

REACCIONES DE LOS FOSFATOS MONOCÁLCICO MONOHIDRATADO Y  
DICALCICO DIHIDRATADO EN TRES SUELOS ACIDOS EN CONDICIONES  
DE LABORATORIO

Tesis de Grado de Magister Scientiae

Jorge Urrutia del Rfo



INSTITUTO INTERAMERICANO DE CIENCIAS AGRICOLAS DE LA OEA  
Centro de Enseñanza e Investigación Tropical  
Departamento de Cultivos y Suelos Tropicales  
Turrialba, Costa Rica  
1971

REACCIONES DE LOS FOSFATOS MONOCALCICO MONOHIDRATADO Y  
DICALCICO DIHIDRATADO EN TRES SUELOS ACIDOS EN  
CONDICIONES DE LABORATORIO

Tesis

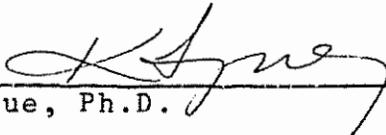
Presentada al Consejo de la Escuela para Graduados  
como requisito parcial para optar al grado de

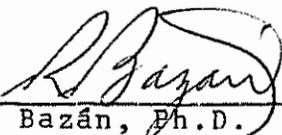
Magister Scientiae

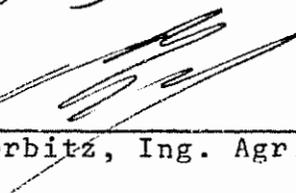
en el

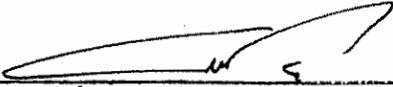
Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA

APROBADA:

  
\_\_\_\_\_  
Kozen Igue, Ph.D. Consejero

  
\_\_\_\_\_  
Rufo Bazán, Ph.D. Comité

  
\_\_\_\_\_  
Adalberto Gorbitz, Ing. Agr. Comité

  
\_\_\_\_\_  
Gilberto Páez, Ph. D. Comité

Enero, 1971

A Carmen,

Marcela y Jorge Andrés

## AGRADECIMIENTO

El autor desea expresar su agradecimiento al Dr. Kozen Igue, Consejero Principal, por su valiosa guía en el planeamiento y desarrollo del presente trabajo de tesis.

Al Dr. Eduardo Besoain por su constante ayuda y valioso aporte de conceptos de mineralogía de suelos en la interpretación de los resultados.

Al Ing. Raúl Fuentes por su constante colaboración.

Al Comité Consejero por sus consejos que contribuyeron a darle mejor forma a este trabajo.

Al Tennessee Valley Authority de los Estados Unidos de América que preparó el material radiactivo usado en esta tesis.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron en la elaboración de este trabajo.

## BIOGRAFIA

El autor nació en 1942 en Santiago de Chile.

Cursó sus estudios primarios y secundarios en el Saint George's College de Santiago.

Sus estudios universitarios los realizó en la Facultad de Agronomía de la Universidad de Chile, entre los años 1962 y 1966, recibiendo el título de Ingeniero Agrónomo en 1967. Ha ocupado sucesivamente en la Universidad los cargos de Ayudante, Jefe de Trabajos y Profesor Auxiliar de Suelos.

En Setiembre de 1969 ingresó a la Escuela de Graduados del Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, becado por el Programa de Energía Nuclear (NEP) para realizar estudios de post-grado en la especialidad de Suelos.

## CONTENIDO

	página
1. INTRODUCCION. . . . .	1
2. REVISION DE LITERATURA. . . . .	3
2.1 El sistema agua-fertilizante . . . . .	3
2.2 El sistema fertilizante-agua-suelo . . . . .	6
3. MATERIALES Y METODOS. . . . .	9
3.1 Materiales . . . . .	9
3.1.1 Localización de los suelos estudiados. . . . .	9
3.1.2 Fertilizantes. . . . .	9
3.2 Método . . . . .	10
3.2.1 Instalación del experimento. . . . .	11
3.2.2 Manejo del experimento . . . . .	13
3.2.3 Análisis de laboratorio. . . . .	13
3.2.3.1 Análisis de descripción de los suelos. . .	14
3.2.3.2 Análisis de la parte experimental. . . .	14
4. RESULTADOS Y DISCUSION. . . . .	16
4.1 Resultados de descripción de los suelos. . . . .	16
4.1.1 Análisis mecánico. . . . .	16
4.1.2 Características mineralógicas. . . . .	17
4.1.3 Características químicas . . . . .	18
4.2 Resultados experimentales. . . . .	20
4.2.1 Disolución y movimiento relativo del fósforo . .	20
4.2.2 Productos de reacción del fertilizante con el suelo. . . . .	28
4.2.3 Alteraciones químicas del suelo. . . . .	37
4.2.4 Efectos del encalado . . . . .	43
5. CONCLUSIONES. . . . .	49
6. RESUMEN . . . . .	52
7. SUMMARY . . . . .	53
8. LITERATURA CITADA . . . . .	54
APENDICE. . . . .	58

## LISTA DE CUADROS

Cuadro no.		página
1.	Características de la MTPS y de la TPS	5
2.	Características de los fosfatos usados	10
3.	Análisis mecánico de los suelos estudiados	16
4.	Composición mineralógica de la fracción arcilla (<2 $\mu$ ) de los suelos estudiados	18
5.	Características químicas de los suelos estudiados	19
6.	Fósforo lixiviado en las columnas con la aplicación de 120 mm de agua	21
7.	Fósforo residual en la capa de aplicación terminado el período experimental	22
8.	Total de P movilizado desde el fertilizante (entre capas +2 y -5)	23
9.	Fracciones de fosfatos en porcentaje del total de P	32
10.	Actividades específicas del P movilizado, del patrón y cuociente entre ambas	35
11.	Movimiento de P con dosis de encalado	43
12.	Al y Fe extractables en los testigos	47

## LISTA DE FIGURAS

Figura no.		página
1.	Esquema del experimento	12
2.	Distribución del P (suma de fracciones) movilizado desde el fertilizante	24
3.	Distribución del P (suma de fracciones) movilizado desde el fertilizante	27
4.	Distribución del P movilizado del MCP-C en las diferentes fracciones	29
5.	Distribución del P movilizado del MCP-S en las diferentes fracciones	30
6.	Distribución del P movilizado del DCPD en las diferentes fracciones	31
7.	Efecto de la disolución del fertilizante sobre el pH de las diferentes capas	38
8.	Variaciones del Al extractable con acetato de amonio N a pH 4,8 en los suelos tras reaccionar con los fertilizantes	40
9.	Variaciones del Fe extractable con acetato de amonio N a pH 4,8 en los suelos tras reaccionar con los fertilizantes	42
10.	P movilizado del MCP-C con dosis de encalado	44
11.	Distribución del P movilizado de las fracciones con dosis de encalado	46
12.	Variaciones del pH y del Al y Fe extractable en los tratamientos de encalado	48

## 1. INTRODUCCION

La fijación del fósforo aplicado como fertilizante constituye un problema que ha sido determinado como crítico en suelos ácidos. En estos suelos solo una pequeña parte del fósforo aplicado es aprovechado por las plantas.

La magnitud de las reacciones que ocurren entre el fósforo aplicado y el suelo puede ser disminuida mediante la elección de un fertilizante y una tecnología de aplicación de acuerdo con las características físicas y químicas del suelo. Para que esto sea posible es indispensable un conocimiento básico de las reacciones que ocurren entre el suelo y los distintos compuestos químicos de fósforo que pueden aplicarse como fertilizante.

La presente tesis tiene el propósito de hacer una contribución al estudio de las reacciones entre fertilizantes fosfatados y suelos de regiones tropicales húmedas. Se investigó el comportamiento en el suelo de dos fosfatos de calcio, el fosfato dicálcico dihidratado y el fosfato monocálcico monohidratado, éste último en sus dos formas comerciales de fertilizante, el superfosfato simple y el superfosfato triple. Se hizo el estudio con el fin de obtener antecedentes que permitieran explicar la respuesta de las plantas a fertilizantes de uso tan generalizado como los superfosfatos, y al fosfato dicálcico dihidratado que por sus características químicas actuarían en forma muy distinta a los primeros, pudiendo representar una alternativa en la fertilización de fósforo en suelos ácidos. Los suelos usados en este estudio fueron un suelo aluvial (Entisol) con influencia volcánica, un Oxic Dystrandept y un Typic Dystropepts, distribuidos en los alrededores de las ciudades de Turrialba y Juan Viñas, Costa Rica.

Los objetivos generales de este estudio son:

- 1) La disolución y movimiento relativo del fósforo de los fertilizantes en el suelo.
- 2) Los productos de reacción del fertilizante con los compuestos de Al, Fe y Ca del suelo.
- 3) Las alteraciones químicas que experimenta el suelo por influencia del fertilizante.

## 2. REVISION DE LITERATURA

Los problemas relacionados con el fósforo en el suelo, han sido estudiados hasta el momento, y en forma coordinada, principalmente por el TVA (Tennessee Valley Authority de los Estados Unidos de Norte América). A los investigadores de esta institución corresponden la mayoría de los trabajos revisados a continuación. En la selección de esta literatura se han considerado:

- 1) Las formas de fosfatos usados en este trabajo y sus productos de reacción: fosfato monocálcico monohidratado ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), fosfato dicálcico dihidratado ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), fosfato dicálcico anhidro ( $\text{CaHPO}_4$ ) y fosfato octacálcico ( $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)$ ). Estos compuestos se abrevian con las respectivas siglas de sus nombres en inglés: MCP, DCPD, DCPA y OCP.
- 2) Las reacciones de estos fosfatos al disolverse en agua y en la solución suelo.

### 2.1 El sistema agua-fertilizante

Cuando una sal soluble se disuelve en un ambiente de humedad restringida como el suelo, se producen en la interfase suelo-fertilizante soluciones aproximadamente saturadas, altamente concentradas y reactivas. El fosfato monocálcico monohidratado (MCP) es un fertilizante soluble en agua ampliamente usado, y sus propiedades como reactivo han sido estudiadas con base a isoterms de solubilidad en el sistema  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  (22).

Brown y Lehr (12) resumieron los resultados de varios estudios referentes a equilibrio en el sistema  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  en un diagrama de solubilidad, en el que representaron las isoterms (25°C) del MCP y del fosfato dicálcico anhidro (DCPA). De los resultados de su propio experimento agregaron la

isoterma metaestable del fosfato dicálcico dihidratado (DCPD) y en la intersección con la extrapolación de la isoterma del MCP, obtuvieron el punto de la 'solución triple metaestable' (MTPS). Este punto indica un equilibrio metaestable porque el DCPD se disuelve a medida que precipita DCPA de la solución, tendiendo la MTPS a la 'solución triple estable' (TPS), o intersección de la isoterma del MCP con la del DCPA.

Lindsay y Stephenson (29) observaron la disolución del MCP sobre el diagrama elaborado por Brown y Lehr (12), y vieron que el proceso no seguía la línea teórica determinada por la relación Ca/P de la composición química. Al disolverse el MCP precipita simultáneamente DCPD, que a su vez al disolverse conduce la composición de la solución hacia la MTPS, la solución en equilibrio con MCP y DCPD. Siguiendo la reacción a 25°C vieron que este punto era alcanzado a los 60 minutos, y que se mantenía en equilibrio metaestable en presencia de DCPD. Esta forma es inestable y se disuelve a medida que precipita la forma anhidra (DCPA), pero las velocidades específicas de estos procesos son mayor y menor respectivamente, por lo que la solución se mantiene próxima a la MTPS por un período bastante largo, que fue de 24 horas bajo las condiciones experimentales. Cuando una cantidad suficiente de DCPD se haya disuelto y a su vez haya precipitado una cantidad suficiente de DCPD, la composición de la solución se desplaza hacia la TPS. En las condiciones experimentales se obtuvo una solución de composición muy próxima a la TPS a los 7 días de iniciada la disolución del MCP. Las características de la MTPS y de la TPS se anotan en el Cuadro 1.

Moreno y colaboradores (35) determinaron la isoterma metaestable de solubilidad del DCPD a lo largo de una serie de puntos con pH entre 3,5 y 7,5.

Cuadro 1. Características de la MTPS y de la TPS (29)

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	CaO %	Densidad g/ml	pH	P (mol/lit)	Ca
TPS	24,50	5,79	1,302	1,01	4,495	1,344
MTPS	20,00	6,30	1,284	1,48	3,980	1,442

También calcularon el producto de solubilidad del DCPD, encontrando un valor de  $2,77 \times 10^{-7}$ . En un segundo trabajo (36) los mismos autores estudiaron la disolución del DCPD en agua y en ácido fosfórico diluido, observando relaciones Ca/P constantes en la solución de acuerdo a la composición química del fosfato hasta un punto en que empezaba a descender para luego permanecer nuevamente constante, indicando una hidrólisis y la formación de una segunda fase sólida. El punto de transición se producía a pH 6,38, con una concentración de Ca de  $1,36 \times 10^{-3}$  M y de P de  $2,21 \times 10^{-3}$  M, y el producto de hidrólisis fue identificado como fosfato octacálcico (OCP). En este punto, la solución está en equilibrio con ambas formas de fosfatos y de su composición se calculó el producto de solubilidad del OCP:  $1,25 \times 10^{-47}$ . Estos resultados concuerdan con los encontrados por Olsen y colaboradores (38).

Brown (11) estudió todos los ortofosfatos del sistema CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O que puedan persistir en el suelo por más de unos pocos días, determinando sus respectivas isoterms de solubilidad. Estos fosfatos son además del DCPA, DCPD y del OCP, la hidroxiapatita (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH).

## 2.2 El sistema fertilizante-agua-suelo

Heslep y Black (21) observaron la difusión unidimensional del P proveniente del superfosfato en el suelo. Con la dosis máxima de  $369 \text{ mg/cm}^2$  la difusión no fue más allá de tres a cuatro centímetros en cuatro semanas, y más de la mitad del P difundido se movió en la primera semana. La extensión de la difusión variaba en los distintos suelos sin que se encontrara una característica que fuera causal de estas diferencias. En suelos ácidos la difusión era más limitada y aumentaba con la humedad del suelo, y con diferentes fertilizantes variaba de acuerdo con la solubilidad en agua de los mismos. Para superfosfato, la difusión era disminuída por la adición de fertilizantes nitrogenados y potásicos.

Lawton y Vomocil (26) estudiaron el grado de disolución y migración del P de un gránulo de superfosfato, en diferentes condiciones de textura, humedad, compactación y contenido de P del suelo. Dichos autores determinaron que la disolución era rápida ya que a la capacidad de campo el 50-80 por ciento del P abandonaba el gránulo en 24 horas, y que a humedades tan bajas como de 2-4 por ciento lo hacía en la proporción de un 20-50 por ciento. Estos autores observaron que el gránulo exhibía propiedades higroscópicas, con formación de una aureola de humedad alrededor de él. La compactación y el contenido de P del suelo tenían efectos insignificantes; el movimiento en general fue reducido, como máximo alrededor de 2,5 cm y ocurría principalmente durante la primera semana.

Lindsay y Stephenson (32), con base a experiencias anteriores (29, 30, 31) y de Brown y Lehr (12) y de Lehr y colaboradores (27, 28), han resumido el proceso de disolución de un gránulo de superfosfato en el suelo. Señalan que el MCP se disuelve fácilmente en el suelo, y la rapidez del proceso

depende de la velocidad con que el agua alcanza al gránulo. Al no haber flujo de agua esta llega al gránulo en forma de vapor, se absorbe por higroscopicidad y luego se produce un movimiento de agua por gradiente capilar hacia alrededor. La disolución del MCP es acompañada de una hidrólisis parcial y aproximadamente una cuarta parte del P permanece en el sitio del gránulo en forma de DCPD; el resto abandona el sitio como MTPS. El avance de la MTPS va provocando a su paso una serie de reacciones químicas debido a su fuerte acidez, siendo solubilizadas altas cantidades de Al, Fe, Ca, Mn y K en la porción de suelo inmediata al gránulo. Sin embargo, al aumentar la distancia al gránulo aumenta el pH al disolverse más componentes básicos del suelo y el P empieza a precipitar en el frente de avance, principalmente como DCPD, fosfatos de Al, Fe, y otros más complejos con K.

