

ESTUDIOS DEL MOVIMIENTO, ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE SULFATO EN SUELOS  
TROPICALES, USANDO AZUFRE RADIOACTIVO

Por

REMBERTO LLANOS LLANOS

Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA  
Centro de Enseñanza e Investigación  
Turrialba, Costa Rica

Mayo, 1966

ESTUDIOS DEL MOVIMIENTO, ADSORCION Y DESORCION DE SULFATO EN SUELOS  
TROPICALES, USANDO AZUFRE RADIOACTIVO

Tesis

Presentada al Consejo de la Escuela para Graduados como  
requisito parcial para optar al grado

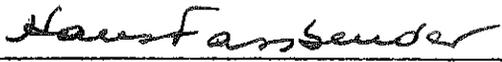
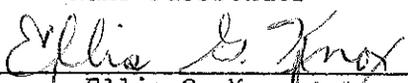
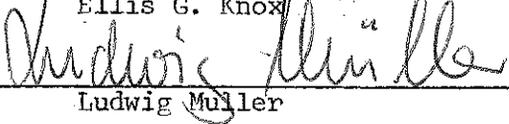
de

Magister Scientiae

en el

Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA

APROBADO:

	Consejero
Elemer Bornemisza	
	Comité
Hans Fassbender	
	Comité
Ellis G. Knox	
	Comité
Ludwig Müller	

Mayo, 1966

A mis padres y  
hermanos

### AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su reconocimiento a los miembros de su Comité Consejero doctores Muller, Fassbender, Knox y en especial al Dr. Elemer Bornemisza, Consejero Principal por su orientación en el trabajo de tesis.

Al Prof. Steen Justesen ex-miembro del Comité Consejero por sus valiosas sugerencias en Estadística. A la Srta. Hazel Hodgson por el trabajo de mecanografía.

Al programa de Energía Nuclear del Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la Organización de Estados Americanos, por concederle una beca que hizo posible la realización de esta tesis. A sus compañeros y amigos por el interés y estímulo en sus estudios.

## BIOGRAFIA

El autor nació en la ciudad de Tonja, Bolivia en el año 1939.

Sus estudios universitarios los realizó en la Universidad Nacional de Tucumán (Argentina), donde se graduó de Ingeniero Agrónomo en 1962.

Después de egresar fue contratado por la misma Universidad como técnico en la Cátedra de Biometría y Técnica Experimental de la Facultad de Agronomía, hasta julio de 1964.

También se desempeñó como Ayudante Docente de Física I. y Física II en la misma Facultad desde 1960 a 1963.

En septiembre de 1964 ingresó al Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la Organización de Estados Americanos como estudiante graduado de la Disciplina de Fitotecnia y Suelos (Programa de Energía Nuclear), recibiendo de "Magister Scientiae" el 26 de mayo de 1966.

## CONTENIDO

	<u>Página</u>
LISTA DE CUADROS .....	vi
LISTA DE FIGURAS .....	vii
I. INTRODUCCION .....	1 ✓
II. REVISION DE LITERATURA .....	3
1. Fuentes, transformaciones y balance del azufre en el suelo .....	3
2. Movimiento del azufre en el suelo .....	7 ✓
3. El fenómeno de adsorción .....	10
4. Adsorción de sulfato por el suelo .....	11
III. MATERIALES Y METODOS .....	14
1. Suelos estudiados .....	14
2. Métodos de Laboratorio .....	19
a. Movimiento de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en columnas de suelo .....	19 ✓
b. Adsorción de sulfato por los suelos .....	21
c. Desorción de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ fijado por los suelos .....	21
IV. RESULTADOS Y DISCUSION .....	23
1. Movimiento del $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en columnas de suelo .....	23 ✓
2. Adsorción de sulfatos por el suelo .....	37
3. Desorción de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ fijado por los suelos .....	44
V. CONCLUSIONES .....	54
RESUMEN .....	55
SUMMARY .....	57
LITERATURA CITADA .....	59

## LISTA DE CUADROS

<u>Cuadros</u>	<u>Página</u>
1 Algunas propiedades químicas y físicas de los suelos Colorado, Cervantes y Los Ahogados .....	18
2 Penetración del $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en las columnas de suelo de la serie Colorado. Datos en porcentaje del total de radiactividad recuperada en los segmentos de las columnas.....	24
3 Penetración del $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en las columnas de suelo de la serie Cervantes. Datos en porcentaje del total de radiactividad recuperada en los segmentos de las columnas.....	27
4 Penetración del $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en las columnas de suelo de la serie Los Ahogados. Datos en porcentaje del total de radiactividad recuperada en los segmentos de las columnas...	31
5 Sulfato recogido en los extractos, en $\mu\text{g}$ de S. ....	33
6 Microgramos ( $\mu\text{g}$ ) de S adsorbidos/gramo de suelo de soluciones que contienen variables cantidades del anión.....	38
7 Desorción de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ de los suelos en sucesivas extracciones con agua. Resultados en porcentaje de la radiactividad inicial .....	45
8 Desorción de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ de los suelos en sucesivas extracciones con soluciones de fosfatos conteniendo 200 ppm y 1000 ppm de P. Resultados en porcentaje de la radiactividad inicial.....	49
9 Desorción total de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en siete extracciones con agua y fosfatos en las tres series de suelo. Datos expresados en porcentaje de la radiactividad inicial. ....	52

## LISTA DE FIGURAS

<u>Figura:</u>	<u>Página</u>
1 Distribución de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en las columnas de suelo de la serie Colorado. Arriba horizonte A. Abajo horizonte B. (1) Testigo (2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3) $\text{K}_2\text{SO}_4$ (4) Superfosfato triple. ....	25
2 Distribución de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en las columnas de suelo de la serie Cervantes. Arriba horizonte A. Abajo horizonte B. (1) Testigo (2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3) $\text{K}_2\text{SO}_4$ (4) Superfosfato simple (5) Superfosfato triple. ....	28
3 Distribución de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en las columnas de suelo de la serie Los Ahogados. Arriba horizonte A. Abajo horizonte B. (1) Testigo (2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3) $\text{K}_2\text{SO}_4$ (4) Superfosfato simple (5) Superfosfato triple. ....	32
4 Adsorción de $\text{SO}_4^{-2}$ por los suelos en función de la concentración. (a) Horizontes A. (b) Horizontes B. (1) Serie Colorado (2) Serie Cervantes (3) Serie Los Ahogados. ....	40
5. Isotermas de Freundlich ajustadas a los datos de adsorción. (a) Horizontes A. (b) Horizontes B. (1) Serie Colorado (2) Serie Cervantes (3) Serie Los Ahogados. ....	40
6 Relación entre la fracción de arcilla + limo y el $\text{SO}_4^{-2}$ adsorbido por los suelos de una solución con 100 ppm de S. ....	43
7. Desorción de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ de los suelos con agua. (a) Horizontes A. (b) Horizontes B. ....	47
8. Relación entre la fracción de arcilla + limo y la desorción de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ por los suelos. ....	
9 Desorción de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ de los suelos con una solución de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ que contiene 200 ppm de P. (a) Horizontes A. (b) Horizontes B. ....	50
10 Desorción de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ de los suelos con una solución de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ que contiene 1000 ppm de P. (a) Horizontes A. (b) Horizontes B. ....	51

## I. INTRODUCCION

El suelo es uno de los factores de producción más importantes. El espacio radical, el agua y la aereación, la temperatura del suelo, y disponibilidad de nutrimentos, son todos factores de producción que dependen del suelo. Otros factores de producción son de carácter climático como la temperatura y humedad del aire; luminosidad.

La fertilidad es la capacidad de un suelo de poner en disponibilidad para las plantas los elementos químicos necesarios para su crecimiento. Los nutrimentos inorgánicos que las plantas necesitan son: nitrógeno, fósforo y potasio llamados elementos mayores por que son necesarios en grandes cantidades; calcio magnesio y azufre denominados elementos secundarios y Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Cl y Na como elementos menores por ser necesarios en pequeñas cantidades. Todos ellos deben encontrarse con proporciones adecuadas en el suelo.

Dado que muchos suelos de cultivo no pueden aportar los elementos nutritivos necesitados por la planta es necesario fertilizar, así se han desarrollado las prácticas de abonomiento y la industria de fertilizantes.

Generalmente se aplican en los fertilizantes los elementos NPK y algunas veces Ca y Mg. Los otros elementos constituyen componentes accesorios de muchos fertilizantes, y su aplicación directa como fertilizante toma día a día mayor incremento.

Entre las formas naturales del azufre se encuentran, además del azufre de componentes orgánicos, los sulfatos y algunos sulfuros. A través del proceso de la meteorización de los minerales del suelo son liberados también iones sulfurosos que pasan a la solución del suelo.

Dado el proceso acelerado de meteorización en los trópicos los aniones sulfato, resultados de este proceso de meteorización, son lavados por el

agua de lluvia debido a su gran solubilidad; aún en los suelos con grandes reservas de azufre de estas regiones húmedas el agua de lluvia puede lavar a un ritmo mayor que la velocidad con que llegan los sulfatos a la solución del suelo; poniendo así en peligro el abastecimiento de este elemento a los cultivos.

Los sulfatos agregados al suelo con los fertilizantes, por ejemplo con el uso de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , y superfosfatos, son solubles y así pueden tener el mismo destino. La solubilidad hace posible la pérdida de grandes cantidades de sulfatos a través del suelo a profundidades en que las plantas no pueden aprovecharlos.

Sin embargo los suelos tienen propiedades mineralógicas, físicas y químicas que les da cierta capacidad de retener los aniones sulfato, limitando el lavado y actuando como un reservorio del nutrimento; siempre y cuando el sulfato retenido sea luego disponible para las plantas.

Es claro que del conocimiento de los factores que provocan el lavado de sulfato de los suelos del mecanismo por el cuál los suelos retienen y liberan los aniones sulfato, surge la posibilidad de poder controlar, aunque sea en parte, las pérdidas de sulfato y con ellas el efecto detrimental en la fertilidad del suelo.

Este trabajo es una contribución a este conocimiento, diseñado con el propósito de estudiar:

1. El movimiento y distribución del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en el suelo en función de las propiedades mineralógicas, físicas y químicas de los suelos. Efecto de los fertilizantes en el movimiento de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ .

2. La capacidad de adsorción de sulfatos por los suelos.

3. La desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  fijado por los suelos, efecto del fosfato en este proceso.

## II. REVISION DE LITERATURA

### 1. Fuentes, transformaciones y balance del azufre en el suelo.

El contenido de azufre total de un suelo varía entre un rango de 0.01% a 0.15% con un promedio de 0.05% (31).

Como promedio las rocas igneas contienen 0.002% de azufre, las areniscas 0.07%, calizas 0.105%. El azufre de las rocas asegura una reserva constante de este elemento.

El azufre está presente en los suelos en forma inorgánica y orgánica.

Las fuentes principales la constituyen los sulfatos como yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) así como algunos sulfuros, la piritita  $\text{FeS}_2$ , la pirotita  $\text{FeS}$ , la esfalerita  $\text{ZnS}$  y calcopirita  $\text{CuFeS}_2$  (31, 51). Estas formas son relativamente solubles. Los suelos cultivados en regiones tropicales tienen de 2 a 500 ppm de sulfatos solubles (3, 28, 31).

El azufre orgánico, que principalmente forma parte de los sulfoproteínas constituye una fracción importante del azufre total en suelos húmicos (34).

Otra fuente de azufre en el suelo es la que incorpora el agua de lluvia. La atmósfera contiene azufre en forma de  $\text{SO}_2$ , gas que se disuelve en el agua atmosférica y de esa manera es llevado al suelo por la precipitación pluvial. Crocker (16) señala como promedio 5 kilogramos por hectárea y por año, con cantidades mucho mayores en zonas industriales.

La fertilización constituye otra fuente de azufre. Cuando se agrega nitrógeno en forma de sulfato de amonio se agrega azufre, también se incorpora azufre cuando se fertiliza con sulfato de potasio y superfosfato simple. Los fertilizantes pueden incorporar azufre en cantidades suficientes

para satisfacer, las necesidades de la nutrición vegetal, dependiendo de la cantidad aplicada (16).

Por último, prácticas agrícolas como el empleo de insecticidas y fungicidas para el control de plagas y enfermedades de los cultivos incorporan al suelo frecuentemente pequeñas cantidades de azufre (28).

Los procesos de transformación del azufre en el suelo incluyen gran cantidad de reacciones y posibilidades.

La meteorización es un fenómeno muy importante por el cual el azufre de los minerales sulfuros es transformado a iones sulfato, forma aprovechable por las plantas. La velocidad con que pasan los sulfuros a formas oxidadas depende de los factores de la meteorización como principalmente humedad y temperatura y temperatura; por eso que este proceso es rápido en el trópico.

Cuando la materia orgánica es descompuesta por los microorganismos la fracción de azufre puede ser reducida a  $H_2S$  como producto final de descomposición (51).

El  $H_2S$  se combina con el oxígeno para dar azufre elemental y agua, según la reacción  $2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + S_2 + 122 \text{ Kcal}$ . Esta reacción puede ser puramente química ó con participación de bacterios, ya que varios bacterios como Thiothrix, Thiobacillus y otros asimilan el sulfuro de hidrógeno, para sostener su energía, y producen azufre elemental ó ácido sulfúrico directamente (1, 51).

El azufre elemental resultado de estos procesos químicos o biológicos, es oxidado a ácido sulfúrico por los bacterios autótrofos, con la siguiente reacción  $S_2 + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 282 \text{ Kcal}$ . Estos bacterios obtienen su energía de la oxidación del azufre. Por último, el ácido sulfúrico se

combina con varias bases para formar los sulfatos; ejemplo,  $H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$  (52).

La parte de sulfuro de hidrógeno que los microorganismos asimilan para síntesis de sus proteínas puede ser liberado cuando los tejidos son descompuestos al morir los microorganismos.

En condiciones anaeróbicas los sulfatos pueden ser usados por las bacterias como fuente de oxígeno. Esta reducción resulta en la producción de  $H_2S$ , gas que despide un olor característico, y es común en ciertos suelos pantanosos (28, 51).

Las transformaciones del azufre comprenden procesos de oxidación y reducción síntesis en proteínas y la descomposición de éstas. Para un adecuado progreso de estos procesos se requieren condiciones favorables del suelo, como la presencia de materia orgánica, buena aireación, temperatura no muy baja, y presencia de agua en cantidades que no superen el 50% de saturación (51).

Las plantas consumen azufre en cantidades variables dependiendo de la especie y su edad.

Según Kamprath y otro (30) el algodón y la soya consumen considerablemente más azufre que los cultivos de tabaco y maíz. Asimismo, según estos autores el contenido de azufre en el maíz no cambia con la madurez, mientras que en las plantas de algodón, soya y tabaco el contenido de azufre decrece con la edad.

Crocker (16) da las siguientes cantidades de consumo de azufre por diferentes cultivos:

maíz	16	Kilogramos por hectárea con rend. de	88.10	hectolitros
alfalfa	45.9	" " " de	20	toneladas
tabaco	8.4	" " " de	5.000	Kilogramos
repollo	39.6	" " " de	352.40	Hectolitros

Lawton (31) señala que como promedio una hectárea de cultivo removerá de 10 a 30 kilogramos de azufre del suelo por año.

Las plantas utilizan el azufre para sintetizar algunos compuestos. El azufre es constituyente de la metionina, cistina y cisteína, aminoácidos esenciales en las plantas. La metionina contiene 21% de azufre y cistina 27%. El azufre es constituyente de otros compuestos orgánicos como por ejemplo aneurina, biotina, etc. aunque en menor proporción (28).

El azufre que se encuentra en el suelo ya sea en forma natural o agregado como fertilizante sufre pérdidas por remoción de los cultivos, por lavado y erosión.

Del balance del azufre en el suelo, es decir de la diferencia de las ganancias y pérdidas, depende la capacidad de un suelo de abastecer con este elemento las necesidades de los cultivos. A medida que se tecnifica la agricultura al buscar mayores rendimientos es más necesario ese abastecimiento, debido a cosechas mayores.

Los informes (33, 38, 39, 40, 43, 45, 49) sobre deficiencias de azufre provienen de diferentes regiones. En regiones donde se usan fórmulas concentradas de abonos se hacen más frecuentes las deficiencias.

Estudios de McClung y otros (38) en el área central del Brasil, indican que los bajos contenidos de fósforo y azufre en los suelos son factores limitantes en el crecimiento de gramíneas. Parece que las reservas minerales de azufre en suelos seniles de esta región son escasas, agudizadas con el cultivo continuo. Los suministros de azufre provenientes de las

reservas naturales de este suelo dependen en gran parte de la descomposición de la materia orgánica. En ensayos (39) de fertilización de pasturas con S solo y en combinación con P, resultaron incrementos hasta de seis veces más la producción de materia seca en esta región del Brasil.

