



**TENDENCIAS FUTURAS DE ACIDIFICACIÓN DE SUELOS
AGRÍCOLAS DE LA REGIÓN PAMPEANA**

Presentado por

VALERIA SOLEDAD SELINGER

.....

Director

Dr. DANIEL BUSCHIAZZO

.....

Co-directora

Dra. ANTONELA ITURRI

.....

**Ingeniería Agronómica
Facultad de Agronomía de la
Universidad Nacional de La Pampa**

2015

ÍNDICE

RESUMEN	3
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	4
a. Hipótesis	7
b. Objetivos	7
CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS	9
a. Muestreo de los sitios estudiados	9
b. Diseño experimental	11
c. Determinaciones analíticas	14
d. Análisis estadísticos	16
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	29
AGRADECIMIENTOS	31
BIBLIOGRAFÍA	32
ANEXO	36

RESUMEN

Los suelos loésicos agrícolas de la región pampeana muestran una acidificación incipiente, asociada con el clima y la fertilización nitrogenada. Se desarrolló un experimento *in vitro* para elucidar cómo serán las tendencias futuras de los suelos si la fertilización nitrogenada continua. Sobre muestras del horizonte superficial de tres Mollisoles ordenados en una climosecuencia, se adicionó una cantidad equivalente de H^+ similar a la producida por una aplicación constante de $180 \text{ kg urea ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($84 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), la dosis más frecuentemente aplicada en estos suelos, durante 1, 10, 30 y 50 años. Los H^+ adicionados no modificaron los contenidos de cationes intercambiables ni la capacidad de intercambio catiónico (CIC), a excepción del Argiudol Típico, en el que la CIC disminuyó significativamente ante una fertilización equivalente a 10 años. Los suelos presentaron distintas tendencias a la acidificación de acuerdo con su composición. Los Haplustoles serán los menos afectados por acidificación debido a la presencia de cantidades elevadas de carbonato libre y materia orgánica así como también por la mineralogía esmectítica de sus fracciones arcilla y limo. Los Argiudoles, a pesar de ser los más acidificados en la actualidad, son los suelos con más abundantes y eficientes sustancias con capacidad neutralizante de la acidez, dadas por sus elevados contenidos de materia orgánica, arcilla y limo, aunque de mineralogía illítica. Los Hapludoles serían los suelos con un mayor riesgo a la acidificación si la fertilización nitrogenada continúa a dosis y frecuencias similares a las frecuentemente aplicadas en la actualidad, debido tanto a la proporción como a la calidad de las sustancias con capacidad neutralizante de la acidez que predominan en estos suelos.

Palabras clave: fertilización nitrogenada; sustancias *buffer*; capacidad *buffer*; climosecuencia.

CAPÍTULO I – INTRODUCCIÓN

Existen evidencias de acidificación en suelos agrícolas de la región pampeana bajo siembra directa de larga duración (Iturri et al., 2011). Este proceso puede tener un origen ambiental a partir de lluvias ácidas y lixiviación de bases intercambiables por infiltración de agua, u orígenes antrópicos, como el incremento en el uso de fertilizantes nitrogenados en las últimas tres décadas en Argentina (FAO, 2004).

Los fertilizantes nitrogenados son ampliamente usados en los sistemas agrícolas alrededor del mundo, particularmente en los suelos bajo siembra directa (Díaz-Zorita, 2005). Este es el caso de la urea en los suelos agrícolas de la región pampeana que evolucionan sobre sedimentos loésicos. Es aún un interrogante cómo evolucionarán las propiedades químicas y mineralógicas de los suelos loésicos agrícolas de la región pampeana si continúa el uso de fertilizantes nitrogenados a las tasas actuales.

La urea es el fertilizante nitrogenado de mayor uso en Argentina (Montoya et al., 1999; Díaz-Zorita, 2005). Su uso se extendió a lo largo de las 34 millones de hectáreas cultivadas debido tanto a su elevada concentración de nitrógeno (46-0-0) (Finck, 1979) como a su relativo bajo costo. Por cada mol de amonio (NH_4^+) proveniente de cada N-amídico de la urea, son liberados dos moles de protones (H^+) en el proceso de nitrificación (Chien et al., 2001). Es conocido el mayor poder acidificante de otros fertilizantes nitrogenados, como el sulfato de amonio. No obstante, como la urea es el fertilizante nitrogenado más usado, a pesar de no ser el fertilizante nitrogenado de mayor índice de acidez, referimos la experimentación llevada a cabo en el presente trabajo final de graduación a este fertilizante. Sin embargo, los cálculos podrían ser extrapolados a cualquier otro fertilizante nitrogenado, considerando los H^+ generados en el proceso de nitrificación de la forma de nitrógeno presente en el fertilizante, según Fink (1979).

El pH afecta directamente o indirectamente varias propiedades del suelo, influenciando el crecimiento vegetal (Malhi et al., 1998). Como resultado de la acidificación, aparecen en el suelo algunos efectos perjudiciales (Tabla 1).

Tabla 1. Valores de pH del suelo y efectos sobre el suelo.

Grado	Rango de pH	Efecto desencadenado
Neutro	7,3 – 6,6	Mínimos efectos tóxicos.
Ligero	6,5 – 6,1	Máxima disponibilidad de nutrientes.
Medio	6,0 – 5,6	Intervalo adecuado para la mayoría de los cultivos.
Fuerte	5,5 – 5,1	Deficiencia de Ca y/o Mg. Suelos sin carbonato cálcico. Escasa actividad bacteriana. Solubilización de elementos fitotóxicos, como Fe y Mn.
Muy fuerte	5,0 - 4,5	Problemas para la nodulación de las leguminosas. Posible toxicidad por Al.
Extremo	< 4,5	Desnaturalización de los filosilicatos. Condiciones muy desfavorables.

La acidificación es un proceso frecuente de degradación química. Los suelos ácidos son deficientes en bases de intercambio y contienen altas concentraciones de sustancias fitotóxicas de aluminio, hierro y manganeso (Rice & Herman, 2012). A su vez, cuando la acidificación es pronunciada, se desencadenan procesos irreversibles como la desnaturalización de los filosilicatos (Zapata Hernández, 2004), la cual conduce a una mayor acidificación y además produce toxicidad, ya que se libera aluminio desde las estructuras cristalinas a la solución del suelo.

Se ha demostrado que la fertilización nitrogenada produce disminuciones en los valores de pH de los suelos, tanto en estudios de campo como de laboratorio (Gandois et al., 2011). No obstante, la mayoría de los estudios han sido afectados sobre suelos que se desarrollan en ambientes tropicales (Abreu et al., 2003; Vendrame et al., 2013) o forestales (Amiotti et al., 2000). En muchos estudios de suelos tropicales o forestales, la mineralogía define la acidez del suelo. Sin embargo, en los suelos agrícolas, el planteo es completamente opuesto. El interrogante consiste en si la continua adición de H^+ , producto de la fertilización con urea, podría afectar las propiedades químicas de los suelos loésicos agrícolas de la región pampeana. Asimismo, varios estudios han demostrado que los minerales de arcilla podrían cambiar en el corto plazo siendo capaces de registrar una rápida evolución (Turpault et al., 2008). En este caso, los estudios a escala de laboratorio resultan necesarios para confirmar los mecanismos de amortiguación involucrados en cada tipo de suelo. La capacidad del suelo de resistir cambios de pH está dada por la habilidad de ciertas sustancias y/o sistemas ácido-base para transferir H^+ entre sí. Esas sustancias pueden estar tanto en la solución del suelo como en la fase sólida y dependen de su composición. Algunos de estos mecanismos son las reacciones de disolución de carbonatos, de intercambio de iones, de solubilización de hidróxidos de Al, Fe y Mn e incluso la desnaturalización de los filosilicatos, la cual es irreversible. Asimismo, los grupos funcionales ácido débil de la materia orgánica le confieren cierta capacidad amortiguadora al suelo. Por lo tanto, los suelos presentarán diferentes capacidades *buffer* en virtud de las sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez que prevalezcan. Suelos más evolucionados, con contenidos elevados de materia orgánica y fracciones minerales finas, arcilla y limo, serán menos vulnerables a ser degradados química y mineralógicamente por

acidificación, que aquellos menos evolucionados y con menos contenido de carbonato libre.