Una vez agotado el MCP persiste la difusión de vapor hacia el sitio del gránulo y su condensación debido a la menor presión de vapor de la solución concentrada, lo que determina que esta se diluya. La precipitación de fosfatos de Ca, Al y Fe se acelera al aumentar el pH sobre 2,3 y sus cantidades relativas dependerán de las cantidades de Al, Fe y Ca que reaccionen en la solución. Se acepta que los productos iniciables de reacción se transformen con el tiempo en compuestos más estables, que son los que en último término determinarán el P en solución.

Lehr y Brown (37) estudiaron los productos de reacción en el suelo de varios fosfatos después de un ensayo a largo plazo en macetas. El residuo del MCP en suelos ácidos, como era de esperar, estaba formado por DCPD y DCPA, éste último en forma de pequeños cristales individuales y constituyendo aproximadamente cinco por ciento. Contrariamente en suelos básicos el producto principal estaba formado por OCP y apatita coloidal, y escasos

crisales de DCPD. En los experimentos en que se usaron gránulos de DCPD en suelos ácidos, se observó una disolución parcial, con erosión marginal de los crisales. En los suelos básicos los cambios fueron mucho más acentuados y los productos resultantes eran OCP y apatita coloidal.

Bouldin y Sample (9) estudiaron el efecto de la adición de sales al MCP y observaron una disminución del residuo de DCPD que permanecía en el sitio del gránulo. Las sales usadas fueron KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $\text{KNO}_3$ , y las disminuciones fueron un 22 por ciento mayores, respecto al residuo del MCP sin sales acompañantes.

Lehr y colaboradores (28) observaron que el  $\text{CaSO}_4$  agregado al MCP, simulando superfosfato simple, disminuía la velocidad de solubilización, pero no afectaba aparentemente la cantidad de P que permanecía en el residuo. El movimiento del  $\text{CaSO}_4$  era insignificante, y el residuo estaba constituido por esta sal y DCPA, siendo éste último encontrado solamente en la superficie.

Brown y Lehr (12) propusieron una fórmula para estimar la fracción de P que permanece en el sitio de aplicación del MCP. Esta fórmula se expresa como:

$$f = (1-R)/(2-R)$$

donde f es la fracción de P que permanece en el sitio de aplicación y R es la relación molar  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  de la solución que abandona el gránulo, y que se puede calcular experimental o teóricamente en los diagramas de solubilidad. Los valores calculados se aproximan bastante a los experimentales, variando entre un 20 y un 30 por ciento.

### 3. MATERIALES Y METODOS

#### 3.1 Materiales

##### 3.1.1 Localización de los suelos estudiados

Se usaron muestras de Series de Suelos que corresponden a las siguientes localizaciones:

- Serie Juray, suelo aluvial (Entisol) obtenido en la sección ganadería de la Finca del CEIT, con una altitud de 750 m s.n.m., una precipitación media anual de 2.500 mm y una temperatura media anual de 22,1°C.

- Serie Birrisito, clasificada como Oxíc Dystrandept (25), obtenido en la Finca La Victoria, camino entre Turrialba y Juan Viñas. Altitud aproximada de 1.200 m s.n.m., precipitación media anual de 3.800 mm y temperatura media anual de 21°C.

- Serie Colorado, clasificada como Typic Dystropepts (33), obtenido en el Campo Gamma del CEIT. Altitud aproximada de 750 m s.n.m., precipitación media anual de 2.500 mm y una temperatura media anual de 22,1°C.

##### 3.1.2 Fertilizantes

Se usaron dos formas químicas de fosfato, el fosfato monocálcico monohidratado (MCP) y el fosfato dicálcico dihidratado (DCPD). Las características químicas de ambos fosfatos se detallan en el Cuadro 2.

El MCP se usó en sus dos formas comerciales, el superfosfato concentrado o triple (MCP-C) y el simple (MCP-S). El DCPD se usó en su forma cristalina pura. Los tres fertilizantes fueron preparados mediante contrato por el TVA (Tennessee Valley Authority, USA) y cada uno venía marcado con 0,436 mCi/gP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; estaban tamizados a -12 mallas y su concentración en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> era la siguiente:

Cuadro 2. Características de los fosfatos usados (45)

Nombre	Fosfato monocálcico monohidratado Orto fosfato monocálcico	Fosfato dicálcico dihidratado Orto fosfato dicálcico Grushita
Fórmula	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Peso molecular	252,07	172,09
Forma cristalina	triclínica	triclínica
Propiedades	Delicuecente	-
Peso específico	2,220 <sup>16</sup>	2,306 <sup>16</sup>
Pto. fusión (°C)	-H <sub>2</sub> O,109	-H <sub>2</sub> O,109
Pto. ebullición	203, se descompone	-
Solubilidad en agua: fría	1,8 <sup>30</sup>	0,0316 <sup>38</sup>
caliente	se descompone	0,075 <sup>100</sup>
Otros solventes	ácido	ácido

(a) Fosfato monocálcico concentrado (MCP-C)	52,6 por ciento
(b) Fosfato monocálcico simple (MCP-S)	19,9 por ciento
(c) Fosfato dicálcico dihidratado (DCPD)	41,3 por ciento

### 3.2 Método

Se adaptó el diseño original de Lindsay y Stephenson (29) que permite reproducir la zona que rodea el punto de aplicación de un fertilizante en el suelo y hacer varias observaciones dentro del rango de movimiento del P.

### 3.2.1 Instalación del experimento

Se usaron cilindros de vidrio de nueve centímetros de altura y nueve centímetros de diámetro interno, lo que dá una superficie en la sección transversal de  $56,7 \text{ cm}^2$ .

Estos cilindros se adosaron a embudos con un pegamento marca Epoxe, quedando como se indica en la Figura 1.

El embudo y parte del cilindro se llenaron con arena de cuarzo lavada en ácido clorhídrico diluido 1/4, que cumplía función de soporte mecánico.

Las muestras de los tres suelos se humedecieron a un punto aproximado a la capacidad de campo y luego se depositaron cantidades de suelo hasta completar un centímetro de columna. A continuación se depositaron cinco capas de suelo sucesivas de 0,5 cm de espesor, separadas por discos de malla fina de nylon. La masa de suelo (con base en peso seco) para completar cada capa dividida por el volumen de la misma, dió las siguientes densidades aparentes: Suelo Juray  $0,78 \text{ g/cm}^3$ , Suelo Birrisito  $0,52 \text{ g/cm}^3$  y Suelo Colorado  $0,94 \text{ g/cm}^3$ . Estos valores se usaron para expresar los resultados analíticos con base al volumen de suelo. Sobre la última capa se colocó el fertilizante, separado del suelo por un filtro Whatman No. 1. Se colocaron 10 g de MCP-C y cantidades equivalentes en P de MCP-S y DCPD respectivamente por cada suelo, lo que dió aproximadamente una dosis de  $42.000 \text{ } \mu\text{gP/cm}^2$ . Sobre el fertilizante se colocaron dos capas de 0,5 cm de suelo y por último una capa de alrededor de un centímetro como recubrimiento. Para su identificación las capas de 0,5 cm de suelo se numeran a partir del fertilizante, positivas las superiores y negativas las inferiores.

Conjuntamente se aplicaron dos tratamientos de dosis de cal en el Suelo Birrisito, con MCP-C. Se ajustó una curva de titulación en este suelo y se

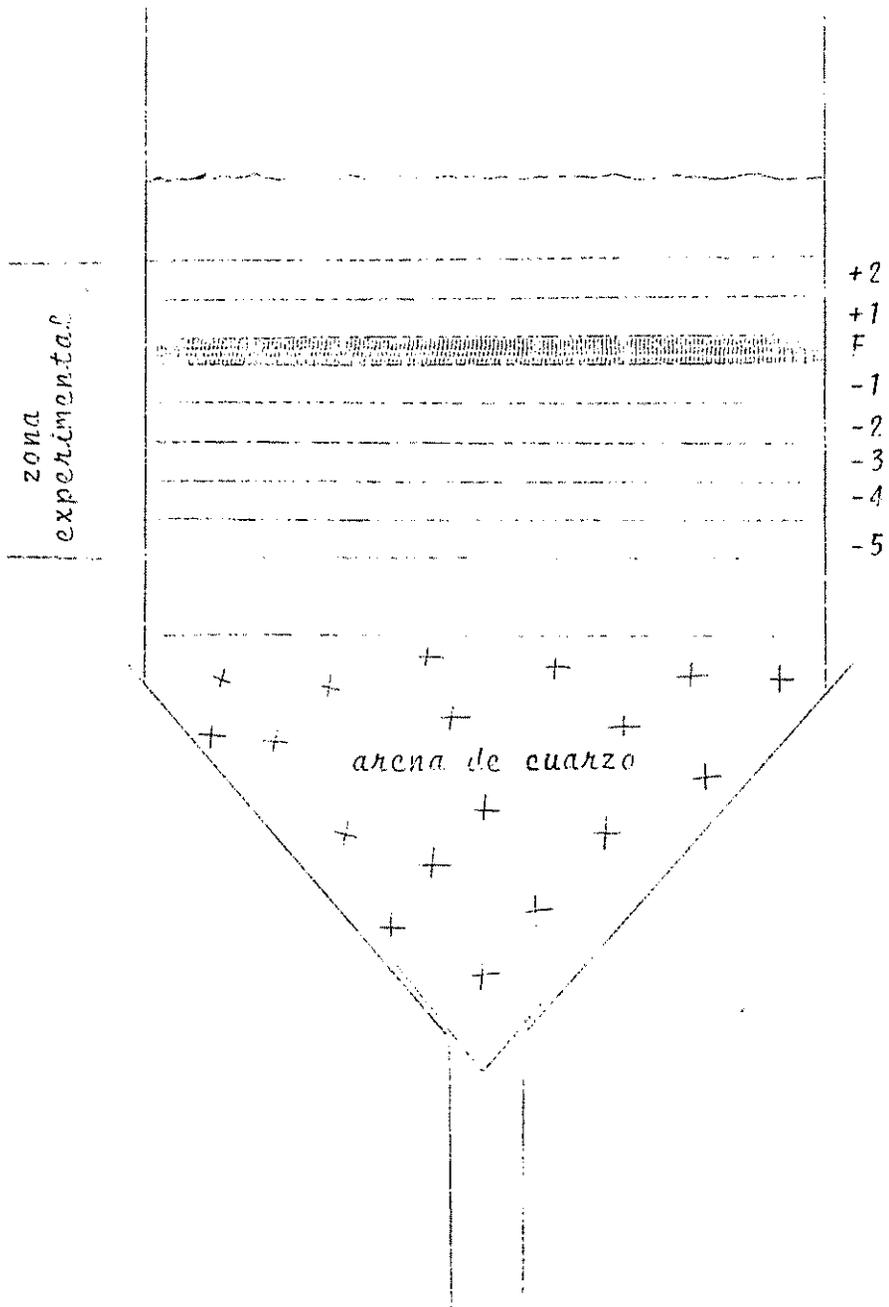


Figura 1. Esquema del experimento (esc. 1:1).

determinó una dosis de 1,5 g de carbonato de calcio por 100 g de suelo seco para llegar a un pH aproximado a 7. Se usó esta dosis como máxima y equivale a unas 16 ton/ha considerando una capa de suelo de 20 cm y la densidad aparente del Suelo Birrisito; la dosis inferior fue la mitad de ésta.

En total, se montaron 11 columnas; nueve de los tres fertilizantes por los tres suelos, más los dos tratamientos de encalado.

### 3.2.2 Manejo del experimento

Las columnas se mantuvieron a temperatura ambiente de laboratorio durante el período experimental ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ). El período experimental tuvo una duración de 20 días, aplicándose a partir de los 12 una altura de agua de 120 mm por columna dividida en tres fracciones, cada tres días; se recogieron alícuotas de cada lixiviado. Se espera que en los 12 primeros días hayan ocurrido los fenómenos de disolución y difusión del MCP que según se ha señalado (26) ocurre en menos de 48 horas. La cantidad de 120 mm de agua representa aproximadamente el promedio de la precipitación anual en el área de Turrialba ajustada a la duración del experimento.

Terminado el período experimental se desarmaron las columnas, separando cuidadosamente las capas para evitar contaminaciones. El suelo de las capas se guardó en frascos, y se pusieron a secar en estufa a  $40^\circ\text{C}$ , para tener una humedad uniforme en todos. La humedad gravimétrica se determinó en una muestra testigo, para el cálculo de los resultados con base en peso de suelo seco.

### 3.2.3 Análisis de laboratorio

Las muestras de suelo tomadas en los lugares descritos, corresponden a los primeros 30 cm de profundidad y fueron extraídas con pala. El suelo fue secado al aire en invernadero y tamizado a 5,9 mm (28 mesh).

### 3.2.3.1 Análisis de descripción de los suelos

Se hicieron los siguientes análisis:

- 1) Análisis mecánico por el método de Bouyoucos modificado por Day (14).
- 2) Determinación de densidad aparente por el método del cilindro.
- 3) Análisis mineralógico mediante análisis térmico diferencial y la prueba de Fields y Perrot (19) de detección rápida de alofanos.
- 4) Determinación de pH en suspensión acuosa 1:2,5.
- 5) Sesquióxidos de Fe y Al por el método de Mehra y Jackson y de Hashimoto y Jackson, respectivamente (8).
- 6) Fraccionamiento de fósforo por el método de Jackson (23).
- 7) Materia orgánica por el método de Walkley y Black (7).

### 3.2.3.2 Análisis de la parte experimental

Muestras de suelo de cada una de las capas se sometieron a los siguientes análisis:

- 1) Fraccionamiento de fosfatos. Se siguió el método de Jackson (23).

Los extractos fueron analizados colorimétricamente y radiométricamente. Las mediciones radiométricas se hicieron con un equipo automático de la Nuclear-Chicago, compuesto por un escalímetro (Mod. 161-A), un pasador de muestras (Mod. C-110 B) provisto de tubo G. M., y un registrador de tiempo (Mod. C-111 B). La colorimetría se hizo usando un fotocolorímetro marca Klett-Summerson.

- 2) Aluminio y hierro extractable. Se adaptó el método de McLean (34) para aluminio extractable, usando como extractante acetato de amonio 1 N a pH 4,8 con relación suelo:solución de 1:2,5 y 30 m de agitación. La concentración de ambos cationes se midió en un espectrofotómetro de absorción

atómica Perkin-Elmer, modelo 303.

- 3) Se midió el pH en suspensión acuosa en relación suelo:agua de 1:2,5, usando un medidor de pH marca Beckman.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSION

##### 4.1 Resultados de descripción de los suelos

##### 4.1.1 Análisis mecánico

Los resultados del análisis mecánico y de densidad aparente se presentan en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Análisis mecánico de los suelos estudiados

Suelo	Arena %	Limo %	Arcilla %	Clase textural
Juray	49,5	41,0	9,5	Franco
Birrisito	52,0	32,0	12,0	Franco-Franco arenoso
Colorado	19,0	27,0	54,0	Arcilla

La composición granulométrica de los suelos Juray y Birrisito se contradice con otras características físicas y químicas (25) que hacen suponer una mayor proporción de partículas finas en estos suelos. Hay numerosos antecedentes (1, 4, 6) que demuestran que la causa de esta discordancia radica en que los métodos convencionales son ineficientes para dispersar suelos con alto contenido de alofán, que presentan partículas de agregados de arcilla. Besoain (4) explica este fenómeno por un efecto de antagonismo de los puntos isoeléctricos (p.i.e.) de dos sistemas coexistentes en el suelo: el sistema alofán y el sistema de óxidos e hidróxidos de Fe y Al. Tales sistemas, a pH's cercanos a la neutralidad, inducen a una mutua coagulación ya que el p.i.e. del alofán está ligeramente desplazado hacia el lado ácido de la neutralidad mientras que el p.i.e. del  $Al(OH)_3$  y del  $Fe(OH)_3$

es a pH 8. El uso de peptizantes alcalinos que incluyan al catión  $\text{Na}^+$ , no es adecuado para producir una buena dispersión del suelo, ni aún complementándolo con prolongados pre-tratamientos ultrasónicos a elevadas frecuencias.

