



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

EFFECTO DE LA ACIDIFICACIÓN EDÁFICA SOBRE LOS ALUMINOSILICATOS EN UN SUELO DE LA REGIÓN PAMPEANA

ANDREA PELLEGRINI^{1*}, DANIEL FERRO¹, DANIEL BENNARDI¹, CECILIA GENAZINI² & MABEL VÁZQUEZ¹

¹ FCAyF/UNLP Av. 60 y 119, La Plata; ² Centro de Investigaciones Geológicas (UNLP-CONICET).

* aepellegrini@hotmail.com

Palabras clave: Al intercambiable, rayos x, microscopía electrónica de barrido

Resumen

La Región Pampeana manifiesta acidificación de suelos con producción agropecuaria prolongada. Se informó que el H⁺ derivado de la nitrificación de fertilizantes amoniacales/urea puede producir degradación de arcillas modificando propiedades de interés agronómico. Objetivo: evaluar la modificación de aluminosilicatos y capacidad de liberación de Al en una experiencia de acidez creciente por adición de HNO₃. Suelo: horizonte superficial de un Argiudol típico de La Plata (Buenos Aires). Se incubaron (T° ambiente, 6 meses) unidades de 10 gr de suelo seco (2 mm), y 25 ml de agua destilada, en envases de 50 ml con 0 (testigo, T₀), 0,5 (T_{0,5}); 1 (T₁); 2 (T₂) y 3 (T₃) ml de HNO₃ 0,2 N. A posteriori se realizaron análisis de pH, Al soluble-intercambiable, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. La difracción del suelo original señala la presencia dominante de cuarzo/feldspatos entre los minerales primarios, y arcilla entre los secundarios, con una relación Si:Al en donde predomina el Si y cationes de K, Mg, Fe y Na. La arcilla dominante fue illita, con escasas cantidades de esmectitas, interestratificados illita/esmectita y trazas de caolinita. La muestra T₀, fue semejante mineralógicamente en su fracción arcilla, a la muestra de arcilla sin incubación, sugiriendo que la incubación no alteró la naturaleza de la fracción < 2 μm cuando no se adicionó HNO₃. El aporte creciente de ácido degradaría la estructura cristalina de la illita, particularmente en la situación más ácida (T₃; pH 3,83). El contenido de Ca-Mg de la fracción arcilla no registró cambios ante la acidificación, evidenciándose un aumento de K, Fe y, particularmente Al. Esto se relaciona con el nivel de Al soluble-intercambiable. La acidificación por debajo de pH 4, valores aun no registrados en la Región Pampeana, arrojaría niveles de Al soluble-intercambiable considerados tóxicos para la mayor parte de las especies.

Introducción

En los últimos años las regiones templadas argentinas, fundamentalmente la Región Pampeana, han manifestado un problema edáfico emergente. Se trata de la



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

acidificación de suelos sujetos a producción agropecuaria prolongada. Si bien existen causas naturales de este proceso, por tratarse de una región templada húmeda/subhúmeda, la misma padece el fenómeno, especialmente por su historia antigua y reciente de producción, la que habría provocado la acidificación en mayor o en menor medida de algunos suelos, al punto de comprometer la posibilidad de desarrollar ciertas especies, particularmente leguminosas (Gelati & Vázquez, 2004; Gelati & Vázquez, 2008; Vázquez, 2007, García & Vázquez, 2012). La intensificación de la agricultura en general, el empleo de germoplasma de alto potencial de rendimiento y el uso de fertilizantes nitrogenados son factores determinantes de la problemática a nivel regional (Vázquez & Pagani, 2015; Iturri, 2015). La elevada tasa de extracción de nutrientes básicos que no fue repuesta en igual magnitud, entre las otras causas mencionadas, está generando un proceso de degradación que pone en peligro la sustentabilidad de los suelos. De acuerdo a Cruzate & Casas (2004) los suelos de la Región Pampeana han sufrido un descenso en los contenidos de Ca y Mg que se manifiesta en una disminución generalizada de pH, el que en algunas zonas, como el N de Buenos Aires y S de Santa Fe, alcanza valores inferiores a 6 en vastas áreas. Vázquez & Rotondaro (2005) y Vázquez (2011) informaron que el 68,7 y 75,7% de las 2.000 muestras analizadas para las campañas 2000/01 a 2004/05, y cifras comprobables para las campañas 2009/10 en las zonas S de Santa Fe y N de Buenos Aires, respectivamente, manifestaron valores de $\text{pH} < 5,9$, evidenciando la gravedad de la situación para las áreas mencionadas. Otras evaluaciones pusieron de manifiesto situaciones semejantes en el S de Córdoba y Santa Fe (Vázquez, 2011; García & Vázquez, 2012).

Desde el punto de vista del desarrollo vegetal esto puede derivar en múltiples consecuencias, tales como la disminución de la reserva de los nutrientes básicos y su desbalance, la alteración de la dinámica de otros nutrientes (N, P, Mo) (Vázquez, 2007; Vázquez & Pagani, 2015), la afectación de propiedades físicas (Albuquerque et al., 2003; Vázquez et al. 2008, 2009; Nicora et al., 2012), así como de propiedades microbiológicas (Groffman et al., 1996). Paralelamente, cabría la posibilidad que en las situaciones donde el pH llegue a valores inferiores a 5,3-5,5, aumente la solubilidad del Al^{3+} y eventualmente se produzcan situaciones de toxicidad de éste y otros elementos (Fe, Mn). La actividad del Al^{3+} , en equilibrio con las diferentes formas presentes en el suelo, decrece aproximadamente 1.000 veces por cada unidad de incremento en el valor de pH (Lindsay, 1979). Millán et al. (2010) mostraron incrementos de Al^{3+} soluble e intercambiable para suelos de la región bajo estudio, aunque por debajo de niveles considerados tóxicos en la literatura científica.