En virtud de los antecedentes, se planteó simular a través de la adición *in vitro* de H^+ , la acidificación generada por los fertilizantes nitrogenados, en particular de la urea. De acuerdo con los diferentes mecanismos de respuesta con los que contarían los suelos ante la adición de H^+ , en función de su diferente composición, resulta necesario estudiar a escala de laboratorio el impacto de los H^+ adicionados a Mollisoles agrícolas de Argentina, que evolucionan a partir de sedimentos loésicos, para determinar la tendencia futura de los suelos si la fertilización continúa a las dosis y frecuencias de aplicación usadas en la actualidad.

HIPÓTESIS

1. Los suelos que posean altos contenidos de materia orgánica, arcilla y limo como así también de carbonato libre tendrán una mayor capacidad *buffer*.
2. La adición repetida de H^+ al suelo provocará alteraciones químicas como:
 - a. la disminución de la capacidad de intercambio catiónico como consecuencia de la alteración de la estructura cristalina de los minerales de arcilla, y
 - b. la pérdida de la fertilidad química por la depleción en el contenido de bases intercambiables.

OBJETIVOS

El propósito de este estudio será simular, a través del agregado de H^+ , la acidificación generada por fertilizantes nitrogenados sobre Mollisoles agrícolas, en laboratorio. Los objetivos fueron:

1. Determinar el estado potencial de acidez de Mollisoles agrícolas de la región pampeana, y
2. Evaluar los cambios en la composición química del suelo.

CAPÍTULO II - MATERIALES Y MÉTODOS

a. Muestreo de los sitios estudiados

Se tomaron, aleatoriamente y por triplicado, muestras simples de suelo del horizonte superficial (0 - 20 cm) de áreas de 10 m² de 3 sitios agrícolas de la región Pampeana (Figura 1). Todos los suelos muestreados, del orden Mollisol y de los subgrupos Haplustol Éntico (1-HE), Argiudol Típico (2-AT) y Hapludol Típico (3-HT), evolucionan a partir de sedimentos loésicos del Pleistoceno y el Holoceno (Teruggi, 1957) y a lo largo de un amplio gradiente edafoclimático, con condiciones de humedad que varían del húmedo al semiárido y con régimen térmico de temperatura.

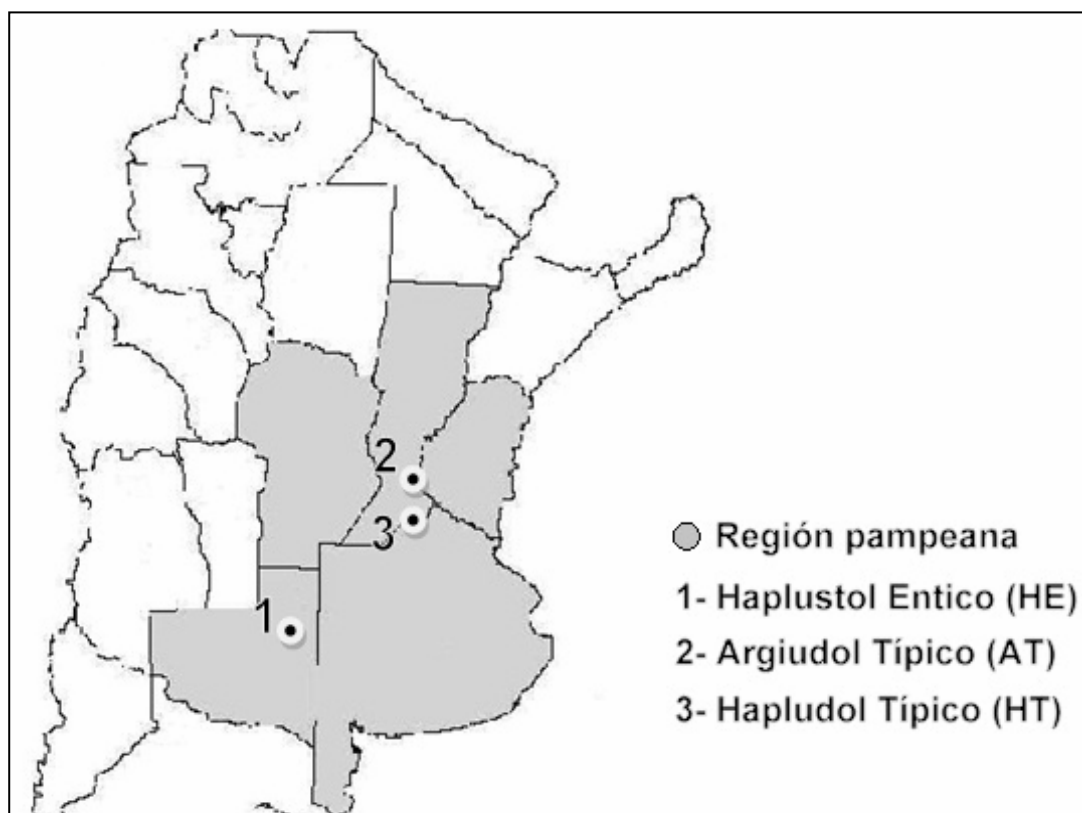


Figura 1. Ubicación de los suelos estudiados. Haplustol Éntico del sitio 1 (1-HE), Argiudol Típico del sitio 2 (2-AT) y Hapludol Típico del sitio 3 (3-HT).

Los sitios de muestreo corresponden a parcelas experimentales controladas de estaciones experimentales del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) o del Consorcio Regional de Experimentación Agrícola (CREA), en las cuales la agricultura se realiza con siembra directa.

En cada sitio se muestrearon suelos no fertilizados, con el objetivo de estudiar el comportamiento del suelo ante el agregado de H^+ , simulando los H^+ incorporados al suelo por medio de las fertilizaciones reiteradas con nitrógeno. Las condiciones de manejo fueron representativas de los sistemas agrícolas desarrollados en la región representada por cada sitio. Las principales características y prácticas de manejo de los suelos se presentan en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Principales características y prácticas de manejo de los suelos estudiados.

Sitio	Tipo de suelo ¹	Ubicación geográfica	PMA ²	TMA ²	Período	Secuencia
			(mm)	(°C)	de SD	de cultivos
1	Haplustol Éntico	S 36°30` O 64°00`	600	14,5	13	T/S
2	Argiudol Típico	S 33°30` O 62°38`	900	16,9	5	M-T/S
3	Hapludol Típico	S 33°56` O 60°34`	908	15,8	6	M-T/S

PMA: precipitación media anual; TMA: temperatura media anual; SD: siembra directa; M: maíz (*Zea mays*); S: soja (*Glycine max*); T: trigo (*Triticum aestivum*); ¹ Soil Survey Staff (1999). ² Servicio Meteorológico Nacional.

Tabla 3. Principales características físicas y químicas de los horizontes superficiales de los suelos estudiados (no fertilizados).