El problema podría aún ser más complejo. De acuerdo a Aomine Egashira (3) los coloides alofánicos actuarían como coloides cargados positivamente en las condiciones de pH prevalecientes en el suelo, pero su carga podría ser neutralizada por cargas negativas provenientes de coloides húmicos, resultando en la formación de complejos neutros o cargados negativamente. Esto significaría que en los Andosoles, los coloides del suelo podrían tener carga negativa en el horizonte A, pero carga positiva en el horizonte C y una carga de transición en el horizonte B. El comportamiento de tales coloides variarían de acuerdo al signo y magnitud de la carga o su composición química, pero lo que resultaría indudable es que los horizontes del suelo no se comportarían en la misma forma frente a un dispersante común. De ahí que frecuentemente se observe que en un mismo perfil, algunos horizontes dispersen bien, otros floculen totalmente y otros estén parcialmente dispersados con una fase coagulada.

Todos los argumentos precedentes hacen explicables los resultados del análisis (Cuadro 3) y para efectos de la interpretación de resultados se considerará que en los suelos Juray y Birrisito predominan las fracciones finas.

#### 4.1.2 Características mineralógicas

Los resultados del análisis mineralógico de la fracción arcilla ( $<2\mu$ ) se muestran en el Cuadro 4.

Cuadro 4. Composición mineralógica de la fracción arcilla (<2 $\mu$ ) de los suelos estudiados\*

Suelos	Alofán	Metahaloisita	Gibbsita	Goethita/ Hematita	Geles férricos
Juray**	++++	-	?	-	-
Birrisito	++++	-	+++	.	+
Colorado	+	++++	++	++	++

(Simbología: ++++ = dominante; +++ = común; ++ = presente; + = escaso; - = ausente)

\* Besoaín M., E. Datos no publicados

\*\* Determinación de alofán hecha mediante el método de Fieldes y Perrot (19)

Los resultados del Cuadro 4 muestran algunas diferencias fundamentales. Los suelos Juray y Birrisito, tienen arcillas constituidas esencialmente por Alofán A (según nomenclatura de Fieldes (18)), mientras que las arcillas del suelo Colorado están formadas principalmente por minerales cristalinos como metahaloisita. En el suelo Birrisito se encuentra junto al alofán una considerable proporción de gibbsita y en baja cantidad, geles férricos. En el suelo Colorado también se encuentra gibbsita pero en menor proporción, y además óxidos de hierro cristalinos y goethita/hematita, responsables éstos últimos, del color rojo del suelo. Es probable que el alofán determinado en el suelo Colorado sea un producto de meteorización de cenizas recientes\*.

#### 4.1.3 Características químicas

Los resultados de los análisis químicos se presentan en el Cuadro 5.

---

\* Besoaín M., E. Comunicación personal.

Cuadro 5. Características químicas de los suelos estudiados

Suelo	pH	Materia orgánica %	Oxidos libres (%)		Fraccionamiento de P ( $\mu\text{gP}/\text{cm}^3$ )			
			Al	Fe	P-sol	P-Al	P-Fe	P-Ca
Juray	6,2	1	12,6	2,9	tr	667	339	118
Birrisito	5,7	22	26,8	2,3	tr	143	64	35
Colorado	5,2	9	31,0	6,3	tr	62	344	27

tr = trazas

Las cantidades de óxidos de hierro libres extraídas concuerdan con las determinaciones mineralógicas. El suelo Colorado contiene una considerable proporción de goethita/hematita y geles férricos, de ahí a que las cantidades extraídas sean más del doble que en el suelo Juray y casi tres veces mayores que en el suelo Birrisito.

En el caso de los óxidos de aluminio libre los resultados son aparentemente contradictorios. Como se sabe, el método de Hashimoto-Jackson (8) se usa específicamente como un método de dosilución de alofán y otros componentes amorfos. En tal caso, el suelo Birrisito debería exhibir cifras mayores que el suelo Juray y Colorado, ya que la composición de ese suelo es esencialmente alofánica; sin embargo, el suelo Colorado da un 31,0 por ciento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  frente a un 26,8 por ciento del suelo Birrisito, y un 12,6 por ciento en el suelo Juray. Una probable explicación para estos resultados serían suponer que el alofán, y consecuentemente, el aluminio alofánico, está fuertemente complejoado con componentes orgánicos y que tales complejos son parcialmente estables a la disolución con NaOH. En el suelo Colorado, en cambio, con arcillas constituidas predominantemente por metahalosita, no

habría formación de tales complejos, exceptuando la pequeña cantidad de alofán de contaminación que este suelo tiene. Se tienen antecedentes\* de que el método de Hashimoto-Jackson no es específico o selectivo para disolver componentes amorfos y que minerales de bajo grado de cristalinidad o de tamaño de partículas muy pequeño (100-500Å) también se disuelven. Es entonces lógico suponer que una parte considerable de la haloisita del suelo Colorado se haya efectivamente disuelto por este tratamiento y de ahí las cifras más elevadas que en los suelos Birrisito y Juray. Consecuentemente, este análisis no daría un índice satisfactorio del Al activo del suelo.

Por último, en las fracciones de fosfatos de aluminio constituyen la fracción más importante en los suelos Juray y Birrisito, en cambio en el suelo Colorado hay una predominancia muy acentuada de los de hierro. Los fosfatos de calcio son una baja proporción del total en todos los suelos.

#### 4.2 Resultados experimentales

##### 4.2.1 Disolución y movimiento relativo del fósforo

Las alícuotas recogidas de los lixiviados se analizaron radiométricamente y el P analizado corresponde al P lixiviado a través de los 35 mm de suelo bajo el fertilizante con una carga de agua de 120 mm. Los resultados se muestran en el Cuadro 6, y se observa que en el mejor de los casos no se sobrepasó un tres por ciento de lo aplicado (2.400.000 µg P). El MCP-C mostró una lixiviación alrededor de un 10 por ciento superior al MCP-S en el suelo Colorado, que fue el que presentó mayor movimiento. La lixiviación a partir del DCPD fue insignificante. En los otros dos suelos la lixiviación de P fue muy pequeña, no llegando al 1 ‰ de lo aplicado,

---

\* Besoain M., E. Comunicación personal.

Cuadro 6. Fósforo lixiviado en las columnas con la aplicación de 120 mm de agua

Suelo	Lixiviado	Fertilizante					
		MCP-C		MCP-S		DCPD	
		µgP	°/oo*	µgP	°/oo*	µgP	°/oo*
Juray	1	765		472		---	
	2	297		102		15	
	3	---		100		---	
	Total	1.062	0,4	674	0,3	15	---
Birrisito	1	86		23		---	
	2	77		556		---	
	3	107		311		---	
	Total	270	0,1	890	0,4	---	---
Colorado	1	24.193		32.170		10	
	2	21.313		16.400		14	
	3	17.467		8.400		50	
	Total	62.973	26,0	56.970	24,0	74	---

\* de lo aplicado

por lo que sería riesgoso hacer comparaciones.

El residuo que quedó de la capa de fertilizante concluido el experimento, fue disuelto en HCl 5 N y analizado radiométricamente para P. Los resultados se presentan en el Cuadro 7 y se expresan en microgramos (µg) y en relación al P aplicado. Los valores son bajos para los superfosfatos, más aún en el concentrado que en el simple. El DCPD en cambio, queda prácticamente íntegro en su lugar de aplicación, lo que está de acuerdo con su bajo producto de solubilidad, calculada por Moreno y colaboradores (35).

Cuadro 7. Fósforo residual en la capa de aplicación terminado el período experimental

Suelo	Fertilizante					
	MCP-C		MCP-S		DCPD	
	µg	%*	µg	%*	µg	%*
Juray	102.500	4,3	144.800	6,1	2.302.000	98
Birrisito	68.500	2,9	174.500	7,3	2.276.500	97
Colorado	140.000	5,9	184.100	7,7	2.338.500	99

\* de lo aplicado

Lehr y colaboradores (28) compararon la disolución de tabletas de MCP-C y MCP-S y encontraron que el sulfato de calcio tenía el efecto de disminuir el ritmo de disolución y la velocidad de avance de la solución en el suelo, pero sin cambiar las características generales del proceso, expuestas en el Capítulo 1 (32). El movimiento de sulfato desde el sitio de aplicación fue insignificante y los residuos eran mezcla de esta sal y fosfato dicálcico anhidro. El P que permaneció en el residuo fue en promedio un 24 por ciento, contra un 28 por ciento en el caso del MCP-C. Tales resultados contrastan con los del presente trabajo ya que el P residual es mucho menor, más aún para el MCP-C que para el MCP-S, aunque no necesariamente indican una contradicción pues las condiciones experimentales fueron muy diferentes. Lehr y colaboradores (28) aplicaron el fertilizante en forma de tableta y se ubicó en suelo a 0,5 equivalente de humedad, con lo que sólo se permitió movimiento por difusión; en el presente trabajo se aplicó el fertilizante

pulverulento, en suelo con mayor contenido de humedad y por último, se aplicó una carga de agua lo que permitió movimiento de P por flujo de masa. Se encontró al igual que en el trabajo citado (28), una gran cantidad de residuo en el lugar de aplicación del MCP-S que se supone corresponde a  $\text{CaSO}_4$ .

Las cantidades de P residual analizadas por cada fosfato concuerdan, inversamente, con el total de P movilizado desde el fertilizante entre las capas +2 y -5 según la escala descrita. Los valores de éste se muestran en el Cuadro 8 y se expresan también en porcentaje, asignando al MCP-C un valor de 100, que fue el que mostró un valor mayor entre los tres suelos y en una proporción bastante constante.

Cuadro 8. Total de P movilizado desde el fertilizante (entre capas +2 y -5)

Fertilizante	Suelo		
	Junay	Birrisito	Colorado
MCP-C			
μgP	34.560	33.100	31.270
%*	100	100	100
MCP-S			
μgP	27.450	28.480	25.600
%*	79	86	82
DCPD			
μgP	543	1.104	926
%*	2	3	3

\* MCP-C = 100

La distribución por capas del P movilizado se ilustra en la Figura 2, y corresponde a la suma e las fracciones de P soluble y de fosfatos de aluminio, calcio y hierro, del fraccionamiento de cada capa. Como la distribución es de tipo exponencial se ha graficado con ordenada logarítmica para una mejor apreciación. Las cifras corresponden al análisis radiométrico,

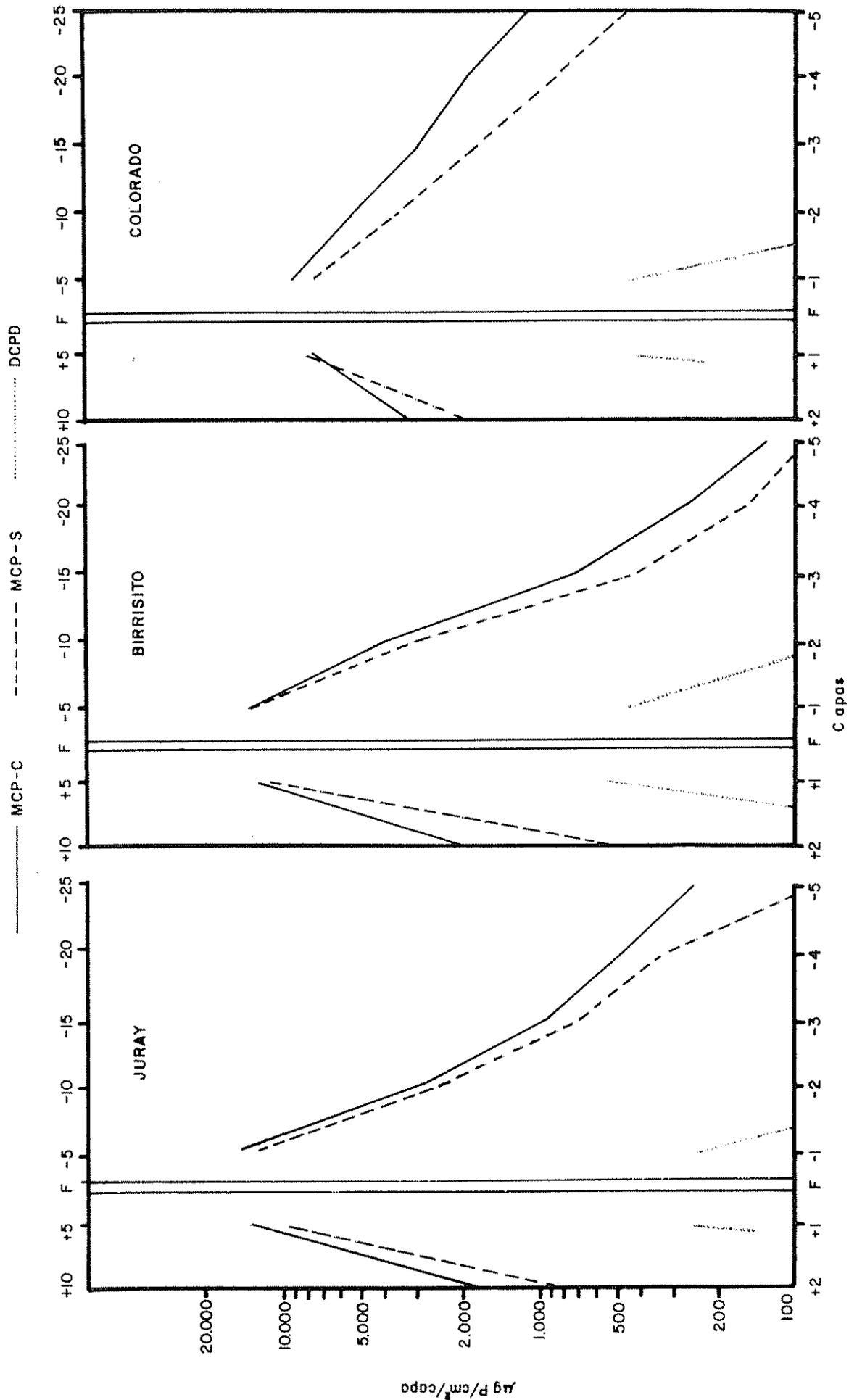


Fig.2 Distribución del P (suma de fracciones) movilizado desde el fertilizante

que se supone que mide el P neto proveniente del fertilizante. Se ha expresado el P en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{capa}$ , esto es, por un volumen de  $0,5 \text{ cm}^3$  de suelo. Se optó por esta expresión y no por la usual de ppm, debido a que para los distintos suelos las cantidades de los mismos usadas por capa fueron distintas, debido a diferencias de densidad aparente.

En la Figura 2, se observa que la curva del MCP-C va en todos los suelos sobre la de MCP-S, denotando un mayor movimiento. En general, en ambos superfosfatos la mayor parte del P movilizado quedó dentro del área estudiada (entre un 60 y un 80 por ciento del P aplicado). El movimiento ascendente, por encima del nivel de aplicación del fosfato, que es atribuible a la difusión, sobrepasó en todos los casos a la zona de estudio, es decir, un centímetro de suelo. El movimiento descendente, debido a efectos combinados de difusión y flujo de masa, llegó a niveles muy bajos en la última capa para ambos superfosfatos, con excepción en el suelo Colorado, por lo que la mayor parte del movimiento ocurrió en un espesor de suelo de 2,5 cm contiguo al fertilizante. En el suelo Colorado, se nota una disminución más acentuada en la distribución del P para el MCP-S que para el MCP-C, hecho que se puede explicar por una mayor solubilización de Fe y Al debido a la reacción más ácida de aquel fertilizante, como se verá más adelante.

El DCPD mostró una movilización insignificante, limitándose prácticamente a las capas de contacto. Esto concuerda con las experiencias de Terman y colaboradores (43) los cuales explicaban las buenas respuestas de las plantas al DCPD en suelos ácidos por absorción de contacto, al encontrar raíces adheridas a los cristales de este fosfato. Por otra parte, Bouldin y Sample (10) determinaron que coeficientes de disponibilidad para las plantas de diferentes tamaños de gránulos de DCPD dependían directamente de la

superficie geométrica externa de la partícula de fertilizante.

