

## **Efecto de la aplicación de yeso y de yeso+caliza en las formas de Al extraíble de unos suelos ácidos**

C. VIZCAYNO y M. T. GARCIA-GONZALEZ

Departamento de Suelos, Centro de Ciencias Medioambientales, CSIC, Serrano 115, dup., 28006-Madrid, España.

**Resumen.** Se estudia la influencia de la aplicación de yeso y de yeso+caliza en las distintas formas de Al extraíble en dos suelos ácidos (plinthic Paleixerult y arenic pachic Paleixerult) reconstruidos en el laboratorio. La adición de yeso produce una despolimerización en el C no hidrolizable y aumenta la cantidad de Al extraído unido a la materia orgánica en el plinthic Paleixerult. La aplicación de yeso aumenta la proporción de todas las formas de Al extraído (unido a la materia orgánica, adsorbido, oxalato y citrato) respecto a la muestra control, excepto en el caso del Al cambiante en el plinthic Paleixerult. Por regla general, la cantidad de Al extraído aumenta cuando la cantidad de yeso añadido es mayor.

## **INTRODUCCION**

El aluminio es el elemento metálico más abundante en los suelos. Dependiendo de la forma específica en que esté presente, modificará sus propiedades y comportamiento. Así, el Al soluble o fácilmente extraíble produce efectos fitotóxicos; también los compuestos hidroxil-Al interlaminares en los minerales de la arcilla, los oxihidróxidos amorfos unidos a los bordes de las arcillas y, posiblemente, los complejos de Al orgánico, pueden jugar un papel importante en la retención de aniones y cationes, en la disminución de la capacidad de intercambio catiónico, la estabilidad de los agregados del suelo y otras propiedades físicas, como velocidad de infiltración y retención de agua.

La eficacia del yeso y la caliza como enmendantes de la acidez del suelo, ha sido puesta de manifiesto por muchos autores (Shainberg et al., 1989; Sumner, 1993); su aplicación produce un incremento importante en la producción de una amplia variedad de cultivos, siendo su efecto normalmente debido a un aumento del  $\text{Ca}^{2+}$  y/o a una disminución de los niveles de Al intercambiables en el suelo, lo que da lugar a una mayor proliferación

de las raíces en el subsuelo y a un incremento en la disponibilidad del agua. Sin embargo, hay poca información sobre el efecto que el yeso y la caliza tiene sobre otras formas reactivas del Al presentes en el suelo, lo que constituirá el objetivo del presente trabajo para el que se ha utilizado dos suelos ácidos de diferentes características mineralógicas y grado de alteración.

## MATERIALES Y METODOS

El estudio se realizó en un plinthic Paleixerult de la "raña" de Cañamero y en un arenic pachic Paleixerult de la "raña" de Arañuelo. Los suelos son ácidos, con bajo contenido en materia orgánica y muy pedregosos, especialmente en superficie. El perfil de Cañamero presenta un elevado grado de evolución, no siendo así en el perfil de Arañuelo. Las características más importantes de ambos suelos se encuentran en la [Tabla 1](#).

Se reconstruyó 1 m de los perfiles en columnas de PVC de 5 cm de diámetro interno, usando el espesor y la densidad de la tierra natural de los distintos horizontes. Se añadieron volúmenes de 200 mL de una solución de 2 g L<sup>-1</sup> de yeso semanalmente, hasta alcanzar 20 y 40 t ha<sup>-1</sup> en el perfil de Cañamero (columnas C1, C3 y duplicados de ambas) y 10 y 20 t ha<sup>-1</sup> en Arañuelo (columnas A1, A3 y duplicados de ambas) Por otra parte, muestras de los horizontes superficiales se incubaron, manteniéndolas a capacidad de campo, durante 5 semanas con 17.5 y 8.7 t ha<sup>-1</sup> de caliza en Cañamero y Arañuelo, respectivamente; estos nuevos horizontes se usaron para preparar las columnas C5, A5 y sus duplicados. A estas últimas se les añadió 30 y 15 t ha<sup>-1</sup> de yeso, respectivamente. Una vez que la adición de las distintas cantidades de yeso fue completa, a cada columna se le añadió 200 ml de agua destilada semanalmente; el lavado terminó cuando la conductividad eléctrica del líquido extraído fue constante. En las soluciones obtenidas semanalmente de los tratamientos y lavados, se analizó Na, K y Ca (fotometría de llama); Mg y Al (absorción atómica), Si (espectroscopía ICP); y CE (conductimetría). Una vez completados los lavados, se secaron las columnas de suelo, se serraron los cilindros de PVC verticalmente y se muestrearon los distintos horizontes. Estas muestras se secaron al aire antes de realizar el fraccionamiento del Al extraíble (Soon, 1993; Mehra and Jackson, 1960), la determinación de la materia orgánica y el examen por difracción de rayos X.