Las deficiencias de azufre son comunes en algunos suelos de los Estados Unidos de acuerdo a Ensminger (21) y Harward y otros (24). Nueva Zelanda (43) y Australia (49) también tienen áreas de respuesta a la fertilización con azufre.

En cuanto a Costa Rica, Bornemisza (3) indica que el contenido de azufre extraíble es bajo en las principales series de suelos de la Meseta Central con excepción de los horizontes B de los suelos lateríticos que tienen cantidades apreciables. No existe información sobre el estado nutricional de azufre de los cultivos en estos suelos.

Ultimamente, Muller (45) informa de deficiencias de azufre en cultivos de café en dos áreas del El Salvador. Ensayos de invernadero llevados a cabo por este autor confirmaron la deficiencia de azufre en esos suelos. Es interesante señalar el efecto notable que consiguió en esos ensayos. Fertilizando el subsuelo con NPK+S consiguió un aumento en peso fresco hasta de 1.492% en relación al fertilizado con NPK, y de 19.728% si se relaciona con el testigo que no recibió ningún tratamiento.

Es posible que se descubran nuevas áreas de deficiencias a medida que progresen los estudios de los suelos en la América tropical.

## 2. Movimiento del azufre en el suelo.

La solubilidad de los sulfatos ocasiona pérdidas por lavado en proporciones que superan a las requeridas por los cultivos (16, 47).

Chao y otros (8) han estudiado el movimiento del sulfato a través de columnas de suelo, en distintos suelos del Estado de Oregon en los EE. UU., utilizando el  $^{35}\text{S}$  como trazador. Estos autores encontraron que el volúmen de agua de lavado que recibe el suelo, el encalado, y la aplicación de fosfatos aumentan las pérdidas. Mayores cantidades de agua significaron mayor movimiento de azufre a través de las columnas, en proporciones dependientes de los suelos. Según estos autores el encalado a razón de 4 toneladas de  $\text{CaCO}_3$ , por hectárea ya provocó importantes pérdidas. Los mismos autores encontraron menos efecto con fosfato. MacIntire y otros (41, 42) encontraron también que el encalado de suelos ácidos aumenta la salida de sulfatos del suelo. Ensminger (21) informa de resultados parecidos en suelos de Alabama.

Las lluvias de las regiones tropicales efectúan una sustancial remoción de azufre de los suelos (16, 41). En Costa Rica, Ramos (47) ha estudiado la pérdida de aniones del suelo en lisímetros. En lo que se refiere al sulfato, las pérdidas encontradas son muy variables dependiendo principalmente del suelo; así suelos volcánicos perdieron hasta un 88% del sulfato agregado a los lisímetros, en cambio los lateríticos no perdieron más del 10%.

La mayoría de los investigadores (16, 21, 41, 42, 47) encuentran grandes diferencias de lavado de sulfatos entre los suelos estudiados. La explicación está en el diferente poder fijador de los suelos, aspecto que se discute más adelante.

MacIntire y otros (41) señalan que los sulfatos de Ca, Mg, y K se lavan similarmente. En cambio Chao y otros (10) han demostrado que el calcio favorece la retención de sulfatos en comparación con el potasio y sodio, lo que está de acuerdo con la solubilidad de las sales correspondientes.

El efecto de sales explicado por Matson (38) tiene importancia en la variación de la concentración de aniones en la solución exterior del suelo, y consiguientemente en el lavado de sulfatos. Definimos como solución exterior, aquella solución libre que se rige por la ley de los electrolitos y solución interna o micelar una solución especial bastante concentrada cercana a la micela.

Matson (36) postula que la concentración de aniones en la solución exterior es determinada por: 1. El producto de solubilidad de los complejos de aniones en la solución interna. 2. La distribución de Donnan de los aniones difusibles entre las soluciones interna y externa. 3. La clase y contenido de sales presentes.

Para un suelo que contiene cierta cantidad de KCl el equilibrio  $\text{SO}_4\text{-Cl}$  puede ser escrito:

$$\frac{X_{\text{SO}_4}}{Y_{\text{SO}_4}} = \frac{X_{\text{Cl}}}{Y_{\text{Cl}}}$$

donde:

$X_{\text{SO}_4}$	actividad del sulfato en la sol. exterior
$Y_{\text{SO}_4}$	" " " interior
$X_{\text{Cl}}$	" cloro " exterior
$Y_{\text{Cl}}$	" " " interior

Por dilución de la solución exterior,  $Y_{\text{Cl}}$  decrece y la relación cambia. Pero como  $Y_{\text{SO}_4}$  es constante, el correspondiente incremento de la relación es causada por un incremento de  $X_{\text{SO}_4}$ . Por este medio, progresivas adiciones de agua al suelo incrementan la concentración de sulfatos en la solución exterior. La reacción que tiene lugar es la liberación del sulfato retenido por el suelo;  $\text{SO}_4\text{ ad.} \rightarrow Y_{\text{SO}_4} \rightarrow X_{\text{SO}_4}$ . Por adición de sales neutras la reacción iría en dirección opuesta. Esto es que las sales inducen retención y disminuyen la solubilidad.

Se estima (16) como promedio 45 kilogramos de azufre por hectárea y por año la cantidad perdida por lavado. Este sulfato se encuentra en las aguas de escurrimiento, las cuales contienen cantidades apreciables de sulfatos removidos del suelo, dependiendo el monto del suelo y cantidad de precipitación pluvial (2). El sulfato puede perderse por solubilización o en las partículas de suelo que el agua de escurrimiento arrastra.

Las grandes pérdidas de azufre en las regiones tropicales, que llevan frecuentemente a deficiencias que perjudican las cosechas, son contrarrestadas en parte por la capacidad de retención de los suelos. En la medida que esta retención sea luego disponible para las plantas puede constituir una reserva de importancia práctica.

### 3. El fenómeno de adsorción.

En la superficie de los sólidos pueden haber átomos y moléculas que tienen valencias u otras fuerzas de atracción que no son completamente balanceadas como el caso de los átomos y moléculas del interior de los sólidos las cuales son circundadas por otras moléculas. Por esta razón muchos sólidos atraen gases o solutos a su superficie; este fenómeno es llamado adsorción (4).

La intensidad de la adsorción depende generalmente de la naturaleza específica del sólido adsorbente, de las moléculas que son adsorbidas; de la concentración o presión y de la temperatura. La adsorción es un fenómeno de superficie y por eso depende del área de la superficie expuesta (4, 17).

Para una superficie dada del adsorbente la cantidad de material adsorbido depende de la concentración del material alrededor del adsorbente. Esta dependencia puede ser representada por la isoterma de adsorción de Freundlich,  $x/m=kc^n$ ; donde  $x/m$  es la cantidad de material adsorbido por

unidad de material adsorbente,  $c$  la concentración de la solución en equilibrio;  $k$  y  $n$  constantes dependientes del material adsorbente y adsorbente y adsorbido, y en general determinadas para condiciones experimentales para cada temperatura, soluto y adsorbente (7).

Otra ecuación ha sido desarrollada por Langmuir, citado por Daniels (17), en 1918. Esta derivación está basada sobre el hecho que un sólido tiene un cristal reticulado y los átomos de la superficie están arreglados en forma ordenada. Cada átomo en la superficie tiene valencias o fuerzas libres las cuales son disponibles para fijar una y solamente una molécula de la fase gaseosa o de la solución.

De esta manera existe un continuo movimiento de moléculas de la fase exterior a la superficie y en dirección opuesta. La cantidad de material adsorbido ( $y$ ) está dada por la ecuación:  $y = \frac{abc}{1 + ac}$  donde  $a$  y  $b$  son constantes y  $c$  concentración de la solución en equilibrio.

Se ha demostrado (4, 7, 37, 54) que las reacciones de adsorción son de naturaleza física y química; y que ambos tipos de adsorción pueden ser muy bien representados por la isoterma de adsorción de Freundlich o la ecuación de Langmuir.

#### 4. Adsorción de sulfato por el suelo.

Se ha observado (7, 11) que la retención de sulfato por el suelo es un fenómeno de superficie asociado con la fase sólida del sistema suelo.

De numerosas investigaciones realizadas (6, 8, 9, 10, 11, 12, 41, 50) se deduce que la adsorción depende de la naturaleza del coloide del suelo (sesquióxidos de Fe y Al, tipo de arcilla mineral en el suelo, materia orgánica), del pH del sistema y del tipo de cationes de cambio presentes.

Chao y otros (9, 11) encontraron una relación directa entre la retención de aniones y el contenido de sesquióxidos de Fe y Al de los suelos, especialmente en condiciones ácidas. Bajos pH activan los grupos básicos por aumentar la aceptación de protones (27).

Kamprath y otros (29), Chao y otros (7) encontraron que la adsorción de sulfatos es mayor en pH bajos. A pH arriba de 7 los sulfatos son muy poco retenidos. El efecto del pH ha sido atribuido a la neutralización de los grupos hidróxidos reemplazados por los aniones adicionales, y a la formación de sitios de retención protónica.

Toth (52) informa que la adsorción de aniones reduce el contenido de óxido de hierro libre en el suelo. Los aniones adsorbidos pueden ser cloruros, nitratos, sulfatos, fosfatos, ellos son intercambiables en ciertas condiciones (53). Según Matson (35) la relación  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$  es importante en la adsorción de aniones. A menor relación aumenta la adsorción de aniones por el suelo.

Se encontró (9) que las arcillas de baja densidad de carga favorecen la adsorción de sulfatos. Así la caolinita adsorbe más que illita y está más que montmorillonita. La alta densidad de carga de la montmorillonita puede provocar repulsión de aniones.

Las arcillas de tipo 1:1 desarrollan mayor número de cargas positivas por desprendimiento de OH de los bordes de sus cristales (37).

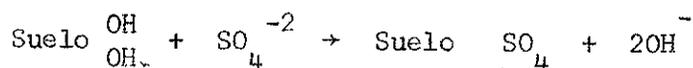
La materia orgánica aumenta la capacidad de adsorción de sulfatos por las cargas positivas que desarrolla en ciertas condiciones debido a sus propiedades anfotéricas (9).

Los cationes asociados con el sistema tienen un efecto apreciable sobre la adsorción de aniones. Esto se debe a que: el potencial zeta de los coloides del suelo decrece con la carga de los cationes cambiables e

incrementa con el tamaño del catión. Los cationes polivalentes, al reducir la doble capa difusa, aumentan las probabilidades de adsorción de sulfatos de manera que los coloides saturados con cationes divalentes adsorben más aniones que aquellos que tienen cationes monovalentes. El incremento de adsorción cuando el aluminio está presente es confundido con el efecto del pH bajo del sistema, pero es de esperar una mayor adsorción con el aluminio como tal (10, 48, 53).

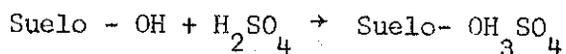
Resumiendo, en base a los trabajos realizados (6, 7, 12, 21, 29, 48), se concluye que el mecanismo de adsorción de aniones sulfato sería el siguiente:

1. Cambio de aniones debido a cargas positivas desarrolladas sobre los hidróxidos de aluminio y hierro, sobre los bordes de los cristales de arcillas a pH bajos, y/o materia orgánica. Como ejemplo para éste se puede citar la reacción demostrada por Chao y colaboradores (9).



2. Coordinación de iones sulfato con complejos de hidróxidos de aluminio y hierro, ó cambio de sulfatos con grupos hidroxil asociados con esos complejos.

3. Adición de aniones a grupos hidróxidos.



### III. MATERIALES Y METODOS

#### 1. Suelos estudiados

El estudio se realizó en suelos que representan considerable variación. Se estudió una serie volcánica, una de suelos aluviales y un latosol. A continuación se describen los suelos y en el Cuadro 1 se presentan algunas características físicas y químicas.

Serie Colorado. Es un latosol desarrollado sobre lava vieja, principalmente andesita del plioceno. La roca madre ha sido meteorizada desde entonces, alrededor de 15 millones de años, sin recibir otros depósitos geológicos excepto de ceniza volcánica en forma esporádica del volcán Turrialba en tiempos geológicos recientes (20, 25). Ocupa las pendientes o laderas del valle de Turrialba, y según Dóndoli y Torres (20) su característica principal es su color rojo dominante. Tiene alto contenido de sesquióxidos de hierro y aluminio y de fertilidad baja a muy baja (21). Según Hardy (25) es extremadamente deficiente en calcio y magnesio cambiables pero tiene una alta cantidad de potasio cambiante. El grado de saturación de bases es muy bajo, las relaciones calcio/magnesio y la relación bases divalente a monovalentes son también bajas, demostrando un marcado desbalance de nutrimentos.

Las reservas de material fresco meteorizable son pequeñas, según Dóndoli y Torres (2) son apenas el 0.92% en el suelo y 0.19% en el subsuelo.

#### Descripción del perfil:

0 - 30 cm. Color en seco gris muy oscuro 10YR 3/1. Textura franco-arcillosa. Estructura granular. Plástico y ligeramente adhesivo en húmedo y medianamente duro en seco. Mediano a alto contenido de materia orgánica. La permeabilidad

es alta a extremadamente alta. En esta zona se encuentra el mayor número de raíces.

30 cm. Color en seco pardo rojizo oscuro 5YR 3/4. Plástico y muy adhesivo en húmedo. Textura arcillosa. Estructura granular. Alta permeabilidad. Las raíces penetran fácilmente.

Serie Cervantes. Suelo joven formado sobre lava reciente. La roca madre es idéntica a la serie Colorado, normalmente andesita con algo de basalto. Es clasificado como Lithosol Azonal si está desarrollado sobre lava sólida o Regosol Azonal si está desarrollado sobre ceniza volcánica (25).

Los suelos de esta serie se encuentran localizados en dos áreas: en las zonas Cervantes y de Aquiares, interrumpidas por la serie Birrisito. Para este estudio se tomaron muestras de Aquiares.

La serie se caracteriza por tener suelos delgados y pedregosos, por su estado de meteorización poco avanzado y el color pardo oscuro casi negro de su superficie.

Según Dóndoli y Torres (20) el contenido promedio de minerales frescos es de 6.45% en el suelo y 8.24% en el subsuelo, en muestras en que la grava y las piedras han sido removidas. Este es mucho más alto que el de la serie Colorado de ahí que su fertilidad potencial se estima alta.

Descripción del perfil:

0 - 30 cm. Color en seco gris muy oscuro 10YR 3/1. Franco-arenos-arcilloso. Estructura granular. Abundantes piedras y rocosidad. Bastante grava fina. Alto contenido de materia orgánica. Abundantes raíces. Alta permeabilidad.

30 cm. Color en seco marrón pálido 10YR 6/3. Textura arenos-arcillosa, con presencia de fragmentos de roca no

meteorizada. Alto contenido de grava. Estructura granular. Ligeramente plástico en húmedo. Alta permeabilidad.

Las dos series de suelos están desarrolladas bajo la influencia de un clima caracterizado por altas temperaturas y precipitación durante todo el año. La lluvia es de 2600 mm. anuales. La evapotranspiración sólo alcanza a la mitad de la lluvia, quedando la otra mitad como exceso de agua que el suelo tiene que eliminar (5, 2).

Serie Los Ahogados. Estos suelos no han sido clasificados. Están formados sobre una masa volcánica compacta, llamada toba por Dóndoli (19). Según Dengo (18) estas tobas están formadas por andesita y pequeños cristales augita y magnetita encerrados en una matriz vítrea aglutinada. Dóndoli (19) indica que la composición química de la toba se caracteriza principalmente por su alto contenido de cuarzo, algunos feldespatos, muscovita y biotita.

Los suelos desarrollados sobre estas rocas tienen mucho cuarzo y una escasez de minerales que contienen los nutrimentos esenciales.

Estos suelos son superficiales, en algunos casos llegan solamente hasta 50 cm de profundidad. Su fertilidad es regular a mala. No tienen gran desarrollo, la materia orgánica forma solamente una capa delgada.

Descripción del perfil:

0 - 30 cm. En los primeros centímetros color en seco pardo grisáceo muy oscuro 10YR 3/2. Luego va cambiando su color en seco a pardo oscuro 10YR 4/2. No presenta moteamientos lo que significa drenaje adecuado. Textura arenosa. No forma terrones, su estructura es de grano simple. El mayor número de raíces se encuentran en la parte superficial.

30 cm. Color en seco amarillo palido 5Y 7/3. Textura arenosa, tiene mucha arena gruesa. Estructura de grano simple. Parece un depósito de material desmenuzado poco meteorizado. Presenta concreciones de hierro y manganeso.

En esta región la precipitación anual pluvial es de 1900 mm. y la temperatura media anual de 25°C. Corresponde a la zona tropical seca de Costa Rica (15).