Los resultados analizados hasta el momento permiten comparar los distintos suelos investigados en el presente trabajo. Se observa que bajo las condiciones experimentales el suelo Colorado mostró con los superfosfatos una lixiviación mayor (Cuadro 5), llegando a una cantidad cercana al tres por ciento de lo aplicado. En los suelos Juray y Birrisito el P lixiviado fue inferior al 1 ‰ de lo aplicado. Esta relación indica que en el suelo Colorado la movilización de P, por difusión y flujo de masa, es mucho mayor que en los otros dos suelos.

En la Figura 3 se aprecia que la distribución del P movilizado desde los superfosfatos ilustra lo observado en el P lixiviado. Los suelos Juray y Birrisito muestran disminuciones muy pronunciadas con la distancia al fertilizante, llegando a niveles muy bajos en la última capa. El suelo Colorado en cambio, experimenta una disminución menos acentuada mostrando niveles de 1000 y 500  $\mu\text{gP}/\text{cm}^2/\text{capa}$  en la última capa para MCP-C y MCP-S respectivamente. Por otra parte, el movimiento por difusión, que se puede comparar en las capas +1 y +2, también es más importante en suelo Colorado. En lo que respecta al DCPD, el P movilizado a partir de él es tan pequeño, que no es dable hacer comparaciones.

El comportamiento de cada suelo, puede explicarse considerando la mineralogía de la fracción arcilla ( $<2\mu$ ). Como se vió anteriormente, los suelos Juray y Birrisito están constituidos esencialmente por alofán y gibbsita lo que junto a una alta proporción de elementos finos aunque no revelado por el análisis textural, da un sistema altamente reactivo y especialmente adecuado para fijar irreversiblemente iones fosfatos y en cambio en el suelo Colorado, la metahaloisita no tiene esta propiedad. En este suelo el sistema

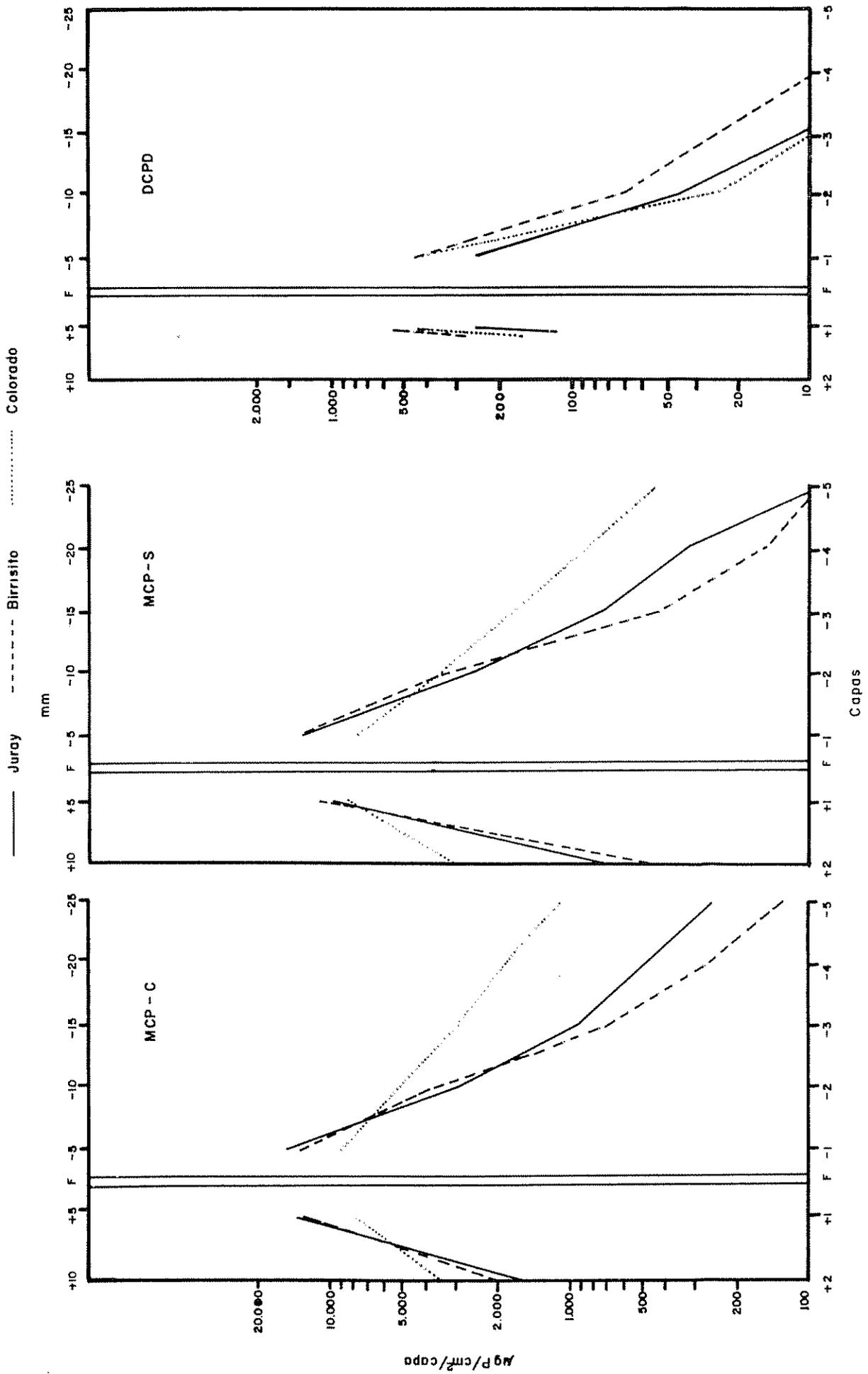


Fig. 3 Distribución del P (suma de las tracciones) movilizado desde el fertilizante

fijador de fosfatos es atribuible a gibbsita y particularmente a geles de hierro.

#### 4.2.2 Productos de reacción del fertilizante con el suelo

Las variaciones de las fracciones de fosfatos se presentan en las Figuras 4, 5 y 6. En líneas generales la fracción de fosfatos de Al (P-Al) es la que presenta un incremento mayor en los tres suelos, seguida por la de fosfatos de Fe (P-Fe). Los fosfatos de Ca (P-Ca) muestran una influencia mucho menor y su comportamiento se asemeja al de la fracción de P soluble (P-sol), dejando de mostrar incremento ya antes de la capa -5. Las fracciones de aluminio y hierro ocluidas no presentaron variaciones de importancia por lo que han sido excluidas de la discusión.

El comportamiento de los suelos Juray y Birrisito con ambos superfosfatos es nuevamente muy semejante y contrasta con el del suelo Colorado. En ésta la formación de P-Ca es aún menor que en los otros suelos pero en cambio el P-sol se mantiene a niveles apreciables en todas las capas, lo que está de acuerdo con la mayor cantidad de P lixiviado y se explica por las mismas razones.

Para apreciar mejor las variaciones relativas del P de las fracciones, en el Cuadro 9 se han expresado como porcentaje del total de P de las fracciones. En general, se observa que los P-Al son responsables de la mayor parte del incremento pero que su proporción disminuye con la distancia al fertilizante, mientras que los P-Fe se incrementan. Los P-Ca mantienen una baja importancia relativa.

Del párrafo anterior se desprende que ante un exceso de P el Al es el catión que está más pronto a reaccionar, pero con contenidos menores de P el Fe tiende a equipararlo e incluso a superarlo como en los suelos