Sitio	Granulometría			pH			MO	CIC	CaCO ₃
	Arcilla	Limo	Arena	pH _w	pH _{KCl}	ΔpH			
	(%)						(%)	(cmol _c kg ⁻¹)	(%)
1	12,34	23,43	64,23	6,51	5,14	-1,37	2,52	32,99	1,18
2	20,83	70,01	9,16	5,80	4,66	-1,14	2,47	36,47	0,14
3	13,91	29,94	56,15	6,17	4,84	-1,33	1,73	24,45	0,59

MO: materia orgánica; CIC: capacidad de intercambio catiónico; CaCO₃: carbonato de calcio.

pH_w (pH actual) ; pH_{KCl} (pH potencial)

Se estudió cómo reaccionan las sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez presentes en los suelos, ante la adición de H⁺ provenientes de un ácido fuerte, el cual simuló la fertilización con 180 kg ha⁻¹ de urea durante 1, 10, 30 y 50 años

b. Diseño experimental

Se realizaron simulaciones del proceso de acidificación *in vitro*. Con este propósito, 25 g de muestra compuesta de suelo seco y tamizado a través de una malla de 2 mm de apertura se puso en contacto con 75 mL de soluciones ácidas, preparadas a partir de una solución 0,1 eq dm⁻³ de HCl_(ac), las cuales contenían 3024, 30240, 90720 y 151200 eq H⁺ dm⁻³. Según Finck (1979), el agregado de estas soluciones a cada muestra de suelo, simuló los H⁺ aportados por la fertilización con 180 kg urea ha⁻¹ año⁻¹ (84 kg N ha⁻¹ año⁻¹) durante 1, 10, 30 y 50 años, respectivamente. La dosis anual de urea elegida para realizar este estudio corresponde a la dosis más elevada comúnmente

aplicada en suelos loésicos agrícolas de la región pampeana (Díaz-Zorita, 2003; FAO; 2004) para reemplazar la extracción de nitrógeno por parte de los cultivos de cosecha.

La suspensión de suelo (1:2,5 suelo:líquido) se agitó a 150 r.p.m., a temperatura ambiente y oscuridad, hasta completar 8 horas de agitación. Se realizó el mismo procedimiento sobre muestras de suelo en contacto con agua destilada (1:2,5 suelo:líquido) con el objetivo de representar una condición de referencia para cada suelo. Todos los procedimientos descritos anteriormente se realizaron por duplicado. La Figura 2 esquematiza los procedimientos.

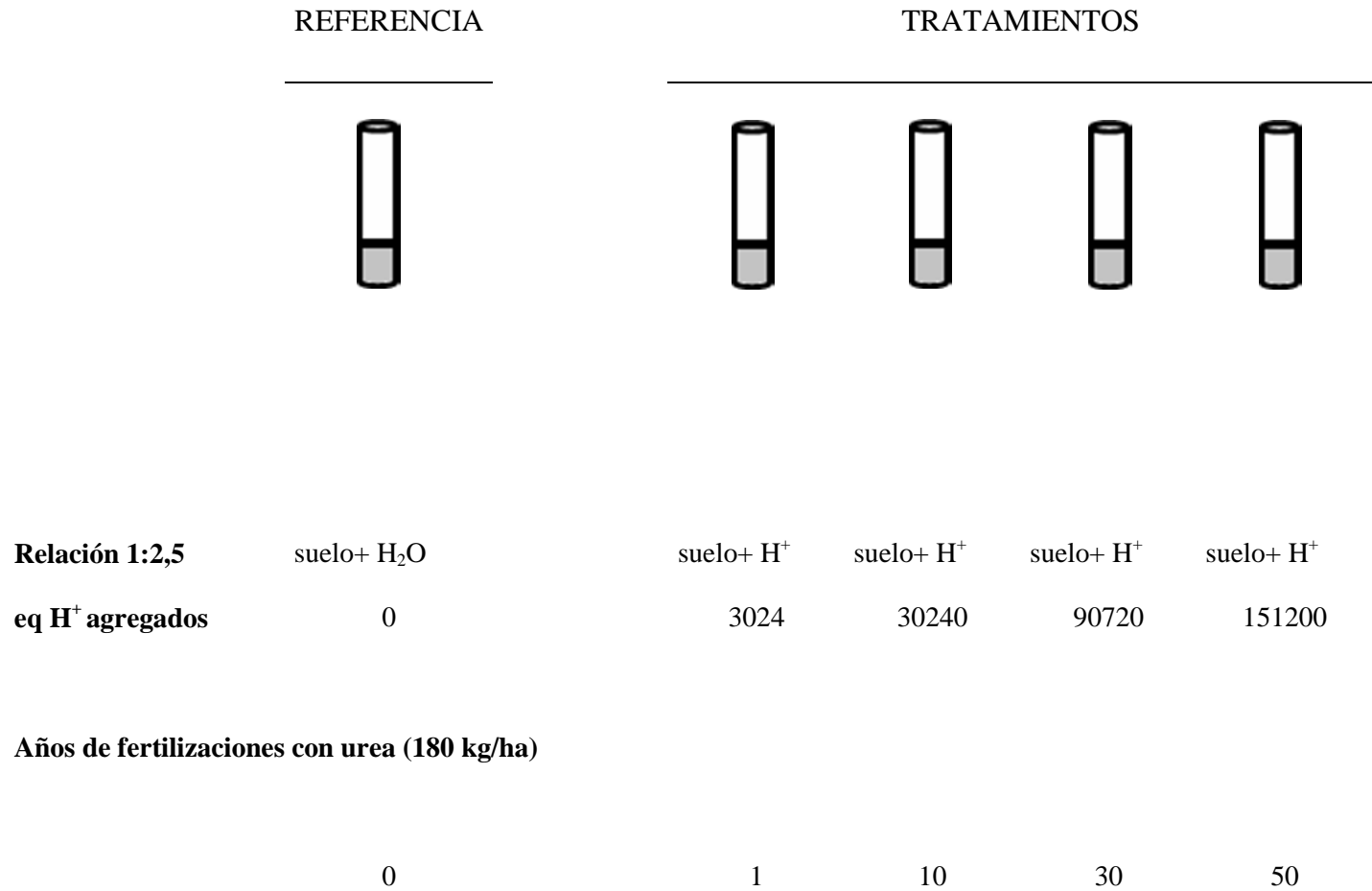


Figura 2. Esquema del procedimiento de simulación realizado sobre los suelos estudiados.

A cada suelo resultante de las simulaciones se le realizó el lavado de los electrolitos que pudieran haber quedado presentes en la solución del suelo y, posteriormente, se secaron a 35 °C para el subsiguiente análisis de sus propiedades químicas.

c. Determinaciones analíticas

En los suelos

Las muestras de cada uno de los 3 suelos muestreados, de acuerdo a lo descrito en el Capítulo II.a se secaron al aire y se tamizaron por 2 mm. Sobre las mismas. Con el objetivo de su caracterización, se determinaron los siguientes parámetros:

- pH en agua (pH actual, pH_W) y pH en una solución 1 eq dm⁻³ de KCl (pH potencial, pH_{KCl}) (ambos en una relación suelo: líquido 1:2,5) (McLean, 1982).
- carbono orgánico se determinó por digestión húmeda (Walkley & Black, 1934) a partir del cual se calculó el contenido de materia orgánica del suelo;
- capacidad de intercambio catiónico (CIC) por saturación con una solución 1 eq dm⁻³ de acetato de amonio a pH 7 (Rhoades, 1982);
- contenido de las bases de intercambio Ca²⁺ y Mg²⁺ por valoración complejométrica frente a una solución 0,01 mol dm⁻³ de EDTA (Lanyon & Heald, 1982) y K⁺ y Na⁺ por fotometría de llama (Knudsen et al., 1982) (a partir de estos datos se calculó el porcentaje de saturación de bases (V));

Sobre muestras compuestas de todos los suelos se determinó la composición granulométrica por el método combinado de la pipeta de Robinson y el tamizado en húmedo (Gee & Bauder, 1986).

Con el propósito de determinar la capacidad *buffer* de cada suelo, se obtuvieron las curvas de neutralización por titulación potenciométrica frente a una solución 0,1 eq dm^{-3} de $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ (McLean, 1982). La capacidad buffer de cada suelo (β_{H^+}), definida como la pendiente (cociente $\Delta\text{pH}:\Delta n_{\text{H}^+}$) de la curva de neutralización, se calculó posteriormente (Porta Casanellas et al., 1999). Valores de la pendiente grandes y negativos indican una menor capacidad amortiguadora de los suelos.

En la solución del suelo

Sobre cada suspensión de suelo, tanto en la condición de referencia como en los tratamientos, se midió el pH al comienzo y al final del período de agitación de 8 horas. Esto es debido al hecho de que en un estudio previo se midió el pH cada 8 horas hasta completar las 24 horas de agitación, a fines de controlar su evolución. En general, para todos los tratamientos, el pH aumentó ligeramente en el tiempo ante la adición de niveles crecientes de H^+ , no superando las variaciones el 5 % en el 80 % de las muestras, y no excediendo estas variaciones el 15 %. Asimismo, los valores de pH mostraron tendencias similares en función del tiempo en los 13 suelos que fueron estudiados en esa oportunidad. Como resultado de ese ensayo metodológico, se determinó que luego de 8 horas de agitación del suelo con la solución ácida, el pH se estabiliza y se mide (Figura Anexo-1).

