media	10.3	5.9	5.0	0.06	–	–
s	6.2	0.83	0.93	0.04	–	–
CV ^b (%)	60	14	19	72	–	–

a- Media $n = 2$ (\pm desviación típica, s); b- Coeficiente de variación; c- Conductividad eléctrica medida en el extracto 1:5 (p/v); d- Expresado en carbonato de calcio equivalente.

Tabla 3.3. Propiedades de intercambio catiónico de los suelos.

Suelo	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	CIC	CICE ^c	PSB
CH-201	Sat.	4.95 (1.35)	0.55 (0.06)	0.64 (0.01)	<0.01	47.2 (0.64)	47.2	100
CH-202	Sat.	6.1 (0.71)	0.55 (0.01)	1.23 (0.10)	"	74.3 (1.06)	74.3	100
CH-203	19.2(0.00) ^a	10.35 (1.91)	0.23 (0.01)	1.22 (0.03)	"	32.1 (0.14)	31.0	97
CH-204	4.3 (0.81)	1.60 (0.28)	0.48 (0.21)	0.35 (0.05)	0.07 (0.003)	12.9 (0.10)	6.7	52
CH-205	3.9 (0.53)	0.92 (0.31)	0.80 (0.52)	0.31 (0.08)	<0.01	7.5 (0.09)	5.9	78
CH-206	5.4 (0.11)	2.20 (0.57)	0.22 (0.08)	0.29 (0.04)	"	9.1 (0.09)	8.1	89
CH-207	2.0 (0.49)	1.35 (0.07)	0.16 (0.01)	0.55 (0.10)	0.34 (0.057)	6.2 (1.20)	4.4	65
CH-208	11.4 (0.07)	3.10 (0.42)	0.42 (0.25)	0.35 (0.21)	<0.01	24.7 (0.07)	15.3	62
CH-209	2.1 (0.39)	1.30 (0.14)	0.24 (0.02)	0.57 (0.02)	0.11 (0.000)	5.6 (0.85)	4.3	74
CH-210	17.8 (1.41)	1.15 (0.21)	1.75 (0.92)	0.30 (0.14)	<0.01	21.6 (0.05)	21.0	97
CH-211	Sat.	1.60 (0.28)	0.46 (0.12)	0.52 (0.13)	"	22.8 (0.10)	22.8	100
CH-212	7.4 (0.07)	4.60 (0.28)	0.85 (0.35)	0.58 (0.25)	"	20.3 (0.06)	13.4	66
CH-213	2.9 (0.04)	1.65 (0.21)	0.27 (0.13)	0.25 (0.16)	0.06 (0.049)	11.8 (0.07)	5.1	43
CH-214	3.8 (0.14)	0.55 (0.12)	0.83 (0.40)	0.41 (0.30)	<0.01	12.0 (0.11)	5.6	47
CH-215	1.7 (0.17)	0.24 (0.03)	0.33 (0.17)	0.21 (0.16)	0.6 (0.007)	8.3 (0.15)	3.0	29
CH-216	1.1 (0.07)	0.24 (0.01)	0.22 (0.11)	0.19 (0.12)	1.6 (0.028)	8.4 (0.09)	3.4	21
CH-217	8.1 (0.60)	1.65 (0.07)	0.28 (0.15)	0.30 (0.28)	<0.01	14.0 (0.17)	10.3	73
CH-218	1.3 (0.11)	0.57 (0.47)	0.35 (0.24)	0.20 (0.14)	0.66 (0.014)	6.1 (0.09)	3.0	39
CH-219	1.8 (0.07)	0.69 (0.08)	0.55 (0.27)	0.34 (0.19)	0.44 (0.057)	6.6 (0.07)	3.8	51
CH-220	1.9 (0.04)	0.80 (0.28)	0.10 (0.00)	0.29 (0.21)	0.54 (0.509)	6.5 (0.07)	3.6	47
CH-221	4.9 (0.35)	0.92 (0.00)	0.96 (0.54)	0.40 (0.28)	<0.01	14.8 (0.10)	7.2	49
CH-222	4.5 (0.18)	0.60 (0.13)	0.69 (0.35)	0.25 (0.21)	"	11.6 (0.12)	6.0	52
CH-223	2.9 (0.28)	0.56 (0.08)	1.20 (0.35)	0.26 (0.23)	"	8.4 (0.07)	4.9	59
CH-224	0.4 (0.11)	0.13 (0.04)	0.04 (0.02)	0.20 (0.13)	"	0.8 (0.04)	0.7	88
CH-225	8.0 (0.04)	1.02 (0.54)	0.37 (0.02)	0.56 (0.08)	0.06 (0.014)	24.4 (0.35)	10.0	41
CH-226	4.2 (0.00)	1.41 (0.08)	0.38 (0.02)	0.58 (0.11)	0.07 (0.001)	21.4 (0.57)	6.6	31
CH-227	9.1 (0.53)	1.80 (0.42)	0.47 (0.04)	0.79 (0.04)	<0.01	14.0 (0.14)	12.1	86
CH-228	9.0 (0.78)	1.10 (0.42)	0.48 (0.23)	0.55 (0.29)	"	21.5 (0.28)	11.1	52
CH-229	2.7 (0.07)	0.17 (0.01)	0.08 (0.01)	0.30 (0.11)	"	7.6 (0.17)	3.3	43
CH-230	10.4 (0.24)	2.45 (0.64)	0.60 (0.10)	0.78 (0.08)	"	23.7 (0.21)	14.2	60
CH-231	2.5 (0.32)	1.20 (0.42)	0.16 (0.01)	0.55 (0.03)	1.89 (0.134)	10.0 (0.07)	6.3	44
CH-232	2.0 (0.35)	2.10 (1.13)	0.23 (0.00)	0.81 (0.01)	1.56 (0.035)	19.2 (0.28)	6.7	27
Media	8.9	1.84	0.48	0.47	0.26	16.7	11.9	61
s	13.1	2.05	0.35	0.26	0.50	13.9	14.5	23
CV ^b (%)	147	111	74	56	194	83	122	38

a- Media $n = 2$ (\pm desviación típica, s); b- Coeficiente de variación; c- Capacidad de intercambio efectiva, es igual a la suma de los cationes intercambiables.

suelos, la superficie de la fase sólida del suelo está dominada por constituyentes con cargas eléctricas dependientes del pH, lo que sugiere presencia significativa de óxido-hidróxidos de hierro y aluminio y/o materia orgánica.

La acidez de cambio, considerada como tal el Al^{3+} de cambio, oscila entre valores inferiores a 0.01 y 1.9 cmolc kg^{-1} de suelo. Los valores más elevados suponen lógicamente el efecto fitotóxico del Al y la necesidad de encalado (Coutinho J., 1989).

3.1.2. Formas de Fe y Al

Para el estudio de las distintas formas de Fe y Al presentes en el suelo se emplearon varios métodos de extracción selectiva que arrojaron los resultados de la Tabla 3.4. El contenido en hierro total varía desde 2 (CH-209, CH-229) hasta 65 g kg^{-1} (CH-202). Considerando un valor medio de hierro total en suelo del 3% (Murad y Fischer, 1988), estos suelos presentan valores normales.

La suma de las formas de hierro en compuestos “poco cristalinos” (F_{cb} , Fe_{cc} y Fe_{ca}) varían de 0.28 (CH-209) hasta 6.35 g kg^{-1} (CH-208). La cantidad de Fe extraíble con citrato – bicarbonato – ditionito (Fe_d), asociadas únicamente a óxidos de hierro cristalinos, en el esquema secuencial, oscila entre 0.12 (CH-224) y 31.3 (CH-213) g kg^{-1} de suelo. El Fe extraíble con oxalato (Fe en óxidos poco cristalinos y en complejos organo-metálicos, Tabla 3.5) varía entre 0.07 y 4.6 g kg^{-1} de suelo. La relación Fe_{ox}/Fe_{ft} , que da la proporción de las formas poco cristalinas de Fe, frente al contenido en Fe total, cuantificado en el fraccionamiento, varía entre 0.03 y 0.6 y la relación Fe_d/Fe_{ft} (proporción de los óxidos cristalinos frente al Fe total cuantificado en el fraccionamiento) tiene valores entre 0.3 y 0.9 (Tabla 3.6). Solamente en cuatro suelos es esta última relación inferior a 0.5, lo que indica que, las formas cristalinas de Fe son las predominantes en el 88% de los suelos. El hecho de que predominen los óxidos de Fe cristalinos en los suelos del área Mediterránea, observado por ejemplo, por Torrent et al. (1980), se debe a la rápida transformación de la ferrihidrita (óxido de Fe poco cristalino, formado durante la meteorización) en óxidos cristalinos, proceso que se ve facilitado por el ambiente xérico de estos suelos (Schwertmann, 1985).

La cantidad de Fe y Al presentes en complejos organo-metálicos medidos por el Fe_p y el Al_p (Tabla 3.5) constituyen una importante fracción en los suelos estudiados aunque su contenido en C_o sea relativamente bajo. En concreto, alrededor de la mitad del Fe y Al extraído con oxalato amónico está en complejos organo-metálicos, tal como sugieren las siguientes ecuaciones:

$$Fe_p \text{ (mmol kg}^{-1}\text{)} = -1.4 + 0.66 Fe_{ox} \quad R^2 = 0.718, (p < 0.001) \quad n = 32 \quad [3.3]$$

$$Al_p \text{ (mmol kg}^{-1}\text{)} = 1.6 + 0.53 Al_{ox} \quad R^2 = 0.796, (p < 0.001) \quad n = 32 \quad [3.4]$$

Una vez más, el Fe_p y el Al_p sufren un aumento considerable en el horizonte sub-superficial (muestra CH-228) del suelo CH-227 debido, en principio, a la acumulación de C_o en este horizonte.

El Al_{ox} (Tabla 3.5) varía entre 0.07 (CH-224) y 7.6 g kg^{-1} de suelo (CH-226) y el Al_d oscila entre 0 (CH-209 y CH-229) y 2 g kg^{-1} de suelo (CH-208, Tabla 3.4). El porcentaje de sustitución de hierro por aluminio en los óxidos cristalinos calculado a partir del Al_d es inferior al 25 mol% (media del 13%), y únicamente en el suelo CH-224 es de 57 mol%. Fitzpatrick y Schwertmann (1982) citaron porcentajes de sustitución de Al en goethita entre 0 a 32 mol% en suelos de Sudáfrica, con distintos procesos pedogenéticos y grado de meteorización. Los porcentajes más elevados fueron encontrados en goethitas formadas en ambientes no hidromórficos y suelos altamente meteorizados. Fontes y Weed (1991) encontraron porcentajes de sustitución por Al en goethita entre el 17 y el 36 mol% y entre 6 y 15 mol% en hematites en Oxisoles de Brasil. Los resultados observados están dentro de los valores encontrados en suelos moderadamente ácidos y con grado de meteorización moderada como son los nuestros. Schwertmann y Taylor (1977) sugirieron 33 mol% de sustitución de Al como límite máximo de Al tolerado por la estructura de la goethita. El resultado de 57 mol% en el suelo CH-224 puede ser el resultado de la disolución de pequeñas cantidades de óxidos de Al poco cristalinos y cristalinos, como la gibsitita (Torrent et al., 1992) y otros compuestos de Al durante la extracción con ditionito (reductor de los óxidos de Fe) a juzgar por ser el Al_d muy cercano al Al_{ox} y el suelo presentar bajo contenido en arcilla.

En conclusión, las características básicas de los suelos seleccionados son típicas de las observadas en los suelos agrícolas Portugueses. Son suelos en su mayoría ácidos (82%), de textura franco-arenosa, con bajo contenido en C_o (media de 10.3 g kg^{-1}), baja capacidad de intercambio catiónico (media de 16.7 $cmol_c \text{ kg}^{-1}$) y pobres en bases de cambio (media del PSB de 61%).

El Fe y Al cuantificados en distintos extractos permite concluir que contienen valores medios de Fe total, y que, son las formas cristalinas de Fe las que predominan en estos suelos (media del 70%). Se observa también que, a pesar del bajo contenido en C_o , el Fe y el Al en complejos organo-metálicos corresponden a la mitad de las formas consideradas no cristalinas.

Tabla 3.4. Hierro total y hierro y aluminio extraídos por disolución selectiva.

Suelo	Fe _t	Fe _{cb} ^c	Fe _{cc} ^c	Fe _{ca} ^c	Fe _d ^c	Al _d ^c	sust. Al
			g kg ⁻¹			mg kg ⁻¹	mol%
CH-201	33.0 (1.3) ^a	0.40 (0.04)	0.23 (0.03)	0.52 (0.02)	5.4 (0.4)	354 (52)	12
CH-202	64.9 (2.3)	0.66 (0.11)	0.43 (0.02)	3.43 (0.36)	29.1 (2.9)	621 (138)	4
CH-203	61.8 (2.1)	0.62 (0.02)	0.40 (0.01)	3.18 (0.08)	18.8 (1.6)	629 (350)	7
CH-204	44.9 (2.4)	0.31 (0.00)	0.22 (0.04)	1.87 (0.03)	20.5 (2.3)	713 (145)	7
CH-205	11.9 (0.8)	0.41 (0.02)	0.17 (0.02)	0.64 (0.00)	4.8 (0.4)	135 (20)	6
CH-206	19.6 (0.6)	0.28 (0.02)	0.17 (0.01)	1.00 (0.17)	3.3 (0.3)	135 (18)	8
CH-207	8.1 (1.1)	0.24 (0.01)	0.14 (0.02)	0.40 (0.03)	2.6 (0.0)	67 (9)	5
CH-208	54.9 (1.5)	0.66 (0.00)	0.51 (0.01)	5.18 (0.12)	27.9 (1.3)	2029 (142)	13
CH-209	2.0 (0.4)	0.10 (0.00)	0.08 (0.02)	0.10 (0.00)	0.5 (0.0)	nd ^d	0
CH-210	30.6 (0.3)	1.05 (0.05)	0.43 (0.01)	1.88 (0.14)	17.4 (1.6)	1232 (180)	13
CH-211	43.8 (0.1)	0.29 (0.03)	0.27 (0.00)	1.58 (0.00)	25.0 (0.1)	965 (138)	7
CH-212	12.7 (0.2)	0.78 (0.03)	0.25 (0.01)	0.29 (0.02)	1.4 (0.1)	130 (77)	16
CH-213	43.9 (3.7)	0.22 (0.05)	0.21 (0.02)	2.95 (0.03)	31.3 (3.0)	1938 (405)	11
CH-214	15.2 (0.1)	1.05 (0.06)	0.43 (0.01)	1.11 (0.15)	2.2 (0.3)	173 (72)	14
CH-215	13.7 (0.5)	0.31 (0.02)	0.25 (0.03)	0.94 (0.07)	2.1 (0.6)	104 (62)	9
CH-216	10.3 (0.6)	0.17 (0.00)	0.13 (0.01)	0.45 (0.03)	2.9 (0.2)	232 (12)	14
CH-217	17.7 (0.4)	0.50 (0.02)	0.27 (0.02)	1.52 (0.01)	3.0 (0.3)	311 (16)	18
CH-218	4.6 (0.4)	0.42 (0.03)	0.23 (0.02)	0.31 (0.05)	0.8 (0.2)	77 (4)	17
CH-219	7.3 (0.6)	0.56 (0.00)	0.25 (0.02)	0.32 (0.01)	1.6 (0.1)	114 (48)	13
CH-220	7.9 (0.2)	0.29 (0.02)	0.23 (0.02)	0.70 (0.00)	1.9 (0.2)	115 (49)	11
CH-221	19.6 (0.2)	0.44 (0.03)	0.18 (0.01)	0.75 (0.06)	3.0 (0.3)	115 (49)	7
CH-222	20.4 (0.8)	0.39 (0.04)	0.20 (0.02)	0.80 (0.02)	2.9 (0.0)	193 (44)	12
CH-223	8.0 (0.8)	0.45 (0.01)	0.13 (0.00)	0.39 (0.00)	2.5 (0.3)	117 (61)	9
CH-224	2.3 (0.8)	0.07 (0.00)	0.01(0.007)	0.03 (0.01)	0.2 (0.1)	74 (273)	57
CH-225	12.9 (0.8)	1.18 (0.08)	0.84 (0.10)	1.03 (0.05)	3.4 (0.3)	542 (126)	25
CH-226	15.5 (0.4)	1.00 (0.12)	1.10 (0.16)	0.91 (0.05)	4.1 (0.4)	344 (265)	15
CH-227	10.0 (1.1)	1.39 (0.04)	0.49 (0.07)	0.74 (0.06)	2.1 (0.1)	266 (62)	21
CH-228	12.7 (0.2)	1.80 (0.04)	1.61 (0.14)	1.11 (0.04)	2.5 (0.2)	268 (157)	18
CH-229	1.8 (0.2)	0.31 (0.04)	0.11 (0.01)	0.11 (0.01)	0.2 (0.1)	nd	0
CH-230	36.8 (3.3)	1.45 (0.09)	0.90 (0.06)	2.93 (0.06)	7.7 (0.5)	73 (79)4	17
CH-231	20.3 (0.8)	0.17 (0.02)	0.13 (0.02)	1.00 (0.06)	7.4 (0.9)	458 (12)	11
CH-232	45.7 (2.7)	0.35 (0.05)	0.31 (0.01)	3.94 (0.10)	17.1 (2.5)	1213 (243)	13
Media	22.3	0.57	0.35	1.32	7.9	450	13
s	17.8	0.42	0.33	1.24	9.4	512	10
CV ^b (%)	80	74	93	94	118	114	75

a- Media $n = 2$ (\pm desviación típica, s); b- Coeficiente de variación; c- Fe y Al cuantificados en los sucesivos extractos del fraccionamiento de P. Cada fracción corresponde, por lo tanto, a formas individuales de Fe tal como se describe en el Apartado 2.1.2.; d- nd – no detectabl

Tabla 3.5. Fósforo extraíble por oxalato e hierro y aluminio extraíbles por oxalato y pirofosfato.

Suelo	P _{ox} mg kg ⁻¹	Fe _{ox} g kg ⁻¹	Al _{ox} mg kg ⁻¹	Fe _p	Al _p
CH-201	170 (4) ^a	0.59 (0.00)	1336 (75)	85 (5)	53 (0)
CH-202	189 (20)	1.88 (0.04)	2144 (33)	154 (25)	84 (40)
CH-203	186 (3)	1.81 (0.01)	847 (37)	599 (69)	159 (76)
CH-204	27 (2)	0.95 (0.00)	569 (23)	547 (87)	435 (37)
CH-205	196 (4)	0.80 (0.01)	203 (3)	470 (25)	128 (36)
CH-206	71 (2)	0.81 (0.00)	203 (10)	289 (31)	102 (0)
CH-207	49 (3)	0.62 (0.02)	255 (16)	521 (60)	127 (34)
CH-208	195 (8)	2.56 (0.75)	606 (53)	897 (24)	234 (33)
CH-209	78 (2)	0.17 (0.02)	128 (10)	223 (9)	151 (0)
CH-210	769 (33)	2.10 (0.02)	424 (47)	878 (99)	52 (0)
CH-211	129 (13)	1.04 (0.04)	334 (71)	76 (4)	52 (1)
CH-212	94 (1)	1.06 (0.03)	159 (50)	1176 (52)	489 (103)
CH-213	46 (4)	0.96 (0.07)	355 (24)	497 (63)	229 (38)
CH-214	502 (12)	2.50 (0.04)	567 (33)	1324 (56)	259 (74)
CH-215	77 (1)	1.11 (0.02)	667 (46)	644 (2)	433 (35)
CH-216	15 (0)	0.49 (0.02)	593 (37)	312 (1)	430 (34)
CH-217	81 (2)	1.57 (0.04)	311 (48)	626 (62)	155 (73)
CH-218	44 (0)	0.87 (0.05)	260 (14)	813 (126)	254 (69)
CH-219	133 (2)	1.06 (0.05)	244 (50)	885 (30)	256 (1)
CH-220	45 (1)	0.95 (0.04)	249 (10)	602 (1)	256 (2)
CH-221	172 (6)	0.84 (0.01)	557 (18)	513 (34)	414 (72)
CH-222	184 (6)	0.82 (0.05)	626 (17)	518 (30)	432 (38)
CH-223	145 (7)	0.62 (0.02)	262 (4)	599 (64)	307 (68)
CH-224	38 (2)	0.07 (0.02)	66 (3)	40 (9)	nd ^c
CH-225	1100 (29)	2.72 (0.11)	3849 (114)	2463 (149)	3401 (27)
CH-226	331 (56)	2.61 (0.05)	7624 (222)	2166 (143)	3539 (109)
CH-227	363 (7)	2.52 (0.01)	1289 (11)	1947 (160)	842 (41)
CH-228	186 (23)	4.35 (0.03)	2861 (40)	4023 (54)	2337 (33)
CH-229	119 (6)	0.50 (0.03)	475 (12)	383 (2)	407 (75)
CH-230	316 (4)	4.62 (0.08)	1866 (26)	2142 (25)	894 (3)
CH-231	39 (1)	0.55 (0.01)	519 (37)	250 (3)	358 (4)
CH-232	32 (1)	1.55 (0.07)	775 (20)	840 (14)	565 (5)
Media	191	1.43	976	859	557
s	225	1.08	1452	838	857
CV ^b (%)	117	76	149	98	154

a- Media $n = 2$ (\pm desviación típica, s); b- coeficiente de variación; c- nd – no detectable.

Tabla 3.6. Relaciones entre formas de hierro y de fósforo en el suelo.

Suelo	Fe_d/Fe_f^a	Fe_{ox}/Fe_f^a	MSF ^c mmol kg ⁻¹	GSF ^d %
CH-201	0.8	0.1	30	18
CH-202	0.9	0.1	57	11
CH-203	0.8	0.1	32	19
CH-204	0.9	0.04	19	5
CH-205	0.8	0.1	11	58
CH-206	0.7	0.2	11	21
CH-207	0.8	0.2	10	16
CH-208	0.8	0.1	34	18
CH-209	0.6	0.2	4	64
CH-210	0.8	0.1	27	93
CH-211	0.9	0.1	15	27
CH-212	0.5	0.4	12	24
CH-213	0.9	0.03	15	10
CH-214	0.5	0.5	33	49
CH-215	0.6	0.3	22	11
CH-216	0.8	0.1	15	3
CH-217	0.6	0.3	20	13
CH-218	0.4	0.5	13	11
CH-219	0.6	0.4	14	31
CH-220	0.6	0.3	13	11
CH-221	0.8	0.2	18	31
CH-222	0.7	0.2	19	31
CH-223	0.7	0.2	10	45
CH-224	0.5	0.3	2	67
CH-225	0.5	0.4	96	37
CH-226	0.6	0.4	165	7
CH-227	0.4	0.5	46	25
CH-228	0.4	0.6	92	7
CH-229	0.3	0.6	13	29
CH-230	0.7	0.4	76	14
CH-231	0.9	0.1	15	9
CH-232	0.8	0.1	28	4
Media	0.7	0.3	31	26
s	0.2	0.2	33	21
CV ^b (%)	25	71	108	82

a- Fe_f es la suma del Fe de todas las fracciones del extraccionamiento secuencial y corresponderá "grosso modo" al Fe_d determinado en una extracción simple; b) coeficiente de variación; c) $MSF \text{ (mmol kg}^{-1}\text{)} = 0.5(Fe_{ox} + Al_{ox})$ es la capacidad máxima de sorción de P; d) Grado de saturación en P: $GSF \text{ (%) } = [P_{ox}/MSF]100$ (van der Zee et al., 1987; van der Zee y van Riemsdijk 1986; van der Zee y van Riemsdijk, 1988).

3.1.3. Formas de P

El contenido de P de los suelos, en sus diversas formas, está indicado en las Tablas 3.7 y 3.8. De acuerdo con el objetivo inicial del estudio, los suelos presentan un contenido muy variable de P.

El contenido en P total (P_t) varía entre 91 (CH-224) y 1430 mg kg⁻¹ (CH-210) y únicamente dos suelos tienen contenidos superiores a 1000 mg kg⁻¹. Lindsay (1979) cita 600 mg kg⁻¹ como valor promedio de P_t en el suelo. Los suelos con contenidos más elevados de P_t y P inorgánico (P_i) son también los suelos que han recibido mayores aportes de fertilizantes fosfatados. La relación $(P_i+P_o)/P_t$ oscila entre 0.49 (CH-213) y 1.0 (CH-224 y 229, Tabla 3.9). Cuanto menor es esta relación, mayor es la proporción del llamado “P residual” (P_r) y, en principio, la proporción de P biodisponible a muy largo plazo.

El contenido en P orgánico (P_o , Tabla 3.7) oscila entre 5 (CH-224) y 384 mg kg⁻¹ (CH-230). El porcentaje de P_o respecto al P_t varía entre 6% (CH-224) y 55% (CH-228, Tabla 3.9). Según Stevenson (1994) las formas orgánicas de P constituyen de un 15 a un 80% del P total y dependen del uso y composición del suelo. Seis suelos tienen una proporción de P_o considerable (> 40%), lo que puede constituir, en principio, una reserva de P importante para la nutrición de los cultivos. Una vez más, el elevado porcentaje de P_o en el suelo CH-228 (horizonte subsuperficial de un Cambisol), refleja el aporte de material orgánico (purín de ganado vacuno) y su migración, que es facilitada por su localización geográfica en una región de clima más húmedo. Hay que notar aún que la más elevada razón C_o/P_o en este horizonte sub-superficial, puede significar que, parte de este P orgánico ha sido lavado del perfil. De hecho, el purín tiene, en general, bajo coeficiente N:P (6 – 3:1) en relación al adecuado para la nutrición vegetal (7 – 11:1), lo que conduce a una acumulación de P en el suelo cuando se aplica éste repetidamente, aumentando considerablemente las pérdidas de P por escorrentía o drenaje (Mozaffari y Sims, 1994; Siemens, 2004; Smith et al., 1998). La reducción de estas pérdidas de P es hoy un tema importante en la gestión ambiental de los residuos orgánicos.

La relación C_o/P_o del conjunto de los suelos es claramente inferior a 300 (excepto en el suelo CH-224) no siendo, por tanto, de esperar inmovilización de P (Santos, 1996). El P_{oNaOH} y P_{ocb} representan las fracciones del P_o más biodisponible. La relación P_{of}/P_o (P orgánico cuantificado por el fraccionamiento, P_{of} , frente al P orgánico total) representa pues, en principio, la proporción de la fracción más biodisponible del P_o , siendo en promedio del 36% (de 10% en CH-211 hasta 87% en CH-224).

En los suelos estudiados, el 47% del P total está en la fracción inorgánica, el 30% en la orgánica y el 23 % es P residual. Es decir, aproximadamente la mitad del P total está en formas inorgánicas de distinta disponibilidad y la otra mitad, se reparte casi por igual entre el P residual de baja disponibilidad (reserva de P a muy largo plazo) y el P_o con una biodisponibilidad controlada por la tasa de mineralización.

Las cantidades de P extraídas en las distintas etapas del fraccionamiento indican en principio distintos niveles de biodisponibilidad y además permiten, hasta cierto punto, asociar el P a determinadas fases sólidas (Ruiz et al, 1997), identificando así las “formas” de P presentes en los suelos. Los suelos estudiados son naturalmente pobres en P litogénico, con un promedio del 8% de P_{HCl} (que mide el P en apatito litogénico), excepto en el suelo CH-203 con un valor de 60% (Tabla 3.8 y Fig 3.1). Se observa que el 65% del P está en las fracciones P_{NaOH} , P_{cb} y P_{cc} . Estas fracciones corresponden a formas de P más lábiles relacionadas con formas no cristalinas de Fe y Al, complejos organo-metálicos y a fosfatos de Ca más solubles (Barberis et al., 1996; Ruiz et al, 1997). De hecho, son significativos los coeficientes de correlación entre el $P_{NaOH} + P_{cb}$ y el Fe_{ox} ($r = 0.45$; $p < 0.05$), Fe_p ($r = 0.47$; $p < 0.01$), Al_p ($r = 0.52$; $p < 0.01$) y el C_o ($r = 0.75$; $p < 0.001$), y el P_{cc} con el Ca^{2+} intercambiable ($r = 0.43$; $p < 0.01$), estando pues de acuerdo con el fundamento de la extracción secuencial de P utilizada.

El P ocluido en los óxidos de Fe de poca cristalinidad (P_{ca}) representa 9% del P total extraído, y el ocluido en los óxidos de Fe cristalinos (P_d) el 15% del P total extraído. Sin embargo, la razón molar P_{ca}/Fe_{ca} varía entre 1.5 y 12.5×10^{-2} con un promedio de 5.2×10^{-2} mientras el P_d/Fe_d presenta valores entre 0.3 y 8.6×10^{-2} y un promedio de 1.9×10^{-2} (Tabla 3.9). Es decir, aunque en valor absoluto el P_d sea superior al P_{ca} , los óxidos poco cristalinos presentan mayor proporción de P ocluido. También, los suelos con mayor contenido en P Olsen son los que presentan mayor coeficiente molar P_{ca}/Fe_{ca} lo que sugiere que, una fracción de P del abonado fue ocluida mayoritariamente en los óxidos de Fe poco cristalinos en procesos de sorción lenta. El P ocluido en los óxidos cristalinos no presenta una relación consistente con el nivel de aplicación del abonado fosfatado; de hecho, la razón molar P_d/Fe_d parece depender, principalmente, de la edafogénesis. Dicha relación, en diversos suelos, está relacionada con la proporción hematites/goethita de la fracción arcilla (Ruiz et al., 1997; Torrent et al., 1992; Torrent, 1997). En cuanto a la sorción de P, la goethita parece poseer una más elevada relación P/Fe que la hematites, a causa de la menor área superficial de la goethita (Taylor y Schwertmann, 1974) mientras que la hematites parece poseer mayor capacidad de ocluir P (Galvez, 1999).

La escasa cantidad de P extraída por el NaOAc (P_{aa}), que cuantifica los fosfatos de calcio pedogénicos de menor solubilidad, puede indicar que la mayor parte de los fosfatos cálcicos de mayor solubilidad ya fueron retirados en las fracciones anteriores y que el fosfato del abonado se ha acumulado en fosfatos más solubles. De hecho, el principal abonado fosfatado utilizado en Portugal ha sido tradicionalmente el superfosfato cálcico que contiene P en formas químicas solubles en agua y pasa a fosfatos cálcicos de menor solubilidad en el suelo (Sample et al., 1986).

El efecto del abonado en el contenido y formas en P del suelo lo dan, por ejemplo, las muestras correspondientes a los horizontes sub-superficiales (CH-220, 226 y 228) que presentan menores valores en P total y en las diferentes fracciones, siendo la diferencia más elevada en las fracciones más lábiles (P_{NaOH} , P_{cb} y P_{cc}). Además, se observa en los sobrefertilizados (Tabla 3.10, P Olsen >35 mg kg⁻¹) que el P en esas fracciones corresponde al 82% del P total cuantificado en el fraccionamiento, mientras que en los suelos con muy bajo contenido en P (P Olsen ≤ 4 mg kg⁻¹, considerado como en su estado natural) corresponde a sólo el 32%. Más concretamente, en los suelos sobrefertilizados la proporción de P_{cb} y P_{cc} en el P inorgánico es muy superior (18 y 11% respectivamente) al de los suelos pobres (valores alrededor del 4%). Además, se observa que en los suelos sobrefertilizados, el P total tiene un valor medio de 680 y en los suelos pobres de 330 mg kg⁻¹. La distribución entre formas inorgánicas y orgánicas en el P total es de 60% en P_i y de 27% en P_o para los suelos sobrefertilizados mientras en los suelos pobres en P es de 18% (P_i) y 40% (P_o). Así, los datos indican que el abonado ocasionó: (i) aumento del valor de P total del suelo causado principalmente por el enriquecimiento en P inorgánico, y (ii) enriquecimiento en P de las fracciones lábiles, mayoritariamente P_{cb} y P_{cc} . También Hartikainen (1991) señala que el abonado fosfatado parece contribuir significativamente al contenido de P inorgánico del suelo, sobre todo al de las fracciones Al-P y Fe-P. Podemos destacar el papel que el P orgánico parece tener en el suministro de P a los cultivos en los suelos pobres en P. Esta situación es citada por ejemplo por Oehl et al., (2001) en relación a la disponibilidad de P en suelos bajo agricultura ecológica.

Tabla 3.7. Fósforo total, inorgánico, orgánico y residual de los suelos.