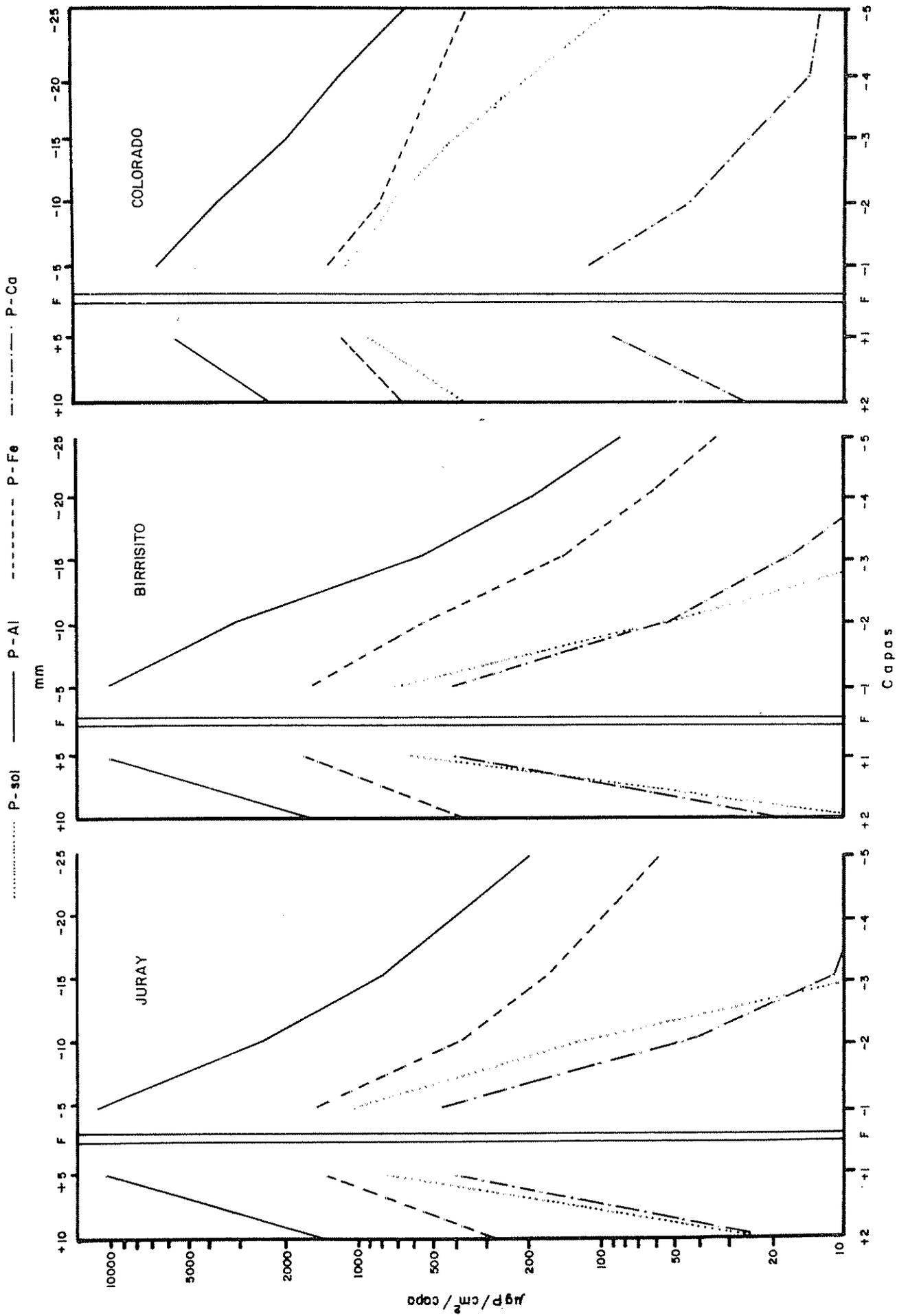


Fig. 4 Distribución del P movilizado del MCP-C en las diferentes fracciones

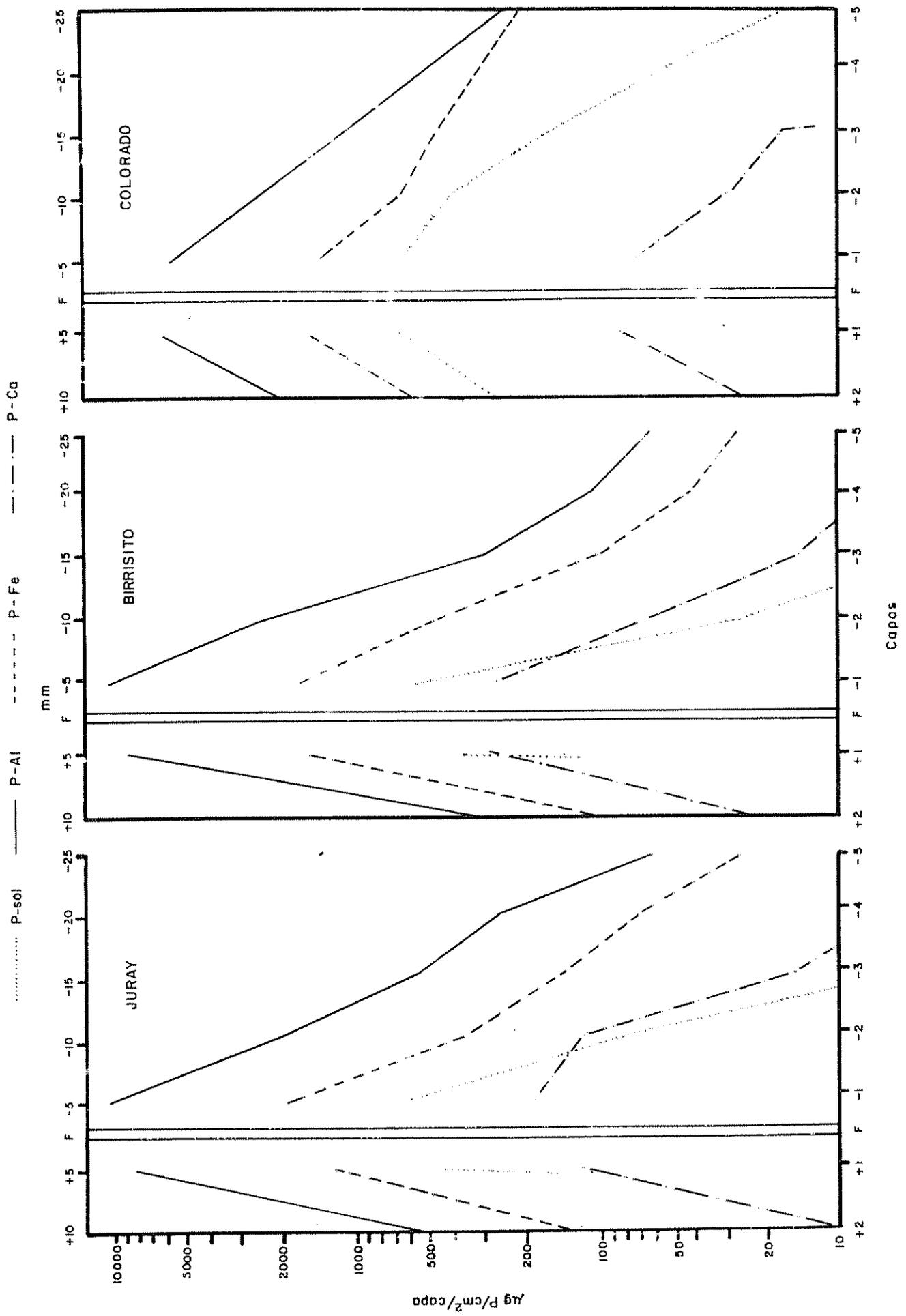


Fig. 5 Distribución del P movilizado del MCP-S en los diferentes fracciones

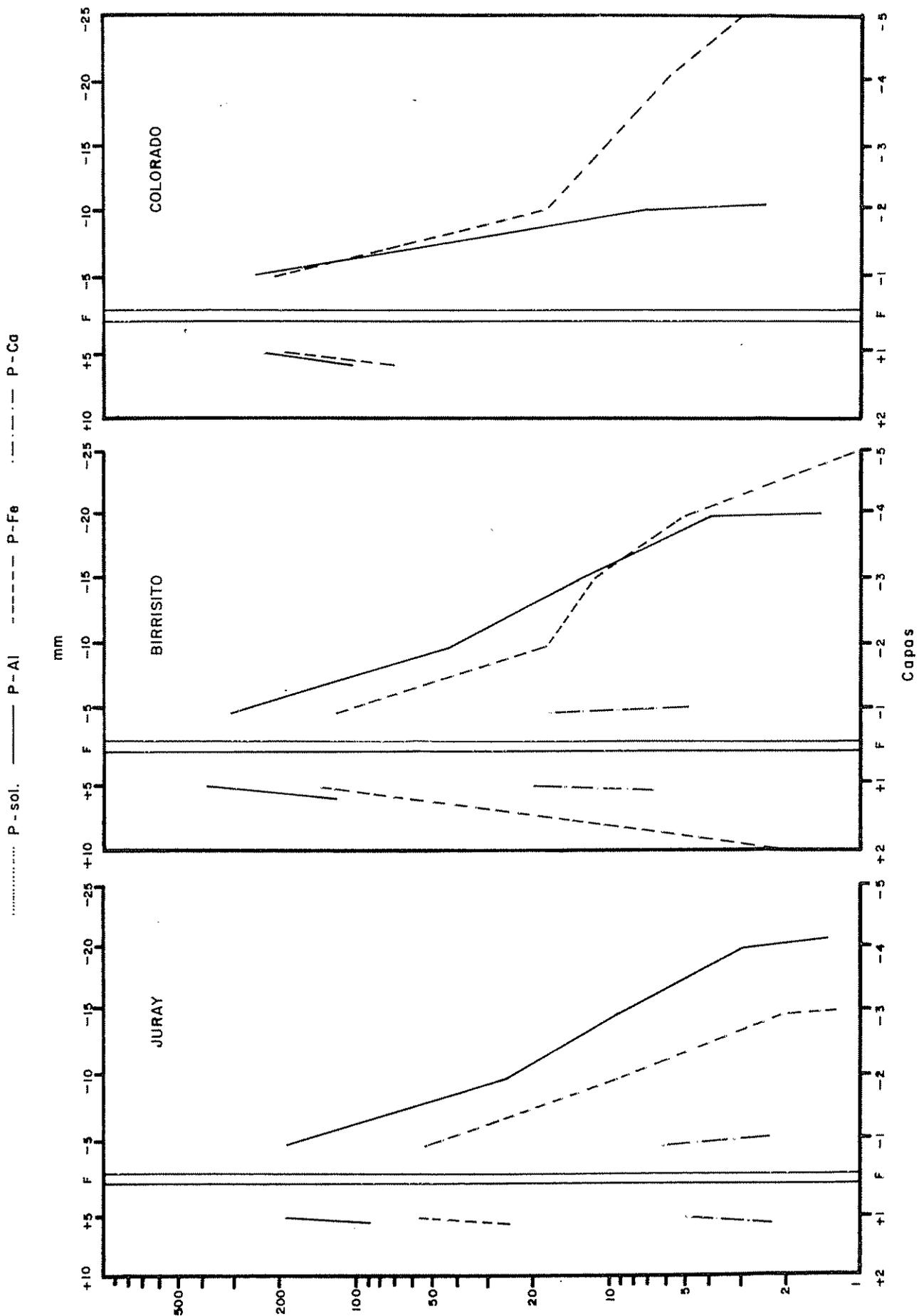


Fig. 6 Distribución del P movilizado del DCPD en las diferentes fracciones



Birrisito y Colorado con DCPD (Figura 6). Yuan y colaboradores (46) observaron algo semejante al determinar que la relación P-Al/P-Fe aumentaba con las dosis de P aplicada; también determinaron que no había correlación entre los P-Fe formados y el Fe del suelo, lo que atribuyeron a que los compuestos de Al eran más abundantes y ionizados que los de Fe. La relación P-Al/P-Fe bajaba sin embargo, al someter los tratamientos a humedecimientos y desecamientos sucesivos.

Chang y Chu (13) determinaron que después de aplicar P a un suelo, la relación P-Al/P-Fe disminuía con el tiempo. Esto se atribuyó a que la fijación de P es un fenómeno esencialmente de superficie, no influyendo la actividad iónica del Al, del Fe o del Ca, sino que sus respectivas superficies específicas. De este modo, por ser generalmente el Al el más abundante de estos tres cationes en las superficies coloidales, reaccionaría preferentemente con el P. Con el tiempo, sin embargo, los fosfatos formados inicialmente dan lugar a formas más estables según productos de solubilidad, explicando así la formación de P-Fe posterior. Estos conceptos también explican, para el presente trabajo, el aumento relativo de los P-Fe con la distancia al fertilizante, cuando aumentan las condiciones competitivas por el P.

Taylor y colaboradores (40, 41, 42) indicaron que las diferentes tasas de solubilización de la gibbsita y de los óxidos de Fe hidratados, además de diferencias en estado físico, eran la causa de que en suelos ácidos el producto inicial principal de la reacción suelo-fosfato fueron fosfatos amorfos de Al y en presencia de K, taranakitas. La formación de este último compuesto fue observada por Wada (44) en suelos volcánicos.

Con los superfosfatos el suelo Colorado forma P-Al en una proporción menor (72-73%) que Birrisito y Juray (79-81%) para luego descender en la

capa -5 a un nivel también menor y registrar en cambio, el mayor incremento de los P-Fe. Esto concuerda con su constitución mineralógica, en que son particularmente activos los geles de Fe, y con la mayor proporción de P-Fe en las fracciones originales. El suelo Juray es el que presenta una mayor constancia en la proporción de P-Al formados, indicando que tiene una relación Al/Fe mayor.

Como se indicó anteriormente los resultados del fraccionamiento corresponden a análisis radiométricos, con la suposición de que el P medido corresponde a P proveniente del fertilizante. Sin embargo, al entrar en contacto el P marcado del fertilizante con el suelo existe la posibilidad de un intercambio isotópico con el P nativo de éste. Para asegurar de que el P medido radiométricamente en el extracto de cada fracción de fosfatos corresponde a P proveniente del fertilizante, es necesario que no haya ocurrido intercambio isotópico, al menos en medida importante. Si esto sucediera, bajaría la actividad específica del P proveniente del fertilizante al entrar en contacto con el suelo y sería imposible identificarlo en el extracto de una fracción, comparando con la actividad específica del patrón.

Se calculó en cada capa y en cada fracción, el cociente de la actividad del extracto y el incremento de P comparado con los valores de P nativo (Cuadro 5), expresando en cuentas por microgramo ( $\mu\text{g}$ ). Este cociente corresponde a la actividad específica del P movilizado del fertilizante, pues el incremento de P y la actividad en una fracción provienen necesariamente de él. Esta actividad específica sería igual a la del patrón en caso de no haber habido intercambio isotópico, y para compararlas se ha dividido la primera por la segunda (Cuadro 10).

Cuadro 10. Actividades específicas del P movilizado, del patrón y cociente entre ambas

Frac- ción	Ca- Pa	Juray						Birrisito						Colorado								
		MCP-C		MCP-S		1/2		MCP-C		MCP-S		1/2		MCP-C		MCP-S		1/2				
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2			
P-sol	+2	19,2	19,0	1,01	-	19,6	1,04	-	16,6	15,5	1,07	-	15,3	15,6	-	12,4	12,4	0,92	13,4	13,3	1,01	
	+1	19,2	18,9	1,02	20,3	19,6	1,04	-	16,3	15,5	1,05	-	15,3	15,6	0,98	12,0	12,4	0,97	13,4	13,3	1,01	
	-1	20,2	18,9	1,06	18,9	19,6	0,96	16,3	15,5	1,05	15,3	15,6	0,98	11,8	12,4	0,96	11,8	12,4	0,96	13,4	13,3	1,01
	-2	20,2	18,9	1,06	20,0	19,6	1,02	13,6	14,9	0,94	14,4	14,3	1,01	12,4	12,3	1,00	12,4	12,3	1,00	13,2	13,2	1,00
	-3	21,2	18,9	1,16	0	0	0	-	-	-	-	-	-	11,6	12,3	0,94	11,6	12,3	0,94	12,6	13,2	0,95
	-4	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,6	12,2	0,95	11,6	12,2	0,95	12,9	13,1	0,98
	-5	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,2	12,2	1,00	12,2	12,2	1,00	13,6	13,0	1,05
P-Al	+2	11,7	11,2	1,05	11,4	12,3	0,93	10,5	9,9	1,05	10,8	10,6	1,01	9,1	9,1	1,00	9,1	9,1	1,00	9,6	9,6	1,00
	+1	12,1	11,2	1,08	11,8	12,3	0,96	10,3	9,9	1,03	11,2	10,6	1,05	9,5	9,1	1,04	9,5	9,1	1,04	8,9	9,6	0,93
	-1	12,0	11,2	1,07	12,8	12,3	1,04	10,5	9,9	1,05	11,2	10,6	1,05	8,4	9,1	0,92	8,4	9,1	0,92	9,2	9,6	0,96
	-2	11,6	11,2	1,04	12,4	12,3	1,01	10,6	9,9	1,06	10,8	10,6	1,02	9,0	9,1	0,99	9,0	9,1	0,99	9,2	9,6	0,96
	-3	11,3	11,1	1,01	11,8	12,3	0,96	9,9	9,9	1,00	11,2	10,6	1,05	8,4	9,1	0,92	8,4	9,1	0,92	9,8	9,6	1,02
	-4	10,8	11,1	0,97	12,3	12,3	1,00	10,4	9,9	1,04	10,1	10,6	0,95	9,1	9,1	1,00	9,1	9,1	1,00	10,1	9,6	1,05
	-5	-	-	-	-	-	-	9,5	9,9	0,96	-	-	-	8,2	9,1	0,90	8,2	9,1	0,90	9,4	9,6	0,98
P-Fe	+2	9,2	8,2	1,12	-	-	-	7,8	7,4	1,05	8,3	7,7	1,07	7,8	6,5	1,20	7,8	6,5	1,20	7,7	7,0	1,11
	+1	8,3	8,2	1,01	8,6	8,5	1,01	7,4	7,4	1,00	8,0	7,7	1,04	7,5	6,5	1,15	7,5	6,5	1,15	7,4	7,0	1,06
	-1	9,2	8,2	1,12	8,7	8,5	1,02	7,3	7,4	0,99	7,8	7,7	1,01	7,7	6,5	1,18	7,7	6,5	1,18	7,4	7,0	1,06
	-2	9,0	8,2	1,09	9,3	8,5	1,09	7,7	7,4	1,04	7,8	7,7	1,01	6,8	6,5	1,04	6,8	6,5	1,04	7,6	7,0	1,09
	-3	-	-	-	-	-	-	7,3	7,4	0,99	7,4	7,6	0,97	6,7	6,5	1,02	6,7	6,5	1,02	7,8	7,0	1,12
	-4	-	-	-	-	-	-	6,6	7,4	0,89	7,6	7,5	1,01	6,4	6,5	0,98	6,4	6,5	0,98	7,9	7,0	1,14
	-5	-	-	-	-	-	-	7,7	7,4	1,04	7,8	7,5	1,04	8,0	6,5	1,23	8,0	6,5	1,23	8,5	7,0	1,22
P-Ca	+2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	3,1	0,84	2,6	3,1	0,84	2,9	3,2	0,91
	+1	6,01	6,0	1,00	6,7	6,1	1,10	5,5	5,1	1,08	5,0	5,1	0,98	3,5	3,1	1,17	3,5	3,1	1,17	3,3	3,2	1,03
	-1	6,0	6,0	1,00	6,6	6,1	1,08	5,1	5,0	1,02	4,9	5,1	0,96	3,2	3,1	1,04	3,2	3,1	1,04	3,3	3,2	1,00
	-2	-	-	-	-	-	-	5,6	5,2	1,07	5,6	5,3	1,06	3,1	3,1	1,01	3,1	3,1	1,01	2,9	3,2	0,90
	-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,6	5,3	1,06	2,4	3,1	0,78	2,4	3,1	0,78	2,6	3,1	0,83
	-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,1	3,1	0,59	2,1	3,1	0,59	-	-	-
	-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1 = Actividad específica del P movilizado cta/ugP; 2 = Actividad específica del patrón, cta/ugP.

Dadas las condiciones del experimento, se pueden establecer tres situaciones:

a) El incremento de P es muy grande respecto al P nativo y de todos modos la actividad del P movilizado será semejante a la del patrón. Esta situación prevalece en las capas +1 y -1.

b) El incremento de P es moderado y en caso de haber intercambio isotópico se manifestaría en una diferencia entre la actividad específica del patrón y del P movilizado.

c) El incremento de P es muy pequeño, y dado el margen de sensibilidad del método colorimétrico no se puede calcular con exactitud. Por otra parte, dada la baja actividad, el contaje tampoco se puede precisar bien. Por estas razones, la actividad específica del P movilizado puede ser muy variable, por lo que fueron omitidas en este estudio. Se estableció un límite arbitrario para esta situación, de cuando el incremento fuera menor al 50 por ciento del P nativo. En todo caso, las cantidades son ya pequeñas y un error en ellas no influiría en las cifras generales.

Analizando el Cuadro 10, se observa que el cociente entre ambas actividades no muestra ninguna tendencia definida y se mantiene muy próximo a la unidad, por lo que se infiere que las diferencias son debidas principalmente a error experimental. Puede considerarse entonces, al P calculado radiométricamente, como el P movilizado desde el fertilizante.

Tandon y Kurtz (39) observaron el intercambio isotópico entre una solución marcada con  $^{32}\text{P}$  y las fracciones de P-Al y P-Fe de varios suelos, tratando de evaluar la contribución de cada una de estas fracciones a lo que se ha denominado como 'P isotópicamente intercambiable'. Encontraron actividades específicas mayores en la fracción de P-Al, pero esta diferencia

disminuía en períodos más largos indicando que la fracción de P-Fe tiene compuestos que intercambian más lentamente. En cuanto a la proporción de P que no participaba en el intercambio en períodos de hasta 147 h, encontraron que este iba de un 50 a un 67 por ciento en ambas fracciones. Este rango de intercambio se observó en condiciones óptimas para este fenómeno, con una relación suelo:solución de 1:50, agitación y una concentración de P de 0,2 ppm. Es explicable que en el presente trabajo no se haya determinado mayor evidencia de intercambio isotópico, ya que las condiciones eran mucho menos favorables que en el experimento de Tandon y Kurtz, particularmente en lo que respecta a la relación suelo:solución. El fósforo al avanzar por difusión precipita al reaccionar con compuestos libres de Al y Fe. Este efecto de la fijación de P es desmedro del intercambio isotópico, ya fue señalado por Amer (2). En las capas de suelo donde se analizaron cantidades mayores de P soluble, la +1, -1 y -2, corresponden a la situación (a) establecida anteriormente, donde el intercambio isotópico no influiría para los fines del presente trabajo. En el suelo Colorado, donde hubo mayor movimiento de P en solución como lo demuestran el P lixiviado y la fracción de P soluble, se encuentran las mayores diferencias entre las actividades específicas del patrón y del P movilizado, en las fracciones de P-Fe y P-Ca. Sin embargo, se ha estimado que estas diferencias no son importantes y tampoco afectan las líneas generales de esta investigación.

