

COMPARACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA DIAGNOSTICAR SUELOS CON ENMIENDAS BÁSICAS EN EL ÁMBITO TEMPLADO ARGENTINO

ANDREA E. PELLEGRINI^{1,2*}; FLORENCIA A. SUCUNZA¹; GUILLERMO MILLÁN¹ & MABEL E. VÁZQUEZ¹

Recibido: 30-10-14

Recibido con revisiones: 25-06-15

Aceptado: 16-10-15

RESUMEN

Se desconoce si los protocolos de pH y capacidad de intercambio catiónico usados actualmente son igualmente apropiados para el seguimiento de la evolución de la acidez del suelo con encalado previo. Los objetivos del trabajo fueron analizar la capacidad diagnóstica a través del tiempo del pH actual y potencial en 2 diluciones y 2 protocolos para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico y las bases intercambiables sobre 2 suelos ácidos de la provincia de Buenos Aires, tratados con diferentes tipos y dosis de enmiendas básicas. Las unidades experimentales fueron macetas de 750 g mantenidas a 80-90% de su capacidad de campo; el tiempo de incubación fue 3-6-9-12 meses. Los correctores fueron: aplicación equivalente a 0, 750, 1.500 y 2.000 kg ha⁻¹ de CaCO₃ y de CaCO₃-MgCO₃, respectivamente. Se determinó potenciométricamente pH actual y potencial en relación suelo:agua y KCl, respectivamente en 1:2,5, y 1:1; capacidad de intercambio catiónico (CIC) y cationes intercambiables mediante acetato de NH₄ 1M pH 7 como extractante y CIC no bufferada (CIC_{nb}) mediante NH₄Cl 0,2 M al pH del suelo. Los 4 protocolos utilizados para evaluar el pH están altamente asociados entre sí. Todos ellos fueron capaces de discriminar las dosis de encalado, aunque el pH actual 1:2,5 fue el que presentó las mayores diferencias. Sin embargo, las medidas de pH actual son más fluctuantes que las de pH potencial, a cualquier dilución. Los resultados señalan que una anticipación de 6 meses en la práctica del encalado podría ser suficiente en cultivos sensibles en suelos de similar pH a los estudiados. Ninguno de los métodos de determinación de la capacidad de intercambio catiónico, ni la saturación de bases permitió registrar un incremento de la medida ante el encalado, ni discriminar el efecto de dosis.

Palabras clave. Caliza, dolomita, protocolos de determinación, residualidad.

COMPARISON OF ANALYTICAL METHODOLOGIES TO DIAGNOSE SOILS WITH BASIC AMENDMENTS IN THE ARGENTINE TEMPERATE AREA

ABSTRACT

It is unknown whether pH and cation exchange capacity protocols currently used are also suitable for monitoring limed soil acidity evolution. The objectives of this study were to analyze the diagnostic performance over time of current and potential pH tested in two acid soils of the Buenos Aires province, treated with different doses of basic amendments, using two dilutions and two cation exchange capacity and exchangeable bases protocols. The experimental units were 750 g pots maintained at 80-90% of soil field capacity; the incubation time was of 3, 6, 9, and 12 months. The corrector applications were equivalent to 0, 750, 1.500 and 2.000 kg ha⁻¹ of CaCO₃ and CaCO₃-MgCO₃ respectively. Current and potential pH were determined potentiometrically in a 1:2,5 water and 1:1 KCl relation respectively. Also cationic exchange capacity (CEC) with 1M NH₄ acetate pH 7 as extractant and cationic exchange capacity not buffered (CIC_{nb}) with 0.2 M NH₄Cl extractant at soil's pH were determined. The four protocols used to evaluate the pH were highly associated. The four pH measures were able to discriminate liming rates although the current pH 1:2,5 presented the greatest differences. However, actual pH measurements were more volatile than the potential pH, at any dilution. The results indicate that 6-month anticipation liming may be sufficient for sensitive crops in soils with similar pH to those studied here. None of the determination methods for the cation exchange capacity and the saturation of the bases resulted in a size increase before liming or to discriminate the effect of each rate.

Key words. Limestone, dolomite, determination protocols, residuality.

IFCAyF/UNLP.

*Autor de contacto: aepellegrini@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

La acidificación de los suelos es un proceso natural; sin embargo, la agricultura, la polución y otras actividades humanas lo aceleran. Debido al aumento de áreas acidificadas en el mundo y a la necesidad de producir más alimentos, es fundamental evaluar las transformaciones químicas y físico-químicas que se producen a causa de este proceso edáfico. El manejo y remediación deben basarse en principios y leyes generales de la química y no en conocimientos empíricos que solo son de aplicación local (Zapata Hernández, 2004).

Desde el punto de vista de la nutrición vegetal, los perjuicios puestos de manifiesto por una reducción del pH son la disminución de la reserva de los nutrientes básicos, así como desbalances entre los mismos, siendo las leguminosas las especies más afectadas (Vázquez *et al.*, 2010, 2012). Eventualmente, si el pH desciende debajo de 5,3-5,5, sería probable que el proceso eleve la solubilidad del Al, elemento tóxico, causando perjuicios ya probados en otros ámbitos (Millán *et al.*, 2010). Así mismo, la reducción de pH trae como consecuencia efectos físico-químicos como la disminución de la capacidad de intercambio catiónico por reducción de cargas variables negativas de los coloides, y en consecuencia menores posibilidades de retener las bases existentes (Noble *et al.*, 2000; Millán *et al.*, 2010). Las bacterias fijadoras de nitrógeno y nitrificantes no son efectivas en suelos ácidos, disminuyendo la disponibilidad de nitrógeno (Zhao & Xing, 2009). Paralelamente, aumenta la insolubilización de fósforo y molibdeno (Vázquez & Pagani, 2015).

El pH del suelo se mide en una suspensión de suelo en agua o en soluciones salinas. La evaluación variará en función del líquido que se utilice así como las proporciones suelo:líquido. Así se define una acidez activa o actual que evalúa la actividad de los H^+ en la solución externa, es decir, no afectada por la carga de los coloides. Los H^+ pueden provenir de polímeros hidratados de aluminio, de protones de grupos funcionales orgánicos débilmente ácidos ($R-COOH$), del desplazamiento de aniones adsorbidos, de la meteorización, la hidrólisis del CO_2 y cationes metálicos, la liberación de ácidos por parte de las raíces de las plantas, entre otros. Según la proporción suelo:agua utilizada se obtienen diferentes medidas empíricas del pH. El pH actual se evalúa, generalmente, en suspensiones suelo_p: agua_v 1:1 a 1:2,5. El aumento de la dilución cambia la concentración de H^+ en la solución del suelo y el pH sube. Esto se conoce como efecto de dilución o de suspensión.