CUADRO 1. Algunas propiedades químicas y físicas de los suelos Colorado, Cervantes y Los Ahogados

Suelos	pH	% M.O.	CCC meq/100g	% arena gruesa	% arena fina	% limo	% arcilla	ppm de S extraíble con solución Morgan
Colorado								
A	4.1	9.80	32.8	2.50	33.50	12.75	51.25	24
B	4.7	1.40	25.2	1.70	7.80	7.50	83.00	228
Cervantes								
A	5.0	12.47	39.8	5.05	44.95	21.25	28.75	2
B	6.1	2.76	32.2	13.10	31.90	25.00	30.00	4.5
Los Ahogados								
A	7.1	2.62	22.3	23.37	29.13	28.75	18.75	trz
B	6.9	0.03	5.2	37.25	28.50	16.25	18.00	2

## 2. Métodos de Laboratorio

### a. Movimiento de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en columnas de suelo

Para estos experimentos se prepararon los suelos añadiendo una determinada cantidad de sales, se incubó y después se llenaron columnas con los mismos. Aplicando  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en la superficie de las columnas se agregó agua simulando la lluvia. Luego, en el eluado y en las diferentes secciones de la columna se determinó la radiactividad del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  y así el movimiento del azufre.

Para este estudio se tomaron muestras de suelos a dos profundidades, de 0-30 cm y a más de 30 cm correspondiendo a los horizontes A y B aproximadamente. Una vez secos los suelos se pasaron por un tamiz de 2 mm.

Dos kilogramos de suelos de las muestras tamizadas recibieron los siguientes tratamientos:

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ..... 275,3 mg.
2.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ..... 363,1 mg.
3.  $\text{CaSO}_4$  ..... 358,7 mg.  
+  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ..... 529,4 mg.
4.  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ..... 529,4 mg.
5. Testigo

Estas cantidades equivalen a 100 ppm de sulfato en los tres primeros tratamientos y 65 ppm de fósforo en los tratamientos 3 y 4. El tratamiento 3 tiene una composición similar al superfosfato simple y el tratamiento 4 al superfosfato triple o concentrado.

Para distribución de las sales se prepararon soluciones madres, con ellas se humedeció uniformemente el suelo para asegurar una buena distribución.

Las muestras así tratadas se colocaron en macetas, donde el suelo se mantuvo constantemente húmedo, por riego con agua destilada, durante 40 días para incubación.

La preparación de las columnas de suelo se hizo de la siguiente manera: segmentos de tubos de vidrio de 5 cm de diámetro y 2,5 cm de longitud se conectaron con cinta plástica hasta una longitud de 30 cm ó sea 12 segmentos. El extremo inferior de la columna fue cerrado por un tapón de hule que llevaba un fino tubo de vidrio para el drenaje. En el fondo de las columnas se puso una pequeña capa de lana de vidrio y un papel de filtro para evitar pérdidas de suelo por drenaje.

El llenado de las columnas con el suelo incubado y seco se hizo ejerciendo una presión de empaquetamiento lo más uniforme posible en todas las columnas para tener una densidad similar.

El suelo ocupó 25 cm o sea 10 segmentos; un segmento inferior llevaba el tapón de hule y el superior quedaba para agregar el agua de lavado.

Una vez montadas verticalmente las columnas en soportes metálicos, se las humedeció con agua destilada hasta aproximadamente su capacidad de campo.

En la superficie de cada columna se distribuyó uniformemente 40 microcurios de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  y se procedió a lavar con 1.000 ml de agua destilada, equivalente a 509 mm de lluvia. Las cantidades adicionadas se ajustaron de manera que una pequeña cabeza de agua se mantuviera durante el lavado. Después de pasar toda el agua a través de las columnas se dejó que escurra 12 horas más, antes de desmantelarlas.

Terminada la lixiviación se desmantelaron las columnas cuidadosamente por segmentos de 2,5 cm. El suelo de cada segmento se secó en estufa a

105°C y se pesó un gramo de suelo en una plancheta para medir la actividad del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en cada segmento. Antes se mezcló bien el suelo de cada segmento. Las muestras se tomaron por cuatriplicado. La radiactividad se determinó en un contador G-M con tubo Geiger con ventana de espesor de 1.9 mg./cm<sup>2</sup>.

También se determinó la actividad del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  y el contenido de sulfato por el método turbidimétrico (13) en el agua de lavado.

b. Adsorción de sulfato por los suelos:

Para este experimento, se tomaron muestras de 5 gramos de suelo, pasado por tamiz de 0.25 mm, y se las agitó con 25 ml de soluciones de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  conteniendo 100, 300, 500, 700 y 1000 ppm de S hasta obtener el equilibrio. Después de 12 horas de agitación, se las centrifugó para separar las fases y luego se tomó una alícuota de la supernatante para determinar sulfato por el método turbidimétrico (13). Por diferencia se calculó la cantidad de sulfato adsorbido por los suelos en las distintas concentraciones de sulfato. Esta misma proporción 1:5 de suelo: agua fue empleada por Chao y otros (7) para estudios de adsorción en soluciones equilibradas.

c. Desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  fijado por los suelos

El suelo utilizado para estos experimentos fue pasado por un tamiz de 0.25 mm.

Cinco gramos de suelo que tienen  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  adsorbido en cantidad conocida, se agitaron por 12 horas con 25 ml de agua. Se centrifugó luego para separar las fases y se tomó una alícuota de la supernatante. Esto se desecó en una plancheta a 105°C para medir su radiactividad. La fase sólida se equilibró nuevamente con 25 ml de agua para continuar extrayendo el sulfato aún

adsorbido por el suelo. Se hicieron un total de siete extracciones se prepararon y contaron planchetas de todas.

Este mismo experimento de desorción se repitió con soluciones de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  conteniendo 200 y 1000 ppm de fósforo. Es decir 5 gramos de suelo, que tienen  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  adsorbido en cantidad conocida, se agitaron con 25 ml de las soluciones por 12 horas. Se centrifugó y se midió la actividad del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en la supernatante secando una alícuota en una plancheta. Se continuó la desorción en sucesivos equilibrios hasta tener siete extracciones.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION

##### 1. Movimiento del $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ en columnas de suelo

En general se ha observado poco movimiento del sulfato en las condiciones estudiadas. En ningún caso hubo más de 20 cm de movimiento y en el 75% de los casos el sulfato se movilizó menos que 15 cm. En comparación con suelos de clima templado, se puede considerar que los suelos estudiados retienen sulfatos.

Otra tendencia general que se pudo observar era que los fosfatos en general aumentaban la movilización del sulfato, mientras que los otros tratamientos tenían poco efecto.

Serie Colorado. Todo el  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  agregado a la columna ha sido retenido por el suelo; solamente trazas de actividad fue detectada en los eluados.

Los resultados se presentan en el Cuadro 2 y Figura 1. En ellos se aprecia el diferente comportamiento del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  entre tratamientos y entre horizontes.

En el horizonte A hubo movimiento del isótopo radiactivo en cantidad detectable hasta 7.5 cm de profundidad en algunos tratamientos y hasta 10.0 cm en otros.

Considerando la cantidad de sulfato radiactivo que quedó en los primeros 2,5 cm de la columna, hay el 84% en el testigo, 58.77% en el superfosfato simple y 55.11% en el superfosfato triple; el resto ha sido distribuido a mayor profundidad.

El comportamiento del sulfato marcado en las columnas de suelo que fueron tratadas con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  es comparable al testigo. Los cationes  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{K}^+$  no causaban una diferencia en su comportamiento, aunque en presencia de  $\text{K}^+$  el sulfato se lavó ligeramente más que en la de  $\text{NH}_4^+$ .

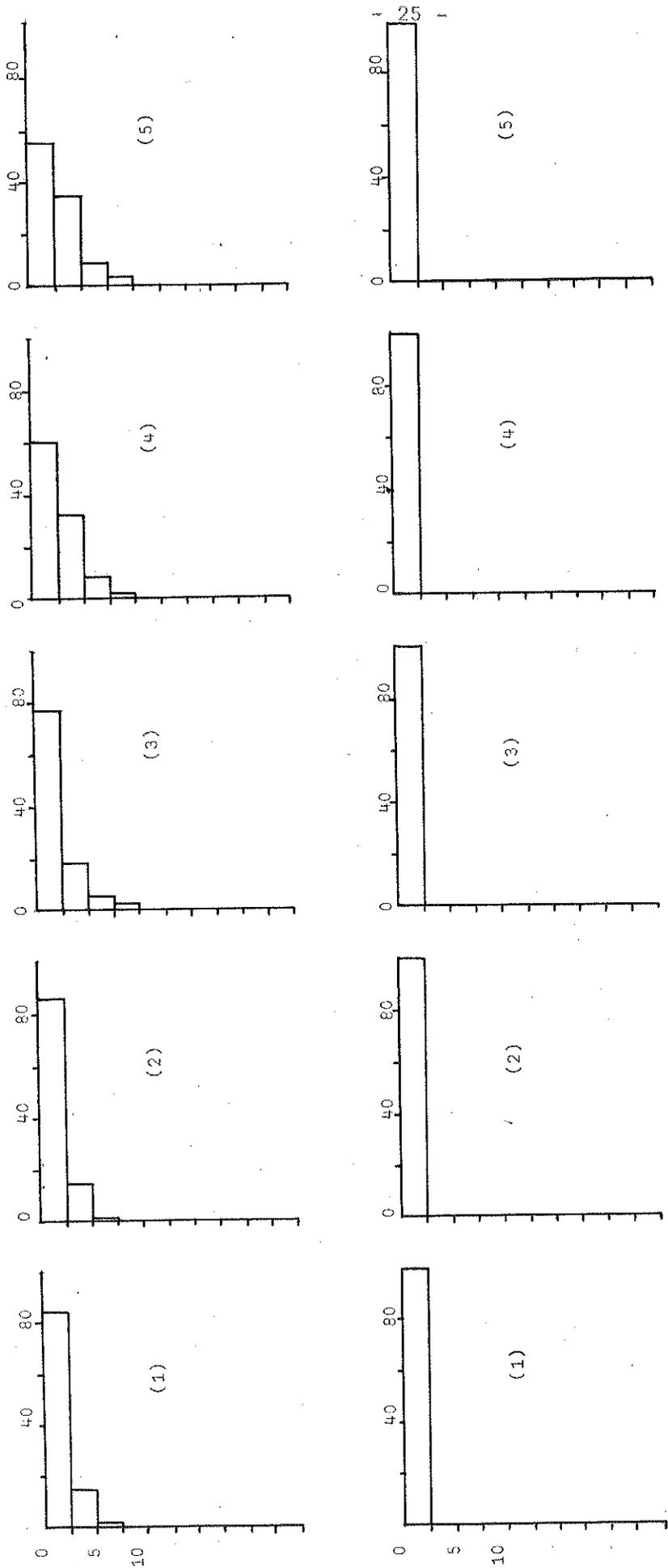
CUADRO 2. Penetración del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en las columnas de suelo de la serie Colorado. Datos en porcentaje del total de radiactividad recuperada de las columnas.

Profundidad en cm	Tratamientos									
	Testigo		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$\text{K}_2\text{SO}_4$		Superf. simple		Superf. triple	
	Horiz:									
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0 -2.5	84.00	100.00	85.65	100.00	76.22	100.00	58.77	100.00	55.11	100.00
2.5-5.0	14.31	-	13.25	-	18.45	-	32.34	-	33.13	-
5.0-7.5	1.69	-	1.10	-	4.87	-	7.80	-	8.48	-
7.5-10.0	-	-	-	-	0.46	-	1.09	-	2.28	-
10.0-12.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12.5-15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15.0-17.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17.5-20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.0-22.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22.5-25.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

La retención ligeramente superior del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en el caso del tratamiento con superfosfato simple, que tiene igual cantidad de fosfato que el tratamiento con superfosfato triple, se debe probablemente al efecto del calcio. Este catión forma  $\text{CaSO}_4$  poco soluble si la concentración por encima de su producto de solubilidad.

En el horizonte B el  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  queda retenido totalmente en los primeros 2,5 cm de profundidad; bajo ningún tratamiento se movilizó el radisótopo en cantidades detectables a una mayor profundidad. El comportamiento diferencial entre los dos horizontes se cree poder explicar en base al alto contenido de material fino del subsuelo, se ha encontrado una alta correlación entre adsorción y material fino (ver Figura 6.).

Porcentaje de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en las capas de suelo.



Profundidad de las columnas de suelo en cm.

Fig. 1. Distribución de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en las columnas de suelo de la serie IColorado. Arriba horizonte A. Abajo horizonte B. (1) Testigo, (2)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (3)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (4) Superfosfato simple (5) Superfosfato triple.

La falta de efecto de los superfosfatos en el movimiento del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en el horizonte B de este suelo se debe probablemente a la baja concentración del fosfato en la solución debido al alto poder fijador de estos suelos. Pero es de esperar que una dosis mayor o sucesivas aplicaciones causen un efecto liberador del sulfato. Sin embargo, debido a que las prácticas de fertilización se llevan a cabo a pocos centímetros de la superficie, se infiere que la fertilización fosfatada no afecte las reservas de sulfato del subsuelo. En cambio en el horizonte superficial el efecto del fosfato en aumentar el movimiento del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  es concluyente.

Serie Cervantes. Los resultados encontrados se muestran en el Cuadro 3 y Figura 2. Como en la serie anterior el  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  queda totalmente en la columna del suelo.

En este suelo el sulfato percoló mucho más que en el suelo de la serie Colorado; en algunos tratamientos llegó hasta 17,5 cm. En el horizonte A de este suelo el superfosfato triple provocó mayor movimiento que los demás tratamientos. El superfosfato simple y el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  fueron comparables y ambos provocaron una percolación un poco más que el  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y el testigo.

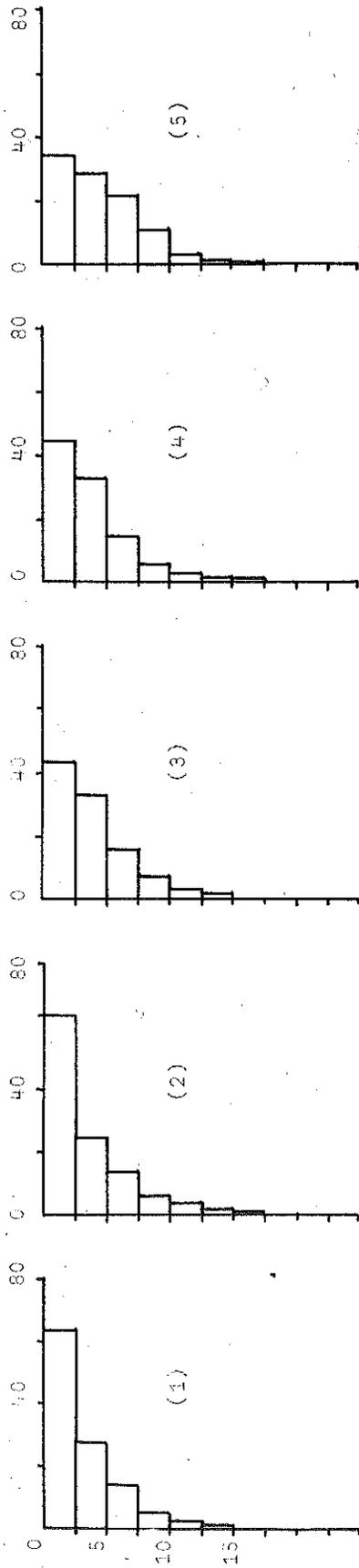
En el caso del superfosfato triple el 34,22% de la actividad del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  quedó en los primeros 2,5 cm, en comparación con 44,59% para superfosfato simple y 53,01% del testigo. Son estos los tratamientos cuyas diferencias resaltan más.

CUADRO 3. Penetración del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en las columnas de suelo de la serie Cervantes. Datos en porcentaje del total de radiactividad recuperada en los segmentos de las columnas.

Profundidad en cm	Tratamientos									
	Testigo		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$\text{K}_2\text{SO}_4$		Superf.simple		Superf.triple	
Horiz:										
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0- 2.5	53.01	48.36	52.96	45.86	43.55	55.56	44.59	38.88	34.22	25.77
2.5-50	26.35	28.32	24.13	27.54	30.33	23.94	32.17	37.47	29.26	26.07
5.0-7.5	12.37	15.54	13.61	16.89	15.60	11.79	14.46	16.86	21.06	27.07
7.0-10.0	5.54	6.14	5.40	6.63	6.32	5.24	5.16	4.13	10.38	14.01
10.0-12.5	1.83	1.64	2.40	2.20	3.01	2.58	2.16	1.95	3.52	4.62
12.5-15.0	0.90	-	0.95	0.88	1.19	0.89	0.87	0.71	1.09	1.88
15.0-17.5	-	-	0.55	-	-	-	0.59	-	0.47	0.58
17.5-20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.0-22.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22.5-25.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

En el horizonte B el efecto de los superfosfatos en el lavado del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  aparece claramente; así sólo el 25.77% del radisótopo quedó en los primeros 2,5 cm de la columna en el tratamiento con superfosfato triple. En el del superfosfato simple y en el testigo el 38.88% y 48.36% de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  respectivamente se encontraron en los primeros 2,5 cm de las columnas. Los tratamientos con sulfato de amonio y sulfato de potasio tuvieron un comportamiento semejante al testigo.