#### 4.2.3 Alteraciones químicas del suelo

El efecto de la disolución de los fertilizantes en la reacción del suelo se ilustra en la Figura 7. Como pH del suelo sin influencia del fertilizante se puede considerar el de la capa +2 del tratamiento de DCPD,

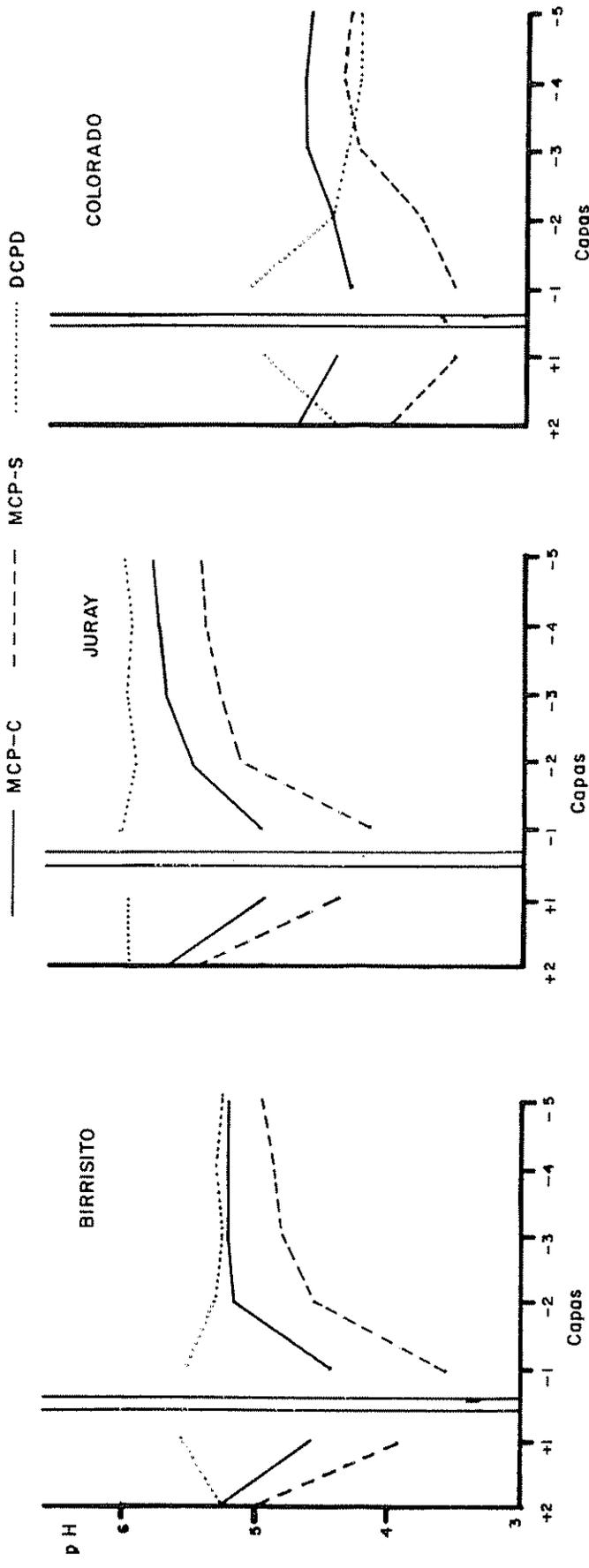


Fig. 7 Efecto de la disolución del fertilizante sobre el pH de las diferentes capas

donde no hubo prácticamente actividad en ninguno de los tres casos, pues pareció más confiable que el de una muestra testigo sometida a condiciones diferentes. En los tres suelos se nota un efecto paralelo de los superfosfatos, más intenso por parte del MCP-S: el pH del suelo baja junto al fertilizante y luego se recupera o tiende a recuperarse. Este efecto es explicable por la fuerte acidez de la solución generalda al disolverse el MCP (29), siendo acentuada por el  $\text{CaSO}_4$  en el caso del MCP-S. El DCPD en cambio, tiene un pequeño efecto alcalinizante en sus capas de contacto, lo que está de acuerdo a sus propiedades químicas estudiadas por Moreno y colaboradores (36).

El Al extraído con acetato de amonio 1 N a pH 4,8 se considera que incluye la mayor parte del Al activo, por ser una extracción bastante fuerte. Las variaciones se representan en la Figura 8, e igual que para el pH, se puede tomar como Al extractable del suelo sin influencia del fertilizante el de la capa +2 de los tratamientos de DCPD. Estos valores son para los suelos Juray, Birrisito y Colorado 614, 1.332 y 245  $\mu\text{gAl}/\text{cm}^2/\text{capa}$  respectivamente, y en estas diferencias influye muy probablemente la proporción relativa del alofán. Este coloide, con una relación Si/Al de 1/2 (tipo A), está formado por cadenas cortas con desarrollos tridimensionales que adoptan una típica estructura de gel con una enorme superficie específica (600  $\text{m}^2/\text{g}$ ), de modo que se trata de una estructura prácticamente abierta (5). Las uniones Si-O-Si, Al-O-Al y Si-O-Al están expuestas a la acción de agentes químicos, por ejemplo soluciones extractantes, y son especialmente adecuadas para reaccionar químicamente con los fosfatos. Siendo el Al altamente lábil tiende a formar complejos en forma de ión aluminio-hexahidronio (24). En cambio en el caso del suelo Colorado, predomina la metahaloisita en la cual el ión aluminio está integrando una red bidimensional que tiene considerable

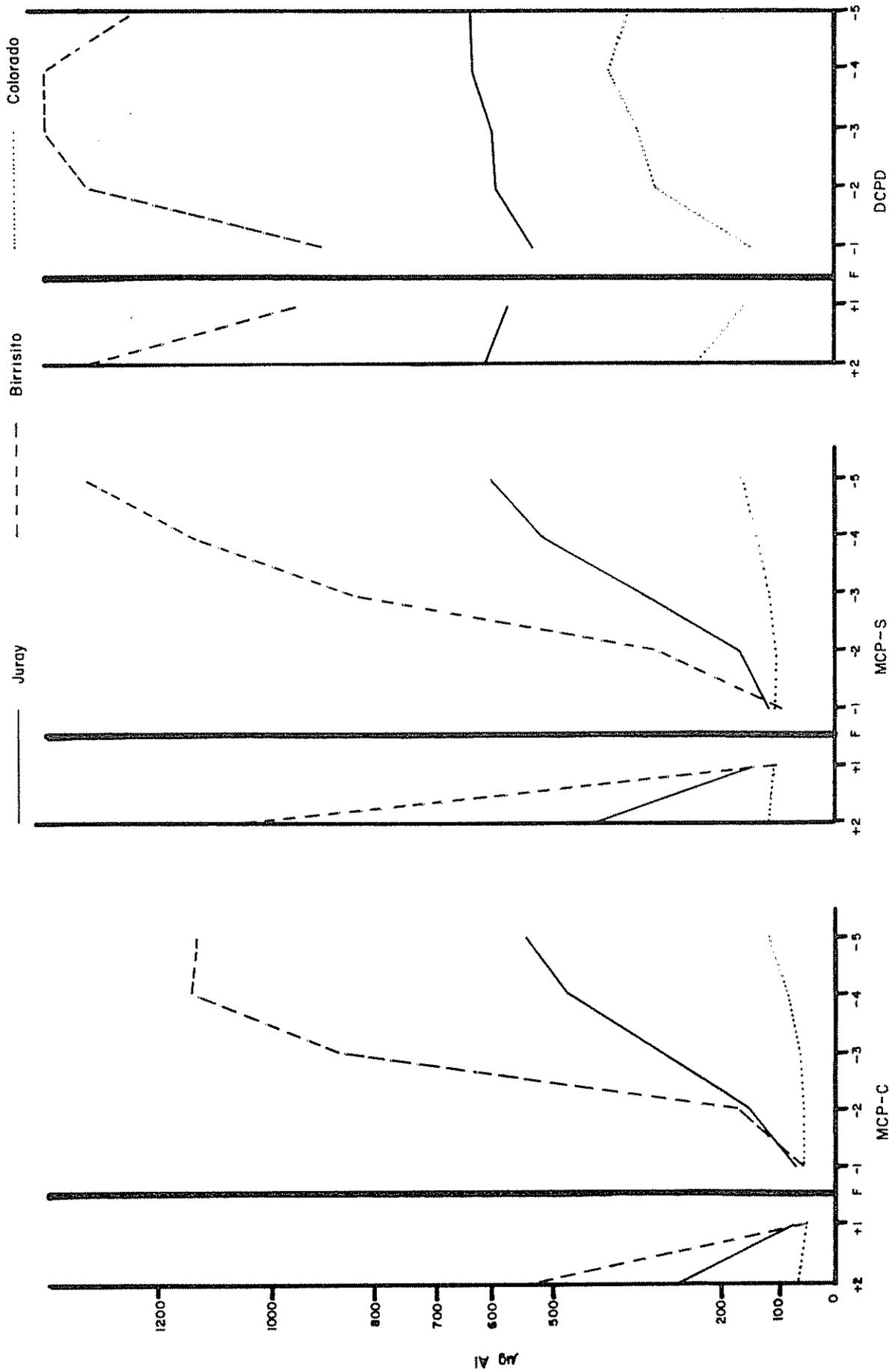


Fig. 8 Variaciones del aluminio extractable con acetato de amonio Na pH 4,8 en los suelos tras reaccionar con los fertilizantes

estabilidad frente a la acción química de las soluciones. La reacción de tal sistema con fosfatos sería esencialmente de adsorción física. En relación a lo anterior Wada (44) determinó por diversos métodos físicos la reacción del alofán y la haloisita con iones fosfatos evidenciando la formación de taranakita en el primero y una adsorción física en la segunda, con espaciamiento de sus capas reticulares.

Las diferencias entre los suelos expuestas en el párrafo anterior, determinan las distintas variaciones que ilustra la Figura 8. El suelo Birrisito experimenta una caída del Al extractable de más de  $1000 \mu\text{gAl}/\text{cm}^2/\text{capa}$ , lo que indica que la mayor parte del Al que reacciona con el fosfato es extraído por el acetato de amonio a pH 4,8; el suelo Colorado en cambio experimenta una caída diez veces menor, lo que no guarda proporción con los P-Al formados por ambos suelos. Esto indica que en el suelo Colorado el P reacciona con el Al de los bordes de fractura de la red cristalina y que no es extractable por el acetato de amonio.

Las variaciones del Fe extraído junto al Al se presentan en la Figura 9. Los niveles sin influencia del fertilizante son para los suelos Juray, Birrisito y Colorado 45, 33 y 35 respectivamente. Todos presentan una caída importante en la capa de contacto al fertilizante y una recuperación en las capas sucesivas, a excepción del suelo Colorado por ser el que formó mayor cantidad de P-Fe.

La solubilización de compuestos de Al y Fe, además de la reacción con el fósforo, puede influir, y en sentido contrario, en el nivel de Al y Fe extractable, por efecto de la fuerte acidez generada en la etapa de disolución del MCP (29). En las Figuras 8 y 9 se representa solo el saldo neto de ambas reacciones, por lo que el efecto de solubilización de compuestos

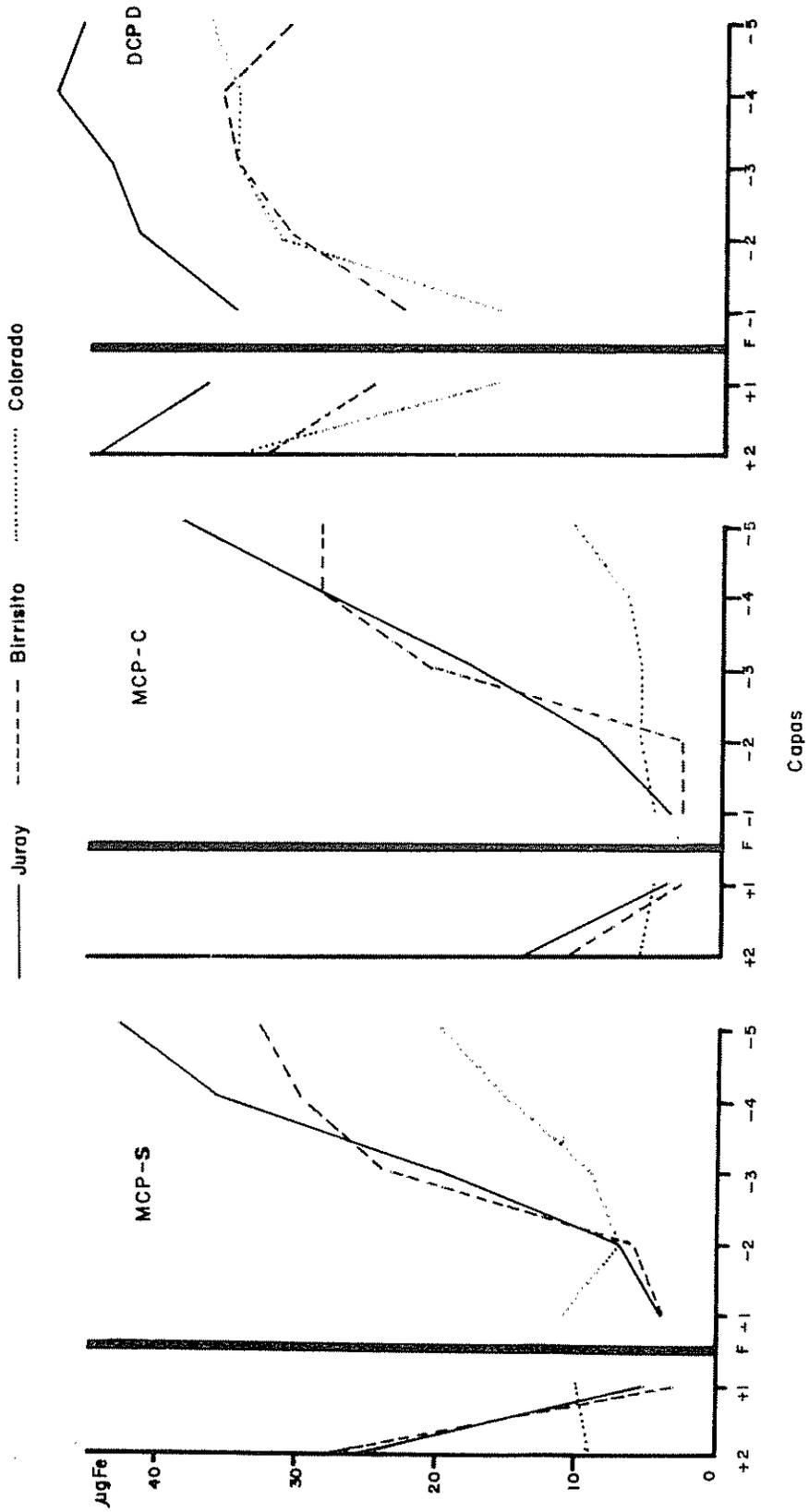


Fig. 9 Variaciones del Fe extraíble con acetato de amonio Na pH 4,8 en los suelos

del suelo no se puede apreciar, salvo en el caso del Fe extractable en el suelo Colorado con MCP-S, justamente el de reacción más ácida: se observa que las capas de contacto con el MCP-S tienen un nivel de Fe extractable superior a las subsiguientes.

#### 4.2.4 Efecto del encalado

Se estudió el efecto que pudiera tener la adición de  $\text{CaCO}_3$  al suelo en sus reacciones con los fosfatos. Se usaron dosis equivalentes de 8 y 16 ton/ha ( $\text{Ca}_1$  y  $\text{Ca}_2$ ) de  $\text{CaOC}_3$  en el suelo Birrisito, con MCP-C en igual dosis que en los otros experimentos, por lo que sirvió de testigo ( $\text{Ca}_0$ ) el tratamiento respectivo.

El fósforo lixiviado (Cuadro 11) aumentó con el encalado, particularmente con la dosis baja ( $\text{Ca}_1$ ). El P residual aumentó de acuerdo a la dosis de cal y el P retenido dentro del área de estudio disminuyó entre un 7 y un 8 por ciento en ambos tratamientos respecto a  $\text{Ca}_0$ . Por último, en la Figura 10 se muestra la distribución del P movilizado.

Cuadro 11. Movimiento de P con dosis de encalado

Tratamiento	P lixiviado		P residual		P movilizado*
	$\mu\text{gP}$	$^{\circ}/\text{oo}^{***}$	$\mu\text{gP}$	$^{\circ}/\text{oo}$	$\mu\text{gP}$
$\text{Ca}_0$	270	0,1	68.500	29	33.100
$\text{Ca}_1$	7.456	3,0	86.000	36	30.910
$\text{Ca}_2$	2.553	1,0	110.000	46	30.640

\* entre capas +2 y -5; \*\*\* de lo aplicado.