La acidez intercambiable, por otro lado, está dada por el Al^{3+} , el Fe^{3+} y el H^+ retenidos por enlaces iónicos sobre los coloides, disociación de grupos ácidos de la materia orgánica y la hidrólisis de los cationes metálicos (Zapata Hernández, 2004). Este tipo de acidez, conjuntamente con la acidez no intercambiable o actual, constituida por los H^+ adsorbidos sobre la superficie de las arcillas con carga variable, constituyen, en conjunto, la acidez potencial (Bernier & Alfaro, 2006). La acidez intercambiable puede determinarse con una solución de KCl 1M no tamponada con una proporción suelo_p: solución_v de 1:2,5. Esta determinación suele denominarse en la literatura como "acidez potencial". El K^+ del KCl desplaza al H^+ y al Al^{3+} adsorbidos a la superficie de los coloides y permite su cuantificación. Los cationes desplazados a la solución compensan el efecto de dilución, y producen una disminución de pH según su concentración.

El pH medido con el KCl 1 M suele ser menor al pH en agua, en el orden de 0,5 a 1,0 unidad, siendo la diferencia menor cuanto mayor es el pH.

El tratamiento de los suelos ácidos consiste en el agregado de materiales correctores, tales como caliza o dolomita, entre los principales. Con el objetivo de dimensionar las dosis de corrector a utilizar, se han desarrollado en el mundo una variedad de técnicas de análisis químicos del suelo, la mayoría provenientes de regiones tropicales donde el fenómeno es de origen fundamentalmente genético natural y de condición de extrema acidez. Estas razones señalarían la inconveniencia de su aplicación en otros ámbitos sin ajustes locales. Para abordar la problemática en la zona templada subhúmeda argentina, es necesario que el diagnóstico sea integrador y adecuado regionalmente, si se pretenden usar las dosis y los productos más convenientes, particularmente cuando se evalúa la necesidad de recalado (Vázquez *et al.*, 2003; Millán *et al.*, 2010). Entre los parámetros utilizados para la determinación de necesidad de recalado se encuentra la evaluación de pH, y generalmente, una variable relacionada con la capacidad buffer del suelo, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Matula & Pechová, 2002). Así mismo, se han propuesto índices que utilizan la CIC y las bases intercambiables para establecer el grado de degradación causado por el manejo del suelo en condiciones de acidificación (Noble *et al.*, 2000).

Se desconoce si los protocolos usados actualmente para la determinación del pH actual y potencial, así como los utilizados para la determinación de la saturación básica y

de cada base en particular, son igualmente apropiados para el seguimiento de la evolución de la acidez del suelo cuando este ha recibido enclados previos (Millán *et al.*, 2010; Vázquez & Pagani, 2015). En este sentido, Millán *et al.*, (2010) comprobaron la necesidad de ajustar metodologías analíticas para la determinación del complejo de cambio específicas para un adecuado diagnóstico en suelos tratados con correctores de acidez, demostrando la necesidad de calibraciones locales de los protocolos utilizados para el diagnóstico y seguimiento de la problemática, corroborando el planteo.

Hipótesis: a) el efecto del enclado puede ser evaluado a través de la determinación potenciométrica del pH. La sensibilidad de las distintas formas de medida de pH dependerá del líquido en suspensión y la relación suelo:líquido; b) la evaluación de la capacidad de intercambio catiónico del suelo depende del pH y la capacidad amortiguadora del extractante debido a las cargas variables, por lo que en suelos ácidos el método de rutina utilizado en la Argentina que emplea acetato de amonio 1M pH 7 no es apropiado en todos los suelos. En su lugar debe emplearse una solución no amortiguada. Los objetivos del trabajo fueron comparar, a lo largo de 1 año, en 2 suelos ácidos de la provincia de Buenos Aires tratados con diferentes tipos y dosis de enmiendas básicas, la capacidad diagnóstica de la residualidad de los distintos tratamientos a través del tiempo, de: a) pH actual y potencial, a 2 diluciones; b) 2 protocolos para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico y los cationes intercambiables.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron 2 suelos de diferentes ámbitos de la Región Pampeana de importante difusión areal. Ambos suelos son de tipo *Argiudol típico*, uno Familia arcillosa fina illítica térmica (Lanfranco, 1988) del Partido de La Plata (Serie Bombeador) (Suelo A) y otro Familia limosa fina mixta térmica del Partido de Chivilcoy (Serie Chacabuco, INTA 2014, Carta 3560-9) (Suelo B), ambos de la provincia de Buenos Aires. Los mismos fueron muestreados de 0-20 cm mediante muestra compuesta de 10 submuestras/muestra sobre superficies de 50 ha. Ambos suelos poseen un nivel de pH actual $1:2,5 \leq 6$. Se realizó una caracterización general de los mismos evaluando: cantidad de arcilla (por método densimétrico de Bouyoucus), carbono orgánico (volumetría redox por el método Walkley & Black modificado), conductividad eléctrica (conductimetría), en todos los casos con metodología SAMLA (SAGPyA, 2004). Paralelamente se determinó contenido de humedad a capacidad de campo (CC) por el método de olla a presión (Richard, 1965).

Con dichos suelos se realizó un ensayo de incubación. Las unidades experimentales fueron macetas de 750 g que se

mantuvieron entre 80 y 90% de capacidad de campo a lo largo del año mediante riego con agua destilada por diferencia de pesada. El diseño experimental fue completamente al azar con arreglo factorial. Los tratamientos consistieron en la combinación de 3 factores (tipo de corrector, dosis y tipo de suelo) y 3 repeticiones. Los tratamientos correctores fueron: aplicación equivalente a 0 (testigo), 750, 1.500 y 2.000 kg ha⁻¹ de CaCO₃ y de CaCO₃/MgCO₃ (52,2% (CaCO₃): 47,8% (MgCO₃)) emulando la caliza y la relación más frecuente de la dolomita, respectivamente. Ambos productos fueron pulverulentos (<75 mm) y mezclados intensamente. El tiempo de incubación de los suelos fue de 3, 6, 9 y 12 meses.

Determinaciones químicas:

Todas las determinaciones de pH fueron potenciométricas en las siguientes condiciones:

- pH actual: relación suelo: agua de 1:2,5, y de 1:1
- pH potencial: relación suelo: KCl 1N de 1:2,5 y de 1:1
- Capacidad de intercambio catiónico (CIC) se utilizó como extractante al acetato de NH₄ 1M pH 7 (SAGPyA, 2004).
- Capacidad de intercambio catiónico no bufferada (CIC_{nb}) el extractante fue NH₄Cl 0,2M, al pH del suelo (Summer & Miller, 1996).
- Determinación de CIC y CIC_{nb} por destilación Kjeldahl.
- Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺ por complejometría con EDTA, Na y K por fotometría de llama, todos a partir del 1^{er} extracto de ambas determinaciones (CIC y CIC_{nb}).

Los análisis de pH, y las bases de cambio se realizaron mediante metodología estandarizada (SAGPyA, 2004). La evaluación de los diferentes pH se realizó al término de los 3, 6, 9 y 12 meses mientras que las CIC y CIC_{nb} en las muestras de las macetas de 3 y 12 meses, posteriores al agregado de los correctores. Todos los resultados fueron analizados estadísticamente mediante análisis de la varianza, previa prueba de supuestos básicos, test de comparación múltiple (LSD, Tukey), coeficiente de correlación entre variables y funciones de regresión para cada propiedad en función del tiempo, seleccionando el modelo de mejor ajuste en cada caso (software Statgraphics e Infostat, 2011).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Relación entre las medidas de pH según el protocolo de evaluación

En la Tabla 1 se pueden ver los análisis de caracterización general de los suelos estudiados.