Los minerales se identificaron usando un difractómetro Philips X'Pert. La estimación semi-cuantitativa se obtuvo de los difractogramas de polvo desorientado y agregado orientado, utilizando los factores de intensidad proporcionados por Schultz (1964). Para cada horizonte, se estudió la fracción total (ϕ 2mm) y la fracción arcilla(ϕ 2 m m) extraída por sedimentación.

En relación con la materia orgánica, el C total se determinó usando un analizador automático Strohlein CS-MAT 550 y la composición del humus sobre la base del contenido en C en las siguientes fracciones: 1) componentes de bajo peso molecular (fracción fúlvica) extraída con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1N; 2) ácidos húmicos extraídos del residuo anterior con NaOH 0.1M y separados por extracción secuencial con HCl 0.1M y NaOH 0.1M (ácidos fúlvicos solubles después de la acidificación y ácidos húmicos insolubles después de la acidificación; 3) C no hidrolizable obtenido en el residuo después de la extracción con NaOH 0.1M.

## RESULTADOS

Los análisis químicos de las soluciones de los tratamientos y lavados ([Figs. 1 y 2](#)) después de la adición del yeso (columnas C1, C3, A1 y A3) y caliza+yeso (columnas C5 y A5) indicaron que el sodio fue el primer elemento lixiviado, siendo su concentración máxima cuando el yeso añadido supuso alrededor de  $10 \text{ t ha}^{-1}$ . La salida del Si, Mg y Ca en el perfil de Cañamero, comienza cuando se han añadido del orden de  $15 \text{ t ha}^{-1}$  de yeso; la concentración mas alta de Mg lavado ( $45 \text{ mg L}^{-1}$ ) se obtuvo cuando el yeso añadido fue de  $20 \text{ t ha}^{-1}$ ; la adición de caliza+yeso bajó la concentración de Mg a  $36 \text{ mg L}^{-1}$  y aceleró la salida del Si en el lixiviado ( $20 \text{ t ha}^{-1}$  yeso), en relación con la adición de yeso solo ( $28 \text{ t ha}^{-1}$ ); sin embargo, la concentración máxima lixiviada fue la misma en los dos casos ( $15 \text{ mg l}^{-1}$ ). Al y K fueron lixiviados en pequeñas proporciones en todos los tratamientos. En el perfil de Arañuelo la cantidad de Mg lixiviada es elevada, tanto en el caso de la adición de yeso como de caliza+yeso y en ambos casos, alcanza su valor máximo al añadir  $12 \text{ t ha}^{-1}$  de yeso; tanto la cantidad de Al lixiviada como lavada fue pequeña, mientras que el K eliminado en las soluciones tanto al aplicar los tratamientos de yeso, de caliza+ yeso y en el proceso de lavado fue mayor que en el caso del perfil de Cañamero.

En el perfil de Cañamero, la comparación de los resultados de la determinación de la materia orgánica en el horizonte Ap de la muestra control ([Fig. 3](#), columna C0) y de la misma muestra después de añadir el yeso ([Fig. 3](#), columna C3), indica que el yeso hace decrecer la cantidad de carbono total que fue lixiviado del perfil (los primeros lixiviados fueron coloreados); el tratamiento dio lugar a una disminución en el contenido de carbono no hidrolizable, aumentando la proporción de ácidos húmicos. La adición de caliza+yeso no causó cambios apreciables en el contenido de C total ([Fig. 3](#)); sin embargo, esto hace bajar el contenido de C no hidrolizable en comparación con la muestra control; en este caso las proporciones de ácidos húmicos y fúlvicos aumentaron de forma similar.

En el perfil de Cañamero ([Fig. 4](#), columnas C1 y C3), la cantidad de Al cambiable en todos los horizontes después de la aplicación de las enmiendas de yeso disminuyó

ligeramente, en comparación con las muestras control. En el horizonte Ap la cantidad de Al extraído disminuyó con el aumento de la cantidad de yeso aplicado; en los otros horizontes, no había relación entre ambas variables. En el perfil de Arañuelo( [Fig. 5](#), columnas A1 y A3), el Al cambiante aumenta respecto a la muestra control y en el horizonte Bt1 lo hace según aumenta el yeso añadido. En ambos perfiles, la adición de caliza+yeso condujo a que en los horizontes superficiales no existiera Al intercambiable extraído ([Figs. 4 y 5](#), columnas C5 y A5); en los horizontes subsuperficiales el efecto de la caliza fue menos marcado.