Se ha podido comprobar, adicionalmente, que una arcilla saturada de H^+ , producto del reemplazo de iones X^+ y X^{++} de los sitios de intercambio, no resulta estable; la red cristalina colapsa y libera Al^{3+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} (Zapata Hernández, 2004). Aún en ausencia



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

de colapso, estos iones pasan a la solución del suelo y los sitios de intercambio, aunque a diferentes pH según el elemento considerado. Es por ello que el proceso de acidificación está íntimamente ligado a los iones mencionados, particularmente a la dinámica del Al. El Al es uno de los elementos más abundantes de la naturaleza, representando el 8,07 % en peso de la corteza terrestre. Durante el proceso de meteorización es removido de los minerales primarios y precipitado/cristalizado como minerales secundarios, principalmente como aluminosilicatos. Iones metálicos como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , K^+ reemplazan el Al de los aluminosilicatos. A posteriori de la liberación de los minerales, puede precipitar como óxidos e hidróxidos o complejarse con la materia orgánica (Boruvka & Kosák, 2001). La fitotoxicidad del Al involucra un efecto deletéreo directo del ion en el crecimiento de las plantas y una reducción de la disponibilidad de fosfato del suelo, causado por la precipitación de fosfato de Al (Lindsay, 1979; Rengel, 1992). Este elemento es también capaz de inhibir la absorción de Ca^{2+} , bloqueando canales en la membrana plasmática (Huanget et al., 1992) y de Mg^{2+} , haciendo lo propio con sitios de enlace de las proteínas de transporte (Rengel & Robinson, 1989; Casierra Posada & Aguilar Avendaño, 2007).

Numerosos autores informaron que el H^+ derivado de la nitrificación de fertilizantes amoniacales o de la urea puede producir, a manera de meteorización acelerada, la degradación de las arcillas y con ello la disminución de la capacidad de intercambio catiónico de los suelos (Iturri, 2015; Macias et al., 2005; Mc Gahan et al., 2003; Barak et al., 1997, Blake et al., 1999). Rampazzo & Blum (1992) estudiando suelos acidificados por lluvia ácida a través de espectrogramas de rayos X comprobaron la pérdida de Al-OH interlamina a partir de Al-cloritas secundarias, detectando picos de vermiculita. Drouet et al. (2007) mostraron, así mismo, meteorización no congruente de feldespatos potásicos causados por el proceso de acidificación de suelos de origen loésico. Iturri (2015) comprobó en suelos del área central argentina que cuando el pH desciende, los contenidos de óxidos amorfos de Al, Mn y Fe aumentan conforme disminuyen los contenidos de las formas cristalinas. Estas evidencias podrían sugerir que la ocurrencia de estos fenómenos en suelos de la región templada argentina, podría acarrear un aumento de Al en la solución edáfica, eventualmente hasta niveles de toxicidad para algunas especies de difusión local, a la vez que modificar variables de interés agronómico como la capacidad de intercambio catiónica de la fracción coloidal, responsable de la reserva de bases intercambiables y la posibilidad de acción estructurante, afectando la dinámica del agua y el aire edáficos. La hipótesis fue: niveles de acidificación creciente son capaces de provocar cambios mineralógicos de aluminosilicatos, con posterior liberación de Al en un suelo de origen loésico de la Región Pampeana argentina. El objetivo de este trabajo fue evaluar la modificación de minerales aluminosilicados en condiciones experimentales de acidez creciente provocados por la adición de HNO_3 y la capacidad de liberación de Al, a los fines de dimensionar el posible perjuicio sobre propiedades edáficas de interés agronómico.

XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

Materiales y Métodos

Generalidades de suelo y área de estudio: se muestrearon los primeros 20 cm de un Argiudol típico, Familia arcillosa fina illítica térmica, Serie Bombeador (Lanfranco, 1980, inédito) de la localidad de Los Hornos, partido de La Plata, provincia de Buenos Aires. La región posee clima subhúmedo con 1.000 mm de precipitación anual y régimen mesotérmico, con una temperatura media anual de 17°C. Se trata de un suelo desarrollado sobre material loésico. Los datos analíticos pueden verse en la Tabla 1 (Lanfranco, 1980).

Tabla 1. Características generales del suelo ensayado (Lanfranco, 1980).

Horizonte	Ap	A	2 Bt1	2Bt2	3BC1	3BC2	3BC3	3C4
prof. (cm)	0-14	14-25	25-40	40-70	70-110	110-165	165-190	190-+200
CO (g kg ⁻¹)	20,30	8,7	nd					
Nt (g kg ⁻¹)	2,08	1,05						
Arcilla (%)	20,7	20,7	48,9	49	48,6	31	20,5	22,34
Limo (%)	50,4	51,9	39,4	37	31,3	49	52,8	53,4
Arena (%)	28,9	27,4	11,5	13,2	19,8	20,1	21	24,2
Clase textural	frL-fr	frL-fr	a-aL	a	a	fra-fraL	frL	frL
pH actual	5,8	5,6	6	6,2	6,5	6,5	6,2	6,4
Cationes intercambiables								
Ca (cmol _c kg ⁻¹)	12,4	11,3	21	28,2	22	19,3	17,3	nd
Mg (cmol _c kg ⁻¹)	2,2	2,1	3,9	5,8	4,2	5,1	4,9	nd
Na (cmol _c kg ⁻¹)	0,1	0,1	1	0,9	1	0,4	0,4	nd
K (cmol _c kg ⁻¹)	1,9	1,6	1,9	1,9	2	1,6	1,6	nd
CIC (cmol _c kg ⁻¹)	17	16,6	29,2	37	30,3	28	25	25,5

nd: no determinado

El muestreo se llevó a cabo mediante muestra compuesta de 10 submuestras/muestra tomadas con diseño al azar, para una superficie de 1 ha.