En las Tablas 2 y 3 se transcriben en ambos suelos los niveles de probabilidad de cada uno de los factores analizados (tipo de corrector, dosis, interacción corrector * dosis)

Tabla 1. Características químicas generales de los suelos estudiados.
Table 1. General chemical properties of the studied soils.

	Suelo A	Suelo B
pH actual (1:1)	5,58	5,42
pH actual (1:2,5)	5,68	5,94
pH potencial (1:1)	5,11	5,12
pH potencial (1:2,5)	5,33	5,25
C (g kg ⁻¹)	25,2	21,8
CIC (cmolc kg ⁻¹)	14,3	11,8
Cond. Eléctrica (dS m ⁻¹)	0,56	0,32
Arcilla (%)	28	21

para los distintos protocolos de pH y tiempos de incubación. Si bien pudieron constatar algunas interacciones "corrector * dosis" estadísticamente significativas, el factor de significancia estadística más generalizada ha sido la "dosis". En las Figuras 1 y 2 se puede observar la evolución de

los distintos protocolos de pH (pH actual 1:1, pH potencial 1:1, pH actual 1:2,5 y pH potencial 1:2,5) en ambos suelos, para los distintos niveles de agregado de corrector, a lo largo del tiempo de incubación (3, 6, 9 y 12 meses). En ellas se pone de manifiesto el efecto de la dosis mencionado. En la Tabla 4 se transcriben los coeficientes de correlación entre las distintas medidas de pH para cada suelo. Existe un elevado grado de correlación entre las medidas realizadas con todos los protocolos.

Según Minasny *et al.* (2011) la relación entre el pH en agua y en soluciones electrolíticas puede ser lineal o curvilínea, y la diferencia entre ellos es menor cuanto mayor es la conductividad eléctrica (CE) del suelo. La relación para ambos suelos estudiados en este trabajo entre el pH actual y en KCl es de tipo lineal ($p < 0,01$) para las 2 diluciones, con pendientes que oscilan entre 0,99 (1:1) y 1,18 (1:2,5) del pH en agua vs el pH en KCl. Coinciden

Tabla 2. Nivel de probabilidad (p) de cada factor considerado en el ANOVA para las 4 medidas de pH y los 4 tiempos de incubación. Suelo A.

Table 2. Probability level (p) of each factor considered in the ANOVA for the 4 pH measurements and 4 incubation times. Soil A.

Mes	Mes 3			
F.V.	pH actual 1:1	pH potencial 1:1	pH actual 1:2,5	pH potencial 1:2,5
Modelo	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector	0,11	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dosis	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector x Dosis	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,06
Mes	Mes 6			
F.V.	pH actual 1:1	pH potencial 1:1	pH actual 1:2,5	pH potencial 1:2,5
Modelo	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector	0,46	0,58	0,76	0,55
Dosis	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector x Dosis	0,11	0,23	< 0,05	0,35
Mes	Mes 9			
F.V.	pH actual 1:1	pH potencial 1:1	pH actual 1:2,5	pH potencial 1:2,5
Modelo	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector	< 0,05	< 0,05	0,59	< 0,05
Dosis	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector x Dosis	0,17	< 0,05	0,50	0,06
Mes	Mes 12			
F.V.	pH actual 1:1	pH potencial 1:1	pH actual 1:2,5	pH potencial 1:2,5
Modelo	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector	0,05	0,10	0,09	0,17
Dosis	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector x Dosis	0,06	0,22	0,15	0,06

Tabla 3. Nivel de probabilidad (p) de cada factor considerado en el ANVA para las 4 medidas de pH y los 4 tiempos de incubación. Suelo B.

Table 3. Probability level (p) of each factor considered in the ANOVA for the 4 pH measurements and 4 incubation times. Soil B.

Mes	Mes 3			
F.V.	pH actual 1:1	pH potencial 1:1	pH actual 1:2,5	pH potencial 1:2,5
Modelo	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector	0,05	0,10	0,09	0,17
Dosis	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector x Dosis	0,06	0,22	0,15	0,06
Mes	Mes 6			
F.V.	pH actual 1:1	pH potencial 1:1	pH actual 1:2,5	pH potencial 1:2,5
Modelo	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,06
Dosis	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector x Dosis	0,19	0,18	0,08	0,34
Mes	Mes 9			
F.V.	pH actual 1:1	pH potencial 1:1	pH actual 1:2,5	pH potencial 1:2,5
Modelo	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector	0,84	0,79	1,00	0,77
Dosis	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector x Dosis	0,89	0,96	0,84	0,69
Mes	Mes 12			
F.V.	pH actual 1:1	pH potencial 1:1	pH actual 1:2,5	pH potencial 1:2,5
Modelo	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector	< 0,05	< 0,05	0,73	0,49
Dosis	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Corrector x Dosis	< 0,05	< 0,05	0,64	0,62

Tabla 4. Coeficientes de correlación entre los distintos protocolos de pH para ambos suelos.

Table 4. Correlation coefficients between the various pH protocols for both soils.

	Suelo A				Suelo B			
	pH actual 1:1	pH pot. 1:1	pH actual 1:2,5	pH pot. 1:2,5	pH actual 1:1	pH pot. 1:1	pH actual 1:2,5	pH pot. 1:2,5
pH actual 1:1		0,82*	0,91*	0,92*		0,88*	0,89*	0,90*
pH pot. 1:1			0,75*	0,94*			0,89*	0,98*
pH actual 1:2,5				0,87*				0,90*
pH pot. 1:2,5								

*: est. significativo (p < 0,05)

temente con Minasny *et al.* (2011), los suelos estudiados en este trabajo son de baja CE por lo que existe diferencia entre ambas medidas. Como puede verse los pH actuales arrojan valores superiores a los potenciales. La razón de ello es que el líquido de suspensión es agua destilada en el primer caso, sustancia sin poder intercambiador, y por lo tanto los protones evaluados son los de la solución externa,

en términos generales. Si bien la dilución de la solución externa puede provocar desorción de protones, el efecto es mínimo frente al ejercido por el KCl 1M, es decir de alta concentración, lo que conduce a una fuerte desorción de los cationes desde la solución interna. Esta razón conduce a afirmar que las medidas de pH potencial en KCl 1M involucran a la reserva de acidez y ha demostrado ser más