En suelos sometidos a acidificación

Luego de las simulaciones, las suspensiones de suelos se secaron a 35 °C, para así impedir la desnaturalización de los filosilicatos por altas temperaturas, para el análisis de ciertas propiedades químicas.

Sobre las muestras de suelo secas a 35 °C se determinó la capacidad de intercambio catiónico y los contenidos de bases de intercambio, como se detalló anteriormente.

d. Análisis estadísticos

Para probar diferencias significativas en los valores de las variables medidas entre la condición de referencia y los tratamientos y entre los tratamientos entre sí, dentro de cada suelo, se realizó test DMS.

Los análisis matemáticos y estadísticos se realizaron con un $\alpha = 0,05$ usando los programas Microsoft Excel/2003 e InfoStat/Profesional version 1.1 (Di Rienzo et al., 2002).

CAPÍTULO III - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de pH de todos los tratamientos de agregado de H^+ fueron, en todos los suelos, diferentes ($p < 0,05$) al de la condición de referencia (suelo sin agregado de H^+) (Tabla 4). A su vez, dentro de un mismo suelo, el pH del tratamiento equivalente a 50 años de fertilización con $180 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ de urea fue diferente al de los demás tratamientos ($p < 0,05$) (Tabla 4). Generó distintas disminuciones en los valores de pH de los suelos, ante la adición de H^+ simulando la fertilización nitrogenada, que muestran las diferentes respuestas de los suelos.

Tabla 4. Valores de pH de la condición de referencia y los tratamientos para cada suelo.

Suelo	0	1	10	30	50
	pH				
1	6,23 a	6,31 b	6,27 b	6,26 b	6,23 c
2	5,77 a	5,89 b	5,82 b	5,61 c	5,61 c
3	5,86 a	5,89 b	5,82 b	5,84 b	5,65 c

0, 1, 10, 30, y 50 indican los años equivalentes de fertilización con $180 \text{ kg urea ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$. Las letras minúsculas representan diferencias significativas en los valores de pH entre los tratamientos (condición de referencia y niveles crecientes de H^+ agregados), dentro de cada suelo, de acuerdo con el test DMS ($\alpha = 0,05$).

Los suelos en la condición de referencia presentaron valores de pH significativamente diferentes ($p < 0,05$), siendo el pH inicial de 1-HE (6,23) > 3-HT (5,86) > 2-AT (5,77). Probablemente, la presencia de carbonatos (Tabla 3) en el 1-HE sea la responsable de un pH inicial mayor que en el 3-HT y el 2-AT (Buschiazzo, 1988).

La adición de H^+ equivalentes a 1 año de fertilización modificó el pH en todos los suelos. Cuando se simuló la fertilización durante 10 y 30 años, no hubieron disminuciones significativas en los valores de pH ($p < 0,05$), posiblemente, debido a características intrínsecas a su composición, como se profundizará más adelante. En el tratamiento equivalente a 50 años de fertilización, todos los suelos disminuyeron significativamente su pH ($p < 0,05$), ordenándose 1-HE (6,23) > 3-HT (5,65) > 2-AT (5,61), siendo estos valores diferentes entre sí ($p < 0,05$). Las diferentes respuestas de los suelos demuestran distintas capacidades neutralizadoras de la acidez.

A fin de determinar cómo las sustancias y/o sistemas neutralizadores de la acidez confieren capacidades *buffer* diferentes a cada suelo se desarrollaron curvas de neutralización para cada uno. La Figura 3 muestra que, a excepción del 1-HE, en el 2-AT y en el 3-HT los valores de pH permanecieron invariables hasta una cantidad definida de H^+ adicionados, por encima de la cual disminuyeron abruptamente.

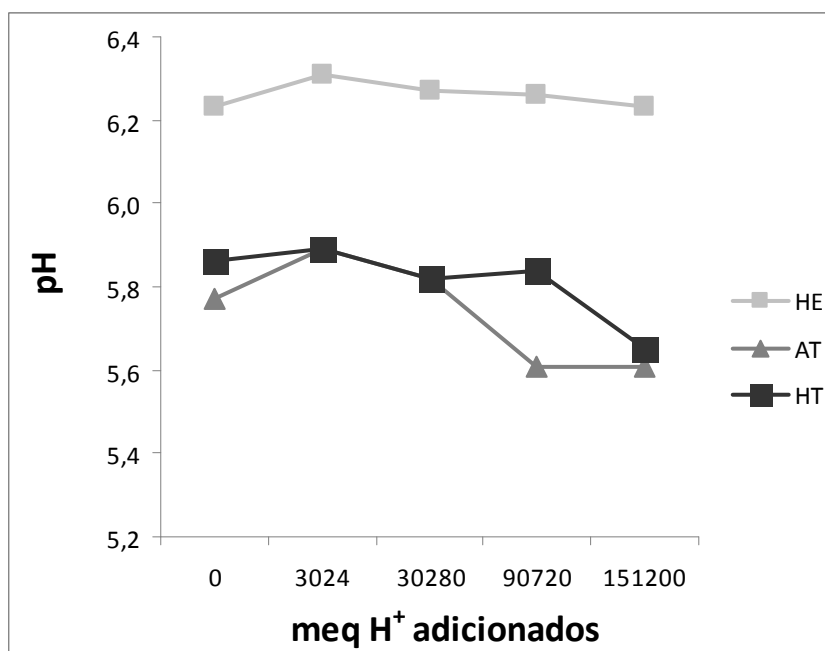


Figura 3. Curvas de neutralización en función de los protones adicionados equivalentes a la fertilización con $180 \text{ kg urea ha}^{-1}$ del Haplustol Éntico del sitio 1 (1-HE), Argiudol Típico del sitio 2 (2-AT) y Hapludol Típico del sitio 3 (3-HT).

La pendiente de la curva de neutralización de cada suelo representa su capacidad *buffer* media (β_{H^+} , pH eq kg⁻¹). Valores más grandes y negativos de la pendiente indican una menor capacidad de los suelos para resistir disminuciones en sus valores de pH ante la adición de los mismos niveles de H⁺. Los suelos estudiados presentaron diferencias significativas ($p > 0,05$) en su β_{H^+} media. La β_{H^+} media se ordenó 1-HE (pendiente 0) > 2-AT (pendiente $-1,1 \cdot 10^{-6}$) > 3-HT (pendiente $-1,4 \cdot 10^{-6}$). Asimismo, dentro de cada curva se pueden distinguir valores diferentes de β_{H^+} para cada uno de los rangos de amortiguación, es decir, para aquellos niveles crecientes de H⁺ adicionados que no generaron cambios en los valores de pH.

El pH del 1-HE permaneció prácticamente constante incluso cuando se le adicionaron los niveles de H⁺ más altos (Figura 3). Parte de la capacidad *buffer* de este suelo puede ser atribuida a la reacción del carbonato libre (Tabla 3), dado que es el suelo que presentó el contenido más alto. La disolución de esta sustancia define una reacción de cinética rápida ante la adición H⁺ y determina valores de pH comprendidos entre 6,0 y 7,0, aproximadamente (Sparks, 2000). Sin embargo, de acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 3, otras sustancias están amortiguando la adición de H⁺ en el 1-HE, dado que la reacción de disolución del carbonato libre no es una fuente lo suficientemente energética como para explicar sus propiedades *buffer*. Posiblemente, una vez que el carbonato libre es neutralizado, la mayor capacidad para neutralizar la acidez sea debida a las propiedades de intercambio de iones de sus fracciones minerales más finas, arcilla y limo (Tabla 3). Estas fracciones están dominadas por minerales 2:1, no sólo acumulados en la fracción arcilla sino en el limo. En un estudio previo se demostró que este suelo contiene illitas y esmectitas en su fracción arcilla, siendo las esmectitas un posible producto de la transformación de el abundante vidrio volcánico

contenido en el material parental (Iturri & Buschiazzo, 2014). Así, la capacidad neutralizante de la acidez del 1-EH es principalmente explicada tanto por el carbonato libre como por las propiedades de intercambio de los minerales de arcilla, densamente cargados, acumulados en las fracciones minerales más finas, arcilla y limo.