La cantidad de Al unido a la materia orgánica (extraído con  $\text{CuCl}_2+\text{KCl}$ ) antes y después de la enmienda con yeso ([Figs. 4 y 5](#)), depende del contenido de materia orgánica de cada horizonte. En todos los horizontes del perfil de Cañamero, al aumentar la concentración del yeso añadido aumentó la cantidad de Al extraído; en la columna C5 la adición de  $17.5 \text{ t ha}^{-1}$  caliza+  $30 \text{ t ha}^{-1}$  yeso, dio lugar a un decrecimiento agudo en la cantidad de Al extraído del horizonte Ap en relación con la adición de yeso solo. En el perfil de Arañuelo, el Al unido a la materia orgánica ([Fig. 5](#)) aumentó respecto a la muestra control con la adición de yeso, aunque debido a la poca cantidad de materia orgánica existente ([Tabla 1](#)), las concentraciones son muy bajas.

### [Tabla 2](#) y [tabla 3](#).

En el perfil de Cañamero es interesante resaltar la cantidad de Al adsorbido (extraído con  $\text{AcNH}_4$ ) tanto en las muestras control como en las enmendadas ([Fig. 4](#)). En los horizontes superiores (Ap y AB), la cantidad de Al fue mayor al añadir  $40 \text{ t ha}^{-1}$  de yeso; en el Bt1, ocurrió lo contrario. La aplicación de caliza+yeso en el horizonte Ap y AB condujo a una gran cantidad de Al extraído en relación con la muestra control y con las que habían sido tratadas con yeso solo. En Arañuelo ([Fig.5](#)), las cantidades de Al adsorbido fueron mucho menores que en Cañamero y aumentan, por regla general, cuando la cantidad de yeso aplicado fue mayor.

En todos los horizontes de los dos perfiles, al aumentar la cantidad de yeso añadido aumenta la cantidad de Al extraído con oxalato ([Figs. 4 y 5](#)).

En todos los horizontes de los perfiles, la cantidad de Al extraída con citrato aumenta al aumentar la cantidad de yeso aplicado ([Figs. 4 y 5](#)). Hay que destacar el valor elevado del horizonte Bt1 de Arañuelo.

La cantidad de Al extraída con dcb en las muestras control del perfil de Cañamero ([Fig. 4](#)), aumentó con la profundidad y parece estar relacionada con el contenido en goethita determinado por difracción de rayos X.

En el perfil de Cañamero ([Fig. 6](#)), el tratamiento con yeso conduce en el horizonte Ap a unos picos mas débiles de la hematites en los difractogramas ( $0.269$ ,  $0.251$  y  $0.169 \text{ nm}$ ); este efecto no apareció con tanta claridad, en el caso de la aplicación de caliza+yeso. En

el horizonte Bt1, ambos tratamientos (yeso y caliza+yeso) hacen decrecer la proporción de caolinita ([Fig. 7](#)).

## DISCUSIÓN

En el perfil de Cañamero, la aplicación de yeso o de caliza+yeso disminuyó la cantidad de Al cambiante en el suelo. Este resultado, sin embargo, no está de acuerdo con el Al obtenido en las soluciones de los tratamientos y lavados, que resultó ser pequeño. En nuestra opinión, el Al ha debido ser inmovilizado por la formación de una fase sólida, lo que está de acuerdo con las observaciones de Pavan et al. (1984), O'Brien and Sumner (1988), Fernandez-Sanjurjo et al (1995) y García-González et al. (2000). Sin embargo, nuestros resultados están en contradicción con los de Oates y Caldwell (1985), que encontraron que cantidades considerables de Al cambiante puede ser eliminadas del suelo cuando se usan grandes cantidades de yeso y tiene lugar un proceso de lavado adecuado, posiblemente esto ocurre porque utilicen columnas de suelo de poca longitud (20 cm).

Es conocido que el Si se lixivia del suelo con los tratamientos de yeso. De acuerdo con Shainberg et al. (1989) y Sumner (1993), es debido a la descomposición de la caolinita. En este trabajo, los tratamientos de yeso y caliza+yeso producen en el perfil de Cañamero, una pérdida de Si de las columnas y también una disminución en la intensidad del pico característico de la caolinita en el horizonte Bt1. Ambos hechos confirman esta hipótesis.

La pérdida de C orgánico que se observó en el perfil de Cañamero exclusivamente en el tratamiento con yeso, está de acuerdo con los resultados de Belkacem and Nys (1995), que lo atribuyen a la competencia entre el C orgánico disuelto y los aniones  $SO_4^{2-}$  por las posiciones de cambio positivamente cargadas.

En el perfil de Cañamero, la aplicación de yeso dio lugar en el horizonte Ap, a una disminución del contenido en C no hidrolizable y a un aumento de la concentración de los ácidos húmicos, lo que produjo una mayor cantidad de Al extraído unido a la materia orgánica que en la muestra sin tratar. Por tanto, la aplicación de yeso produce una marcada despolimerización de los compuestos orgánicos no hidrolizables. La aplicación de caliza+yeso no conduce a una disminución tan marcada en el contenido de C no hidrolizable como el yeso, siendo la cantidad de Al unido a la materia orgánica similar a la de la muestra control, posiblemente por el pH (5.9) mas alto de las muestras tratadas con caliza+yeso que las tratadas con yeso solo (pH 4.5).