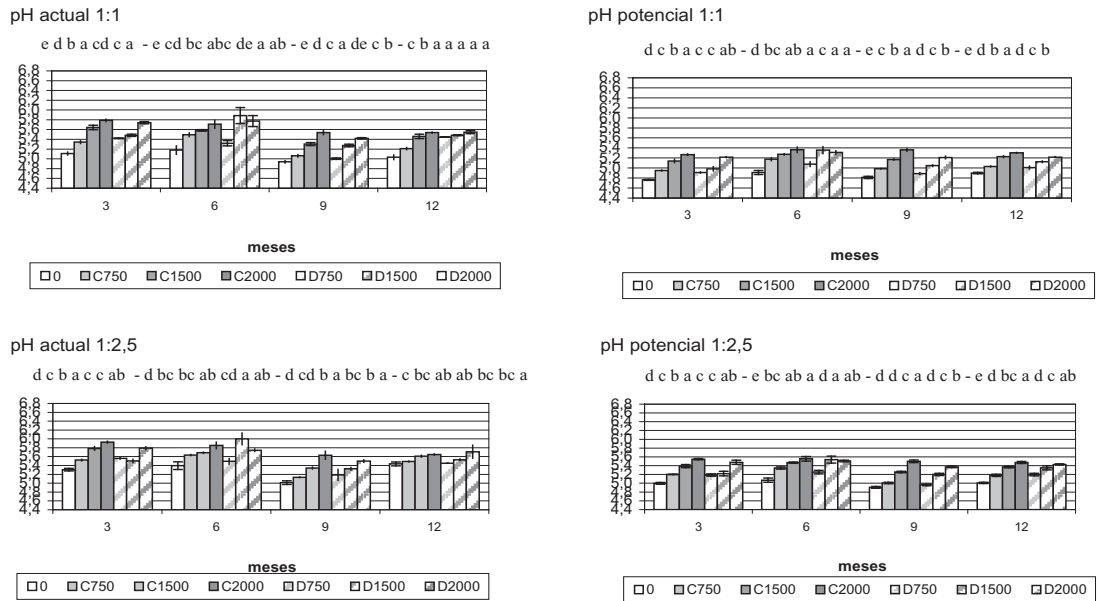


Figura 1. pH del suelo A (*Argiudol típico, Familia arcillosa fina illítica térmica*, del Pdo. de La Plata) según diferentes protocolos de evaluación, tipo y dosis de corrector y tiempo de incubación. C: CaCO_3 ; D: $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$; 0, 750, 1.500 y 2.000: dosis equivalente en kg ha^{-1} . Letras distintas indican dif. est. significativas ($p < 0,05$) dentro de cada tiempo de incubación. Las barras indican el error estándar.

Figure 1. Soil A pH (*Typical Argiudol, loamy fine thermal illítica family* of Pdo. de La Plata) according to different evaluation protocols, type and dose of amendment and incubation time. C: CaCO_3 ; D: $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$; 0, 750, 1.500 and 2.000: equivalent dose in kg ha^{-1} . Different letters indicate significant est. dif. ($p < 0,05$) within each incubation time. The bars indicate the standard error.

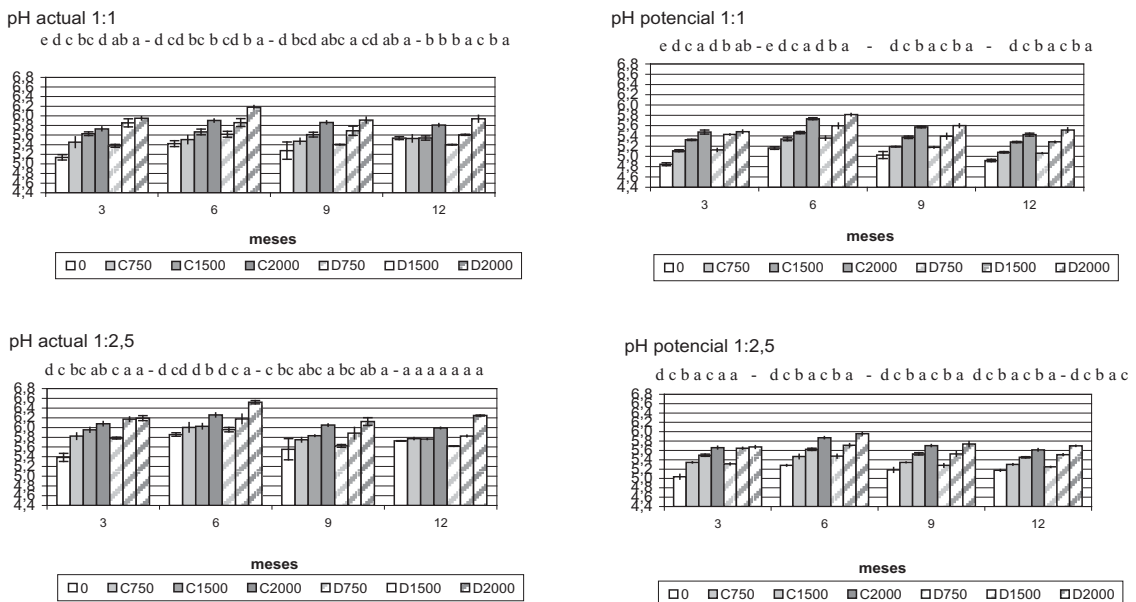


Figura 2. pH del suelo B (*Argiudol típico, Familia limosa fina mixta térmica* del Pdo. de Chivilcoy) según diferentes protocolos de evaluación, tipo y dosis de corrector y tiempo de incubación. C: CaCO_3 ; D: $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$; 0, 750, 1.500 y 2.000: dosis equivalente en kg ha^{-1} . Letras distintas indican dif. est. significativas ($p < 0,05$) dentro de cada tiempo de incubación. Las barras indican el error estándar.

Figure 2. Soil B pH (*Typical Argiudol Family Thin silty mixed thermal* Pdo. Chivilcoy) according to different evaluation protocols, type and dose of amendment and incubation time. C: CaCO_3 ; D: $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$; 0, 750, 1.500 and 2.000: equivalent dose in kg ha^{-1} . Different letters indicate significant est. dif. ($p < 0,05$) within each incubation time. The bars indicate the standard error.

eficiente en la evaluación de formas tóxicas del Al (Drabek *et al.*, 2005). Gruba & Mulder (2008) y Gruba *et al.* (2013) establecieron un modelo de predicción de la actividad del Al en base a la diferencia del pH en agua y en KCl, ratificando lo dicho.

En las Figuras 1 y 2 puede observarse que el aumento de la dilución produjo, como ha sido probado en numerosas oportunidades por otros investigadores (Anderson *et al.*, 2003; Zapata Hernández, 2004), aumentos en ambas determinaciones de pH. Sin embargo, estos aumentos estuvieron asociados al tipo de pH y suelo. Es así que la diferencia entre la dilución 1:2,5 respecto de 1:1 fue de 0,12 y 0,18 unidades de pH para el pH actual y potencial, respectivamente, en el suelo A, y 0,30 y 0,17 para el suelo B, en promedio para todos los tratamientos y fechas de evaluación.

El aumento de dilución incrementa la hidrólisis de las bases existentes, pero simultáneamente la disociación de los H⁺ desde la superficies de los coloides y la hidrólisis de los complejos de Al. Estos dos últimos efectos amortiguarían los cambios de pH con la dilución, particularmente en los suelos más ácidos y por lo tanto con mayores reservas de H⁺ (Zapata Hernández, 2004). Ambos suelos poseen pH actual cercano a 5,5, condición de solubilización del Al, lo que garantizaría la participación de este elemento en las reacciones de bufferación. Por otro lado, dichas reacciones de bufferación se modifican según la fuerza iónica de la suspensión suelo:líquido, la que es claramente modificada cuando se utiliza KCl en lugar de agua. Estos resultados sugerirían que la decisión de reencalado de un lote debe establecerse mediante pruebas biológicas de campo con las especies vegetales para las que se tomará la decisión. Cuando se use el pH como variable diagnóstico en dichas pruebas, tanto se trate del pH actual como potencial, deberá definirse una dilución en el proceso de calibración. Dicha dilución será la que deba emplearse luego en diagnósticos de rutina.