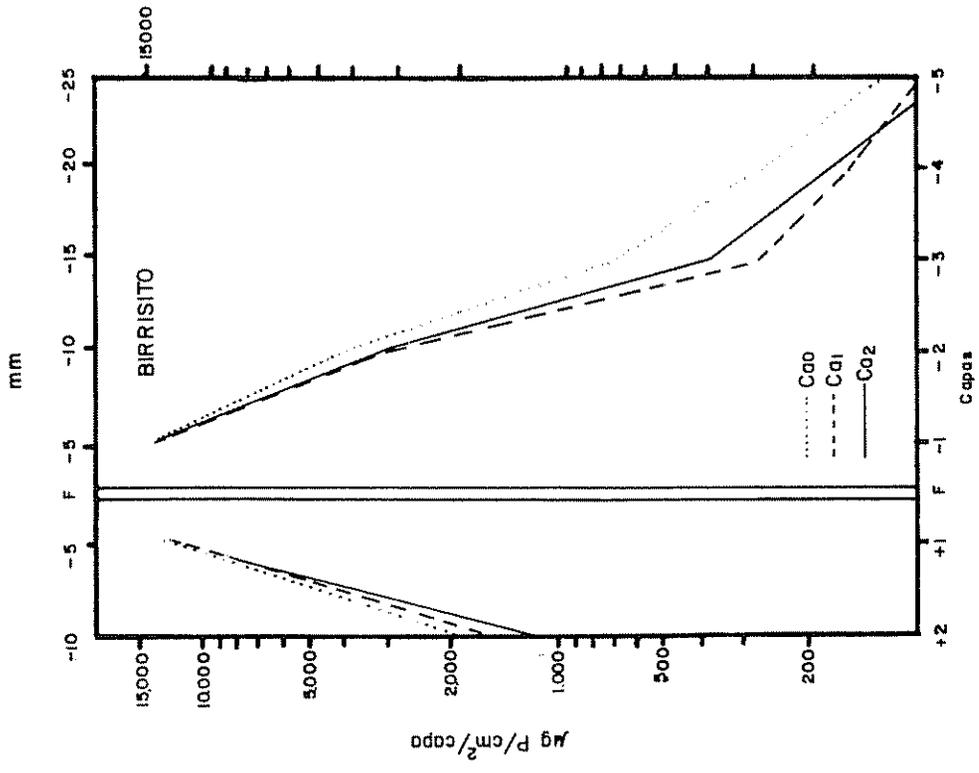


Fig. 10 P movilizando del MCP-C con dosis de encajado

En la Figura 11 se muestran las variaciones de las fracciones en cada uno de los tratamientos, y puede observarse que no variaron fundamentalmente, salvo un pequeño incremento en los fosfatos de calcio, en las capas de contacto.

La falta de respuesta al Ca aplicado en la formación de P-Ca en suelos ácidos, fue observada también por Dunbar y Baker (16). Constataron también, basados en velocidades de intercambio con  $^{32}\text{P}$ , que los fosfatos de calcio presentes en suelos ácidos son compuestos de muy bajo producto de solubilidad. Fassbender y Molina (17), trabajando con el mismo suelo Birrisito, tampoco observaron aumento en los P-Ca con el encalado, pero sí encontraron un aumento en la absorción de P por plantas de tomate en dosis de cal que no llevaron el pH ( $\text{CaCl}_2$ , 1:2,5) del suelo más allá de 5,8.

El hecho de proporcionar iones Ca al suelo ácido no puede determinar por sí solo un aumento de P-Ca al aplicar P, pues las cantidades de Al y Fe activos son tanto mayores que en la práctica no se podrían equiparar con Ca aplicado. En cambio, el efecto de la encaladura elevando el pH del suelo sí que se puede esperar que tenga efectos positivos en la formación de P-Ca y en el mantenimiento de un nivel de P soluble mayor en el suelo, pues trae como consecuencia una disminución de la solubilidad del Fe y del Al. Este hecho fue comprobado experimentalmente por Fox (20) y por Fassbender y Molina (17), éste último en el mismo suelo Birrisito, al observar que mayores dosis de encaladura disminuían el Al extractable. En el presente trabajo, se comprobó una vez más este hecho, al comparar los testigos (Cuadro 12).

Sin embargo, la elevación del pH no puede esperarse que tenga mayor efecto al aplicar MCP, pues la reacción fuertemente ácida de éste al disolverse (29) anula el efecto del encalado. En efecto, el pH bajó de cinco en

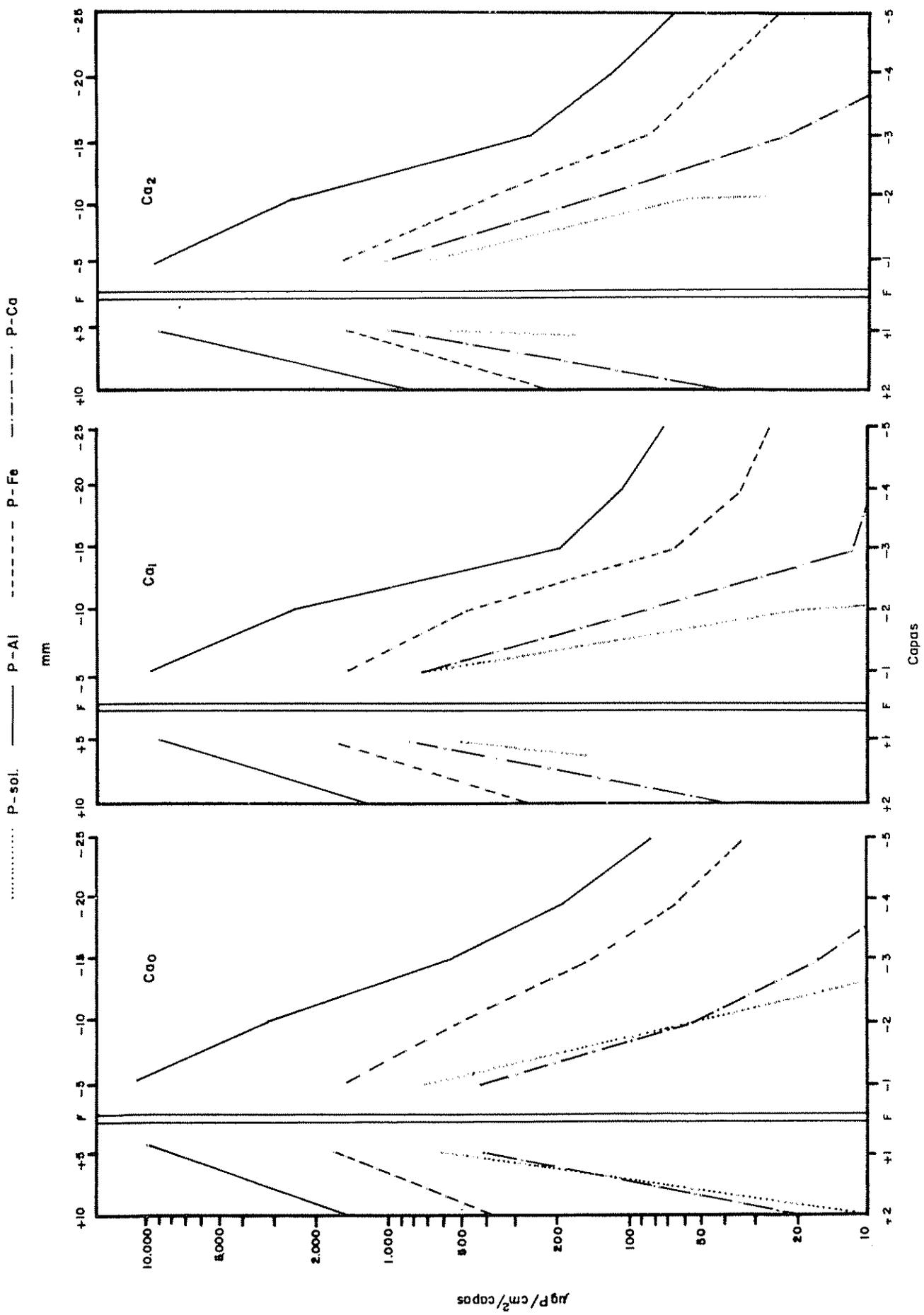


Fig. II Determinación del P movilizado de las fracciones, con dosis de enclavado

Cuadro 12. Al y Fe extractable en los testigos

Extracción	Tratamiento		
	Ca <sub>0</sub>	Ca <sub>1</sub>	Ca <sub>2</sub>
Al ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.664	1.896	1.728
Fe ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	66	44	32

los tres tratamientos junto al fertilizante (Figura 12) y los productos de reacción fueron prácticamente iguales (Figura 11, Cuadro 9).

Con la distancia al punto de aplicación del fertilizante y la elevación del pH, el Al y el Fe extractable recuperan su nivel normal en los tres tratamientos (Figura 12), y en Ca<sub>1</sub> y Ca<sub>2</sub> se puede esperar que haya una menor capacidad de fijación de P. Esto último se comprueba observando la distribución del P movilizado (Figura 10) en que quedó menos fósforo retenido dentro del área de estudio en los tratamientos de encalado, y en cambio hubo una mayor lixiviación. Este movimiento de P más allá de la zona de reacción, puede ser la explicación de las respuestas al encalado en la absorción de P por las plantas (17).

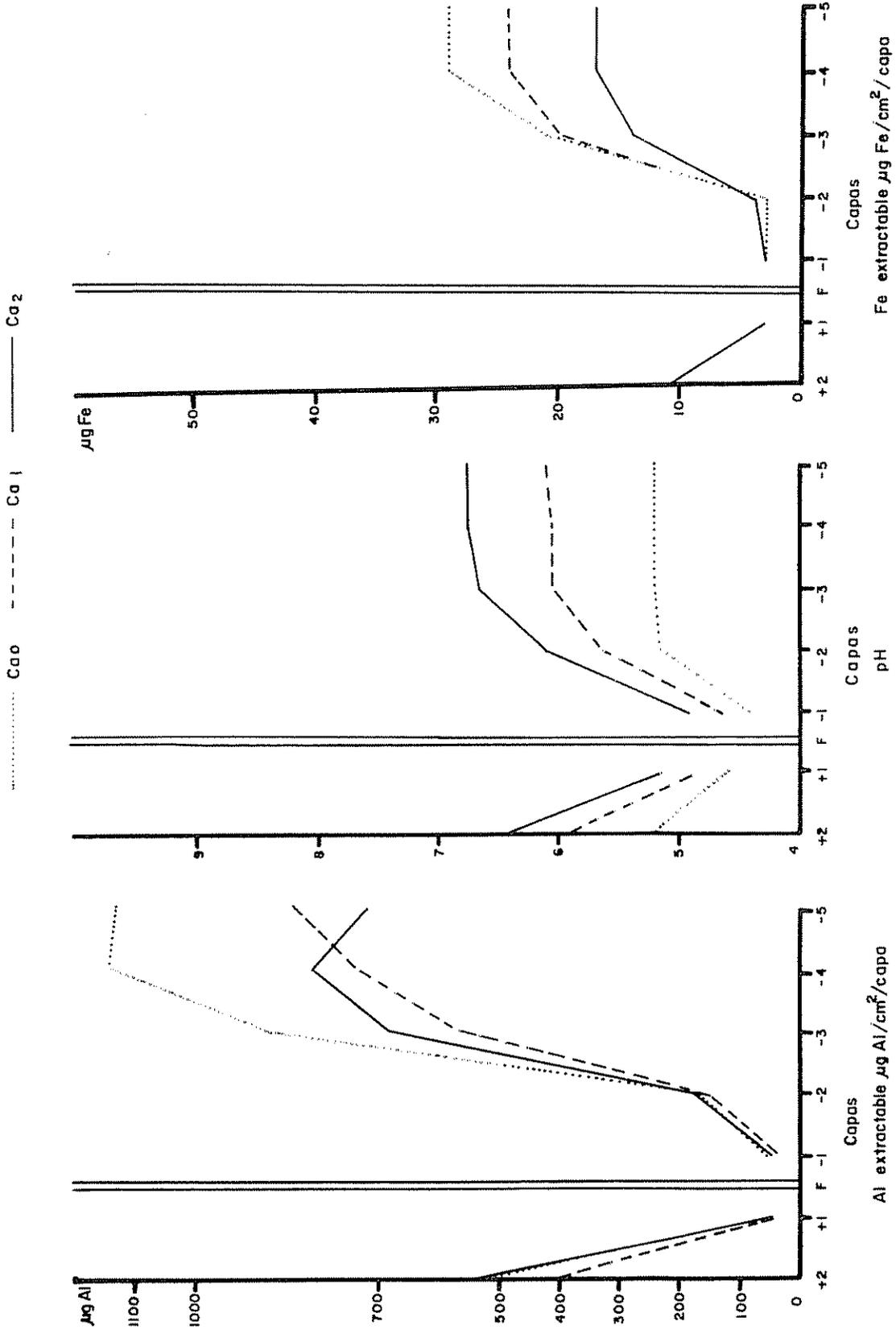


Fig. 12 Variaciones del pH y del Al y Fe extractable en los tratamientos de encalado

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados de la presente investigación permiten llegar a las siguientes conclusiones:

1. El grado de disolución de los superfosfatos fue muy elevado en todos los suelos y aproximadamente el 95 por ciento del fósforo abandonó el sitio de aplicación. Sin embargo, este porcentaje puede variar de acuerdo a la granulometría del fertilizante.
2. El fosfato dicálcico dihidratado prácticamente no experimentó desplazamientos desde su lugar de aplicación, y solo afectó a las capas de suelo inmediatamente en contacto con él.
3. Los superfosfatos tienen un fuerte efecto acidificante sobre el suelo en la zona de aplicación, particularmente el superfosfato simple; contrariamente, el fosfato dicálcico reduce levemente la acidez del suelo en las capas de contacto.
4. El fósforo movilizado en el suelo a partir de los superfosfatos tiene una distribución exponencial negativa, y cuantitativamente es ligeramente inferior para el superfosfato simple.
5. El movimiento de fósforo en los suelos dependió fundamentalmente del contenido de alofán, contrastando el comportamiento de los suelos Juray y Birrisito con el del suelo Colorado. En los primeros, con elevado contenido de alofán, el movimiento del fósforo fue considerablemente más restringido que en el suelo Colorado, con arcillas predominantemente cristalinas.
6. Las variaciones del aluminio extractable con acetato de amonio N (pH 4,8) indican que en los suelos Juray y Birrisito esta extracción contiene la

mayor parte del Al que reacciona con el fósforo, y que en el suelo Colorado no sucede lo mismo por ser la reacción con compuestos cristalinos más insolubles.

7. Las cantidades relativas de cada fosfato formadas por efecto del fertilizante, indican que ante la presencia de P el Al reacciona en mayor proporción que el Fe, pero que éste tiende a equipararlo cuando las cantidades de P son menores. Esto sería análogo al efecto del tiempo después de la aplicación del fosfato observado por otros autores (13, 46).
8. Obedeciendo a su constitución mineralógica, los suelos Juray y Birrisito forman una mayor proporción de fosfatos de aluminio que el suelo Colorado.
9. La reacción fuertemente ácida del MCP al disolverse anula el efecto del encalado en las inmediaciones del punto de aplicación y los productos de reacción son prácticamente iguales a los del suelo sin encalado. Sin embargo, fuera de la zona de influencia del fertilizante, hay una menor capacidad de retención de fosfatos que permite un mayor desplazamiento de los mismos.
10. De las conclusiones precedentes se desprende que una gran proporción del P aplicado al suelo como fertilizante reacciona formando fosfatos de Al y Fe de baja solubilidad, y que sólo un saldo pequeño puede ser aprovechado por las plantas. Sería interesante investigar el modo de neutralizar la fuerte acidez generada en la disolución del MCP, que favorece las reacciones de fijación.
11. El fosfato dicálcico dihidratado tuvo un comportamiento que lo indica como mucho más adecuado para suelos ácidos que los superfosfatos,

pues no tiene reacción ácida que disuelva constituyentes del suelo y promueva las reacciones de fijación, ni es tan soluble que permita mucho movimiento. La disponibilidad inmediata y residual para las plantas pueden ser reguladas en este fosfato con la granulometría del fertilizante.

## 6. RESUMEN

Se estudió el comportamiento en el suelo del fosfato dicálcico dihidratado y del fosfato monocálcico monohidratado, éste último en sus dos formas comerciales, el superfosfato triple y el superfosfato simple. Los tres compuestos estaban marcados con  $^{32}\text{P}$ . Este estudio se hizo en tres suelos ácidos de zona tropical húmeda. Con este material se instaló un experimento con el objeto de reproducir la zona que rodea el punto de aplicación de un fertilizante fosfatado en el suelo en condiciones naturales y comparar la disolución y movimiento relativo de los fertilizantes, los productos de reacción y las alteraciones del suelo.

Se determinó que los superfosfatos experimentan un elevado grado de disolución y que el P movilizado tiene una distribución exponencial negativa a partir del punto de aplicación. El fosfato dicálcico en cambio, prácticamente no experimentó desplazamientos. La acidez del suelo fue acentuada por los superfosfatos, particularmente por el superfosfato simple, y reducida levemente en la zona de contacto con el fosfato dicálcico.