La aplicación de la enmienda de yeso en el horizonte Ap de Cañamero, produce una disminución en el contenido de hematites. También en este horizonte, y basado en las

cantidades similares de Al extraído con citrato y dcb en la muestra control, se puede suponer que en la red de la hematites no hay sustituciones isomórficas de Fe por Al.

En las muestras control y en las enmendadas con yeso de Cañamero, el Al adsorbido es mayor que el cambiante y el unido a la materia orgánica, mientras que en Arañuelo el contenido de Al cambiante es el más elevado. Soon (1993) señaló que las extracciones con KCl (Al cambiante) y  $\text{CuCl}_2$  (Al unido a la materia orgánica) estiman la proporción del Al monomérico y que la extracción siguiente con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a pH 4 (Al adsorbido), funciona posiblemente a través de la despolimerización de los Al-OH polinucleares adsorbidos en las superficies de la arcilla o de la materia orgánica. Por todo lo anterior, se puede concluir que en el perfil de Cañamero el Al presente es fundamentalmente polimérico mientras que en Arañuelo es monomérico.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Profs. Drozd y Weber el estudio de la materia orgánica. Esta investigación fue financiada por el Proyecto DGICYT PB94-39.

## REFERENCIAS

Belkacem, S. and Nys, E. 1995. Consequences of liming and gypsum top-dressin on nitrogen and carbon dynamics in acid forest soils with different humus forms. *Plant and Soil*, **173**, 79-88.

García-González, M.T., Vizcayno, C. and Cortabitarte, J. 2000. Influence of kaolinite and sulfate on the formation of hydroxy-aluminum compounds. *Clays and Clay Minerals*, **48**. 85-94.

Fernández-Sanjurjo, M.J., Alvarez, E. y García-Rodeja E. 1995. Efecto del encalado sobre ciertas propiedades de la solución del suelo, la fracción coloidal y la disponibilidad del fósforo. *Revista de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo* **1**, 119-127.

Mehra, O.P. and Jackson, M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Proceedings 7th National Conference. Clays and Clay Minerals* **9**, 317-37.

- Oates, K.M. and Caldwell, A.G. 1985. Use of by-product gypsum to alleviate soil acidity. *Soil Science Society of America Journal*, **49**, 915-918.
- O'Brien, L.O. and Sumner, M.E. 1988. Effects of phosphogypsum on leachate and soil chemical composition. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **19**, 1319-1329.
- Pavan, M.A., Bingham, F.T. and Pratt, P.F. 1984. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminum following lime or gypsum applications to a Brazilian Oxisol. *Soil Science Society of America Journal*, **48**, 33-38.
- Santano Arias, J. and Espejo Serrano, R. 1997. Effects of lime and gypsum amendments on cation redistribution and copper, zinc and manganese availability in a Paleixerult from SW Spain. *Agrochimica*, **41**, 233-240.
- Schultz, L.G. 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *US. Geological Survey Profesional Paper*, 391-C, C1-C31. United States Government Printing Office, Washington, D.C.
- Shainberg, Y., Sumner, M.E., Miller, W.P., Farina, M.P.W., Pavan, M.A. and Fey, M.V. 1989. Use of gypsum on soils: A review. *Advances in Agronomy*, **9**, 1-111.
- Soon, Y.K. 1993. Fractionation of extractable aluminum in acid soils: a review and a proposed procedure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **24**, 1683-1708.
- Sumner, M.E. 1993. Gypsum and acid soils: The world scene. *Advances in Agronomy*, **51**, 1-32.
- Tiurin, I.V. 1951. Vers une méthode d'analyse pour l'étude comparative des constituants de l'humus du sol. *Travaux de l'Institut des sols Dokutchaiev*, **38**, 32p.