Otro aspecto a considerar es la variabilidad que los protocolos causan de la medida de pH, y por lo tanto de su confiabilidad. En la Tabla 5 se ilustran los errores estándar de los 4 protocolos en ambos suelos. Como puede verse los pH actuales (1:1 y 1:2,5) poseen errores cercanos al doble de los producidos por los pH potenciales (1:1 y 1:2,5). Busaidi *et al.* (2005), entre otros autores, señalan que la presencia de electrolitos en el líquido de suspensión hace que la medición potenciométrica del pH sea menos dependiente de la relación suelo:líquido así como de las condiciones de agitación cuando se efectúa dicha medida, y por lo tanto, más estables. El agregado de electrolitos minimiza el potencial de "junta o unión", disminuyendo las fluctuaciones de la medida en el tiempo y con la relación de dilución.

Efecto del protocolo de pH en la capacidad diagnóstico de la acción de los correctores en diferentes tiempos de incubación

Una apreciación visual de las Figuras 1 y 2 parecería señalar, en términos generales, que todos los protocolos fueron capaces de discriminar el efecto de los correctores. Esto ocurrió hasta el año de evaluación, pues el factor "dosis" fue estadísticamente significativo ($p < 0,05$) para ambos suelos y todas los períodos de incubación (3, 6, 9 y 12 meses) (Tablas 2 y 3). Sin embargo, cuando se evalúan estadísticamente los incrementos de pH producidos por los tratamientos correctores, en relación al testigo de cada período de incubación y protocolo analizado (Tabla 6), se constata que en ambos suelos, el pH actual 1:2,5 sería más eficiente en la discriminación del efecto de la dosis.

Considerando los valores iniciales de pH según los distintos protocolos puede decirse que la incubación de ambos suelos condujo a una acidificación inicial (3 meses). Este efecto ya fue encontrado en otras experiencias y se atribuyó a procesos de nitrificación y oxidación de S orgánico, entre otros, provocado por las condiciones favora-

Tabla 5. Errores estándar de los distintos protocolos de pH en ambos suelos.

Table 5. Standard error of the different pH protocols in both soils.

	Suelo A				Suelo B			
	pH actual 1:1	pH potencial 1:1	pH actual 1:2,5	pH potencial 1:2,5	pH actual 1:1	pH potencial 1:1	pH actual 1:2,5	pH potencial 1:2,5
Error estándar	0,038	0,023	0,042	0,028	0,056	0,027	0,049	0,027

Tabla 6. Resultados del análisis de comparación múltiple por el método de Tukey ($p < 0,05$) sobre las diferencias de pH causadas por los diferentes tratamientos (tipo y dosis de corrector) respecto del testigo para cada período de incubación.

Table 6. Results of multiple comparisons analysis by Tukey's method ($p < 0.05$) for pH differences caused by the different treatments (type and dose correction) compared to the control for each incubation period.

Tratamiento	Suelo A				Suelo B			
	pH act 1:1	pH pot 1:1	pH act 1:2,5	pH pot 1:2,5	pH act 1:1	pH pot 1:1	pH act 1:2,5	pH pot 1:2,5
C750	b	c	c	e	d	c	d	C
C1500	b	c	bc	d	d	c	cd	C
C2000	a	b	abc	c	cd	b	bcd	B
D750	a	b	ab	bc	bc	b	bc	B
D1500	a	ab	a	ab	ab	a	ab	A
D2000	a	a	a	a	a	a	a	A

Referencias: C: CaCO_3 ; D: $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$; 0, 750, 1.500 y 2.000: dosis equivalente en kg ha^{-1} . Letras distintas indican dif. est. significativas ($p < 0,05$) en sentido de columna.

References: C: CaCO_3 ; D: $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$; 0, 750, 1.500 and 2.000: equivalent dose in kg ha^{-1} . Different letters indicate significant est. dif. ($p < 0.05$) in column direction.

bles de temperatura y humedad experimentales (Ramos Vázquez & Zúñiga Dávila, 2008), particularmente en suelos encalados donde estos procesos son estimulados (Van der Welle *et al.*, 2007).

En la Tabla 7 se ilustran las funciones de regresión polinomiales de las distintas medidas de pH en función del tiempo, considerando los tratamientos correctores, en ambos suelos. Puede apreciarse que estas funciones de 2° grado son de alta significancia estadística para la mayor parte de las situaciones analizadas, demostrando la evolución curvilínea, con tramos de diferente pendiente, de la reacción de los suelos tratados a lo largo del tiempo. El coeficiente lineal es de signo positivo para el pH potencial 1:1 en el suelo A, mientras que estos coeficientes son positivos en los 4 protocolos evaluados, en el suelo B. Esto señala una tendencia al incremento posterior a los 3 meses de iniciada la experiencia, que por razones de la metodología utilizada se registró a los 6 meses (evaluación trimestral). Este incremento de pH podría ser la consecuencia de la disolución de los correctores. Las diferencias estadísticas existentes entre dosis para los distintos protocolos, permiten hacer esta afirmación. Sin embargo, también se produce un incremento de pH en los testigos en el mes 6 de incubación, demostrando la existencia de otros procesos paralelos. Al tratarse de suelos sin carbonatos, podría suponerse que la condición hídrica sostenida al 90% de la capacidad de campo en las incubaciones pudo haber causado reacciones redox responsables parcialmente de esta evolución. El potencial redox y el pH del suelo están estrechamente relacionados. Durante los procesos reductores el consumo de algunos oxidantes, protones y electrones se modifica desigualmente. La reducción de glucosa a ácido

pirúvico en las fracciones orgánicas, de MnO_2 - Mn^{2+} y SO_4^{2-} - H_2S , son reacciones de reducción que consumen H^+ en presencia de abundancia de electrones, es decir condiciones de reducción. Estas reacciones conducen, por lo tanto, a un aumento del pH. Sin embargo, este proceso puede diferir de suelo en suelo, ya que otras reacciones de reducción, por ejemplo la de NO_3^- - NO_2^- o de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - Fe^{2+} no tienen el mismo efecto. En general, la tendencia con el aumento de las condiciones reductoras es a un aumento del pH en suelos ácidos y una disminución de esta medida en suelos básicos, en este último caso por producción de CO_2 (Van Der Welle *et al.*, 2007; Yamaguchi *et al.*, 2011). El carácter ácido de los suelos evaluados, propiciaría el aumento del pH cuando la condición hídrica experimental propicia algunas reacciones de reducción, particularmente por su condición textural.

