

## SULFATO DESORBIBLE CON FOSFATO EN ANDOSOLES

V. Cubas, C. D. Arbelo y M. Espino

*Departamento de Edafología y Geología de la Universidad de La Laguna, Tenerife, Islas Canarias.*

### RESUMEN

El sulfato desplazado por fosfato ha sido estudiado en una serie de Andosoles con diferentes formas de Al y Fe activos: alofana, ferrihidrita y complejos órganominerales. Se han utilizado las isotermas de sorción de fosfato hasta una concentración de P en el equilibrio de 90 mM.

La desorción de sulfato transcurre en varias fases que se han relacionado con los posibles tipos de enlaces del sulfato a las superficies.

Las cantidades de sulfato desorbidas son muy elevadas (entre 160 y 300 mmol kg<sup>-1</sup>) y contribuyen a explicar las altas concentraciones de sulfato de la solución del suelo y los bajos valores de ZPC mostrados por los suelos más oxídicos, así como, la alta afinidad de los suelos por el calcio.

Palabras clave: Sorción de fosfato, Andosol, alofana, punto cero de carga, adsorción específica de aniones y cationes.

### SUMMARY

#### PHOSPHATE DESORBABLE SULPHATE IN ANDOSOLS

Phosphate desorbable sulphate was studied in Andosols containing different forms of active Al and Fe: allophane, ferrihydrite and organomineral complexes. P sorption isotherms were determined up to 90 mM P equilibrium concentration.

Sulphate desorption occurred in several phases probably related to different forms of sorbed sulphate.

High P desorbable sulphate values, ranging from 160 to 300 mmol kg<sup>-1</sup>, could explain the high sulphate concentrations of the soil solutions, the low ZPC values shown by the more oxidic soils, and the high affinity of the soils for calcium.

Key words: Phosphate sorption, andosol, allophane, point of zero charge, anion and cation specific sorption.

### INTRODUCCION

Los suelos de origen volcánico contienen frecuentemente altos niveles de sulfato aunque también es frecuente que este anión presente

una baja solubilidad e incluso sea deficiente para los cultivos (Hasan *et al.*, 1970; Fox, 1980). Este comportamiento es característico de An-

dosoles y se atribuye a la elevada capacidad de fijación de sulfato y a su estabilización en forma de complejos binucleares con Al y Fe (Gebhardt y Coleman, 1974; Parfitt y Smart, 1978).

Debido a la mayor afinidad del fosfato por las superficies de carga variable, este anión es uno de los extractantes más eficaces del sulfato específicamente adsorbido. Fox *et al.* (1987) han mostrado que algunos tipos de Andosoles requieren hasta diez extracciones con Ca  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  0.04 M para desorber todo el sulfato. Por otra parte, Hue *et al.* (1990) han encontrado también en Andosoles diferentes formas de sulfato adsorbido.

El interés de conocer la cantidad y estado del sulfato en Andosoles radica en la influencia que puede tener en las características del complejo de cambio (Mott, 1981) y en detectar la existencia de minerales portadores de sulfato, como la basaluminita, que pueden controlar la solubilidad del aluminio (Hue *et al.*, 1990). En el presente trabajo se estudia el sulfato desorbido por fosfato en una serie de Andosoles. Para ello, se utilizan las isotermas de adsorción de fosfato hasta una concentración de P en el equilibrio del orden de 90 mM. Los tipos de Andosoles estudiados presentan diferentes formas de Al y Fe activos: alofana, ferrihidrita y complejos órgano-minerales.

## MATERIALES Y METODOS

### Suelos

Se han estudiado cinco horizontes de perfiles representativos de diferentes tipos de Andosoles: Typic Vitrandepts (Chío), Typic Dystrandeps (Esperanza), Hydrandepts (Bona y Akaka) y Andic Haplumbrepts (Las Lajas).

Las muestra Chío, Esperanza y Bona se corresponden con Andosoles alofánicos; Las Lajas con un Andosol organomineral. Los perfiles están descritos en el libro del Congreso Internacional de Suelos Volcánicos (1984). La muestra Akaka ha sido suministrada por el Dr. R. L. Fox (Hawaii) y estudiada, entre otros, por El Swaify y Sayegh (1975) y Balasubramanian y Kanehiro (1978). Se trata de un Andosol no alofánico con ferrihidrita. En la Tabla 1 se

dan algunas propiedades de los suelos de interés para este estudio.