## Figuras y Tablas.

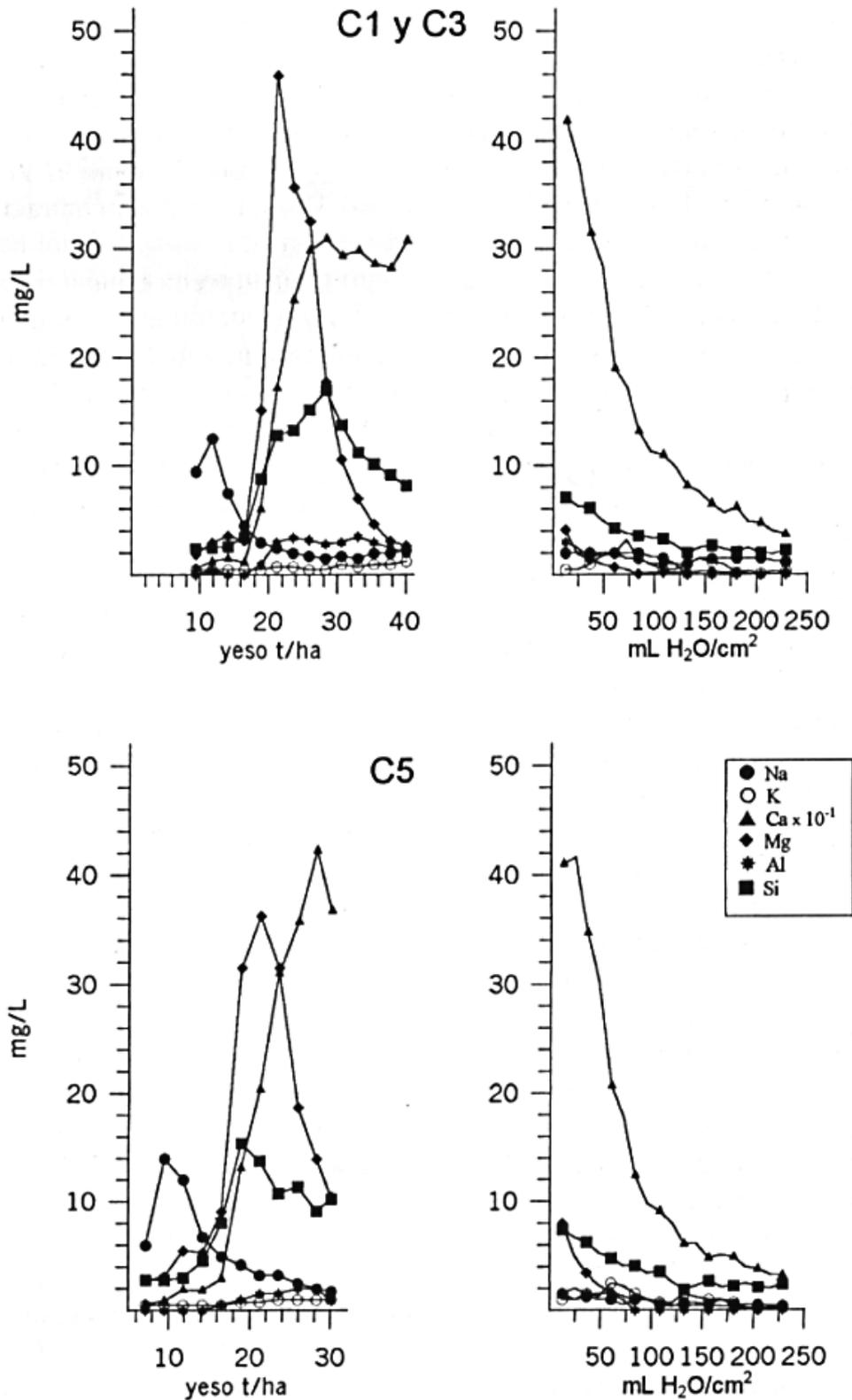


Figura 1. Análisis químicos de Na, K, Ca, Mg, Al, y Si, en las soluciones de los lixiviados y lavados del perfil de Cañamero.