En el 2-AT el pH se mantuvo prácticamente constante hasta una concentración de H^+ equivalente a 10 años de fertilización (pendiente $1,65 \cdot 10^{-6}$). Entre 10 y 30 años de fertilización equivalente, el pH decrece marcadamente (pendiente $-3,47 \cdot 10^{-6}$) y, finalmente, entre 30 y 50 años, el pH permanece nuevamente invariable (pendiente 0). Valores de pH comprendidos entre 5,0 y 6,0 son amortiguados por las reacciones de intercambio de cationes tanto de la fracción mineral como de la orgánica. Alrededor de 5,0 la capacidad *buffer* se debe a las reacciones de disolución de los compuestos cristalinos de Al y Fe (Ulrich, 1986). El 2-AT está enriquecido en fracciones minerales finas, arcilla y limo (Tabla 3) en las cuales predomina la illita (Iturri & Buschiazzo, 2014). Así, la capacidad de neutralizar la acidez del 3-AT parece ser explicada por un lado por sus elevados contenidos de arcilla y limo, no obstante su mineralogía illítica, con baja capacidad *buffer* y, por otro lado, por sus contenidos altos de materia orgánica (Tabla 3).

El pH del 3-HT se mantuvo prácticamente constante hasta la adición de una concentración de H^+ equivalente a 30 años de fertilización (pendiente $2,31 \cdot 10^{-6}$) (Figura 3). Por encima de esa concentración de H^+ agregados, el pH del 3-HT decreció marcadamente (pendiente $-3,14 \cdot 10^{-6}$). Como se mencionó previamente, entre pH 5,0 y 6,0 los mecanismos de neutralización de ácido se deben principalmente a las reacciones de intercambio catiónico y, cercano a pH 5,0, a la disolución de compuestos cristalinos de Al y Fe (Ulrich, 1986). El 3-HT se caracteriza por sus bajos contenidos de carbonato libre y de las fracciones tanto orgánica como mineral (Tabla 3). Además de su baja

proporción de arcilla y limo, estas fracciones minerales están dominadas por minerales illíticos (Iturri & Buschiazzo, 2014), con baja capacidad para neutralizar H^+ (Borchardt, 1985) (Figura 3).

Los resultados hallados indican que el 3-HT parece ser el suelo con menos capacidad para neutralizar H^+ debido a su composición. El comportamiento de este suelo ante la adición de H^+ parece ser dependiente principalmente del sistema CO_2/H_2O , el cual es responsable de valores de pH próximos a 6,0 (Zapata Hernández, 2004).

Ante la adición de H^+ la CIC de los suelos podría modificarse debido a la desnaturalización de las estructuras minerales (Barak et al., 1997; McGahan et al., 2003). La CIC de la condición de referencia se ordenó 2-AT ($36,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) > 1-HE ($33,0 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) > 3-HT ($24,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) (Figura 4). La CIC del 3-HT fue marcadamente inferior a la del 2-AT y 1-HE ($p < 0,05$), posiblemente debido a su textura más gruesa, con fracciones minerales finas de mineralogía illítica, como se mencionó anteriormente.

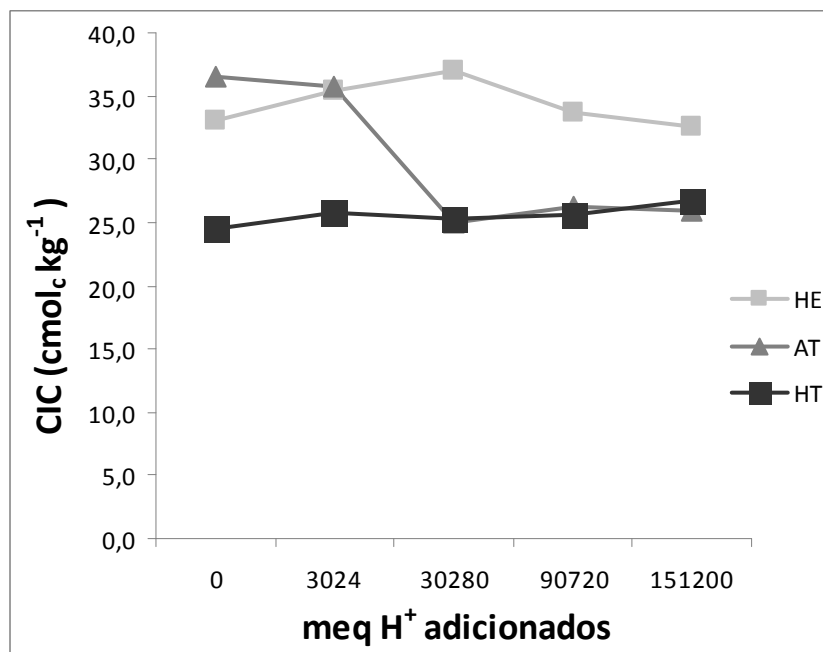


Figura 4. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función de los protones adicionados equivalentes a la fertilización con 180 kg urea ha⁻¹ del Haplustol Éntico del sitio 1 (1-HE), Argiudol Típico del sitio 2 (2-AT) y Hapludol Típico del sitio 3 (3-HT).

La Figura 4 muestra que la CIC del 1-HE y 3-HT no mostró cambios significativos ($p > 0,05$) ante la adición de niveles crecientes de H⁺ ($p < 0,05$). Sin embargo, la CIC del 2-AT disminuyó significativamente a 25,0 cmol_c kg⁻¹ ($p < 0,05$) ante una de fertilización equivalente a 10 años con 180 kg ha⁻¹ año⁻¹ de urea. Luego permaneció relativamente constante en los tratamientos de mayor acidificación. Posiblemente, la adición de H⁺ generó una desnaturalización de las estructuras cristalinas de los minerales de arcilla del 2-AT, provocando la disminución de la densidad de cargas negativas por unidad de superficie y, por lo tanto, de sus propiedades de intercambio de cationes (Borchardt, 1985).

Ante la adición de H⁺ el contenido de bases intercambiables (calcio, magnesio, potasio y sodio) podría disminuir debido a su desplazamiento del complejo de intercambio catiónico por los H⁺ (Barak et al., 1997; Vendrame et al., 2013). Sin

embargo, los contenidos de calcio, potasio y sodio permanecieron prácticamente invariables ante la adición de niveles crecientes de H^+ adicionados en los tres suelos estudiados (Figura 5). Sólo los contenidos de magnesio presentaron cambios debido a la fertilización equivalente simulada. Sin embargo, los contenidos de magnesio no mostraron tendencias definidas en virtud de los H^+ adicionados (Figura 5).