Determinación de variables químicas y físico-químicas previas al ensayo: todas las determinaciones químicas se realizaron mediante metodología estandarizada en Argentina (SAMLA) (SAGPyA, 2004) determinando:

pH actual (suelo: agua 1:2,5), determinación potenciométrica; CIC: extracción: por el método de acetato de amonio de NH₄⁺1 M pH 7. Determinación por destilación Kjeldahl;



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

Ca y Mg intercambiables: extracción: por el método de acetato de amonio de NH_4^+ 1 M pH 7. Determinación por complejometría con EDTA; Textura: densimetría por Bouyoucus; N total: digestión húmeda y determinación por destilación Kjeldahl y C oxidable: micrométodo de Walkley-Black modificado.

Experiencia: se incubaron 10 gramos del suelo, previo secado al aire, mortereado y tamizado por 2 mm, con 25 ml de agua destilada, en envases de 50 ml con tapa a los se les agregó diferentes cantidades de HNO_3 0,2 N. Los contenidos de ácido agregados fueron: 0 (testigo, T_0), 0,5 ($T_{0,5}$); 1 (T_1); 2 (T_2) y 3 (T_3) ml, equivalentes a 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 meq de H^+ , respectivamente. Se mantuvieron a temperatura ambiente.

Determinaciones posteriores al ensayo: después de 6 meses de incubación, medido el pH, el material proveniente de cada tratamiento fue secado en estufa de circulación forzada a 40 °C y se realizaron los siguientes análisis:

1.- Difracción de rayos X (DRX): se realizaron análisis de DRX de la muestra total original y de la fracción arcilla (< a 2 μm) para caracterizar la composición mineralógica de ese intervalo granulométrico del material, así como para identificar los minerales de las arcillas presentes y su abundancia relativa.

Las muestras se desagregaron y pulverizaron en un mortero de ágata siguiendo los métodos clásicos. La fracción arcilla se obtuvo a partir del pipeteo de la fracción < 2 μm en una suspensión con agua destilada siguiendo la Ley de Stokes. Se prepararon 3 muestras según el método de los portaobjetos de vidrio: a) natural, muestra secada al aire en el laboratorio a temperatura ambiente; b) glicolada, muestra expuesta a los vapores de una solución de etilenglicol por lo menos durante 24 h; c) calcinada, muestra llevada a 550°C durante 2 hs. Se utilizó un sistema de difracción de rayos X marca PANalytical, modelo X'Pert PRO con lámpara de Cu ($k\alpha=1.5403 \text{ \AA}$) que operó a 40 mA y 40 kV en el Centro de Investigaciones Geológicas (La Plata). Se escanearon ángulos 2theta entre 4 a 37° para las muestras totales originales, 2 a 32° para las muestras naturales de la fracción arcilla antes y después de la incubación con los diferentes agregados ácidos (T_0 , $T_{0,5}$, T_1 , T_2 y T_3), 2 a 27° para las muestras glicoladas de esa misma fracción, y 3 a 15° para las muestras calcinadas, con una velocidad de escaneo de 0.04°/s.

Se estimó la abundancia relativa de las especies mineralógicas según Poiré (1987), como: muy abundante (<50%), abundante (26-50%), moderada (16-25%), escasa (6-15%), muy escasa (1-5%), y trazas (<1%).

2.- Análisis en microscopio electrónico de barrido (MEB): para los análisis con MEB se dejó secar el material tanto natural como con tratamiento ácido de manera de obtener pseudo agregados (T_0 , T_1 y T_3). En una etapa previa a la del análisis microscópico se



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

procedió al secado en estufa a 60° C durante 24hs con la finalidad de evitar la humedad que pudiera haber adquirido del ambiente, y de esta forma lograr un correcto vacío. Mediante esta técnica se estudia la micromorfología de los minerales de arcillas como así también de los componentes no arcillosos. Las muestras fueron cubiertas con Au con la finalidad de realzar los contrastes entre los minerales, como así también sus hábitos y microtexturas. Se utilizó un equipo FEI Quanta 200 SEM con sonda EDS Phoenix 40 disponible en la Facultad de Ingeniería, UNLP para realizar el análisis químico puntual. Este sistema de microanálisis opera con una aceleración de 20 Kw. Las imágenes fueron generadas a diferentes magnificaciones dependiendo de las fracciones minerales que se observaron y en fracciones < 2µm se procedió a confeccionar los espectros y su cuantificación en 5 puntos de cada muestra.

3.- pH actual (suelo:agua 1:2,5): método potenciométrico

4.- Al intercambiable: extracción con KCl 1M y determinación espectrofotométrica UV-VIS (Bertsch & Bloom, 1996)

3.- Análisis estadístico: se realizó análisis de la varianza y comparaciones múltiples por el método de LSD.