Porcentaje de  $^{35}\text{SO}_4\text{-}2$  en las capas de suelo.



Profundidad de las columnas de suelo en cm.

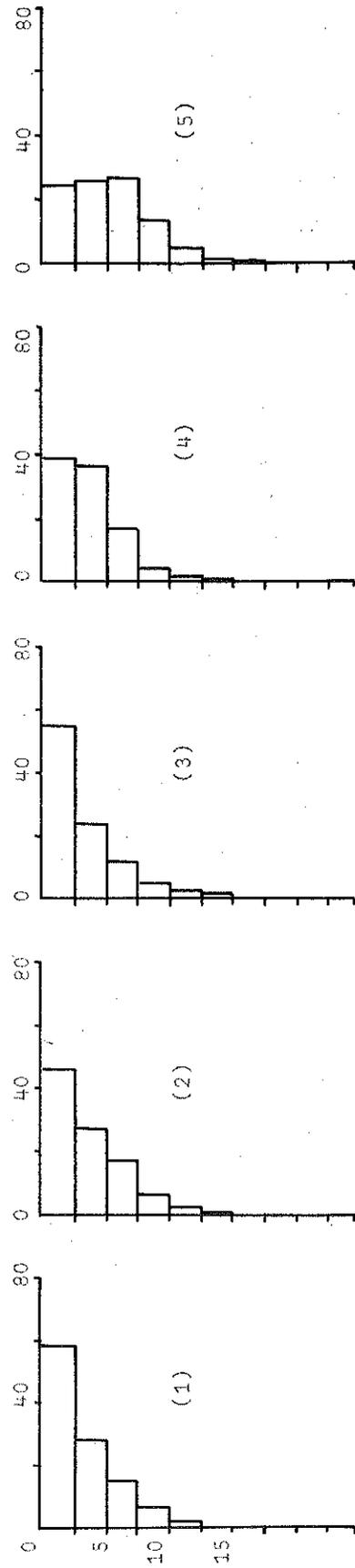


Fig. 2. Distribución de  $^{35}\text{SO}_4\text{-}2$  en las columnas de suelo de la serie Cervantes. Arriba horizonte A. Abajo horizonte B. (1) Testigo (2)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (3)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (4) Superfosfato simple (5) Superfosfato triple.

Se nota un comportamiento similar para los dos horizontes de este suelo. Esto es fácil de explicar si se considera que el contenido de componentes finos de estos suelos, es decir la fracción limo+arcilla, son muy similares. El contenido de material fino ligeramente superior en el B fue probablemente balanceado por el pH menor y mayor contenido de materia orgánica del horizonte A, ambos factores que favorecen la adsorción.

Lo que queda claro es la mayor penetración de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en esta serie de suelo que representa a los suelos volcánicos, comparada con los latosoles; como asimismo la mayor penetración a causa de los superfosfatos.

Serie Los Ahogados. Los resultados obtenidos se presentan en el Cuadro 4 y Figura 3. Se observan diferencias entre horizontes y entre los tratamientos.

La gran actividad del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en los primeros segmentos de este suelo indica aparentemente un menor movimiento de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  que la serie anterior; sin embargo éstos resultados se contradicen con la cantidad de sulfato recogido en el agua de lavado, datos que se presentan más adelante.

En el horizonte A el superfosfato triple resultó tener mayor efecto en el movimiento del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  que los demás tratamientos; el superfosfato simple en este suelo tuvo un efecto intermedio entre el superfosfato triple y los sulfatos de amonio y potasio, y los dos últimos comparables al testigo.

En el horizonte B los superfosfatos fueron más lixivadores de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  que los otros tratamientos. El superfosfato triple llegó a causar penetración hasta 20 cm de profundidad, que era el máximo en todos los suelos.

Tomando en cuenta los primeros 2,5 cm de las columnas se encuentra el 35.98% de la actividad del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en el tratamiento con superfosfato triple, 45.72% en él con superfosfato simple y hasta el 97.29% en el testigo. Los tratamientos con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  tenían un comportamiento similar al

testigo. Por otro lado se observó que los superfosfatos simple y triple lavaban hasta 15 y 20 cm respectivamente; en cambio en los tratamientos restantes el sulfato marcado llegó hasta 7.5 cm de profundidad.

#### Sulfato en los extractos de los tres suelos

El sulfato determinado en el eluado, o sea que fue lavado a través de las columnas se presenta en el Cuadro 5.

Se puede observar una gran variación entre los resultados en los tratamientos con sulfatos y entre los suelos sin tratar; como asimismo las diferencias de pérdida de sulfatos entre los suelos.

Los tratamientos con sulfatos son los que pierden más sulfato. Dentro de los sulfatos el que contiene fosfato simple se lava más, tomando el promedio de los tres suelos. Como los sulfatos están en igual concentración la pérdida, ligeramente mayor, del sulfato a partir del superfosfato simple se debe probablemente al fosfato.

Comparando el superfosfato triple con el testigo que sólo tienen el azufre del suelo, en los extractos de lavado de las columnas con superfosfato triple se encontró más azufre; tomando el promedio de los suelos 412  $\mu\text{g}$  y 281  $\mu\text{g}$  de S en superfosfato triple y testigo respectivamente.

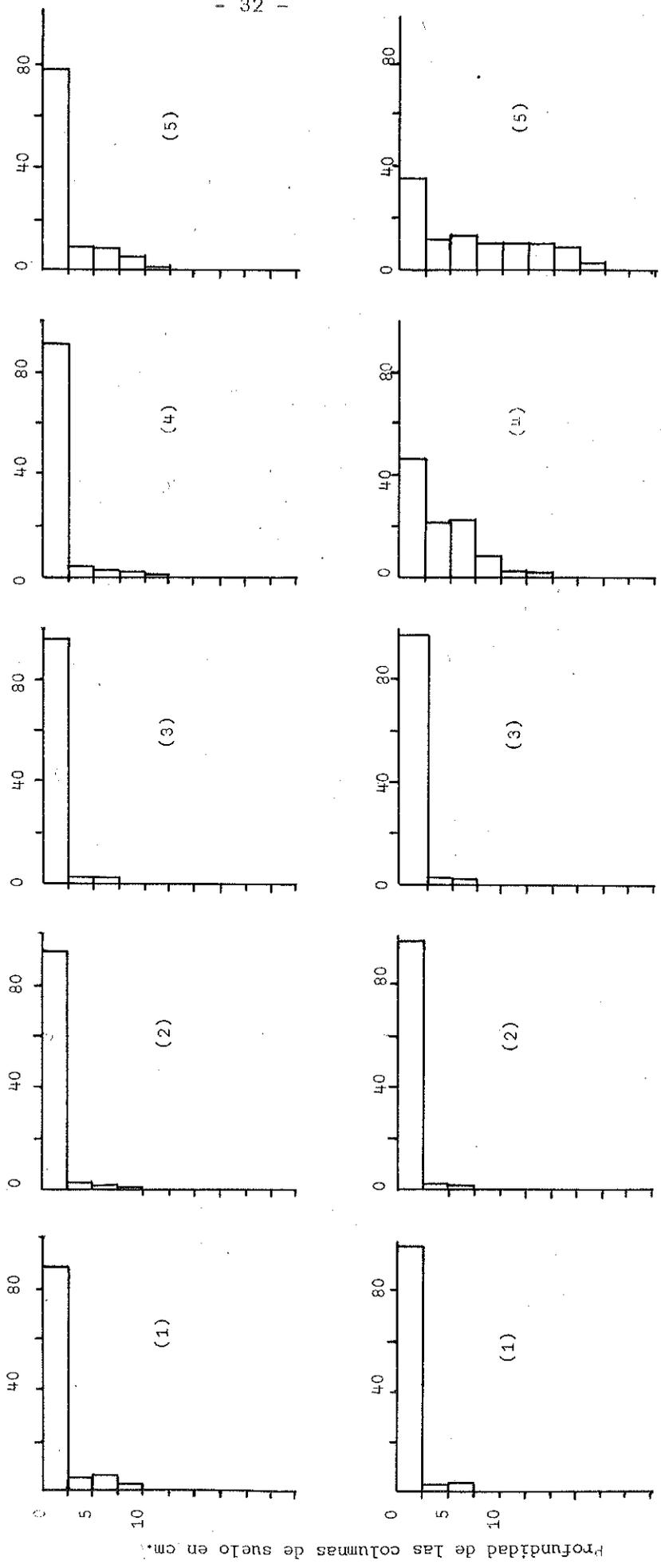
Analizando los suelos individualmente es interesante destacar que el horizonte B de la serie Colorado no pierde sulfato si no se ha aplicado a éste; sólo en los lavados de las muestras tratadas con este anión se encuentran pequeñas cantidades.

CUADRO 4. Penetración del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en las columnas de suelo de la serie Los Ahogados. Datos en porcentaje del total de radiactividad recuperada en los segmentos de las columnas.

Profundidad en cm	Tratamientos									
	Testigo		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$\text{K}_2\text{SO}_4$		Superf. simple		Superf. triple	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0 - 2.5	89.19	97.29	94.25	98.40	96.07	97.32	91.98	45.72	78.01	35.98
2.5- 5.0	4.15	1.69	3.08	0.96	2.13	1.63	3.83	20.55	8.53	11.49
5.0- 7.5	4.59	1.02	2.00	0.64	1.80	1.05	1.79	21.84	7.83	12.24
7.5- 10.0	2.07	-	0.59	-	-	-	1.48	9.23	4.44	10.10
10.0- 12.5	-	-	-	-	-	-	0.92	2.29	1.19	10.54
12.5- 15.0	-	-	-	-	-	-	-	0.37	-	9.87
15.0- 17.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.97
17.5- 20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.99
20.0- 22.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22.5- 25.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

La mayor diferencia entre horizontes del mismo suelo se encuentra para la serie Colorado. El horizonte B de este suelo reduce mucho las pérdidas del sulfato, de una manera similar como inhibe el movimiento de este anión. Los dos horizontes de la serie Cervantes tienen comportamiento parecido, similar como fue encontrado para el movimiento de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en las columnas. En el suelo de Los Ahogados en los extractos correspondientes al horizonte B se encontró mayor cantidad de sulfato que en los extractos del A; estos resultados están de acuerdo al mayor movimiento del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en el horizonte B.

Porcentaje de  $^{35}\text{S}\text{O}_4\text{-2}$  en las capas de suelo



Los

Fig. 3. Distribución de  $^{35}\text{S}$  en las columnas del suelo de la serie Ahogados. Arriba horizonte A, Abajo horizonte B. (1) Testigo (2)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (3)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (4) Superfosfato simple (5) Superfosfato triple.

CUADRO 5. Sulfato recogido en los extractos, en ug de S

Suelos	Tratamientos					Promedio
	Testigo	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Superf. Simple	Superf. Triple	
Colorado						
A	170	500	1.000	2.770	230	934
B	0	230	230	730	0	238
Cervantes						
A	650	7.800	9.000	5.100	750	4.660
B	0	7.800	7.300	8.300	300	4.740
Los Ahogados						
A	363	11.650	14.600	17.500	495	8.921
B	500	17.350	18.500	19.000	700	11.210
Promedio	281	7.421	8.438	8.900	412	

Tomando el promedio de todos los tratamientos el orden de pérdidas de sulfatos por los suelos es el siguiente: Los Ahogados > Cervantes > Colorado.

Estos resultados son diferentes a los encontrados en el movimiento de <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> en lisímetros donde el movimiento promedio de sulfato radiactivo para el suelo Los Ahogados fue menor que para el Cervantes, siendo el del Colorado inferior a ambos.

Un problema presenta la explicación de la discrepancia consistente en la pérdida considerable de sulfatos del suelo Los Ahogados en comparación con el movimiento bastante lento del anión <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> en el mismo suelo.

Un factor a considerar sería la variación en el tiempo de lixiviación de los suelos. Este duró para las muestras de los dos horizontes del suelo Colorado 23 y 22 horas respectivamente. Se necesitaron 22 horas para ambos.

horizontes del suelo Cervantes. El suelo que necesitó más tiempo fue el de Los Ahogados donde eran precisas 28 horas para la muestra del horizonte A y hasta 60 horas para el horizonte B.

Podría ser que éstas diferencias en el tiempo de lavado tengan su influencia en el equilibrio de la solución del suelo en las columnas. En el suelo de Guanacaste (Los Ahogados) los sulfatos del suelo pasarían rápidamente a la solución; luego el lavado de los sulfatos radiactivo y no radiactivo sería proporcional a su cantidad, como el  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  es sólo una pequeña fracción, es de esperar que la mayor parte de azufre lavado corresponda al agregado en los fertilizantes más el del suelo. Además la facilidad de cambiar los sulfatos en los suelos de Los Ahogados harían posible la reacción de cambio isotópico entre el  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  de la solución y el  $\text{SO}_4^{-2}$  del suelo; esta reacción provocaría una preferencia de  $\text{SO}_4^{-2}$  en el lavado. Por otra parte los otros suelos deben liberar menos sulfato retenido. Sumando a ésto el más rápido paso del agua a través de la columna el  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  pasaría por los poros en algunos casos sin tocar siquiera el suelo. Por eso se encuentran trazas de radiactividad en los extractos a pesar que en los segmentos inferiores de las columnas no se detecta radiactividad. En realidad no se encuentra una explicación satisfactoria.

Los resultados presentados sobre el movimiento de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en las columnas de suelo y el sulfato recogido en los extractos muestran que el suelo aluvial perdió más azufre que el volcánico y éste más que el latosol. También muestran el efecto de algunos fertilizantes en aumentar el lavado de sulfatos del suelo.

Con respecto al efecto de los fertilizantes el comportamiento fue paralelo en todos los suelos en que hubo movimiento de sulfatos. La magnitud del efecto dependió del suelo. Los fertilizantes aumentaron el lavado en

este orden: superfosfato triple más que superfosfato simple este más que sulfato de amonio, sulfato de potasio y testigo, siendo los tres últimos casi iguales.

El hecho de que el superfosfato triple lavó más que el simple teniendo ambos tratamientos una misma cantidad de fosfato es una indicación de que el calcio actúa aumentando la retención. Una posible explicación para el efecto del calcio es la señalada por Ravikovitch (48) quién postuló que las diferentes cantidades de aniones liberados, cuando se introduce iguales cantidades de cationes mono o divalentes, se debería a las diferencias del grado de dispersión y estabilidad de los complejos del suelo. Los cationes di o trivalentes podrían actuar como puente entre los iones sulfato y la micela. Se formaría una especie de micela-cación-anión.

Otra explicación se puede proponer en base al efecto de diferentes cationes cambiables sobre el potencial zeta de los coloides del suelo y relacionado con la repulsión de aniones. El potencial zeta de los coloides del suelo decrece con la carga de los cationes cambiables (53). La distribución del  $\text{SO}_4^{-2}$  en la doble capa difusa estaría condicionada por la repulsión eléctrica; la adsorción aumentaría cuando el potencial zeta es reducido por los cationes polivalentes.

De manera que el superfosfato simple por llevar calcio impide el mayor lavado causado por el fosfato. El fosfato probablemente desplaza al sulfato de los sitios de retención por su mayor afinidad a ser adsorbido por el suelo.

En cuanto a los suelos en sus propiedades físicas y químicas debemos buscar la explicación del diferente lavado del sulfato.

La capacidad de retención de sulfatos está de acuerdo al estado de meteorización de los suelos que conducen a la formación de material fino. Hay grandes diferencias en el contenido de arcilla en los suelos estudiados en correspondencia con las diferencias de retención de sulfato. Encontramos una correlación de 0.9351 entre adsorción y la fracción limo + arcilla de los suelos. Mayor contenido de material fino significa mayor superficie de adsorción en las partículas del suelo.

La acidéz de los suelos es otro factor que explica el orden de retención de sulfatos ya que el suelo Colorado es más ácido que el Cervantes y éste a su vez más ácido que Los Ahogados. A mayor acidéz del suelo encontramos mayor retención de sulfatos. Esto se puede explicar porque la acidéz aumenta las cargas positivas del coloide del suelo y también neutraliza los grupos OH disminuyendo su concentración y eliminando así un anión competidor del  $\text{SO}_4^{-2}$  en la coordinación con los sesquióxidos. Según Kamprath y otros (30) el OH reemplaza al sulfato del sulfato básico de aluminio por ser más fuerte coordinador con el aluminio.