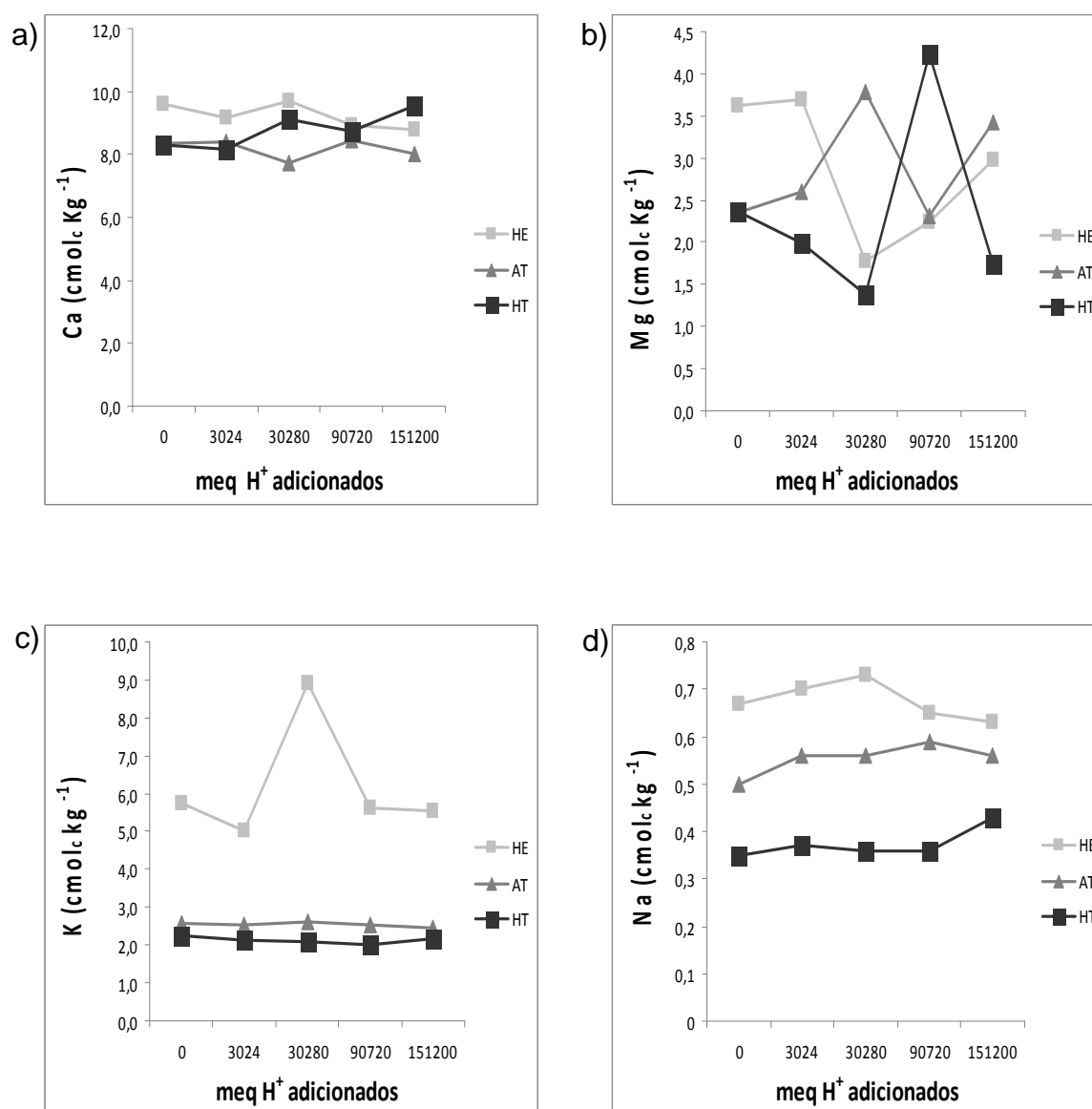


Figura 5. Contenidos de bases intercambiables a) calcio, b) magnesio, c) potasio y d) sodio en función de los protones adicionados equivalentes a la fertilización con 180 kg

urea ha^{-1} del Haplustol Éntico del sitio 1 (1-HE), Argiudol Típico del sitio 2 (2-AT) y Hapludol Típico del sitio 3 (3-HT).

Se esperaba que las disminuciones en los valores de pH de los suelos por adición de H^+ generaran disminuciones en la capacidad de intercambio catiónico de los suelos y los contenidos de bases intercambiables. La secuencia lógica de degradación por acidificación, según Porta Casanellas et al. (1999) sería que, en primer lugar, ocurriría una disminución de los contenidos de bases intercambiables debido a su desplazamiento del complejo de intercambio por los H^+ adicionados simulando la fertilización. Posteriormente, en una etapa más avanzada de degradación, resultarían afectadas las estructuras cristalinas de los minerales de arcilla, conduciendo al proceso irreversible de su desnaturalización. Sin embargo, la adición de H^+ no generó diferencias significativas en los contenidos de bases intercambiables de ninguno de los suelos estudiados, pero si en la CIC del 2-AT, la cual disminuyó con la adición de una cantidad equivalente de H^+ a la aportada junto con 10 años de fertilización con $180 \text{ kg urea ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (Figura 4). Posiblemente, para los suelos estudiados, los cambios registrados sobre la CIC de los minerales de arcilla serían mejores indicadores del proceso de acidificación, que los contenidos de bases intercambiables. Varios autores han demostrado que los minerales de arcilla son capaces de registrar cambios en su composición en el corto plazo (Dubiková et al., 2002; Turpault et al., 2008; Tye et al., 2009; Céspedes-Payret et al., 2012). Resultaría pertinente continuar este análisis tendiente a elucidar el estado de las estructuras cristalinas de los minerales de arcilla presentes en los suelos resultantes del proceso de simulación *in vitro* realizado en el presente trabajo, como así también cuantificar la posible transformación de otras especies minerales, como los óxidos cristalinos de Al, Mn y Fe, a sus formas amorfas.

Las simulaciones *in vitro* del proceso de acidificación, se realizaron con el objetivo de validar la hipótesis, que plantea que los suelos que posean altos contenidos de materia orgánica, arcilla y limo y carbonato libre tendrán una mayor *capacidad buffer*. Asimismo, también se plantea que la adición repetida de H^+ al suelo provocará alteraciones químicas como la disminución de la capacidad de intercambio catiónico por la alteración de la estructura cristalina de los minerales de arcilla y la pérdida de la fertilidad química por la depleción en el contenido de bases intercambiables. En virtud de los resultados hallados, el comportamiento diferencial de los suelos al agregado de H^+ estaría asociado con las distintas sustancias y/o sistemas con capacidad neutralizante de la acidez que poseen (Tabla 5).

Tabla 5. Síntesis de las tendencias futuras de algunas propiedades de tres suelos sometidos a acidificación.

Subgrupos	1-HE	2-AT	3-HT
<i>Tendencia a la acidificación</i>		<	≤
<i>Mecanismos de respuesta a la acidificación a cargo de:</i>			
Materia orgánica	+	++	-
Arcilla	+	++	-
Limo	+	++	-
Arcilla+limo	++	++	-
CaCO ₃ libre	++	+	-
<i>Tendencias con acidificación creciente de:</i>			
CIC	=	-	=
Bases intercambiables:			
Ca	=	=	=
Mg	nd	nd	nd
K	=	=	=
Na	=	=	=

+, ++ y +++ / -, -- y ---: indican tendencias progresivamente más positivas o más negativas de la característica analizada; =: no cambio; nd: tendencias no definidas; CIC: capacidad de intercambio catiónico; Haplustol Éntico del sitio 1 (1-HE), Argiudol Típico del sitio 2 (2-AT) y Hapludol Típico del sitio 3 (3-HT).

El 1-HE es el suelo que menos aplicación de urea recibe en la práctica actualmente y, probablemente, si continúan las tendencias actuales, sea el suelo que menos urea recibirá en el futuro. Por otro lado, es el suelo con presencia de carbonato

libre y con minerales esmectíticos en su fracción arcilla, y con contenidos relativamente elevados de materia orgánica. Por ello, resultó ser, de los tres suelos estudiados, el que presentó el menor riesgo de acidificación.

Si bien el 2-AT es el suelo más acidificado en la actualidad (Tabla 3), es el que a su vez posee más mecanismos para resistir disminuciones de pH ante la adición de H^+ . Estos mecanismos están asociados con sus elevados contenidos de materia orgánica y fracciones finas, arcilla y limo. Sin embargo, es el suelo donde la capacidad de intercambio catiónico disminuyó marcadamente luego de 10 años de fertilización equivalente con $180 \text{ kg urea ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$.

Si la fertilización nitrogenada, particularmente con urea, continuara a las dosis y frecuencias usadas en la actualidad, el 3-HT sería el suelo más afectado. Este sería el suelo con menor capacidad para resistir cambios de pH ante la adición de H^+ , dado sus bajos contenidos de materia orgánica, su textura gruesa y la predominancia de minerales illíticos en sus fracciones finas.