Suelo	P _t	P _i	P _o	P _r ^c
	mg kg ⁻¹			
CH-201	375(5) ^a	229(19)	97 (9)	50
CH-202	338(23)	190(16)	61 (15)	86
CH-203	940(38)	707(39)	71 (0)	163
CH-204	354(10)	54(1)	135 (4)	164
CH-205	415(5)	265(3)	105 (7)	46
CH-206	249(2)	143(3)	58 (8)	48
CH-207	177(1)	64(4)	66 (3)	47
CH-208	746(15)	299(1)	166 (26)	281
CH-209	147(2)	93(6)	29 (3)	25
CH-210	1430(25)	1110(81)	183 (101)	137
CH-211	452(4)	201(34)	127 (32)	124
CH-212	211(4)	115(2)	62 (8)	34
CH-213	355(27)	94(2)	79 (2)	181
CH-214	855(51)	562(2)	121 (19)	172
CH-215	333(10)	117(2)	100 (4)	115
CH-216	171(0)	26(0)	80 (0)	66
CH-217	223(4)	99(1)	70 (11)	55
CH-218	144(3)	49(2)	57 (8)	39
CH-219	299(5)	150(4)	57 (12)	92
CH-220	173(1)	55(2)	65 (1)	53
CH-221	583(13)	230(15)	247 (30)	106
CH-222	536(19)	262(11)	156 (30)	118
CH-223	400(1)	179(9)	151 (6)	70
CH-224	91(1)	86(17)	5 (3)	0
CH-225	1728(28)	1312(118)	332 (70)	84
CH-226	417(15)	202(9)	131 (19)	84
CH-227	753(0)	356(70)	325 (31)	72
CH-228	343(0)	108(0)	188 (18)	48
CH-229	230(6)	126(3)	118 (18)	0
CH-230	920(0)	385(74)	384 (17)	151
CH-231	405(35)	81(8)	162 (35)	162
CH-232	414(10)	84(0)	139 (20)	192
Media	475	251	129	96
s	364	289	87	62
CV ^b (%)	77	115	67	65

a- Media $n = 2$ (\pm desviación típica, s); b- coeficiente de variación; c- $P_r = P_t - (P_i + P_o)$

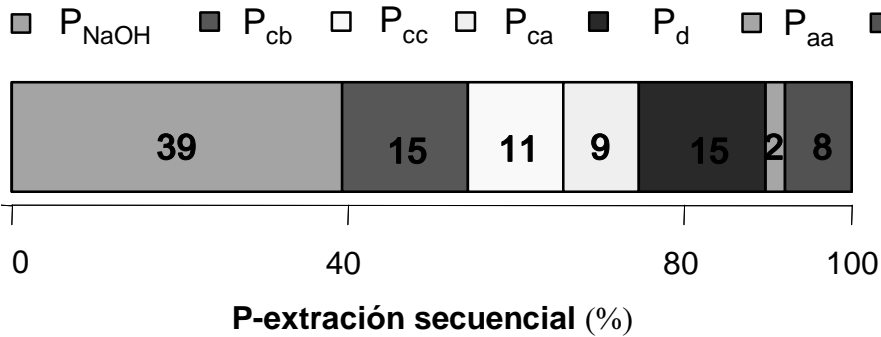


Figura 3.1. Asignación del fósforo (%) a las distintas fracciones cuantificadas a través de la extracción secuencial.

El GSF (Tabla 3.6) es una medida de la saturación en P de las superficies adsorbentes. El denominador de esta relación $[0.5(Al_{ox} + Fe_{ox})]$ representa, en cierto modo, la capacidad máxima de sorción de P (MSF) en suelos ácidos, en donde los sorbentes de P son compuestos (óxidos y complejos organo-metálicos) poco cristalinos de Fe y Al. Según Lookman et al. (1995) corresponde a parte reactiva, y no ocluida, de la matriz del suelo en contacto con la disolución. De acuerdo con este criterio, el valor de la MSF varía en nuestros suelos entre 2 mmol kg^{-1} en el regosol CH-224 hasta 165 mmol kg^{-1} en el cambisol CH-226. No obstante, la ecuación [3.6] indica que, en nuestros suelos, la capacidad máxima de sorción evaluada a través de la ecuación de Langmuir (Apartado 3.2) es solo una pequeña parte de la MSF, sugiriendo que el coeficiente 0.5 puede sobrestimar la máxima capacidad de sorción de P de nuestros suelos:

$$Q_{\max} (\text{mmol kg}^{-1}) = 2.4 + 0.17 \text{ MSF} \quad R^2 = 0.922, (p < 0.001) \quad n = 32 \quad [3.6]$$

Un valor de 25% para el GSF es indicado, como referido anteriormente, como límite para prevenir pérdidas de P por escorrentía o drenaje con impacto ambiental en la calidad del agua (Beauchemin et al., 1999; de Smet et al., 1996a; Leinweber et al., 1997; Sims et al., 1998; van der Zee et al., 1990??). Según este criterio, ese valor es excedido en los suelos CH-205, 209, 210, 211, 214, 219, 221, 222, 223, 224 y 225. Es importante señalar que todas las muestras de los horizontes sub-superficiales presentan un GSF menor que el de los correspondientes horizontes superficiales, principalmente debido a su menor contenido en P. Esta situación revela que las capas sub-superficiales de algunos suelos pueden, de hecho, funcionar como “tampón” para el transporte del P por drenaje interno, siempre que el movimiento del agua no ocurra mayoritariamente en fisuras o macroporos.

Tabla 3.8. Fracciones de fósforo obtenidas en la extracción secuencial.

Suelo	P_{NaOH}	P_{cb}	P_{cc}	P_{ca}	P_d	P_{oa}	P_{HCl}	P_{o-NaOH}	P_{o-cb}
	mg kg ⁻¹								
CH-201	2.3(0.4) ^a	55.5(3.9)	144.8(17.1)	20.7(0.4)	11.9(1.9)	8.2(0.4)	31.4(3.7)	10.4 (0.4)	5.9 (1.8)
CH-202	1.4(0.3)	50.5(0.1)	80.0(5.4)	42.8(4.3)	50.5(5.4)	7.5(1.2)	17.0(0.2)	4.4 (0.4)	3.3 (1.8)
CH-203	24.3(0.3)	83.1(1.8)	44.4(2.1)	67.2(4.2)	75.8(7.0)	46.7(2.5)	504.6(87.2)	8.4 (0.8)	8.2 (3.0)
CH-204	40.6(3.4)	6.6(0.7)	3.4(1.4)	20.7(1.9)	122.1(7.9)	7.6(0.6)	2.6(1.1)	34.0 (0.5)	3.4 (1.5)
CH-205	138.2(7.6)	59.1(2.7)	29.7(4.6)	34.4(3.4)	37.3(6.1)	8.3(1.3)	26.4(14.0)	13.6 (2.0)	4.7 (1.8)
CH-206	34.3(2.3)	19.2(1.2)	10.9(1.0)	26.4(1.3)	28.8(4.9)	7.0(0.3)	50.1(1.9)	11.0 (0.6)	5.0 (0.4)
CH-207	65.1(2.8)	5.3(0.8)	2.8(0.7)	10.2(0.1)	14.3(1.5)	1.1(0.2)	0.8(0.5)	27.9 (1.1)	1.2 (0.8)
CH-208	137.8(4.5)	68.2(7.5)	27.7(2.0)	107.1(6.7)	185.5(23.7)	18.2(1.1)	8.6(1.3)	13.5 (2.4)	8.3 (1.5)
CH-209	86.7(2.0)	6.9(0.5)	4.5(0.2)	5.0(1.2)	4.5(0.3)	0.6(0.02)	0.6(0.1)	11.8 (0.0)	1.3 (0.4)
CH-210	83.5(3.0)	549.6(27.7)	377.7(39.0)	130.4(8.8)	92.7(8.2)	15.0(0.3)	11.3(0.8)	23.6 (2.2)	42.3 (5.5)
CH-211	4.9(0.5)	66.2(3.2)	111.7(9.1)	31.9(5.9)	65.5(9.9)	7.2(0.6)	13.0(3.8)	6.3 (0.4)	5.9 (2.9)
CH-212	80.2(1.6)	21.7(2.0)	8.2(1.0)	6.5(0.3)	7.7(1.3)	2.7(0.9)	7.5(3.0)	17.6 (3.0)	3.5 (0.1)
CH-213	91.4(5.9)	5.1(0.8)	4.2(1.6)	26.6(3.9)	116.5(2.9)	7.6(0.5)	1.4(0.4)	21.2 (2.5)	1.6 (0.7)
CH-214	376.7(23.0)	80.0(8.4)	61.5(7.3)	44.7(5.8)	38.8(13.1)	6.0(0.8)	12.2(3.5)	56.4 (12.4)	12.0 (1.0)
CH-215	98.7(1.1)	5.4(0.7)	7.6(2.4)	22.8(2.0)	31.8(7.8)	3.9(1.1)	3.8(1.9)	26.8 (1.2)	3.5 (1.7)
CH-216	30.5(2.9)	1.7(0.1)	1.0(0.2)	8.3(1.7)	31.4(2.4)	2.4(0.2)	1.2(0.4)	30.2 (4.5)	1.2 (0.2)
CH-217	45.9(2.2)	23.9(0.3)	8.1(0.8)	26.6(1.8)	18.7(3.9)	3.4(0.2)	3.0(0.9)	12.8 (0.6)	5.5 (1.1)
CH-218	52.5(4.2)	3.8(0.4)	2.0(1.4)	4.5(1.2)	4.5(0.2)	0.6(0.04)	0.4(0.2)	24.7 (0.7)	0.6 (0.4)
CH-219	128.7(4.1)	9.1(0.6)	6.8(1.8)	8.7(1.9)	14.2(1.1)	2.0(0.6)	0.7(0.2)	28.1 (3.5)	4.4 (0.4)
CH-220	41.3(0.6)	4.3(0.4)	4.3(0.7)	13.2(2.4)	15.8(1.6)	1.5(0.5)	0.6(0.2)	10.5 (1.2)	4.4 (1.1)
CH-221	169.5(4.3)	42.9(2.7)	19.8(2.4)	33.7(1.6)	64.5(7.9)	7.3(0.6)	18.0(2.0)	54.2 (4.1)	11.7 (1.7)
CH-222	194.7(10)	32.7(1.0)	12.6(0.6)	31.2(1.9)	64.2(6.4)	6.6(0.1)	18.1(4.1)	32.8 (5.6)	11.4 (0.0)
CH-223	159.0(19)	19.2(1.5)	12.3(3.0)	14.9(1.9)	23.9(4.3)	2.4(0.4)	2.0(0.4)	49.0 (0.3)	10.3 (0.1)
CH-224	37.8(2.1)	5.5(0.5)	1.8(0.6)	1.9(0.6)	5.6(1.2)	2.4(0.6)	25.9(4.5)	4.0 (1.3)	0.4 (0.0)
CH-225	995(35.2)	137.9(5.9)	80.8(11.7)	31.7(1.2)	25.0(3.7)	4.0(0.5)	5.3(0.6)	141.6 (48.1)	14.4 (1.8)
CH-226	189.5(8.3)	15.0(1.7)	12.9(1.6)	11.8(2.4)	16.8(3.3)	2.6(0.05)	1.5(0.3)	45.9 (1.7)	2.3 (0.3)
CH-227	273.2(8.8)	110.7(4.3)	46.9(4.4)	27.6(1.7)	15.8(2.2)	3.1(0.6)	2.8(0.3)	64.2 (8.4)	28.6 (0.7)
CH-228	89.4(6.0)	31.9(2.2)	15.8(2.6)	12.7(2.5)	12.8(0.9)	2.4(0.2)	1.3(0.3)	37.3 (0.2)	7.5 (0.4)
CH-229	114.5(4.9)	21.3(2.9)	11.4(1.4)	5.5(1.7)	6.6(0.03)	0.7(0.09)	0.8(0.2)	36.0 (3.2)	7.8 (0.9)
CH-230	230.2(6.9)	64.8(2.5)	33.0(3.1)	60.6(4.4)	78.4(1.9)	16.5(1.0)	77.6(3.7)	66.2 (3.3)	14.5 (4.6)
CH-231	77.7(4.3)	3.4(0.5)	2.5(0.4)	22.9(1.7)	137.4(23.7)	6.8(0.9)	2.6(0.2)	22.8 (1.2)	2.6 (0.4)
CH-232	59.6(2.9)	1.8(0.5)	2.8(0.9)	33.3(3.5)	195.5(26.2)	11.8(0.05)	2.5(0.2)	36.4 (1.1)	2.3 (0.6)
Media	129.9	50.4	37.3	29.6	50.5	7.0	26.7	30.7	7.5
s	175.8	95.9	70.0	27.8	50.9	8.4	87.4	26.2	8.4
CV ^b (%)	135	190	188	94	101	120	327	85	112

a- Media $n = 2$ (\pm desviación típica, s); b- Coeficiente de variación.

Tabla 3.9 Relaciones entre formas de fósforo y entre éstas y algunas propiedades del suelo.

Suelo	C _o /P _o	P _o /P _t	P _{of} ^a /P _o	P _{i+o} /P _t	P _{ca} /Fe _{ca}	P _d /Fe _d
			%		moles, × 10 ⁻²	
CH-201	110	26	17	0.87	7.1	0.4
CH-202	108	18	13	0.74	2.2	0.3
CH-203	91	8	23	0.83	3.8	0.7
CH-204	91	38	28	0.54	2.0	1.1
CH-205	67	25	17	0.89	9.7	1.4
CH-206	103	23	27	0.81	4.8	1.6
CH-207	113	37	44	0.73	4.6	1.0
CH-208	54	22	13	0.62	3.7	1.2
CH-209	176	20	45	0.83	9.0	1.6
CH-210	113	13	36	0.90	12.5	1.0
CH-211	62	28	10	0.73	3.6	0.5
CH-212	189	29	34	0.84	4.0	1.0
CH-213	87	22	29	0.49	1.6	0.7
CH-214	77	14	57	0.80	7.2	3.2
CH-215	59	30	30	0.65	4.3	2.7
CH-216	80	47	39	0.62	3.4	1.9
CH-217	134	31	26	0.75	3.2	1.1
CH-218	129	39	45	0.73	2.6	1.1
CH-219	94	19	57	0.69	4.9	1.6
CH-220	27	38	23	0.69	3.4	1.5
CH-221	85	42	27	0.82	8.1	3.9
CH-222	66	29	28	0.78	7.1	4.0
CH-223	84	38	39	0.82	6.8	1.7
CH-224	437	6	87	1.00	11.9	8.6
CH-225	92	19	47	0.95	5.5	1.3
CH-226	126	32	37	0.80	2.3	0.7
CH-227	48	43	29	0.90	6.7	1.4
CH-228	105	55	24	0.86	2.1	0.9
CH-229	103	51	37	1.06	9.5	5.1
CH-230	44	42	21	0.84	3.7	1.8
CH-231	29	40	16	0.60	4.1	3.4
CH-232	32	34	28	0.54	1.5	2.1
Media	100	30	32	0.77	5.2	1.9
s ^b	71	12	15	0.13	2.9	1.6
CV ^c (%)	71	40	48	17	56	87

a- P_{of} = P_{oNaOH} + P_{oCB}; b- Desviación típica; c- Coeficiente de variación

3.1.4. Índices de disponibilidad de P

Los suelos muestreados presentan una amplia gama de valores de P Olsen (3 – 116 mg kg⁻¹, Tabla 3.10), de acuerdo con el criterio inicial de muestreo. Los valores del P cuantificado por el método de Egnér et al. (1960) también permiten afirmar que los suelos poseen clases de fertilidad muy distintas, desde valores muy bajos a muy altos. La comparación entre los valores ofrecidos por los dos métodos es difícil, no siendo posible establecer una correlación entre ellos. Así, el método de Egnér presenta no solamente mayor variabilidad entre suelos sino que también parece sobrestimar el P en los suelos calcáreos, que según los valores de P Olsen pertenecen a una clase de fertilidad media. Fernandes et al. (1999) propusieron la siguiente ecuación de regresión, con escaso valor predictivo, para la conversión del P Olsen en P Egnér:

$$P \text{ (Egnér, mg kg}^{-1}\text{)} = -18.744 + 0.955P \text{ Olsen} + 2.312\text{CIC}$$

$$R^2_{aj} = 0.496 \quad [3.5]$$

Cuando se utiliza un extractante ácido y un agente acomplejante (ácido acético y lactato de amonio), como en el método de Egnér, se disuelven los fosfatos de calcio de menor solubilidad y se sobrestima el P disponible, tal como se evidencia en los suelos CH-201, 202, 203 y 211 (Tabla 3.10).

Sí observamos la asignación de los suelos a clases de fertilidad (Tabla 3.10) y, dado que el material parental de los suelos es generalmente pobre en P (P litogénico), los suelos CH-205, 210, 214, 223, 225, 227 y 229 son sobrefertilizados. Sin embargo, por su distinto comportamiento, como adelante se verá, en este trabajo se optó por llamar sobrefertilizados sólo a los suelos con P Olsen >50 mg kg⁻¹.

El P Olsen presenta correlación significativa (Tabla 3.11) con todas las formas de P, con el GSF y, aunque débilmente, con la capacidad tampón calculada para la concentración de P en el extracto 1:1, y con la constante b de Freundlich (Tablas 3.14 y 3.15). De este modo, y de acuerdo con la extracción secuencial de P, se obtiene una buena estimación del P Olsen, a partir de la siguiente ecuación lineal:

$$P \text{ Olsen (mg kg}^{-1}\text{)} = 8 + 0.09P_{\text{NaOH}} + 0.18P_{\text{cb}}$$

$$R^2_{aj} = 0.852, (p < 0.001) \quad n = 32 \quad [3.6]$$

Tabla 3.10. Índices de disponibilidad de fósforo.

Suelo	P Olsen	P _{1:1a}	P _{1:1b}	P Egnér-Riehm ^c	Clase de fertilidad
	mg kg ⁻¹				
CH-201	11.4 (1) ^a	0.10 (0.01)	0.08 (0.00)	112 (0)	Muy alto
CH-202	10.6 (0)	0.04 (0.01)	0.03 (0.00)	74 (1)	Alto
CH-203	23.5 (1)	0.23 (0.00)	0.19 (0.02)	76 (0)	Alto
CH-204	6.0 (0)	0.17 (0.02)	0.02 (0.00)	7 (0)	Muy bajo
CH-205	44.7 (1)	6.55 (0.39)	4.43 (0.45)	108 (1)	Muy alto
CH-206	8.1 (0)	0.34 (0.00)	0.19 (0.00)	23 (0)	Médio
CH-207	18.9 (0)	0.45 (0.03)	0.22 (0.00)	27 (3)	Médio
CH-208	23.4 (1)	0.30 (0.03)	0.09 (0.00)	30 (1)	Médio
CH-209	40.7 (1)	4.86 (0.37)	4.43 (0.11)	64 (4)	Alto
CH-210	116.1 (15)	2.37 (0.16)	2.13 (0.19)	395 (7)	Muy alto
CH-211	10.5 (1)	0.05 (0.01)	0.04 (0.01)	85 (2)	Alto
CH-212	30.0 (2)	2.43 (0.06)	0.52 (0.02)	54 (0)	Alto
CH-213	7.7 (0)	0.05 (0.00)	0.03 (0.00)	6 (0)	Muy bajo
CH-214	76.3 (7)	2.82 (0.04)	1.88 (0.01)	123 (5)	Muy alto
CH-215	13.8 (0)	0.27 (0.05)	0.03 (0.00)	14 (0)	Bajo
CH-216	2.5 (0)	0.08 (0.02)	0.02 (0.00)	3 (0)	Muy bajo
CH-217	13.7 (1)	0.83 (0.00)	0.19 (0.01)	26 (1)	Médio
CH-218	15.7 (0)	0.38 (0.04)	0.12 (0.01)	28 (1)	Médio
CH-219	41.5 (2)	0.89 (0.26)	0.37 (0.01)	85 (4)	Alto
CH-220	6.2 (0.3)	0.67 (0.37)	0.05 (0.01)	9 (1)	Muy bajo
CH-221	35.4 (1)	1.24 (0.00)	0.96 (0.01)	84 (4)	Alto
CH-222	36.4 (1)	1.55 (0.24)	0.79 (0.10)	83 (2)	Alto
CH-223	45.8 (0)	3.04 (0.01)	2.74 (0.19)	106 (3)	Muy alto
CH-224	12.2 (4)	2.43 (0.01)	1.93 (0.05)	27 (1)	Médio
CH-225	114.3 (0)	0.72 (0.03)	0.47 (0.00)	542 (39)	Muy alto
CH-226	21.4 (2)	0.12 (0.02)	0.05 (0.00)	39 (1)	Médio
CH-227	65.0 (0)	0.41 (0.02)	0.23 (0.01)	260 (12)	Muy alto
CH-228	13.1 (0)	0.18 (0.00)	0.05 (0.01)	18 (2)	Bajo
CH-229	35.8 (0)	1.01 (0.01)	0.73 (0.02)	90 (4)	Muy alto
CH-230	33.0 (2)	0.05 (0.01)	0.04 (0.00)	54 (1)	Alto
CH-231	4.2 (0)	0.10 (0.01)	0.03 (0.00)	10 (2)	Muy bajo
CH-232	4.0 (0)	0.76 (0.07)	0.03 (0.00)	3 (0)	Muy bajo
Medio	29.4	0.39	0.72	83	–
S	28.3	0.49	1.18	113	–
CV ^b (%)	96	126	164	136	–

a- Media $n = 3$ (\pm desviación típica, s); b- Coeficiente de variación; Método oficial en Portugal (Egnér et al., 1960).

Tabla 3.11. Coeficientes de correlación de Pearson entre el P Olsen y distintas formas de fósforo y algunas constantes ($p < 0.001$).

P_i	P_i	P_o	P_{NaOH}	P_{cb}	P_{cc}	P_{ca}	P_{oNaOH}	P_{ocb}	P_{ox}	$P_{1:1b}$	GSF	b	$CT_{1:1b}$
0.80	0.85	0.49**	0.71	0.72	0.59	0.44	0.61	0.77	0.89	0.42*	0.67	-0.36*	-0.36*

Significativos a $p < 0.01$ (**) y $p < 0.05$ (*).

Esta ecuación sugiere que el método de Olsen parece cuantificar, en nuestros suelos, esencialmente el P sorbido en compuestos de Fe y Al poco cristalinos y en complejos organo-metálicos y el P en algunos fosfatos más solubles.

El $P_{1:1}$, (concentración de P en equilibrio-CPE) es aproximadamente igual al valor de la intersección de una curva Q/I con el eje de abcisas, es decir, la concentración de P en disolución cuando la ordenada es cero (intercambio de P entre la fase sólida y la líquida = 0, es decir, sensiblemente el valor de EPC_0 como definido por White y Beckett, 1964). Hartikainen (1991) encontró una elevada correlación ($r = 0.96$; $p < 0.001$) entre la CPE calculada a partir de la curva Q/I y el P soluble en agua. Para la nutrición de las plantas cultivadas, valores de CPE alrededor de 0.2 mg L^{-1} (de 0.03 a 0.7 mg L^{-1}) son considerados suficientes (Olsen y Khasawneh, 1986). En nuestro caso, todos los suelos presentan valores de $P_{1:1a}$ superiores a 0.03 mg L^{-1} . Es claro, sin embargo, que para una nutrición adecuada, la concentración de P en disolución deberá ser mantenida a lo largo del ciclo vegetativo, lo que está, por su lado, relacionado con la capacidad tampón de los suelos. El P Olsen, parece ofrecer una medida del P disponible, más relacionada con la capacidad tampón de los suelos y cuantifica P en disolución y parte del P adsorbido (Holford, 1980; Solís y Torrent, 1989a). En nuestros suelos está escasamente correlacionado con el $P_{1:1b}$ ($r = 0.42$; $p < 0.05$) lo que puede significar que en grupos de suelos con un amplio intervalo de variación en P, el P extraído por el método de Olsen está fundamentalmente relacionado con el P sorbido en la fase sólida y con las características de esa fase que determinan los procesos de adsorción/desorción y precipitación/disolución, como sugiere la Ecuación [3.6].

En resumen, los suelos presentan cantidades muy variables de P, con valores de P Olsen desde 3 hasta 116 mg kg^{-1} (media de 29 mg kg^{-1}). El P en estos suelos está fundamentalmente asociado a las superficies de carga variable y de baja cristalinidad, como los óxido-hidróxidos de hierro y aluminio y sus complejos con la materia orgánica, y en fosfatos cálcicos de mayor solubilidad. Éstas parecen ser también las principales formas de P cuantificadas por el método de Olsen. El contenido en P litogénico de estos suelos es bajo, por lo que, el abonado fosfatado y el P_o de origen antropogénico parecen constituir la principal fuente de P para la nutrición de las plantas. El abono

fosfatado ha aumentado el contenido total de P del suelo, principalmente del P inorgánico, y ha llevado también a un aumento del P en las fracciones más lábiles.

3.2. Curvas de sorción de P

3.2.1. Ajuste a las ecuaciones de sorción

En la Tabla 3.12 se presentan los parámetros de las curvas de sorción, o curvas Q/I, observándose un buen ajuste (R^2) de los resultados a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Sin embargo, algunos suelos tenían ya su capacidad de sorción de fosfato saturada o casi saturada, no siendo por eso posible el ajuste a estas isoterms. De hecho, la cantidad sorbida depende del fosfato sorbido previamente por el suelo y el ajuste de los resultados a las isoterms mejora cuando se incluye esta cantidad sorbida anteriormente, designada como el P nativo lábil del suelo, Q_{nat} , (Fitter y Sutton, 1975). De este modo, la ecuación de Freundlich es, en sentido estricto,

$$Q_{ad} + Q_{nat} = AC^b \quad [3.7]$$

Este valor de Q_{nat} fue estimado a través del valor de P isotópicamente cambiante (Beckett y White, 1964; Olsen y Khasawneh, 1986), por el P desorbible con resinas de intercambio aniónico (Fitter y Sutton, 1975) o por el P_{ox} (Freese et al., 1992), métodos algo complejos y tediosos.

De esta forma, con el objetivo de evaluar si el P Olsen puede ser utilizado como variable estimativa del Q_{nat} en nuestros suelos y poder ajustar las ecuaciones de sorción a todos los suelos, se estimó Q_{ad} para una concentración de equilibrio relativamente elevada como es la de 3 mg L^{-1} ($0.097 \text{ mmol L}^{-1}$). Fue entonces posible calcular para todos los suelos el correspondiente valor de fosfato sorbido (Q_3) bien (1) a través de la ecuación de Freundlich ya ajustada, o bien, (2) a través de una ecuación lineal en los suelos con la capacidad de sorción en fosfato más cerca de la saturación.

A continuación, se procuró evaluar cuales eran las propiedades del suelo más influyentes en la sorción de fosfato. Así se observó que Q_3 (mmol kg^{-1}) estaba altamente correlacionada con el Al_{ox} ($r = 0.91$; $p < 0.001$) y más débilmente con el Fe_{ox} ($r = 0.45$; $p < 0.05$) y se podía predecir a través de una regresión múltiple con estas dos variables (Tabla 3.13). DE este modo el Al_{ox} y el Fe_{ox} mostraron ser las propiedades relacionadas con la mineralogía del suelo que mejor explicaban la cantidad de P sorbida.

Sin embargo, es interesante ver que la inclusión del coeficiente [P Olsen/pH] aumenta, significativamente, la varianza explicada por esa regresión lineal y que a pesar de que el Fe_{ox} no es mejor que el Al_{ox} para estimar Q_3 , hay un aumento significativo de R^2 cuando se incluye también en la regresión múltiple [3.12].

Tabla 3.123. Estimaciones de la cantidad de fósforo sorbido ($p < 0.001$) a una concentración de equilibrio de $0.097 \text{ mmol L}^{-1}$ (3 mg L^{-1} , Q_3).

Ecuación	R^2	N.º
$Q_3 = 0.7 + 0.15Fe_{ox}$	$R^2 = 0.336$	[3.8]
$Q_3 = 1.5 + 0.08Al_{ox}$	$R^2 = 0.780$	[3.9]
$Q_3 = 0.86 + 0.07Al_{ox} + 0.04Fe_{ox}$	$R^2_{aj} = 0.779$	[3.10]
$Q_3 = 3 + 0.08Al_{ox} - 10.4(P \text{ Olsen}/pH)$	$R^2_{aj} = 0.869$	[3.11]
$Q_3 = 2 + 0.07Al_{ox} + 0.06Fe_{ox} - 12.1(P \text{ Olsen}/pH)$	$R^2_{aj} = 0.909$	[3.12]

a- unidades expresadas en mmol kg^{-1} y $n = 32$.

Así, la expresión $[12.1(P \text{ Olsen}/pH)]$ se tomó como una medida del P nativo lábil del suelo (Q_{nat}) y se utilizó su valor para corregir todos los resultados del experimento de sorción de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$[Q_{ad} + 12.1(P \text{ Olsen}/pH) = AC^b] \quad [3.13]$$

Los valores así calculados se ajustaron de nuevo a las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich, obteniéndose ahora un buen ajuste para todos los suelos (Tabla 3.14). En resumen, El P Olsen demostró poder ser usado como una medida del P nativo lábil del suelo, y, la ecuación [3.13] puede ser utilizada en los estudios de sorción de P en suelos con propiedades mineralógicas muy distintas.

Como se observa en Tabla 3.14 la ecuación que mejor se ajusta a nuestros resultados es la de Freundlich, con un R^2 medio de 0.968 frente a 0.924 para la isoterma de Langmuir y menor error estándar de los valores estimados ($SE = 4.263$ frente a $SE = 9.971$).

Por este motivo a partir de ella se estimó la capacidad tampón para varias concentraciones de equilibrio: 0.2 ; 1 mg P L^{-1} y $P_{1:1b}$ (Tabla 3.15). La selección de estos valores se basa en que una concentración de 0.2 mg L^{-1} es suficiente, tal como se indicó anteriormente, para una adecuada nutrición de las plantas (Fox y Kamprath, 1970; Olsen y Khasawneh, 1986), la de 1 mg P L^{-1} es un valor de P en disolución suficientemente elevado considerando que el riesgo potencial de pérdida de P aumenta sustancialmente y el $P_{1:1b}$ es, aproximadamente, la concentración existente en la disolución del suelo.

La Tabla 3.15 muestra que la capacidad tampón de los suelos oscila dentro de un amplio intervalo de valores. Los suelos CH-202, 210, 225, 226, 227, 228, 230 y 232 son los que presentan una mayor capacidad tampón a 0.2 mg P L^{-1} . El valor medio de la $CT_{0.2}$ (119 L kg^{-1}) no parece ser elevado, pero bastante mayor que la CT_1 (40 L kg^{-1}), lo que sugiere que será importante en términos ambientales no llegar a la concentración de 1 mg de P L^{-1} en disolución. Debemos observar que la capacidad tampón “actual”, o sea, a los valores de P en equilibrio en la disolución de los suelos ($P_{1.1b}$), presenta valores muy bajos ($<25 \text{ L kg}^{-1}$) en los suelos más ricos en P_{Olsen} (CH-205, 210, 214, 221, 222, 223, 225) y/o con muy bajo contenido en coloides (CH-209, 224 y 229).

Se calculó también la cantidad de P sorbido a una concentración de 0.2 mg P L^{-1} ($Q_{0.2}$, Tabla 3.15) que permite estimar la necesidad en P de los suelos. De acuerdo con Juo y Fox (1977), la $Q_{0.2}$ de nuestros suelos presenta principalmente valores bajos ($10 - 100 \text{ mg kg}^{-1}$) y medios ($100 - 500 \text{ mg kg}^{-1}$) siendo el valor máximo observado de 376 mg kg^{-1} . Estos valores están de acuerdo con la mineralogía predominante de nuestros suelos, que son moderadamente meteorizados y presentan contenidos de bajos a medios de óxidos de Fe y Al y arcillas 2:1, 1:1 y cuarzo en proporciones variables. A mayor contenido en óxidos y arcillas 1:1 corresponderá mayor sorción de fosfato.

3.2.2. Identificación de las superficies sorbentes de P

Las constantes de las curvas de sorción de fosfato han permitido evaluar la importancia relativa de las superficies sorbentes, a través de las correlaciones existentes entre esas constantes y las propiedades mineralógicas y químicas de los suelos (Tabla 3.16). La Q_{max} y el A están positiva y significativamente correlacionadas con el Fe y el Al extraíbles al oxalato y al pirofosfato y con el contenido en C orgánico. Correlaciones similares fueron, por ejemplo, encontradas por Fernandes y Coutino (1994) en suelos Portugueses, por Borling et al. (2001) en suelos poco ácidos a poco alcalinos suecos y por Bertrand et al. (2003) en suelos alcalinos no calcáreos de Australia. Estos autores concluyeron que los más importantes sorbentes, en los suelos que estudiaran, son los compuestos poco cristalinos de Fe y Al y los complejos organo-metálicos (Fe_{ox} y Al_{ox}). También Freese et al. (1992 y 1995) concluyeron que el Fe_{ox} y el Al_{ox} indicaban las superficies sorbentes de P en suelos ácidos de Holanda. La correlación positiva entre Q_{max} y A con el C_o fue explicada por Bloom (1981) y Gerke y Hermann (1992) como una correlación indirecta debida al enlace entre el P y el Fe o Al acomplejados por la

Tabla 3.132. Constantes de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich obtenidos en el primer ajuste de los datos.