La gran cantidad de arcilla y limo, y el bajo pH de la serie Colorado, que representa a los suelos seniles, explica porque el azufre extraíble es más alto en estos suelos viejos que en los volcánicos y aluvionales, como encontró Bornemisza (3) en los suelos de Costa Rica. Este autor informó de promedios de 255 ppm de azufre extraíble en suelos lateríticos de la Meseta Central; 5.4 ppm de S en los volcánicos y 2 ppm en los aluvionales; aún cuando los volcánicos tenían mayor reserva.

La materia orgánica del suelo, estructura del suelo, tiempo de contacto del suelo con el agua de percolación y la concentración de sulfatos en los suelos son otros factores que deben tenerse en cuenta en la explicación del movimiento del sulfato.

El bajo contenido de materia orgánica de la serie Los Ahogados posiblemente sea una causa más para que estos suelos sean poco retentivos. Las otras dos series son altas en materia orgánica y más retentivas que la serie Los Ahogados.

La estructura del suelo con que se llenó los lisímetros posiblemente tuvo su influencia en el tiempo de lixiviación y como consecuencia en el tiempo de contacto del agua con las partículas del suelo. Así las series Colorado y Cervantes ambas de estructura granular tuvieron un tiempo similar de lixiviación y menor que la serie Los Ahogados de estructura de grano simple, es posible que el mayor tiempo de contacto en esta última serie haya aumentado el lavado del sulfato.

Las muestras de suelos fertilizadas con sulfato aumentaron las pérdidas del anión  $\text{SO}_4^{-2}$ . Esto es una indicación que a mayor cantidad de sulfato en el suelo son también mayores las pérdidas. Sin embargo, depende de los suelos así la serie Colorado que es la que tiene mayor contenido original de sulfato es la que registra menos pérdida del anión.

Los resultados encontrados en los estudios de lisímetros deben tomarse como una indicación de lo que puede ocurrir en el campo, ya que en los lisímetros no ocurren el movimiento horizontal ni lateral del agua, ni tampoco los poros son del mismo tamaño que en el suelo en condiciones naturales.

## 2. Adsorción de sulfatos por el suelo

Los resultados obtenidos en el estudio de adsorción en soluciones equilibradas indican variación entre suelos, entre horizontes y con la concentración de la solución puesta en equilibrio.

El aumento de la concentración de sulfato de las soluciones que se ponen en equilibrio con el suelo incrementó la cantidad de azufre retenido por los suelos.

El Cuadro 6 y Figura 4 presentan los resultados de adsorción de sulfatos por los suelos en función de la concentración.

La evaluación de estos resultados se hizo en base a la isoterma de Freundlich. Esta es una ecuación empírica que se aplica tanto a gases como a solutos en solución (7, 17). En la página 10 ya se explicó en más detalle esta ecuación.

CUADRO 6. Microgramos ( $\mu\text{g}$ ) de S adsorbidos/gramo de suelo de soluciones que contienen variables cantidades del anión.

Suelos	Concentración de la solución de $\text{K}_2\text{SO}_4$ en ppm de S				
	100	300	500	700	1000
Colorado					
A	325	390	394	625	942
B	420	800	799	844	1.056
Cervantes					
A	99	138	212	425	738
B	165	438	488	756	1.050
Los Ahogados					
A	16	81	62	175	425
B	19	38	112	250	375

El ajuste de los datos de adsorción a la isoterma de Freundlich, da las siguientes ecuaciones (ver Figura 5):

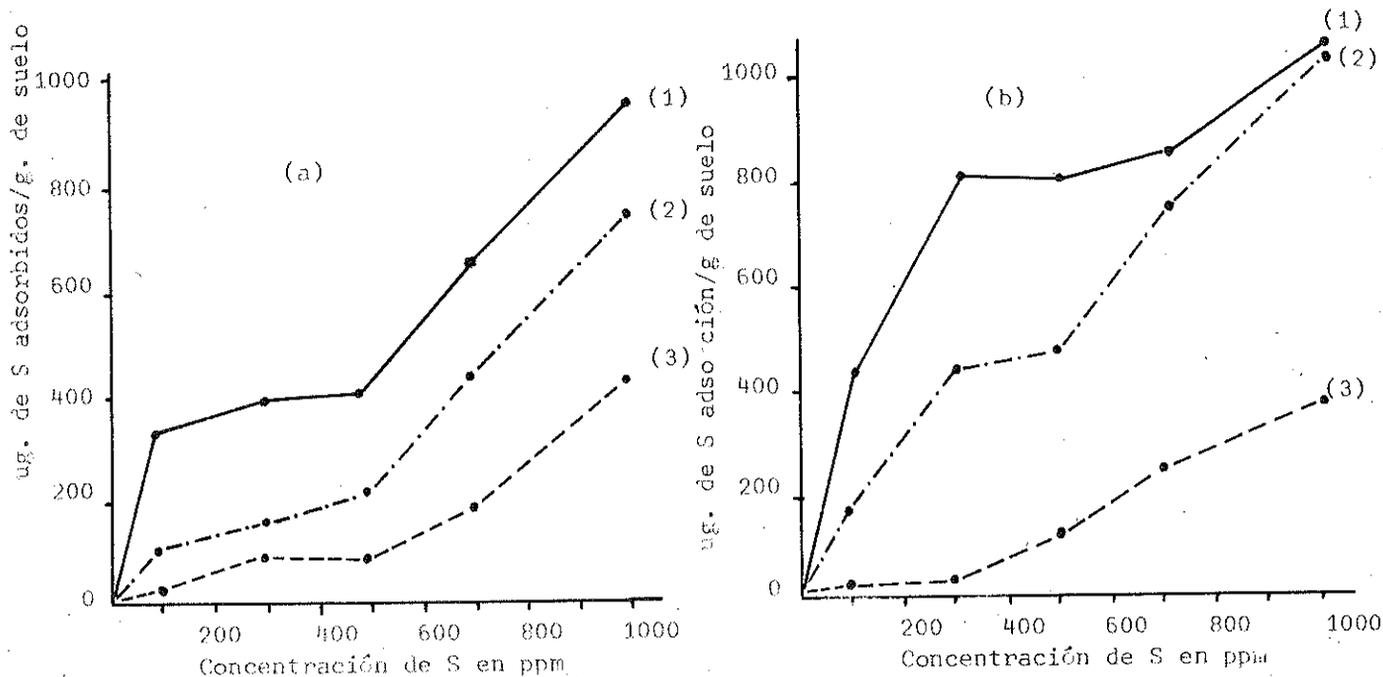


Fig. 4. Adsorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  por los suelos en función de la concentración. (a) Horizontes A. (b) Horizontes B. (1) Serie Colorado (2) Serie Cervantes (3) Serie Los Ahogados

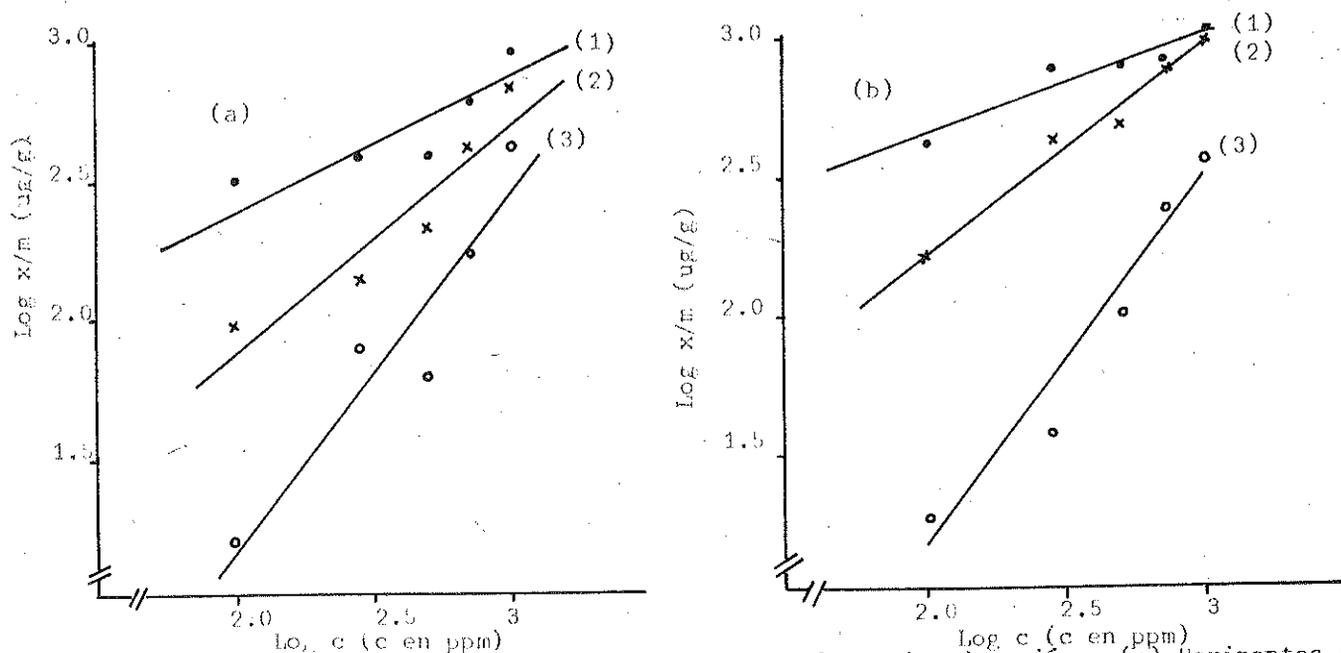


Fig. 5. Isotermas de Freundlich ajustadas a los datos de adsorción. (a) Horizontes A. (b) Horizontes B. (1) Serie Colorado (2) Serie Cervantes (3) Serie Los Ahogados.

Colorado

A  $\log x/m = 1.38007 + 0.49803 \log c$

B  $\log x/m = 1.93593 + 0.35812 \log c$

Cervantes

A  $\log x/m = 0.36459 + 0.76598 \log c$

B  $\log x/m = 0.68536 + 0.76799 \log c$

Los Ahogados

A  $\log x/m = 1.38705 + 1.28429 \log c$

B  $\log x/m = 1.56148 + 1.35752 \log c$

El hecho de que los datos de adsorción se ajusten a la ecuación de Freundlich confirma el fenómeno superficial como responsable principal de la adsorción de aniones sulfato en estos suelos.

A pesar de las altas concentraciones de las soluciones de sulfato con que se trabajó, los suelos no parecen presentar una capacidad máxima de adsorción de aniones.

La tendencia de los isoterms de Freundlich muestra que en pequeñas concentraciones la retención es mayor; esto se puede interpretar como que el agregado de pequeñas dosis de fertilizantes sulfatados puede ser una defensa a su lavado. Así con pequeñas cantidades de fertilizante el suelo las fijaría inmediatamente en los sitios de retención que actúan con mayor fuerza. Con mayores dosis el incremento de la retención es decreciente.

En el Cuadro 6 y Figura 4 se observa que la capacidad de adsorción de sulfato por los suelos sigue este orden: Colorado > Cervantes > Los Ahogados. Entre los horizontes la adsorción en el B es mayor que en el A, salvo en la serie Los Ahogados donde las diferencias son pequeñas entre los dos horizontes estudiados.

Estos resultados podemos explicarlos por la extraordinaria asociación encontrada entre la capacidad de adsorción de sulfatos y el contenido de limo + arcilla de los suelos. Para esta relación se encontró un coeficiente de correlación de 0.9351 significativo al nivel del 1%. El coeficiente de determinación es de 87.44%. Esto significa que el 87.44% de la variación en la adsorción de sulfatos por los suelos es explicada por el contenido de material fino. En otras palabras estos resultados indican que la adsorción de sulfato está ligada más al área de la superficie de las partículas del suelo que a otros factores. La Figura 6 muestra la relación entre esas dos variables.

El pH de los suelos es otro factor que puede explicar la diferente adsorción de sulfatos de los suelos. Tomando el promedio de los dos horizontes tenemos que el suelo Colorado tiene un pH 4.4, el de Cervantes 5.6 y el de Los Ahogados un pH 7. Se observa a mayor pH menor adsorción, como fue encontrado por otros investigadores (7, 29). Se cree que ésto es debido al desarrollo de cargas positivas en pH bajos, especialmente en suelos seniles como es el caso del Colorado (20, 25).

El tipo de arcilla encontrada en estos suelos también ayuda a explicar las razones de nuestros resultados. En la región de Guanacaste López (32) encontró el 80% de la arcilla del tipo montmorillonita, el resto una mezcla de haloisita y caolinita; en la misma región de Guanacaste, aunque no en el lugar donde tomamos las muestras, Fiskell e Iley (23) encontraron montmorillonita y vermiculita. En cambio en la región de Turrialba donde existen las otras series, parece que la caolinita, haloisita y gibsita son predominantes (23, 32), justamente estos minerales serían más fijadores de aniones en acuerdo con la literatura (9, 26).

Es posible que las diferencias del contenido de material amorfo en los suelos sea otro factor que explique el diferente comportamiento de los suelos en la adsorción de sulfatos.

Dixon, citado por Mitchell (44), encontró que los óxidos de Fe y Al en sus formas amorfas retienen grandes cantidades de fosfatos, pero que su capacidad de retención decrece con la edad y con la cristalización que involucra una reducción del área superficial.

Fiskell e Iley (23) señalaron del 22.1% al 37.8% de material amorfo en las arcillas de la región de Turrialba donde están ubicadas las series Colorado y Cervantes; y el 13.6% de material amorfo en las arcillas de Guanacaste (Liberia).

Si el material amorfo tiene más superficie como indica Dixon y esta superficie esta correlacionada con la adsorción, sería otra razón para obtener estos resultados.

No se ha encontrado asociación entre la materia orgánica de los suelos y la adsorción de sulfatos. Posiblemente su efecto positivo esté enmascarado por los factores señalados que dominan el fenómeno de adsorción de sulfatos de estos suelos.

Sin embargo, el bajo contenido de materia orgánica de las muestras de Los Ahogados podría tal vez sumarse como una causa más que estos suelos sean muy poco retentivos.

Los resultados de adsorción de sulfatos por los suelos en general están de acuerdo con los resultados del movimiento de sulfato en las columnas de suelo. En el estudio de adsorción resalta más claramente el fenómeno de retención de sulfatos por los suelos. Esto probablemente se debe a las condiciones especiales en estos estudios. La mayor relación suelo: agua, la

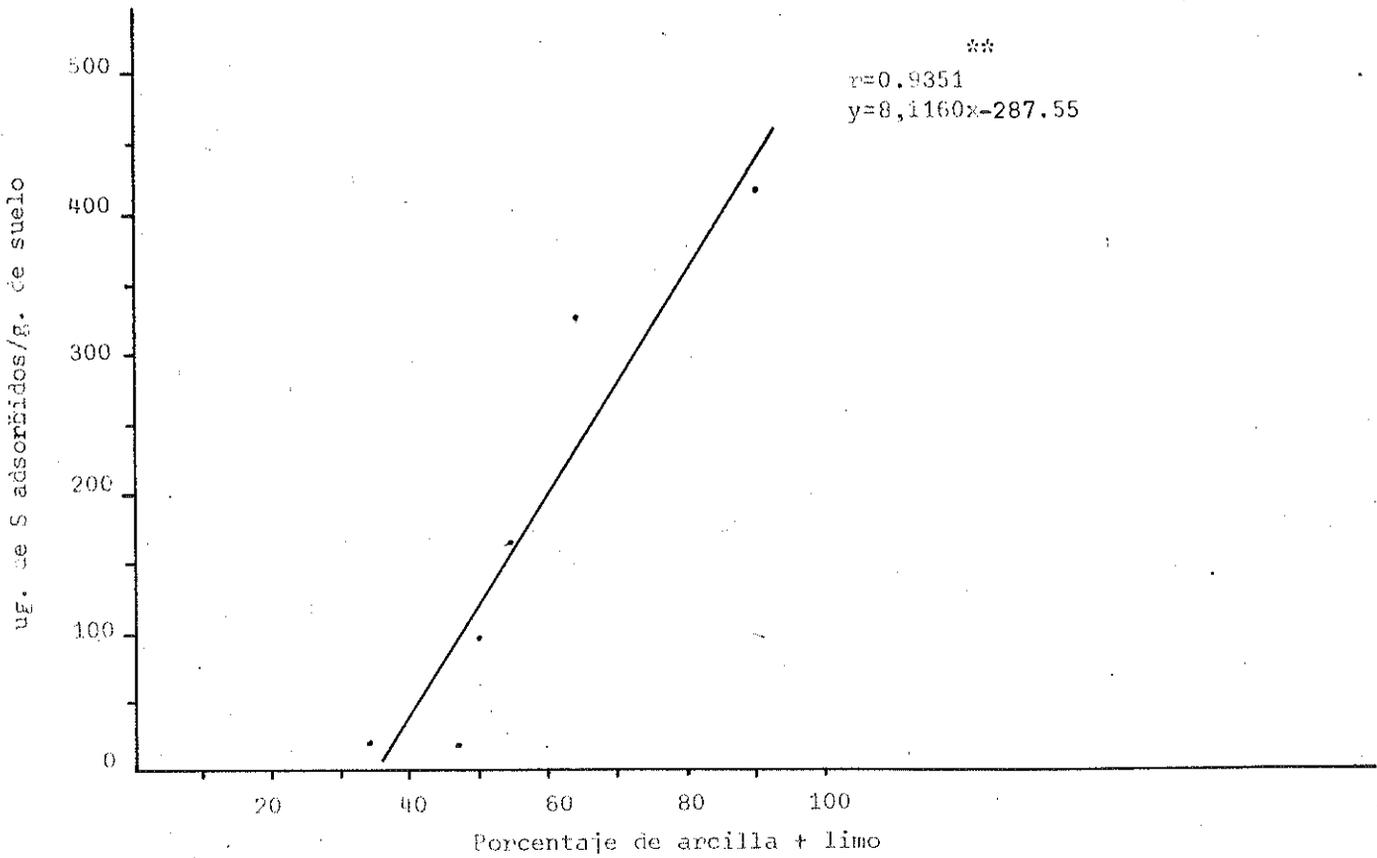


Fig. 6. Relación entre la fracción de arcilla + limo y el  $SO_4^{-2}$  adsorbido por los suelos de una solución con 100 ppm de S.

agitación de la suspensión y el menor tamaño de las partículas de suelo empleadas, darían mayores oportunidades a los iones sulfatos de ser adsorbidos por las partículas del suelo.