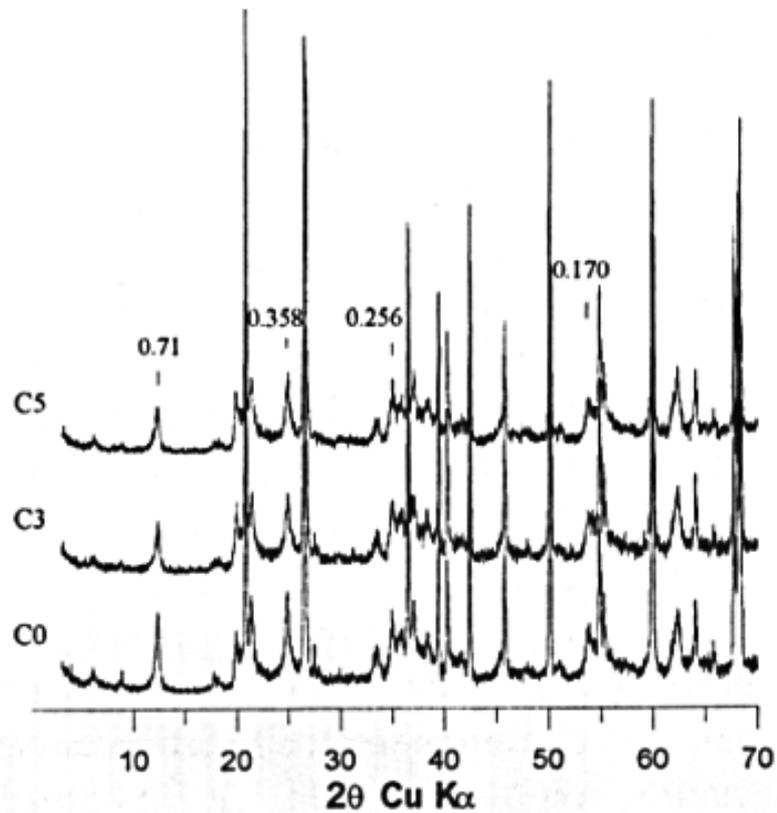


Figura 7. Difractogramas de la fracción total ( $\leq 2\text{mm}$ ) del horizonte Bt1 del perfil de Cañamero. C0 muestras control; C3 muestras tratadas con  $40\text{ t ha}^{-1}$  de yeso; C5 muestras tratadas con  $17.5\text{ t ha}^{-1}$  de caliza +  $30\text{ t ha}^{-1}$  de yeso (valores de  $d$  en nm).

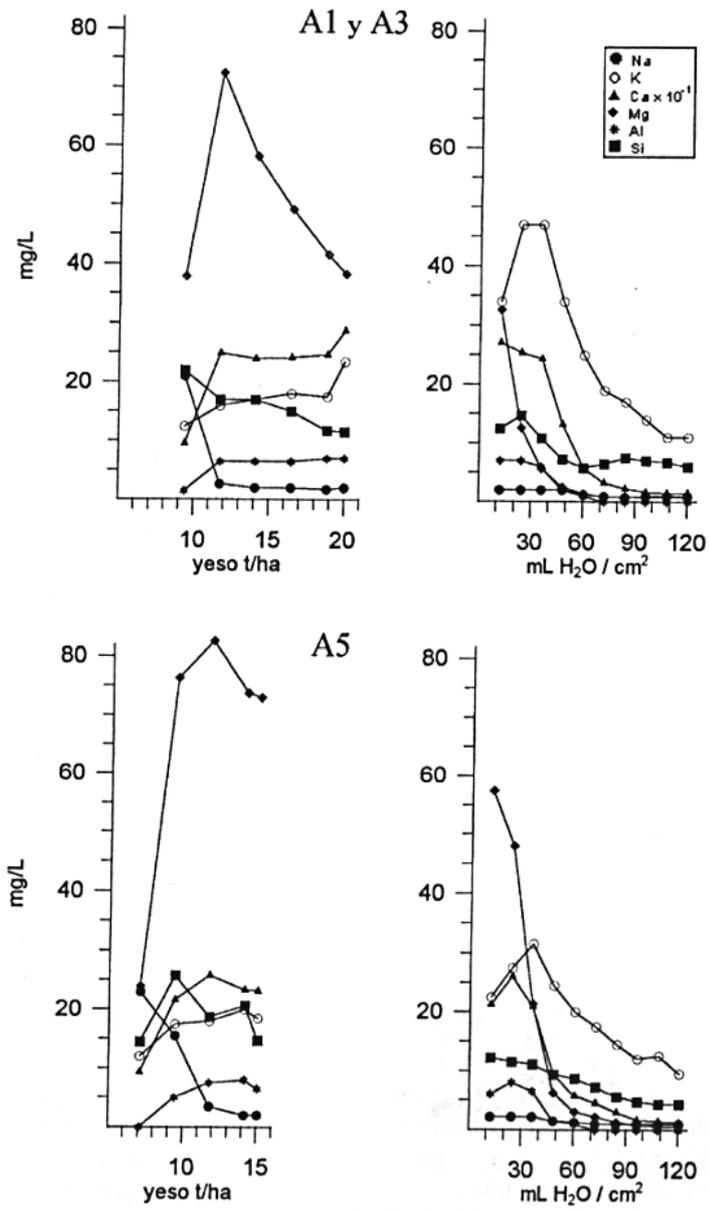


Figura 2. Análisis químicos de Na, K, Ca, Mg, Al, y Si, en las soluciones de los lixiviados y lavados del perfil de Arañuelo.

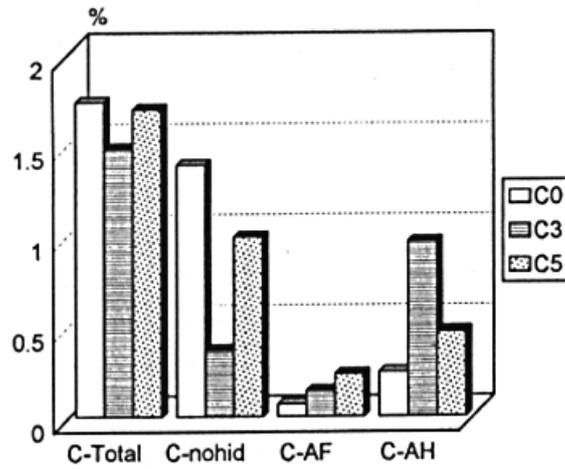


Figura 3. Determinaciones de la materia orgánica, carbono total, carbono no hidrolizable y ácidos húmicos y fúlvicos. C0 muestras control; C3 muestras tratadas con 40 t ha<sup>-1</sup> de yeso; C5 muestras tratadas con 17.5 t ha<sup>-1</sup> de caliza + 30 t ha<sup>-1</sup> de yeso.