Suelo	R^2 Langmuir	Q_{\max} mg kg ⁻¹	K L mg ⁻¹	R^2 Freundlich	A mg kg ⁻¹	b
CH-201	0.986	201	0.5	0.995	63	0.59
CH-202	0.979	328	0.86	0.989	135	0.50
CH-203	0.988	164	0.56	0.979	60	0.47
CH-204	0.963	158	1.11	0.991	75	0.45
CH-205	0.316	-	-	0.560	-	-
CH-206	0.050	-	-	0.985	19	0.54
CH-207	0.984	86	0.85	0.989	39	0.37
CH-208	0.987	188	1.01	0.988	84	0.49
CH-209	0.450	-	-	0.810	-	-
CH-210	0.230	-	-	0.613	0.20	4.05
CH-211	0.980	183	0.81	0.996	80	0.42
CH-212	0.979	127	0.87	0.965	57	0.41
CH-213	0.991	157	1.12	0.971	80	0.35
CH-214	0.010	-	-	0.938	9	1.14
CH-215	0.988	169	2.44	0.964	105	0.30
CH-216	0.989	215	2.32	0.965	132	0.33
CH-217	0.995	77	0.84	0.996	33	0.45
CH-218	0.985	138	1.13	0.992	73	0.30
CH-219	0.989	120	1.38	0.545	79	0.74
CH-220	0.993	102	1.39	0.994	57	0.31
CH-221	0.845	143	0.195	0.939	25	0.68
CH-222	0.979	90	0.38	0.974	25	0.56
CH-223	0.369	-	-	0.811	2	1.96
CH-224	0.110	-	-	0.951	2	1.11
CH-225	0.684	709	0.14	0.959	83	0.86
CH-226	0.988	950	1.57	0.970	513	0.32
CH-227	0.995	251	0.46	0.982	73	0.61
CH-228	0.989	680	1.04	0.050	-	-
CH-229	0.975	69	0.31	0.340	-	-
CH-230	0.989	342	0.92	0.978	145	0.46
CH-231	0.995	216	1.68	0.975	120	0.36
CH-232	0.995	322	1.53	0.910	167	0.41

Tabla 3.14 . Constantes de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich corregidas por la expresión $[Q_{ad} + 12.1 (P Olsen / pH)]$.

Suelo	R ² Langmuir	Q _{max} ^a mg kg ⁻¹	K ^a L mg ⁻¹	R ² Freundlich	A ^a mg kg ⁻¹	b ^a
CH-201	0.974	202	0.72	0.998	84	0.45
CH-202	0.968	329	1.04	0.996	155	0.42
CH-203	0.962	188	1.19	0.986	104	0.30
CH-204	0.924	165	1.42	0.988	90	0.38
CH-205	0.726	110	1.36	0.684	76	0.15
CH-206	0.933	64	1.34	0.994	35	0.32
CH-207	0.910	120	2.81	0.986	86	0.19
CH-208	0.912	205	2.70	0.998	137	0.29
CH-209	0.752	111	4.04	0.790	95	0.07
CH-210	0.980	312	0.94	0.970	172	0.26
CH-211	0.937	185	1.17	0.996	97	0.35
CH-212	0.867	167	2.85	0.964	117	0.22
CH-213	0.953	161	1.87	0.986	99	0.27
CH-214	0.968	219	2.70	0.960	167	0.14
CH-215	0.810	181	6.19	0.982	140	0.23
CH-216	0.945	210	2.94	0.970	140	0.27
CH-217	0.951	95	2.20	0.998	63	0.25
CH-218	0.857	159	3.38	0.992	114	0.20
CH-219	0.901	199	6.43	0.992	163	0.15
CH-220	0.931	108	2.41	0.998	71	0.25
CH-221	0.910	162	1.46	0.960	100	0.24
CH-222	0.978	146	2.10	0.994	101	0.19
CH-223	0.976	128	3.30	0.945	101	0.13
CH-224	0.924	36	1.95	0.955	25	0.19
CH-225	0.943	530	1.96	0.996	340	0.26
CH-226	0.949	932	2.18	0.992	580	0.27
CH-227	0.945	302	2.21	0.996	197	0.25
CH-228	0.937	667	1.39	0.992	384	0.27
CH-229	0.970	127	2.60	0.986	95	0.15
CH-230	0.937	374	2.03	0.996	228	0.28
CH-231	0.962	220	1.96	0.974	133	0.29
CH-232	0.970	312	2.00	0.960	184	0.32
Media	0.924	232	2.33	0.968	146	0.25
S ^b	0.061	179	1.28	0.063	108	0.08
CV ^c (%)	6.500	77	55	6.500	74	33

a- Valores de las isotermas corregidos; b- Desviación típica; c- Coeficiente de variación.

Tabla 3.15. Capacidad tampón de los suelos a distintas concentraciones de fósforo en disolución y fósforo sorbido en equilibrio con una concentración de 0.2 mg L⁻¹.

Suelo	CTF _{0.2} ^a	CTF ₁ ^a	CTF _{1:1b} ^a	Q _{0.2} ^b
	L kg ⁻¹			mg kg ⁻¹
CH-201	91	37	151	41
CH-202	166	66	496	79
CH-203	95	31	72	64
CH-204	93	34	220	49
CH-205	44	11	3	60
CH-206	34	11	38	21
CH-207	60	16	55	63
CH-208	87	137	218	86
CH-209	28	6	2	85
CH-210	146	44	25	113
CH-211	96	34	274	55
CH-212	90	26	46	82
CH-213	88	27	348	64
CH-214	93	23	12	133
CH-215	110	32	478	97
CH-216	124	38	661	91
CH-217	53	16	57	42
CH-218	82	23	124	83
CH-219	94	24	56	128
CH-220	59	18	167	47
CH-221	81	24	25	68
CH-222	70	19	23	74
CH-223	54	13	6	82
CH-224	18	5	3	18
CH-225	292	89	18	224
CH-226	507	157	1395	376
CH-227	166	50	149	132
CH-228	339	105	1090	249
CH-229	55	14	18	74
CH-230	206	65	650	146
CH-231	122	39	465	84
CH-232	175	58	640	110
Media	119	40	250	97
s ^c	98	36	331	70
CV ^d (%)	82	88	133	72

a- Capacidad tampón calculada en base a la ecuación de Freundlich (CTF) con C = 0.2, 1.0 y 1:1 b y unidades expresadas en mg kg⁻¹ y mg L⁻¹, b- Cantidad de P sorbida cuando C = 0.2 mg L⁻¹; c- Desviación típica, d- Coeficiente de variación.

materia orgánica. La cantidad de P que estos complejos organo-metálicos pueden retener por cada ión Fe ó Al es muy superior a la de los óxidos minerales. Este hecho es evidente en nuestros suelos a través de la correlación positiva con el Fe y Al extraíbles por pirofosfato. En el apartado anterior (Apartado 3.1.2., Ecuaciones [3.3] y [3.4]) se concluyó que el Fe y Al en complejos organo-metálicos constituyen una fracción importante del Fe y Al extraíbles por el oxalato amónico ácido. Para intentar separar la adsorción sobre superficies minerales de la que se da sobre complejos organo-metálicos, se calcularon las diferencias entre el Fe_{ox} y Fe_p por una parte y entre el Al_{ox} y Al_p por otra. Estas diferencias dan una medida aproximada de las cantidades de Fe y Al presentes en óxidos poco cristalinos. Se observa que la adsorción de P (Q_{max} y A) se correlaciona positiva y significativamente con el Al tanto en óxidos como en complejos organo-metálicos, mientras que sólo el Fe presente en complejos organo-metálicos parece contribuir a la sorción. Estos resultados sugieren (aunque no taxativamente) que son los complejos organo-metálicos (Al_p y Fe_p) y el Al en óxidos poco cristalinos (Al_{ox}) los principales constituyentes de la fase sólida involucrados en la adsorción de fosfato en nuestros suelos. Brenan et al. (1994) también concluyeron para suelos ácidos a neutros de Australia que eran los óxidos de Al los que mejor explicaban la adsorción de P ($R^2 = 0.59$), a pesar de que dichos suelos presentaban mayor contenido en óxidos de Fe.

Tabla 3.16. Coeficientes de correlación de Pearson entre las constantes de sorción y propiedades del suelo y formas de fósforo.

	Q_{max}	K	A	b	$CTF_{0.2}$	CTF_1	$CT_{1:1b}$
Al_{ox}	0.93***		0.92***		0.94***	0.79***	0.71***
Al_p	0.88***		0.91***		0.90***	0.72***	0.58***
$Al_{ox} - Al_p$	0.76***		0.72***	0.38*	0.76***	0.68***	0.67***
Al_d				0.44**		0.44**	
Arcilla		-0.40*		0.69***			
C_o	0.60***		0.58***		0.58***	0.46**	
Ca_c		-0.41*		0.65***			
CIC		-0.45**		0.70***		0.41*	
Fe_{ox}	0.70***		0.68***		0.68***	0.70***	0.50**
Fe_p	0.77***		0.79***		0.76***	0.63***	0.51**
$Fe_{ox} - Fe_p$				0.43**		0.37*	
Fe_d		-0.39*		0.58***			
pH		-0.59***		0.56***			
GSF				-0.51**			-0.54***

*, **, *** significativos a $p < 0.055$, $p < 0.01$ y $p < 0.001$ respectivamente

Nuestros suelos presentan un grado medio de meteorización, y el hecho de que el Al en compuestos poco cristalinos o en complejos organo-metálicos domine la sorción de P, refleja mayoritariamente, las características ácidas del material parental y de la edafogénesis. En suelos con estas características Juo y Fox (1977) señalan que puede también ocurrir alguna pérdida de superficie reactiva de los óxidos de Fe por se encontraren fuertemente asociados a caolinita y pudieren presentar una menor superficie específica ($\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

La constante K y el exponente b se correlacionan significativamente (correlación negativa para el K) con la arcilla, CIC, Ca_e , Fe_d y pH. El exponente b se correlaciona también con el Al_d y negativamente con el GSF. Estas correlaciones recuerdan que son las superficies reactivas de la fase sólida del suelo las que dominan en la adsorción y su saturación lleva a precipitación de fosfatos. Barrow (1974) sugirió que un valor de b inferior a 1.0 o, más concretamente, inferior a 0.5 (Torrent, comunicación personal) indica que el proceso de adsorción domina en la retención de P. Nuestro valor de b es siempre inferior a 0.5. La constante K está positivamente relacionada con la energía del enlace del P a la fase sólida. La correlación negativa con el pH se debe a que, con el aumento del pH, aumenta la carga negativa, lo que conduce a una repulsión de los iones fosfato y al descenso de la adsorción (Kuo y Lotse, 1972). Así, Lin et al. (1983) encontraron que, en gibsita, goethita y caolinita, valores elevados de pH, baja concentración de P en la disolución y baja superficie específica, reducían la retención de P. Sin embargo, este efecto del pH en las superficies de la fracción mineral no ocurre en la misma extensión en distintos coloides. Así un aumento de pH (hasta 6.2) aumenta la adsorción de P en los complejos organo-metálicos debido al “desbloqueo” de sitios de adsorción causado por la hidrólisis de grupos funcionales de la M.O. y a la vez del Al acomplejado (Bloom, 1981; Gerke y Hermann, 1992).

Las correlaciones encontradas indican que en la capacidad tampón de estos suelos (Tabla 3.15) contribuyen fundamentalmente las mismas superficies que en la sorción de P.

La Q_{\max} , A y $\text{CTF}_{0.2}$ pueden ser estimadas ($p < 0.001$) conociendo los valores del Al_{ox} y del Fe_p (mmol kg^{-1}) por las siguientes ecuaciones lineales:

$$Q_{\max} (\text{mmol kg}^{-1}) = 2.8 + 0.08\text{Al}_{\text{ox}} + 0.12\text{Fe}_p \quad R_{\text{aj}}^2 = 0.931 \quad n = 32 \quad [3.14]$$

$$A (\text{mmol kg}^{-1}) = 1.8 + 0.05\text{Al}_{\text{ox}} + 0.08\text{Fe}_p \quad R_{\text{aj}}^2 = 0.929 \quad n = 32 \quad [3.15]$$

$$\text{CTF}_{0.2} (\text{L kg}^{-1}) = 40 + 1.4\text{Al}_{\text{ox}} + 1.9\text{Fe}_p \quad R_{\text{aj}}^2 = 0.929 \quad n = 32 \quad [3.16]$$

Dado que el Fe_{ox} también contabiliza el Fe en complejos organo-metálicos, y porque en términos prácticos es más sencillo y económico hacer una sola extracción, las siguientes ecuaciones lineales ($p < 0.001$) también se pueden utilizar sin disminución significativa del valor predictivo:

$$Q_{max} \text{ (mmol kg}^{-1}\text{)} = 2.3 + 0.08Al_{ox} + 0.08Fe_{ox} \quad R^2_{aj} = 0.917 \quad n = 32 \quad [3.17]$$

$$A \text{ (mmol kg}^{-1}\text{)} = 1.7 + 0.05Al_{ox} + 0.04Fe_{ox} \quad R^2_{aj} = 0.888 \quad n = 32 \quad [3.18]$$

$$CTF_{0.2} \text{ (L kg}^{-1}\text{)} = 35 + 1.5Al_{ox} + 1.2Fe_{ox} \quad R^2_{aj} = 0.915 \quad n = 32 \quad [3.19]$$

En cualquiera de las regresiones lineales presentadas sólo el Al_{ox} explica cerca de 86% de la varianza. Resultados similares a la Ecuación 3.17 y valores de R^2 fueron también encontrados por Zhang et al. (2005a) en distintas unidades-suelo de Norte América.

En resumen, los datos sugieren que la sorción de P en el suelo y su dinámica están controladas por las superficies de carga variable (es decir, superficies minerales de baja cristalinidad y, Fe y Al en complejos organo-metálicos) produciéndose ésta fundamentalmente en las formas de aluminio activas. Las curvas de sorción ponen de manifiesto suelos con baja a media necesidad en P ($Q_{0.2}$) como consecuencia del material parental y grado de meteorización, y suelos con una capacidad tampón que, aunque variable, es generalmente baja o media. Recordemos finalmente, que el P Olsen permite calcular la cantidad total de P previamente sorbida por estos suelos (Q_{nat}) a través de la expresión $[12.1(P \text{ Olsen}/pH)]$.

3.3. Cinética de desorción de P

Al final del experimento de desorción con resina los suelos habían liberado cantidades totales de P muy distintas, desde 0.6 mg kg^{-1} (CH-232) hasta 601 mg kg^{-1} (CH-210). La cantidad de P desorbido oscilaba entre el 0.1 % (CH-232) y el 42 % (CH-210) del P_i (media del 10%) y desde el 0.7 % (CH-232) hasta el 58 % (CH-229) del P_i (media del 18 %).

Para caracterizar la cinética de desorción se ajustaron los datos a la (i) suma de una ecuación cinética de primer orden aparente más una potencial, (ii) suma de dos

ecuaciones cinéticas de primer orden aparente, (iii) ecuación de Elovich y, (iv) suma de dos ecuaciones tipo Langmuir. El mejor ajuste lo daban dos ecuaciones tipo Langmuir por tener un mayor valor de R^2 y un menor error estándar de los valores estimados, SE (Tabla 3.17), tomándose por eso el valor de sus constantes para las ecuaciones de regresión adelante presentadas.

Tabla 3.1.7. Promedio del R^2 y SE^a referentes a las ecuaciones cinéticas ajustadas a los datos de desorción de los suelos.

Ecuación	R^2	SE
$((Q_{1md}K_{1dl}t)/(1+K_{1dl}t)) + ((Q_{2md}K_{2dl}t)/(1+K_{2dl}t))$	0.997	1.220
$(Q_{\infty}(1 - \exp(-\alpha t))) + K_d t^v$	0.994	1.532
$(Q_{\infty_1}(1 - \exp(-\alpha_1 t))) + (Q_{\infty_2}(1 - \exp(-\alpha_2 t)))$	0.988	2.196
$(1/Y)\ln(XY) + 1/Y \ln t$	0.970	3.833

a- SE error estándar de los valores estimados, expresado en $mg\ kg^{-1}$; $n = 32$.

Como se puede observar en la Figura 3.2, que toma como ejemplo el suelo CH-219, la cantidad de P liberado a lo largo del tiempo se puede contemplar como la suma de una determinada cantidad de P liberada en un corto intervalo de tiempo y con un coeficiente cinético mayor (esto es, desorción a “corto plazo”) que se completa en las primeras ~24 horas, y de otra cantidad de P liberada en una desorción lenta (a “largo plazo”) hasta el equilibrio o cuasiequilibrio (75 días). Estas cantidades corresponderán a dos stocks, siendo el primero más lábil y de más rápido intercambio.

La transferencia de P de la fase sólida a la disolución del suelo corresponde a la suma de un proceso de desorción del P que se encuentra en la superficie de las partículas, de un proceso de difusión intra e inter-partículas (resultado de la sorción lenta) y de un proceso de disolución de especies químicas que contienen P, fundamentalmente fosfatos. El primer proceso domina a corto plazo y los dos últimos son los limitantes en la liberación de P a largo plazo (McDowell y Sharpley, 2003). Las ecuaciones cinéticas no están, sin embargo, asociadas a un determinado proceso de liberación de P, dado que los suelos son sistemas complejos y los diversos procesos de transferencia de P ocurren simultáneamente. Aún así, Sparks y Jardine (1984), señalaron que la ecuación cinética de primer orden aparente es adecuada cuando la desorción está controlada por difusión en la película de agua adyacente a la fase sólida, mientras la ecuación parabólica ofrece mejores ajustes cuando la desorción está controlada por la difusión intraparticular. Por el contrario, Evans y Jurinak (1976) utilizaron tres ecuaciones

cinéticas de primer orden aparente para describir la desorción de P (a 5 días) y concluyeron que la ecuación parabólica solamente se ajusta a los primeros 16 min de la desorción.

En nuestro experimento, como en otros, cada ecuación debe ser entendida como un determinado comportamiento en la desorción de P, caracterizado por una cantidad y velocidad de desorción, y no correspondiente a un determinado estado físico o especie química (Amer et al. 1955). De hecho, Posner y Bowden (1980) señalaron que, en la desorción de P, hay un continuo solapamiento de energías de activación. Inicialmente, el P sorbido en sitios de menor energía es liberado y posteriormente lo es el P sorbido en sitios de mayor energía de activación. En nuestro experimento no fue posible calcular las energías de activación, sin embargo, es lógico admitir que el P desorbido al final corresponde a formas de P con mayores energías de activación, que representan una transferencia de P entre las formas desorbibles y fijas (Barrow y Shaw, 1975). De hecho, en nuestro caso, los suelos con contenidos más elevados de P_p , P_i y P Olsen desorbían porcentualmente más P, lo que indica lógicamente que en los suelos más pobres en P, éste estará sorbido con mayor energía y por lo tanto en un depósito que muestra menor intercambio con el medio.

Los parámetros de las ecuaciones cinéticas se encuentran en las Tablas 3.18 a 3.21, donde las constantes con las letras Q ó Y corresponden a cantidades de P liberadas (mg P kg^{-1}) y con las letras K, α , ν y X a las tasas de desorción. El coeficiente $Q_{\text{lenta}}/Q_{\text{dest}} (Q_p, \%)$ es la proporción de la cantidad de P liberada tras 24 horas (Q_{lenta} , desorción lenta) relativamente a la cantidad máxima desorbida (Q_{dest}) estimada por las dos ecuaciones tipo Langmuir o las dos ecuaciones de cinética de primer orden aparente.

Tomando como referencia las dos ecuaciones tipo Langmuir (Tabla 3.18) se observa que, en consonancia con los contenidos muy variables en P Olsen, hay gran variabilidad en la tasa de desorción a largo plazo (K_{2dL} con un $CV = 143\%$), mientras la variabilidad en la tasa de desorción a corto plazo, es relativamente baja (K_{1dL} con un $CV = 69\%$). Las cantidades desorbidas tanto a corto como a largo plazo presentan menor variabilidad entre sí, siendo también mayor la variabilidad en esta última ($CV = 194\%$ frente a 148%). El promedio de $Q_1 (\%)$ calculado según las dos ecuaciones de Langmuir es de 57% y según las dos cinéticas de primer orden aparente de 47% , mientras el promedio de la cantidad de P liberada según la cinética más lenta (Q_{2md}/Q_{dtL} o $Q_{\infty 2}/Q_{\infty 1}$) es de 55% o 51% respectivamente. Estos últimos valores son muy cercanos a los del $Q_1 (\%)$ lo que indica que en las primeras 24 horas, el P desorbido proviene mayoritariamente de la fracción de cinética más rápida (Q_{1md} o $Q_{\infty 1}$, Figura 3.3) y que en ese intervalo de tiempo se libera alrededor del 50% de la cantidad total de P que el suelo puede liberar. Recordemos que la capacidad de liberación de P durante

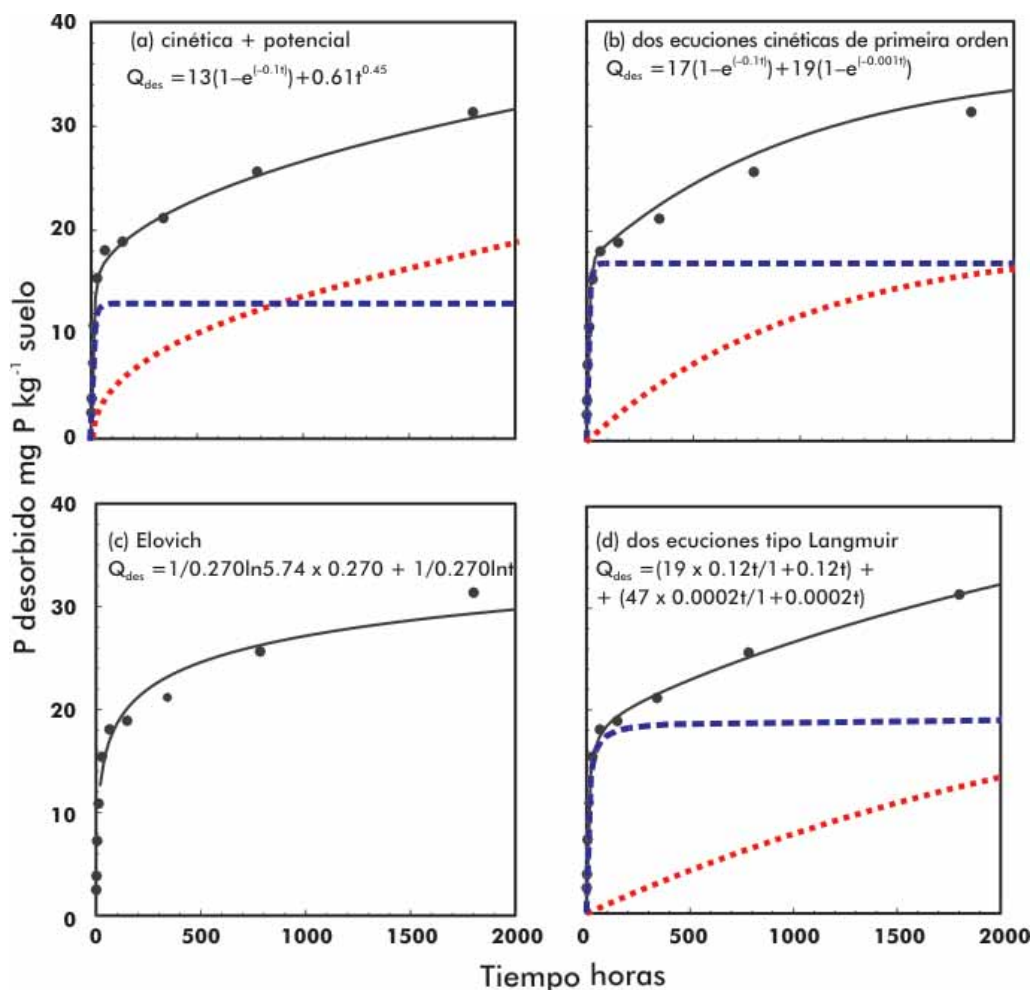


Figura 3.2 (a-d) Cinética de liberación de fósforo en función del tiempo según las ecuaciones cinéticas utilizadas tomando como ejemplo el suelo CH-219.

las primeras 24 horas es relevante desde el punto de vista de la nutrición de las plantas, pues en términos generales las raíces exploran una determinada zona del suelo durante cerca de 1-2 días, antes de que nuevas raíces exploren otra zona del suelo. Por otro lado, y desde el punto de vista ambiental, la liberación de P a corto plazo constituye, como sabemos, un riesgo potencial de pérdida de este nutriente a los sistemas acuáticos. De hecho, McDowell et al. (2001) señalaron que la concentración en P en las aguas de escorrentía o drenaje sub-superficial está correlacionada

respectivamente con las cantidades de P desorbidas en una cinética de desorción muy rápida (a 1 min) o a “corto plazo” (<24h).

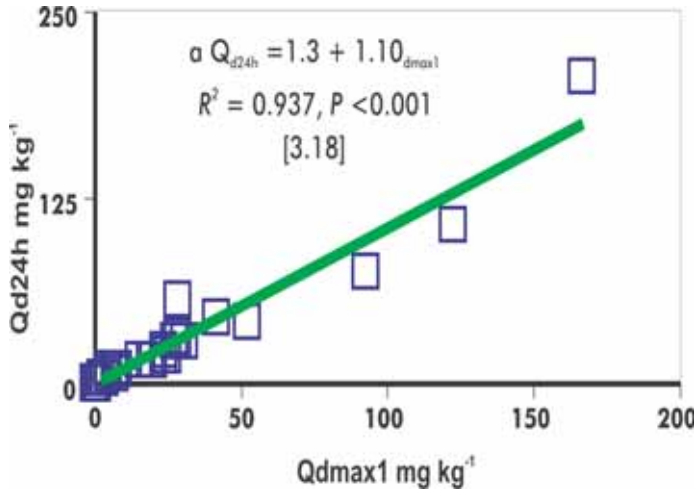


Figura 3.3. Relación entre la cantidad de fósforo desorbido a las 24 horas, estimada según las dos ecuaciones tipo Langmuir, y el P liberado del depósito de desorción rápida Q_{1md} .

La cantidad total de P desorbido está altamente correlacionada con el P Olsen, P_{ox} , P_t y P_i (Tabla 3.22). La correlación significativa entre el P desorbido y el P Olsen sugiere que el P cuantificado a través del método de Olsen, preferentemente está relacionado con el factor cantidad de los suelos estudiados, como se muestra también en la Figura 3.4 y en las siguientes ecuaciones de regresión ($p < 0.001$):

$$Q_{dl} = 8.2 + 0.042(P \text{ Olsen})^2 \quad R^2 = 0.945 \quad n = 32 \quad [3.19]$$

$$Q_{1md} = 7.1 + 0.011 (P \text{ Olsen})^2 \quad R^2 = 0.898 \quad n = 32 \quad [3.20]$$

$$Q_{2md} = 1.3 + 0.031 (P \text{ Olsen})^2 \quad R^2 = 0.938 \quad n = 32 \quad [3.21]$$

Se observa un ligero aumento del valor de R^2 (0.945 a 0.961) cuando se considera el producto $[(P \text{ Olsen})^2 \times \text{pH}]$, lo que parece indicar algún efecto del pH en la cantidad de P desorbida.

Estas ecuaciones muestran que, en nuestros suelos, el P Olsen está no sólo relacionado con la cantidad de P liberada a corto plazo (Ecuación [3.20]), sino también a la liberada a largo plazo (Ecuación [3.21]), y, por tanto con el factor cantidad del suelo para el P. Constituye así una medida fiable de la capacidad de desorción de P en estos suelos.

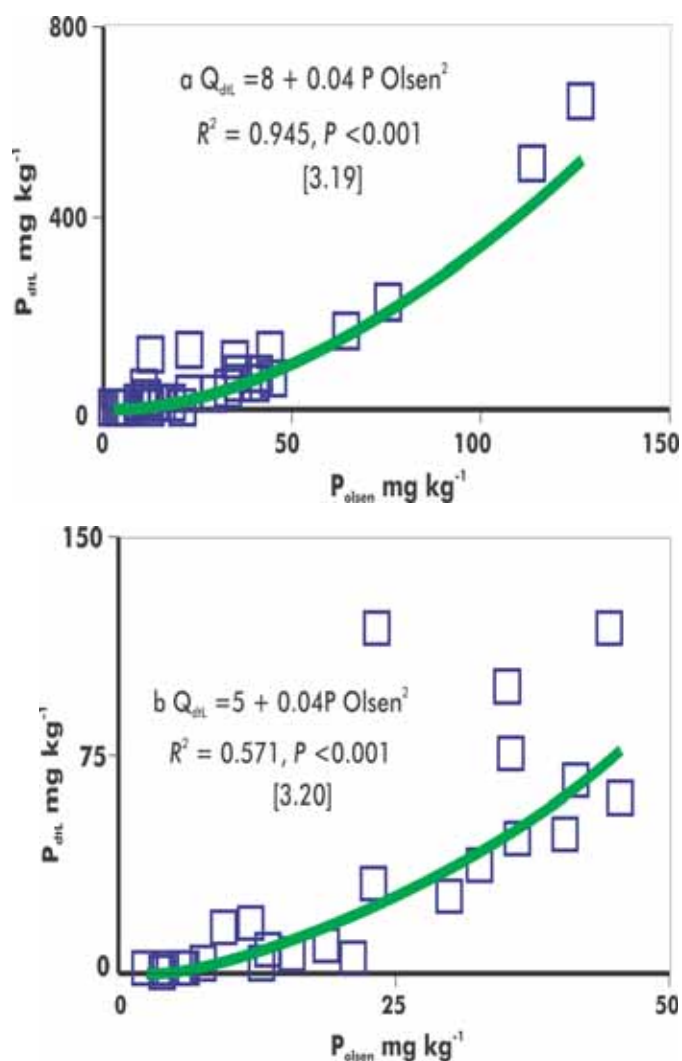


Figura 3.4 Cantidad total de fósforo desorbido frente al P Olsen. a- todos los suelos $n = 32$; b- Suelos con $P_{Olsen} < 50 \text{ mg kg}^{-1}$ y sin los suelos con carbonatos, $n = 25$.

La Figura 3.4 (a y b) también señala que los suelos sobrefertilizados mejoran significativamente el ajuste de los datos al modelo potencial.

Con el objetivo de evaluar la contribución de cada depósito de P intercambiable (más rápido o más lento) al valor de P Olsen se ha predicho su valor ($p < 0.001$) a partir de la cantidad total de P desorbida, según las siguientes ecuaciones:

$$P_{Olsen} = -0.6 + 5(Q_{dtl})^{1/2} \quad R^2 = 0.863 \quad n = 32 \quad [3.23]$$

$$P_{Olsen} = -2.6 + 29.4[(Q_{dtl})^{1/2}/pH] \quad R^2 = 0.909 \quad n = 32 \quad [3.24]$$

Se comprueba que la estimación del P Olsen mejora cuando la cantidad total de P desorbida se corrige por el pH. De este modo, la Ecuación [3.24] sugiere que en suelos ácidos el valor del P Olsen está más cercano al del P desorbible que en suelos calcáreos. La contribución de P liberado a corto o a largo plazo al valor de P Olsen parece ser semejante cuando se consideran todos los suelos (coeficientes de regresión similares en la Ecuación [3.25]) mientras en los suelos con P Olsen $<50\text{mg kg}^{-1}$ (Ecuación [3.26]) la cantidad desorbida del stock de más rápido intercambio parece contribuir más al valor de P Olsen:

$$P_{Olsen} = -3.0 + 21.2[(Q_{1md})^{1/2}/pH] + 21.9[(Q_{2md})^{1/2}/pH] \\ R^2_{aj} = 0.901, (p < 0.001) \quad n = 32 \quad [3.25]$$

$$P_{Olsen} = 1.0 + 28.2[(Q_{1md})^{1/2}/pH] + 7.4[(Q_{2md})^{1/2}/pH] \\ R^2_{aj} = 0.711, (p < 0.001) \quad n = 28 \quad [3.26]$$

Para conocer con más detalle de qué forma las superficies adsorbentes de P influyen en la extracción de P por el método de Olsen, se correlacionaron las razones P Olsen/ Q_{1md} y P Olsen/ Q_{2md} , que corresponden a la proporción de P extraído de un stock de liberación más rápida o más lenta, con las características de los suelos (Tabla 3.22). Así, se observó que la razón P Olsen/ Q_{1md} se correlaciona significativamente con el coeficiente Fe_{pc}/Ac y Fe_{pc}/C_o (un balance entre las formas de Fe poco cristalinas y la arcilla o carbono orgánico, que podrán corresponder a una proporción de superficie reactiva constituida esencialmente por formas de Fe de baja cristalinidad). Por otro lado el P Olsen/ Q_{2md} se correlaciona significativamente con el Fe_d/Ac (proporción de superficie reactiva constituida por formas de Fe cristalino). Estas correlaciones pueden indicar, que el P extraído por el método de Olsen, proviene en parte de un depósito de más rápido intercambio y asociado esencialmente a formas de Fe poco cristalinas y de otro depósito de más lento intercambio y relacionado en parte con formas de Fe cristalinas. Estas correlaciones en conjunto con las Ecuaciones [3.25] y [3.26] sugieren que en los suelos con P Olsen $<50\text{mg kg}^{-1}$ el método de Olsen contabiliza esencialmente el P adsorbido a la superficie de las fases sólidas activas de Fe y Al, que presentan una desorción inicial rápida (P adsorbido reversiblemente), mientras la contribución del P desorbido por difusión intra-interagregados y disolución de algunos fosfatos menos solubles (depósito de liberación

lenta) parece ser elevada en suelos sobrefertilizados (Barrow, 1983a; van Riemsdijk y Lyklema, 1980a; van der Zee et al., 1987).