Sin embargo, en los dos estudios las propiedades mineralógicas, físicas y químicas de los suelos son predominantes en la determinación de la capacidad de los suelos de retener sulfato.

### 3. Desorción de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ fijado por los suelos

Se observaron notables diferencias en la capacidad de desorción del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en los tres suelos estudiados. El orden de desorción era el siguiente: Los Ahogados > Cervantes > Colorado.

Los resultados obtenidos en la desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  con agua se presentan en el Cuadro 7 y Figura 7.

El  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  fijado por los suelos es gradualmente liberado por el agua en los equilibrios sucesivos. Estos resultados de desorción indican que el sulfato fijado por los suelos puesto en contacto con el agua pasa a la solución del suelo de donde las raíces de las plantas absorben este nutrimento.

En las primeras extracciones se recuperó mayor cantidad del radisótopo a excepción del horizonte B del suelo Colorado que liberó muy pequeñas cantidades en forma constante en cada equilibrio. La fuerza de retención en este horizonte parece ser muy grande.

Cuando se observan los resultados de los horizontes superficiales se nota que la extracción total con agua era de 83.53% para Los Ahogados, 72.09% para el Cervantes y 27.69% para el Colorado. Tomando resultados extremos se observa que el B de Los Ahogados liberó hasta 98.10% en contra posición del Colorado B que solamente liberó el 7.05% del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  adsorbido.

En cuanto a la desorción de los horizontes, el A supera grandemente al B en el Colorado. En el Cervantes esa diferencia es menor aunque se presenta en el mismo sentido. En la serie Los Ahogados el horizonte B supera al A; este resultado es coincidente con el mayor movimiento del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  registrado en el horizonte B, en el estudio con columnas.

CUADRO 7. Desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  de los suelos en sucesivas extracciones con agua. Resultados en porcentaje de la radiactividad inicial

Suelos	E x t r a c c i o n e s							Total
	1	2	3	4	5	6	7	
Colorado								
A	3.97	4.49	5.66	4.45	3.64	3.04	2.44	27.69
B	0.98	1.13	1.11	0.99	0.99	0.93	0.92	7.05
Cervantes								
A	20.92	18.14	11.85	8.49	6.06	4.28	2.35	72.09
B	22.10	13.43	9.10	5.28	4.35	3.24	2.63	60.13
Guanacaste								
A	32.65	20.00	11.55	7.63	5.43	3.77	2.50	83.53
B	41.27	21.89	13.09	8.76	5.91	3.90	3.28	98.10

Se ha observado una estrecha relación entre desorción y composición granulométrica de las muestras estudiadas. Se calculó un coeficiente de correlación de  $-0.9600^{++}$  entre el porcentaje de desorción (el total de las siete extracciones) y el contenido de limo + arcilla de los suelos. Esta da un coeficiente de determinación del 92.16%, lo que indica que casi toda la variación en la desorción es explicada por el contenido de material fino de los suelos. La Figura 8 muestra la relación entre desorción y limo + arcilla de los suelos.

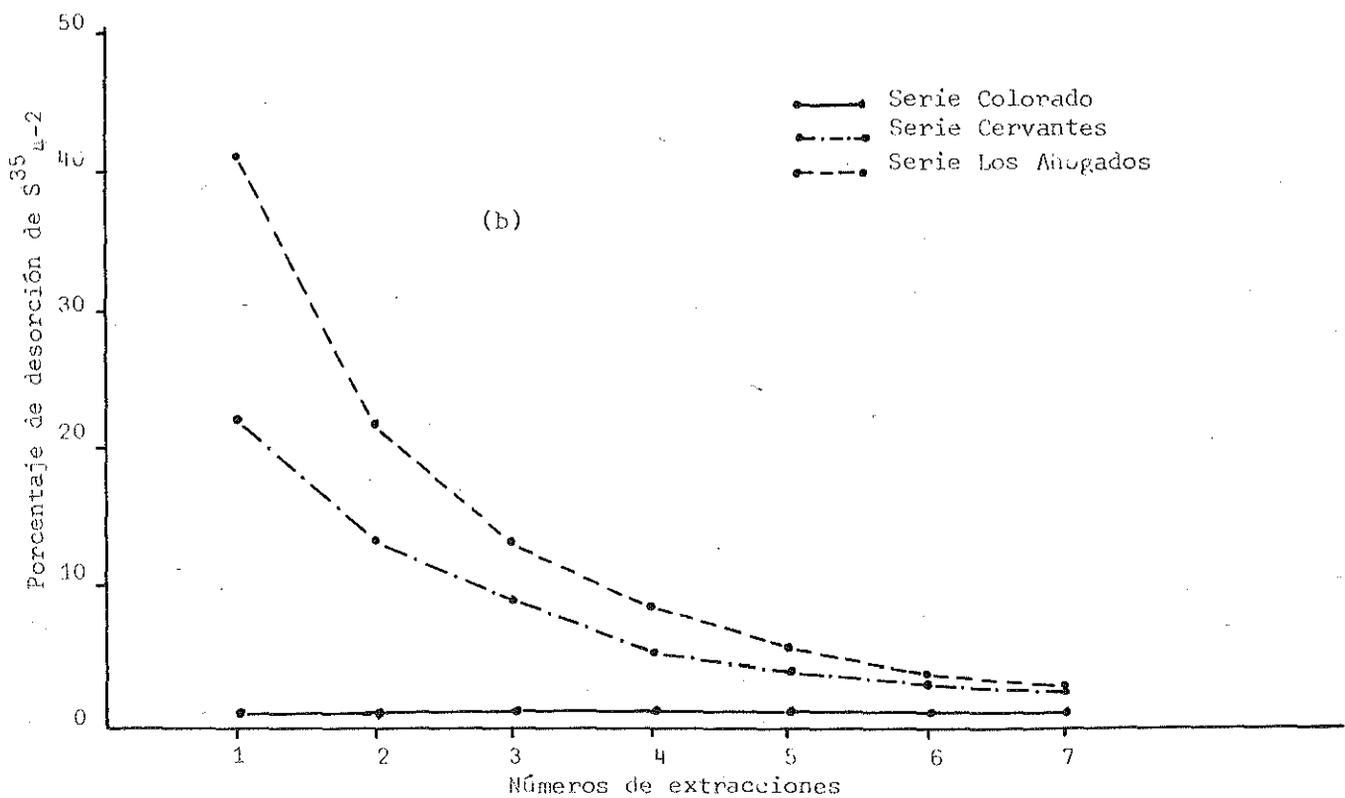
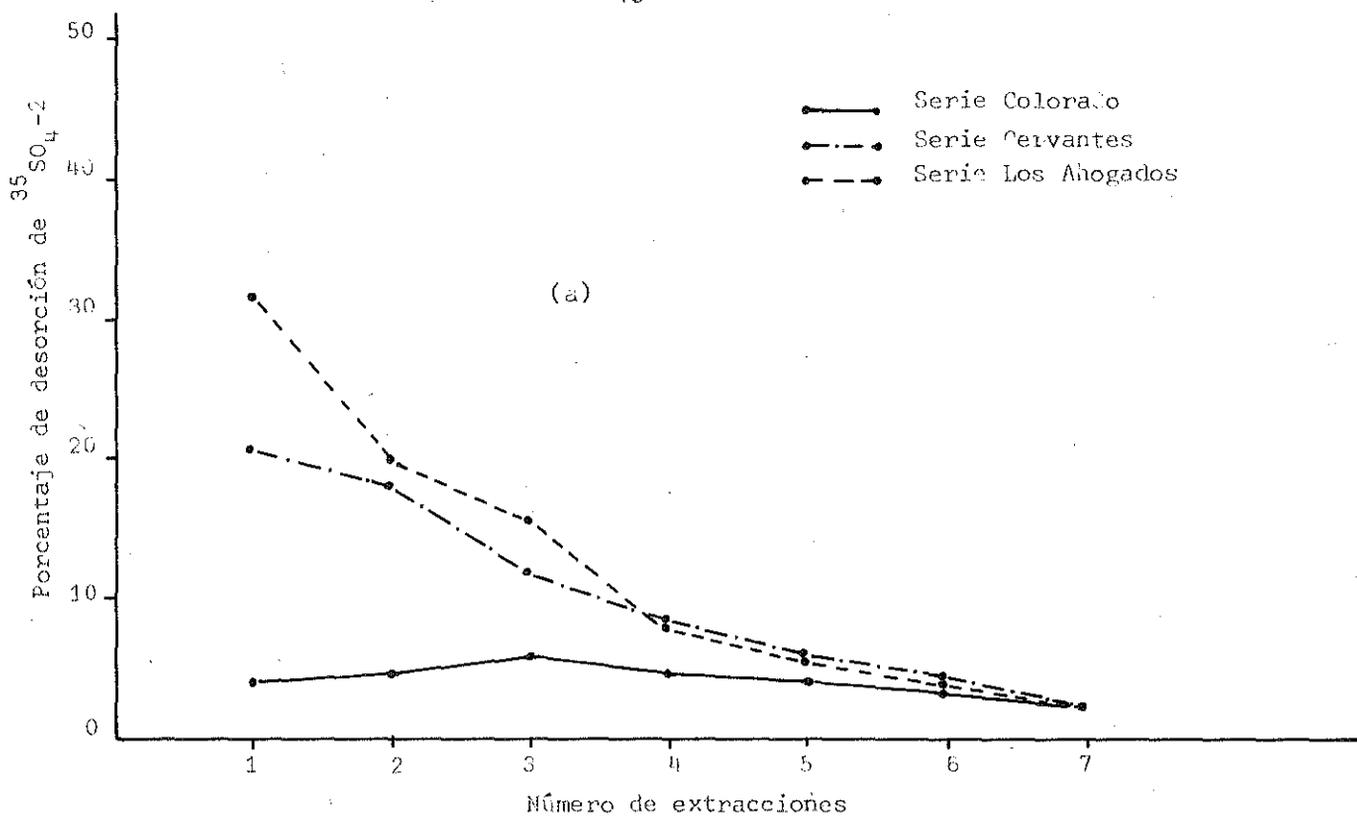


Fig. 7. Desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  de los suelos con agua. (a) Horizontes A. (b) Horizontes B.

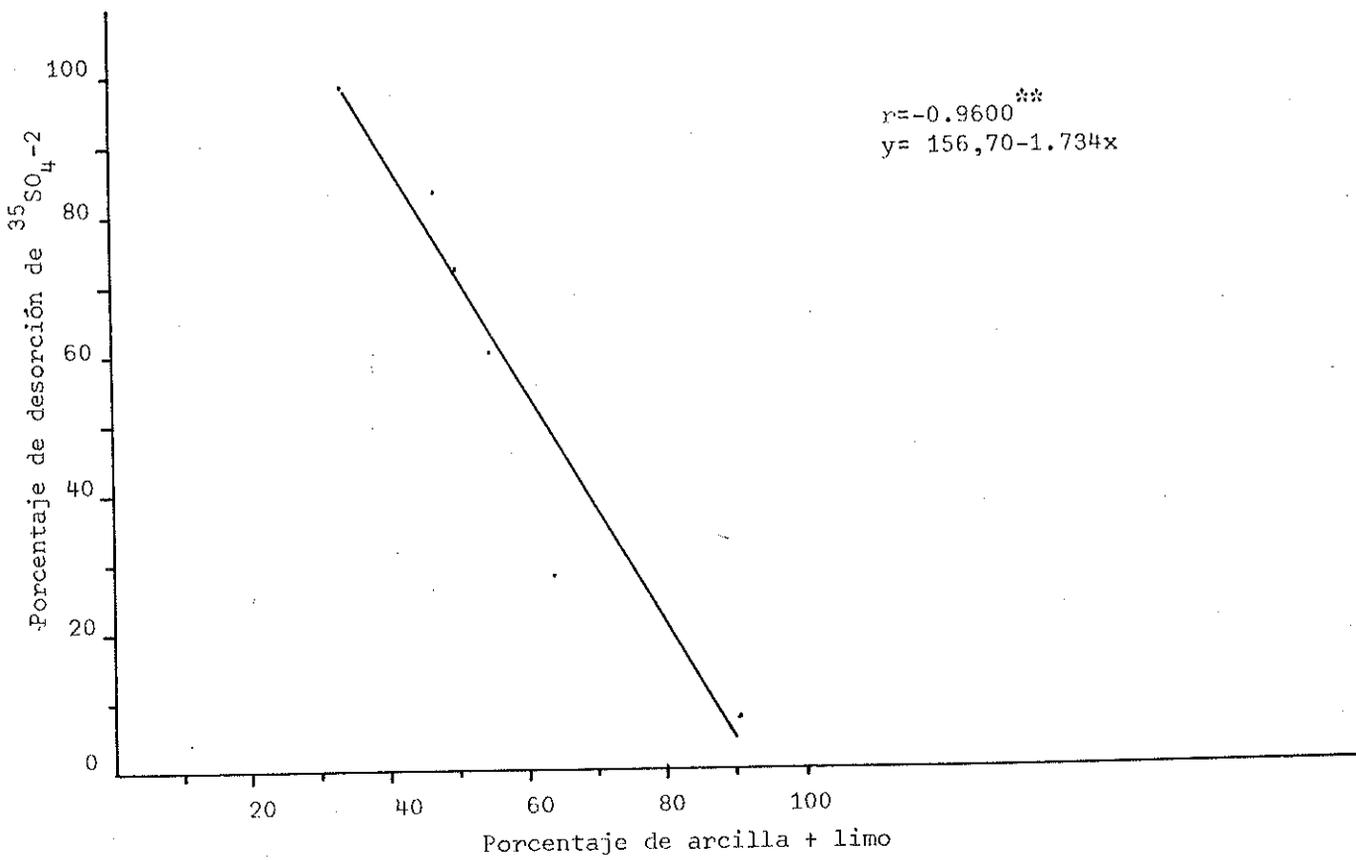


Fig. 8. Relación entre la fracción de arcilla + limo y la desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  por los suelos.

La facilidad de liberar  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ , fijado por los suelos, da una idea clara de la fuerza con que los sulfatos son retenidos y permite estimar la cantidad de sulfato adsorbido que pasará a la solución del suelo. Lo ideal sería que los sulfatos sean fijados lo suficientemente fuerte para evitar pérdidas, y que se pongan a disposición de las plantas conforme éllas lo necesiten.

Es grande la facilidad con que liberan el  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  los suelos con bajo contenido de sesquióxidos como la serie Los Ahogados en comparación con latosoles. Los suelos volcánicos recientes como el de Cervantes también son menos retentivos.

La observación de Kamprath y otros (30) de que el algodón y tabaco presentaban síntomas de deficiencia de azufre cuando las plantas son pequeñas y la desaparición de los mismos cuando las plantas son más grandes, en suelos cuyo horizonte B tiene sulfato acumulado, puede ser una indicación de que las plantas utilizan algunos de los sulfatos adsorbidos por el suelo.

El problema en sí no es la fijación del sulfato por los suelos como es el caso del fósforo, que en muchos suelos constituye un problema. Es más bién la excesiva desorción del sulfato en los suelos. Esta hace a muchos suelos susceptibles a presentar deficiencias en los cultivos, especialmente en regiones lluviosas y con suelo bajos en  $\text{R}_2\text{O}_3$ .