Resultados y Discusión

1.- Cambios de pH y Al intercambiable

En la Tabla 2 se transcriben los resultados de pH y Al intercambiable del suelo sometido a los diferentes tratamientos. Como puede verse el agregado de HNO₃ 0,2 N disminuyó marcadamente el pH del suelo en una progresión marcada por el aumento del volumen agregado. Esterlich et al. (2012) informaron una situación comparable para 2 suelos de la Región Pampeana, ante el agregado de 100 y 200 kg ha⁻¹ de urea y sulfato de amonio, simulando 10 años de fertilización, mostrando una estrecha relación entre la reducción del pH, la CIC y el Ca y Mg intercambiables. Cabe acotar, que ambos fertilizantes en el suelo son fuente de HNO₃, fruto de la oxidación que normalmente sufren estas sustancias en ambientes no saturados, por lo que estos resultados se relacionan con los obtenidos en el presente trabajo. Sainz Rozas et al. (2012) relevando suelos de la misma región en condiciones prístinas y agrícolas, comprobaron que estas últimas tenían un pH marcadamente menor que los suelos sin actividad antrópica, con valores promedio de 5,5 vs 5,9, respectivamente. Iturri (2015) demostró que la precipitación y la temperatura promedios anuales de los sitios muestreados, fueron las variables de mayor peso en la disminución del pH en 13 suelos de la región central argentina, pero, aunque con menor incidencia, paralelamente, la fertilización nitrogenada produjo efectos depresivos de la variable.

XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

La disminución del pH encontrada con el agregado de HNO_3 estuvo acompañada por un aumento del Al intercambiable. Según diversos autores (Zapata Hernández, 2004; Casierra Posada & Aguilar Avendaño, 2007) una arcilla saturada de H^+ no resulta estable y su colapso libera Al^{3+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} . Uno de los efectos secundarios de mayor importancia en el proceso de acidificación, sea ésta natural o antrópica, es el aumento del Al soluble. A valores de $\text{pH} < 5,3-5,5$ el Al forma especies solubles, capaces de ser intercambiadas (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH}_2)^+$). Según los umbrales informados por diferentes autores (Sosa, 1994; Casierra Posada & Aguilar Avendaño, 2007) valores superiores a $1,24 - 2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ($11,16 - 18,00 \text{ mg kg}^{-1}$) resultan en efectos tóxicos para diferentes especies. Si bien estos valores pueden ser variables de acuerdo a otras condiciones edáficas y genéticas de las especies vegetales (Zapata, 2004), los resultados señalarían posibles condiciones de toxicidad para el mayor nivel de acidificación. Debe reconocerse, sin embargo, que los niveles pH registrados en condiciones de campo en la actualidad se encuentran aún lejos de estos valores.

Tabla 2. Resultados de pH y Al intercambiable para muestras tratadas con diferentes volúmenes de HNO_3 0,2 N.

	Tratamiento				
	T_0	$T_{0,5}$	T_1	T_2	T_3
pH	5,64	5,40	4,55	4,07	3,83
Al intercambiable (mg kg^{-1})	<0,1	<0,1	<0,1	4,2	16,7

Si bien estas son consideraciones generales de potencialidad de toxicidad para los vegetales, debe reconocerse que la especiación varía fuertemente con la presencia de ligandos inorgánicos, como F^- y orgánicos, como oxalato, citrato y ácidos fúlvicos, los que complejándolo pueden solubilizarlo entre $\text{pH} 5-7$, pero, paralelamente, disminuyendo su potencial toxicidad (McBride, 1994). El mecanismo de secreción de ácidos orgánicos como oxalato y citrato, parece ser uno de los mecanismos desarrollados por especies vegetales tolerantes a niveles altos de Al^{3+} intercambiable (Pérez et al., 2003).

2.- Alteración de los aluminosilicatos

El suelo estudiado se desarrolló a partir de sedimentos loésicos pampeanos. Debido a la abundancia de vidrio volcánico, Tricart & Cailleux (1967) definieron al material parental de los suelos de la región central de Argentina como eolocineritas. Según diversos autores, estos materiales poseen predominancia de illitas en su fracción arcilla (González Bonorino, 1965; Buschiazzo, 1988; Zárate, 2003), con cantidades variables de vidrio volcánico producto de erupciones volcánicas frecuentes, ocurridas durante el Pleistoceno y el Holoceno (Teruggi, 1957).

XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

En la Figura 1 se transcriben de manera ilustrativa algunos de los difractogramas realizados, correspondientes a los diferentes tratamientos.

El análisis difractométrico de todas las muestras señala la presencia dominante de cuarzo y feldspatos entre los minerales primarios y de minerales arcillosos entre los secundarios (Figura 1).