### Métodos

Las isotermas de adsorción de fosfato se han determinado utilizando un método semejante al método cinético de Rajan *et al.* (1974).

Se pesan 400 mg de muestra (uno por cada punto de la isoterma) en reactores a los que se añaden 20 mL de solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.01 N (ajustada previamente a pH 6.3). Se dejan las soluciones en reposo durante una noche, se vuelve a ajustar el pH y se añaden cantidades crecientes de P ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , pH 6.3). Inmediatamente, se mantiene el pH de las suspensiones a un valor de 6.3 durante 3 horas mediante un valorador automático (agitación magnética,  $T = 25$

°C) utilizando HCl 0.1 o 1N. La cantidad de ácido gastada durante el tiempo de reacción da una medida de los OH desplazados.

Posteriormente, se centrifuga y en las soluciones sobrenadantes se analizan sulfato, silicio y fosfato. El fos-

fato se determinó por el método del fosfomolibdato amónico con ácido ascórbico (John, 1970); el sulfato se determinó por el método turbidimétrico (Bardsley y Lancaster, 1960) y el silicio por espectroscopia de absorción atómica.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Sorción de P

Las isotermas de sorción de P se representan en la figura 1 (no se han incluido todos los puntos experimentales).

La sorción de P produce el desplazamiento de  $\text{SO}_4$ , Si y OH como ya han puesto de manifiesto otros autores en este tipo de suelos (Rajan,

1975; Veith y Sposito, 1977). En la muestra 4 se observó un oscurecimiento creciente de las soluciones de equilibrio a medida que aumentaba la concentración de P, lo cual sugiere el desplazamiento de compuestos húmicos por el fosfato en esta muestra que posee una relación  $\text{Alp}/\text{Alo}$  del 100% (Tabla 1). Estos resultados ilustran la especial difi-

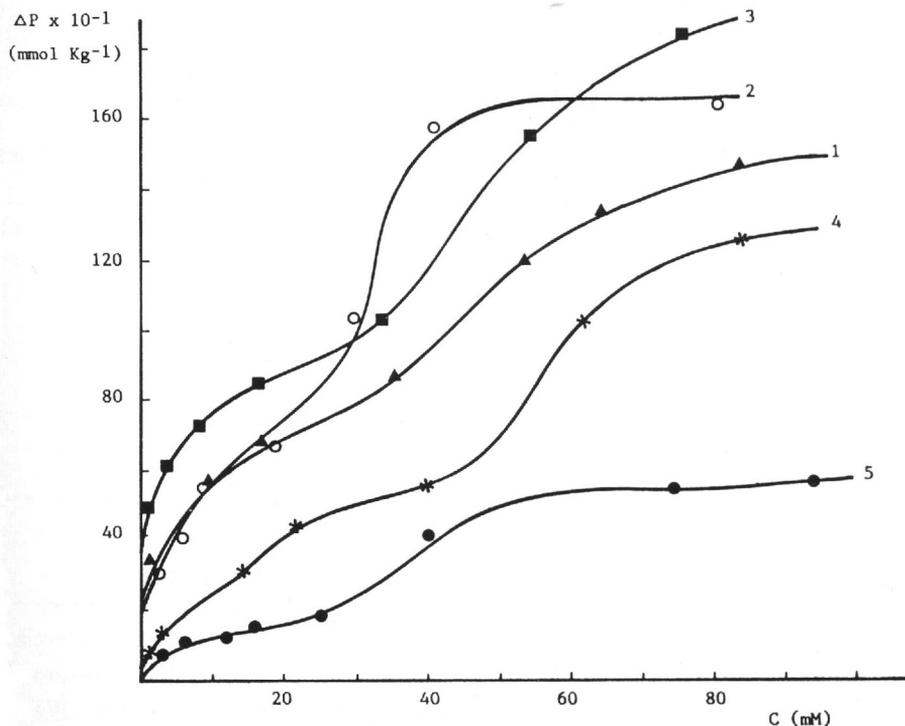


FIG. 1.— Isotermas de adsorción de fosfato en suelos.  
1.—Esperanza BwC2; 2.—Bona Bw1; 3.—Akaka (64-114 cm); 4.— Las lajas Bw;  
5.—Chío Bw.