En general, en el presente trabajo final de graduación, no existieron limitaciones metodológicas. No obstante, resulta importante aclarar que los procedimientos de simulación experimentados son parcialmente representativos de las dosis de fertilizante nitrogenado que podrían recibir los suelos en un futuro. Posiblemente, los suelos agrícolas de la Región Pampeana del subgrupo Haplustol nunca recibirán $180 \text{ kg de urea ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, por lo que las reacciones generadas por la adición de niveles de H^+ simulando esta cantidad de fertilizante, han sido demasiado agresivas y poco representativas de las condiciones reales a las que pueden ser sometidos estos suelos en el futuro. Sin embargo, esto no incide de manera significativa en las conclusiones, dado que el 1-HE estudiado resultó ser el suelo con mejores mecanismos de respuesta ante la adición de H^+ .

Por otra parte, las simulaciones se realizaron adicionando H^+ provenientes de la disociación de un ácido fuerte y no de fertilizantes nitrogenados, como la urea. Por ello, la cinética de las reacciones de neutralización de H^+ no fueron estrictamente las mismas que sucederían ante la adición de un fertilizante nitrogenado. En caso de que las simulaciones hubieran sido realizadas con soluciones preparadas a partir de fertilizantes nitrogenados, por un lado, las reacciones hubieran sido de cinética más lenta, dada la naturaleza de los grupos funcionales presentes en dichas sustancias y, por otro lado, las disminuciones en los valores de pH hubieran sido algo menores que las alcanzadas cuando se adicionó un ácido fuerte.

CAPÍTULO IV – CONCLUSIONES

- Las disminuciones de pH generadas a partir de la simulación *in vitro* de la fertilización con 180 kg urea ha⁻¹ año⁻¹ (84 kg N ha⁻¹ año⁻¹) no produjeron cambios en los contenidos de bases intercambiables pero si en la CIC del Argiudol Típico, la cual disminuyó ante la adición de una cierta cantidad de H⁺ equivalentes a 10 años de fertilización.
- El Haplustol Éntico será el suelo menos susceptible a ser degradado por acidificación debido a su capacidad *buffer* y, además, a que es el suelo que menos urea recibe en la actualidad y el que, posiblemente, menores dosis de urea reciba en un futuro.
- El Argiudol Típico es el suelo más acidificado en la actualidad y en el cual la fertilización equivalente generó mayores cambios en sus propiedades a mediano plazo. No obstante, es el suelo con más sustancias con capacidad neutralizante de la acidez, por sus elevados contenidos de materia orgánica y fracciones finas, arcilla y limo.
- El Hapludol Típico es el suelo con menor cantidad de sustancias *buffer* y, por lo tanto, el más susceptible a ser degradado por acidificación a largo plazo.
- En el presente trabajo final de graduación se han generado nuevos interrogantes tales como cuantificar la transformación que pudieran estar experimentando los minerales de arcilla, tanto los filosilicatos como los óxidos cristalinos de Al, Mn y Fe, en virtud de las disminuciones que produjo la fertilización equivalente sobre las propiedades de intercambio catiónico del Argiudol Típico estudiado. También resulta interesante investigar sobre las posibles causas del comportamiento no definido del magnesio intercambiable ante niveles crecientes de H⁺ adicionados así como estudiar la evolución a largo plazo del Hapludol

Típico si la adición de H^+ generada por la fertilización urea continuara. Para ello, se profundizarán estos estudios a través del desarrollo de actividades en el marco de una beca de iniciación a la investigación en desarrollo hasta 2016.

AGRADECIMIENTOS

Para finalizar quiero hacer un importante agradecimiento a las personas que formaron parte de un sólido grupo de trabajo para realizar este Trabajo Final de Graduación: en primer lugar, a mi Co- Directora Dra. Antonela Iturri quien me acompañó muy gentilmente desde mi comienzo por el laboratorio y durante el desarrollo escrito de los resultados obtenidos, con muchas paciencia y dedicación. También agradecer al técnico de laboratorio Abel Parodi que estuvo a mi lado cada mañana de análisis de laboratorio para ayudarme y asesorarme en todo lo que estaba a su alcance. A mi Director Dr. Daniel Buschiazzo por su seguimiento, preocupación y acompañamiento por mis avances en el día a día y a todo el área de suelos que me han tratado con mucho cariño y me acompañaron siempre durante mi trayectoria en este trabajo.

También quiero agradecer al Dr. Martín Díaz-Zorita (Novozymes y FA-UBA) y al Ing. Agr. Miguel Boxler (CREA, Santa Fe) por su colaboración en el muestreo de los sitios estudiados.

BIBLIOGRAFÍA

- Abreu, C.H.; Murakoa, T.; Lavorante, A.F. 2003. Relationship between acidity and chemical properties of Brazilian soils. *Scientia agricola*. 60(2):337-343.
- Amiotti, N.M.; Zalba, P.; Sánchez, L.F.; Peinemann, N. 2000. The impact of songle trees on properties of loess-derived grassland soils in Argentina. *Ecology*. 81:3283-3290.
- Barak, P.; Jobe, B.O.; Krueger, A.R.; Peterson, L.A.; Laird, D.A. 1997. Effects of long-term soil acidification due to nitrogen fertilizer input in Wisconsin. *Plant and Soil*. 197:61-69.
- Borchardt, G. 1985. Montmorillonite and other smectite minerals. En: Dixon, J.B.; Weed, S.B.; Kittrick, J.A.; Milford, M.H.; White, J.I. (Eds). *Minerals in soil environments*. Vol. 1. 1era edn. P. 293-330. Soil science society of America. Madison, USA.
- 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.
- Céspedes Payret, C., Piñeiro, G., Gutiérrez, O., Panario, D., 2012. Land use change in a temperate grassland soil: afforestation effects on chemical properties and their ecological and mineralogical implications. *Sci. Total Environ*. 438, 549-557.
- Chien, S.H.; Gearhart, M.M.; Collamer, D.J. 2001. Los fertilizantes nitrogenados y la acidificación del suelo. [http://: www.elsitioagrícola.com](http://www.elsitioagrícola.com). 13-diciembre-2013.
- Di Rienzo, J.A.; Balzarini, M.; Casanoves, F.; González, L.; Tablada, M.; Robledo, C.W. 2002. Infostat/Profesional version 1.1.
- Díaz-Zorita, M. 2005. Cambios en el uso de pesticidas y fertilizantes. *Ciencia hoy*. 28-29.

- Dubiková, M.; Cambier, P.; Šucha, V.; Čaplovičová, M. 2002. Experimental soil acidification. *Applied geochemistry*. 17:245-257.
- FAO. 2004. Uso de fertilizantes por cultivo en Argentina. Servicio de manejo de las tierras y de la nutrición de las plantas. Dirección de fomento de aguas y tierras. Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación. Roma, Italia.
- Finck, A. 1979. *Dünger und Düngung. Grundlagen, Anleitung zur Düngung der Kulturpflanzen*. Verlag Chemie. Weinheim.
- Gandois, L.; Perrin, A.S.; Probst, A. 2011. Impact of nitrogenous fertiliser-induced proton release on cultivated soils with contrasting carbonate contents: A column experiment. *Geochimica et cosmochimica acta*. 75:1185-1198.
- Gee, G.W.; Bauder, J.W. 1986. Particle-size analysis. En: Klute, A. (Ed). *Methods of soil analysis. Part 1-Physical and mineralogical methods*. Vol.1. 2da edn. P. 383-411. Soil science society of America. Madison, USA.
- Iturri, L.A.; Buschiazzo D.E., 2014. Cation exchange capacity and mineralogy of loess soils with different amounts of volcanic ashes. *Catena*. 121,81-87.
- Iturri, L.A.; Buschiazzo, D.E.; Díaz-Zorita, M., 2011. Acidification evidences of no-tilled soils of the central region of Argentina. *Ciencia del Suelo*. 29(1), 13-19.
- Knudsen, D.; Peterson, G.A.; Pratt, P.F. 1982. Lithium, sodium and potassium. En: Page, A.L.; Millar, R.H.; Keeney, D.R. (Eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. 2da edn. American society of agronomy – Soil science society of America. Madison, USA.
- Lanyon, L.E.; Heald, W.R. 1982. Magnesium, calcium, strontium and barium. En: Page, A.L.; Millar, R.H.; Keeney, D.R. (Eds.) *Methods of soil analysis. Part 2*.