El coeficiente cuadrático de las funciones polinomiales (Tabla 7) es mayoritariamente de signo negativo, señalando la tendencia a la disminución del efecto de los correctores a partir de los 6 meses y hasta los 12 meses de incubación. A pesar de ello, aún al año de incubación existen efectos detectables del agregado de los correctores (Figs. 1 y 2), similares para ambos suelos y puestos en evidencia por los 4 protocolos. Esta disminución del pH a partir de los 6 meses podría deberse a procesos de recristalización de los carbonatos agregados. Otros autores han hecho alusión a estas reacciones de recristalización en el ámbito pampeano argentino. Vázquez *et al.* (2009) y Nicora *et al.* (2012) encontraron aumentos de la resistencia a la penetración con dosis superiores a los 1.000 kg ha^{-1} de dolomita atribuyendo el hecho a la recristalización dentro del espacio poroso.

Tabla 7. Funciones polinomiales (ordenada al origen (a), coeficiente lineal (b) y cuadrático (c), probabilidad del modelo (p)) que describen la evolución en el tiempo de las distintas medidas de pH para cada suelo.

Table 7. Polynomial functions (y-intercept (a), linear coefficient (b) and quadratic (c) probability model (p)) that describe the time evolution of the different measures for each soil pH.

	Suelo A				Suelo B			
	a	b	c	p	a	b	c	P
pH actual 1:1	5,83	-0,0599	0,0022	0,0004	5,61	0,574	-0,0043	0,1445
pH pot. 1:1	4,95	0,0769	-0,0050	0,0160	5,08	0,1327	-0,0094	<0,0001
pH actual 1:2,5	5,97	-0,0775	0,0036	0,0015	6,01	0,0458	-0,0045	0,0038
pH pot. 1:2,5	5,45	-0,0067	-0,0002	0,1400	5,40	0,0859	-0,0063	0,0026

Efecto de aplicación de las enmiendas sobre la CIC, la CICnb y sus respectivos porcentajes de saturación

En la Figura 3 se presenta la evolución de la capacidad de intercambio catiónico bufferada (CIC) y no bufferada (CICnb), según las distintas dosis y tipo de corrector, para las dos fechas estudiadas (3 y 12 meses) en ambos suelos, respectivamente. El suelo A presenta mayores valores en ambas determinaciones, respecto al B; esto es así debido a las características propias de dicho suelo (mayor % de

arcilla y de carbono orgánico). Mientras que en el suelo A la evaluación no bufferada (CICnb) tiende a arrojar valores inferiores a la determinación con bufferación (CIC), aunque en forma muy variable, en el suelo B el orden de magnitud de los valores es semejante. El análisis de correlación entre ambas medidas en el suelo A, para los diferentes tratamientos y tiempos de evaluación es, sin embargo, no significativo debido a dicha variabilidad, mientras que en el suelo B la asociación es significativa desde el punto de

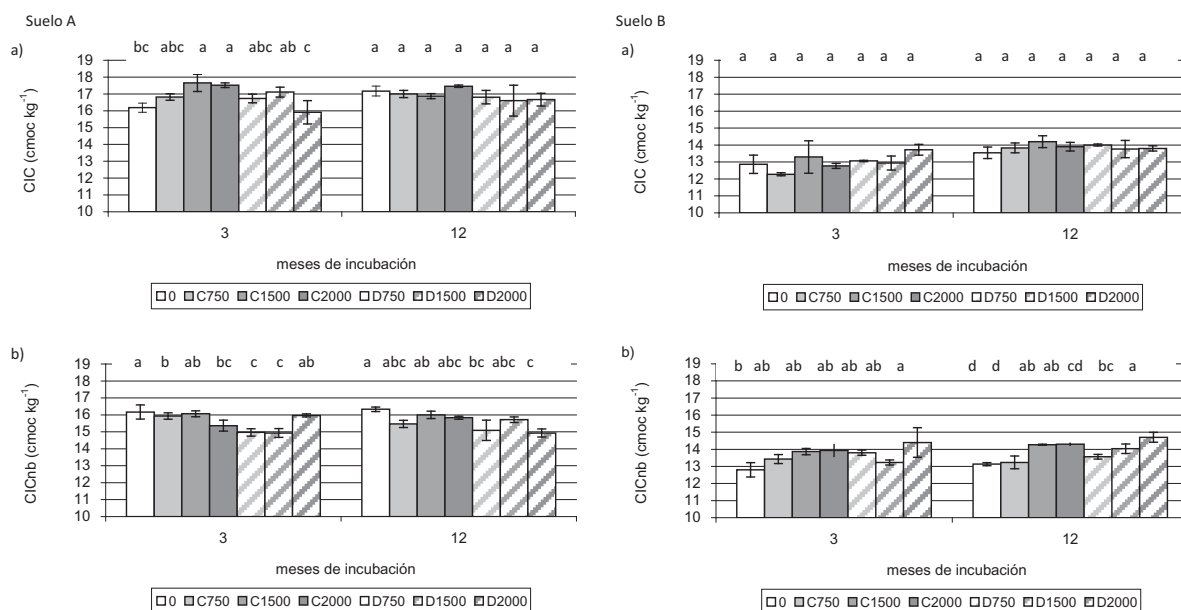


Figura 3. Capacidad de intercambio catiónico por el método bufferado (CIC) y no bufferado (CICnb) en ambos suelos: suelo A y suelo B según el tratamiento corrector (tipo y dosis) a los 3 y 12 meses de incubación. C: CaCO₃; D: CaCO₃/MgCO₃; 0, 750, 1.500 y 2.000: dosis equivalente en kg ha⁻¹. Letras distintas indican dif. est. significativas (p < 0,05) dentro de cada tiempo de incubación. Las barras indican el error estándar.

Figure 3. Cation exchange capacity by buffered (CIC) and not buffered method (CICnb) in both soils, A and B according to the treatment (type and dose) at 3 and 12 months of incubation. C: CaCO₃; D: CaCO₃/MgCO₃; 0, 750, 1.500 and 2.000: equivalent dose in kg ha⁻¹. Different letters indicate significant est. dif. (p < 0.05) within each incubation time. The bars indicate the standard error.

vista estadístico ($p < 0,05$). En el caso del suelo B, la pendiente de la regresión CIC/CICnb tiene una magnitud de 0,29. Estos resultados demuestran que la bufferación produce cambios en la medida, variables de acuerdo al tipo de suelo. Ha sido establecido en numerosas oportunidades que la determinación de la CIC depende del pH de la solución y su fuerza iónica (Holden *et al.*, 2012), particularmente cuando hay abundancia de minerales con carga variable y CaCO_3 (Holden *et al.*, 2011). La bufferación a pH 7 produce un aumento irreal de las cargas negativas de tipo variable, es decir dependientes del pH. Estas cargas se producen tanto en coloides inorgánicos como orgánicos, pero son proporcionalmente mayores en estos últimos (Skjemstad *et al.*, 2008). A pesar de no existir una relación estricta, el mayor contenido de arcilla y, particularmente, de materia orgánica del suelo A, propiciaría mayor cantidad de cargas de este origen cuando el pH se eleva desde la condición original a 7.

Ninguno de los 2 protocolos (CIC, CICnb) fue eficiente en detectar a través del incremento de la medida, el agregado de los correctores en ambos suelos (Fig. 3).