TABLA 1

*Disolución selectiva y características químicas más relevantes de los suelos estudiados.*

| Muestra                          | Al <sub>0</sub> | Fe <sub>0</sub><br>(%) | Si <sub>0</sub> | Al <sub>0</sub> + Fe <sub>0</sub> /Si <sub>0</sub><br>(M) | Al <sub>p</sub><br>(%) | pH <sub>0</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mmol <sub>c</sub> L <sup>-1</sup> ) | Ca <sub>Ba</sub><br>(cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> ) | Ca <sub>NH4</sub> |
|----------------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|---|------------------------|-----------------|---|---|-------------------|
| 1.-Esperanza BwC2 . . . . .      | 6.4             | 0.9                    | 3.1             | 2.3   | 0.6                    | 6.2             | 0.49  | 3.9 ± 0.2   | 2.9 ± 0.2         |
| 2.-Bona Bw1 . . . . .            | 12.5            | 2.5                    | 3.9             | 3.6   | 2.6                    | 4.7             | 0.44  | 3.5 ± 0.1   | 2.3 ± 0.2         |
| 3.-Akaka (64 - 114 cm) . . . . . | 3.3             | 6.0                    | 0.4             | 16.4  | 0.9                    | 5.3             | —   | —   | —                 |
| 4.-Las Lajas Bw . . . . .        | 2.6             | 1.8                    | 0.3             | 1.2   | 2.5                    | —               | 0.80  | 1.4 ± 0.1   | 2.6 ± 0.1         |
| 5.-Chío Bw . . . . .             | 3.9             | 2.0                    | 2.7             | 1.8   | 0.2                    | 5.6             | 0.37  | 18.6 ± 0.3  | 10.5 ± 0.3        |

Al<sub>0</sub>, Fe<sub>0</sub>, Si<sub>0</sub>: Oxalato amónico pH 3. Al<sub>p</sub>: Pirofosfato sódico 0,1 M.

pH<sub>0</sub>: Punto cero de carga por método potenciométrico de Lavèrdiere y Weaver (1977).

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: Sulfato en extracto 1:10 (Arbelo, 1989).

Ca<sub>Ba</sub>: Ca desplazado por BaCl<sub>2</sub> 0.1 N (Gillman, 1979).

Ca<sub>NH4</sub>: Ca desplazado por NH<sub>4</sub>OAc 1 N, pH 7.

cultad de interpretar las isothermas de sorción de P en este tipo de suelos debido a reacciones de precipitación y cinéticas de reacción lenta (Davis y Kent, 1990).

Las capacidades de retención de P ( $\Delta P$ ) correspondientes a las concentraciones de P más elevadas crecen proporcionalmente al contenido de Al y Fe activos exceptuando la muestra 3 (Tabla 1). No obstante este orden no se sigue necesariamente en todo el rango de concentraciones utilizado (Fig. 1). Este hecho puede atribuirse al efecto de otras sustancias adsorbidas, como sulfato o compuestos húmicos, que no se desorben a concentraciones bajas de P y disminuyen por tanto la capacidad de retención de P del suelo. En este sentido el comportamiento, antes citado, de la muestra 3 puede explicarse por su gran contenido en sesquióxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>).

#### Desorción de sulfato

En la Tabla 2 se relacionan las cantidades de fosfato sorbido ( $\Delta P$ ) correspondientes a una concentración de P en el equilibrio de 90 mM, así