El hecho de que el P proviene mayoritariamente de superficies de carga variable puede justificar la correlación positiva de estas dos razones con el pH y con el Al de cambio (una medida de la acidez del suelo) y justificar el aumento de valor predictivo de las Ecuaciones [3.24], [3.25] y [3.26] con la inclusión del pH.

Las correlaciones entre $P_{1:1b}$ y K_d , $Q_{\infty 1}$ y Q_{∞} , a pesar de ser bajas, parecen indicar que el $P_{1:1b}$ cuantifica las formas más lábiles de P que se liberan casi instantáneamente, correspondientes, en principio, a formas de P no adsorbidas específicamente (Ryden y Syers, 1977) y en equilibrio inmediato con la disolución.

Las correlaciones negativas entre el coeficiente Q_{1md}/Q_{dtL} (la proporción de P desorbida en una cinética más rápida) y el P_i y P_o (Tabla 3.22) sugieren que a mayor contenido en P inorgánico y orgánico le corresponde una disminución en la cantidad relativa desorbida a corto plazo, lo que puede indicar relativamente al P_o cierta mineralización de las formas orgánicas a lo largo del tiempo. También la fuerte fijación del P_o a las superficies minerales, en particular a los óxidos de Fe, conduce lógicamente a que la desorción sea lenta (Martin et al. 2004). De hecho se observa un mayor porcentaje (54% ó 59%) de P liberado en la $Q_{\infty 2}$ o Q_{2md} que en los suelos con menor contenido de materia orgánica (51%). La correlación negativa Q_{1md}/Q_{dtL} y P_{cb}/P_1 (P_1 es el P lábil del suelo, tomado como la suma del $P_{NaOH} + P_{cb} + P_{cc}$), $r = -0.35$ ($p < 0.05$) sugiere que un aumento en el contenido en fosfatos más solubles del suelo disminuyen la cantidad relativa de P desorbida no corto plazo de un depósito más lábil. Se observa también que el grado de saturación en P (GSF) parece influir positivamente en la velocidad de desorción (correlación positiva con X) y negativamente en la proporción de la cantidad desorbida a corto plazo (correlación negativa con Q_{1md}/Q_{dtL}). De este modo, la cantidad inicial de P desorbida por los suelos ricos en P puede ser controlada por la difusión de P al medio, sea por disolución de fosfatos, por difusión intra- e interagregados o por mineralización del P_o .

El análisis de correlación con las cantidades de P desorbidas durante el experimento (Q_{1md} y Q_{2md}) sugiere, además, que son las formas de P asociadas a las superficies poco cristalinas de Fe y Al y a complejos organo-metálicos (P_{NaOH}), las precipitadas como fosfato de calcio (P_{cb} y P_{cc}) y quizá las ocluidas en los óxidos de Fe amorfos (P_{ca}) las que contribuyen mayoritariamente a la desorción. La Ecuación [3.27] da una idea sobre la contribución a la desorción del P asociado a estas superficies:

$$Q_{dtL} = -24 + 0.3 P_{NaOH} + 1.2P_{cb} \quad R_{aj}^2 = 0.937, (p < 0.001) \quad n = 32 \quad [3.27].$$

Esta ecuación es muy similar a la Ecuación [3.6] y pone de manifiesto el mismo origen del P desorbible en estos suelos, bien sea cuantificado por un extractante químico (método de Olsen) o por resinas, señalando que en definitiva el P Olsen es una medida efectiva del P desorbible en estos suelos.

Otra forma de conocer con más detalle la desorción de P en los distintos suelos es a través de los diagramas de Aharoni-Sparks indicados en la Figura 3.5, en los cuales se representa la razón Q_{des}/Q_{dtL} frente al logaritmo neperiano del tiempo. La forma de las curvas permite conocer la homogeneidad ó heterogeneidad de las superficies adsorbentes. Una forma en S indica homogeneidad y una forma más lineal heterogeneidad de esas superficies. Así, podemos agrupar los suelos con curvas en:

- (1) forma en S: CH-205, 209, 210, 211, 216, 220, 224, 229, 231 y 232.
- (2) forma lineal: CH-201, 202, 203, 208, 212, 213, 215, 219, 222, 223, 226 y 228.
- (3) forma cóncava: CH-214, 217, 218, 221,225, 227 y 230.
- (4) forma convexa: CH-204, 206 y 207.

Estos últimos suelos presentan una desorción muy rápida, hasta las 24 h, con valores alrededor del 70% de la desorción total y su representación gráfica es más semejante a la de una ecuación potencial del tipo: $Q_{des} = K_d t^v$ ($v < 1$).

Los suelos que presentan una forma cóncava desorben porcentualmente menos P en las primeras 24 horas, pero la cantidad desorbida, en términos relativos va aumentando a lo largo del tiempo. En estos suelos la desorción lenta contribuye con un 70% del total. Estos suelos son los que presentan contenidos más elevados de materia orgánica y P orgánico, y altos a muy altos valores de P Olsen. Muestran también contenidos elevados en Fe_p y alta sustitución de Al en los óxidos de Fe cristalinos. Este comportamiento se puede explicar en parte por mineralización del P_o a lo largo del tiempo y alguna contribución del Al a una cinética más lenta. La contribución del Al a una cinética más lenta fue también descrita por Kuo y Lotse (1974a, b) que observaron que el porcentaje de P desorbido frente al sorbido era más elevado y la desorción más lenta en la gibsita (12 horas) que en hematites (1 hora). De hecho, la sustitución de Al en la goethita, por ejemplo, origina cambios geométricos y aumento de su superficie específica (aumentando los grupos OH^- expuestos) hechos que afectan las energías de activación de la sorción y desorción de P (Agbenin y Tiessen, 1995; Ainsworth et al., 1985; Ainsworth y Summer, 1985). También los elevados contenidos en P Olsen (suelos muy abonados) y en Fe_p , sugieren que la precipitación de fosfatos

Tabla 3.18. Constantes de las ecuaciones tipo Langmuir usadas en el ajuste de los datos de la cinética de desorción.

Suelo	R ²	Q _{1md} mg P kg ⁻¹	Q _{2md} h ⁻¹	Q _{dL} %	K _{1dL}	K _{2dL}	Q _i ^c (%)
CH-201	0.988	24	18	43	0.14	0.00047	56
CH-202	0.998	25	87	112	0.10	0.000026	84
CH-203	0.996	52	67	119	0.13	0.00046	66
CH-204	0.996	1.9	0.33	2	0.34	0.0063	22
CH-205	0.998	29	89	119	0.60	0.021	52
CH-206	0.996	4.9	10	15	1.16	0.066	27
CH-207	0.998	6.7	1.8	9	0.28	0.03	23
CH-208	0.998	21	10	31	0.14	0.0011	48
CH-209	0.996	31	16	47	0.24	0.0021	42
CH-210	0.998	166	477	643	0.32	0.0059	68
CH-211	0.998	7.5	10	18	0.53	0.023	40
CH-212	0.998	15	11	26	0.40	0.0029	45
CH-213	0.996	1.6	1.0	3	0.38	0.0008	44
CH-214	0.998	92	130	222	0.13	0.0015	66
CH-215	0.996	3.8	4.0	8	0.32	0.0014	55
CH-216	0.996	0.6	0.35	1	0.17	0.00084	50
CH-217	0.996	2.8	5.3	8	0.25	0.002	67
CH-218	0.998	3.3	3.1	6	0.10	0.0016	62
CH-219	0.998	19	47	66	0.12	0.0002	78
CH-220	0.998	0.87	0.7	2	0.18	0.0059	50
CH-221	0.996	27	70	98	0.33	0.0015	73
CH-222	0.996	24	22	46	0.25	0.0047	51
CH-223	0.996	28	32	60	0.41	0.0045	52
CH-224	0.998	4.8	13	18	0.39	0.011	60
CH-225	0.996	123	388	511	0.13	0.0013	79
CH-226	0.994	2.4	2.5	5	0.31	0.0026	54
CH-227	0.996	42	117	159	0.16	0.0038	73
CH-228	0.996	1.3	1.6	3	0.15	0.0013	63
CH-229	0.996	28	46	75	0.16	0.0079	60
CH-230	0.998	8.8	28	37	0.26	0.0016	77
CH-231	0.994	0.42	0.76	1	0.47	0.0013	65
CH-232	0.998	0.34	0.36	1	0.24	0.0017	57
Media	0.997	25	54	79	0.29	0.007	57
s ^a	0.002	37	105	140	0.20	0.01	15
CV ^b (%)	0.200	148	194	177	69	143	26

a- Desviación típica; b- Coeficiente de variación; c- $Q_i = (Q_{lento}/Q_{dtL})100$, Q_{lento} es la cantidad de P desorbido (mg kg⁻¹) tras 24 horas.

Tabla 3.19. Constantes de la ecuación cinética de primera orden aparente y potencial usadas en el ajuste de los datos a la cinética de desorción.

Suelo	R ²	Q _∞	α	K _d	v
	mg P kg ⁻¹	h ⁻¹			
CH-201	0.990	13	0.064	4.1	0.21
CH-202	0.996	17	0.073	1.6	0.26
CH-203	0.994	32	0.110	3.5	0.35
CH-204	0.986	1.4	0.210	0.24	0.17
CH-205	0.994	61	0.028	15	0.18
CH-206	0.996	8.1	0.078	3.0	0.12
CH-207	0.994	5.5	0.120	1.2	0.14
CH-208	0.996	13	0.083	2.3	0.25
CH-209	0.994	19	0.120	5.4	0.21
CH-210	0.994	238	0.011	67	0.23
CH-211	0.988	8.7	0.045	3.3	0.14
CH-212	0.994	8.4	0.210	3.3	0.22
CH-213	0.994	1.0	0.270	0.24	0.22
CH-214	0.998	46	0.059	15	0.3
CH-215	0.996	1.8	0.200	0.75	0.25
CH-216	0.998	0.31	0.090	0.09	0.21
CH-217	0.996	1.1	0.098	0.69	0.29
CH-218	0.996	2.1	0.058	0.31	0.33
CH-219	0.998	13	0.100	0.61	0.45
CH-220	0.996	0.7	0.048	0.18	0.22
CH-221	0.998	8.7	0.290	6.3	0.32
CH-222	0.996	15	0.063	5.9	0.22
CH-223	0.994	13	0.083	9.5	0.21
CH-224	0.994	8.1	0.016	2.1	0.195
CH-225	0.998	39	0.026	26	0.35
CH-226	0.986	1.5	0.200	0.35	0.29
CH-227	0.998	44	0.015	10.0	0.31
CH-228	0.994	0.8	0.093	0.15	0.33
CH-229	0.996	32	0.027	6.1	0.26
CH-230	0.990	4.0	0.0032	3.1	0.28
CH-231	0.974	-	-	0.20	0.22
CH-232	0.994	0.21	0.180	0.04	0.32
Media	0.994	21	0.100	6.2	0.25
s ^a	0.005	42	0.080	12.3	0.07
CV ^b (%)	0.500	200	80	198	28

a- Desviación típica; b- Coeficiente de variación.

Tabla 3.20. Constantes de las dos ecuaciones cinéticas de primera orden aparente usadas en el ajuste de los datos a la cinética de desorción.

Suelo	R^2	$Q_{\infty 1}$	$Q_{\infty 2}$	$Q_{\infty t}$	α_1	α_2	Q_{lp}^c
	mg P kg ⁻¹	h ⁻¹	%				
CH-201	0.980	14	16	30	0.25	0.010	42
CH-202	0.992	21	7.9	29	0.09	0.002	36
CH-203	0.990	44	41	85	0.11	0.001	50
CH-204	0.996	1.5	0.69	2.1	0.36	0.016	20
CH-205	0.990	36	77	112	0.31	0.012	51
CH-206	0.910	14	-	14	0.11	-	9
CH-207	0.996	4.7	3.6	8.3	0.32	0.027	23
CH-208	0.990	17	10	27	0.13	0.003	38
CH-209	0.988	27	16	43	0.20	0.003	35
CH-210	0.998	170	414	584	0.20	0.005	64
CH-211	0.996	7.3	9.7	17	0.38	0.015	40
CH-212	0.990	13	11	24	0.33	0.004	40
CH-213	0.980	1.4	0.74	2.1	0.31	0.002	31
CH-214	0.994	82	108	189	0.11	0.002	58
CH-215	0.984	3.3	3.2	6.6	0.26	0.002	47
CH-216	0.982	0.48	0.28	0.76	0.14	0.002	37
CH-217	0.988	2.6	4.4	7	0.19	0.002	60
CH-218	0.998	2.7	2.8	5.6	0.09	0.002	54
CH-219	0.996	17	19	36	0.10	0.001	58
CH-220	0.990	0.78	0.74	1.5	0.15	0.005	44
CH-221	0.988	25	55	80	0.26	0.002	66
CH-222	0.986	21	22	42	0.20	0.005	45
CH-223	0.984	25	30	55	0.32	0.005	49
CH-224	0.996	5.1	11	16	0.24	0.008	57
CH-225	0.990	118	297	414	0.081	0.0015	73
CH-226	0.994	2.1	2.3	4.4	0.26	0.003	48
CH-227	0.990	53	93	146	0.062	0.002	68
CH-228	0.996	1.2	1.3	2.5	0.12	0.002	54
CH-229	0.988	34	37	71	0.08	0.004	54
CH-230	0.996	8.2	22	30	0.19	0.002	70
CH-231	0.998	0.38	0.58	0.96	0.35	0.002	57
CH-232	0.996	0.29	0.20	0.49	0.31	0.002	37
Media	0.988	24	41	65	0.21	0.005	47
s ^a	0.015	36	87	122	0.1	0.006	15
CV ^b (%)	2	150	205	188	48	115	32

a- Desviación típica; b- Coeficiente de variación; c- $Q_{lp} = (Q_{lenta} / Q_{od})100$, Q_{lenta} es la cantidad de P desorbido (mg kg⁻¹) tras 24 horas.

Tabla 3.21. Constantes de la ecuación de Elovich usada en el ajuste de los datos a la cinética de desorción.

Suelo	R^2	X	Y
	mg P kg ⁻¹ h ⁻¹	(mg P) ⁻¹	
CH-201	0.982	12.67	0.259
CH-202	0.958	9.39	0.270
CH-203	0.992	16.88	0.101
CH-204	0.884	7.25	4.464
CH-205	0.978	29.04	0.064
CH-206	0.931	22.89	0.606
CH-207	0.893	14.26	1.048
CH-208	0.982	9.63	0.295
CH-209	0.976	29.18	0.203
CH-210	0.976	74.90	0.013
CH-211	0.966	10.68	0.470
CH-212	0.990	21.90	0.384
CH-213	0.960	4.20	4.739
CH-214	0.986	27.48	0.043
CH-215	0.994	3.20	1.404
CH-216	0.982	0.37	11.494
CH-217	0.974	1.10	1.196
CH-218	0.996	0.83	1.374
CH-219	0.982	5.74	0.270
CH-220	0.992	0.42	5.051
CH-221	0.947	10.97	0.111
CH-222	0.996	14.59	0.188
CH-223	0.998	23.73	0.154
CH-224	0.984	2.90	0.440
CH-225	0.924	30.16	0.021
CH-226	0.990	1.61	1.946
CH-227	0.964	12.92	0.052
CH-228	0.990	0.43	3.300
CH-229	0.990	10.78	0.102
CH-230	0.933	2.77	0.281
CH-231	0.953	0.29	10.000
CH-232	0.994	0.18	14.085
Media	0.970	13	2.0
s ^a	0.030	15	3.5
CV ^b (%)	3	115	175

a- Desviación típica; b- Coeficiente de variación.

ricos en Fe podrá tener ocurrido en elevada extensión en estos suelos y, la desorción estar muy influida por los productos de solubilidad de los fosfatos, como es indicado por el trabajo de Giesler et al. (2005). En estos suelos, su representación gráfica es más semejante a la descrita por una ecuación cinética de primer orden.

Una forma en S típica se da en los suelos CH-224 y 229 (Regosoles), mientras que los suelos CH-203, 223, 226 y 228 manifiestan claramente una mayor heterogeneidad en las superficies adsorbentes. Los restantes suelos aunque incluidos en una forma en S o lineal no presentan una forma particularmente característica.

Al final del experimento la forma de la curva variaba entre suelos, observándose una tendencia a seguir liberando P en muchos suelos (CH-203, 212, 213,214,215, 217, 218, 219, 223, 225, 226, 227, 228, 230, 231, 232).

La evaluación de la cinética de desorción permite concluir que la cantidad de P desorbido por estos suelos proviene mayoritariamente del P sorbido en la superficie u ocluido en minerales poco cristalinos, en complejos organo-metálicos y en fosfatos de relativamente alta solubilidad. La disolución de fosfatos, la difusión intra- e interagregados y alguna mineralización del P orgánico parecen contribuir a hacer la desorción más lenta.

Los datos indican que el método de Olsen permite predecir la cantidad de P desorbido por el suelo (Ecuación [3.19]) y cuantifica esencialmente parte del P sorbido en las superficie de fases sólidas activas de Fe y Al, de rápido intercambio y parte del P en un stock de más lento intercambio, cuya desorción depende de la tasa de mineralización del P_o , de la disolución de fosfatos y de la difusión de P intra e interagregados. En suelos con P Olsen $<50 \text{ mg kg}^{-1}$ es mayor la contribución del stock de más rápido intercambio al valor de P Olsen (Ecuación [3.26]). El método de Olsen parece constituir así una medida fiable del factor cantidad del suelo, de la misma manera que el $P_{1:1}$ es una medida del factor intensidad. El origen del P cuantificado por el método de Olsen (asociado esencialmente a superficies de carga variable) puede justificar la mejor estimación del P desorbido total a partir del P Olsen cuando se considera el pH (Ecuación [3.24]).

La gran variabilidad de P Olsen en nuestros suelos se relaciona con una elevada variabilidad en las cantidades de P liberadas tanto a corto como a largo plazo. Sin embargo el rango en la tasa de liberación de P a corto plazo es más estrecho que en la de a largo plazo. Nuestros suelos liberan, en general, alrededor de 50% del P desorbible en las primeras 24 horas de desorción, que corresponde en esencia al P sorbido reversiblemente.

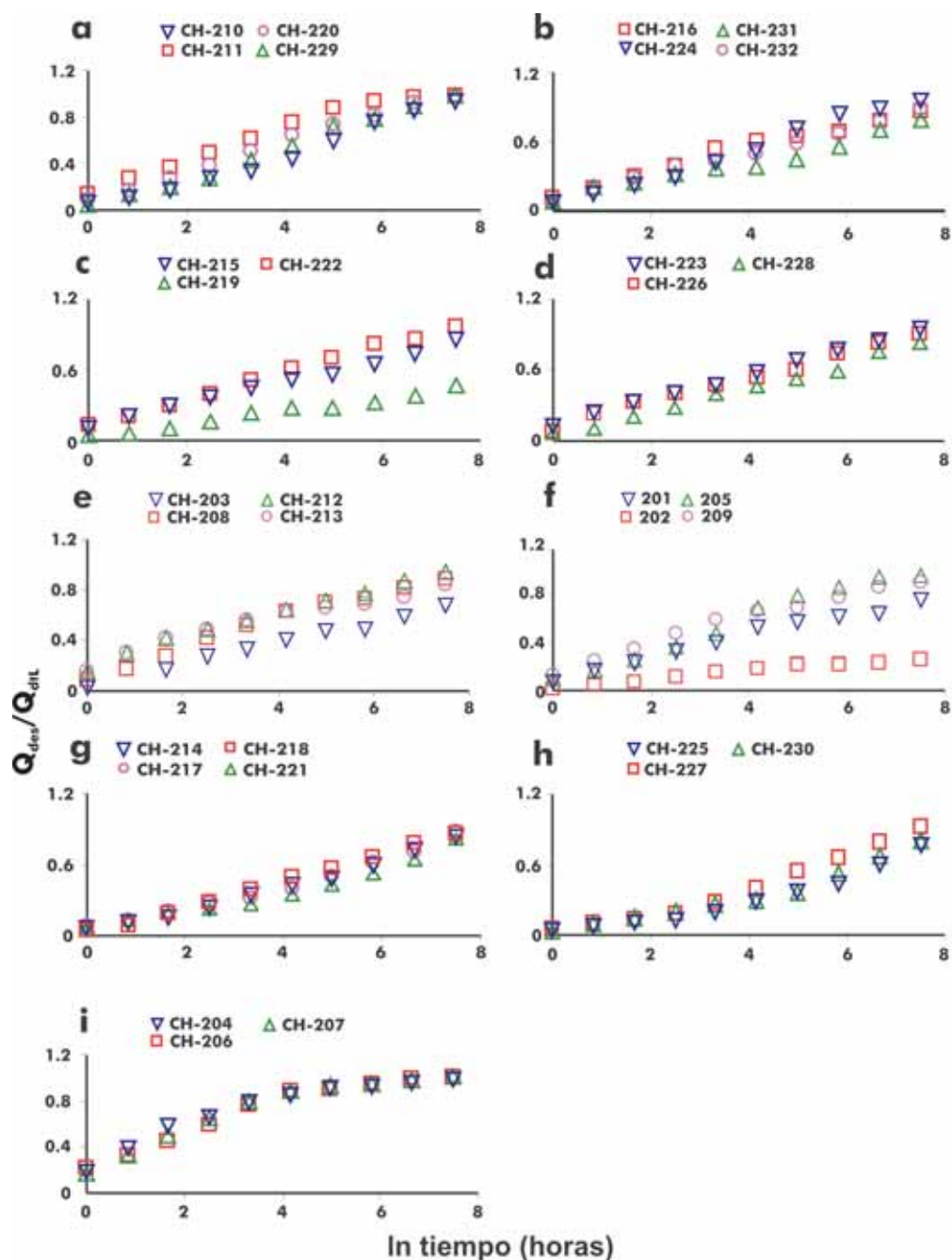


Figura 3.5 (a-i). Diagramas de Aharoni-Sparks que representan la fracción de fósforo liberado respecto al máximo en función del \ln del tiempo.

3.4. Fitodisponibilidad de P

La absorción de P tras dos o tres ciclos consecutivos de cultivo (Figura 3.6) osciló entre 4 mg kg⁻¹ (CH-232) y 870 mg P kg⁻¹ suelo (CH-210).

El descenso en P Olsen ($\Delta P = P \text{ Olsen inicial} - P \text{ Olsen final}$) también difirió mucho entre suelos (Tabla 3.23), desde un 29% del valor inicial de P Olsen (en CH-231, suelo con muy bajo contenido en P Olsen) hasta un 93% (CH-209, Regosol con muy baja capacidad tampón). En los suelos CH-210, 214, 219, 221, 222, 223, 225, 226, 227, 229 y CH-230 se realizó un tercer ciclo de cultivo con trigo sarraceno. Aún así los suelos más ricos en P, CH-210, 214, 225 y 227, presentaron al final del experimento los valores más elevados de P Olsen: 29, 17, 13 y 11 mg kg⁻¹, respectivamente. En los restantes suelos su valor final fue inferior a 9 mg kg⁻¹.

Los datos de la absorción acumulada de P frente al valor de P Olsen durante el experimento se ajustaron a una ecuación logarítmica (del tipo de la ecuación de Temkin) que mostró ser la más adecuada en términos estadísticos (Figura 3.6):

$$P \text{ absorbido} = a + b \ln P \text{ Olsen} \quad [3.28]$$

A partir de ella se determinó la cantidad de P absorbido para un valor final de P Olsen de 6 mg kg⁻¹. Este último valor fue seleccionado teniendo en consideración experimentos anteriores (Matar et al, 1992; Delgado, 1997) y se puede considerar como el valor crítico medio por debajo del cual hay síntomas de deficiencia de P en las plantas cultivadas. La cantidad de P absorbido así calculada se tomó como el P disponible total para las plantas (PDT). Dicho valor oscila ampliamente, observándose las mayores exportaciones de P, obviamente, en los suelos con mayores contenidos en P Olsen.

Tabla 3.23. Fósforo disponible total estimado (PDT), P Olsen, descenso de P Olsen (DP) y capacidad tampón de los suelos (CT₆).

Suelo	PDT	P Olsen	ΔP^a	Δp^b	CT ₆
	mg P kg ⁻¹ suelo	%	L kg ⁻¹		
CH-201	12.5	11.4	8.3	73	2.1
CH-202	18.4	10.6	7.3	69	3.4
CH-203	45.0	23.5	21	89	2.5
CH-204	3.3	6	3.6	60	2.6
CH-205	74.7	44.7	38.8	87	4.8
CH-206	7.3	8.1	5.1	63	2.3
CH-207	16.4	18.9	15.1	80	1.6
CH-208	66.3	23.4	17.1	73	6.9
CH-209	41.0	40.7	37.9	93	3.0
CH-210	549.8	116.1	98.9	85	25.6
CH-211	17.1	10.5	7	67	2.2
CH-212	29.4	30	24	80	2.1
CH-213	3.5	7.7	5	65	1.3
CH-214	287.6	76.3	65	85	17.6
CH-215	10.0	13.8	8.6	62	1.9
CH-216	0.1	4.5	2.3	93	0.1
CH-217	14.4	13.7	9.4	69	2.9
CH-218	11.0	15.7	12.1	77	1.6
CH-219	57.0	41.5	36.3	87	4.4
CH-220	1.5	6.2	4.3	69	0.8
CH-221	97.1	35.4	27.4	77	8.6
CH-222	112.0	36.4	28.5	78	9.4
CH-223	114.4	45.8	38.1	83	10.2
CH-224	6.8	12.2	9.4	77	1.3
CH-225	746.1	114.3	84.9	74	39.7
CH-226	10.4	21.4	12.4	58	1.3
CH-227	222.6	65	52.5	81	14.9
CH-228	6.9	13.1	6	46	1.1
CH-229	40.6	35.8	28.7	80	4.0
CH-230	102.4	33	24.3	74	10.0
CH-231	1.8	4.2	1.2	29	3.7
CH-232	0.4	4	2.6	65	0.8
Media	85.2	29.5	23.2	73	6.1
s ^c	161.1	28.2	24.1	13	8.2
CV ^d (%)	188	96	102	18	134

a- ΔP = P Olsen inicial – P Olsen final; b- ΔP % = $(\Delta P/P \text{ Olsen inicial})100$, c- Desviación típica, d- Coeficiente de variación.

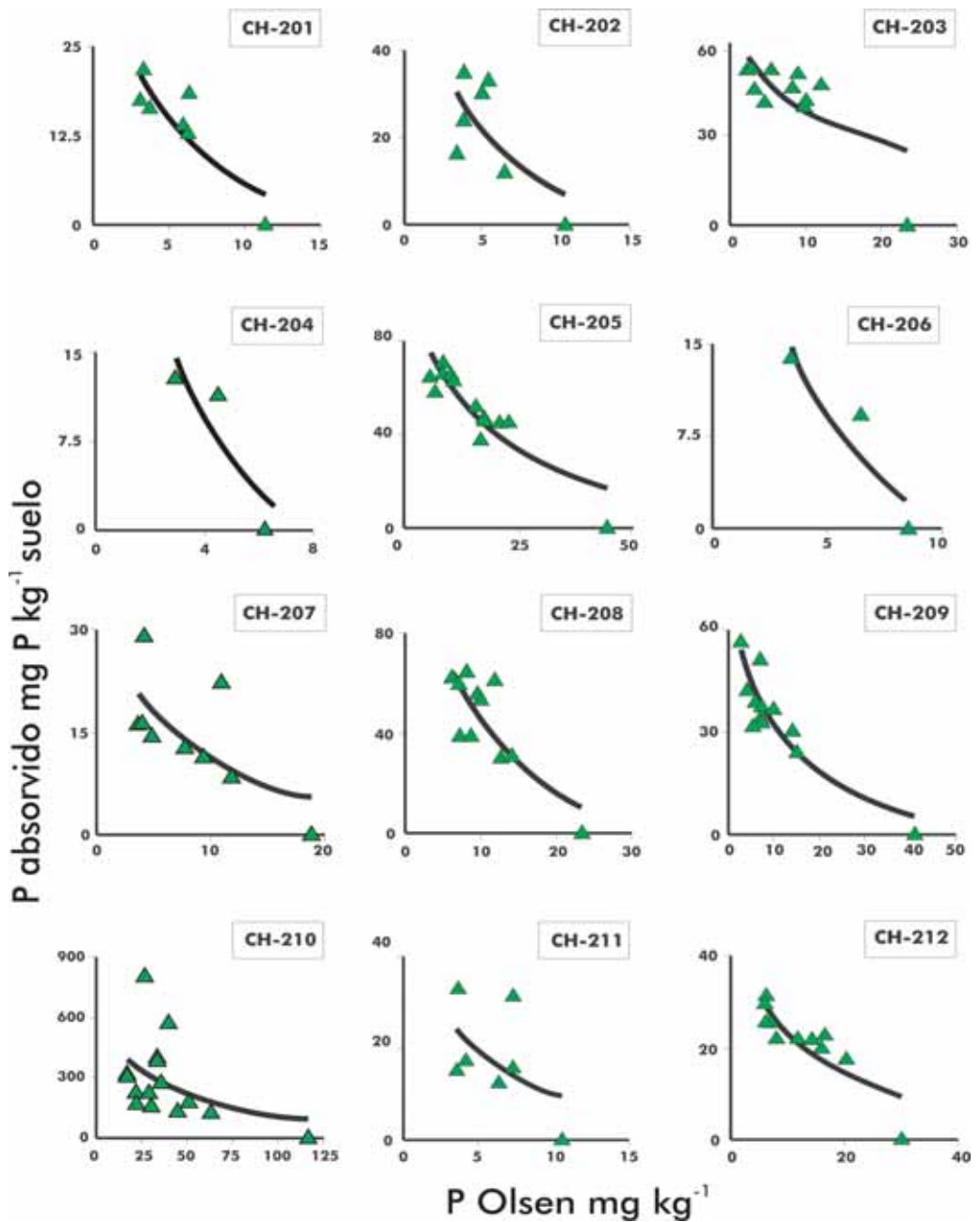


Figura 3.6. Absorción acumulada de fósforo (mg P kg^{-1} suelo) frente al P Olsen (mg kg^{-1}) a lo largo de los dos o tres ciclos de cultivo en los distintos suelos.

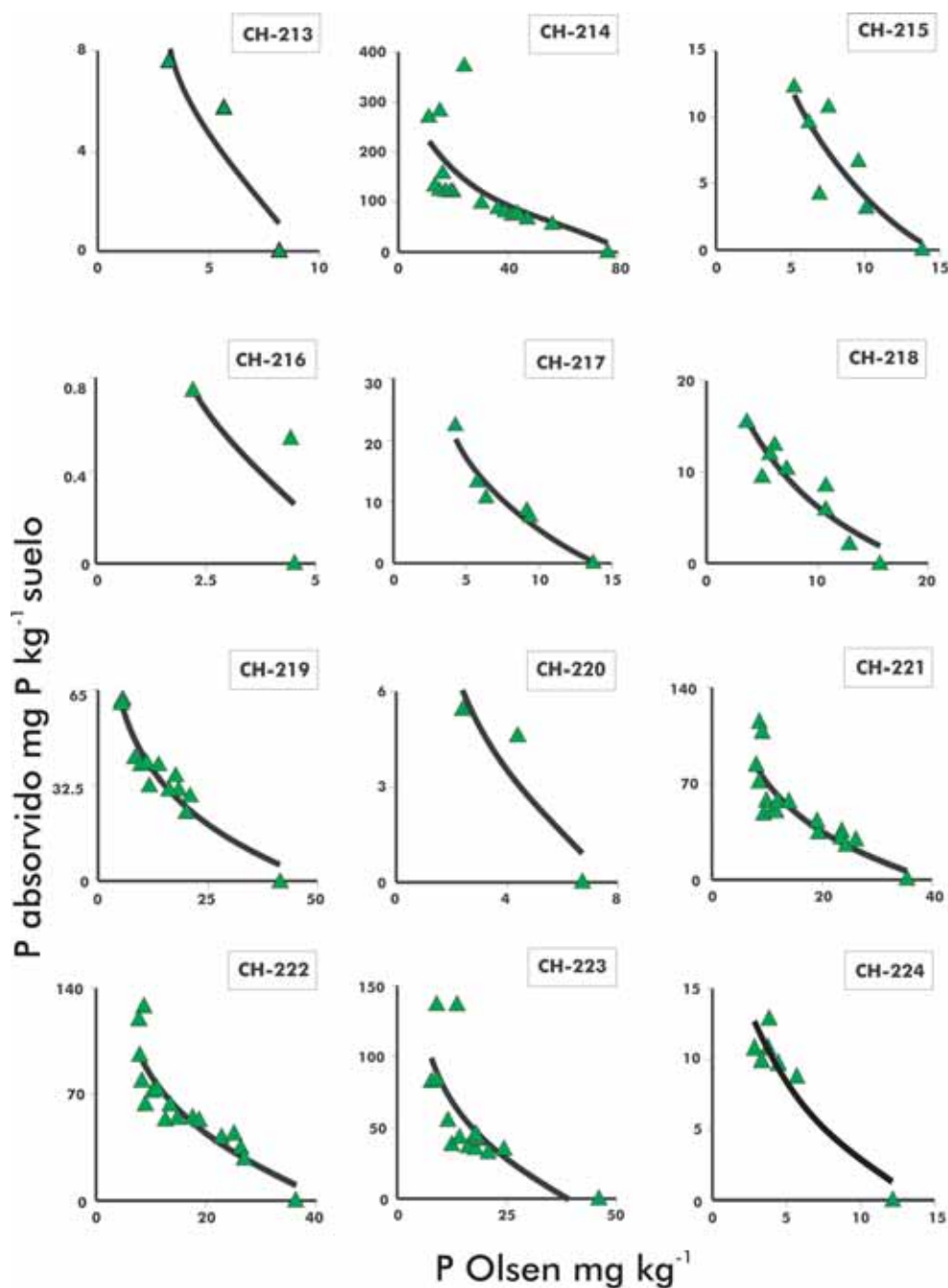


Figura 3.6. Absorción acumulada de fósforo (mg P kg⁻¹ suelo) frente al P Olsen (mg kg⁻¹) a lo largo de los dos o tres ciclos de cultivo en los distintos suelos (continuación).