Holden *et al.* (2012) señaló la sobreestimación de la CIC en el método del acetato de amonio-acetato de Na (pH 8,2) en relación a otros métodos no bufferados (azul de metileno, cloruro de Li y tiourea de Ag) en sedimentos calcáreos con carbonatos solubles, condición similar a la estudiada en este trabajo, en este caso debido al agregado de enmiendas calcáreas. Igualmente, Ross (2009) informó que los métodos bufferados generalmente arrojan valores superiores de CIC a los no bufferados debido a reacciones de disociación superficiales que promueven las cargas variables negativas. Millan *et al.* (2010) trabajando sobre un suelo *Hapludol éntico* de pH actual (1:2,5) de 5,1, encontraron un 26% de incremento en la CIC con bufferación respecto del protocolo no bufferado. Este incremento en el suelo A fue en promedio del 8,3% con un coeficiente de variación del 17%, mientras que el incremento fue considerablemente inferior en el suelo B. De la misma manera, los mencionados autores comprobaron un aumento tanto de CIC como de la CICnb en el suelo encalado con dosis similares a las estudiadas en este trabajo. Holden *et al.* (2012) también sugirieron que fuerzas iónicas elevadas de la solución utilizada en la extracción y reemplazo de los cationes intercambiables causa el estrechamiento de la doble capa difusa aumentando la adsorción de los cationes. El método del acetato de amonio posee una concentración 1M mientras que el cloruro de amonio es 0,2

M, lo que podría justificar también los resultados obtenidos.

En la Figura 4 se presentan los resultados de saturación básica determinada en los extractos bufferados y no bufferados. En primer lugar cabe destacar que ambos suelos poseen saturaciones básicas elevadas, en consideración de sus pH. La determinación bufferada de la saturación básica en ambos suelos fue más eficiente para detectar la aplicación de correctores que la no bufferada, aunque ninguna fue capaz de detectar la dosis utilizada.

Millan *et al.* (2010) encontraron que la sobrevaloración de la capacidad de intercambio catiónico producida en la evaluación con acetato de amonio pH 7, conducía a una subestimación de la saturación básica calculada con esta metodología. Puede comprobarse que en el suelo A, donde se detectaron incrementos de la evaluación de la capacidad de intercambio catiónico con la determinación bufferada, la saturación básica fue menor que con la determinación no bufferada, coincidiendo con los resultados de los investigadores citados. Los resultados encontrados señalan la complejidad de la interacción entre las características de las metodologías empleadas y los suelos analizados, no pudiendo plantearse generalizaciones sobre los protocolos más adecuados para el seguimiento de la residualidad de las enmiendas básicas.

CONCLUSIONES

Los 4 protocolos utilizados para evaluar el pH están altamente asociados.

El aumento de la dilución en las medidas de pH produjo aumentos variables según el tipo de suelo y líquido de suspensión, por lo que dicha dilución debe respetarse para la toma de decisión de encalados o reencalados, si se utilizan umbrales de pH de referencia.

Las 4 medidas de pH fueron capaces de discriminar las dosis de encalado, aunque el pH actual 1:2,5 fue el que presentó mayores diferencias en este sentido. Sin embargo, las medidas de pH actual son más fluctuantes que las de pH potencial, a cualquier dilución. Esto sugiere la conveniencia del empleo del pH actual en cualquiera de las dos diluciones, siempre que se intensifique el muestreo para aumentar la precisión del protocolo.

La evolución general del pH a través de los 4 protocolos por igual, siguió tendencias parabólicas, con disminuciones a los 3 meses, incrementos a los 6 meses y nuevas

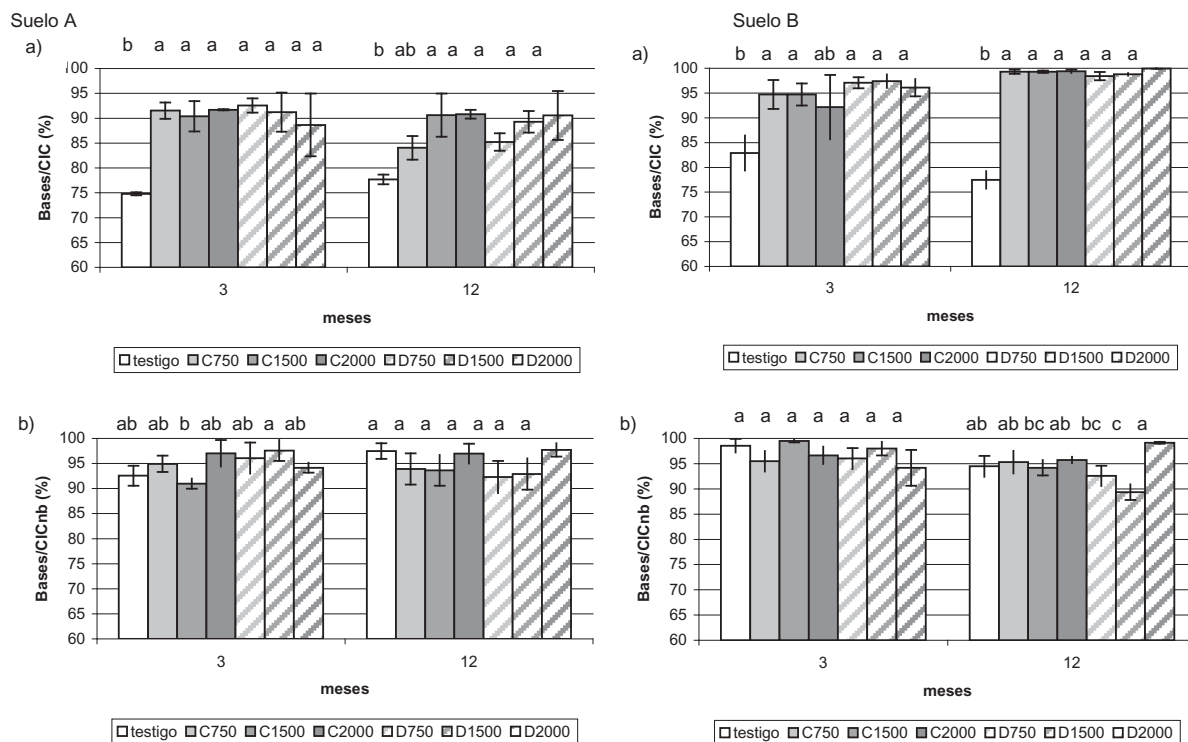


Figura 4. Saturación básica calculada sobre la capacidad de intercambio catiónica por el método bufferado (S/CIC) y no bufferado (S/CICnb) en ambos suelos A y B según el tratamiento corrector (tipo y dosis) a los 3 y 12 meses de incubación. C: CaCO_3 ; D: $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$; 0, 750, 1.500 y 2.000: dosis equivalente en kg ha^{-1} . Letras distintas indican dif. est. significativas ($p < 0,05$) dentro de cada tiempo de incubación. Las barras indican el error estándar.