como las cantidades totales de SO<sub>4</sub>, OH y Si desplazados. En la Fig. 2 se observa que la desorción de SO<sub>4</sub> transcurre en varias fases. Asimismo, la desorción de Si y OH presenta varias etapas (no mostradas). Estas fases reflejan probablemente diferentes energías de enlace del SO<sub>4</sub> adsorbido. Así, se observa en la Fig. 2 que se requieren cantidades de  $\Delta P$  muy diferentes para desorber cantidades de sulfato similares. La muestra 5 (Vitrandept) desorbe todo el SO<sub>4</sub> (200 mmol kg<sup>-1</sup>) para un  $\Delta P$  de 150 mmol kg<sup>-1</sup> mientras que en la muestra 4 el  $\Delta P$  es de 400 mmol kg<sup>-1</sup> para desplazar la misma cantidad. La energía de enlace del SO<sub>4</sub> crece desde el sulfato adsorbido electrostáticamente (adsorción no específica) hasta el sulfato unido por enlace covalente al Al y Fe en complejos mono y binucleares (Parfitt y Smart, 1978). La mayor labilidad del sulfato en la muestra 5 (con alofana silícica) podría explicarse teniendo en cuenta el modelo de alofana silícica de Parfitt *et al.* (1980) en el que los tetraedros de Si presentan una posición externa y un alto

TABLA 2

*Retención de fosfato ( $\Delta P$ ) y SO<sub>4</sub>, OH y Si desplazados.*

| Muestra                           | $\Delta P$ | SO <sub>4</sub>       | OH  | Si  |
|-----------------------------------|------------|-----------------------|-----|-----|
|                                   |            | mmol Kg <sup>-1</sup> |     |     |
| 1.- Esperanza BwC2 . . . . .      | 1410       | 160                   | 480 | 300 |
| 2.- Bona Bw1 . . . . .            | 1660       | 160                   | 440 | 160 |
| 3.- Akaka (64 - 114 cm) . . . . . | 1820       | 300                   | 370 | 160 |
| 4.- Las Lajas Bw . . . . .        | 1200       | 250                   | 380 | 150 |
| 5.- Chfo Bw . . . . .             | 550        | 200                   | 120 | 380 |

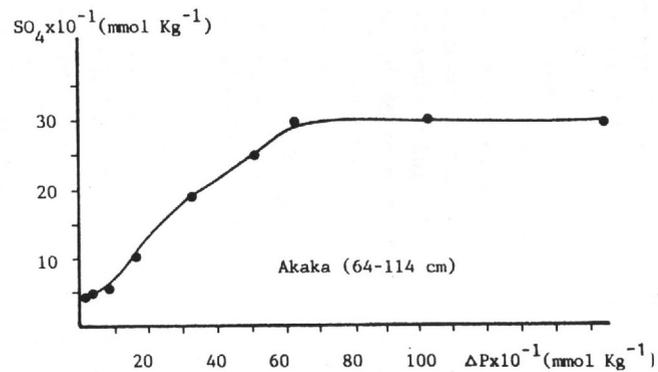
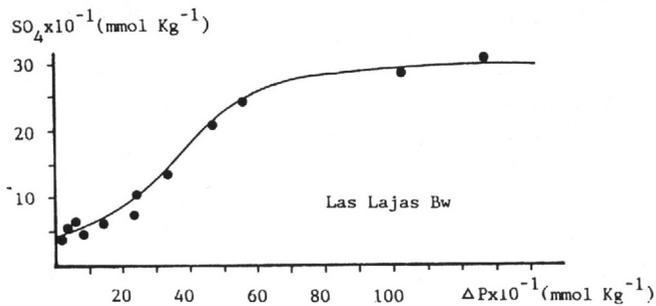
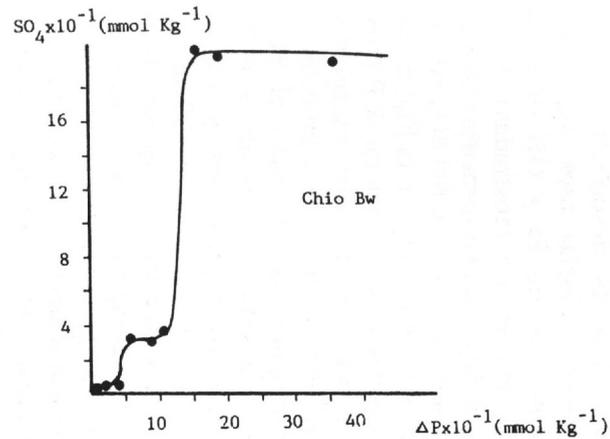
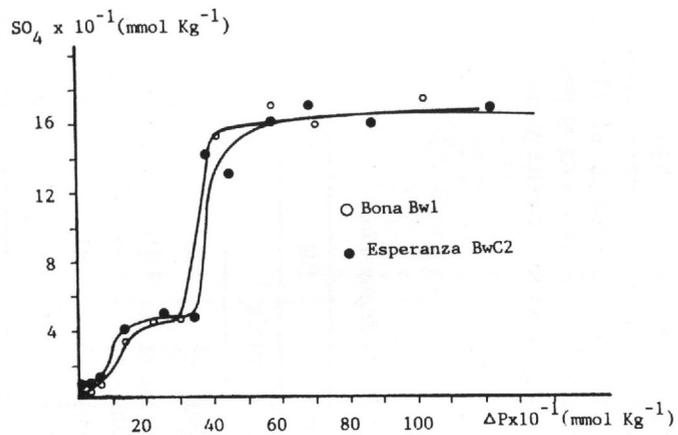