- Chemical and microbiological properties. 2da edn. American society of agronomy – Soil science society of America. Madison, USA.
- Malhi, S.S.; Nyborg, M; Harapiak, JT. 1998. Effect of long-term N fertilizer-induced acidification and liming on micronutrients in soil and bromegrass hay. *Soil and tillage research*. 48:91-101.
- McGahan, D.G.; Southard, R.J.; Zaoski, R.J. 2003. Mineralogical comparison of agriculturally acidified and naturally acidic soils. *Geoderma*. 114:355-368.
- McLean, E.O. 1982. Soil pH and lime requirement. En: Page, A.L.; Miller, R.H.; Keeney, D.R. (Ed). *Methods of soil analysis. Part 2-Chemical and microbiological properties*. Vol.1. 2nd edn. P.199-224. Soil science society of America. Madison, USA.
- Montoya, J.C.; Bono, A.A.; Suárez, A.; Darwich, N.A.; Babinec, F.J. 1999. Cambios en el contenido de fósforo asimilable en suelos del este de la provincia de La Pampa, Argentina. *Ciencia del suelo*. 17(1):45-58.
- Porta Casanellas, J.; López-Acevedo Requerín, M.; Roquero De Laburu, C. 1999. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. España. Mundi-Prensa.
- Rhoades, J.D. 1982. Cation exchange capacity. En: Page, A.L.; Miller, R.H.; Keeney, D.R. (eds). *Methods of soil analysis. Part 2-Chemical and microbiological properties*. Vol.1. 2da edn. P.149-157. Soil science society of America. Madison, USA.
- Rice, K.C.; Herman, J.S. 2012. Acidification of Earth: An assessment across mechanisms and scales. *Applied geochemistry*. 27:1-14.
- Servicio meteorológico nacional. [http:// www.smn.gov.ar](http://www.smn.gov.ar). 13-agosto-2014.
- Soil Survey Staff. 1999. *Soil Taxonomy: a Basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. Agriculture handbook number 346, United

- State Department of Agriculture and Natural Resources Conservation Service.
2da edn. Government printing office. Washington, USA.
- Sparks, D., 2000. Kinetics and mechanisms of soil chemical reaction, in: M.E. Summer (Ed.), Hand book of soil science. CRS press, Boca Ratón, pp. 123-168.
- Teruggi, M.E., 1957. The nature and origin of Argentina loess. *J. Sedimentary Petrology*. 27:322-332.
- Turpault, M.P.; Righi, D.; Utérano, C. 2008. Clay minerals: precise markers of the spatial and temporal variability of the biogeochemical soil environment. *Geoderma*. 147:108-115.
- Tye, A.M., Kemp, S.J., Poulton, P.R., 2009. Responses of soil clay mineralogy in the Rothamsted Classical Experiments in relation to management practice and changing land use. *Geoderma* 153, 136-146.
- Ulrich, B., 1986. Natural and anthropogenic components of soil acidification. *J. Plant Nut. Soil Sc.* 149(6), 702-717.
- Vendrame, P.R.S.; Brito, O.R.; Martins, E.S.; Quantin, C.; Guimarães, M.F.; Becquer, T. 2013. Acidity control in latosols under long-term pastures in the Cerrado region, Brazil. *Soil Research*. 51:253-261.
- Walkley, A.; Black, I.A.. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil science*. 37:29-38.
- Zapata Hernández, R.D. 2004. *Química de la acidez del suelo*. Medellín, Colombia.

ANEXO

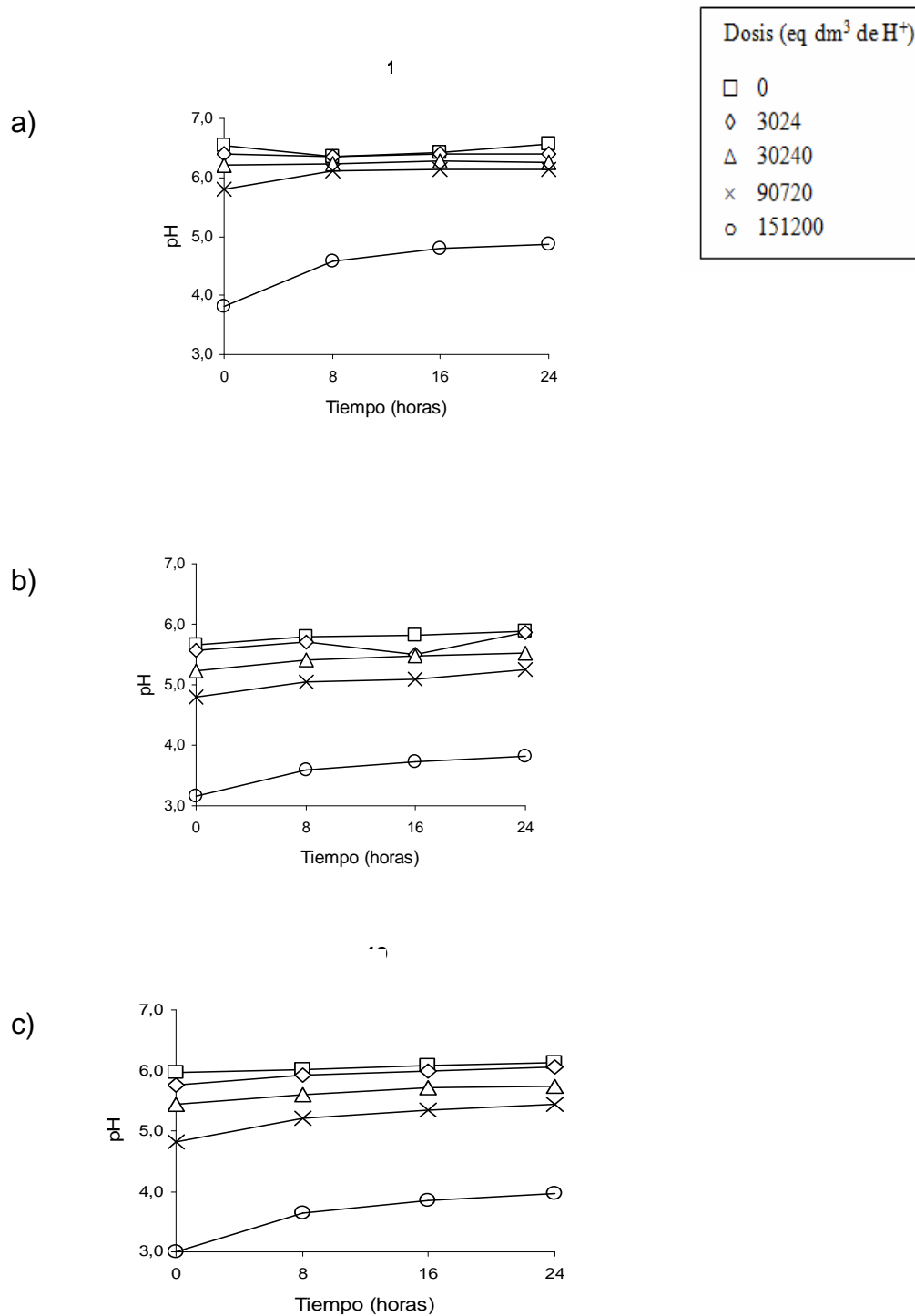


Figura A-1. Evolución del pH para el a) Haplustol Éntico del sitio 1, b) Argiudol Típico del sitio 2 y c) Hapludol Típico del sitio 3 en función del tiempo luego del agregado de soluciones con 0, 3024, 30240, 90720 y 151200 eq dm⁻³ de H⁺ que simularon una fertilización durante 0, 1, 10, 30 y 50 años con 180 kg ha⁻¹ de urea.