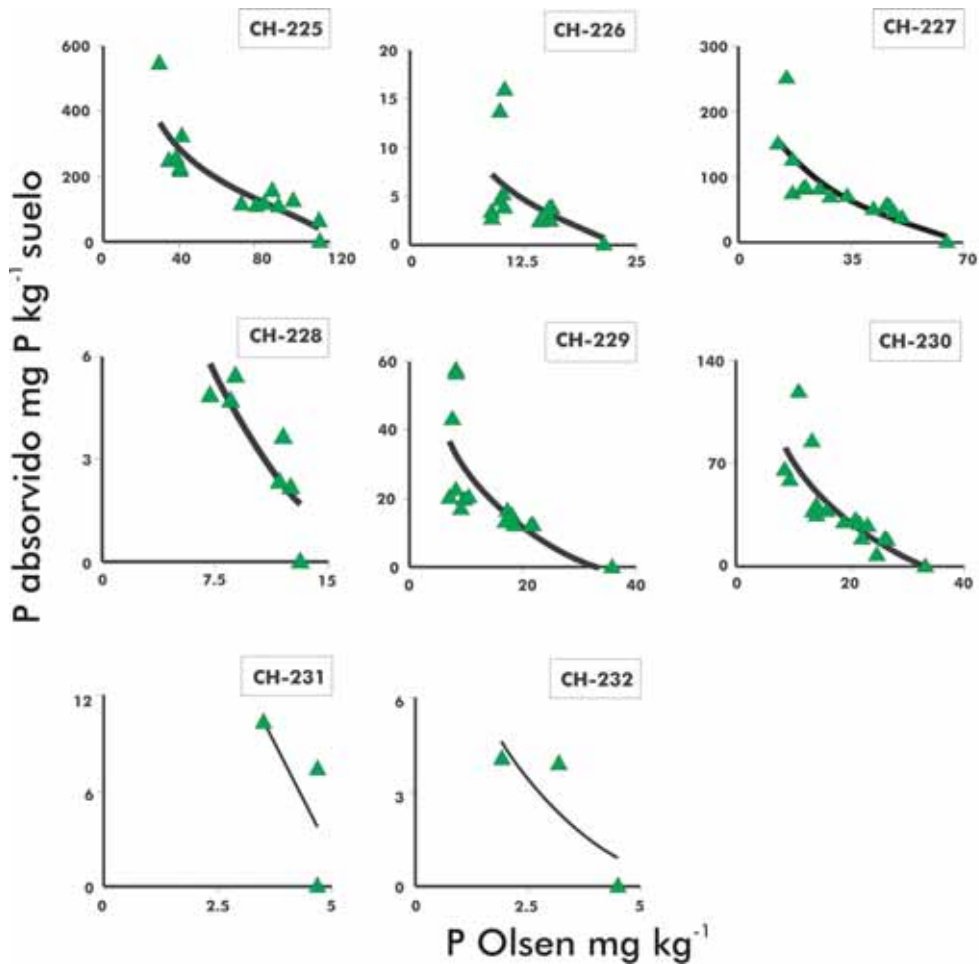


Figura 3.6. Absorción acumulada de fósforo (mg P kg⁻¹ suelo) frente al P Olsen (mg kg⁻¹) a lo largo de los dos o tres ciclos de cultivo en los distintos suelos (continuación).

También se calculó la capacidad tampón de los suelos a través de la derivada de la ecuación logarítmica para el valor de P Olsen de 6 mg kg⁻¹ (CT₆). Este es un valor negativo, debido al trazado de esta ecuación, por lo que se consideró su valor absoluto ($|CT_6|$, Tabla 3.23). La capacidad tampón del suelo representa, como es bien conocido, la resistencia al cambio en la concentración de P Olsen en el suelo cuando las plantas retiran P de la fracción lábil. Mayores valores de CT₆ indican, pues, mayor capacidad del P Olsen a cambiar mientras las plantas absorben P. El valor promedio es de 6 L kg⁻¹, pero cuando no se tiene en cuenta los suelos más ricos en P (P Olsen >50 mg

kg⁻¹, CH-210, 214, 225 y 227) el valor baja a 3.5 L kg⁻¹ es decir, por cada unidad de descenso en P Olsen las plantas absorben (retiran del suelo) cerca de 4 mg P kg⁻¹ de suelo (relación 1:4). En los cuatro suelos más ricos en P el valor medio de la CT₆ es de 25 L kg⁻¹ y sus elevados valores de P Olsen vienen acompañados de altos contenidos en P_o.

Tanto el P absorbido por las plantas como la capacidad tampón se correlacionan positiva y significativamente (Tabla 3.24) con el P cuantificado como P_t, P_i y P_o, P Olsen, P_{ox} y con el GSF. A la absorción y capacidad tampón es posible que contribuyan las formas de P asociadas a superficies minerales de baja cristalinidad, a fosfatos ricos en Fe, Al y Ca, a complejos organo-metálicos y las ocluidas en óxidos de hierro poco cristalinos (correlación positiva con el P_{NaOH}, P_{cb}, P_{cc} y P_{ca}). La cantidad de P desorbido por resina a corto y largo plazo (Q_{1md} y Q_{2md}) bien como el P sorbido en la fase sólida para C = P_{1:1b}(QF_{1:1b}) presenta también correlación significativa. Además, es de destacar, que es significativa la correlación entre QF_{1:1b} y el P Olsen ($r = 0.77, p < 0.001$). Estas correlaciones corroboran que el P Olsen cuantifica el P fitodisponible y constituye una medida del factor cantidad. La correlación significativa entre el PDT y el C_o es lógicamente debida a la influencia favorable de la materia orgánica en la nutrición de las plantas y con la CT₆ será debida a un efecto indirecto originado fundamentalmente por el P_o como fuente de P fitodisponible.

Tabla 3.24. Coeficientes de correlación de Pearson significativos.

	PDT	CT ₆		PDT	CT ₆
C _o	0.70***	0.72***	P _{cc}	0.60***	0.53**
P Olsen	0.93***	0.92***	P _{ca}	0.46**	0.45*
P _{ox}	0.96***	0.94***	P _t	0.88***	0.89***
Q _{1md}	0.91***	0.87***	P _i	0.92***	0.89***
Q _{2md}	0.94***	0.89***	P _o	0.56***	0.64***
°QF _{1:1b}	0.71***	0.69***	P _{oNaOH}	0.71***	0.76***
P _{NaOH}	0.81***	0.85***	P _{ocb}	0.72***	0.71***
P _{cb}	0.71***	0.64***	GSF	0.53**	0.49**

a) Cantidad de P sorbido en la fase sólida, calculado según la ecuación de Freundlich para C = P_{1:1b}; *, **, *** significativos a p < 0.05, p < 0.01 y p < 0.001 respectivamente.

En la evaluación del P Olsen como índice de fitodisponibilidad de P, los suelos claramente sobrefertilizados (P Olsen >50 mg kg⁻¹) aumentan significativamente el coeficiente de determinación de los modelos mejor ajustados en el análisis de regresión (Tabla 3.25, Ecuaciones [3.29] y [3.32]).

Tabla 3.25. Ecuaciones de estimación ($p < 0.001$) del fósforo absorbido por las plantas (PDT, mg P kg⁻¹ suelo).

Ecuación	R ²	n	n°
$PDT^a = 5 + 0.05(P \text{ Olsen})^2$	0.956	32	[3.29]
$PDT^a = 0.06(P \text{ Olsen} - 6)^2$	0.951	32	[3.30]
$PDT^a = -71 + 5.3 P \text{ Olsen}$	0.867	32	[3.31]
$PDT-4^b = 6 + 0.05(P \text{ Olsen})^2$	0.675	28	[3.32]
$PDT-4^b = 0.07(P \text{ Olsen} - 6)^2$	0.613	28	[3.33]
$PDT-4^b = -13 + 2.3 P \text{ Olsen}$	0.703	28	[3.34]
$PDT-4^b = 0.7 + 2.3 (P \text{ Olsen} - 6)$	0.709	28	[3.35]
$PDT-4^b = -13 + 0.04(P \text{ Olsen})^2 + 0.2P_o$	0.808 ^c	28	[3.36]
$PDT-4^b = -29 + 2P \text{ Olsen} + 0.2P_o$	0.822 ^c	28	[3.37]

a- Total de los suelos; b- Suelos con P Olsen < 50 mg kg⁻¹; c- R²_{aj}.

Cuando se ajustan los datos de todos los suelos a dos ecuaciones lineales con pendiente significativamente distinta (modelo del “change point”), se observa que existe un punto de inflexión para el valor de P Olsen de 52.9 mg kg⁻¹, por encima del cual el P absorbido por las plantas (desorbido por el suelo) aumenta significativamente. Estas ecuaciones lineales son las siguientes:

$$PDT_1 = -13 + 2.3P \text{ Olsen} \quad P \text{ Olsen} < 52.9 \text{ mg kg}^{-1} \quad [3.38]$$

y

$$PDT_2 = 108.7 + 8.6(P \text{ Olsen} - 52.9) \quad P \text{ Olsen} > 52.9 \text{ mg kg}^{-1} \quad [3.39]$$

$$R^2 = 0.918.$$

Se puede observar la similitud de las Ecuaciones [3.34] y [3.38] y también que por encima del punto de inflexión la pendiente es 4 veces superior.

Las Ecuaciones de predicción del PDT [3.34] y [3.38] ponen de manifiesto que en estos suelos, esencialmente ácidos, el P Olsen infraestima el PDT. Resultado semejante fue encontrado por Delgado (1996) en suelos sobrefertilizados de la Unión Europea. Sin embargo, las Ecuaciones [3.38] y [3.39] indican aún que la sobrefertilización acentúa esa infraestimación (Figura 3.7 a, b y c).

De hecho para valores bajos de P Olsen el suelo tendrá, en término medio, el P fijado con elevada energía (menor porcentaje de saturación de las superficies adsorbentes) por lo que tanto las plantas como el bicarbonato tendrán mayor dificultad para extraerlo, lo que ocasionará una menor infraestimación. En realidad existe relación entre la absorción de P por las plantas y el porcentaje de saturación de las superficies

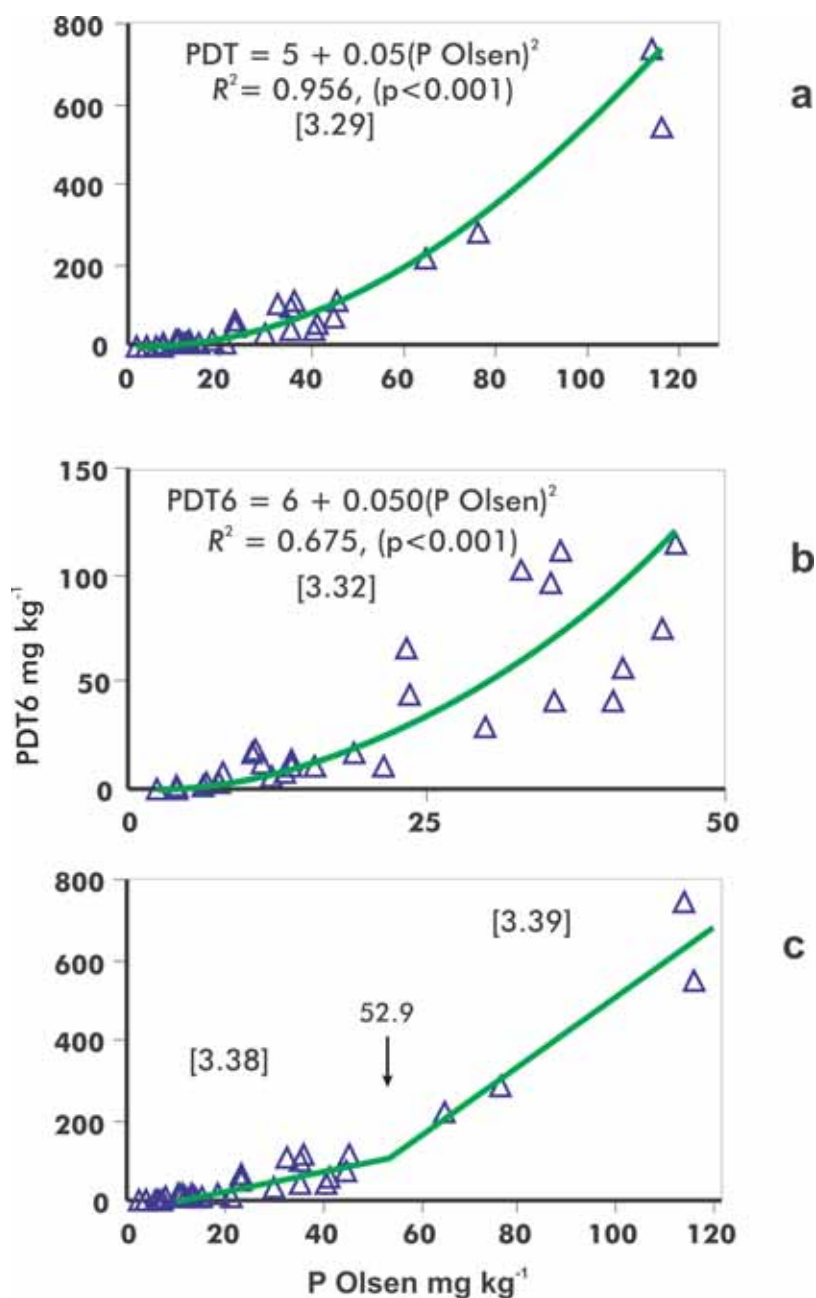


Figura 3.7. Fósforo disponible total para las plantas frente al P Olsen (mg kg⁻¹). a- Ajuste a la Ecuación [3.29] para todos los suelos; b- Ajuste de la Ecuación [3.32], para los suelos con P Olsen < 50 mg kg⁻¹ y c- Ajuste a las dos Ecuaciones [3.38] y [3.39] para todos los suelos.

adsorbentes. Martín et al. (2002) refieren valores del 75% como nivel crítico de saturación en P de la goethita necesario para atender a las necesidades de las plantas (*Lolium perene* L.) y Guzman et al. (1994) mencionan como fitodisponible una fracción de P adsorbido de 0.43 en la goethita, de 0.73 en hematites y de 0.79 en ferrihidrita. Sin embargo, sería también interesante conocer esta misma relación para el P extraído por bicarbonato.

En los suelos sobrefertilizados el aumento en la infraestimación ofrecida por el P Olsen puede ser debida a distintas causas: (i) readsorción de fosfato debido al incremento de carga negativa en las superficies de la fase sólida provocada por una elevada sorción de P y, consecuentemente, repulsión del bicarbonato resultando en una extracción menos eficiente (Barrow y Shaw, 1976 a); de hecho el abono fosfatado parece haber originado un enriquecimiento en P de las fracciones lábiles, particularmente P_{cb} y P_{cc} (Apartado 3.1.3), (ii) menor extracción de P en suelos con mayor capacidad tampón, debido al menor grado de saturación y mayor readsorción secundaria (Barrow y Shaw, 1976 b); en nuestro caso algunos de los suelos más ricos en P presentan también una elevada capacidad tampón ($CTF_{0.2}$, Tabla 3.14), y (iii) en los suelos muy ricos en P, puede deberse a mayor grado de saturación por fosfato de la solución extractiva.

La correlación positiva entre el P_o y el PDT (Tabla 3.24) sugiere que la mineralización del P_o puede constituir una fuente importante de P para las plantas en algunos de nuestros suelos. Por este motivo la inclusión del P_o en una regresión múltiple aumenta la variabilidad explicada del 71 al 82% en suelos con P Olsen $<50 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ecuaciones [3.34] y [3.37], Tabla 3.24). Por otro lado, en suelos con valores de P Olsen $>50 \text{ mg kg}^{-1}$ la estimación del PDT es buena con el P Olsen como única variable explicativa (Ecuación [3.29], Tabla 3.25) y la inclusión del P_o no aumenta significativamente el valor de R^2 . De este modo, parece existir un balance dinámico entre formas de P orgánicas y minerales, la mineralización de P_o parece ser reprimida en suelos ricos en P_i (acumulándose P_o) y estimulada cuando el contenido en P lábil es limitado (Smeck, 1985). Así, en suelos con P Olsen $<50 \text{ mg kg}^{-1}$ parece que el contenido en P_o y su tasa de mineralización son importantes en la nutrición fosfatada aunque no sean cuantificados en el método de Olsen.

A pesar de carecer de datos del fraccionamiento de P tras los cultivos, una idea sobre las formas de P extraídas por las plantas lo da la siguiente ecuación de regresión ($p < 0.001$):

$$PDT \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = -46 + 0.64P_{NaOH} + 0.97 P_{cb}$$

$$R^2_{aj} = 0.974 \quad n = 32 \quad [3.40]$$

De este modo, el P absorbido por las plantas parece provenir principalmente del P asociado a superficies minerales poco cristalinas, a complejos organo-metálicos de mayor solubilidad e hidrolizados a pH alcalino y precipitado en los fosfatos de Fe, Al y Ca más solubles. Las correlaciones presentadas en la Tabla 3.24 sugieren que el P ocluido en óxidos de baja cristalinidad (P_{ca}) pudiera ser también fitodisponible.

El método de Olsen (Ecuación [3.6], Apartado 3.1.4) se relaciona así, esencialmente y en nuestros suelos, al P asociado a las superficies responsables de la sorción de P (Apartado 3.2.2) y que corresponden en nuestro caso a las formas lábiles fitodisponibles (Ecuación [3.40]). También Bah et al. (2003) encontraron correlaciones altamente significativas entre el P cuantificado por el método de Olsen y las fracciones Fe-P y Al-P en suelos ácidos y con elevada capacidad de retención de fosfato en Malasia.

Se observa una gran similitud entre el PDT y la cantidad total de P desorbido con resinas (Q_{dl}) significando que de hecho hubo un agotamiento en P del suelo:

$$PDT \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.1 + 1.1 Q_{dl} R^2 = 0.878, \text{ (} p < 0.001 \text{)} \quad n = 32 \quad [3.41]$$

y lógicamente también similitud entre las Ecuaciones [3.19] y [3.29].

En contraste con el anterior (P Olsen) el $P_{1:1b}$ es una medida del factor intensidad y la estimación del PDT sólo es aceptable cuando es corregido por una variable explicativa correlacionada con la capacidad tampón de los suelos (Holford,...) como el ($Fe_{ox} + Al_{ox}$), y se puede observar en la siguiente ecuación:

$$PDT = 0.08 + 3.58(P_{1:1b}(Fe_{ox} + Al_{ox})) R^2 = 0.577, \text{ (} p < 0.001 \text{)} \quad n = 32 \quad [3.42].$$

Todas las unidades de esta Ecuación están expresadas en $mmol \text{ kg}^{-1}$.

La predicción del PDT ($p < 0.001$) mejora nuevamente cuando se incluye también el P_o como variable explicativa:

$$PDT \text{ (mmol kg}^{-1}\text{)} = -2.5 + 3.1(P_{1:1b}(Fe_{ox} + Al_{ox})) + 0.7P_o R^2_{aj} = 0.692 \quad n = 32 \quad [3.43]$$

La cantidad de P extraída por los cultivos debería estar inversamente relacionada con la capacidad tampón de los suelos (Holford...) calculada según las isothermas de sorción. Sin embargo, en nuestros suelos, ni la medida del P disponible (PDT) ni la CT_6 presentan una correlación significativa con dicha capacidad tampón. El motivo, puede ser que por sobrefertilización la abundancia de P_i soporta elevadas extracciones independientemente de otras propiedades del suelo. Recordamos que los suelos

sobrefertilizados y con más alto contenido de C_o manifiestan una elevada desorción lenta, es decir, poseen una concentración de P en disolución más o menos constante a lo largo de un elevado intervalo de tiempo. Si no incluimos los suelos más ricos en P y con $C_o > 15 \text{ g kg}^{-1}$ se observa una correlación negativa, entre el PDT y $CTF_{1:1b} = -0.50$ ($p < 0.01$). La Figura 3.8 sugiere una vez más que en suelos con P Olsen $< 50 \text{ mg kg}^{-1}$ la biodisponibilidad en P será el resultado de un equilibrio dinámico entre formas minerales y orgánicas. Se puede observar que la capacidad tampón de la desorción por las plantas (CT_o) se ve afectada negativamente por la capacidad de sorción de P, ($CT_{0.03}$, una medida relacionada con la disponibilidad del P lábil del suelo), constituyendo el P_o un depósito de P biodisponible. Recordemos que una mayor $CT_{0.03}$ indica mayor capacidad tampón del suelo, elevada afinidad de las superficies sorbentes y dificultad de las plantas en extraer P a bajas concentraciones ($C = 0.03 \text{ mg L}^{-1}$).

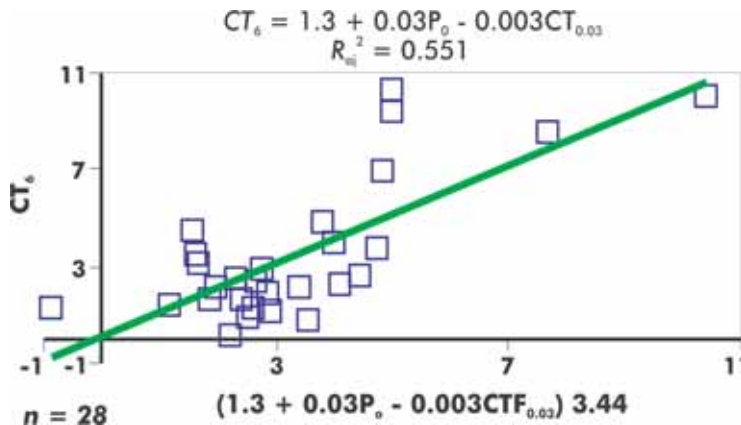


Figura 3.8. Relación entre la capacidad tampón de la desorción de P frente a la suma de la capacidad tampón a la sorción y del P orgánico (Ecuación [3.44]), para solos con P Olsen $< 50 \text{ mg kg}^{-1}$.

De este modo y para suelos con P Olsen $< 50 \text{ mg kg}^{-1}$, la capacidad tampón de la desorción manifestada por el método de Olsen puede ser razonablemente estimada, conociendo el valor de P_o y de las variables que influyen mayoritariamente en la capacidad de sorción de P, según la siguiente ecuación lineal:

$$CT_o \text{ (L kg}^{-1}\text{)} = 0.87 + 0.93P_o - 0.01 (\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}})$$

$$R^2_{\text{aj}} = 0.473, \quad (p < 0.001) \quad n = 28 \quad [3.45]$$

En esta Ecuación las variables, P_o y $\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}}$ están expresadas en mmol kg^{-1} .

Los resultados de este experimento indican, en resumen, que el método Olsen tiene un claro valor agronómico y parece constituir una medida fiable del factor cantidad. Sugieren además que el método Olsen cuantifica el P asociado a las superficies más activas en la dinámica del P, es decir, a superficies de compuestos poco cristalinos de Fe y de Al, y a complejos organo-metálicos, que mayoritariamente constituyen también las formas de P fitodisponibles. El P orgánico parece constituir parte significativa del P fitodisponible, fundamentalmente en suelos con P Olsen $<50 \text{ mg kg}^{-1}$. El ajuste de dos ecuaciones lineales a nuestros resultados, permite calcular un punto de inflexión (“change point”) que ocurre para valores de P Olsen alrededor de 50 mg kg^{-1} . De este modo, se observa que para valores de P Olsen superiores al punto de inflexión, hay un aumento significativo del P absorbido por las plantas y por tanto desorbido por el suelo. Se observa además que el P Olsen infraestima el P fitodisponible y la sobrefertilización incrementa significativamente dicha infraestimación.

3.5. Desorción de P en medios acuosos

La cantidad de P desorbido en condiciones estáticas para los distintos suelos se muestra en la Figura 3.9. A semejanza de los experimentos anteriores, los suelos presentan muy distinta capacidad de liberar P. A mayores valores de P Olsen correspondían lógicamente mayores cantidades de P liberadas. En algunos suelos, cuanto menor era la relación suelo:disolución mayor era la cantidad de P desorbida. Al final del experimento, para la relación 1:100, la cantidad total de P desorbida oscilaba entre 1 mg P kg^{-1} (suelo CH-226) y 88 mg P kg^{-1} (CH-210), para 1:1000 entre 4 (CH-228) y 297 mg kg^{-1} (CH-210) y en la 1:10000 entre 7 (CH-206) y 484 mg kg^{-1} (CH-210). En cuanto a la concentración de P en disolución, en el día 14, el valor de $0.1 \text{ mg de P L}^{-1}$, típico estándar de calidad del agua subterránea (TCB, 1990 cit. por Koopmans, 2002), se sobrepasa en doce suelos para la relación 1:100, en dos suelos para 1:1000, y en ningún caso para 1:10000. El valor de 0.05 mg P L^{-1} , límite admitido para el agua de escorrentía y de drenaje a fin de evitar la eutrofización (Sharpley y Rekolainen, 1998), se supera para la relación 1:100 en todos menos ocho suelos, en la disolución 1:1000 se supera en ocho suelos y en la 1:10000 no se supera en ninguno. De hecho en esta relación suelo:disolución se observa que sólo dos suelos presentan un valor superior a 0.02 mg P L^{-1} , valor considerado como peligroso para la eutrofización en aguas superficiales.

Para la relación 1:100 no hay en general grandes cambios en la cantidad de P liberada desde los 14 a los 218 días, lo que sugiere que se ha alcanzado en esencia el equilibrio entre el P en disolución y el P desorbible en estas condiciones. Sin embargo, en los suelos 210, 221 y 223 la cantidad de P liberada aumenta con el tiempo. Por el contrario, en los suelos 231 y 232 (muy pobres en P Olsen) se observa una disminución del P en disolución con el tiempo, quizás por efecto del crecimiento bacteriano.

Para las relaciones 1:1000 y 1:10000 las tendencias temporales en la concentración de P en disolución no son claras, lo que puede ser en parte debido a pequeñas oscilaciones de la temperatura y, también, a actividad microbiana de asimilación/mineralización de P (hay que recordar que no se puso antimicrobiano en las suspensiones). En los suelos marcadamente sobrefertilizados (P Olsen >50 mg kg⁻¹; 210, 214, 225 y 227) y en el que contiene caliza activa en proporción significativa (211) hay pocos cambios a lo largo del tiempo y menor diferencia entre relaciones. Probablemente, esto ocurre porque la concentración de P está controlada por los productos de solubilidad de fosfatos. No fue posible ajustar una ecuación cinética simple a los datos de desorción. Por este motivo se calculó la cantidad media de P desorbida por el suelo a “corto” plazo (media de los días 14, 29 y 49) y a “largo” plazo (media de los días 139, 169 y 218). Esto se basó en la observación de que para las relaciones 1:1000 y 1:10000 había una elevada variabilidad al inicio y al final del experimento en algunos suelos. Hay que decir que, aunque la desorción a “corto” plazo se toma frecuentemente como la que ocurre en las primeras 24 h de contacto entre el agua y el suelo (McDowell et al., 2001), aquí este término es utilizado solamente en el sentido de desorción a plazo más corto que la duración total del experimento.

En experimentos de desorción se observa frecuentemente que a menores valores de la relación suelo:disolución corresponden menores valores de concentración de P en equilibrio y una mayor cantidad de P desorbido. Yli-Halla et al. (2002), por ejemplo, observaron un aumento en la cantidad de P desorbida al aumentar la dilución, de modo que para una concentración de sólo 0.03 mg P L⁻¹ correspondían siempre una elevada desorción y capacidad tampón. En nuestro caso esto no ocurre en todos los suelos. Una baja concentración, como por ejemplo de 0.03 mg P L⁻¹, se alcanza para las relaciones 1:100, 1:1000 o 1:10000 de acuerdo con el menor o mayor contenido en P del suelo y no siempre la mayor cantidad de P desorbido se da para la relación más baja (1:10000), aunque en esta dilución se presente siempre la menor concentración de P. En la Figura 3.10 se puede apreciar que, tanto a corto como a largo plazo, el $P_{1:10000}$ es superior al $P_{1:1000}$ sólo en algunos suelos. A largo plazo esto ocurre para CH-203, 204, 206, 207, 209, 212, 213, 215, 216, 220, 224, 228, 229, 230, 231 y 232 y

además de éstos, a corto plazo, ocurre en CH-201, 205, 217, 218, 221. Aunque sea difícil encontrar una característica común detrás de este comportamiento, la situación se da en suelos que presentan (1) un bajo contenido en P ($P_{\text{Olsen}} < 8$) o (2) baja capacidad de sorción de P (por ejemplo todos los Regosoles) o (3) elevada capacidad tampón y baja saturación en fosfato (CH-228 y 230). En algunos de estos suelos hubo dificultad analítica en la medida de $P_{1:10000}$ debido a lecturas muy bajas en el espectrofotómetro (cercasas al límite de detección del aparato — absorbancia < 0.005) y en otros suelos puede haber ocurrido readsorción de P.

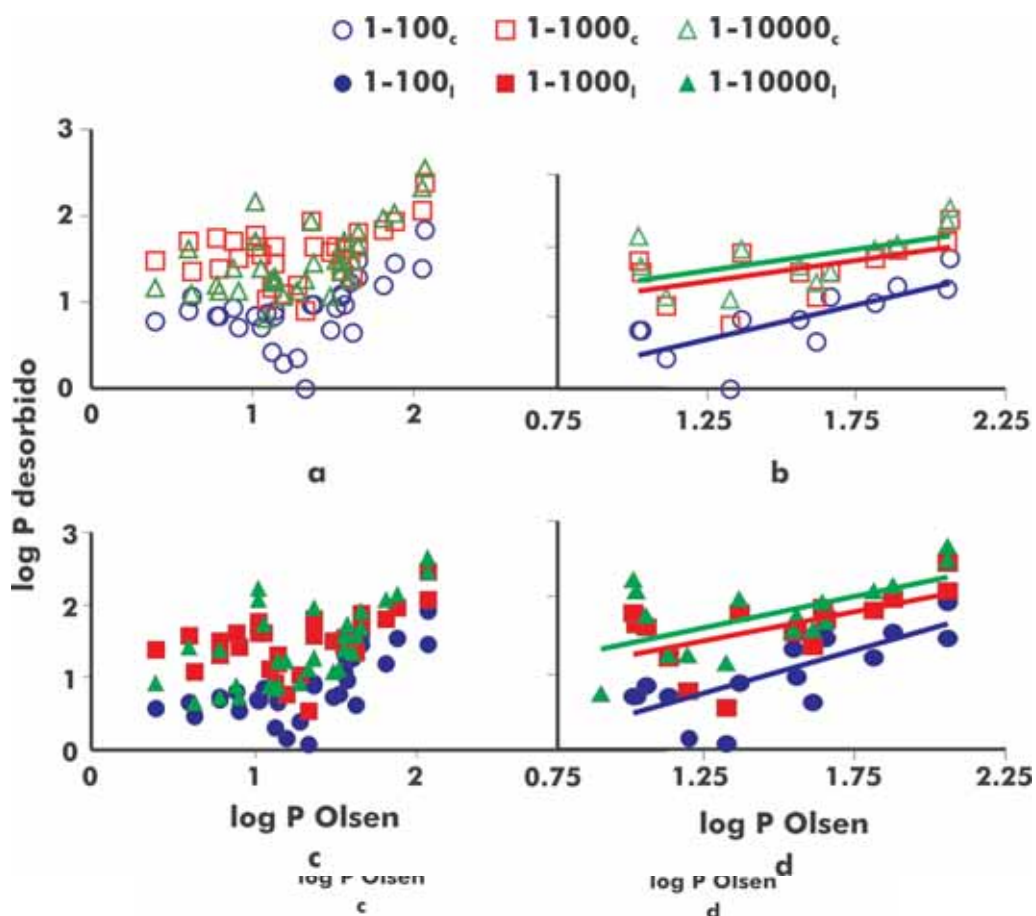


Figura 3.9. Fósforo desorbido a distintas relaciones suelo:disolución frente al P Olsen (mg kg^{-1}). a- Cantidad de P desorbida a corto plazo para todos los suelos; b- Cantidad de P desorbida a corto plazo para los suelos con $P_{1:10000} > P_{1:1000}$; c- Cantidad de P desorbida a largo plazo para todos los suelos y d- Cantidad de P desorbida a largo plazo para los suelos con $P_{1:10000} > P_{1:1000}$.