FIG. 2.—Sulfato desorbido frente a fosfato adsorbido ( $\Delta P$ ).

grado de polimerización; estas condiciones no favorecen la formación de enlaces binucleares con Al, lo cual requeriría el desplazamiento de Si.

Las elevadas cantidades de sulfato adsorbido observadas en este estudio son explicables teniendo en cuenta, junto a la elevada capacidad de fijación, el origen volcánico y la proximidad al mar de los suelos estudiados (Hasan *et al.*, 1970). Estos autores encuentran en los horizontes subsuperficiales del suelo Akaka cantidades de sulfato desorbible por fosfato del orden de  $200 \text{ mmol kg}^{-1}$  (4 extracciones con  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  de 500 ppm en P). Los resultados de Fox *et al.* (1964) y Hasan *et al.* (1970) sugieren que el sulfato desorbido en las dos primeras fases está relacionado con el sulfato asimilable. Asimismo, los niveles de sulfato adsorbido pueden explicar las concentraciones elevadas de sulfato en las soluciones del suelo (Tabla 1).

#### *Relación entre el sulfato adsorbido y el complejo de cambio*

El contenido de sesquióxidos y alofana, así como la composición de ésta determinan las características de carga de los Andosoles; al aumentar la relación  $\text{Al} + \text{Fe}/\text{Si}$  de la fracción amorfa, aumenta el punto cero de

carga (Gonzales Batista *et al.*, 1982; Wada, 1985). El valor de este parámetro tiende a disminuir por la adsorción específica de aniones y compuestos húmicos (Mott, 1981). Los Hydrandeps (muestras 2 y 3) muestran un punto cero de carga ( $\text{pH}_0$ ) muy bajo considerando la relación  $\text{Al}_0 + \text{Fe}_0/\text{Si}_0$  (Tabla 1). En el caso de la muestra 3 el nivel tan elevado de sulfato adsorbido puede contribuir a explicar este resultado. En la muestra 2 hay que considerar además el alto contenido en Al organomineral (Alp) para explicar el valor de  $\text{pH}_0$ .

Como queda reflejado en la Tabla 1, el ión bario tiene un poder desplazante del calcio notablemente superior al del amonio. Este hecho puede interpretarse considerando la posibilidad de que el calcio se encuentre adsorbido como par iónico  $\text{CaSO}_4^\circ$ , tal como han sugerido Marcano-Martínez y McBride (1989) en su estudio de retención de sulfato y calcio por Oxisoles. La mayor afinidad del bario por el sulfato favorecería la desorción de calcio. La muestra 4 no sigue este comportamiento, sus características de carga y mineralógicas difieren de las del resto de los suelos estudiados (contenido importante de haloisita y ausencia de  $\text{pH}_0$ ).

## CONCLUSIONES

El estudio del sulfato adsorbido utilizando concentraciones crecientes de fosfato parece más indicado que el propuesto para este tipo de suelos (varias extracciones a una determinada concentración de P) ya que la

desorción de sulfato transcurre en varias fases que pueden relacionarse con los posibles tipos de enlace del sulfato a las superficies.