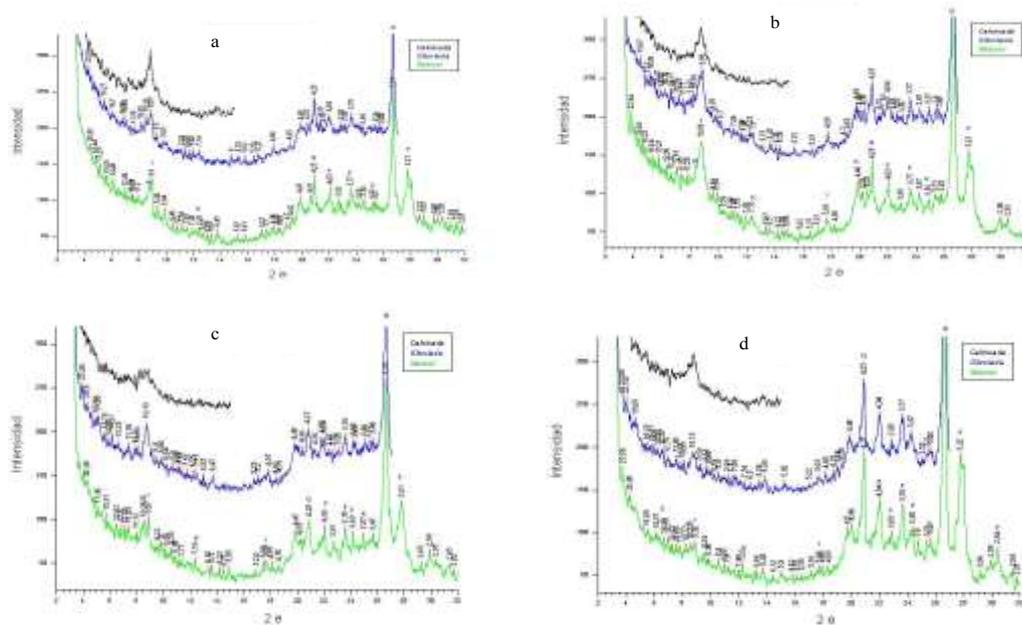


Figura 1. Difractogramas a) fracción arcilla antes de la incubación; b) fracción arcilla después de la incubación sin agregado de solución ácida (T_0); c) fracción arcilla después de la incubación con 0,5 ml de solución ácida ($T_{0,5}$); d) fracción arcilla después de la incubación con agregado de 3 ml de HNO_3 0,2N (T_3).

El análisis de la fracción $< 2 \mu m$, previo a la incubación (T original) (Figura 1 a), indica que la arcilla dominante es la illita, coincidentemente con la información bibliográfica precedente. Este argilomineral posee una reflexión de marcada intensidad de $9,9 \text{ nm}$ en el difractograma con pretratamiento “natural” y está acompañada por escasas esmectitas, interestratificados illita/esmectita y trazas de caolinita en orden de abundancia relativa. El análisis difractométrico de T_0 (Figura 1 b), es decir las muestras incubadas sin adición de reactivo ácido, es semejante al de las muestras de arcilla sin incubación, con dominancia de illita e intensidad de reflexión marcada, con un valor de $10,08 \text{ nm}$ en el mismo pretratamiento “natural”. Este hecho sugiere que la incubación no alteró la naturaleza de la fracción arcilla cuando no hubo adición de HNO_3 . Sin embargo, los registros de las muestras con aporte creciente de solución ácida, particularmente T_3 , presentan picos de reflexión de la illita menos pronunciados y aserrados, que indicarían cierta alteración del mineral (Figura 1 d). Esta característica podría indicar un efecto degradante de la estructura cristalina de esa especie mineral en la situación de mayor



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

acidez, dentro de los tratamientos evaluados. Iturri (2015) encontró mayores contenidos medios de óxidos amorfos (Al_o, Mn_o, Fe_o) junto con menores valores medios de óxidos cristalinos (Al_s, Mn_s, Fe_s) en suelos fertilizados respecto de los no fertilizados, lo que sugeriría cierto grado de transformación de los minerales debido a la fertilización nitrogenada. Los cocientes Al_o:Al_s, Mn_o:Mn_s y Fe_o:Fe_s son índices de la tasa de cristalización de las arcillas. Mayores valores de estos cocientes indican una menor tasa de cristalización. Según Iturri (2015), estos cocientes fueron mayores en la condición “fertilizado” que en la “no fertilizado” en algunos de los suelos estudiados, demostrando la afectación de la cristalinidad de los aluminosilicatos y con ello la posibilidad de la liberación de Al. Los resultados hallados en este trabajo serían concordantes con los de los autores citados precedentemente.

La morfología superficial de los fragmentos observados por microscopía electrónica de barrido muestran partículas de minerales primarios, fitolitos y vidrio volcánico inmersos en una masa arcillosa principalmente constituida por partículas illíticas de formas subredondeadas (Figura 2).

Los análisis químicos puntuales realizados en partículas individualizadas de minerales de arcillas mediante MEB, en las muestras sin y con tratamiento ácido (Tabla 3) permiten evaluar los porcentajes en peso de cationes y las variaciones de los mismos en función de la intensidad del tratamiento. Los espectros muestran una relación Si:Al en donde predomina el Si, acompañado de K, Mg, Fe, Na y a veces Mn.

Tabla 3. Contenido medio porcentual en peso y desvío standart de cationes en la fracción arcilla (< 2 µm) después de la incubación con diferentes niveles de acidificación (T₀, T₁ y T₃).

	T ₀		T ₁		T ₃	
	\bar{X}	DS	\bar{X}	DS	\bar{X}	DS
Ca	0,560 a	0,50	0,435 a	0,62	1,258 a	0,53
Mg	0,271 a	0,22	0,345 a	0,18	0,294 a	0,09
K	0,880 a	0,31	0,935 a	0,60	1,642 b	0,29
Al	4,061 a	0,12	5,170 ab	0,72	6,474 b	1,16
Fe	4,040 a	0,10	2,215 a	0,05	8,286 a	9,28

Referencia: letras distintas significan diferencias estadísticas ($\alpha < 0,05$).

Como puede apreciarse en la Tabla 3, los elementos Ca y Mg no arrojaron diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos. El K registró un aumento con el nivel de ácido agregado y esas diferencias fueron estadísticamente significativas entre 0 y 1



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

ml de ácido agregado respecto de la mayor acidez probada (3 ml). El AI aumentó progresivamente con la acidez del medio, encontrándose diferencias estadísticamente significativas entre T_0 y T_3 . El nivel de acidez de ambos tratamientos fue 5,64 y 3,83 (Tabla 2). El aumento en peso consignado en la variable fue de 2,413% y se corresponde con el marcado aumento en el AI soluble e intercambiable que evolucionó desde valores $< 0,1$ a $16,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabla 2). Por otro lado, si bien el Fe estaría incrementando su contenido medio porcentual, duplicando prácticamente su contenido al pasar de T_0 a T_3 , la variabilidad de los registros consignados no permite encontrar diferencias estadísticamente significativas en dichas variaciones.