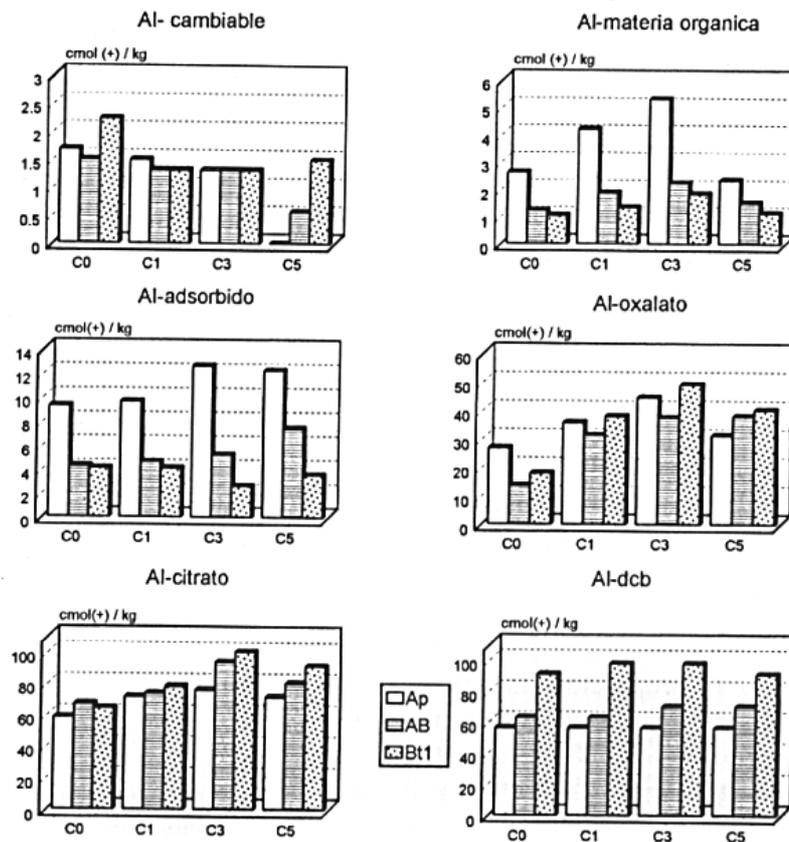


Figura 4. Diferentes formas de aluminio extraíble en el perfil de Cañamero. C0 muestras control; C1 muestras tratadas con 20 t ha<sup>-1</sup> de yeso; C3 muestras tratadas con 40 t ha<sup>-1</sup> de yeso; C5 muestras tratadas con 17.5 t ha<sup>-1</sup> de caliza + 30 t ha<sup>-1</sup> de yeso.