Las pendientes de las relaciones lineales (en escala $\lg^{-} \lg$) obtenidas a las distintas relaciones suelo:disolución cuando $P_{1:10000} > P_{1:1000}$ (Figura 3.11b y d) son $P_{1:100c} = 0.97$, $P_{1:1000c} = 0.62$ y $P_{1:10000c} = 0.59$ a corto plazo, y $P_{1:100l} = 1.10$, $P_{1:1000l} = 0.76$ y $P_{1:10000l} = 0.64$ a largo plazo. Estos valores son similares a los obtenidos en otros trabajos de desorción de P en electrolitos (Torrent y Delgado, 2001).

La relación entre el P Olsen y el P desorbido a distintas relaciones suelo:disolución se ajustó a dos ecuaciones lineales de pendiente significativamente distinta, tal como se muestra en la Figura 3.12 y Ecuaciones [3.46] a [3.51]:

$$\begin{aligned} P_{1:100c} &= 9.8 - 0.34P \text{ Olsen}, & P \text{ Olsen} < 18.3 \text{ mg kg}^{-1} & & y \\ P_{1:100l} &= -4.0 + 1.9(P \text{ Olsen} - 18.3), & P \text{ Olsen} > 18.3 & & \end{aligned}$$

$$R^2 = 0.707 \quad [3.46]$$

$$\begin{aligned} P_{1:100l} &= 4.0 + 0.07P \text{ Olsen}, & P \text{ Olsen} < 21.4 \text{ mg kg}^{-1} & & y \\ P_{1:100l} &= 5.5 + 0.54(P \text{ Olsen} - 21.4), & P \text{ Olsen} > 21.4 & & \end{aligned}$$

$$R^2 = 0.824 \quad [3.47]$$

$$\begin{aligned} P_{1:1000c} &= 36.9 - 0.04P \text{ Olsen}, & P \text{ Olsen} < 52.0 \text{ mg kg}^{-1} & & y \\ P_{1:1000c} &= 34.8 + 2.3(P \text{ Olsen} - 52.0), & P \text{ Olsen} > 52.0 & & \end{aligned}$$

$$R^2 = 0.709 \quad [3.48]$$

$$\begin{aligned} P_{1:1000l} &= 25.0 + 0.29P \text{ Olsen}, & P \text{ Olsen} < 57.0 \text{ mg kg}^{-1} & & y \\ P_{1:1000l} &= 41.5 + 2.8(P \text{ Olsen} - 57.0), & P \text{ Olsen} > 57.0 & & \end{aligned}$$

$$R^2 = 0.863 \quad [3.49]$$

$$\begin{aligned} P_{1:10000c} &= 23.8 + 0.36P \text{ Olsen}, & P \text{ Olsen} < 56.1 \text{ mg kg}^{-1} & & y \\ P_{1:10000c} &= 44.0 + 4.0(P \text{ Olsen} - 56.1), & P \text{ Olsen} > 56.1 & & \end{aligned}$$

$$R^2 = 0.798 \quad [3.50]$$

$$P_{1:10000l} = 7.1 + 0.81P \text{ Olsen}, \quad P \text{ Olsen} < 56.0 \text{ mg kg}^{-1} \quad \text{y}$$

$$P_{1:10000l} = 52.5 + 5.5(P \text{ Olsen} - 56.0), \quad P \text{ Olsen} > 56.0$$

$$R^2 = 0.918 \quad [3.51]$$

Los valores del punto de inflexión (“change point”) son similares a corto y a largo plazo, aunque a corto plazo sean siempre algo inferiores. Para la relación 1:100 el valor del punto de inflexión de 18 ó 21 mg kg⁻¹ es un índice de la capacidad del suelo para liberar P a altas relaciones suelo:disolución, como por ejemplo, el P potencialmente liberado al agua de drenaje. Un valor de P Olsen semejante a éste (25 mg kg⁻¹) era el del punto de inflexión obtenido para aguas de drenaje en suelos de áreas urbanas (Zhang et al., 2005b). Otros trabajos han indicado valores del punto de inflexión distintos, desde 60 (Heckrath et. al., 1995), 36 (McDowell y Sharpley, 2001) hasta 10 – 120 mg kg⁻¹ para el P Olsen (Hesketh y Brooks, 2000 y McDowell et al., 2001). La variabilidad en las características y usos de los suelos utilizados en estos trabajos puede ser la principal causa de la amplia gama de valores para el punto de inflexión. Además, la distinta profundidad de muestreo de las aguas de drenaje puede también influir en la evaluación del punto de inflexión. En cuanto al punto de inflexión para condiciones típicas de aguas de escorrentía (baja relación suelo:disolución) McDowell y Sharpley (2001) señalaron un valor de 33 mg kg⁻¹ de P Olsen, presentando nuestros suelos un valor más elevado (57 mg kg⁻¹).

Hay que notar también la menor pendiente de la recta de desorción de P para un electrolito diluido que para la absorción de P por las plantas, en el caso de valores de P Olsen por encima del punto de inflexión.

Los datos anteriores junto con el valor de $P_{1:1b}$ (que representa, en principio, el valor de P en disolución para el cual la cantidad de P desorbido es esencialmente nula), se construyeron las curvas Q/I de desorción (Figura 3.10). Sin embargo, el típico ajuste de los datos a una ecuación logarítmica u otras normalmente usadas (Brewster et al., 1975) no fue posible en todos los suelos debido, una vez más, al hecho de que el $P_{1:10000}$ era en algunos casos inferior a $P_{1:1000}$ y, además, a que el valor de $P_{1:1b}$ era a veces inferior al de $P_{1:100}$. Este último hecho se puede explicar por la diferente naturaleza de la disolución extractora (CaCl₂ o H₂O) y, principalmente, por el tiempo de extracción (14 – 218 días para la disolución de CaCl₂ o 7 días para el agua). Esta diferencia se observa en nueve suelos, que tienen en general valores de P Olsen bajos. No siendo pues posible ajustar los datos de todos los suelos a una ecuación logarítmica u otra (Raven y Hossner, 1993), y a fin de estimar la capacidad tampón de los suelos en

desorción, se optó por excluir los datos de la relación 1:10000 y del $P_{1:1b}$. La capacidad tampón (CT_m) se calculó entonces como la pendiente entre C_{100} y C_{1000} (Figura 3.10). Con la finalidad de comparar la CT de los suelos a un mismo valor de concentración se calculó una $CT_{0.03}$ definida como la pendiente de una curva de desorción con ecuación de Freundlich para una concentración de 0.03 mg L^{-1} y con el exponente b con valor igual al de la curva de sorción (Tabla 3.14). Con los valores de la concentración para las relaciones 1:100 y 1:1000 se calculó un valor medio de la concentración de P: $C_m = [(C_{100} + C_{1000})/2]$. En el cálculo de la CT en desorción se utilizó entonces la igualdad $(CT_{0.03}/CT_m) = (C_{0.03}/C_m)^{(b-1)}$, resultando un valor de $CT_{0.03}$ de

$$CT_{0.03} = CT_m (0.03/C_m)^{(b-1)}. \quad [3.52]$$

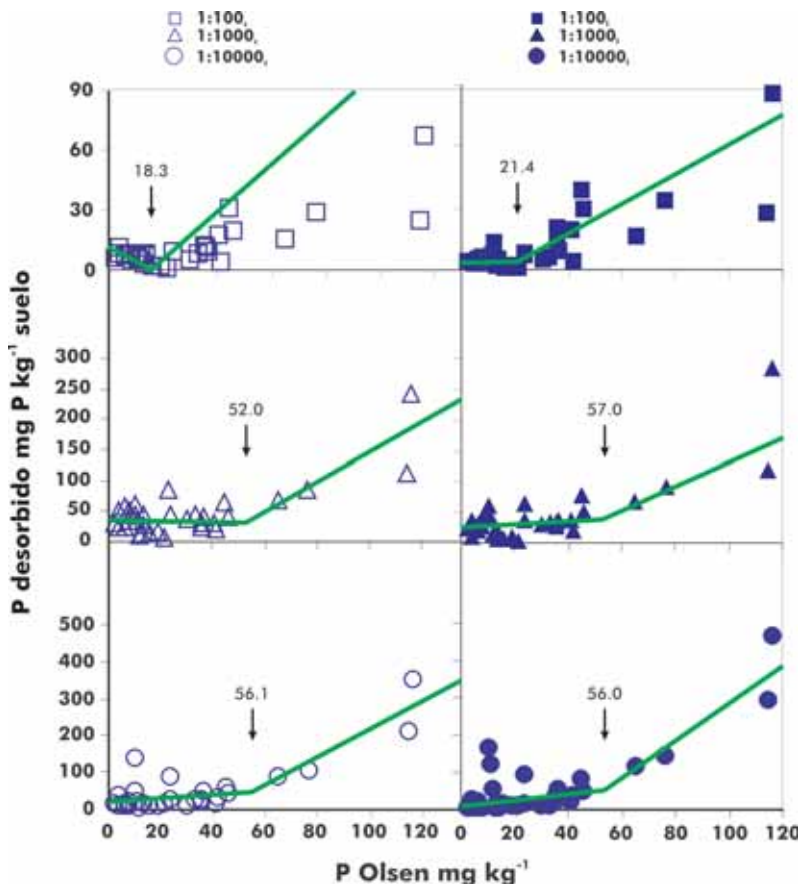


Figura 3. 12. Fósforo desorbido por los suelos ($n = 32$) a corto y largo plazo para distintas relaciones suelo:disolución frente al P Olsen.

La $CT_{0.03}$ considerada así como un índice de la capacidad tampón de estos suelos en condiciones estáticas se muestra en la Tabla 3.26. Este índice presenta un amplio intervalo de valores tanto a corto como a largo plazo. Los Regosoles (CH-209, 224 y 229) presentan los valores más bajos mientras el valor más elevado se da en el suelo con caliza activa (CH-211). Es decir, los suelos de textura ligera y con baja capacidad de sorción de fósforo tienen una elevada capacidad de liberación de P a bajas diluciones ($P_{1:100} \sim P_{1:1000}$). Al contrario, la presencia de carbonato de calcio conduce a una elevada capacidad de liberación de P a elevadas diluciones como probable consecuencia de la disolución de los fosfatos ricos en calcio.

Tabla 3.26. Capacidad tampón ($L\ kg^{-1}$) de la desorción de fósforo en sistemas acuosos a corto ($CT_{0.03c}$) y a largo ($CT_{0.03l}$) plazo.

Suelo	$CT_{0.03c}$	$CT_{0.03l}$	Suelo	$CT_{0.03c}$	$CT_{0.03l}$
201	2770	1800	217	740	344
202	2220	6180	218	820	211
203	1360	1160	219	660	970
204	5570	1980	220	530	573
205	650	698	221	380	233
206	1780	2550	222	1290	891
207	1520	399	223	520	400
208	19200	7970	224	69	3
209	320	371	225	2590	2360
210	3000	3060	226	1700	107
211	12800	9420	227	1580	1460
212	3490	1540	228	799	299
213	2330	2270	229	259	367
214	1350	283	230	1650	1350
215	1560	610	231	245	395
216	1000	1540	232	2600	6680

Con el objetivo de conocer el origen del P desorbido a un electrolito diluido a distintas relaciones suelo:disolución se han examinado las correlaciones de las cantidades desorbidas y las formas de P (Tabla 3.27). Se observa que la cantidad de P desorbida para las distintas relaciones y tiempos se correlaciona significativamente con el P Olsen así como con el P_p , el P_i y el P_{ox} (Tabla 3.27). Las correlaciones con las varias formas de P obtenidas en el esquema de fraccionamiento sugieren que son las que mayormente corresponden a fosfatos pedogenicos ricos en calcio (P_{cb} , P_{cc}) las que parecen contribuir

más a la desorción, junto, en menor medida, con las formas de P ocluidas en óxidos de Fe y Al de baja cristalinidad (P_{ca}). Un electrolito diluido, como el $CaCl_2$, sólo en diluciones elevadas (1:10000) parece ser capaz de desorber sustancialmente las formas de P adsorbidas por cambio de ligando y quizás hidrolizar una pequeña parte de los fosfatos ricos en Fe y Al (P_{NaOH}). De hecho, McDowell et al. (2002, 2003) señalaron que el fosfato de calcio dihidratado ($CaHPO_4 \times 2H_2O$), la monetita ($CaHPO_4$) y la wavellita [$(Al_3(OH)_3(PO_4) \times 5H_2O)$] controlaban la solubilidad y constituían el P del suelo potencialmente transferible a las aguas de escorrentía y drenaje, en Luvisoles háplicos con contenidos en P Olsen por encima del punto de inflexión. Hay que notar que en los suelos con $P_{1:10000} > P_{1:1000}$ la correlación significativa entre $P_{1:10000}$ y P_{NaOH} no es significativa, lo que puede sugerir una vez más que en estos suelos la disolución de fosfatos más que la desorción constituirá una fuente importante de P a la desorción. También cuando se excluyen los suelos sobrefertilizados disminuyen para la mitad los coeficientes de correlación entre las cantidades desorbidas a un electrolito diluido y el P Olsen, PDT_6 , y P desorbido con resinas (Q_{1mdL} y Q_{2mdL}). Este hecho sugiere que aunque el P desorbido por un electrolito diluido y parte del extraído por el método de Olsen tengan un origen común (Ecuación [3.6]) la mayor dificultad en extraer el P asociado al Fe y al Al, y mantenerlo en disolución por un electrolito diluido (parte del cual es extraído por reactivo de Olsen) y a la vez la mucha disolución de fosfatos (principalmente a bajas relaciones suelo:disolución) puede ser la causa de esta pérdida de correlación en suelos no sobrefertilizados. Señalemos también los valores elevados de $P_{1:10000}$ en los suelos con carbonatos (CH-201, 202 y 211) muy superiores a los del P Olsen y del PDT_6 , siendo estos dos últimos parecidos (Fig. 3.9 y Tabla 3.22).

El $P_{1:1b}$, que es una medida del P en la disolución del suelo se correlaciona solamente con el P desorbido para la relación 1:100, lo que es lógico por tratarse de relaciones suelo:disolución cercanas. Este resultado indica, como era de esperar, que este índice del factor intensidad no mide la cantidad de P que el suelo puede liberar, no reflejando la naturaleza dinámica de la liberación del P ni la cantidad potencialmente desorbible de éste. La cantidad de P desorbido está también correlacionada con el GSF, aunque más débilmente que con el P Olsen. Esto se debe a que el GSF es una variable relacionada más con la intensidad que con la cantidad, al medir de hecho la afinidad de las superficies adsorbentes libres de fosfato para con el ión fosfato. La correlación es, como es de esperar, mayor a relaciones suelo:disolución altas donde las reacciones de desorción *sensu strictu* tienden a dominar sobre las de disolución de fosfatos.

La constante K de Langmuir se correlaciona negativamente con las cantidades liberadas en la dilución más elevada. A pesar de ser débil, esta correlación justifica en parte el porqué no hay un aumento en la desorción de P en todos los suelos al pasar de la relación 1:1000 a la 1:10000. Esto se debe al hecho de que suelos más pobres o menos saturados en P (menor GSF), tienen mayor energía de sorción (mayores valores de K) y por tanto mayor dificultad en liberar P (Ryden et al.; 1977, Willett et al., 1988) y mayor facilidad en reabsorber el P liberado.

La cantidad de P desorbida está limitada por la proporción y cantidad de fosfatos de mayor solubilidad, aunque proviene en parte del P adsorbido. Excluyendo los suelos con carbonatos existe una correlación positiva entre las cantidades de P desorbidas para cualquier relación suelo:disolución y el pH y Ca_c . El efecto del pH en la sorción/desorción de P es un asunto controvertido (Haynes, 1982). En todo caso, con la acidificación del suelo se protona la superficie de los óxidos y con el consiguiente aumento de la carga positiva hay mayor sorción de P como señalaron, por ejemplo, Hartikainen y Simojoki (1997). En nuestro caso, la mayor desorción de P con el aumento del pH y del Ca_c puede no ser más que una correlación indirecta, debida mayoritariamente a la fertilización con fosfato de suelos ya encalados. Así, McDowell et al. (2002) observaron que en suelos ácidos donde la sorción de P estaba dominada por especies de Al , como parece ser también nuestro caso, el encalado no promovía la liberación de P .

La Tabla 3.27 indica también que la capacidad tampón de los suelos en la desorción se correlaciona con el contenido en óxidos de hierro cristalinos (Fe_d y Al_d) y con las formas de P ocluidas en los óxidos de hierro de distinta cristalinidad (P_{ca} y P_d). Las correlaciones con la arcilla y CIC pueden ser indirectas, constituyendo un reflejo de dichas correlaciones con los óxidos cristalinos. Extraña sin embargo que la capacidad tampón no esté correlacionada con el Fe_{ox} y el Al_{ox} , que representan las proporciones de los compuestos de mayor capacidad adsorbente, tal como se vio anteriormente.

La capacidad tampón en la desorción también manifiesta una débil correlación con la capacidad tampón en la sorción calculada para una concentración de 1 mg P L^{-1} (CTF_1 , Apartado 3.2.1). Esto está de acuerdo con el concepto de que la capacidad del suelo en mantener una determinada concentración de P en disolución opera tanto añadiendo como retirando P de la disolución, siendo así una propiedad característica del suelo (Holford, 19..; Kuo, 1991; Raven y Hossner, 1993). En realidad las curvas Q/I de sorción y desorción no son coincidentes, debido, al menos en parte, a la sorción lenta (Barrow, 1983) y a la lenta cinética de la desorción.

Tabla 3.27. Coeficientes de correlación de Pearson significativos entre la cantidad de fósforo desorbida en las distintas diluciones (mg kg^{-1}) y Capacidad Tampón (L kg^{-1}) a corto y largo plazo y algunas propiedades y formas de fósforo en los suelos.

	P _{1:10000c}	P _{1:10000l}	P _{1:1000c}	P _{1:1000l}	P _{1:100c}	P _{1:100l}	CT _c	CT _l
CTF _l							0.44**	
Al _d	0.38*		0.47*	0.36*			0.67***	0.69***
Fe _d			0.35*				0.62***	0.76***
C _o	0.52**	0.53**	0.44**	0.45**	0.37*	0.41*		
PH	0.37*	0.42*						0.47**
Ca _c								0.57**
CIC								0.49**
Arc.							0.54***	0.71***
P Olsen	0.80***	0.81***	0.75***	0.80***	0.80***	0.81***		
P _{1:1b}					0.56***	0.62***		
P _{ox}	0.81***	0.82***	0.72***	0.73***	0.65***	0.64***		
P _t	0.79***	0.78***	0.77***	0.74***	0.64***	0.60***		
P _i	0.82***	0.83***	0.78***	0.79***	0.70***	0.68***		
P _o	0.40*	0.37*	0.36*					
P _{NaOH}	0.43**	0.44**						
P _{cb}	0.91***	0.90***	0.93***	0.95***	0.87***	0.86***		
P _{cc}	0.86***	0.87***	0.85***	0.89***	0.77***	0.76***		
P _{ca}	0.69***	0.65***	0.79***	0.73***	0.63***	0.58***	0.49**	0.46**
P _d							0.52**	0.58***
P _{ocb}	0.80***	0.78***	0.81***	0.83***	0.77***	0.76***		
Q _{1mdL}	0.88***	0.90***	0.86***	0.90***	0.87***	0.86***		
Q _{2mdL}	0.91***	0.93***	0.87***	0.90***	0.84***	0.83***		
GSF	0.59***	0.60***	0.57***	0.67***	0.78***	0.84***		
K	-0.35*	-0.36*						
PDT ₆	0.84***	0.85***	0.77***	0.79***	0.73***	0.72***		

a- Capacidad tampón calculada según la ecuación de Freundlich para $C = 1 \text{ mg P L}^{-1}$, *, **, *** significativos a $p < 0.05$, $p < 0.01$ y $p < 0.001$ respectivamente.

La bondad de la predicción de la cantidad de P desorbida a cualquier relación suelo:disolución descansa significativamente en los suelos sobrefertilizados (P Olsen $> 50 \text{ mg kg}^{-1}$) y en los que contienen carbonato cálcico, tal como se puede observar en la Tabla 3.28 y en la Figura 3.13. Para la relación 1:100, el (P Olsen)², como variable única, predice razonablemente bien la cantidad de P desorbida, independientemente del conjunto de suelos considerados, no mejorándose la predicción con la inclusión de otra variable (Ecuaciones 3.53 y 3.56). Cuando se excluyen los suelos sobrefertilizados

($n = 28$) el (P Olsen)² ofrece un nulo valor predictivo para las relaciones 1:1000 y 1:10000. En estos suelos la inclusión de Fe_d en la ecuación permite si embargo una mejor estimación de la cantidad de P desorbida (Ecuaciones 3.60 y 3.61). El Ca intercambiable aparece también como una variable explicativa significativa para la relación mas baja si se incluyen los suelos con carbonatos, lo que apunta a la importancia de la liberación de P por la disolución de los fosfatos cálcicos. Señalemos que para la relación 1:1000 la cantidad de P desorbido parece estar influida por un equilibrio entre una readsorción de P por los óxidos de baja cristalinidad o en complejos organo-metálicos de Al (Al_{ox}), o sea, por las superficies que mayoritariamente lo adsorben, y una desorción que está influida positivamente por el contenido en P del suelo y por las superficies de los óxidos de hierro cristalinos (Fe_d). El Fe_d como variable explicativa de la desorción en medios acuosos puede ser debida no a una influencia directa sino a efectos indirectos relacionados con procesos de sorción y/o precipitación. De hecho, como anteriormente se ha comentado (Apartado 1.2.1), Castro y Torrent (1998) en suelos calcáreos y Giesler et al., (2005) en suelos ricos en húmus y en Fe y Al observaron que cuando era elevado el contenido en Fe_d ocurría menos precipitación de fosfato por la posible razón de que los óxidos de Fe adsorbían fosfato manteniendo bajos los productos iónicos e impidiendo por tanto la precipitación de fosfatos ricos en calcio y/o hierro. De esta forma el Fe_d , al estar relacionado con la superficie mineral reactiva a la sorción de fosfato, constitui un sumidero para el P anadido al suelo y por esto ayuda a explicar la fracción de P liberado por desorción y constituye además un índice de referencia en cuanto a las diferencias entre suelos en el reparto del P entre formas adsorbidas y precipitadas. La influencia de los óxidos de hierro y de los complejos organo-metálicos en la estimación de la capacidad de desorción de P por del método de Olsen fue también señalada por Wolf et al. (1985) que indicaron que este método predice bien ($R^2 = 0.73$) el P disponible para las algas si se considera grupos de suelos con un contenido similar en Fe_{ox} .

Si se consideran sólo los suelos con $P_{1:10000} > P_{1:1000}$ ($n = 16$) se observa que el (P Olsen)² explica bien la varianza en la desorción de P (R^2 entre 0.62 y 0.78) y junto con Fe_p , Fe_d y Al_{ox} explica del 72 al 94% de esta varianza (Ecuaciones [3.66] a [3.71], Tabla 3.28).

El método de Olsen permite pues estimar la cantidad de P desorbido por el suelo a un electrolito diluido si en una regresión múltiple se consideran también algunas propiedades relacionadas con el reparto entre formas adsorbidas y precipitadas de P como son el Fe_d y el Al_{ox} . El contenido en Ca intercambiable mejora significativamente la predicción únicamente si se consideran los suelos que contienen carbonatos.

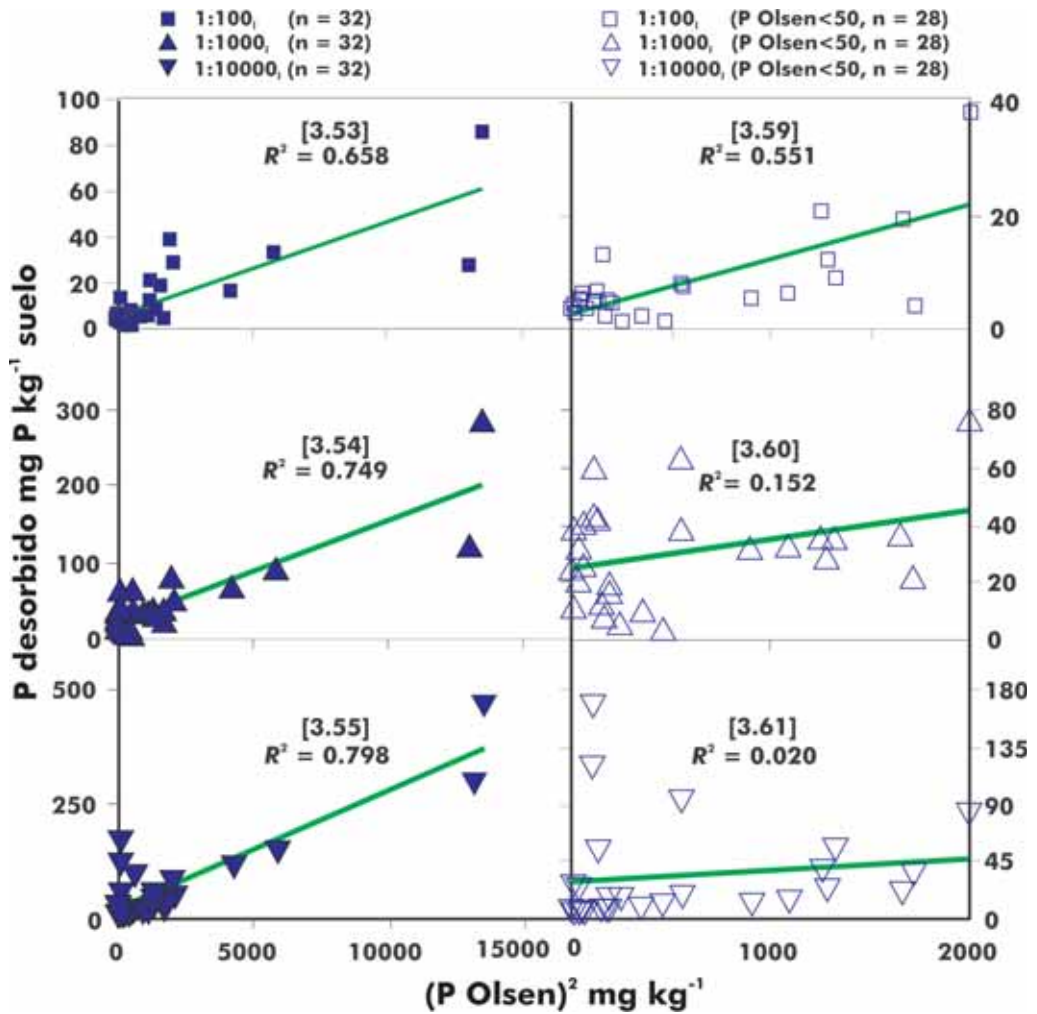


Figura 3.13. Fósforo desorbido a distintas relaciones suelo:disolución a largo plazo frente al P Olsen. a- Todos los suelos y b- Suelos con P Olsen < 50 mg kg⁻¹.

Tabla 3.28. Ecuaciones de predicción de la cantidad de fósforo desorbida a largo plazo por el suelo (mg kg⁻¹) en sistemas acuosos.

Ecuación	R ²	p	n°
Todos los suelos n = 32			
$P_{1:100l} = 6 + 0.004(P \text{ Olsen})^2$	0.658,	(p < 0.001)	[3.53]
$P_{1:1000l} = 22 + 0.01(P \text{ Olsen})^2$	0.749,	(p < 0.001)	[3.54]
$P_{1:10000l} = 18 + 0.03(P \text{ Olsen})^2$	0.798,	(p < 0.001)	[3.55]
$P_{1:100l} = 9 + 0.004(P \text{ Olsen})^2 - 0.15Fe_{ox}$	R ² _{oi} = 0.666,	(p < 0.001)	[3.56]
$P_{1:1000l} = 9 + 0.01(P \text{ Olsen})^2 + 0.09Fe_d$	R ² _{oi} = 0.827,	(p < 0.001)	[3.57]
$P_{1:10000l} = -10 + 0.03(P \text{ Olsen})^2 + 0.11Fe_d + 0.84Ca_c$	R ² _{oi} = 0.930,	(p < 0.001)	[3.58]
Suelos con P Olsen < 50 mg kg⁻¹ n = 28			
$P_{1:100l} = 3 + 0.01(P \text{ Olsen})^2$	R ² = 0.551,	(p < 0.001)	[3.59]
$P_{1:1000l} = 25 + 0.01(P \text{ Olsen})^2$	R ² = 0.152	(p < ...)	[3.60]
$P_{1:10000l} = 29 + 0.01(P \text{ Olsen})^2$	R ² = 0.02,	(ns)	[3.61]
$P_{1:100l} = 5 + 0.01(P \text{ Olsen})^2 - 0.1 Fe_{ox}$	R ² _{oi} = 0.567,	(p < 0.001)	[3.62]
$P_{1:1000l} = 13 + 0.02(P \text{ Olsen})^2 + 0.07Fe_d - 0.07Al_{ox}$	R ² _{oi} = 0.632	(p < 0.001)	[3.63]
$P_{1:10000l} = -7 + 0.03(P \text{ Olsen})^2 + 0.08Fe_d + 0.87Ca_c$	R ² _{oi} = 0.717	(p < 0.001)	[3.64]
$^aP_{1:10000l} = -0.48 + 0.03(P \text{ Olsen})^2 + 0.07Fe_d$	R ² _{oi} = 0.496,	(p < 0.001)	[3.65]
Suelos con P_{1:10000} > P_{1:1000} n = 16			
$P_{1:100l} = 7.1 + 0.004 (P \text{ Olsen})^2$	R ² = 0.616	(p < 0.001)	[3.66]
$P_{1:1000l} = 25.2 + 0.013(P \text{ Olsen})^2$	R ² = 0.727,	(p < 0.01)	[3.67]
$P_{1:10000l} = 40.2 + 0.02 (P \text{ Olsen})^2$	R ² = 0.780,	(p < 0.01)	[3.68]
$P_{1:100l} = 15.5 + 0.005 (P \text{ Olsen})^2 - 0.013 Fe_p$	R ² _{oi} = 0.715,	(p < 0.001)	[3.69]
$P_{1:1000l} = 15.2 + 0.013(P \text{ Olsen})^2 + 0.11Fe_d - 0.19Al_{ox}$	R ² _{oi} = 0.839,	(p < 0.001)	[3.70]
$P_{1:10000l} = -2.65 + 0.025(P \text{ Olsen})^2 + 0.27Fe_d$	R ² _{oi} = 0.938,	(p < 0.001)	[3.71]

a – Excluyendo los suelos con carbonatos, n = 25. P Olsen expresado en mg kg⁻¹; Fe_{ox}, Fe_p, Fe_d y Al_{ox} en mmol kg; Ca_c en cmol_c kg⁻¹; ns-no significativo.

La cantidad de P absorbido por las plantas (PDT) presenta una mediocre correlación con la cantidad de P desorbido a un electrolito diluido en suelos con P Olsen < 50 mg kg⁻¹ y sin carbonatos (n = 25, Tabla 3.29). Esto sugiere que los mecanismos de desorción de P son distintos según se trate de procesos de absorción por las plantas o de liberación a un electrolito diluido. En realidad las plantas suelen desarrollar mecanismos para incrementar la biodisponibilidad de P, que incluyen exudación de ácidos orgánicos y fosfatasas, cambio del pH en la rizosfera y, excluyendo las crucíferas, asociaciones con hongos micorrizas (Hinsinger, 2001). La cantidad de P que el suelo

cede a las plantas se ve influida por interacciones biológicas, que afectan tanto el P sorbido como el precipitado. En cambio para un electrolito diluido, depende de equilibrios químicos que afectan esencialmente a las reacciones de disolución/precipitación y del reparto de P en formas adsorbidas y precipitadas. En el caso de la absorción por las plantas la concentración de los más importantes cationes (Ca, Mg y K) y aniones (Cl, SO₄, etc.) no varía mucho a lo largo del tiempo. En cambio cuando el suelo se suspende en un electrolito a una baja relación suelo:disolución se produce una gran dilución de dichos iones y un descenso acusado de los productos iónicos con la consiguiente disolución de fosfatos. En definitiva, la distinta capacidad de liberar el P que se encuentra distribuido en distintas formas (adsorbido y precipitado) puede ser uno de los motivos por el cual el P Olsen, bien relacionado con el PDT, no lo está tanto con el P desorbido en sistemas acuosos, principalmente en suelos con P Olsen <50 mg kg⁻¹.