Figure 4. Basic saturation calculated on cation exchange capacity by buffered (S / CIC) and not buffered method (S / CICnb) in both soils A and B according to the corrector (type and dose) at 3 and 12 months incubation. C: CaCO_3 ; D: $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$; 0, 750, 1.500 and 2.000: equivalent dose in kg ha^{-1} . Different letters indicate significant est. dif. ($p < 0.05$) within each incubation time. The bars indicate the standard error.

disminuciones a los 12 meses. Los resultados señalan que anticipaciones de 6 meses en la práctica del encalado podrían ser suficientes en cultivos sensibles en suelos de similar pH a los estudiados.

La relación entre la capacidad de intercambio bufferada (CIC) y no bufferada (CICnb) fue variable según el tipo de suelo, aunque con una tendencia en ambos casos al incremento de la medida bufferada, por lo que este último protocolo subestimaría la saturación básica general.

Ninguno de los métodos de determinación de la capacidad de intercambio catiónico permitió registrar un incremento de la medida ante el encalado, ni discriminar el efecto de la dosis. Estos resultados indican que ni la capacidad de intercambio catiónico, ni la saturación básica, bufferada o no bufferada, tendrían capacidad diagnóstico de la residualidad del agregado de enmiendas básicas.

BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, S; I Nilsson & P Jennische. 2003. Desk study to assess the feasibility of a draft horizontal standard for pH. *Horizontal* 15: 1-15.
- Bernier, R & M Alfaro. 2006. Acidez de los suelos y efectos del encalado. *Boletín N° 51*. INIA, Chile. 46 p.
- Busaiddi, A; P Cookson & T Yamamoto. 2005. Methods of pH determination in calcareous soil: use of electrolytes and suspension effect. *Australian Journal of Soil Research* 43(4): 541-545.
- Drabek, O; L Mladkova; L Boruvka; J Szakova; A Nikodem & K Nemecek. 2005. Comparison of water-soluble and exchangeable forms of Al in acid forest soil. *Journal of inorganic Biochemistry* 99: 1788-1795.
- Gruba, P & J Mudler. 2008. Relationship between aluminium in soil water in mineral horizons of a ranged of acid forest soils. *Soil Science Society of America Journal* 72: 1150-1157.
- Gruba, P; J Mudler & S Brosek. 2013. Modelling the pH dependency of dissolved calcium and aluminium in O, A and B horizons of acid forest soils. *Geoderma* 206: 85-91.

- Holden, AA; RB Donahue & AC Ulrich. 2011. Geochemical interactions between process-affected water from oil sands tailings ponds and north Alberta surficial sediments. *J. Contam. Hydrol.* 119: 55-68.
- Holden, AA; KU Mayer & AC Ulrich. 2012. Evaluating methods for quantifying cation exchange in mildly calcareous sediments in Northern Alberta. *Applied Geochemistry* 27: 2511-2523.
- INTA. 2014. Carta de suelos de la República Argentina, Chacabuco. N° 3560-9. <http://anterior.inta.gov.ar/suelos/cartas/series/Chacabuco.htm> (consultada 1/1/2014).
- Lanfranco, JW. 1988. Carta de suelos de la estación experimental J. Hirschon de la FCAYF/UNLP. Inédito.
- Matula, J & M Pechová. 2002. A simplified approach to liming and its evaluation. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 33(15-18): 2989-3006.
- 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. *Revista de la Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo* 28(2): 141-154.
- Minasny, B; AB McBratney; DM Brough & D Jackier. 2011. Models relating soil pH measurements in water and calcium chloride that incorporate electrolyte concentration. *European Journal of Soil Science* 62(5): 728-732.
- Nicora, Z; F Guilino; A Terminiello; G Millán & M Vázquez. 2012. Efecto del 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.
- Noble, AD; GP Gillman & S Ruaysoongnern. 2000. A cation Exchange index for assessing degradation of acid soil by further acidification under permanente agriculture in tropics. *European Journal of Soil Science* 51: 233-243.
- Ramos Vázquez, E & D Zúñiga Dávila. 2008. Efecto de la humedad, temperatura y pH del suelo en la actividad microbiana a nivel de laboratorio. *Ecología aplicada* 7(1,2): 124-130.
- Richards, SJ. 1965. Soil suction measurement with tensiometers. In: Black, CA (ed) *Methods of soil analysis. Physical and mineralogical properties, including statistics of measurement and sampling*. Madison, Wisc., American Society of Agronomy. *Agronomy Series* N° 9: 153-156.
- Ross, D. 2009. Recommended methods for determining soil cation exchange capacity. In: Sims JT, Wolf A (eds). *Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States*, third ed. *Northeastern Regional Publication* N° 493: 62-69.
- SAGPyA. 2004. Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis de Suelos (SAMPLA). Versión Electrónica.
- Skjemstad, JO; GP Gillman; A Massis & L Spouncer 2008. Measurement of cation exchange capacity of organic-matter fractions from soils using a modified compulsive exchange method. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 39: 926-937.
- Summer, ME & WP Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: *Methods of Soil Analysis. SSSA Book Series: 5, Part 3. Chemical Methods. Chapter 40: 1201-1229*. Madison, Wisconsin, USA. 1390 p
- Van Der Welle, MEW; JGM Roelofs; HJM Op Den Camp & L PM Lamers. 2007. Predicting metal uptake by wetland plants under aerobic and anaerobic conditions. *Environ. Toxicol Chem.* 26(4): 686-694.
- Vázquez, M; A Piro; G Millán & J Lanfranco. 2003. Pautas para el diagnóstico de la problemática asociada a suelos ácidos de zonas templadas subhúmedas. *Revista de la Asociación Argentina de la Producción Animal* 23(2): 69-80.
- 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 Terminiello; A Casciani; G Millán; P Gelati; F Guilino; J García Díaz; J Kostiria & M García. 2010. Evaluación del efecto de enmiendas básicas sobre la producción de alfalfa (*Medicago sativa* L.) y propiedades edáficas en ámbitos templados argentinos. *Ciencia del Suelo* 28(2): 131-140.
- Vázquez, M; A Terminiello; A Casciani; G Millán; D Cánova, P Gelati; F Guilino; A Dorronzoro; Z Nicora; L Lamarche & M García. 2012. Respuesta de la soja (*Glicine max* L.merr) a enmiendas básicas en algunos suelos de las provincias de Buenos Aires y Santa Fe. *Revista de la Ciencia del Suelo* 30(1): 43-56.
- Vázquez, M & A Pagani. 2015. Calcio y Magnesio del suelo. En: Manejo de fertilización y enmiendas. Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. Edres. Echeverría H., García F. INTA, Cap. 11: 317-356. 904 p.
- Yamaguchi, N; T Nakamura; D Dong; Y Takahashi; S Amachi & T Makino. 2011. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH and iron dissolutio. *Chemosphere* 83(7): 925-935.
- Zaho, X & G Xing. 2009. Variation in the relationship between nitrification and acidification of subtropical soil as affected by the addition of urea or ammonium sulfate. *Soil Biology & Biochemistry* 41: 2584-2587.
- Zapata Hernández, RD. 2004. Medida de la acidez en los suelos. Cap.4: 113-123. *La Química de la acidez del suelo*. Ed. Cargraphis. Medellín. Colombia. 208 p.