Según Iturri (2015) las distintas respuestas de los suelos ante disminuciones en sus valores de pH, obedecerían a las diferencias de contenidos de materia orgánica, textura y tipo de minerales. Suelos illíticos por sobre los esmectíticos en sus fracciones minerales más finas, arcilla y limo, serían más susceptibles a degradarse química y mineralógicamente por acidificación. En contraposición elevados contenidos de arcilla y materia orgánica, pueden compensar este efecto. Según la autora citada, los Argiudoles son los suelos más acidificados en el presente por su historia productiva, sin embargo, a igualdad de condiciones, serían algo menos susceptibles a ser degradados por acidificación que los Hapludoles, debido a sus contenidos elevados de fracciones finas, no obstante su mineralogía illítica y contenido de materia orgánica.

Es aún un interrogante en qué medida las illitas litogénicas y/o los vidrios volcánicos, originalmente acumulados en las fracciones minerales de tamaño mayor que los limos, se transformaron en especies minerales nuevas y cómo estas transformaciones afectaron la CIC de las arcillas y los limos en cada tipo de suelos (Iturri, 2015). Es sabido que, bajo condiciones húmedas, las illitas pueden disminuir su tamaño, acumulándose en fracciones más finas cambiando escasamente su estructura cristalográfica. En ambientes secos, por otro lado, las illitas permanecen mayormente inalteradas (Dahlgren et al., 2004; Hepper et al., 2006). Cabe preguntarse, adicionalmente, cómo incidiría en esta evolución la afectación del pH del suelo en la región, fruto de la acción antrópica. Si bien los resultados de este trabajo señalan que en condiciones extremas de acidificación es dable esperar alteración de la mineralogía y liberación de AI hasta niveles de toxicidad, también señalan que esto ocurriría en niveles de pH inferiores aproximadamente de 4, valores excepcionales en la actualidad. Cabe preguntarse también en qué medida el aporte de aerosoles cargados de carbonato de calcio informado en la literatura científica para la Región Pampeana, neutralizaría el proceso (Buschiazzo, 2014).

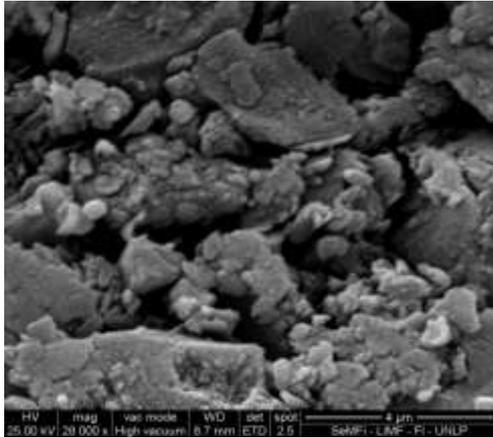
Por otro lado, el creciente aumento de la producción agropecuaria, y particularmente, el incremento del rendimiento de las últimas décadas, parece ser sostenido y se prevé

XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

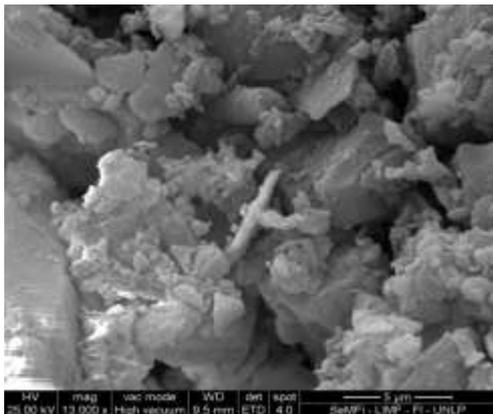
“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

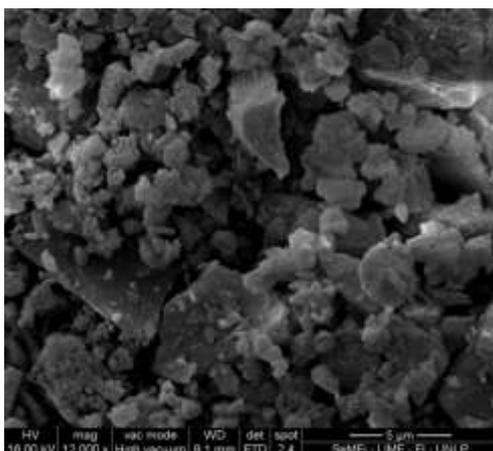
continuará. Esto sólo podrá producirse con mejoramiento genético y el uso de altas y frecuentes dosis de fertilización en general, y de N en particular.



T₀: muestra incubada sin
agregado de HNO₃.



T₁: muestra incubada con
agregado de 1 ml HNO₃ 0,2 N.



T₃: muestra incubada con
agregado de 3 ml HNO₃ 0,2 N.

Figura 2. Morfología superficial obtenida por microscopía electrónica de barrido para diferentes tratamientos.



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

El empleo de correctores de la acidez fue prácticamente inexistente en el pasado y aún tiene escasa adopción. De manera que no es previsible que sea el medio de control en el corto plazo. Es por esta razón que estudios de esta naturaleza, pueden ayudar a la toma de conciencia y la elección de estrategias de manejo más conservacionistas. Cabe, sin embargo, la necesidad de profundizar en el conocimiento de estos fenómenos, particularmente, en suelos con variantes mineralógicas, texturales y de contenidos de materia orgánica, dentro de la misma región.