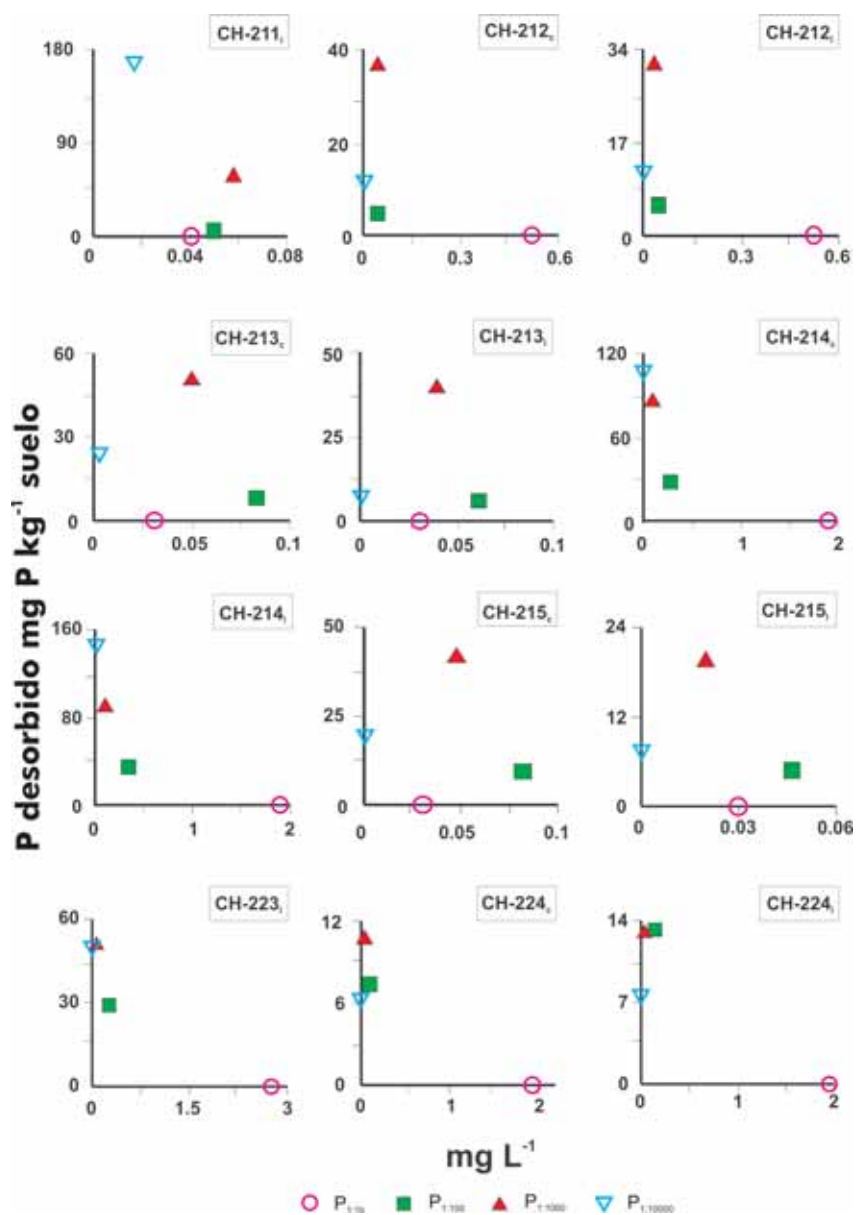
Tabla 3.29. Ecuaciones lineales de predicción de la cantidad de fósforo absorbida pelas plantas en función del fósforo desorbido en sistemas acuosos (mg kg⁻¹) a largo plazo.

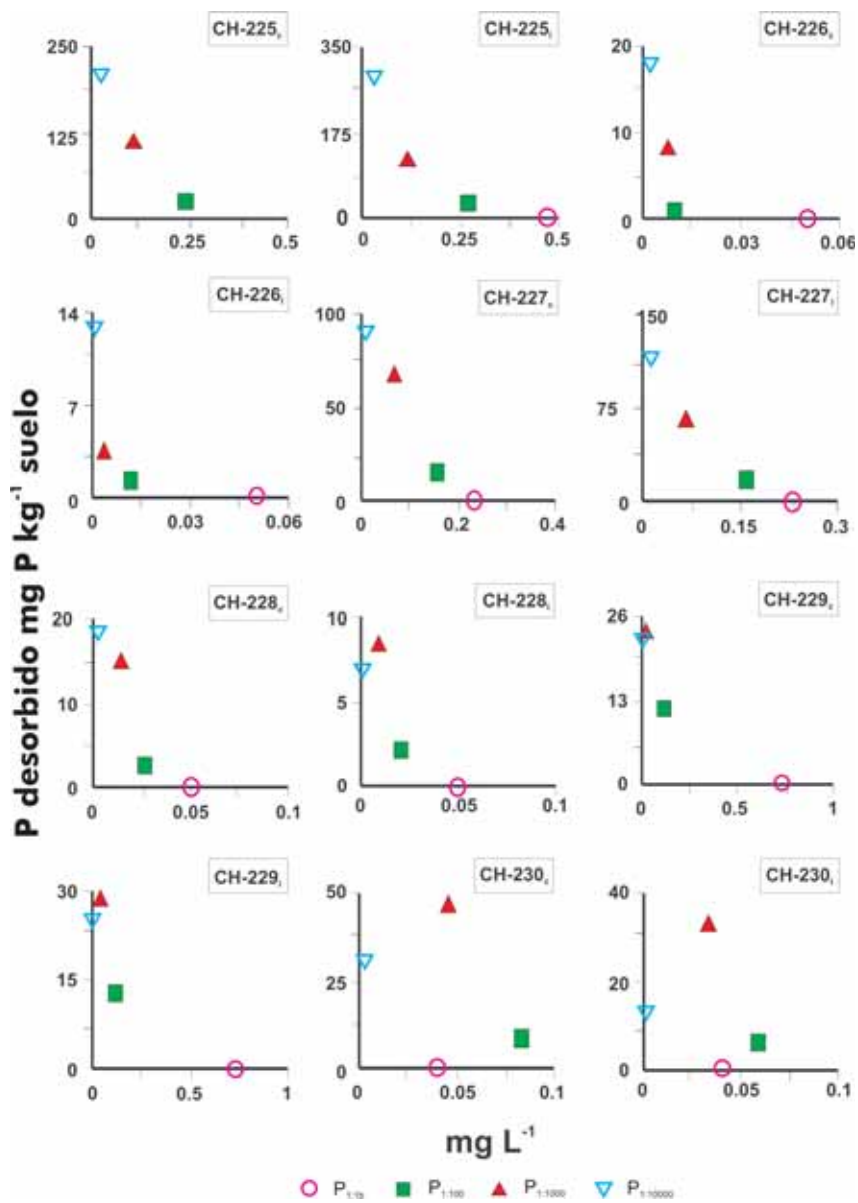
Ecuación	R ²	p	n°	Ecuación	R ²	p	n°
Todos los suelos n = 32				Suelos con P Olsen <50 mg kg ⁻¹ y sin carbonatos n = 25			
$PDT = -3 + 7.16P_{1:1001}$ R ² = 0.512, (p <0.001) [3.72]				$PDT = 13 + 2.5P_{1:1001}$ R ² = 0.362, (p <0.01) [3.75]			
$PDT = -28 + 2.55P_{1:10001}$ R ² = 0.622, (p <0.001) [3.73]				$PDT = -1.3 + 1.3P_{1:10001}$ R ² = 0.325, (p <0.01) [3.76]			
$PDT = -3 + 1.4P_{1:100001}$ R ² = 0.724, (p <0.001) [3.74]				$PDT = 9 + 1.1P_{1:100001}$ R ² = 0.426, (p <0.001) [3.77]			

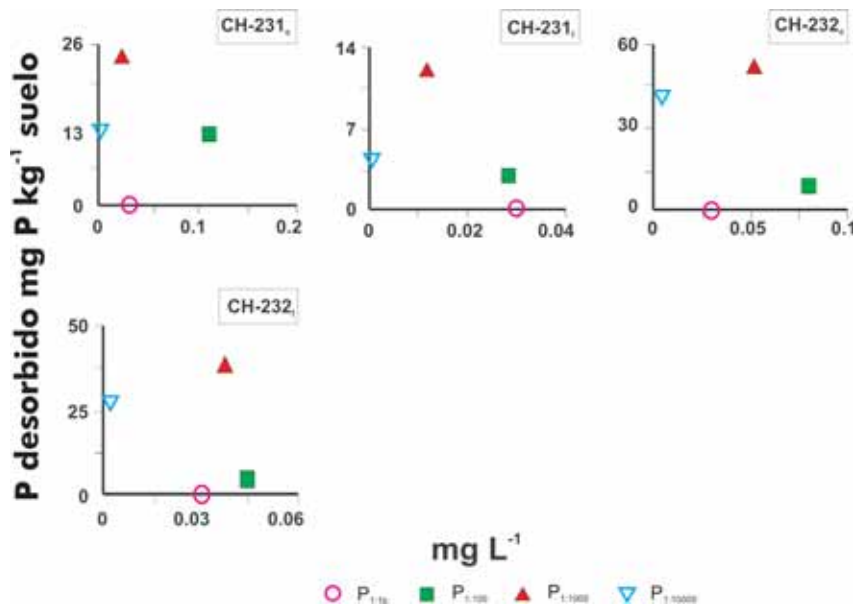
En resumen, en los suelos en que la precipitación de P es sustancial la desorción de P por un electrolito diluido parece estar controlada mayormente por el producto de solubilidad de fosfatos edafogénicos ricos en calcio. En este caso la cantidad liberada aumenta con la disminución de la relación suelo:disolución. Por otro lado, en los suelos con un equilibrio entre formas adsorbidas y precipitadas o fundamentalmente con P adsorbido la desorción de P proviene a altas relaciones suelo:disolución (1:100 y 1:1000) fundamentalmente del P adsorbido más débilmente, y a más bajas relaciones suelo:disolución (1:10000) mayoritariamente del P adsorbido con mayor energía. En esta situación la cantidad de P liberada no aumenta en relaciones suelo:disolución

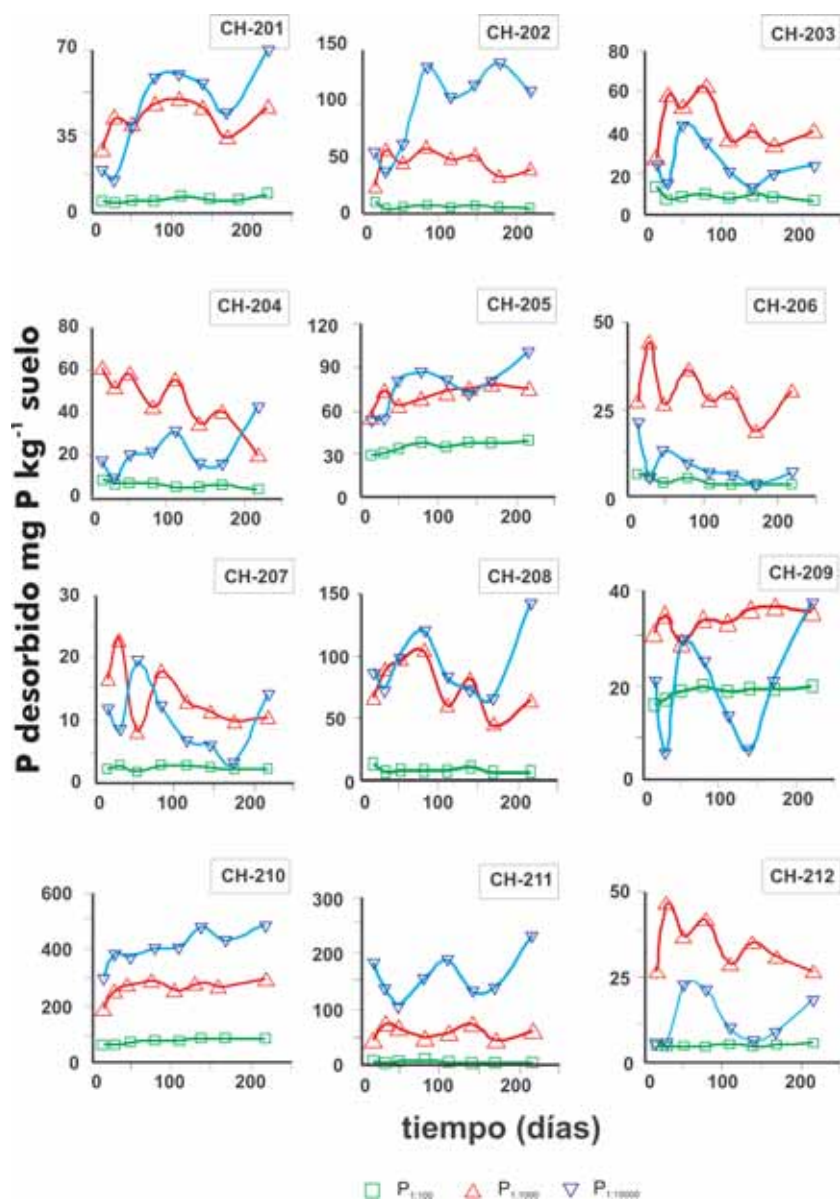
muy bajas (como 1:10000) pues es limitada no solo por la baja disolución de fosfatos como también por la readsorción del P liberado. El método de Olsen parece poseer mayor capacidad de desorber el P que se encuentra adsorbido por cambio de ligando a las superficies de la fase sólida (Fe-P y AL-P) y de hidrolizar los fosfatos de Fe y de Al que un electrolito diluido. Por otra parte este método no parece poseer capacidad de extraer cantidades elevadas del P presente en forma de fosfatos. Recordemos que el método de Olsen usa una relación suelo:disolución 1:20 y 30 min de tiempo de extracción, lo que puede ser insuficiente para ofrecer un valor que se relacione proporcionalmente con el P potencialmente liberado por disolución de fosfatos. En suelos ácidos el método de Olsen parece, en este caso, sobrestimar el P desorbible ocurriendo el contrario en suelos calcáreos. El método de Olsen y un electrolito diluido presentan pues distinto comportamiento en desorber el P y al parecer ese comportamiento dependiente de un reparto entre formas de P adsorbidas y precipitadas en el suelo, lo que explica su menor capacidad predictiva como índice ambiental. Sin embargo, la inclusión en una regresión múltiple de propiedades mineralógicas relacionadas con ese reparto del P entre formas adsorbidas y precipitadas, como sean el Fe_d , el Fe_{ox} , y el $Alox$, o sea relacionadas con la superficie reactiva del suelo, mejora significativamente ($R^2 > 0.57$) ésta capacidad predictiva. En suelos con carbonatos, también, el contenido en Ca intercambiable mejora dicha estimación. Cuando se ajustan los resultados de este experimento a dos ecuaciones lineales (modelo del “change point”) se observa también un nítido punto de inflexión para cualquier relación suelo disolución. Así, para la relación 1:100, el punto de inflexión se sitúa en valores de P Olsen de 21 $mg\ kg^{-1}$, mientras para las otras dos relaciones, 1:1000 y 1:10000, presenta valores de 57 y de 56 $mg\ kg^{-1}$ respectivamente. Hay que notar que la pendiente de la recta de desorción de P es cerca de 10 veces superior para valores de P Olsen por encima del punto de inflexión, para cualquier relación suelo:disolución. El P en disolución para el punto de inflexión es inferior a 0.02 $mg\ L^{-1}$ para la relación suelo:disolución 1:10000, pero en la relación 1:1000 esta cerca del valor 0.05 $mg\ L^{-1}$ considerado crítico para la eutrofización en aguas de escorrentía.

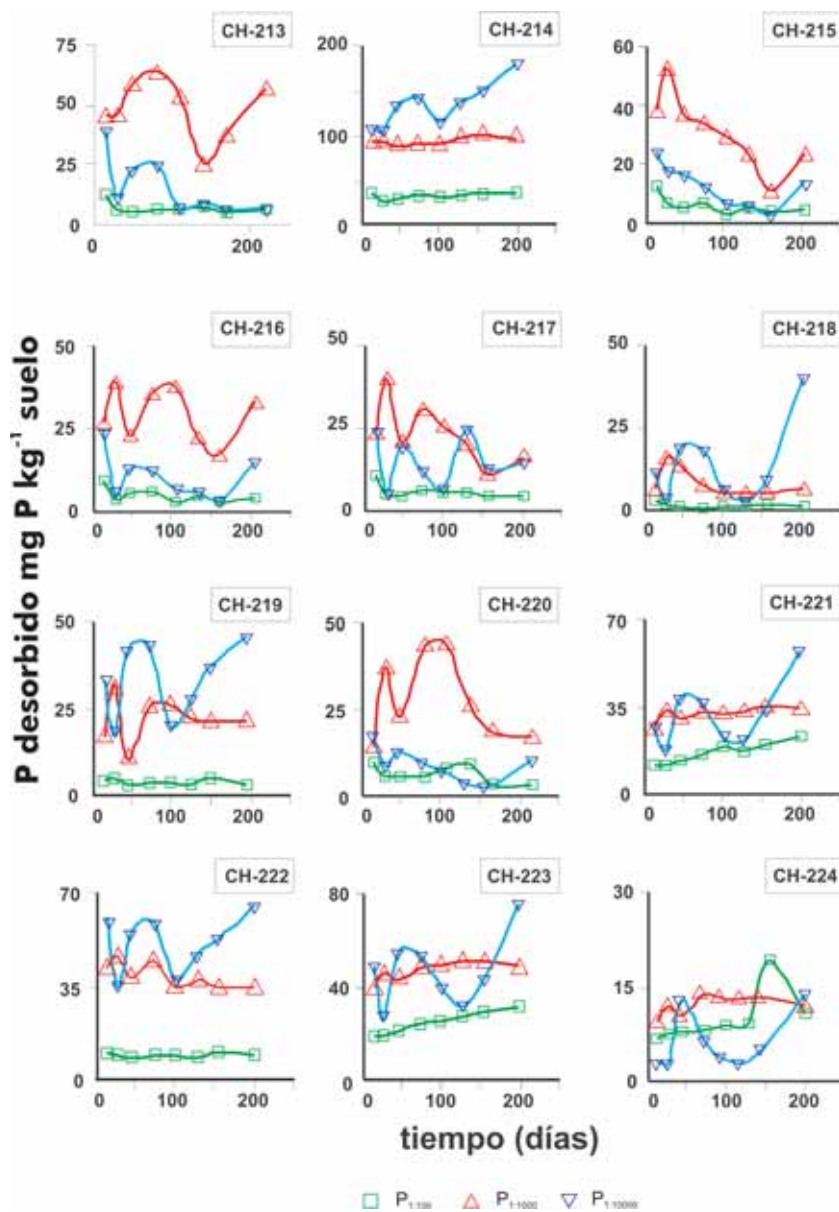
En conclusión la capacidad de retención de fosfato para estos suelos está esencialmente saturada para valores de P Olsen de 50 $mg\ kg^{-1}$. Para valores superiores a éste la capacidad de retención de fosfato por el suelo es baja y la cantidad de P desorbida a sistemas acuosos, así como la absorbida por las plantas, es alta.

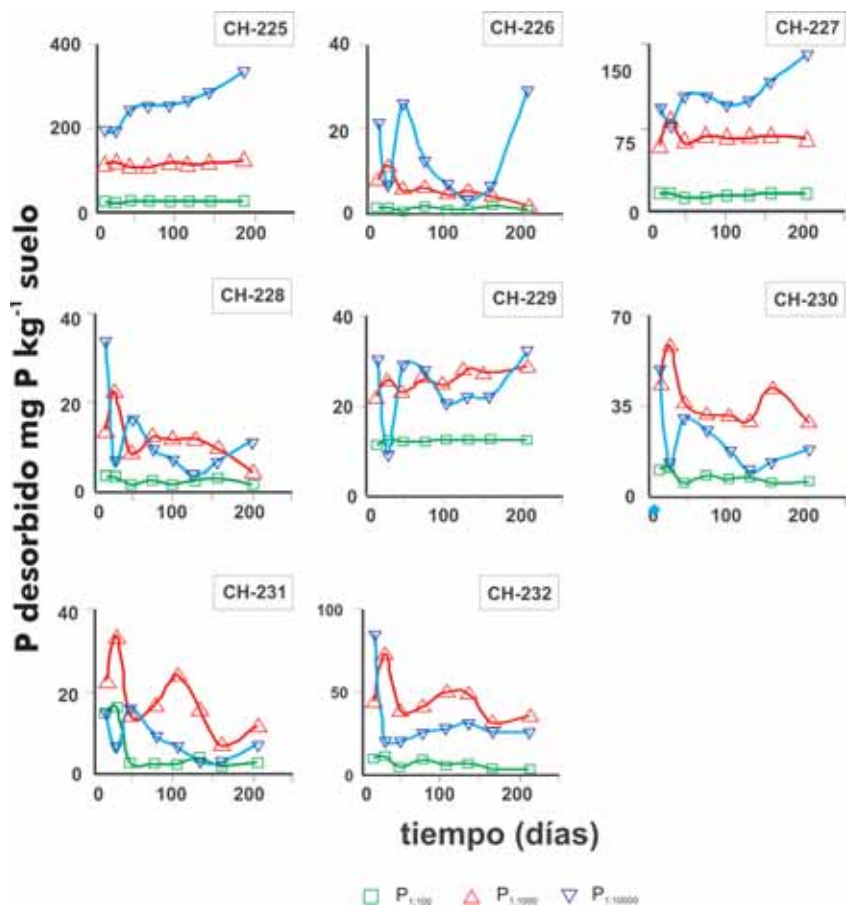












Capítulo 4
Conclusiones

4. Conclusiones

El método de Olsen demostró cuantificar el P desorbible con significado agronómico (el fitodisponible) y también con significado ambiental. En este último caso necesita de la inclusión en una regresión múltiple, de características del suelo que influyen en la movilidad del P controlando su reparto entre formas adsorbidas y precipitadas.

Los suelos estudiados presentan una baja a media capacidad de sorción de fosfato y también de capacidad tampón. Presentan además una elevada capacidad de desorción de fosfato en un corto plazo (24h), lo que los torna muy vulnerables a pérdidas de P. Los resultados indican que su capacidad de desorción, naturalmente elevada, se ve sustancialmente incrementada para valores de P Olsen superiores a $\sim 50 \text{ mg kg}^{-1}$. Aunque para estos suelos, el método de Olsen no tenga calibración agronómica, según la bibliografía este valor es agronómicamente considerado muy alto, pero cercano al límite de esta clase de fertilidad.

Por su elevada vulnerabilidad a pérdidas de P es importante, en estos suelos, una cuidadosa gestión agro-ambiental del P.

Capítulo 5
Referencias

5. Referencias

- Agbenin J.O., y Tiessen H. (1995). Phosphorus sorption at field capacity and soil ionic strength: kinetics and transformation. *Soil Science Society America Journal* **59**:998-1005.
- Aharoni C. y Sparks D.L. (1991). Kinetics of soil chemical reactions – a theoretical treatment. In: *Rates of Soil Chemical Processes*, Cap.I pp1-19. D.L.Sparks and D.L.Suarez (eds.) SSSA Special Publication Number 27, USA.
- Aharoni C., Sparks D.L., Levinson S. y Ravina I. (1991). Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society America Journal* **55**:1370-1312.
- Ainsworth C.C., Sumner M.E. y Hurst V.J. (1985). Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption:I. Adsorption and Isotopic exchange. *Soil Science Society America Journal* **49**:1142-1149.
- Ainsworth C.C. y Sumner M.E. (1985). Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption:II. Rate of adsorption. *Soil Science Society America Journal* **49**: 1142-1153.
- Amer F., Boulding D.R., Black C.A., y Duke F.R. (1955). Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P³²-equilibration. *Plant and Soil* **VI**(4):391-408.
- Analytical Software (2000). *Statistix 7 User's Manual*. Analytical Software, Tallahassee, FL 359 pp.
- Andraski B.J., Mueller D.H. y Daniel T.C. (1985). Phosphorus losses in runoff as affected by tillage. *Soil Science Society of America Journal* **49**: 1523-1527. Cópia
- Bache B.W. (1977). Practical implications of quantity-intensity relationships. *Proceedings of the International Seminar on Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agriculture*, Tokyo-Japan. pp 777-787.
- Bah A.R., Zaharah A.R., Hussin A., Husni M.H.A. y Halimi M.S. (2003). Phosphorus status of amended soil as assessed by conventional and isotopic methods. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **34**(17 y 18): 2659-2681.

- Barberis E., Marsan A F, Scalengh R., Lammers A., Schwertmann U., Edwards A.C., Maguire R., Wilson M.J., Delgado A. and Torrent J. (1996). European soils overfertilized with phosphorus: Part I. Basic properties. *Fertilizer Research* **45**:199-207.
- Barrow N.J. (1974). Effect of previous additions of phosphate on phosphate adsorption by soils. *Soil Science* **118**:82-89.
- Barrow N.J. y Shaw T.C. (1975a). The slow reactions between soil and anions: 2. Effects of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. *Soil Science* **119** (3):167-177.
- Barrow N.J. y Shaw T.C. (1975b). The slow reactions between soil and anions: 3. The effects of time and temperature on the decrease in isotopically exchangeable phosphate. *Soil Science* **119** (3):190-197.
- Barrow N.J. y Shaw T.C. (1976 a). Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate, I. Separation of the factors affecting the amount of phosphate displaced from soil from those affecting secondary adsorption. *Geoderma* **16**:91-107.
- Barrow N.J. y Shaw T.C. (1976 b). Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate, III. Effects of the buffering capacity of a soil for phosphate. *Geoderma* **16**:273-283.
- Barrow N.J. (1978). The description of phosphate adsorption curves. *Soil Science* **29**: 447-462.
- Barrow N.J. (1983 a). A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science* **34**:733-750.
- Barrow N.J. (1983). On the reversibility of phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science* **34**:751-758.
- Barrow N.J. (1985). Reactions of anions and cations with variable charge soils. *Advances in Agronomy* **38**:183-230.
- Barrow N.J. (1999). The four laws of soil chemistry: the Leeper lecture 1998. *Australian Journal of Soil Research* **37**:787-829.
- Beaton J.D., Roberts T.L., Halstead E. H. y Cowell L.E. (1995). Global transfers of P in fertilizer materials and agricultural commodities. In: *Phosphorus in the Global Environment. Transfers, Cycles and Management*. Cap. 2 pp 7-27. Tiessen H. (ed.) SCOPE 54 John Wiley & Sons New York.
- Beauchemin S. y Simard R.R. (1999). Soil phosphorus saturation degree: Review of some indices and their suitability for P management in Québec, Canada. *Canadian Journal of Soil Science* **79**:615-625.

- Beck M.A., Zelazny L.W., Daniels W.L. y Mullins G.L. (2004). Using the Mehlich-1 extract to estimate soil phosphorus saturation for environmental risk assessment. *Soil Science Society America Journal* **68**:1762-1771.
- Beckett P.H.T. y White R.E. (1964). Studies on the phosphate potentials of soils. *Plant and Soil* **XXI** (3):253-281.
- Bertrand I., Holloway R.E., Armstrong R.D. y McLaughlin M.J. (2003). Chemical characteristics of phosphorus in alkaline soils from southern Australia. *Australian Journal of Soil Research* **41**:61-76.
- Bingham F.T. (1962). Chemical soil tests for available phosphorus. *Soil Science*. **94**:87-95.
- Bloom P.R. (1981). Phosphorus adsorption by an aluminum-peat complex.. *Soil Science Society America Journal* **45**:267-272.
- Bolt G.H. (1976). Adsorption of anions by soil. In: *Soil Chemistry A. Basic Elements*. Developments in Soil Science 5 A Cap. 5, pp 91-96. G.H. Bolt y M.G.M. Bruggenwert (eds.) Elsevier Scientific Publishing Company, The Netherlands.
- Bolt G.H. y van Riemsdijk W.H. (1982). The ionic distribution in the diffuse double layer. In: *Soil Chemistry B. physico chemical models*. G.H. Bolt (ed.) Elsevier Scientific Publishing Company, The Netherlands.
- Borggaard O.K., Raben-Lange B., Gimsing A.L. y Strobel B.W. (2004 a). Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides. *Geoderma* **in press**.
- Borggaard O.K., Szilas C., Gimsing A.L. y Rasmussen L.H. (2004 b). Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of pedotransfer function. *Geoderma* **118**:55-61.
- Börling K., Otabbong Ey y Barberis E. (2001). Phosphorus in relation to soil properties in some cultivated Swedish soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **59**:39-46.
- Botelho da Costa J. (1973). *Caracterização e Constituição do Solo*. 5ª ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 527 pp.
- Bray R.H. y Kurtz L.T. (1945). Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Science* **59**:39-45.
- Breeuwsma A. Y Silva S. (1992). Phosphorus fertilization and environmental effects in the Netherlands and the Po region (Italy). *Report 57*. Agriculture Research Department, Winand Staring Centre for Integrated Land, Soil and Water Research, Wageningen the Netherlands.

- Brennan R.F., Bolland M.D.A., Jeffery R.C. y Allen D.G. (1994). Phosphorus adsorption by a range of Western Australian soils related to soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **25**(15 y 16):2785-2795.
- Brewster J.L., Gancheva A.N. y Nye P.H. (1975). The determination of desorption isotherms of soil phosphate using low volumes of solution and an anion exchange resin. *Journal Soil Science* **26**:364-377.
- Cabrera F.P.A., Madrid L. y Toca C.G. (1981). Desorption of phosphate from iron oxides in relation to equilibrium pH and porosity. *Geoderma* **26**:203-216.
- Castro B. y Torrent J. (1998). Phosphate sorption by calcareous Vertisols and Inceptisols as evaluated from extended P-sorption curves. *European Journal of Soil Science* **49**:661-667.
- Chang S.C. y Jackson M.L. (1957). Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science* **84**(2):133-144.
- Chien S.H. y Clayton W.R. (1980). Application of Elovitch equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society America Journal* **44**:265-268.
- Chien S.H., Clayton W.R. y McClellan G.H. (1980 a). Kinetics of dissolution of phosphate rocks in soil. *Soil Science Society America Journal* **44**:60-264.
- Chien S.H., Leon L.A. y Tejada H.R. (1980 b). Dissolution of North Carolina phosphate rock in acid Columbian soils as related to soil properties. *Soil Science Society America Journal* **44**:1267-1271.
- Cohort Software (1995). *Coplot Manual*, Cohort Software, Minneapolis, Mn. 381 pp.
- Colwell J.D. (1963). The estimation of phosphorus fertilizer requirements of wheat in Southern New South Wales by soil analysis. *Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry* **3**:190-197.
- Correl F.J. (1998). The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of Environmental Quality* **27**:261-266.
- Coutinho J. F.M. (1989). *Acidez do Solo e Toxicidade do Alumínio. Calibração de Métodos de Avaliação da Necessidade em Cal*. Tese de Doutorado. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real. 762pp.
- Curve Expert 1.3. <http://www.ebicom.net/~dhyams/cvxpt.htm>. Programa copiado a 15 de Jenero de 2004.
- Dechassa N., Schenk M. K., Claassen N. y Ateingrobe B. (2003). Phosphorus efficiency of cabbage (*Brassica oleraceae* L. var. capitata), carrot (*Daucus carota* L.), and potato (*Solanum tuberosum* L.). *Plant and Soil* **250**:215-224.

- Djodjic F., Borling K. y Bergstrom L. (2004). Phosphorus leaching in relation to soil type and soil phosphorus content. *Journal of Environmental Quality*. **33**:678-684.
- Delgado A. G. (1996). *Liberación de Fosfato en suelos Sobre-fertilizados de la Union Europea*. Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes, Córdoba, 160 pp.
- Delgado A. y Torrent J. (1997). Phosphate-rich soils in the European Union: estimating total plant-available phosphorus. *European Journal of Agronomy* **6**:205-214.
- Delgado A. y Torrent J. (1999). The release of phosphorus from heavily fertilized soils to dilute electrolytes: effect of soil properties. *Agronomie* **19**:395-404.
- del Campillo M.C., Van der Zee S.E.A.T.M. y Torrent J. (1999). Modelling long-term phosphorus leaching and changes in phosphorus fertility in excessively fertilized acid sandy soils. *European Journal of Soil Science* **50**:391-399.
- De Smet J., Hofman G., Vanderdeelen J., Van Meirvenne M. y Baert L. (1996 a). Phosphate enrichment in the sandy loam soils of West-Flanders, Belgium. *Fertilizer Research* **43**: 209-215.
- De Smet J., Hofman G., Van Meirvenne M., Vanderdeelen J. y Baert L. (1996 b). Variability of the phosphate saturation degree of the sandy loam soils in West-Flanders, Belgium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **27**:1875-1884.
- Drouineau G. (1942). Dosage rapide du calcaire actif du sol: nouvelles données sur la separation et la nature des fractions calcaires. *Annales Agronomie*. **12**:441-450.
- Dyer B. (1894). On the analytical determination of probably available "mineral" plant food in soils. *Journal of the Chemical Society* **65**:115-167.
- Dzombak D.A. y Morel F.M.M: (1990). *Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide*. D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, Eds. John Wiley and Sons, New York 393 pp.
- Egnér H., Riehm H. y Domingo W.R. (1960). Untersuchungen uber die chemische bodenanalyse als grundlage fur die beurteilung des nährstoffzustandes der boden. II. Chemische extraktionsmethoden zur phosphor, und kalium-bestimmung. *Kunglia Lantbruks-hogskolans Annaler* **26**:199-215.
- Elkhatib E.A. y Hern J.L. (1988). Kinetics of phosphorus desorption from Appalachian soils. *Soil Science* **17**:56-65.
- Enfield C.G., Harlin C.C.Jr. y Bledsoe B.E. (1976). Comparison of five kinetic models for ortophosphate reactions in mineral soils. *Soil Science Society America Journal* **40**: 243-249.
- Evans R.L. y Jurinak J.J. (1976). Kinetics of phosphate release from a desert soil. *Soil Science* **121**(4): 205-211.