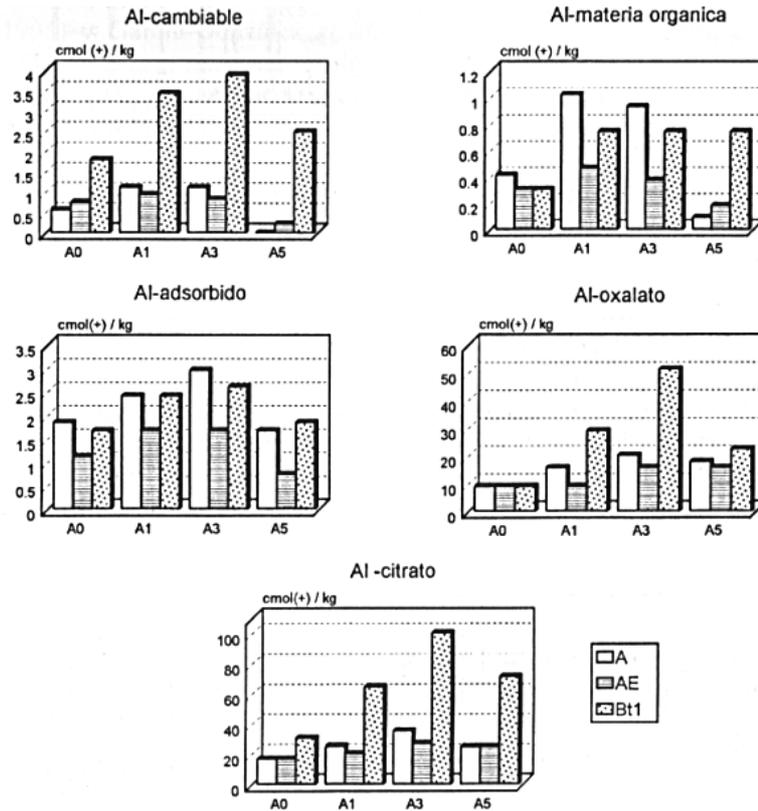


Figura 5. Diferentes formas de aluminio extraíble en el perfil de Arañuelo. A0 muestras control; A1 muestras tratadas con 10 t ha<sup>-1</sup> de yeso; A3 muestras tratadas con 20 t ha<sup>-1</sup> de yeso; A5 muestras tratadas con 8.7 t ha<sup>-1</sup> de caliza + 15 t ha<sup>-1</sup> de yeso.

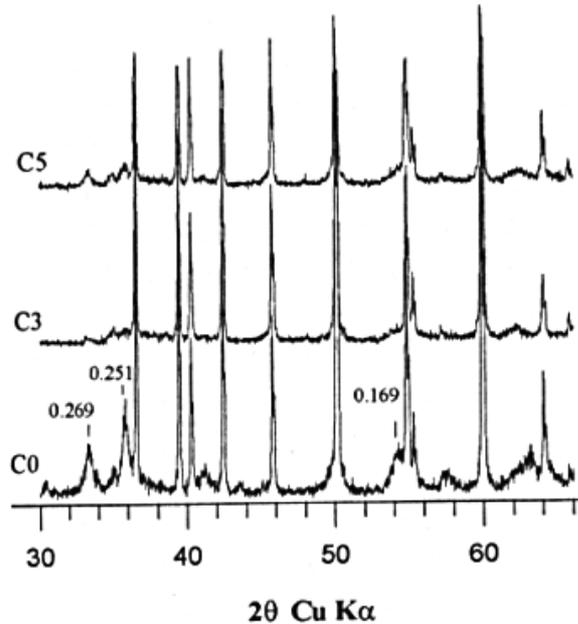


Figura 6. Difractogramas de la fracción total ( $\leq 2\text{mm}$ ) del horizonte Ap del perfil de Cañamero. C0 muestras control; C3 muestras tratadas con 40 t ha<sup>-1</sup> de yeso; C5 muestras tratadas con 17.5 t ha<sup>-1</sup> de caliza + 30 t ha<sup>-1</sup> de yeso (valores de d en nm).

Tabla 1. Características morfológicas y químicas de los perfiles

Perfil	Horizonte	Prof. cm	Color	pH		MO g.kg <sup>-1</sup>	Arena	Limo g.kg <sup>-1</sup>	Arcilla
				H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>				
CA	Ap	0-33	10YR3/2.5	5.1	4.3	29.9	692	250	58
	AB	33-56	10YR5/5	4.9	4.3	5.4	558	221	221
	Bt1	56-100	7.5YR5.5/6	4.8	4.3	4.0	509	167	324
	Bt2	100-210	2.5YR4/7	4.8	4.2	nd	483	104	413
AR	A	0-50	10YR4/3	5.1	4.4	7.7	710	245	45
	AE	50-88	10YR5.5/4	4.6	4.1	2.6	826	150	24
	Bt	88-126	10YR5.5/3	4.9	4.1	1.8	606	205	189

Tabla 2. Composición mineralógica semicuantitativa (% relativo entre muestras) del perfil de Cañamero

Fracción	Hor.	Q	F	G	H	Gb	Lam	C	I	V
≤ 2μμ	Ap	37	tr	2	20	tr	38	--	--	--
	AB	29	tr	4	13	tr	52	--	--	--
	Bt1	19	tr	6	9	tr	64	--	--	--
	Bt2	12	tr	6	12	tr	67	--	--	--
≤ 2μ μ	Ap	tr	tr	4	6	tr		53	16	17
	AB	tr	tr	5	5	tr		58	20	10
	Bt1	tr	tr	5	4	tr		71	11	6
	Bt2	tr	tr	4	6	tr		73	12	2

Q cuarzo, F feldespato, G goetita, H hematita, Gb gibsita,

Lam laminares C caolinita, I ilita, V vermiculita, tr trazas, --no determinado

Tabla 3. Composición mineralógica semicuantitativa (% relativo entre muestras) del perfil de Arañuelo

Fracción	Horizonte	Q	F	Lam	C	I	E
≤ 2μμ	A	21	65	14	--	--	--
	AE	19	64	17	--	--	--
	Bt	14	46	40	--	--	--
≤ 2μ μ	A	6	12		25	53	4
	AE	8	12		27	50	3
	Bt	6	6		31	42	15

Q cuarzo, F feldespato, Lam laminares, C caolinita, I ilita,

E esmectita, -- no determinado