Conclusiones

1.- El análisis difractométrico del suelo original estudiado señala la presencia dominante de cuarzo y feldespatos entre los minerales primarios, y de arcilla entre los secundarios, con una relación Si:Al en donde predomina el Si y acompañan cationes de K, Mg, Fe y Na. La arcilla dominante es la illita, con escasas cantidades de esmectitas, interstratificado sillita/esmectita y trazas de caolinitas en orden de abundancia relativa.

2.- Las muestras incubadas sin adición de reactivo ácido, son semejantes mineralógicamente en su fracción arcilla, a las muestras de arcilla sin incubación, sugiriendo que la incubación llevada a cabo no alteró la naturaleza de la fracción < 2 μm cuando no hubo adición de HNO_3 .

3.- El aporte creciente de solución ácida estaría causando un efecto degradante de la estructura cristalina de la illita, particularmente en la situación de mayor acidez (pH 3,83).

4.- El contenido de Ca y Mg de la fracción arcilla no registró cambios ante la acidificación, evidenciándose un aumento de K, de Fe y, particularmente de Al. Esto se relaciona con el nivel de Al soluble más intercambiable.

5.- La acidificación por debajo de un valor de pH 4, valores aun no registrados en la Región Pampeana, arrojaría niveles de Al soluble más intercambiable, considerados tóxicos para la mayor parte de las especies por la literatura científica.

Agradecimiento

Se agradecen las valiosas sugerencias de la Lic. Perla Imbellone, sin cuya ayuda no hubiera sido posible llevar a cabo esta presentación.

Bibliografía

Albuquerque, J.A.; C. Bayer; P.R. Ernani; A.L. Mafra & E.C. Fontana. 2003. Aplicação de calcário e fósforo e estabilidade da estrutura de um solo ácido. Rev. Bras. Ci. Solo,



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

27 (5): 799-806.

Barak, P.; A.R. Jobe; A.R. Krueger; L.A. Peterson & D.A. Laird. 1997. Effects of long-term soil acidification due to nitrogen fertilizer inputs in Wisconsin. *Plant Soil*, 197(1): 61–96.

Blake, L.; K.W.T. Goulding; C.J.B. Mott & A.E. Johnston. 1999. Changes in soil chemistry accompanying acidification over more than 100 years under woodland and grass at Rothamsted Experimental Station, UK. *Eur. J. Soil Sci.*, 50 (3): 401– 412.

Boruvka, L, & J. Kosák. 2001. Geostatistical investigation of a reclaimed dumpsite soil with emphasis on aluminium. *Soil & Tillage*, 59: 115-126.

Buschiazzo, D.E. 1988. Estudio sobre la tosca. Parte II: evidencias de un movimiento descendente del carbonato en base a la interpretación de características micromorfológicas. *Ciencia del suelo*, 6: 44-48.

Buschiazzo, D.E. 2014. Génesis de las toscas de suelos pampeanos. En: Imbellone, P. *Suelos con acumulaciones calcáreas y yesíferas de Argentina*. Ediciones INTA. Buenos Aires. Ed.. Cap. 5, p: 133-148.

Casierra Posada, F. & O. Aguilar Avendaño. 2007. Estrés por aluminio en plantas: reacción en el suelo, síntomas en el vegetal y posibilidades de corrección. Una revisión. *Revista Colombiana De Ciencias Hortícolas*, 1(2): 246-257.

Cruzate, G. & R. Casas. 2004. Balance de nutrientes. *Fertilizar. Sostenibilidad. Argentina Special Publication*, N°. 8.

Drouet, T.; A.J. Herbauts; A.J. Gruber & D. Demaiffe. 2007. Natural strontium isotope composition as a tracer of weathering patterns and of exchangeable calcium sources in acid leached soils developed on loess of central Belgium. *European Journal of Soil Science*, 58: 302–319.

Estelrich, C.; J. Ossola; L. Juan; M. Vázquez & G. Millán. 2012. Efecto de la fertilización nitrogenada sobre el pH en dos suelos de la Pradera Pampeana. XIX Congreso Latinoamericano y XXIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, abril, Mar del Plata, Argentina.

García, M.G. & M. Vázquez. 2012. Valoración económico-ecológica de la pérdida de nutrientes básicos de los suelos santafesinos. *Revista de la Red Iberoamericana de Economía Ecológica (Revibec)*, 19: 29-41.



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

Gelati, P. & M. Vázquez. 2004. Exportación agrícola de nutrientes básicos en la zona N de la pcia. de Buenos Aires y el costo de su remediación. Acta Segundas Jornadas de la Asoc. Argentino Uruguayo de Economía Ecológica (ASAUEE) 12-13/11, Lujan, Argentina. p: 28-29.

Gelati, P. & M. Vázquez. 2008. Extracción agrícola de bases en el N de la provincia de Buenos Aires, Argentina: costo de su remediación e implicancias económicas. Revista de la Red Iberoamericana de Economía Ecológica (Rebivec), 7: 117-129.

González Bonorino, F. 1965. Soil clay mineralogy of the Pampa Plains, Argentina. Journal of the Sedimentary Petrology, 36(4): 1026-1035.

Groffman, P.M.; P. Eagan; W.M. Sullivan & J.L. Lemunyon. 1996. Grass species and soil type effects on microbial biomass and activity. Plant and Soil 183, 61–67.