- FAO (1994). *FAO-UNESCO Soil map of the world. Revised legend with corrections*. World Resources Report 60 (1990). Reprinted as Technical Paper 20. ISRIC, Wageningen, The Netherlands. pp??
- Fardeau J.C., Morel C. y Boniface R. (1988). Pourquoi choisir la méthode Olsen pour estimer le phosphore asimilable du sol? *Agronomie* **8**:577-584.
- Fardeau J.C., Morel C. y Jappé J. (1985). Cinétique d'échange des ions phosphate dans les systèmes sol-solution. Vérification expérimentale de l'équation théorique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, t. 300 Série III **8**:371-376.
- Fernandes, M.L. y Coutinho J. (1994). Phosphorus sorption and its relationship with soil properties: I. southern Portuguese soils. *Transactions 15^o World Congress of Soil Science*, Volume 3b, Commission II: Poster Sessions. July 10-16 Acapulco, Mexico.
- Fernandes, M.L. y Coutinho J. (1997). Anion and Cation Exchange Resin Membranes to Assess the Phosphorus Status of Some Portuguese Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **28**(6-8):483-495.
- Fernandes M.L.V., Indiati R., Coutinho J. y Buondonno A. (1999). Soil properties affecting phosphorus extraction from Portuguese soils by conventional and innovative methods. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **30**(7 y 8):921-936.
- Fernandes M.L., Calouro F., Indiati R. y Barros A.M. (2000). Evaluation of soil test methods for estimation of available phosphorus in some Portuguese soils: A greenhouse study. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **31**(15 y 16):2535-2546.
- Fitter A.H. y Sutton C.D. (1975). The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *Journal of Soil Science* **26**(3):241-246.
- Fitzpatrick R.W. y Schwertmann U. (1982). Al-substitute goetite – An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma* **27**:335-347.
- Fontes M.P.F. y Weed S.B. (1991). Iron Oxides in Selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Science Society America Journal* **55**:1143-1149.
- Fortune S., Lu J., Addiscott T.M. y Brookes P.C. (2004??). Assessment of phosphorus leaching losses from arable land. *Plant and Soil* in press.??
- Fox R.L. y Kamprath E.J. (1970). Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. *Soil Science Society America Proceedings* **34**:903-906.
- Freese D., Van der Zee S.E.A T.M y van Riemsdijk W.H. (1992). Comparison of different models for phosphate sorption as a function of the iron and aluminium oxides of soils. *Journal of Soil Science* **42**:729-738.

- Freese D., van Riemsdijk W.H. y van der Zee S.E.A T.M. (1995). Modelling phosphate-sorption kinetics in acid soils. *European Journal of Soil Science* **46**:239-245.
- Frossard E., Brossard M., Hedley M.J. y Metherell A. (1995). Reactions controlling the cycling of P in soils. Cap. 7 pp:107-137, *In: Scope 54. Phosphorus in the Global Environment. Transfers, Cycles and Management*. Ed. Holm Tiessen, John Wiley & Sons, New York.
- Galvez N.R. (1999). *Propiedades de los Óxidos de Hierro Sintetizados en Presencia de Fosfato*. Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, Córdoba 155pp.
- Gardiner W.C. Jr (1969). *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions*. Benjamin, New York. pp??
- Gerke J. y Hermann R. (1992). Adsorption of ortophosphate to humic-Fe-Complexes and to amorphous Fe-oxide. *Z. Pflanzenernabr Bodenk* **155**:233-236.
- Giesler R., Anderson T., Lovgren L. Y Persson P. (2005). Phosphate sorption in aluminum- and iron-rich humus soils. *Soil Science Society America Journal* **69**:77-86.
- Golterman H.L. y Oude N.T. (1991). Eutrophication of lakes, rivers and coastal seas. *In: The Handbook of Environmental Chemistry*, Volume 5 Part A, pp:80-124. Ed. O. Hutzinger, Springer-Verlag Berlin.
- Grant R.F., Amrani M., Heaney D.J., Wright R. y Zhang M. (2004). Mathematical modelling of phosphorus losses from land application of hog and cattle manure. *Journal of Environmental Quality* **33**:210-231.
- Guzmán G., Alcantara E., Barron V. y Torrent J. (1994). Phytoavailability of phosphate adsorbed on ferrihydrite, hematite, and goethite. *Plant and Soil* **159**:219-225.
- Hartikainen H. Y Simojoki A. (1997). Changes in solid- and solution-phase phosphorus in soil on acidification. *European Journal of Soil Science* **48**: 493-498.
- Hartikainen H. (1991). Potential mobility of accumulated phosphorus in soil as estimated by the indices of Q/I plots and by extractant. *Soil Science* **152**(3): 204-209.
- Haynes R.J. (1982). Effects of liming on phosphate availability in acid soils. *Plant and Soil* **68**:289-308.
- He Z. L., Yang X., Yuan K. Y Zhu Z.X. (1994). Desorption and plant-availability of phosphate sorbed by some important minerals. *Plant and Soil* **162**:89-97.
- Hedley M.J., Stewart J.W.B. y Chauhan B.S. (1982). Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Science Society America Journal* **46**:970-976.

- Hedley M.J., Mortvedt J.J., Bolan N.S., Syers K. (1995). Phosphorus fertility management in agroecosystems. *In: Scope 54. Phosphorus in the Global Environment. Transfers, Cycles and Management.* Cap?? pp59-92 Holm Tiessen (ed.) John Wiley & Sons, New York.
- Hesketh N. y Brookes P. C. (2000). Development of an indicator for risk of phosphorus leaching. *Journal of Environmental Quality* **29**:105-110.
- Heckrath G., Brookes P.C., Poulton P.R. y Goulding K.W.T. (1995). Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *Journal of Environmental Quality* **24**:904-910.
- Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. y Bolt G.H. (1989a). Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid and Interface Science* **133**(1):91-104.
- Hiemstra T., De Wit J.C.M. y van Riemsdijk W.H. (1989 b). Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. II. Application to various important (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **133**(1):105-117.
- Hiemstra T., P. Venema, y van Riemsdijk W.H. (1996) Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of Metal (hydr)oxides: The bond valence principle. *Journal of Colloid and Interface Science* **184**:680-692.
- Hingston F.J., Posner A.M. y Quirk J.P. (1972). Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *Journal of Soil Science* **23**(2):177-192.
- Hingston F.J., Posner A.M. y Quirk J.P. (1974). Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hidrous oxide surfaces. *Journal of Soil Science* **25**(1):16-192.
- Hinsinger, P. (2001). Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant and soil* **237**: 173-195.
- Hoagland D.R. Y Arnon D.I. (1950). The Water Culture Method for Growing Plants Without Soil. California Agriculture Experimental Station *Circular 347* 32pp.
- Holford I.C.R. y Mattingly G.E.G. (1974?). Effects of phosphate buffering on the extraction of labile phosphate by plants and by soil test. *Australian Journal of Soil Research* 17:511-514.
- Holford I.C.R., Wedderburn R.W.M. y Mattingly G.E.G. (1974a). A Langmuir two-surface ecuation as a model for phosphate adsorption by soils. *Journal of Soil Science* **25**:242-255.

- Holford I.C.R. y Mattingly G.E.G. (1976a). A model for the behaviour of labile phosphate in soil. *Plant and Soil* **44**:219-229.
- Holford I.C.R. y Mattingly G.E.G. (1979). Effects of phosphate buffering on the extraction of labile phosphate by plants and by soil tests. *Australian Journal of Soil Research* **17**:511-514.
- Holford I.C.R. (1980). Greenhouse evaluation of four phosphorus soil test in relation to phosphate buffering and labile phosphate in soils. *Soil Science Society America Journal* **44**:555-559.
- Holford I.C.R., Morgan J.M., Bradley J y Culls B.R. (1985). Yield responsibilities and response curvature as essential criteria for the evaluation and calibration of soil phosphate tests for wheat. *Australian Journal of Soil Research* **23**:167-180.
- Hooda P.S., Rendell A.R., Edwards A.C., Withers P.J.A., Aitken M.N. y Truesdale V.W. (2000). Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water. *Journal of Environmental Quality* **29**:1166-1171.
- Hooda P.S., Truesdale V.W., Edwards A.C., Withers P.J.A., Aitken M.N., Miller A. y Rendell A.R. (2001). Manuring and fertilization effects on phosphorus accumulation in soils and potential environmental implications. *Advances in Environmental Research* **5**:13-21.
- Instituto Nacional de Meteorología e Geofísica (...)
- Jackson M. (1969). *Soil Chemical Analysis Advanced Course*. 2ª ed.. USA. Library of Congress Catalogue. 895 pp.
- Juo A S.R. y Fox R.L. (1977). Phosphate sorption characteristics of some bench-mark soils of West Africa. *Soil Science* **124**(6):370-376.
- Kafkafi U., Bar-Yosef B., Rosenberg R. y Sposito G. (1988). Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: Organic anion competition. *Soil Science Society America Journal* **52**:1585-1589.
- Kalra, Y and Maynard, D. (1991). *Methods Manual For Forest Soil And Plant Analysis*. Information Report NOR-X-319. Minister of Supply and Services. Quebec, Canada, Northern Forestry Centre. pp:94-96.
- Kim Y. y Kirkpatrick R.J. (2004). An investigation of phosphate adsorbed on aluminium oxyhydroxide and oxide phases by nuclear magnetic resonance. *European Journal of Soil Science* **55**:243-251.
- Knisel Jr W.G. (Ed.) (1980). *CREAMS: A field scale model for chemicals, runoff, and erosion from agricultural management systems*. Cons. Research Report. N° 26 U.S. Department of Agriculture, Washington D.C. 640pp.

- Kleinman P.J.A., Sharpley A.N., Garley K., Jarrell W.M., Kuo S., Menon R.G., Myers R., Reddy K.R. y Skogley E.O. (2001). Interlaboratory comparison of soil phosphorus extracted by various soil test methods. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **32** (15 y 16):2325-2345.
- Koopmans G.F., McDowell R.W., Chardon W.J., Oenema O. y Dolfing J. (2002). Soil phosphorus quantity-intensity relationships to predict increased soil phosphorus loss to overland and subsurface flow. *Chemosphere* **48**:679-687.
- Koopmans G.F., Chardon W.J., Ehler P.A.I., Dolfing J., Suurs R.A.A., Oenema O. y van Riemsdijk W.H. (2004). Phosphorus availability for plant uptake in a phosphorus-enriched noncalcareous sandy soil. *Journal of Environmental Quality* **33**:965-975.
- Kuo S. y Lotse E.G. (1972). Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-caulinite. *Soil Science America Journal* **36**:725-729.
- Kuo S. y Lotse E.G. (1974a). Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Science* **116**(6):400-406.
- Kuo S. y Lotse E.G. (1974b). Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments. *Soil Science America Journal* **38**:50-54.
- Kuo S. (1991). Phosphate buffering and availability in soils. *Trends in Soil Science* **1**:203-213.
- Kuo S. y Jellum E.J. (1994). The effect of soil phosphorus buffering capacity on phosphorus extraction by iron oxide-coated paper strips in some acid soils. *Soil Science* **158**(2):124-131.
- Larsen S. (1967). Soil phosphorus. *Advances in Agronomy* **19**:151-210.
- Lemunyon J.L. y Gilbert R.G. (1993). Concept and need for a phosphorus assessment tool. *Journal Rod Agriculture* **6**:483-486.
- Leinweber P., Lunsman F. y Eckhardt K.U. (1997). Phosphorus sorption capacities and saturation of soils in two regions with different livestock densities in northwest Germany. *Soil Use and Management* **13**:82-89.
- Leinweber P. Meissner R., Eckhardt K.U. y Seeger J. (1999). Managing effects on forms of phosphorus in soil and leaching losses. *European Journal of Soil Science* **50**:413-424.
- Lin C., Motto H.L., Douglas L.A. y Busscher W.J. (1983). Multifactor kinetics of phosphate reactions with minerals in acid soils:II. Experimental curve fitting. *Soil Science America Journal* **47**:1103-1109.
- Lin T.H., HO S.B. y Houg K.H. (1991). The use of iron oxide-impregnated filter paper for the extraction of available phosphorus from Taiwan soils. *Plant and Soil*. **133**:219-226.

- Lindsay, W.L. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley & Sons, New York. Cit. In *Methods of Soil Analysis Part 3* (1996). Chemical Methods. Chapter 32. SSSA Book Series. Ed. J. Bigham Wisconsin, USA, SSSA. pp:869-904.??
- Lookman R., Jansen K., Mercjx R. y Vlassak K. (1995). Geostatistical assessment of the regional distribution of phosphite sorption capacity parameters (Fe_{ox} and Al_{ox}) in northern Belgium. *Geoderma* **66**:285-296.
- Loeppert, R y Inskeep W. (1996). Iron. In *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Cap. 23 pp 639-664. SSSA Book Series. Ed. J. Bigham Wisconsin, USA, SSSA.
- Matar A., Torrent J. y Ryer J.(1992). Soil and fertilizer phosphorus and crop responses in the dryland mediterranean zone. ??? **15**:1409-1416.
- Marschner H. (1995). *Mineral Nutrition of Higher Plants*. 2^a ed. Academic Press. London. 889pp.
- Martin M., Celi L. y Barberis E. (2002). Extractability and plant availability of phosphate from P-goethite complexes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **33**(1 y 2):143-153.
- Martin M., Celi L. y Barberis E. (2004). Desorption and plant availability of myo-inositol hexaphosphate adsorbed on goethite. *Soil Science* **169**(2):115-124.
- ??int (2000??)McDowell R., Sharpley A., Brooks P. y Poulton P. (2001). Relationship between soil test phosphorus release to solution. *Soil Science* **166**(2):137-149.
- McDowell R.W. y Sharpley A.N. (2001). Aproximating phosphorus release from soils to surface runoff and subsurface drainage. *Journal of Environmental Quality* **30**:508-520.
- McDowell R., Sharpley A., Brookes P. y Poulton P. (2001). Relationship between soil test phosphorus and phosphorus release to solution. *Soil Science* **166**(2): 137-149.
- McDowell R.W., Brookes P.C., Mahieu N., Poulton P.R., Johnston A.E. y Sharpley A.N. (2002). The effect of soil acidity on potentially mobile phosphorus in a grassland soil. *Journal of Agricultural Science* **139**:27-36.
- McDowell R.W. y Sharpley A.N. (2003). Phosphorus solubility and release kinetics as a function of soil test P concentration. *Geoderma* **112**:143-154.
- McIntosh J. (1969). Bray and Morgan soil extractants modified for testing acid soils from different parent materials. *Agronomy Journal*. **61**:259-265.
- Mehlich A. (1984). Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. Communication Soil Science Plant Anales. *Advances in Soil Science* **18**:81-146.

- Mehra y Jackson (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *In: Clays and Clay Minerals Proceedings of the 7th National Congress Pergamont*, London. pp??
- Menon R.G., Hammond L.L. y Sissing H.A. (1988). Determination of plant-available phosphorus by the iron hydroxide-impregnated filter paper (P) soil test. *Soil Science Society America Journal* **53**:110-115.
- Morel C. y Torrent J. (1997). Sensitivity of isotopically exchangeable phosphate in soil suspensions to the supporting solution. *Soil Science Society of America Journal* **61**:1044-1052.
- Morgan M.F. (1941). *Chemical Soil Diagnosis by the Universal Testing System*. Connecticut Agricultural Experimental Station Bulletin 450, Connecticut, USA.
- Mozaffari M. y Sims J.T. (1994). Phosphorus availability and sorption in an Atlantic plain watershed dominated by animal-based agriculture. *Soil Science* **157**(2):97-107.
- Murad E. Y Fisher W.R. (1988). The geobiochemical cycle of iron. pp. 1-18. *In: Iron in Soils and clay minerals*. J.W. Stucki et al. (ed). Reidel, Dordrecht, the Netherlands. Cit. In: *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Chapter 23, SSSA Book Series. Ed. J. Bigham Wisconsin, USA, SSSA pp:639-664.??
- Murphy J. Y Riley J. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* **27**:31-36.??
- Nair P.S., Logan T.J., Sharpley A.N., Sommers L.E., Tabatabai M. A y Yuan T.L. (1984). Interlaboratory comparison of a standardized adsorption procedure. *Journal of Environmental Quality* **13**:591-595.
- Nair V.D., Portier K.M., Graetz D.A. y Walker M.L. (2004). An environmental threshold for degree of phosphorus saturation in sandy soils. *Journal of Environmental Quality* **33**:107-113.
- Nanzyo M., Shibata Y. Y Wada Nobuko (2002). Complete contact of *Brassica* roots with phosphorus fertilizer in a phosphorus-deficient soil. *Soil Science and Plant Nutrition* **48** (6):847-853.
- Neméth K. (1979). The availability of nutrients in the soil as determined by electro-ultrafiltration (EUF). *Advances in Agronomy* **31**:155-188.
- Neméth K. (1985). Recent advances in EUF research (1980-1983). *Plant and Soil* **83**:1-19.
- Neyrud J.A. y Lischer P. (2003). Do different methods used to estimate soil phosphorus availability across Europe give comparable results? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. **166** (4):422-431.

- Newman E.I. (1997). Phosphorus balance of contrasting farming systems, past and present. Can food production be sustainable? *Journal of Applied Ecology* **34**:1334-1347.
- OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), (1982). *Eutrophication of Waters. Monitoring, Assessment and Control*. Paris. 154 pp.
- Oehl F., Oberson A., Sinaj S. Y Frossard E. (2001). Organic phosphorus mineralization studies using isotopic dilution techniques. *Soil Science Society America Journal* **65**:780-787.
- Okajima H., Kubota H. y Sakuma T. (1983). Hysteresis in the phosphorus sorption and desorption processes of soils. *Soil Science and Plant Nutrition* **29**(3):271-283.
- Olsen S., Cole C., Watanabe F. y Dean L. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USA. United States Department of Agriculture. *Circular N° 939*, Washington D.C. 19 pp.
- Olsen S. R. y Watanabe F. S. (1957). A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society Proceedings* pp 144-149.
- Olsen S. R. y Dean L.A. (1965). Phosphorus. In: *Methods of Soil Chemical Analysis*, C.A. Black et al. (eds.) Part 2. Agronomy 9:1035-1049. America Society of Agronomy Inc., Madison, Wisconsin USA.
- Olsen S.R y Khasawneh F.E. (1986). Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. In: *The Role of Phosphorus in Agriculture*. 2ª ed. . Cap. 14 Khasawneh F.E., Sample E.C. y Kamprath E.J. (eds.). American Society of Agronomy, USA. Pp??
- Parfitt R.L., Atkinson R.J. y Smart R. St..C. (1975). The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Science Society America Proceedings* **39**:837-841.
- Posner A M. y Bowden J.W. (1980). Adsorption isotherms: Should they split?. *Journal of Soil Science* **31**:1-10.
- Polyzopoulos N.A., Keramidas V.Z. y Pavlatou A. (1986). On the limitations of the simplified Elovich equation in describing the kinetics of phosphate sorption and release from soils. *Journal of Soil Science* **37**:81-87.
- Pote D.H., Daniel T.C., Sharpley A.N., Moore P.A. Jr., Edwards D.R. y Nichols D.J. (1996). Relating extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff. *Soil Science Society America Journal* **60**:855-859.
- Raven K. P. y Hossner L.R. (1993). Phosphorus desorption quantity-intensity relationships in soils. *Soil Science Society America Journal* **57**:1501-1508.

- Ryden J. C., McLaughlin J.R. y Syers J.K. (1977 a). Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *Journal of Soil Science* **28**:72-92.
- Ryden J. C., McLaughlin J.R. y Syers J.K. (1977b). Time-dependent sorption of phosphate by soils and hydrous ferric oxides. *Journal of Soil Science* **28**: 585-595.
- Ryden J. C., Syers J.K y McLaughlin J.R.. (1977c). Effects of ionic strength on chemisorption and potential-determining sorption of phosphate by soils. *Journal of Soil Science* **28**:62-71.
- Ryden J. C. y Syers J. K. (1977). Origin of the labile phosphate pool in soils. *Soil Science* **123** (6):353-361.
- Ruiz J., Delgado A, y Torrent J. (1997). Iron related phosphorus in overfertilized European Soils. *Journal of Environmental Quality* **26**:1548-1554.
- Saggar S., Hedley M.J., White R.E. (1990). A simplified resin membrane technique for extracting phosphorus from soils. *Fertilizer Research* **24**:173-180.
- Sample E.C., Soper R.J. y Racz G.J. (1986). Reactions of phosphate fertilizers in soils. *In: The Role of Phosphorus in Agriculture*. 2ª ed. Cap.11 pp 263-310. Khasawneh, Sample y Kamprath (eds.) America Society of Agronomy, Inc., Crop Science Society of America, Inc. and Soil Science Society of America, Inc. USA.
- Santos J.Q. (1996). *Fertilização, Fundamentos da Utilização dos Adubos e Correctivos*. 2ª ed. Publicações Europa-América, 442 pp.
- Sanyal S.K y De Datta S.K. (1991). Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Advances in Soil Science* **16**:2-94.
- Saunders W.M.H. (1964). Extraction of soil phosphate by anion-exchange membrane. *New Zealand Journal Agriculture Research* **7**:427-431.
- Schwertmann, U. (1964). Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-losung. *Zeitschrift fur Pflanzenernahrung Bodenkunde* **105**:194-202.
- Schwertmann U. y Taylor R.M.(1989). Iron oxides. pp. 379-438. *In: Minerals in Soil Environment*, 2ª ed. J. B. Dixon and S.B. Weed (eds) Soil Science Society America, Madison, Wisconsin.
- Schwertmann U. (1985). The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. *Advances in Soil Science* **1**:171-200.
- Schofield R.K. (1955). Can a precise meaning be given to “available” soil phosphorus? *Soils and Fertilizers* **18**:373-375.
- Serviço Meteorológico Nacional (1970). *O Clima de Portugal. Fascículo XIII. Normais Climatológicas do Continente, Açores e Madeira Correspondentes a 1931-1960*. Lisboa.

- Sharpley A.N., Syers J.K y Tillman R.W.(1978). An improved soil-sampling procedure for the prediction of dissolved inorganic phosphate concentrations in surface runoff from pasture. *Journal of Environmental Quality* **7**:455-456.
- Sharpley A.N., Ahuja L.R. Y Menzel R.G. (1981 a). The release of soil phosphorus to runoff in relation to the kinetics of desorption. *Journal of Environmental Quality* **10**:386-391.
- Sharpley A.N., Ahuja L-R., Yamamoto M. Y Menzel R.G. (1981 b). The Kinetics of phosphorus desorption from soil. *Soil Science Society America Journal* **45**:493-496.
- Sharpley A.N. (1983). Effects of soil properties on the kinetics of phosphorus desorption. *Soil Science Society America Journal* **47**:462-467.
- Sharpley A.N. y Ahuja L.R. (1983). A diffusion interpretation of soil phosphorus desorption. *Soil Science* **135**(5):322- 326.
- Sharpley A.N. y Williams J.R. (Eds) (1990). EPIC-Erosion/Productivity Impact Calculator. 1. Model documentation. *USDA Technical Bulletin 1768*. US Governmental Printer Office, Washington D.C. 235p.
- Sharpley A.N., Chapra S.C., Wedepohl R., Sims J.T., Daniel T.C. y Reddy K.R. (1994). Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: Issues and options. *Journal of Environmental Quality* **23**:437-451.
- Sharpley A.N. (1995). Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. *Journal of Environmental Quality* **24**:920-926.
- Sharpley A.N. y Rekolainen (1998). Phosphorus in agriculture and its environmental implications. In: *Phosphorus Loss from Soil to Water* Cap.I pp 1-55. H. Tunney, O.T. Carton, P.C. Brookes y A.E. Johnston (eds). Cab International.
- Sharpley A.N., Gburek W.J., Folmar G. y Pionke H.B. (1999). Sources of phosphorus exported from an agricultural watershed in Pennsylvania. *Agricultural Water Management* **41**:77-89.
- Sharpley A. y Tunney H. (2000). Phosphorus Research strategies to meet agricultural and environmental challenges of the 21 st century. *Journal of Environmental Quality* **29**:176-181.
- Sharpley A.N., McDowell R.W. y Kleinman P.J.A. (2004). Amounts, forms and solubility of phosphorus in soils receiving manure. *Soil Science Society of America Journal* **68**:2048-2057.
- Shirmohammadi A., Knisel W.G., Bergstrom L.F., Bergtson R., Ward A., Reyes M., Manguerra H. y King K. (1998). GLEAMS model. *ASAE-Annual International Meeting, Orlando, Florida, USA 12.-16 July*, paper n° 982204. St. Joseph USA, American Society of Agricultural Engineers (ASAE).

- Sibbesen E. Y Runge-Metzger A. (1995). Phosphorus balance in European Agriculture – Status and policy options. *In: Phosphorus in the Global environment. Transfers, Cycles and Management*. Cap. 4 pp 43-58. Holm Tiessen (ed.) SCOPE 54 John Willey & Sons New York.
- Sibbesen E. Y Sharpley A.N. (1998). Setting and justifying upper critical limits for phosphorus in soils. *In: Phosphorus Loss from Soil to Water*. Cap. 7 pp151-176. Tunney H., Carton O.T., Brookes P.C. y Johnston A.E. (eds). Cab International UK.
- Siemens J., Ilg K., Lang F. y Kaupenjohann M (2004). Adsorption controls mobilization of colloids and leaching of dissolved phosphorus. *European Journal of Soil Science* **55**:253-263.
- Sims J.T., Simard R.R. y Joern B.C. (1998). Phosphorus losses in agricultural drainage: historical perspective and current research. *Journal of Environmental Quality* **27**:277-293.
- Sissingh H.A. (1971). Analytical technique of the PW method used for the assessment of the phosphate status of arable soils in the Netherlands. *Plant and Soil* **34**:483-486.
- Smeck N.E. (1985). Phosphorus dynamics in soils and landscapes. *Geoderma* **36**:185-199.
- Smith K.A, Chalmers AG., Chambers B.J. y Christie P. (1998). Organic manure phosphorus accumulation, mobility and management. *Soil Use and Management* **14**:154-159.
- Solis P. y Torrent J. (1989a). Phosphate fractions in calcareous vertisols and inceptisols of Spain. *Soil Science Society America Journal* **53**:462-466.
- Solis P. y Torrent J. (1989b). Phosphate sorption by Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil Science Society America Journal* **53**:456-459.
- Sparks D.L. (1989). Application of chemical kinetics to soil chemical reactions. *In: Kinetics of Soil Chemical Processes*, Cap. 2, pp 5-38 Academic Press U.S.A.
- Sparks D.L. y Jardine P.M. (1984). Comparison of kinetic equations to describe potassium-calcium exchange in pure and mixed systems. *Soil Science* **138**(2):115-122.
- Stevenson F.J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. F.J. Stevenson, 2ª ed. John Wiley & Sons, INC. New York. 496 pp.
- Taylor R.M. y Schwertmann U. (1974). Maghemite in soils and its origin. I Properties and observations on soil maghemites. *Clay Minerals* **10**:289-298.
- TCB (1990). *Advice of the Technical Commission for Soil Protection to the Minister of Housing, Spatial Planning and the Environment for Working with the Protocol Phosphated Saturated Soils*. TCB, Leidschendam, The Netherlands, S/90-09, 5pp (in Dutch).

- Torrent J (1987). Rapid and slow phosphate sorption by Mediterranean Soils. Effect of iron oxides. *Soil Science Society America Journal* **51**:78-82.
- Torrent et al (1980?)
- Torrent J., Schwertmann U. y Barrón V. (1992). Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. *Clays and Clay Minerals* **40**(1):14-21.
- Torrent J., Schwertmann U. y Barrón V. (1994). Phosphate sorption by natural hematites. *European Journal of Soil Science* **45**:45-51.
- Torrent J. (1997). Interactions between phosphate and iron oxide. *Advances in GeoEcology* **30**:321-344.
- Torrent J. y Delgado A. (2001). Using phosphorus concentration in the soil solution to predict phosphorus desorption to water. *Journal of Environmental Quality* **30**:1829-1835.
- Torrent J. y Delgado A. (2001). Using phosphorus concentration in the soil solution to predict phosphorus desorption to water. *Journal of Environmental Quality* **30**:1829-1835.
- Tunney H., Breeuwsma A., Withers P.J.A. y Ehlert P.A.I. (1998). Phosphorus fertilizer strategies: present and future. In: *Phosphorus Loss from Soil to Water*. Cap. ?? pp 177-203. Tunney H., Carton O.T., Brookes P.C. y Johnston A.E. (eds.) Cab International UK. ??
- Tunney H., Csathó y Ehlert P. (2003). Approaches to calculating P balance at the field-scale in Europe. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **166**:438-446.
- Turner B.L., Kay M.A. y Westermann D. (2004). Phosphorus in surfaces runoff from calcareous arable soils of the semiarid western United States. *Journal of Environmental Quality* **33**:1814-1821.
- Truog E. (1930). The determination of readily available phosphorus in soils. *Journal of American Society of Agronomy*, **22**:874-882.
- van der Zee S.E.A.T.M. y van Riemsdijk W.H. (1986). Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. *Geoderma* **38**:293-309.
- van der Zee S.E.A.T.M., Fokking L.G.J. y van Riemsdijk W.H. (1987). A new Technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. *Soil Science Society America Journal* **51**:599-604.
- van der Zee S.E.A.T.M., Nederlof M.M., Van Riemsdijk W.H. y de Haan F.A.M. (1988). Spatial variability of phosphate adsorption parameters. *Journal of Environmental Quality* **17**:682-688.

- van der Zee S.E.A.T.M. y van Riemsdijk W.H. (1988). Model for Long-term phosphate reaction kinetics in soil. *Journal of Environmental Quality* 17:35-41.
- van Wesemael J. Ch. (1955). De bepaling van het calciumcarbonaatgehalte van gronden. *Chemisch Weekblad* 51:35-36.
- Van Raij B., Quaggio J.A. y Silva N.M. (1986). Extraction of phosphorus, potassium, calcium and magnesium from soils by anion-exchange resin procedure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 17:547-566.
- van Riemsdijk W.H. y Lyklema J. (1980 a). The reaction of phosphate with aluminum hydroxide in relation with phosphite bonding in soils. *Colloids Surfaces* 1:33-44.
- van Riemsdijk W.H. y Lyklema J. (1980 b). Reaction of phosphate with gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) beyond the adsorption maximum. *Journal Colloid Interface Science* 76:55-66.
- van Riemsdijk W.H. y Haan F.A.M. (1981). Reaction of orthophosphate with a sandy soil at constant supersaturation. *Soil Science Society America Journal* 45:261-266.
- Veith J.A. y Sposito G. (1977). On the use of the Langmuir equation in the interpretation of “adsorption” phenomena. *Soil Science Society America Journal* 41:697-702.
- Venema P., Hiemstra T. y van Riemsdijk W.H. (1996 a) Comparison of different site binding models for cation sorption; Description of pH dependency, salt dependency and cation-proton exchange. *Journal of Colloid Interface Science* 181:45-59.
- Venema P. (1996 b) Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of Metal (hydr)oxides: Application to Iron (hydr)oxides. In: *Charging and Ion Adsorption Behaviour of Different Iron (hydr)Oxides*. pp:136-164, Ph.D. Tesis., Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- Venema P.(1996 c) Comparison of different iron (hydr)oxides with respect to their charging, cat- and anion adsorption behaviour. In: *Charging and Ion Adsorption Behaviour of Different Iron (hydr)Oxides*. pp:166-196, Ph.D. Tesis., Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- Willett I.R., Chartres C.J. y Nguyen T.T. (1988). Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite. *Journal of Soil Science* 39:275-282.
- Withers P.J.A. y Lord E.I. (2002). Agricultural nutrient inputs to rivers and groundwaters in the UK: policy, environmental management and research needs. *The Science of the Total Environment* 282-283:9-24.
- Wolf A y Baker D. (1990). Colorimetric method for phosphorus measurement in ammonium oxalate extracts. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 27:2137-2145.

- Wolf A. M., Baker D. E., Pionke H. B. Y Kunishi H. M. (1985). Soil tests for estimating labile, soluble, and algae-available phosphorus in agricultural soils. *Journal of Environmental Quality* **14**(3):341-348.
- Yli-Halla M., Hartikainen H. y Vaatainen P. (2002). Depletion of Soil phosphorus as assessed by several indices of phosphorus supplying power. *European Journal of Soil Science* **53**:431-438.
- Zhang G L., Burghardt W. Y Yang J L (2005 b). Chemical criteria to assess risk of phosphorus leaching from urban soils. *Pedosphere* **15**(1):72-77.
- Zhang H., Schroder J. L., Fuhrman J. K., Basta N. T., Storm D. E. y Payton M. E. (2005 a). Path and multiple analyses of phosphorus sorption capacity. *Soil Science Society America Journal* **69**:96-106.