Los resultados obtenidos del estudio del efecto del fosfato en la liberación del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ , fijado por los suelos indican que todos los suelos y horizontes desorben más sulfato en presencia de este anión que con agua. Incluso en el horizonte B de la serie Colorado que retenía todos los sulfatos en el estudio de las columnas del suelo, aumentó la extracción total.

El Cuadro 8 y Figura 9 y 10 presentan los resultados de desorción con soluciones de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  que contienen 200 y 1000 ppm de P. El orden de desorción es el mismo que en el caso del agua: Los Ahogados > Cervantes > Colorado. Las diferencias son menores entre suelos debido a que el efecto del fosfato se manifestó sobre todo en los suelos que tuvieron alta resistencia a la desorción con agua, por ejemplo el horizonte B del Colorado el cual aumenta de 7.05% con agua a 72.81% con 200 ppm de P para la extracción total en los siete equilibrios.

A diferencia de la gradual desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en las sucesivas extracciones con agua, en la desorción con fosfato en las primeras tres extracciones se liberó la mayor parte del isótopo adsorbido por el suelo.

El aumento de la concentración del fosfato resultó en un mayor efecto en la desorción en los suelos más fijadores. En la serie Los Ahogados, la extracción total de las dos concentraciones fue similar. Sin embargo se observa en la Figura 10 que en la dosis más concentrada las líneas de desorción tienen más pendiente.

Los resultados de desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  con el anión fosfato surgieron la existencia de reacciones de cambio en los sitios de retención de aniones en el complejo del suelo:  $\text{Suelo} - ^{35}\text{SO}_4 + \text{P solución} \rightarrow \text{Suelo-P} + ^{35}\text{SO}_4^{-2}$  solución.

La fijación del fosfato se realiza por adsorción, precipitación y cambio isomórfico (14, 26, 37). De acuerdo a Hsu (27) la adsorción y la precipitación tienen las mismas fuerzas químicas, el pH determina la predominancia de esas reacciones. A pH bajos es mayor la precipitación.

Considerando que la adsorción superficial es el fenómeno predominante en la fijación de sulfato, de acuerdo a los resultados de este estudio, el fosfato que es fijado por medio de adsorción deber ser probablemente el que reemplaza al sulfato.

CUADRO 8. Desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  de los suelos en sucesivas extracciones con soluciones de fosfatos conteniendo 200 y 1000 ppm de P. Resultados en porcentaje de la radiactividad inicial.

Extracción No.	1		2		3		4		5=		6		7		Total	
	200	1000	200	1000	200	1000	200	1000	200	1000	200	1000	200	1000		
Concentración																
Extracciones																
Colorado																
A	71.95	85.09	11.06	8.96	1.93	1.85	0.56	0.97	0.19	0.44	0.13	0.19	0.09	0.08	85.91	97.58
B	28.08	60.09	29.54	11.82	11.16	3.76	3.04	0.72	0.61	0.26	0.25	0.11	0.13	0.07	72.81	76.83
Cervantes																
A	75.27	85.07	12.22	11.97	1.70	1.79	0.34	0.40	0.13	0.14	0.08	0.05	0.07	0.03	89.81	99.45
B	61.60	73.25	9.28	7.03	1.25	0.85	0.16	0.12	0.06	0.07	0.04	0.04	0.03	0.03	72.42	81.39
Los Ahogados																
A	75.73	81.76	17.46	14.08	3.52	2.76	0.79	0.79	0.19	0.47	0.10	0.10	0.04	0.02	97.83	99.98
B	81.69	82.30	14.91	14.15	2.45	2.13	0.44	0.71	0.09	0.67	0.04	0.03	0.03	0.01	99.65	100.00

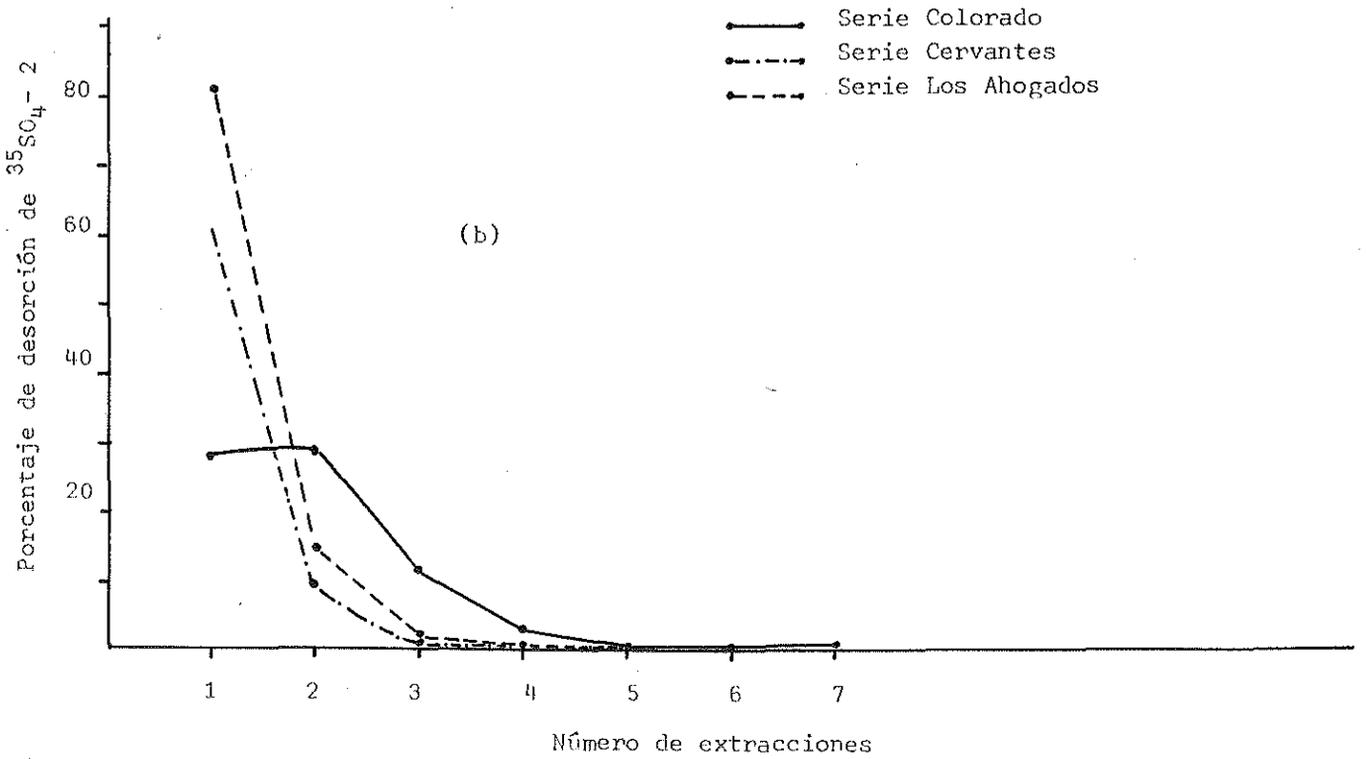
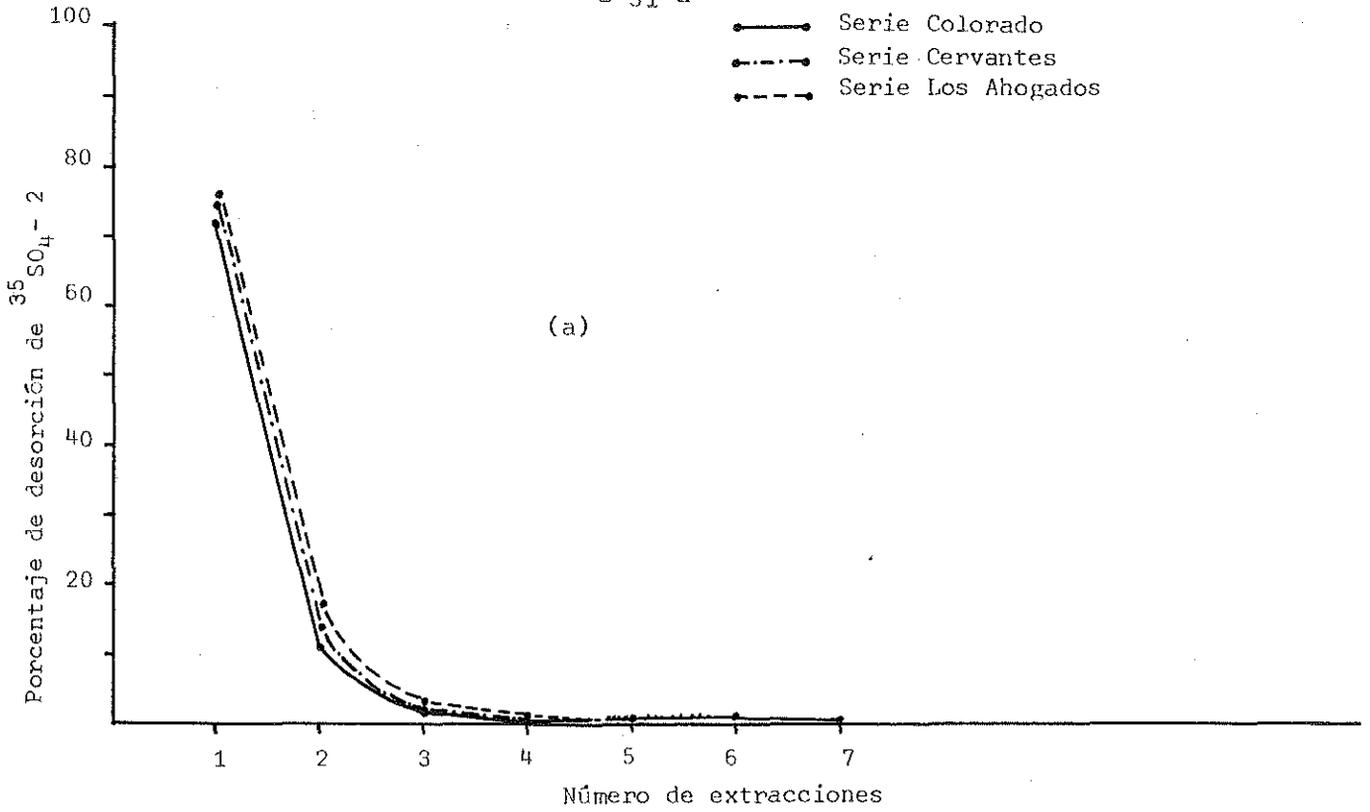


Fig. 9. Desorción de  $^{35}\text{SO}_4-2$  de los suelos con una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  que contiene 200 ppm de P. (a) = Horizonte A. (b) = Horizonte B.

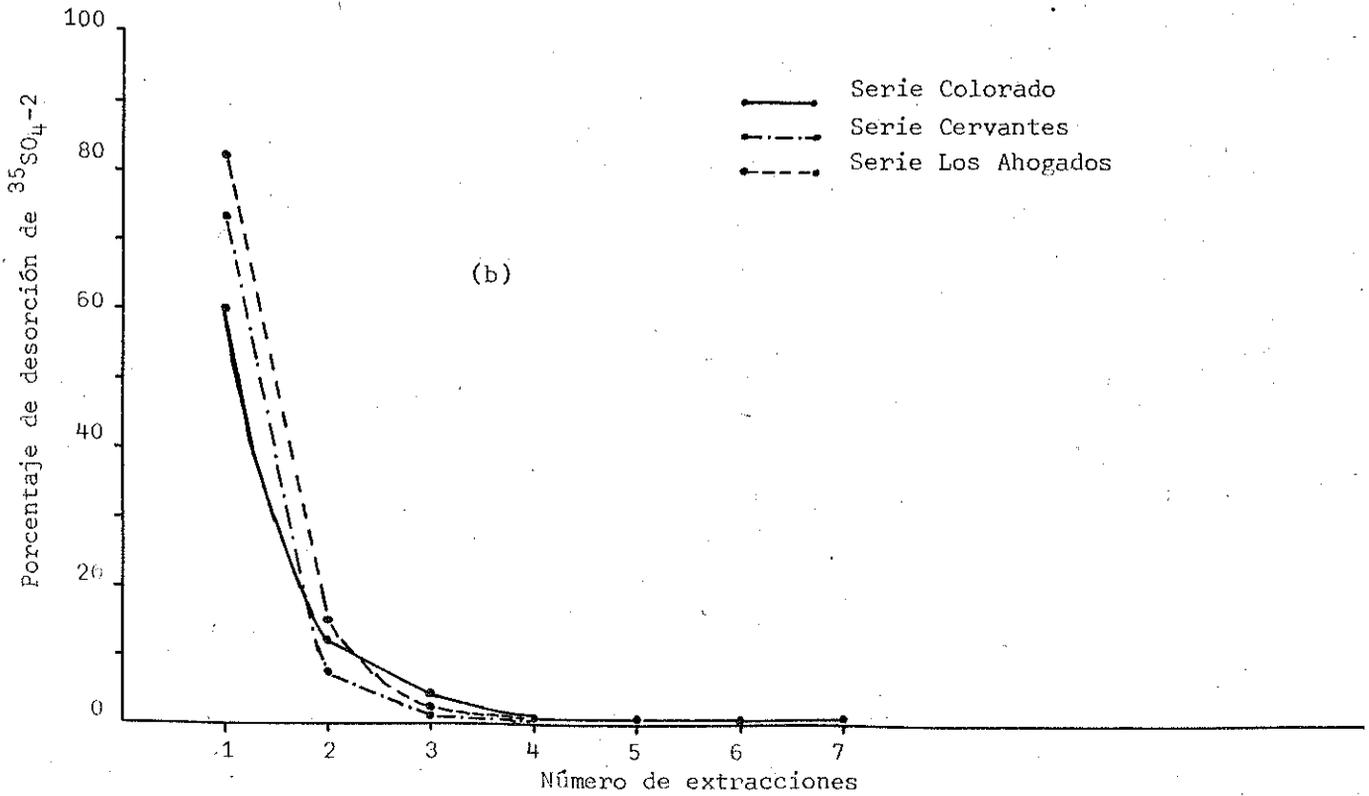
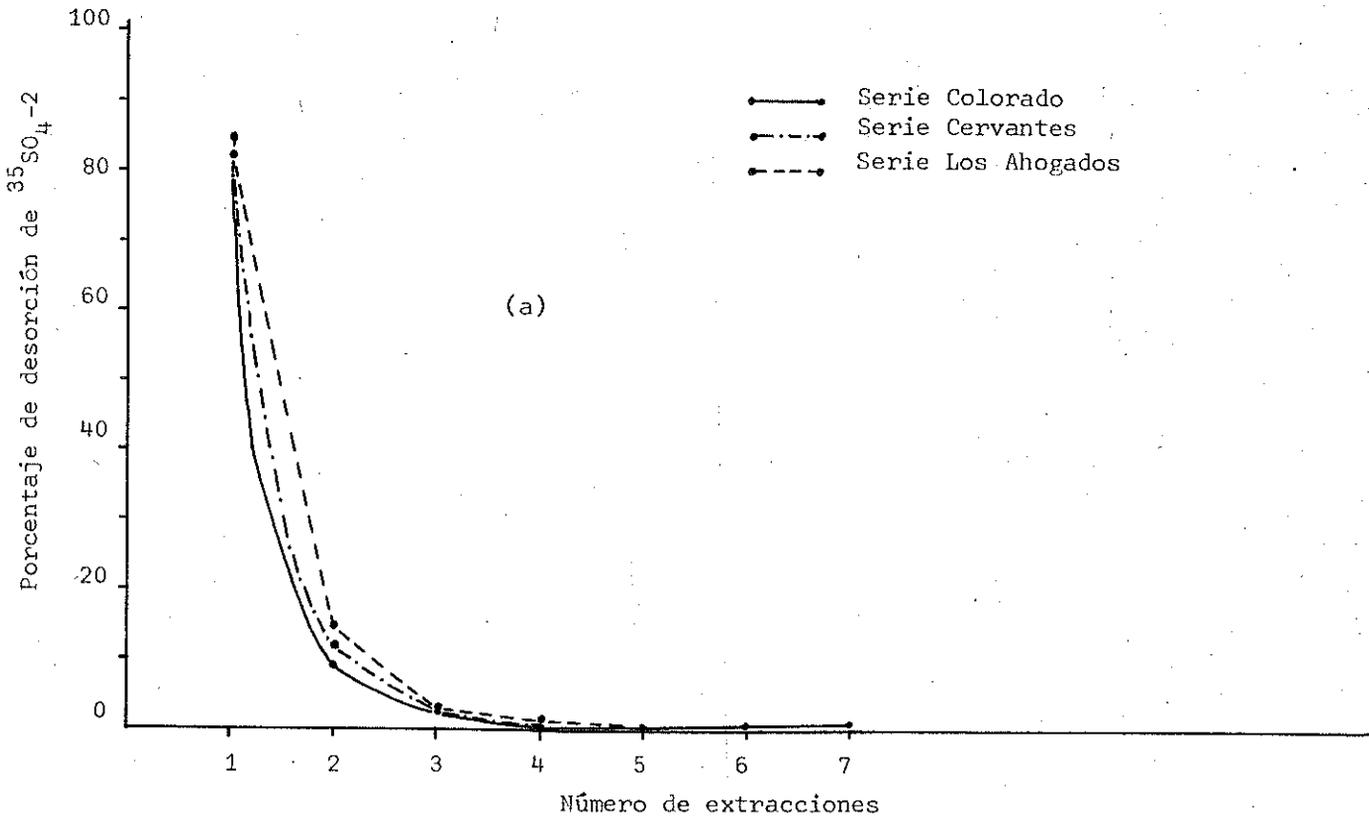


Fig. 10. Desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  de los suelos con una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  que contiene 1000 ppm de P. (a) Horizontes A. (b) Horizontes B.