La medida del movimiento de P a partir del fertilizante en cada suelo se vió que dependía inversamente de su contenido de alofán. El principal producto de reacción del fertilizante con el suelo según el fraccionamiento de Chang y Jackson son los fosfatos de aluminio, pero con la distancia al punto de aplicación del fertilizante o la disminución del P movilizado, tiende a equipararse con los de hierro. Los fosfatos de Ca se formaron en baja cantidad y no aumentaron con aplicaciones de  $\text{CaCO}_3$  en dosis equivalentes de hasta 16 ton/ha debido a que el efecto acidificante sobre el suelo en la zona de reacción del MCP, anulaba el efecto del encalado.

## 7. SUMMARY

The reaction of monocalcium phosphate monohydrate (MCP-C), ordinary superphosphate (MCP-S), and dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) was investigated in three acid soils under leaching conditions. Soil columns were set up to resemble the microenvironment around the site of fertilizer application. The soils in the column were prepared by separating each layer with a nylon screen. The movement and reaction product of fertilizers and soil were determined by dismounting the soil columns.

Monocalcium phosphate (MCP-C and MCP-S), dissolved in a higher proportion as compared to dicalcium phosphate, and the P distribution throughout the column showed an exponentially negative pattern. Higher amounts are retained in the first layer and then decrease gradually.

Dicalcium phosphate showed little movement, and its reaction product remained mainly in the first layer. The pH of the soil was decreased by the MCP mainly in the zone adjacent to the site of application, although the pH was increased in the case of DCPD.

The extent of P movement through the column was inversely related to allophane content. The fractionation procedure by the method of Chang and Jackson indicated aluminum phosphate as the dominant product followed by iron phosphate. The ratio of Al-P/Fe-P decreases with the increase in distance from the site of application. Calcium phosphate, formed as reaction product, was relatively low. Lime application up to 16 ton/ha did not show a marked increase in calcium-phosphate. There was no marked effect of fertilizer upon occluded and reductant soluble forms of P under the present experimental conditions.

8. LITERATURA CITADA

1. AHMAD, N. y PRASHAD, S. Dispersion, mechanical composition and fractionation of West Indian volcanic yellow earth soils (Andepts). *Journal of Soil Science* 21(1):63-71. 1970.
2. AMER, F. Determination of  $^{32}\text{P}$  exchangeable phosphorus in soils. In *Radioisotopes in soil-plant nutrition studies*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1962. pp. 43-58.
3. AOMINE, S. y EGASHIRA, K. Flocculation of allophanic clays by electrolytes. *Soil Science and Plant Nutrition* 14(3):94-98. 1968.
4. BESOAIN, E. Mineralogía de la fracción limo de los suelos volcánicos chilenos. Santiago de Chile, Ministerio de Agricultura, 1968. pp. 22-33.
5. \_\_\_\_\_. Curso de mineralogía de suelos. Turrialba, IICA-CEIT, 1971. p. irr. (mimeo)
6. BIRRELL, K. S. y FIELDS, M. Allophane in volcanic ash soils. *Journal of Soil Science* 3(2):156-166. 1967.
7. BLACK, C. A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy, 1965. pp. 1372-1376.
8. BORNEMISZA, E. e IGUE, K. Oxidos libres de hierro y aluminio en suelos tropicales. *Turrialba* 17(1):23-30. 1967.
9. BOULDIN, D. R. y SAMPLE, E. C. The effect of associated salts on the availability of concentrated superphosphate. *Soil Science Society of America Proceedings* 22:124-129. 1958.
10. \_\_\_\_\_ y SAMPLE, E. C. Calcium phosphate fertilizers. 3. The effect of surface area on the availability coefficient of the dicalcium phosphate. *Soil Science Society of America Proceedings* 23:276-281. 1959.
11. BROWN, W. E. Behavior of slightly soluble calcium phosphates as revealed by phase-equilibrium calculations. *Soil Science* 90(1):51-57. 1960.
12. \_\_\_\_\_ y LEHR, J. R. Application of phase rule to the chemical behavior of monocalcium phosphate monohydrate in soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 23:7-12. 1959.
13. CHANG, S. C. y CHU, W. K. The fate of soluble phosphate applied to soils. *Journal of Soil Science* 12(2):286-293. 1961.
14. DAY, P. R. Particle fractionation and particle size analyses. In BLACK, C.A., ed. *Method of soil analysis*. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy, 1965. pp. 545-567.

15. DEVILLIERS, J. M. y JACKSON, M. L. Cation exchange capacity variations with pH in soil clays. Soil Science Society of America Proceedings 31:473-476. 1967.
16. DUNBAR, A. D. y BAKER, D. E. Use of isotopic dilution in a study of inorganic phosphorus fractions from different soils. Soil Science Society of America Proceedings 29:259-262. 1965.
17. FASSBENDER, H. W. y MOLINA, R. Influencia de enmiendas calcáreas y silicatadas sobre el efecto de fertilizantes fosfatados en suelos derivados de cenizas volcánicas en Costa Rica. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, 1969. Turrialba, IICA, 1969. pp. C.2.1-12.
18. FIELDER, M. Clay mineralogy of New Zealand soils. 2. Allophane and related mineral colloids. New Zealand Journal of Science and Technical Bulletin 37:336-350. 1955.
19. \_\_\_\_\_ y PERROT, K. W. The nature of allophane in soils. 3. Rapid field and laboratory test for allophane. New Zealand Journal of Science 9:623-629. 1966.
20. FOX, R. L. La fertilización de suelos de cenizas volcánicas en Hawaii. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, 1969. Turrialba, IICA, 1969. pp. C.6.1-14.
21. HESLEP, J. M. y BLACK, C. A. Diffusion of fertilizer phosphorus in soils. Soil Science 78:389-401. 1954.
22. HUFFMAN, E. O. Reactions of phosphate in soils: Recent research by TVA. In Meeting of the Fertilizer Society, Piccadilly, London, 1962. s.n.t. pp. 1-33.
23. JACKSON, M. L. Soil chemical analysis. Englewood Cliffs, N.J., Prentice Hall, 1958. 498 p.
24. \_\_\_\_\_. Aluminum bonding in soils: a unifying principle in soil science. Soil Science Society of America Proceedings 27:1-10. 1963.
25. KNOX, E. G. y MALDONADO, F. Suelos de cenizas volcánicas; excursión al Irazú. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, 1969. Turrialba, IICA, 1969. pp. A.8.1-12.
26. LAWTON, K. y VOMOCIL, J. A. The dissolution and migration of phosphorus from granular superphosphate in some Michigan soils. Soil Science Society of America Proceedings 18:26-32. 1954.
27. LEHR, J. R. y BROWN, W. E. Calcium phosphate fertilizers: 2. A petrographic study of their alteration in soils. Soil Science Society of America Proceedings 22:29-32. 1958.

28. LEHR, J. R., BROWN, W. E. y BROWN, E. H. Chemical behavior of monocalcium phosphate monohydrate in soils. Soil Science Society of America Proceedings 23:3-7. 1959.
29. LINDSAY, W. L. y STEPHENSON, H. F. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils: 1. The solution that reacts with the soil. Soil Science Society of America Proceedings 23:12-18. 1959.
30. \_\_\_\_\_ y STEPHENSON, H. F. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils: 2. Dissolution and precipitation reactions involving iron, aluminium, manganese and calcium. Soil Science Society of America Proceedings 23:18-22. 1959.
31. \_\_\_\_\_, LEHR, J. R. y STEPHENSON, H. F. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils: 3. Studies with metaestable triple-point solution. Soil Science Society of America Proceedings 23:342-345. 1959.
32. \_\_\_\_\_ y STEPHENSON, H. F. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils: 4. Repeated reactions with metaestable triple-point solution. Soil Science Society of America Proceedings 23:440-445. 1959.
33. McLEAN, E. O. Aluminum. In BLACK, C. A., ed. Methods of soil analysis. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy, 1965. pp. 978-997.
34. MACIAS, M. Propiedades morfológicas, físicas y químicas y clasificación de ocho 'latosoles' de Costa Rica. Tesis Mag. Sc. Turrialba, IICA, 1969. 193 p. (mimeo)
35. MORENO, E. C., BROWN, W. E. y OSBORNE, G. Solubility of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous systems. Soil Science Society of America Proceedings 24:94-98. 1960.
36. \_\_\_\_\_, BROWN, W. E. y OSBORNE, G. Stability of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous solutions and solubility of octacalcium phosphate. Soil Science Society of America Proceedings 24:99-102. 1960.
37. \_\_\_\_\_, LINDSAY, W. L. y OSBORNE, G. Reactions of dicalcium phosphate dihydrate in soils. Soil Science 90:58-68. 1960.
38. OLSEN, R. S., WATANABE, F. S. y COLE, C. V. Soil properties affecting the solubility of calcium phosphates. Soil Science 90:44-57. 1960.
39. TANDON, M.L.S. y KURTZ, L. T. Isotopic exchange characteristics of aluminum- and iron-bound fractions of soil phosphorus. Soil Science Society of America Proceedings 32:799-802. 1968.
40. TAYLOR, A. W., GURNEY, E. L. y MORENO, E. C. Precipitation of phosphate from calcium phosphate solutions by iron oxide and aluminum hydroxide. Soil Science Society of America Proceedings 28:49-52. 1964.

41. TAYLOR, A. W., GURNEY, E. L. y MORENO, E. C. Precipitation of phosphate by iron oxide and aluminum hydroxide from solutions containing calcium and potassium. Soil Science Society of America Proceedings 29:18-22. 1965.
42. \_\_\_\_\_, GURNEY, E. L. y MORENO, E. C. Precipitation of phosphate from concentrated fertilizer solution by soil clays. Soil Science Society of America Proceedings 29:94-95. 1965.
43. TERMAN, G. L., BOULDIN, D. R. y LEHR, J. R. Calcium phosphate fertilizers. 1. Availability to plants and solubility in soils varying in pH. Soil Science Society of America Proceedings 22:25-29. 1958.
44. WADA, K. Reaction of phosphate with allophane and halloysite. Soil Science 87:325-330. 1959.
45. WEAST, R. C., ed. Handbook of chemistry and physics. 46th ed. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1965-66. p. irr.
46. YUAN, T. L., ROBERTSON, W. K. y NELLER, J. R. Forms of newly fixed phosphorus in three acid sandy soils. Soil Science Society of America Proceedings 24:447-450. 1960.

APENDICE

Cuadro 1. Fósforo movilizado en las fracciones, Al y Fe extractables ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{capa}$ ) y pH

Análisis	Fosfato monocalcico concentrado (MCP-C)					Fosfato monocalcico simple (MCP-S)					Fosfato dicalcico dihidratado (DCPD)										
	capas					capas					capas										
	+2	+1	-1	-2	-3	-4	-5	+2	+1	-1	-2	-3	-4	-5	+2	+1	-1	-2	-3	-4	-5
<b>JURAY</b>																					
Total de P	1600	13390	14920	2940	968	481	256	704	9840	13190	2600	725	332	86	0	249	245	35	11	3	0
P-sol	20	765	1040	120	9	0	0	0	438	628	78	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-Al	1310	10880	11930	2400	780	376	192	564	8060	10450	2040	567	259	58	0	189	187	26	9	3	0
P-Fe	253	1350	1490	379	168	96	57	129	1220	1700	361	139	67	25	0	55	52	9	2	0	0
P-Ca	20	390	464	43	11	9	7	11	119	190	119	15	6	3	0	5	6	0	0	0	0
P-Fe ocl.	-	30	26	-	-	-	-	-	25	33	-	-	-	-	0	22	28	0	0	0	0
P-Al ocl.	-	4	3	-	-	-	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	270	68	68	151	321	472	545	428	137	113	167	340	518	605	614	576	532	597	603	609	642
Fe	14	4	4	9	18	29	39	26	5	4	7	20	36	43	45	37	35	42	44	48	46
pH	5,65	4,95	4,95	5,50	5,65	5,70	5,75	5,45	4,35	4,10	5,10	5,25	5,35	5,40	5,95	5,95	6,00	5,90	5,95	5,90	5,90
<b>BIRISITO</b>																					
Total de P	1950	12680	13430	3910	786	274	123	446	11180	13050	3130	423	157	92	2	554	452	61	25	9	1
P-sol	9	594	706	56	6	0	0	0	365	548	26	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-Al	1570	10020	10760	3270	562	199	84	325	8890	10510	2560	304	108	61	0	393	315	43	13	4	0
P-Fe	356	1630	1540	530	150	67	34	99	1650	1730	481	100	42	27	2	141	120	18	12	5	1
P-Ca	19	434	424	57	18	8	5	22	276	263	64	15	7	4	0	20	17	0	0	0	0
P-Fe ocl.	0	13	12	0	0	0	0	0	15	11	0	0	0	0	0	8	12	0	0	0	0
P-Al ocl.	-	7	7	1	-	-	-	-	6	5	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	523	54	54	171	880	1141	1131	1048	90	90	312	860	1142	1332	1332	958	907	1320	1399	1399	1241
Fe	11	3	3	3	21	29	29	28	3	4	6	24	30	33	33	25	23	31	35	36	31
pH	5,25	4,55	4,40	5,15	5,20	5,20	5,20	5,00	3,90	3,55	4,55	4,80	4,85	4,95	5,25	5,55	5,55	5,30	5,25	5,30	5,25
<b>COLORADO</b>																					
Total de P	3340	7700	9020	5280	2970	1870	1080	2920	8370	7790	3490	1725	858	448	0	425	457	25	10	6	3
P-sol	369	915	1110	706	400	193	92	266	645	638	401	153	53	16	0	0	0	0	0	0	0
P-Al	2290	5520	6490	3720	1920	1190	620	2050	6120	5670	2460	1100	503	233	0	233	246	7	0	0	0
P-Fe	653	1170	1310	804	620	470	355	583	1520	1410	653	454	302	199	0	192	211	18	10	6	3
P-Ca	26	91	114	45	25	14	13	26	81	69	29	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-Fe ocl.	0	0	0	0	0	0	0	-	10	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P-Al ocl.	3	11	13	4	1	-	-	-	7	7	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	69	52	58	55	64	82	116	114	107	104	104	114	138	162	245	150	145	214	247	297	266
Fe	6	5	5	6	6	7	11	9	10	11	7	9	15	20	35	16	16	32	35	35	37
pH	4,70	4,40	4,30	4,45	4,65	4,65	4,60	4,00	3,55	3,55	3,80	4,25	4,35	4,30	4,40	4,95	5,05	4,45	4,35	4,25	4,25

Cuadro 2. Fósforo movilizado en las fracciones<sup>1</sup>, Al y Fe extractables (µg/cm<sup>2</sup>/capa) y pH, en los tratamientos de encalado en Birrisito

Análisis	Capas						
	+2	+1	-1	-2	-3	-4	-5
<b>Birrisito-Ca<sub>1</sub></b>							
Total de P	1624	12360	13170	3220	280	157	100
P-sol	-	512	741	22	-	-	-
P-Al	1290	9340	10080	2590	200	111	73
P-Fe	289	1680	1590	517	68	36	27
P-Ca	45	832	762	88	12	10	-
P-Fe ocl.	-	9	11	-	-	-	-
P-Al ocl.	-	6	5	-	-	-	-
Al	435	39	35	156	568	737	840
Fe	11	3	3	4	20	24	24
pH	5,95	4,85	4,65	5,65	6,05	6,05	6,10
<b>Birrisito-Ca<sub>2</sub></b>							
Total de P	1185	12310	13210	3290	384	172	87
P-sol	-	546	715	58	-	-	-
P-Al	902	9190	9860	2690	276	120	64
P-Fe	237	1550	1600	403	85	45	23
P-Ca	46	1027	1037	140	23	7	-
P-Fe ocl.	-	13	8	-	-	-	-
P-Al ocl.	-	6	5	-	-	-	-
Al	540	45	48	180	684	811	720
Fe	11	3	3	4	14	17	17
pH	6,45	5,15	4,90	6,10	6,65	6,75	6,75

<sup>1</sup> Análisis radiométrico.