Huang, J.W.; J.E. Shaff; D.L. Grunes & L.V. Kochian. 1992. Aluminium effects on calcium fluxes at the root apex of aluminium tolerant and aluminium sensitive wheat cultivars. Plant Physiol., 98: 230-237.

Iturri, L.A. 2015. Evidencias de acidificación de suelos loésicos agrícolas de Argentina. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. 173 p.

Lanfranco, J. 1980. Carta de Suelos de la Estación Experimental J. Hirtschhonn, FCAYF/UNLP. inédito. 15 p.

Lindsay, W.L. 1979. Chemical equilibrium in soils. John Wiley and Sons. New York. p. 34-49.

Macías, F.; .L. Rodríguez Lado; M. Camps Arbestain & E. Barreal. 2005. Mecanismos de amortiguación de impactos acidificantes. Influencia de la litología, propiedades superficiales y grado de desarrollo edáfico. Edafología, 12 (2): 115-126.

McBride, M.B. 1994. Environmental chemistry of soils. Wiley. Interscience, New York.

McGahan, D.G.; R.J. Southard & R.J. Zasoski. 2003. Mineralogical comparison of agriculturally acidified and naturally acidic soils. Geoderma, 114: 355– 368.

Millán, G.; M. Vázquez; A. Terminiello & D. Santos Sbuscio. 2010. Efecto de las enmiendas básicas sobre el complejo de cambio en algunos suelos ácidos de la región pampeana. Ciencia del Suelo, 28(2): 141-154.

Nicora, Z.; F. Guilino; A. Terminiello; G. Millán & M. Vázquez. 2012. Efecto del



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

encalado sobre la resistencia mecánica de un Hapludol éntico bonaerense. XIX Congreso Latinoamericano y XXIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, abril, Mar del Plata, Argentina.

Pérez, J.C.; N.W. Osorio & J.C. Lotero. 2003. Tolerancia de cinco leguminosas al aluminio en solución nutritiva. Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín-Colombia, 56(1): 1805-1811.

Poiré, D.G. 1987. Mineralogía y sedimentología de la Formación Sierras Bayas en el Núcleo Septentrional de las sierras homónimas, partido de Olavarría, provincia de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Tesis Doctoral. 494p.

Rampazzo, N. & W. Blum. 1992. Changes in chemistry and mineralogy of forest soils by acid rain. Water Air Soil Pollut., 61 (3-4): 209-220.

Rengel, Z. 1992. Role of calcium in aluminium toxicity. New Phytol., 121: 499-513.

Rengel, Z.D. & L. Robinson. 1989. Aluminium effects on growth and macronutrient uptake in annual ryegrass. Agronomy Journal, 81: 208-215.

SAGPyA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación de la Nación Argentina). Dirección de Producción Agrícola. 2004. Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis de Suelos (SAMLA). CD-room. ISBN 987-9184-40-8.

Sainz Rozas, H.; H. Echeverría & H. Angelini. 2012. Niveles de materia orgánica y pH en la Región Pampeana y Extrapampeana Argentina. Informaciones Agronómicas. 2: 6-12.

Sosa, D.A. 1994. II Curso de Capacitación en Producción de Yerba Mate. INTA. Centro Regional Misiones, E.E.A Cerro Azul .p: 68-85.

Teruggi, M.E. 1957. The nature and origin of Argentina loess. Journal of Sedimentary Petrology, 27: 322-332.

Tricart, J. & A. Cailleux. 1967. Le modelé des régions périglaciaires. Traité de géomorphologie. 2da edn. SEDES. París, Francia.

Vázquez, M. 2007. Calcio y Magnesio del suelo. Encalado y enyesado. En: Echeverría H. & F. García. Eds Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. Ed. INTA, 1º Edición, Reimpresión. Cap. 8. p: 161-185.



XXV CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

“Ordenamiento Territorial: un desafío para la Ciencia del Suelo”

Río Cuarto, 27 de Junio - 01 de Julio de 2016

Vázquez, M.E. 2011. Causas de la acidificación en el ámbito templado argentino, consecuencias y avances para su diagnóstico. Simposio Fertilidad 2011. IPNI (International Plant Nutrition Institute) y Fertilizar Asoc. Civil. Rosario. 18-19 Mayo, Rosario, Santa Fe. Argentina. Actas. p: 13-29.

Vázquez, M.; A. Terminiello; A. Duhour & C. Brussino. 2008. Efecto de correctores de acidez sobre la estructura y porosidad de un Argiudol típico de la Pradera Pampeana. XXI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. 16/5/08, Potrero de Funes, San Luis. ACTAS: Resumen, p. 3.

Vázquez, M.; A. Terminiello; A. Duhour; M. García & F. Guilino. 2009. Efecto de correctores de acidez sobre las propiedades físicas de un Argiudol típico de la pradera pampeana. Ciencia del Suelo, 27(1): 67-76.

Vázquez, M. & A. Pagani. 2015. Calcio y Magnesio del suelo. Manejo de fertilización y enmiendas. En: Echeverría H. & F. García. Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. Ed. INTA, Cap. 11, p: 317-356.

Vázquez, M. & R. Rotondaro. 2005. Acidificación de suelos en el sur de Santa Fe y el norte bonaerense. Revista de la Asociación de Cooperativas Argentinas Acaecer, 350: 26 – 32.

Zapata Hernández, R. 2004. Química de la acidez del suelo. Cali, Colombia. ISBN 958-33-6712-5. 208 p.

Zárate, M.A. 2003. Loess of South America. Quaternary Science Review, 22: 1987-2006.