Las elevadas cantidades de sulfato adsorbido concuerdan con las encon-

tradas en suelos similares y pueden explicar las altas concentraciones de sulfato encontradas en las soluciones del suelo, así como la alta afinidad de estos suelos por el calcio.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las sugerencias del Dr. J. M. Hernández-Moreno en la redacción de este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- ARBELO RODRIGUEZ, C. D., 1989. Contribución al estudio del complejo de cambio en Andosoles. Resumen tesis doctoral. Secretariado de publicaciones. Universidad de La Laguna.
- BARDSLEY, C. E. and LANCASTER, J. D., 1960. Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 24: 265-268.
- BALASUBRAMANIAN, V. and KANEHIRO, Y., 1978. Surface chemistry of the hydran-depts and its relation to nitrate adsorption as affected by profile depth and dehydration. *J. Soil Sci.*, 29: 47-57.
- CONGRESO INTERNACIONAL DE SUELOS VOLCANICOS, 1984. Guía de campo. Departamento de Edafología. Universidad de La Laguna.
- DAVIS, J. D. and KENT, D. B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy*, 23: 177-260.
- EL-SWAIFY, S. A. and SAYEGH, A. H., 1975. Charge characteristics of an oxisol and an inceptisol from Hawaii. *Soil Sci.*, 120: 49-56.
- FOX, R. L., 1980. Soils with variable charge: agronomic and fertility aspects. Soils with variable charge. B. K. G. Theng (Ed). 195-224. New Zealand Society of Soil Science.
- FOX, R. L., HUE, N. V. and PARRA, A. J., 1987. A turbidimetric method for determining phosphate-extractable sulphates in tropical soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 18: 343-357.
- FOX, R. L., OLSON, R. A. and RHOADES, H. F., 1964. Evaluating the sulfur status of soils by plant and soil tests. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28: 243-246.
- GEBHARDT, H. and COLEMAN, N. T., 1974. Anion adsorption by allophanic tropical soils: II. Sulphate adsorption. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38: 259-262.
- GILLMAN, G. P., 1979. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Aust. J. Soil Res.*, 17: 129-139.
- GONZALES-BATISTA, A., HERNANDEZ-MORENO, J. M., FERNANDEZ-CALDAS, E. and HERBILLON, A. J., 1982. Influence of silica content on the surface charge characteristics of allophanic clays. *Clays Clay Min.*, 30: 103-110.
- HASAN, S. M., FOX, R. L. and BOYD, C. C., 1970. Solubility and availability of sorbed sulfate in Hawaiian soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34: 897-901.
- HUE, N. V., FOX, R. L. and WOLT, J. D., 1990. Sulfur status of volcanic ash-derived soils in Hawaii. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 21: 299-310.
- JOHN, M. K., 1970. Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant materials with ascorbic acid. *Soil Sci.*, 109: 214-220.
- LAVERDIERE, M. R. and WEAVER, R. M., 1977. Charge characteristics of spodic horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41: 505-510.
- MARCANO-MARTINEZ, E. and MCBRIDE, M. B., 1989. Calcium and sulfate retention by two oxisols of the Brazilian Cerrado. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 63-69.

- MOTT, C. J. B., 1981. Anion and ligand exchange. The chemistry of soil processes. D. J. Greenland and M. H. B. Hayes (ed). 179-219. John Wiley & Sons, New York.
- PARFITT, R. L. and SMART, R. C., 1978. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 48-50.
- PARFITT, R. L., FURKET, R. J. and HENMI, T., 1980. Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra. Clays Clay Min., 28: 328-334.
- RAJAN, S. S. S., 1975. Mechanism of phosphate adsorption by allophanic clays. N. Z. J. Sci., 18: 93-101.
- RAJAN, S. S. S., PERROT, K. W. and SAUNDERS, W. M. H., 1974. Identification of phosphate-reactive sites of hydrous alumina from proton consumption during phosphate adsorption at constant pH values. J. Soil Sci., 25: 438-447.
- VEITH, J. A. and SPOSITO, G., 1977. Reactions of aluminosilicates, aluminum hydrous oxides, and aluminum oxides with o-phosphate: The formation of X-ray amorphous oxides analogs of variscite and montebasite. Soil Sci. Soc. Am. J., 41: 870-876.
- WADA, K., 1985. The distinctive properties of Andosols. Advances in Soil Science. B. A. Stewart (Ed). 2: 173-229. Springer-Verlag, New York.

*Recibido: 13-9-90.*  
*Aceptado: 12-3-91.*