El Cuadro 9 resume las extracciones totales con agua y fosfatos en las dos concentraciones estudiadas en los tres suelos. Este cuadro ilustra bien el efecto del fosfato en la liberación del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  adsorbido por los suelos.

CUADRO 9. Desorción total de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en siete extracciones con agua y fosfato en las tres series de suelo. Datos expresados en porcentaje de la actividad inicial.

Suelos	Soluciones extractoras		
	Agua	sol. 200 ppm P	sol. 1000 ppm p
Colorado			
A	27.69	85.91	97.58
B	7.05	72.81	76.83
Cervantes			
A	72.09	89.81	99.45
B	60.13	72.42	81.39
Los Ahogados			
A	83.53	97.83	99.98
B	98.10	99.65	100.00

Es claro el efecto del fosfato en la liberación del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en suelos tropicales. Estudios con suelos de regiones templadas dieron resultados similares (7, 29). Si no se observaron efectos de los fosfatos tan notables en el movimiento de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  en las columnas de suelo esto se debe seguramente a la baja concentración del fosfato en comparación con las utilizadas en estudios de soluciones equilibradas. En suelos cultivados con sucesivas aplicaciones de fertilizantes fosfatados y especialmente en la vecindad de bandas de abonos pueden acumularse cantidades grandes de fósforo que hagan una realidad en el campo los resultados encontrados en el laboratorio.

## V. CONCLUSIONES

Los resultados de los experimentos de laboratorio con respecto al movimiento, la adsorción y la desorción de sulfatos en tres suelos diferentes; latosol, volcánico y aluvial, permiten sacar las siguientes conclusiones:

- A. 1. El movimiento de sulfatos en lisímetros siguió este orden: suelo latosol > suelo volcánico > suelo aluvial.
2. El movimiento de sulfatos en los lisímetros fue afectada por la presencia de diferentes sales o fertilizantes. El máximo aumento fue provocado por el superfosfato triple siguiendole el superfosfato simple, y después el  $K_2SO_4$  y  $(NH_4)_2SO_4$  quienes sólo provocaron un pequeño aumento.
- B. 1. La adsorción sigue las leyes de la isoterma de Freundlich, tratándose de un fenómeno de carácter físico. La correlación entre contenido de arcilla (componentes de adsorción) y sulfato adsorbido es altamente significativa.
2. El orden en la adsorción es paralelo al del movimiento; suelo latosol > suelo volcánico > suelo aluvial.
- C. 1. La desorción de sulfatos, una medida del paso de los sulfatos adsorbidos a la solución del suelo donde pueden ser absorbidos por la planta, era en los suelos estudiados bastante alta, sigue el orden inverso al movimiento y adsorción siendo en suelo aluvial > suelo volcánico > suelo latosol.
2. La desorción aumenta grandemente con la presencia de fosfatos y con la concentración de los mismos.

RESUMEN

El estudio del movimiento de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  se hizo en muestras de los horizontes A y B de tres suelos tropicales: latosol, volcánico reciente y aluvial formado sobre piedra pómez.

Las muestras de suelo se prepararon agregándoles  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , superfosfato simple y superfosfato triple. Con estas muestras, previa incubación, se llenaron pequeños lisímetros. En la superficie de los lisímetros se agregó 40uc de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  y agua en cantidad equivalente a 509 mm de lluvia. Al finalizar la lixiviación se determinó en el eluado y en las diferentes secciones del lisímetro la radiactividad.

La adsorción de sulfatos por los suelos se estudió en soluciones con concentraciones de 100, 300, 500, 700, y 1000 ppm de S. Después de agitar cinco gramos de suelo con 25 ml de las soluciones de sulfato, durante 12 horas, se determinó sulfato en la supernatante y por diferencia se calculó la cantidad adsorbida.

Para los experimentos de desorción a muestras de suelo que tenían  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  adsorbido, en cantidad conocida, se sometieron a siete extracciones con agua y con soluciones de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  conteniendo 200 ppm y 1000 ppm de P.

El promedio de penetración del  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  fue de 7.5 cm en el suelo latosol, 10.0 cm en el aluvial y 15 cm en el volcánico. El sulfato recogido en los eluados fue mayor en el suelo aluvial que en el volcánico y en éste mayor que en el latosol.

Los fertilizantes fosfatados agregados a los suelos incrementaron las pérdidas de sulfato.

La adsorción encontrada fue mayor en el suelo latosol, luego el volcánico y por último el aluvial que presentó menor adsorción. La capacidad de

adsorción de sulfatos por los suelos estuvo altamente correlacionada con el contenido de material fino de los suelos.

La desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  de los horizontes A y B con siete extracciones de agua fue de 83.5% y 98.1% para el suelo aluvial, de 72.1% y 60.1% para el suelo volcánico, y de 27.7% y 7.1% para el latosol.

La desorción de  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  aumentó con las soluciones de fosfatos y con la concentración de las mismas.

SUMMARY

The movement of  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  was studied in samples from the A and B horizons of three tropical soils, a recent volcanic soil, a latosol and an alluvial soil formed from pumice stone.

Five treatments were used, a check, one with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , one with  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , one with simple superphosphate and one with triple superphosphate. The samples were incubated for 40 days and used to fill the lysimeters for the movement studies. To the surface of the lysimeters 40  $\mu\text{c}$  of radioactive sulfate was added and they were leached with the equivalent of 509 mm of water. The radioactivity of the leachates and of the soil at different depth was determined.

Sulfate adsorption was studied from solution containing between 100 and 1000 ppm of sulfur. For this determination the sulfate remaining in the solution was evaluated after shaking 5 gs. of soil with 25 ml of sulfate solution for 12 hrs. The amount adsorbed was calculated by difference.

For the adsorption experiments the  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  saturated samples were extracted seven times with either water or solutions of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  containing 200 or 1000 ppm of phosphorous.

On the average  $^{35}\text{SO}_4^{-2}$  penetrated 7.5 cm in the latosol, 10.0 cm in the alluvial soil and 15 cm in the volcanic soil. The sulfate recovered in the leachates decreased from the alluvial to the volcanic soil and was smallest in the latosol. Phosphate increased sulfate losses.

The largest adsorption occurred in the latosol, there was less adsorption in the volcanic soil and least in the alluvial soil. There was a high correlation between the soil clay+silt fraction and the sulfate adsorbing capacity of the studied soils.

Sulfate desorption from the A and B horizons with seven extractions of water amounted to 83.5% and 98.1% for the alluvial soil, to 72.1% and 60.1% for the volcanic soil and 27.7% and 7.1% for the latosol.

Sulfate desorption was higher for phosphate solutions than for water and increased with their concentration.

LITERATURA CITADA

1. ALEXANDER, M. Introduction to soil microbiology. New York, Wiley, 1961. 472 p.
2. BARROWS, H. y KILMER, V. Plant nutrient losses from soils by water erosion. *Advances in Agronomy* 15:303-316. 1963.
3. BORNEMISZA, E. Estudios analíticos del azufre en algunos suelos de Costa Rica. Tesis. San José. Universidad de Costa Rica, 1955. 58 p. (Mimeografiada)
4. BRUNAUER, S., EMMETT, P. y TELLER, E. Adsorption of gases in multi-molecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60:309-319. 1938.
5. BUDOWSKI, G. y SCHEUDER, G. The climate at Turrialba, Department of Forestry. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la Organización de Estados Americanos. *Communications from Turrialba* No. 68, S. f. 36. p.
6. CHANG, M. L. y THOMAS, G. W. A suggested mechanism for sulfate adsorption by soils. *Soil Science Society of America. Proceedings* 27(3):281-283. 1963.
7. CHAO, T. T., HARWARD, M. E. y FANG, S. C. Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils. *Soil Science Society of America. Proceedings* 26(3):234-237. 1962 X
8. \_\_\_\_\_, HARWARD, M. E. y FANG, S. C. Movement of S<sup>35</sup> tagged sulfate through soil columns. *Soil Science Society of America. Proceedings* 26(1):27-32. 1962.
9. \_\_\_\_\_, HARWARD, M. E. y FANG, S. C. Soil constituents and properties in the adsorption of sulfate ions. *Soil Science Society of America. Proceedings* 94(5):276-283. 1962.
10. \_\_\_\_\_, HARWARD, M. E. y FANG, S. C. Cationic effects on sulfate adsorption by soils. *Soil Science Society of America. Proceedings* 27(1):35-38. 1963.
11. \_\_\_\_\_, HARWARD, M. E. y FANG, S. C. Iron or aluminium coatings in relation to sulfate adsorption characteristics of soils. *Soils Science Society of America. Proceedings* 28(5):632-635. 1964. .
12. \_\_\_\_\_, HARWARD, M. E. y FANG, S. C. Exchange reactions between hidroxyl and sulfate ions in soils. *Soil Science* 99(2):104-108. 1965.
13. CHESNIN, L. y YIEN, C. Turbidimetric determination of available sulfates. *Soil Science Society of America. Proceedings* 15:144-151. 1950.

14. COLE, C. V. y JACKSON, H. L. Solubility equilibrium constant of dihydroxy aluminium dihydrogen phosphate relating to a mechanism of phosphate fixation in soils. Soil Science Society of America Proceedings 15:84-89. 1950.
15. COSTA RICA. CONSEJO NACIONAL DE PRODUCCION. Reconocimiento de suelos de la zona tropical seca de Costa Rica. San José, 1959. 22 p.
16. CROCKER, W. Sulfur deficiency in soil. Soil Science 60:149-154. 1945.
17. DANIELS, F. Physical chemistry. New York, Wiley, 1948. 713 p.
18. DENGO, G. Estudio geológico de la región de Guanacaste, Costa Rica. San José, Instituto Geográfico, 1962. 112 p.
19. DONDOLI, C. Liberia y sus alrededores. Suelo Tico (Costa Rica) 4:(18-19):65-69. 1950.
20. \_\_\_\_\_ y TORRES, A. Estudio geográfico de la región oriental de la Meseta Central. San José, Costa Rica, Ministerio de Agricultura e Industrias, 1954. 180 p.
21. ENSMINGER, L. E. Some factors affecting the adsorption of sulfate by Alabama soils. Soil Science Society of America. Proceedings 18:259-264. 1954.
22. FANG, S. C. et al. A chromatographic approach to the determination of sulfate adsorption and exchange of less-retentive soils. Soil Science Society of America 94(1):13-18. 1962.
23. FISHELL, J. G. A. y ILEY, J. R. Report on the clay fraction of Costa Rica soils. Gainesville. University of Florida, 1961. 5 p. (Mimeografiado).
24. HARWARD, M. E., CHAO, T. T. y FANG, S. C. The sulfur status and sulfur supplying power of Oregon soils. Agronomy Journal 54:101-106. 1962.
25. HARDY, F. Soil of the I.A.I.A.S. area. Turrialba, Costa Rica. Cacao Center I.A.I.A.S., 1961. 76 p.
26. HEMWAL, J. B. The fixation of phosphorus by soils. Advances in Agronomy 9:95-112. 1957.
27. HSU, P. H. Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. Soil Science 99(6):398-402. 1965.
28. JORDAN, V. y ENSMINGER, L. The role of sulfur in soil fertility. Advances in Agronomy 10:407-434. 1958

29. KAMPRATH, E., NELSON, E. y FITS, J. The effect of pH, sulfate and phosphate concentrations on the adsorption of sulfate by soils. Soil Science Society of America. Proceedings 20:463-466. 1956.
30. \_\_\_\_\_, NELSON, E. y FITS, J. Sulfur removal from soils by field crops. Agronomy Journal 49:289-293. 1957.
31. LAWTON, K. Chemical composition of soils. In BEAR, F. E. Chemistry of the soil. New York, Reinhold, 1955. pp. 53-84.
32. LOPEZ, A. Identificación y clasificación de los minerales de arcilla presentes en nueve suelos de Costa Rica. Tesis. (San José) Universidad de Costa Rica, 1963. 56 p. (Mimeografiada)
33. LOTT, W. L., McCLUNG, A. C. y MEDCALF, J. C. Deficiencia de azufre en el cafeto. New York, IBEC Research Institute. Boletín No. 22. 1960. 28 p.
34. LOWE, L. E. Sulfur fractions of select alberta soil profiles of the chernozemic and podzolic orders. Canadian Journal of soil Science 45(3):297-303. 1965.
35. MATTSON, S. Anionic and cationic adsorption by soil colloidal materials of varying  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  ratios. In First International. Cong. of Soil Science. 1927. pp. 199-211.
36. \_\_\_\_\_ et. al. Phosphate relationships of soil and plant. II. Soil-Soil solution equilibria and phosphate solubility. Kungl. Lantbruks-Hogskolans Annaler 17:64-91. 1950.
37. MCAULIFFE, C. A. et. al. Exchange reactions between phosphate and soils: hydroxylic surface of soil minerals. Soil Science Society of America. Proceedings 12:119-123. 1947.
38. McClung, A. C., FREITAS M., L. M. y LOTT, W. L. Análisis de varios suelos brasileños en relación con las respuestas de las plantas al azufre. New York, IBEC Research Institute. Boletín No. 17. 1959. 26 p.
39. \_\_\_\_\_, y QUINN, L. R. Sulfur and phosphorus responses of batatais grass (*Paspalum notatum*). New York. IBEC Research Institute. Boletín No. 18. 1959. 16 p.
40. \_\_\_\_\_, et. al. La fertilización de algodones en suelos de sabanas del estado brasileño de San Pablo. New York. IBEC Research Institute. Boletín No. 17. 1961. 34 p.
41. MACINTIRE, W. H., SHAW, W. M. y ROBINSON, B. Influence of limestone and dolomite upon sulfate retention from annual additions of potassium sulfate. Soil Science 51:73-84. 1941.

42. MACINTIRE, W. H., SHAW, W. M. y ROBINSON, B. The divergent behaviour of  $KPO_3$  y  $K_2SO_4$  in soils, with and without limestone and dolomite. *Soil Science* 59:155-162. 1945.
43. MCNAUGHT, K. y PIETERNELLA, J. E. Effect of sulphur deficiency on sulphur and nitrogen levels in pastures and lucerne. *New Zeal. J. Agr. Res.* 4:177-196. 1961.
44. MITCHELL, B., FARMER, V. y MCHARDY, W. Amorphous inorganic materials in soils. *Advances in Agronomy* 16:327-383. 1964.
45. MULLER, L. Deficiencia de azufre en algunos suelos de Centro América. *Turrialba (Costa Rica)* 15(3):208-215. 1965.
46. OKUDA, A. y KAWASAKI, T. Fixation and release of phosphate by and from soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 8(6):211-218. 1962.
47. RAMOS L., A. M. Influencia de lixiviación de aniones en pérdidas por arrastre de cationes. *Costa Rica. Servicio Técnico Interamericano de Cooperación Agrícola*, 1958. 31 p.
48. RAVIKOVITCH, S. Anion exchange. II. Liberation of the phosphonic acid ions adsorbed by soils. *Soil Science* 38:279-290. 1934.
49. SATEPHENS, C. y DONAL, C. Australian soils and their responses to fertilizers. *Advances in Agronomy* 10:167-255. 1958.
50. SCARSETE, G. D. The mechanism of phosphate retention by natural alumino-silicate colloids. *Journal of the American Society of Agronomy* 27:596-616. 1935.
51. TEUSCHER, H. y ADLER, R. *The soil and its fertility*. New York, Reinhold, 1960. 446 p.
52. TOTH, S. J. Anion adsorption by soil colloids in relation to changes in free iron oxides. *Soil Science* 44:299-314. 1937.
53. WIKLANDER, L. Cation and anion exchange phenomena. In BEAR, F. E. *Chemistry of the soil*. New York, Reinhold. 1955. pp. 107-148.
54. WOODRUFF, J. R. y KAMPRATH, E. J. Phosphorus adsorption maximum as measured by the Langmuir isotherm and its relationship to phosphorus availability. *Soil Science Society of America. Proceedings* 29(2):148-150. 1965.